



**HAL**  
open science

# Apport de mesures rhéologiques et de pelage à l'analyse de la rupture de liants bitumineux

Alain Beghin

► **To cite this version:**

Alain Beghin. Apport de mesures rhéologiques et de pelage à l'analyse de la rupture de liants bitumineux. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00364138

**HAL Id: tel-00364138**

**<https://theses.hal.science/tel-00364138>**

Submitted on 8 Jul 2009

**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'UNIVERSITE DE PARIS 6**

Spécialité :

PHYSIQUE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

Présentée par :

Alain Béghin

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris 6**

Sujet de la thèse :

**Apport de mesures rhéologiques et de pelage  
à l'analyse de la rupture de liants bitumineux**

Soutenue le 12 juin 2003

au

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**JURY**

Rapporteurs :	Pierre Attané Jean-François Tassin
Examineurs :	Jean Louis Halary Jean-Léopold Leblanc Alain Seive Christian Such
Membre invité :	Emmanuelle Sauger

# Remerciements

Je remercie tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont apporté une contribution à ce travail par leurs connaissances et leur disponibilité tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je remercie le professeur Jean Louis Halary pour avoir accepté de diriger et de guider ce travail.

Je remercie les professeurs Pierre Attané, Jean François Tassin et Jean-Léopold Leblanc pour avoir participé au jury.

Je remercie Emmanuelle Sauger pour son soutien quotidien tout au long de ma thèse, sa patience et sa compréhension.

Je remercie Christian Such qui m'a accueilli dans la division Matériaux et Structures des chaussées et m'a apporté son aide et fait bénéficier de son expérience.

Je remercie Alain Seive qui a été le lien privilégié que j'ai eu avec l'entreprise Shell Global Solution.

Je remercie les différents conseillers de Shell qui ont suivi ce travail et m'ont apporté leur aide : Lito Achimastos, Michael Lecomte et Catherine Rodrigues.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont directement apporté leur soutien par leur savoir faire et leur disponibilité tant dans la division Matériaux et Structure de chaussée au LCPC que dans le laboratoire de Shell Global Solution à Petit-Couronne.

Je remercie aussi tous ceux, moins impliqués dans mon travail avec qui j'ai partagé les moments de détente.

Je remercie enfin toute l'équipe des doctorants du LCPC et les nombreux stagiaires qui s'y sont succédé pour avoir créé un environnement convivial très favorable au bon déroulement d'une thèse.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1 Rupture des bitumes:approches et développements récents</b>	<b>9</b>
1.1 Rupture des matériaux bitumineux . . . . .	12
1.1.1 Généralités sur les chaussées . . . . .	12
1.1.2 Dégradations des chaussées . . . . .	14
1.2 Le bitume . . . . .	19
1.2.1 Le pétrole . . . . .	19
1.2.2 Le raffinage . . . . .	19
1.2.3 Propriétés physico-chimiques du bitume . . . . .	21
1.2.4 Description du comportement rhéologique des bitumes . . . . .	27
1.3 Adhésion et rupture entre solides . . . . .	35
1.3.1 Forces intermoléculaires et énergies d'adhésion . . . . .	35
1.3.2 Adhésion des solides . . . . .	35
1.3.3 Mécanique de la rupture . . . . .	38
1.3.4 Mécanismes de rupture dans les film fins . . . . .	43
1.4 Problématique . . . . .	49
<b>2 Matériaux et techniques expérimentales</b>	<b>53</b>
2.1 Présentation des matériaux de l'étude . . . . .	55
2.1.1 Liants bitumineux . . . . .	55
2.1.2 Liants synthétiques . . . . .	57
2.2 Techniques de caractérisation . . . . .	59
2.2.1 Caractérisations physico-chimiques . . . . .	59
2.2.2 Rhéologie . . . . .	65
2.2.3 Pelage . . . . .	68
<b>3 Etude de bitumes conventionnels</b>	<b>75</b>
3.1 Pelage . . . . .	76
3.1.1 Données expérimentales . . . . .	76
3.1.2 Construction des courbes maîtresses de pelage . . . . .	76

3.2	Analyse viscoélastique . . . . .	87
3.2.1	Représentations du module complexe . . . . .	87
3.2.2	Courbes maîtresses du module de perte . . . . .	89
3.3	Discussion . . . . .	95
3.3.1	Equivalence Temps-Température . . . . .	95
3.3.2	Courbes maîtresses pelage/rhéologie . . . . .	96
3.4	Conclusion . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Etude de liants synthétiques</b>	<b>99</b>
4.1	Etude des liants dans l'air . . . . .	100
4.1.1	Rupture en pelage . . . . .	100
4.1.2	Analyse viscoélastique . . . . .	102
4.1.3	Discussion . . . . .	104
4.2	Etude des liants dans l'eau à différents pH et dans le Glycérol . . . . .	104
4.2.1	Quantification de l'énergie de création de surface . . . . .	104
4.2.2	Comportement au pelage . . . . .	105
4.3	Conclusion . . . . .	113
<b>5</b>	<b>Rôle des inclusions dans les bitumes</b>	<b>115</b>
5.1	Effet des inclusions de types fractions solides:les bitumes enrichis en asphaltènes	117
5.1.1	Mesure de la taille des asphaltènes par GPC «ultra-rapide» . . . . .	117
5.1.2	Comportement à la rupture en pelage . . . . .	119
5.1.3	Analyse viscoélastique . . . . .	123
5.1.4	Discussion . . . . .	127
5.2	Effets des inclusions cristallines:cas des bitumes enrichis en paraffine . . . . .	132
5.2.1	Analyse Enthalpique Différentielle . . . . .	132
5.2.2	Comportement à la rupture en pelage . . . . .	134
5.2.3	Analyse viscoélastique . . . . .	137
5.2.4	Discussion . . . . .	141
5.3	Influence comparée des inclusions asphalténiques et paraffiniques . . . . .	145
5.3.1	Comportement à la rupture en pelage . . . . .	145
5.3.2	Comportement en Analyse Viscoélastique . . . . .	146
5.3.3	Discussion . . . . .	148
5.3.4	Conclusion . . . . .	150
	<b>CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>152</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>157</b>

<b>Annexes</b>	<b>163</b>
A Abaques de Van der Poel	165
B Données expérimentales: pelage	169
C Construction des courbes maîtresses de pelage	177
D Construction des courbes maîtresses de Rhéologie	183
E Courbe de calibration de GPC	189



# INTRODUCTION GENERALE

Devant l'insuffisance des tests empiriques traditionnellement utilisés pour évaluer les bitumes routiers, la rhéologie s'est imposée comme l'outil principal d'étude de leurs performances à basse température.

Les essais ne sont cependant pas pertinents dès lors que l'on cherche à mettre en regard la composition chimique des bitumes et le phénomène de rupture (cohésive ou adhésive).

Ainsi, l'énergie nécessaire à la création de surface et la présence d'hétérogénéités sont des paramètres qui influent sur la propagation de la fissure dans le bitume, et qui ne sont pas directement pris en compte par leur seule caractérisation rhéologique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement à la rupture en pelage de films de bitume. Le choix de ce type d'essai a été motivé par sa bonne similitude avec les configurations de répartition des bitumes dans les enrobés.

Sur la base de travaux effectués par Ramond et Such (1980), le comportement de ces films de bitume a été étudié sous sollicitation de pelage monotone à  $90^\circ$  dans différentes conditions thermo-mécaniques.

L'objectif de ce travail est de chercher à évaluer le rôle des fonctions polaires et de la présence d'inclusions, de tailles et d'origines différentes sur le comportement à la rupture.

Ainsi ce mémoire se divise en cinq chapitres.

- ◇ Dans une première partie, une étude bibliographique, partant de l'adhérence des solides, résume les connaissances acquises à ce jour sur les bitumes, leur rhéologie et leur comportement à la rupture, en se focalisant en particulier sur les principales caractéristiques physico-chimiques des bitumes susceptibles d'avoir une influence sur la propagation de la fissure.
- ◇ Dans une deuxième partie, nous présentons les matériaux et les techniques utilisés au cours de cette étude, avec une attention particulière pour les méthodes d'analyse viscoélastique et de rupture par pelage.

- ◇ Dans une troisième partie, nous étudions l'influence du grade de bitume sur l'énergie de cohésion afin de mettre en place une méthodologie permettant de comparer le comportement de liant ayant, dans un domaine de fréquence et de température, la même réponse rhéologique
- ◇ Dans une quatrième partie, cette méthodologie est d'abord validée sur des liants synthétiques modèles. Puis, nous y présentons des résultats visant à quantifier l'incidence des propriétés interfaciales sur l'ouverture d'une fissure.
- ◇ Dans une cinquième partie, qui a porté sur des liants bitumineux, nous montrons le rôle des instabilités colloïdales dans la rupture, en découplant les effets selon la nature, la taille et la fraction massique d'inclusions solides présentes dans le liant.

# Chapitre 1

## Rupture des bitumes: approches et développements récents

---

<b>1.1</b>	<b>Rupture des matériaux bitumineux</b>	<b>12</b>
1.1.1	Généralités sur les chaussées	12
1.1.1.1	Structures	12
	La plate-forme	12
	Le corps de chaussée ou assise	12
	Les couches de surface	12
1.1.1.2	Types de chaussées	13
	Les chaussées souples	13
	Les chaussées semi-rigides	13
	Les chaussées rigides	13
1.1.1.3	Les mélanges classiques	13
	Les graves non traitées	14
	Les graves traitées	14
1.1.2	Dégradations des chaussées	14
1.1.2.1	Conditions d'observation	14
1.1.2.2	Fissuration thermique	15
	Amplitudes thermiques	15
	Autoréparation	15
	Caractérisation du comportement à basse température	16
	Détermination du module en traction directe	16
	Détermination du coefficient de dilatation thermique	17
	Retrait thermique empêché	17
	Essai de relaxation	17

	Rôle du bitume . . . . .	18
<b>1.2</b>	<b>Le bitume . . . . .</b>	<b>19</b>
1.2.1	Le pétrole . . . . .	19
1.2.2	Le raffinage . . . . .	19
1.2.2.1	La distillation atmosphérique . . . . .	19
1.2.2.2	La distillation sous vide . . . . .	20
1.2.2.3	Désasphaltage . . . . .	20
1.2.2.4	Soufflage . . . . .	20
1.2.3	Propriétés physico-chimiques du bitume . . . . .	21
1.2.3.1	Composition chimique du bitume . . . . .	21
	Fractions SARA . . . . .	21
	Les saturés . . . . .	21
	Les aromatiques . . . . .	22
	Les résines . . . . .	22
	Les asphaltènes . . . . .	22
1.2.3.2	Structure des bitumes . . . . .	23
	Structure et état d'agrégation des asphaltènes . . . . .	23
	Description de la structure colloïdale des bitumes . . . . .	23
	Description de la structure sol/gel des bitumes . . . . .	24
	Vitrification . . . . .	24
	Cristallisation . . . . .	25
1.2.3.3	Classification des bitumes . . . . .	25
1.2.4	Description du comportement rhéologique des bitumes . . . . .	27
1.2.4.1	Rappel de mécanique des milieux continus . . . . .	27
1.2.4.2	Comportement sous sollicitation alternée . . . . .	28
	Exploitation des mesures en analyse viscoélastique . . . . .	28
	Diagramme Cole-Cole . . . . .	28
	Courbes de Black . . . . .	29
	Principe d'Equivalence Temps-Température (PETT) . . . . .	30
	Courbes maîtresses . . . . .	30
	Modélisation du comportement viscoélastique linéaire . . . . .	31
	Dobson . . . . .	31
	Jongepier et Kuilman . . . . .	32
	Anderson . . . . .	32
	Modélisation structurelle . . . . .	33
	Relaxation $\alpha$ à haute température . . . . .	33
	Relaxation $\beta$ à basse température . . . . .	34
1.2.4.3	Comportement en fluage . . . . .	34
<b>1.3</b>	<b>Adhésion et rupture entre solides . . . . .</b>	<b>35</b>

1.3.1	Forces intermoléculaires et énergies d'adhésion . . . . .	35
1.3.2	Adhésion des solides . . . . .	35
1.3.2.1	Adhésion des solides élastiques . . . . .	36
1.3.2.2	Mécanismes dissipatifs . . . . .	37
1.3.2.3	Approche SHRP . . . . .	37
1.3.3	Mécanique de la rupture . . . . .	38
1.3.3.1	Généralités . . . . .	38
	Modes de rupture . . . . .	38
	Modes de sollicitation . . . . .	39
1.3.3.2	Critère de rupture . . . . .	41
	Elasticité linéaire . . . . .	41
	Zone de cohésion . . . . .	41
	Viscoélasticité . . . . .	42
1.3.3.3	Introduction d'essais liés à la mécanique de la rupture . . . . .	43
1.3.4	Mécanismes de rupture dans les film fins . . . . .	43
1.3.4.1	Digitation visqueuse . . . . .	44
1.3.4.2	Cavitation . . . . .	44
1.3.4.3	Rupture par pontage . . . . .	45
1.3.4.4	Influence des défauts et inclusions . . . . .	45
1.3.4.5	Essais en couche mince . . . . .	46
	Test sur barreau «double cantilever» . . . . .	46
	Test «butt joint» . . . . .	47
	Rupture locale répétée . . . . .	48
1.3.4.6	Essai de pelage . . . . .	48
<b>1.4</b>	<b>Problématique . . . . .</b>	<b>49</b>

---

Dans ce chapitre, nous allons décrire la fissuration des chaussées bitumineuses sous sollicitation thermomécanique.

Une approche basée sur la mécanique de la rupture nous permettra de mieux comprendre les mécanismes de rupture dans un film fin d'un matériau viscoélastique et de décrire au mieux le cheminement d'une fissure au sein d'un matériau bitumineux.

Les différents aspects liés à la physico-chimie du bitume sont exposés également, et une modélisation du comportement rhéologique de ce matériau complexe sera présentée.

## 1.1 Rupture des matériaux bitumineux

### 1.1.1 Généralités sur les chaussées

Le rôle premier d'une chaussée est de permettre la circulation tout en assurant la sécurité et le confort des usagers.

Dans le but de réduire les coûts, il est nécessaire de trouver une structure capable de supporter et de transmettre au sol les sollicitations mécaniques et thermiques s'exerçant sur la chaussée.

#### 1.1.1.1 Structures

Une chaussée se présente sous forme d'un empilement de couches, qui ont chacune un rôle bien défini. Elle est composée de trois parties: la plate-forme support de chaussée, le corps de la chaussée (ou assise) et les couches de surface (voir figure 1.1).

##### *La plate-forme*

Elle est constituée d'une couche de forme et d'une sous-couche. Elle permet d'assurer la transition avec le terrain naturel en reprenant les hétérogénéités du sol support.

##### *Le corps de chaussée ou assise*

Le corps de la chaussée permet de répartir les charges induites par les véhicules pour les amener à un niveau compatible avec les caractéristiques du sol support. Il est constitué de deux sous-couches, appelées couche de base et couche de fondation, de nature distincte ou non en fonction de l'environnement et du trafic subi par la structure.

##### *Les couches de surface*

Elles comportent la couche de roulement et éventuellement la couche de liaison. La couche de roulement peut être une couche d'enrobé ou une simple couche d'enduit superficiel. Elle a pour but de protéger des infiltrations d'eau et de l'agressivité du trafic. La couche de liaison assure un bon collage entre la couche de roulement et les assises.

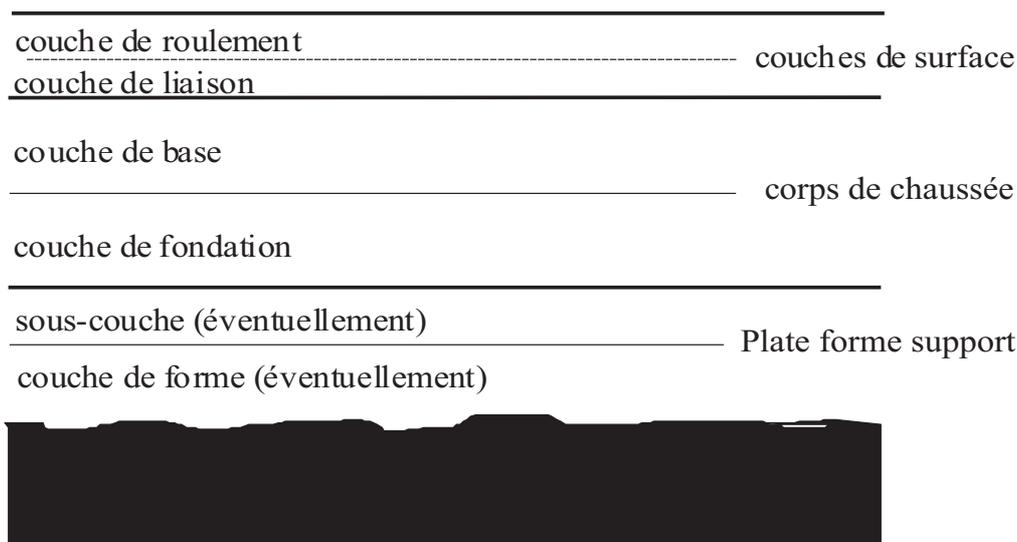


FIG. 1.1 – Composition d'une structure de chaussée

### 1.1.1.2 Types de chaussées

Selon la nature des matériaux utilisés et la répartition des charges sur le sol, les différents types de chaussées sont classés en trois familles principales :

#### *Les chaussées souples*

Elles acceptent plus facilement les déformations du support et conviennent à des routes peu fréquentées par des poids-lourds.

#### *Les chaussées semi-rigides*

Ces chaussées conviennent à des trafics plus conséquents. Par leur nature et leur épaisseur, elles se déforment moins que les chaussées souples.

#### *Les chaussées rigides*

Ce sont des chaussées en béton de ciment, peu développées en France mais très utilisées par exemple aux États-Unis.

### 1.1.1.3 Les mélanges classiques

Les matériaux utilisés dans la construction routière sont principalement des granulats (roches compactes, gisements alluvionnaires, matériaux de démolition ou de recyclage, productions artificielles), des liants hydrocarbonés (le bitume - voir paragraphe 1.2) et des liants hydrauliques (ciment, laitiers granulés, chaux...).

Les mélanges utilisés en assise sont de deux natures :

***Les graves non traitées***

Granulats à granulométrie continue qui forment une couche dont la stabilité est obtenue par le caractère anguleux des plus gros granulats et par la compacité de l'ensemble.

***Les graves traitées***

Un liant est ajouté aux granulats pour améliorer la stabilité et la résistance mécanique.

**1.1.2 Dégradations des chaussées****1.1.2.1 Conditions d'observation**

Au passage d'une charge roulante, une chaussée subit des efforts normaux et transversaux qui conduisent à divers types de dégradations dont les principales sont l'orniérage et la fissuration.

L'orniérage est une déformation irréversible transversale apparaissant sous le passage des roues qui concerne d'assez grandes longueurs de chaussée. Son origine est le plus souvent un fluage de la couche de roulement dû à l'utilisation d'un bitume trop «mou» (cas des ornières à faible rayon (Jeuffroy, 1983)). Les ornières à grand rayon traduisent quant à elles une fatigue de la structure par tassement des couches inférieures de la chaussée et du sol support.

La fissuration est une famille de dégradation caractérisée par une ligne de rupture apparaissant à la surface de la chaussée.

Deux familles de fissuration sont à distinguer :

**La fissuration des couches inférieures** est principalement due à la fatigue de la structure qui se caractérise pas la rupture de l'enrobé après application répétée d'un grand nombre de sollicitations, dont l'amplitude est inférieure à celle conduisant à la rupture au premier chargement. La fatigue des enrobés bitumineux constitue l'un des principaux modes de rupture des chaussées bitumineuses épaisses. L'évaluation du comportement à la fatigue est donc à la base des méthodes de dimensionnement dans de nombreux pays.

**La fissuration dans les couches supérieures** se manifeste dans la chaussée par des fissures transversales régulièrement espacées de 5 à 20 mètres et des fissures longitudinales (figure 1.2) qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres. Leur ordre d'apparition et leur origine ne sont pas clairement établis, car l'expérience de terrain est parfois en désaccord avec les guides pratiques et techniques qui définissent un répertoire des déformations et préconisent des solutions d'entretien. Après plusieurs années, ces fissures peuvent atteindre 20 mm de large. A moins d'être remplies par un enduit d'étanchéité, elles permettent à l'eau d'infiltrer la chaussée et de réduire sa capacité structurelle. Cette fissuration peut être le résultat d'un seul passage d'une charge roulante mais peut être aussi dû à un phénomène de fatigue.



FIG. 1.2 – Fissuration longitudinale sur une chaussée

### 1.1.2.2 Fissuration thermique

Les sollicitations thermiques sont également à l'origine d'un grand nombre de dégradations, et sont souvent un facteur important de vieillissement des chaussées.

#### *Amplitudes thermiques*

En ce qui concerne les sollicitations sous trafic aux températures de service extrêmes, les déformations permanentes et la fissuration des chaussées après vieillissement accéléré, dû aux effets thermiques, demeurent une préoccupation majeure des maîtres d'ouvrages.

Cette fissuration est principalement liée aux grandes amplitudes thermiques. Une température ambiante élevée est un facteur de vieillissement du bitume car elle a pour effet d'augmenter sa rigidité ce qui le rend plus résistant à la déformation permanente. En revanche, lorsque la température ambiante devient très basse ( $< 20^{\circ}C$ ), le matériau se fragilise.

La fissuration à basse température est ainsi l'un des premiers mécanismes de détérioration dans les climats froids.

De forts gradients thermiques entre le jour et la nuit sont une autre cause possible de fissuration. Cette dégradation a été observée sur le manège de fatigue du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Nantes (figure 1.3).

#### *Autoréparation*

A la surface de certaines chaussées, on a pu constater que des fissures existantes avaient disparu après l'été. Un phénomène analogue a pu être observé sur les chaussées du manège de fatigue du LCPC: les valeurs de déflexion diminuent entre la fin d'une période circulée et le



FIG. 1.3 – Manège de fatigue du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées à Nantes

démarrage de la phase suivante d'essais quelques mois plus tard (de La Roche, 1996)

Il semblerait donc que les enrobés aient la faculté sous certaines conditions de récupérer au moins partiellement leurs caractéristiques mécaniques (Roth, 2000).

L'autoréparation a fait l'objet d'études sur l'endommagement des enrobés bitumineux en fatigue avec des temps de repos (Breysse *et al.*, 2002).

Ces observations conduisent à l'hypothèse que le bitume est apte à recoller une fissure dans certaines conditions de sollicitations thermiques et mécaniques.

### ***Caractérisation du comportement à basse température***

Pour étudier le comportement des enrobés bitumineux à basse température, il n'y a pas encore de méthodologie d'étude bien codifiée. Des enseignements peuvent être obtenus à partir d'essais visant à caractériser la résistance mécanique ou la capacité de l'enrobé à relaxer les contraintes. La résistance à la fissuration thermique fragile des enrobés est généralement appréhendée par la détermination du coefficient de dilatation thermique et par une combinaison d'essais de retrait thermique empêché, de traction et de relaxation à basse température.

#### *Détermination du module en traction directe*

Il s'agit de suivre l'évolution de la résistance en traction directe de l'enrobé en fonction de la température, pour des valeurs de plus en plus basses. Cet essai est pratiqué sur des éprouvettes cylindriques, de diamètre compris entre 50 et 160 mm et d'élancement 2 à 3.

Les éprouvettes, maintenues à température constante, sont sollicitées en traction directe suivant une loi de déformation de la forme  $\epsilon(t) = at^n$ . L'essai est réalisé à plusieurs températures

(entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ ). Cet essai peut aussi être pratiqué à grande déformation, pour déterminer la perte de linéarité du module à la température de  $0^{\circ}\text{C}$ .

#### *Détermination du coefficient de dilatation thermique*

La détermination du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température permet d'apprécier l'aptitude d'un matériau à se déformer face aux variations de température.

Pour cet essai, l'éprouvette d'enrobé (80 mm de hauteur et 40 mm de diamètre) est suspendue, son axe étant en position horizontale pour éviter tout frottement. Ainsi, l'éprouvette est libre de ses mouvements, se contracte et se dilate selon la variation de température.

Le coefficient de dilatation thermique noté  $\alpha(T)$  est alors calculé à partir de la relation

$$\alpha(T) = \frac{\Delta\varepsilon(T)}{\Delta T} \quad (1.1)$$

où  $\varepsilon$  est la déformation longitudinale

Certains auteurs (Maia *et al.*, 1999) ont montré que si l'on effectue une descente en température à vitesse constante, la déformation induite est une fonction parabolique de la température, dans le domaine de température étudié (entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ ). Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est donc une fonction linéaire de la température.

#### *Retrait thermique empêché*

L'essai de retrait empêché permet d'évaluer le comportement jusqu'à la rupture du matériau.

Dans cet essai, un gradient de température est appliqué à une éprouvette cylindrique de 80 mm de haut et de 40 mm de diamètre, collée entre les plateaux d'une presse hydraulique, en maintenant sa déformation longitudinale nulle (Maia *et al.*, 1999). Ce retrait thermique empêché engendre dans le matériau des contraintes de traction pour une descente en température à vitesse constante qui peuvent être comparées à la résistance à la rupture en traction directe de l'éprouvette. La vitesse doit cependant être suffisamment faible pour que les conditions restent uniformes au sein de l'éprouvette (en général  $-10^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ ).

Les caractéristiques retenues sont:

- la contrainte à la rupture
- la température à la rupture (en général autour de  $-50^{\circ}\text{C}$ )
- la température  $T_{1,0\text{MPa}}$  pour laquelle la contrainte atteint 1,0 MPa.

#### *Essai de relaxation*

Pour résister à la fissuration thermique, un enrobé doit garder un module de rigidité suffisamment faible et relaxer les contraintes: ces caractéristiques sont obtenues à partir de l'essai de relaxation.

Après avoir soumis l'éprouvette à une rampe rapide de déformation en traction, la déformation axiale  $\epsilon_0$  est maintenue constante, tandis que l'on mesure, à température constante, la contrainte

induite  $\sigma(t)$  en fonction du temps.

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \frac{t}{\tau}$$

pour  $0 \leq t \leq \tau$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0$$

pour  $\tau \leq t$

Pour des temps suffisamment longs, le module de relaxation suit une loi de type

$$E(t) = At^b \tag{1.2}$$

où A caractérise l'intensité de contraintes générées

Le comportement à basse température sera d'autant meilleur que A est petit et b est grand.

### **Rôle du bitume**

La fissuration par la rupture peut éventuellement se faire au sein du granulat si la résistance de ce dernier n'est pas suffisante. Ce cas de figure est relativement rare, et certains essais normalisés permettent de définir les caractéristiques optimales des granulats.

La rupture à l'interface granulat-liant est plus fréquente, on parle alors de «désadhésion». L'adhésivité est l'étude de l'adhésion liant-granulat en présence d'eau. Elle a fait l'objet de nombreuses études mais la plupart d'entre elles ont pour but la mise au point de tests empiriques permettant une évaluation rapide et qualitative de l'affinité du liant préconisé vis-à-vis des agrégats. D'autres travaux ont porté sur l'analyse de l'interface bitume-minéral et l'identification des mécanismes physico-chimiques d'adhésion ou de désenrobage et de l'influence respective du liant et du granulat (Letoffe *et al.*, 1992).

L'observation des carottes extraites de chaussées endommagées ou l'examen des échantillons de laboratoire testés en fatigue montrent que la rupture se propage le plus souvent à l'intérieur du film de bitume ou de mastic (mélange de bitume et de fines).

Le caractère viscoélastique de l'enrobé dépend de celui du bitume. Son comportement thermomécanique peut être caractérisé par le module complexe sur une large gamme de température d'utilisation.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur l'influence de la nature du bitume sur les performances des enrobés. La nature et l'origine du liant pour une composition et une granulométrie données ont un effet très important sur la tenue en fatigue, en laboratoire, des enrobés bitumineux (Moutier *et al.*, 1990). Il est acquis également que la fissuration thermique des enrobés à basse température est essentiellement gouvernée par les propriétés du liant (King *et al.*, 1993).

Il est donc important d'évaluer la contribution du bitume lui-même au phénomène de fatigue des enrobés bitumineux à travers son comportement à la rupture et ses capacités d'au-

toréparation. En particulier, des études ont porté sur les bitumes contenant des paraffines (Osman et Baligh, 1980; Planche *et al.*, 1997).

## 1.2 Le bitume

Le bitume est un matériau dont la souplesse d'emploi et les propriétés essentielles d'adhérence, de plasticité, d'élasticité, d'insolubilité dans l'eau et d'inertie à de nombreux agents chimiques lui ont valu un développement important en construction routière et industrielle. Il possède un grand pouvoir agglomérant car il adhère à la majorité des matériaux usuels : pierre, béton, bois, métal, verre. Il se présente, à la température ambiante, sous l'aspect d'un liquide viscoélastique de couleur noire. Il est complètement liquide à chaud, à des températures supérieures à 80°C.

Le bitume est issu du raffinage de pétrole. Il est obtenu par traitement de la fraction de distillation la plus lourde de bruts sélectionnés dits bruts à bitume. Ce traitement est réalisé dans des unités spécifiques de la raffinerie, pour amener le produit aux spécifications officielles ou requises par les utilisateurs.

### 1.2.1 Le pétrole

La composition du pétrole brut varie selon les origines géographiques. Il est essentiellement constitué par des hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphthéniques auxquels viennent s'ajouter des composés oxygénés, azotés et soufrés en proportions variables.

Le pétrole que nous utilisons actuellement est le résultat d'une lente dégradation au fond des océans du plancton (sédiments organiques et minéraux). Celui-ci s'est déposé par couches, entraînant la formation de strates, qui sont le siège de la formation du pétrole (mais aussi du gaz naturel). Ces strates souvent séparées par une épaisseur de dépôt argileux constituent alors une roche imperméable. La strate dans laquelle va avoir lieu la dégradation du plancton est appelée roche mère, qui est en quelque sorte une éponge dans laquelle se forme, après fossilisation des sédiments, du pétrole et du gaz naturel brut.

Le pétrole, le gaz et l'eau de mer vont ensuite remonter, par pression lithostatique (pression exercée par le poids des couches supérieures).

### 1.2.2 Le raffinage

Dans une raffinerie, les diverses installations transforment le pétrole brut en produits finis allant des bitumes et fiouls aux différents combustibles et carburants, gaz et bases pour la chimie. Le raffinage comporte différents procédés en fonction des bruts et de produits attendus:

### 1.2.2.1 La distillation atmosphérique

Cette étape permet de séparer le pétrole brut en coupes d'hydrocarbures. En effet, celui-ci est composé de différents hydrocarbures conduisant à diverses utilisations (kérosène, asphalte, bitume...). La séparation des différents constituants est faite selon leur volatilité. La phase vapeur est éliminée et condensée. La fraction lourde, restant en fond de colonne constitue le résidu de distillation atmosphérique (fioul lourd).

### 1.2.2.2 La distillation sous vide

La pression réduite (4 à 5 kPa en tête, 13 kPa en fond) qui règne à l'intérieur de la tour de distillation, permet de poursuivre la séparation des constituants du pétrole sans les dégrader thermiquement. Les soutirages latéraux donnent des distillats qui constituent les bases pour l'industrie de la lubrification. Plus le point de prélèvement est proche du fond de tour, plus la viscosité du distillat est forte. Enfin, en fond de tour, du fioul lourd ou du bitume est recueilli suivant les conditions de marche de cet équipement. En effet, pour fabriquer du bitume par distillation il faut à la fois que les deux conditions suivantes soient réunies :

- Utilisation d'un brut à bitume dans le cocktail à distiller
- Conditions de fonctionnement (température et pression réduite) qui permettent d'atteindre le point de coupe correspondant

Les bitumes ainsi préparés sont dits «de distillation directe».

### 1.2.2.3 Désasphaltage

Ce procédé est destiné à traiter des bruts à huiles peu chargés en bitume, qui donneraient un trop faible rendement en fond de tour sous vide. Il consiste à précipiter le bitume à l'aide de propane liquide. La précipitation est réalisée dans une tour d'une dizaine de mètres de hauteur en mélangeant 6 à 10 volumes de propane avec un volume de «fond sous vide». La réaction se fait à une température variant de 45°C à 75°C sous forte pression pour maintenir le propane en phase liquide. En tête de tour, le propane emporte l'huile désasphaltée et en fond, le résidu dit de «désasphaltage» qui est évacué, contient encore du propane. Les deux courants doivent subir un dégazage avant de partir vers leur stockage.

### 1.2.2.4 Soufflage

La rectification à l'air consiste à traiter un résidu atmosphérique donné dans une unité dite «d'oxydation» pour le durcir. L'opération se déroule dans une tour à oxyder ou tour de soufflage, le plus souvent en mode dit «continu». Le résidu, porté à une température comprise entre 250°C

et 280°C, est traversé par un fort débit d'air. Les très nombreuses réactions chimiques qui se déroulent au sein de la charge sont globalement de trois types:

- déshydrogénation de certains sites moléculaires
- condensation moléculaire
- craquage thermique des liaisons les moins stables

Le bitume soutiré de l'unité présente une viscosité plus élevée que celle de la charge. Au cours de l'oxydation, les molécules d'asphaltènes se condensent et les molécules appartenant à la famille dite des «résines», font de même. Ces condensations entraînent d'une part une augmentation de la concentration en asphaltènes et de la masse molaire des asphaltènes et des résines, et d'autre part une réduction de la teneur en résines par transformation de certaines de ces dernières en asphaltènes. Le bitume ainsi obtenu est nettement plus structuré et de ce fait présente une moindre sensibilité à la température.

### 1.2.3 Propriétés physico-chimiques du bitume

Le bitume est un continuum d'espèces chimiques variées séparées depuis les premiers travaux de Boussingault (1837) en 2 familles selon leur solubilité dans le n-heptane. On distingue ainsi les composés insolubles appelés asphaltènes (qui représentent jusqu'à 20% en masse pour les bitumes routiers) des maltènes, composés solubles dans le n-heptane.

Plusieurs auteurs ont cherché à comprendre comment toutes ces espèces de polarité et d'aromaticité différentes s'organisent dans ce milieu. Cette compréhension de la structure des bitumes est importante car elle va notamment influencer sur les propriétés rhéologiques du matériau.

#### 1.2.3.1 Composition chimique du bitume

Le bitume se caractérise par l'existence d'espèces chimiques non miscibles, au sein d'un milieu quasi homogène.

##### ***Fractions SARA***

La chromatographie liquide sur gel d'alumine a été employée (Corbett, 1968) pour séparer les espèces présentes dans la phase malténique en fonction de la polarité des solvants d'élution utilisés.

Ainsi les bitumes sont habituellement décomposés en 4 familles:

- Les dérivés saturés qui sont élués par un solvant peu polaire comme l'heptane.
- Les dérivés aromatiques extraits par le toluène.
- Les résines extraites par  $CHCl_3$ /méthanol.
- Les asphaltènes qui restent adsorbés sur le lit d'alumine

D'une manière générale, le bitume est un continuum où l'on passe graduellement des saturés aux asphaltènes en augmentant progressivement la taille des molécules, leur aromaticité et leur teneur en hétéroatomes.

### ***Les saturés***

Ils sont constitués d'hydrocarbures aliphatiques à chaînes linéaires ou ramifiées. Ce sont des huiles visqueuses non polaires de couleur paille ou blanche, essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène. On y trouve des alcanes linéaires cristallisables (paraffines), peu de groupements polaires et aussi des cycles naphthéniques. Cette fraction représente 5 à 20 % du bitume (Planche *et al.*, 1997).

### ***Les aromatiques***

Ce sont des liquides jaunes à rouge foncé. Ils contiennent en quantité importante les éléments carbone et hydrogène. Ce sont des composés naphthéniques aromatiques de faible masse moléculaire (300 à 2000 g/mole) constitués de chaînes carbonées non polaires où dominent les systèmes aromatiques mono et bicycliques. Ils constituent 40 à 65 % du bitume total (Pieri, 1995).

### ***Les résines***

Ce sont des composés naphthéno-aromatiques de masse molaire plus élevée (entre 500 et 50000 g/mole) dont la taille est comprise entre 1 nm et 5 nm et qui ne représentent que 10% d'un bitume routier. Les travaux de Koots et Speight (1975) montrent que leur composition est proche de celle des asphaltènes mais avec des masses molaires plus faibles. Ces résines sont de nature très polaire et de ce fait ont des propriétés adhésives très fortes. Ce sont des agents de dispersion ou de peptisation des asphaltènes.

### ***Les asphaltènes***

Ce sont des solides amorphes noirs ou bruns de masse molaire très élevée (entre 1000 et 100000 g/mole dans la majorité des cas). Leur taille varie de 5 nm à 30 nm.

Les asphaltènes sont des composés hydrocarbonés avec un rapport molaire C/H proche de 1 caractéristique de cycles aromatiques condensés (Moschopedis *et al.*, 1976; Yen *et al.*, 1961).

Des résultats obtenus en Résonance magnétique Nucléaire (RMN) (Michon *et al.*, 1997) au  $^{13}\text{C}$  montrent que 50% des atomes de carbone sont impliqués dans des cycles aromatiques alors que seulement 5 % des atomes d'hydrogène sont présents dans ces mêmes cycles ce qui indique une polycondensation des noyaux aromatiques.

D'autres méthodes d'analyse chimique telles que la fluorescence UV-EES ou l'IRTF montrent que les asphaltènes comportent, outre les nombreux noyaux aromatiques polycondensés, des groupements aliphatiques pendants.

L'oxygène, l'azote et le soufre sont présents en quantité significative dans la composition des asphaltènes ainsi que de faibles quantités (quelques ppm) de métaux: nickel, vanadium, fer, sodium.

La teneur en asphaltènes est comprise entre 5 à 20 % des bitumes. Selon la norme française (AFNOR T60-115), ils sont définis par leur caractère insoluble dans le n-heptane à la température d'ébullition et soluble dans le toluène chaud. Toutefois il existe plusieurs normes différentes qui déterminent sous la même appellation «asphaltènes» des fractions en quantité et en composition légèrement différentes (précipitation au pentane ou au n-hexane par exemple).

### 1.2.3.2 Structure des bitumes

Le grade des bitumes issus d'un même brut varie en fonction des teneurs en asphaltènes et en saturés: un bitume dur est très asphalténique, par rapport au grade «mou» plus riche en huiles saturées (paraffines ou autre fractions cristallisables) (Pfeiffer et Saal, 1939).

Aussi il convient de préciser comment, une fois associées, ces molécules s'organisent.

#### *Structure et état d'agrégation des asphaltènes*

Les asphaltènes étant constitués de plages aromatiques polycondensées (6 à 8 noyaux), leur microstructure est représentée par un empilement de feuilletts élémentaires dont la cohésion est assurée par des interactions entre les électrons  $\pi$  des plages aromatiques polynucléiques formant ainsi des structures organisées.

Dans le milieu maltène, ces feuilletts unitaires peuvent s'associer pour former des agglomérats. Des études visant à déterminer la masse des molécules d'asphaltène ont montré que les asphaltènes se présentent plutôt sous la forme d'association de molécules que de molécule isolée (Brulé et Migliori, 1983).

#### *Description de la structure colloïdale des bitumes*

Le degré d'agrégation des asphaltènes dépend de paramètres tels que la température, la concentration ou la nature chimique du solvant.

Lors d'une élévation de température, la diminution de la masse molaire des asphaltènes révèle la dissociation progressive des agrégats asphalténiques. L'attraction entre asphaltènes a été attribuée à des interactions de Van des Waals (Buckley *et al.*, 1998).

L'étude des asphaltènes en solution à des concentrations inférieures à  $10^{-2}g/L$  montre que l'état d'agrégation des asphaltènes dépend de leur concentration. Deux régimes de concentration des asphaltènes séparés par une transition ont été mis en évidence par calorimétrie (Andersen et Birdi, 1991) ou par tensiométrie (Taylor, 1992).

Andersen et collaborateurs reconnaissent dans cette transition une Concentration Micellaire Critique (CMC) analogue à celle rencontrée pour des solutions de surfactants (Andersen et Speight, 1992; Andersen et Stenby, 1996).

La structure des asphaltènes est fortement influencée par la présence des autres constituants des produits pétroliers. En particulier, leur stabilité dépend de la quantité de résine ainsi que de l'origine des résines (Speight *et al.*, 1984).

En effet, les asphaltènes ne sont pas solubles dans les huiles saturées mais la présence des résines dont la masse molaire et surtout la structure chimique sont intermédiaires entre celles des huiles et des asphaltènes, permet d'envelopper ces derniers d'une couche protectrice (couche de solvatation) qui leur permet de rester en suspension dans la phase maltène sans flocculer (Swanson, 1942). Les asphaltènes sont ainsi peptisés par les résines.

Nellensteyn (1923) a ainsi proposé une structure colloïdale pour le bitume pour laquelle les asphaltènes ont tendance à absorber la fraction la plus lourde des maltènes, c'est à dire les résines et forment des micelles tandis que les huiles aromatiques et saturées représentent la phase intermicellaire.

### ***Description de la structure sol/gel des bitumes***

Cette approche a été reprise par Pfeiffer et collaborateurs pour expliquer les différences rhéologiques de ce qu'ils appelèrent sol et gel selon les proportions respectives des asphaltènes et des huiles (Pfeiffer et Saal, 1939).

La structure sol est une suspension diluée et stabilisée d'asphaltènes dans un milieu dispersant fortement structuré par des résines. Dans cette configuration, les asphaltènes ne sont pas en interaction et le comportement du liant est pratiquement newtonien.

Dans la structure gel, l'édifice structural est assuré par un squelette d'asphaltènes. A température ambiante, ces asphaltènes conduisent à une structuration du bitume par l'intermédiaire de leurs groupements polaires. Les bitumes gel possèdent les caractéristiques des liquides non newtoniens et présentent un seuil d'écoulement. Les bitumes dits «soufflés» ou oxydés rentrent dans cette dernière catégorie: des phénomènes de déshydrogénation, de polymérisation des asphaltènes et des résines leur donnent un caractère de composés thixotropes.

Une structure intermédiaire est la structure sol/gel à laquelle appartiennent la majorité des bitumes. Dans ce cas, les divers agrégats de micelles ou de diverses formations structurales d'asphaltènes baignent dans un milieu plus structuré que ne l'est le milieu sol mais moins structuré que le milieu gel.

Le degré de peptisation des asphaltènes influe de façon importante sur la viscosité du bitume, ce qui conduit à des viscosités plus faibles pour les bitumes de type sol (asphaltènes bien peptisés) que pour les bitumes de type gel (Saal et Labout, 1940). De tels effets décroissent avec la température. Le caractère gel de certains bitumes peut disparaître quand ils sont chauffés à haute température. La viscosité des saturés, aromatiques et résines dépend de leur distribution moléculaire respective (Morgan et Mulder, 1995): plus la masse molaire est élevée, plus la viscosité est élevée. La viscosité de la phase continue, c'est-à-dire les maltènes, confère au bitume une viscosité intrinsèque qui est augmentée par la présence de la phase dispersée, c'est-à-dire les asphaltènes. La fraction des dérivés saturés décroît la capacité des maltènes à solvater les asphaltènes: des teneurs importantes en saturés peuvent conduire à des agglomérations significatives d'asphaltènes et favoriser leur précipitation. Ainsi, le caractère gel des bitumes

peut résulter non seulement de la teneur en asphaltènes mais aussi de celle en saturés. Suivant le caractère sol ou gel du bitume, ses propriétés diffèrent : les bitumes sol présentent une excellente résistance aux sollicitations rapides mais sont plus sensibles que les bitumes gel aux sollicitations lentes ainsi qu'aux variations de température.

### ***Vitrification***

Outre la phase formée par les asphaltènes et les résines peptisantes, le bitume comprend aussi une phase huileuse, les maltènes qui ne cristallisent pas mais vitrifient à basse température (Lesueur, 1996). Cela s'observe aisément par calorimétrie différentielle (Claudy *et al.*, 1991; Harrison *et al.*, 1993; Planche *et al.*, 1997), par des mesures mécaniques et par des mesures diélectriques (Marruska et Rao, 1987)

Typiquement, la température de transition vitreuse d'un bitume se situe entre  $-50$  et  $-10^{\circ}\text{C}$  (Planche *et al.*, 1997) et s'étale sur une dizaine de degrés.

### ***Cristallisation***

Il existe plusieurs types de paraffines au sein du bitume. Les premières études sur les bitumes paraffiniques traitent indifféremment des paraffines amorphes, cristallisables ou des dérivés saturés, entretenant ainsi une certaine confusion quant à la définition même de ce type de composé. Le rôle particulier des paraffines sur les propriétés physiques et rhéologiques a été appréhendé par les travaux de Pfeiffer (1950).

Celles qui ont un rôle néfaste, par une fusion brutale à des températures de  $40$  à  $60^{\circ}\text{C}$  sont les paraffines cristallisables (Barth, 1962; Duriez et Arambide, 1962). Ce sont des alcanes linéaires de masse molaire faible. Les techniques calorimétriques sont les mieux adaptées pour différencier ce type de paraffines parmi les dérivés saturés.

On retiendra essentiellement des propriétés insuffisantes à basse température, des discontinuités dans le comportement rhéologique (Heukelom, 1969), une faible cohésion au voisinage de la température de fusion (Georgiev *et al.*, 1975) et une ductilité très réduite due aux micro-hétérogénéités des domaines de cristallisation (Duriez et Arambide, 1962; Hartner, 1990).

Dans la zone de température de fusion et de dissolution des paraffines présentes dans le bitume on note un comportement thixotrope des bitumes.

La teneur en paraffine n'est pas le seul critère à prendre en considération pour en étudier l'influence sur les propriétés mécaniques et physique des bitumes. Il faudrait préciser leur état de dispersion dans le bitume, leur structure et leur capacité d'interaction avec les asphaltènes (un bitume paraffinique à forte teneur en asphaltène est moins préjudiciable qu'un bitume paraffinique à faible teneur en asphaltènes). (Barth, 1962; Osman et Baligh, 1980)

#### **1.2.3.3 Classification des bitumes**

Les caractérisations traditionnelles et la classification des liants bitumineux reposent sur deux essais normalisés empiriques qui ont l'avantage d'être simples, largement répandus et de

se révéler fiables et reproductibles.

**La Température de ramollissement Bille et Anneau (TBA):** elle donne une température d'équiconsistance (de l'ordre de 40 à 80 °C selon les bitumes).

Ce test consiste à déterminer la température pour laquelle un anneau de bitume supportant une bille d'acier, se déforme en s'allongeant jusqu'à atteindre un repère situé à une distance prédéterminée. Sa valeur est attachée aux comportements à la déformation permanente aux températures de service élevées

**La pénétrabilité:** c'est un indicateur de la consistance aux températures ambiantes.

Ce test mesure la profondeur d'enfoncement d'une aiguille aux dimensions imposées à 25°C sous une charge de 100g pendant cinq secondes. Elle s'exprime en dixièmes de millimètre. Cette mesure peut se réaliser à différentes températures et fournir une information sur la susceptibilité thermique du liant.

Cet essai normalisé a pour but de classer les bitumes en fonction de leur consistance ou grade. On définit ainsi des classes de bitumes du plus dur au plus mou (Nor, 1999)(10/20 à 160/220).

Pfeiffer et Doormal (1936) ont cherché à classer les bitumes suivant les propriétés rhéologiques et leur dépendance avec la température. Un indice de pénétration IP est calculé à partir de la pénétrabilité à 25°C ( $P_{25}$ ) et la TBA, suivant la formule:

$$\frac{20 - IP}{10 + IP} = \frac{\log P_{25} - \log 800}{25 - TBA} \quad (1.3)$$

Dans ce calcul, TBA est considérée comme la température équivalente à laquelle la pénétrabilité vaut 800 dixièmes de mm.

L'IP varie globalement entre les valeurs -2 et +6. Selon cette classification, les bitumes à IP inférieur à 0 sont des bitumes sol, ceux à IP supérieur à 2 des bitumes gel, les autres des bitumes sol-gel.

Malgré sa précision limitée, l'IP est donc un indicateur assez pertinent de la susceptibilité thermique du bitume en relation avec sa composition chimique.

L'incidence de la structure sur le comportement rhéologique des bitumes a été mis en évidence en se basant sur la notion de bitume sol et gel (Loeber *et al.*, 1996). Pour cela, Gaestel *et al.* (1971) ont introduit un indice de stabilité colloïdale IC défini par:

$$IC = \frac{x_{asph} + x_{sat}}{x_{resine} + x_{aro}} \quad (1.4)$$

où  $x_i$  est la fraction massique en espèces i. Plus le rapport IC est grand, plus le bitume est de type gel et sa stabilité colloïdale est médiocre.

Gaestel note également que toutes les caractéristiques du liant (point de ramollissement, ductilité, température de fragilisation, susceptibilité thermique, retour élastique etc...) varient de façon sensible avec l'indice colloïdal.

Lesueur *et al.* (1996) ont conforté le modèle de structure colloïdale des bitumes par des mesures rhéologiques. La peptisation des asphaltènes par les résines augmente le rayon des particules. Storm *et al.* (1991) ont introduit la notion de paramètre de solvation pour décrire l'épaisseur de la couche de résine autour des asphaltènes en fonction de la température. A basse température, la fraction volumique de la phase solide peut atteindre une valeur maximale correspondant à un empilement compact. La structure devient stable et indépendante de la température.

## 1.2.4 Description du comportement rhéologique des bitumes

Le bitume est un liquide viscoélastique. Sa caractéristique principale est sa grande susceptibilité thermique. Ce matériau se présente comme un liquide newtonien, peu visqueux à haute température, et comme un solide vitreux élastique à basse température.

### 1.2.4.1 Rappel de mécanique des milieux continus

La rhéologie s'intéresse au comportement des matériaux sous contrainte mécanique.

La mécanique des milieux continus permet de relier les tenseurs des contraintes et des déformations dans le cas des faibles sollicitations. L'hypothèse des faibles déformations permet de considérer la réponse du matériau comme linéaire (ce qui signifie que multiplier la contrainte par un facteur  $x$  multiplie la déformation par  $x$ ).

Dans le cas le plus général, l'équation rhéologique d'état d'un solide élastique s'écrit sous la forme:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (1.5)$$

ce qui définit un tenseur des coefficients élastiques  $C$ .  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{kl}$  sont respectivement les composantes des tenseurs contrainte et déformation.

Dans le cas d'un matériau isotrope seules 2 composantes sont indépendantes et la loi de Hooke s'écrit:

$$\sigma_{ij} = \lambda\delta_{ij}tr(\epsilon) + 2G\epsilon_{ij} \quad (1.6)$$

$\lambda$  et  $G$  sont les constantes de Lamé.  $G$  est le module de cisaillement.

Dans le cas d'une expérience de traction uniaxiale on définit le module d'Young  $E = \sigma_{11}/\epsilon_{11}$  et le coefficient de Poisson  $\nu = -\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$  que l'on peut relier aux coefficients de Lamé par les

relations

$$E = \frac{(2G + 3\lambda)G}{G + \lambda} \quad (1.7)$$

et

$$\nu = \frac{\lambda}{2(G + \lambda)} \quad (1.8)$$

Le comportement d'un corps viscoélastique linéaire est intermédiaire entre le comportement du solide élastique parfait et celui du liquide Newtonien.

La contrainte imposée à un corps viscoélastique ne dépend pas seulement de la déformation actuelle du corps mais aussi des déformations qu'il a subies dans le passé. Dans le domaine linéaire, l'additivité des déformations et des contraintes qui en résultent se traduit par la relation:

$$\sigma(t) = \epsilon(0)r(t) + \int_0^t r(t - \tau)\dot{\epsilon}(\tau)d\tau \quad (1.9)$$

où:

$\sigma$  est la contrainte

$\epsilon$  est la déformation

$\dot{\epsilon}$  est la vitesse de déformation

$\tau$  est le temps de relaxation

et  $r(t)$  est appelée fonction de relaxation.

#### 1.2.4.2 Comportement sous sollicitation alternée

Dans le cas d'une expérience sous sollicitation alternée, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale de pulsation  $\omega$  (en rad/s) que l'on écrit sous la forme complexe

$$\epsilon^*(t) = \epsilon_0 \exp(j\omega t) \quad (1.10)$$

et on définit alors le module complexe:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\epsilon^*(\omega)} \quad (1.11)$$

Généralement on écrit:  $G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$  où  $G'(\omega)$  est le module élastique (ou module de conservation) et  $G''(\omega)$  est le module visqueux (ou module de perte). On définit aussi un angle de phase  $\delta$  (déphasage entre la déformation et la contrainte, toutes deux sinusoïdales):

$$\tan[\delta(\omega)] = G''(\omega)/G'(\omega) \quad (1.12)$$

$\delta$  vaut  $0^\circ$  si le matériau à un comportement de type élastique (loi de Hooke) et  $90^\circ$  si le matériau à un comportement de type liquide Newtonien.

Des relations analytiques exactes décrites par Kronig R de L. et Kramer H. A. (Tschoegl, 1989) relient entre elles la norme et l'angle de phase  $\delta$  du module complexe  $G^*$ .

### ***Exploitation des mesures en analyse viscoélastique***

Les deux composantes du module complexe présentent entre elles des relations caractéristiques que l'on peut faire apparaître graphiquement.

#### *Diagramme Cole-Cole*

La figure 1.4 représente l'espace de Cole-Cole. On obtient ici une courbe en arc de cercle partant de l'origine et se refermant sur la valeur du module atteinte aux très basses températures et hautes fréquences. Les principales différences entre les produits résident dans la valeur des pentes que présente cette courbe au voisinage de l'origine ainsi que dans sa partie décroissante.

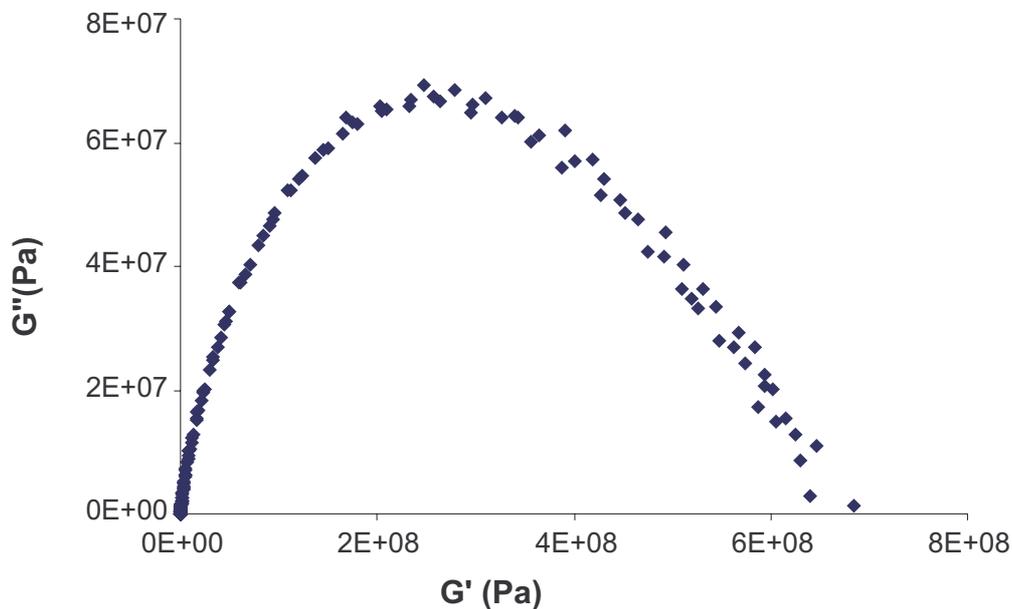


FIG. 1.4 – *Diagramme Cole Cole pour un bitume de distillation directe*

#### *Courbes de Black*

Un mode de représentation particulièrement intéressant est la courbe de Black qui s'obtient en portant  $\delta(\omega, T)$ , en fonction de  $\log(|G^*|(\omega, T))$  (figure 1.5).

La représentation de Black couvre toute la gamme des températures et des fréquences utilisées sans nécessiter de calcul préalable car la norme du module et l'angle de phase sont des valeurs obtenues expérimentalement (Ramond *et al.*, 1995).

Compte tenu du coefficient de dilatation thermique des bitumes de l'ordre de  $10^{6^\circ}C^{-1}$ , les corrections faites habituellement sur la norme du module en fonction de la masse volumique

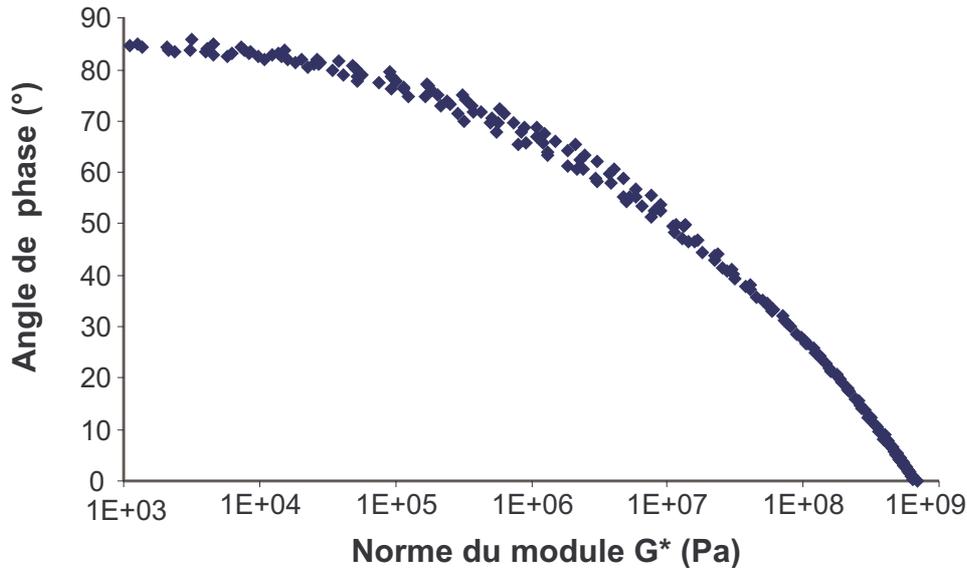


FIG. 1.5 – Courbe de Black pour un bitume de distillation directe

sont négligeables et ne sont pas prises en considération.

Lorsqu'on reporte sur un même diagramme de Black les résultats obtenus à partir de plusieurs géométries d'échantillon, la courbe reste unique si aucune erreur de mesure ne s'est produite comme par exemple l'utilisation d'un facteur de forme inadapté ou des gammes de températures conduisant à des raideurs d'échantillon trop proches des limites de l'appareillage. Comme on le verra ultérieurement, on peut observer dans cette représentation, des discontinuités entre les isothermes. Elles peuvent être interprétées en termes de modification physico-chimique de la structure du liant.

#### *Principe d'Equivalence Temps-Température (PETT)*

Le Principe d'Equivalence Temps Température (PETT) décrit pour les matériaux viscoélastiques l'équivalence entre énergie thermique et énergie mécanique.

Ce principe s'applique à des matériaux qui relaxent au voisinage, par exemple, d'une transition vitreuse (Williams *et al.*, 1955). On considère qu'il peut toujours s'appliquer à un matériau hétérogène à condition que la phase dispersée ne provoque pas de relaxation supplémentaire.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur l'applicabilité du PETT pour les bitumes. Un bitume à forte teneur en asphaltènes est moins enclin à suivre le PETT à haute température (Lesueur, 1996). La représentation de Black montre un mauvais recouvrement des isothermes signifiant clairement que température et temps ne sont pas équivalents dans cette région. Les matériaux à forte teneur en fractions cristallisables mettent également en défaut cette équivalence en particulier dans la zone des bas modules (hautes températures). La relaxation de la phase dispersée, qui correspond ici à la dissolution des paraffines se superposent aux effet de la transition vitreuse

du bitume.

### *Courbes maîtresses*

La plage de fréquences limitée des appareillages implique qu'il faut parfois déduire des propriétés rhéologiques d'un produit pour des temps de charge hors gamme, à partir des données connues.

Une même valeur du module complexe peut être atteinte par divers couples de fréquences et températures.

Williams, Landel et Ferry (Williams *et al.*, 1955) ont proposé de construire des courbes maîtresses à partir des courbes expérimentales à diverses températures en choisissant une température de référence  $T_{ref}$  puis en translatant les courbes obtenues aux autres températures  $T$  pour obtenir un bon recouvrement des courbes.

Cette construction est basée sur le Principe d'Equivalence Temps Température. Il existe un facteur multiplicatif pour passer de  $|G(T_i, f_i)|$  à  $|G(T_{ref}, f_{eq})|$  ou en échelle logarithmique un coefficient de translation  $\log(a_T)$  tel que

$$\log(|G(T_i, f_i)|) = \log(|G(T_{ref}, f_{eq})|) + \log(a_T)$$

où  $|G(T_i, f_i)|$  est la norme du module de cisaillement à une température et une fréquence données et  $|G(T_{ref}, f_{eq})|$  est la norme du module de cisaillement à la température de référence et pour la fréquence équivalente.

On peut déterminer le facteur de glissement entre 2 isothermes voisines par l'approximation de H.C.Booij et G.P.J.M.Thoone (Booij et Thoone, 1982):

$$\Delta \log(f) = \frac{\Delta \log(|G|)}{2\delta/\pi} \quad (1.13)$$

$f$  est la fréquence de sollicitation et  $\delta$  est l'angle de phase.

Ce sont des facteurs qui ne dépendent pas du choix de la température de référence.

En revanche il faudra choisir une température de référence  $T_{ref}$  pour déterminer la fonction  $a_T = f(T)$  en cumulant de part et d'autre de l'isotherme de référence les facteurs de glissement.

La dépendance en température des facteurs de glissement quantifie la susceptibilité thermique du matériau et peut être décrite à l'aide de l'équation de Williams Landel et Ferry (WLF) (Williams *et al.*, 1955):

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (1.14)$$

### ***Modélisation du comportement viscoélastique linéaire***

La plupart des modèles proposés pour décrire le comportement viscoélastique sont ainsi basés sur la construction des courbes maîtresses. Ils montrent tous que la rhéologie des bitumes est gouvernée par la largeur du spectre des temps de relaxation.

*Dobson*

Dobson (1969) a proposé la formule suivante pour décrire toutes courbes maîtresses en fonction de la fréquence réduite  $\omega_r$

$$\log(G_r^{-b} - 1) = -b \log(\omega_r) - \frac{20,5 - \omega_r^{-b}}{230,3} \quad (1.15)$$

pour  $\omega_r > 10^{-1/b}$

$$\log(G_r) = \log(\omega_r) \quad (1.16)$$

pour  $\omega_r < 10^{-1/b}$

où  $G_r = G^*/G_\infty$  et  $\omega_r = a_T \eta_0 \omega / G_g$

avec  $G_\infty$ : module vitreux

$\eta_0$ : viscosité newtonienne

b: largeur du spectre de relaxation

*Jongepier et Kuilman*

Un modèle couramment employé est le modèle de Jongepier et Kuilman (1969). Ce modèle repose sur une loi lognormale du spectre des temps de relaxation  $H(\tau)$  donnée par l'équation 1.17.

$$H(\tau) = \frac{G_\infty}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp - \left( \frac{\ln \tau / \tau_m}{\sigma} \right)^2 \quad (1.17)$$

Le module de perte qui en découle (équation 1.18), suit, en première approximation une loi de distribution équivalente.

$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d \ln \tau \quad (1.18)$$

A partir des points expérimentaux, il est alors aisé de préciser la position du maximum par l'échelle des fréquences ( $f_m$ ) malgré le faible nombre de points obtenus autour de cette valeur (figure 1.6) et de déterminer l'écart-type  $\sigma$  de la distribution.

$f_m$  est la fréquence équivalente correspondant à une transition du régime viscoélastique au régime vitreux.

*Anderson*

Anderson (1993); Christensen et Anderson (1992) dans le cadre des travaux du Strategic Highway Research Program (SHRP) ont proposé deux relations pour décrire le comportement des bitumes:

$$\log(G_r) = -\frac{R}{\log 2} \log \left( 1 + \left[ \frac{\omega_r}{\omega_x} \right]^{-\frac{\log 2}{R}} \right) \quad (1.19)$$

$$\delta(\omega) = 90 \left( 1 + \left[ \frac{\omega_r}{\omega_x} \right]^{-\frac{\log 2}{R}} \right)^{-1} \quad (1.20)$$

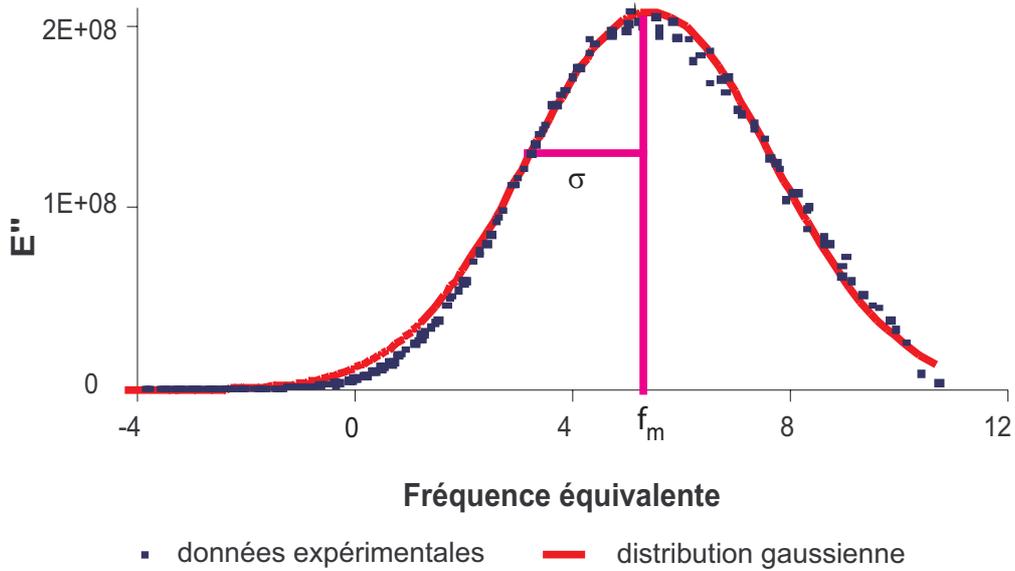


FIG. 1.6 – Modélisation de la courbe maîtresse de module de perte par un modèle de Jongepier et Kuilman

avec la pulsation réduite  $\omega_r = a_T \omega$  et  $\omega_x$  la fréquence pour laquelle  $G' = G''$  ( $\delta = 45^\circ$ ).

enfin

$$G_r = \frac{|G^*|}{G_\infty}$$

R est défini comme un indice rhéologique. Il est aisément déterminé par le rapport des modules à  $\delta = 45^\circ$  selon l'équation 1.20. Il est similaire au coefficient b de Dobson et peut être relié au coefficient  $\sigma$  de Jongepier et Kuilman.

### Modélisation structurelle

Les bitumes purs présentent deux relaxations.

#### Relaxation $\alpha$ à haute température

A des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$  le bitume s'écoule comme un liquide newtonien. Le paramètre important dans cette région est donc la viscosité newtonienne.

Le modèle colloïdal a été utilisé (Storm *et al.*, 1991, 1995) pour décrire la dépendance en température de la viscosité des bitumes. La viscosité newtonienne du liant  $\eta_0$  est déduite de la viscosité newtonienne de la phase maltène  $\eta_0^m$ , de la fraction volumique d'asphaltènes  $x_{asph}$ , de la compacité maximale  $\phi_m$  et d'un paramètre de solvation K représentant l'épaisseur de la couche de résines qui entoure les noyaux d'asphaltènes:

$$\eta_0 = \eta_0^m \left( 1 - \frac{K x_{asph}}{\phi_m} \right)^{-2,5} \quad (1.21)$$

Une loi d'Arrhénius décrit bien la dépendance en température de la viscosité newtonienne des maltènes ainsi que du paramètre de solvation réduit  $K/\phi_m$ . Les énergies d'activation pour ces lois sont sensiblement constantes. (Lesueur, 1996; Storm *et al.*, 1991).

La variation de la viscosité newtonienne en fonction de la température suit également une loi d'Arrhénius, encore appelée loi de Vogel-Fulcher (R.Skulski, 1999), qui peut être donnée par rapport à une température de référence  $T_{ref}$ :

$$\log \left( \frac{\eta(T)}{\eta(T_r)} \right) = 0.43422 \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] \quad (1.22)$$

$\Delta H$  est l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Entre 20 et 75°C des effets viscoélastiques apparaissent que l'on peut observer en représentant la viscosité complexe en fonction de la fréquence. Un maximum de la composante de dissipation  $\eta''$  met en évidence une relaxation dans le domaine fréquences/températures étudié.

Cette relaxation peut être décrite par la loi phénoménologique proposée par Havriliak et Nagami (1966)

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 [1 + (j\omega\tau_\alpha)^a]^{-b} \quad (1.23)$$

$\eta_0$  est la viscosité newtonienne calculée par l'équation 1.21,  $a$  et  $b$  ( $a > 0$  et  $b < 1$ ) sont évalués graphiquement sur le diagramme Cole-Cole.

Cette relaxation à haute température est attribuée au mouvement brownien des asphaltènes et le temps de relaxation est donnée par la loi de Navier-Stokes:

$$\tau_\alpha = \frac{6\pi\eta_0 K a_0^3}{k_B T} \quad (1.24)$$

$\eta_0$  est la viscosité du bitume

$K$  est le paramètre de solvation

$a_0$  est le rayon du noyau d'asphaltène

$k_B$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température

### *Relaxation $\beta$ à basse température*

A basse température, la matrice se solidifie et le bitume atteint son plateau vitreux (comportement élastique). La courbe de variation du module complexe en fonction de la fréquence peut être décrit par le modèle de Christensen et Anderson (1.19 et 1.20), ce qui introduit un temps de relaxation supplémentaire, associé à la transition vitreuse de la matrice. Le module vitreux d'un bitume varie entre 0,6 et 2GPa (Anderson, 1993; Ramond et Such, 1990) et n'est pas fonction de sa teneur en asphaltènes.

Ces temps de relaxation varient en fonction de la température selon une loi WLF donc les coefficients  $C_1$   $C_2$  dépendent de la nature du bitume (mais en général pas du grade). La température de référence est fortement corrélée à la température  $T_g$  mesurée en DSC.

L'indice rhéologique  $R$  (défini dans le modèle d'Anderson) augmente lorsque la teneur en asphaltènes croît (Christensen et Anderson, 1991; Lesueur, 1996).

Ces 2 modélisations ne sont valables que dans un domaine de température limité autour de chaque relaxation. Les effets conjugués des 2 phénomènes à température ambiante ne sont pas pris en compte par ces auteurs.

### 1.2.4.3 Comportement en fluage

Aux températures supérieures à environ 60°C, le bitume s'écoule comme un liquide newtonien. Dans cette région, on atteint rapidement le régime d'écoulement stationnaire qui nous permet de déterminer une viscosité newtonienne.

Dans le domaine des basses températures, la courbe de fluage est obtenue par la mesure de la flexion d'un barreau de bitume posé sur deux appuis et soumis à une charge centrale. Un matériel d'essai spécifique appelé « Bending Beam Rheometer (BBR) » a été développé dans le contexte du programme américain SHRP-Superpave, en vue de proposer des critères de performance à basse température (Bahia *et al.*, 1992).

Cet essai mesure un module de relaxation en traction  $S(t)$  en fonction du temps et sa dépendance en fonction du temps de charge est décrite par la pente  $m(t)$  (en log-log). Bahia *et al.* (1992) ont montré les équivalences suivantes entre les mesures dynamiques et le fluage à basse température:

$$S(t) = 3G^*(\omega)|_{\omega=1/t} \quad (1.25)$$

$$m(t) = \frac{1}{90} \delta(\omega)|_{\omega=1/t} \quad (1.26)$$

## 1.3 Adhésion et rupture entre solides

### 1.3.1 Forces intermoléculaires et énergies d'adhésion

Au module d'Young,  $E$ , et au coefficient de Poisson  $\nu$  qui reflètent le comportement des forces intermoléculaires pour de petits déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre, doit être associé pour un solide isotrope l'énergie superficielle  $\gamma$  qui caractérise la nature des liaisons qui assurent la cohésion d'un solide.

Ces forces peuvent être à plus ou moins longue portée et plus ou moins intenses. Ainsi pour séparer 2 solides en contact il va falloir lutter contre des forces:

- de forte énergie (quelques centaines de kJ/mole) et à courte distance (quelque nm) de type ionique ou covalente.
- de plus faible énergie (quelques kJ/mole) telles que les forces de Van der Waals dont la portée s'étend sur quelques centaines de nanomètres.

Le travail nécessaire pour séparer 2 solides indéformables en contact peut être quantifié par l'énergie réversible d'adhésion de Dupré:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1.27)$$

où  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont les énergies de création de surface des solides 1 et 2 et  $\gamma_{12}$  l'énergie interfaciale stockée lors de la séparation.

### 1.3.2 Adhésion des solides

La séparation des surfaces ne peut en réalité se faire sans qu'il y ait une brisure de symétrie le long de la surface de contact. La séparation au lieu de s'effectuer en bloc se fait le long d'une ligne où les liaisons sont rompues une par une: on a à faire à une fissure. Les forces élastiques règnent en avant de la pointe de fissure et les forces d'adhésion (ou de cohésion) s'étendent sur une certaine longueur dite zone de cohésion au-delà de laquelle les surfaces sont sans interaction. Les contraintes à appliquer pour créer une unité de surface nouvelle sont bien moindres et la fissure peut être vue comme un transformateur de contrainte.

Inglis (1913) a donné la distribution des contraintes autour d'une cavité elliptique de grand axe  $a$  et de petit axe  $b$  traversant une plaque soumise à l'infini à une contrainte  $\sigma$  isotrope et avait montré que la contrainte sur le bord du grand axe était  $\sigma_y = K_t \sigma$  où:

$$K_t = 2(a/b) \quad (1.28)$$

où  $K_t$  est le facteur de concentration des contraintes.

Le premier à avoir couplé énergie superficielle et élasticité a été Griffith (1920). Il émit alors l'idée que l'équilibre d'un solide fissuré devait correspondre à un minimum d'énergie en tenant compte de l'énergie potentielle due à la création de nouvelles surfaces.

Pour une cavité aplatie ( $b \rightarrow 0$ ) c'est-à-dire une fissure, son calcul conduit à (Griffith, 1924):

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\nu^2)\pi a}} \quad (1.29)$$

en déformation plane et à

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (1.30)$$

en contrainte plane

où  $E$  est le module d'Young et  $\nu$  est le coefficient de Poisson.

Les équations 1.29 et 1.30 montrent clairement que la contrainte à la rupture  $\sigma$  n'est pas une caractéristique du seul matériau, elle dépend de la taille  $a$  du défaut.

Selon le critère de Griffith, la propagation d'une fissure ne se produit que si elle est associée à une restitution d'énergie mécanique suffisante pour compenser l'énergie de création de surface.

### 1.3.2.1 Adhésion des solides élastiques

D'un point de vue thermodynamique on peut définir l'énergie interne  $U$  d'un système composé de 2 solides en contact soumis à une charge  $P$  comme une fonction des variables  $S$  (entropie),  $A$  (Aire de contact) et  $\delta$  (déplacement élastique). Cette énergie peut être décomposée en une énergie élastique  $U_E$  et une énergie de surface  $U_S = -wA$ .  $w = 2\gamma$  est l'énergie de Dupré ( $\gamma$  étant la tension interfaciale).

On utilise comme potentiel thermodynamique l'énergie libre de Helmholtz  $F=U-TS$  dont la différentielle s'écrit:

$$dF = Pd\delta + (G - w)dA - SdT = dU_E + dU_S - SdT \quad (1.31)$$

avec  $dU_E = Pd\delta + GdA$

$G$  a été défini par Irwin comme le taux de restitution de l'énergie élastique ou de l'énergie potentielle (Irwin, 1952, 1957):

$$G = \left( \frac{\delta U_E}{\delta A} \right)_{\delta} \quad (1.32)$$

L'équilibre à température constante et à déplacement imposé ( $dT=0$  et  $d\delta=0$ ) correspond à un extremum de  $F$ . Une fissure est donc en équilibre (stable ou instable) si  $G = w = 2\gamma$ .

si  $G < w$  l'équation 1.31 montre que  $A$  doit décroître pour que le potentiel diminue: la fissure recule. si  $G > w$  l'aire de contact doit diminuer pour que l'on ait  $dF < 0$  et la fissure avance.  $GdA$  est l'énergie mécanique restituée lors d'une diminution de l'aire de contact  $dA$ ,  $w dA$  étant l'énergie nécessaire à rompre les liaisons. L'excès  $(G-w)dA$  est changé en énergie cinétique s'il n'y a pas de dissipation.

### 1.3.2.2 Mécanismes dissipatifs

Dans l'équation 1.31,  $G-w$  est la force thermodynamique qui fait avancer la fissure. Dans un solide sans dissipation, une fissure soumise à une force  $G-w$  constante accélérerait constamment jusqu'à atteindre la vitesse de l'onde de Rayleigh.

Dans la majorité des cas, la rupture des joints adhésifs fait intervenir des mécanismes de dissipation d'énergie qui proviennent notamment de l'énergie associée aux déformations plastiques en fond de fissure.

Dans le cas où la dissipation met en jeu uniquement des pertes viscoélastiques dans des éléments de volume voisins du front de fissure, l'énergie dissipée est en fait empruntée à la force  $G-w$ . On peut alors s'attendre à ce que les pertes viscoélastiques au cours de la propagation de la fissure soient proportionnelles à  $w$  et fonction de la vitesse  $v$ .

On peut écrire de façon phénoménologique (Gent et Schultz, 1972)

$$G - w = w\phi(v,T) \quad (1.33)$$

où  $\phi(v,T)$  est une fonction de dissipation sans dimension caractéristique du matériau. La dépendance de cette fonction vis-à-vis de la température et de la vitesse peut être décrite au moyen du facteur de translation  $a_T$  défini par Williams *et al.* (1955) avec  $\phi(v,T) = \phi(a_T v, T_{ref})$ .

### 1.3.2.3 Approche SHRP

Heukelom (1966) a mis en évidence la corrélation entre le module de rigidité et la déformation à la rupture de liants bitumineux réguliers.

Plusieurs auteurs (Anderson *et al.*, 1994) ont montré qu'il n'était cependant pas suffisant de mesurer le module pour prédire le comportement à basse température. En particulier, lorsque les bitumes comportent des inclusions, il n'y a pas de corrélation entre la déformation à la rupture et le module de rigidité.

Ces observations ont conduit ces auteurs à proposer des spécifications pour prédire le comportement à basse température des liants bitumineux. Ces critères ont été développés dans le cadre du programme de recherche américain SHRP (Strategic Highway Research Program's, final report A-369) et ont amené au développement de deux tests:

**Test de traction directe:** L'essai consiste à mesurer en fonction du temps, l'allongement jusqu'à sa rupture d'une éprouvette de liant, soumise à une force de traction croissante.

En outre, le critère SHRP, correspond à la température à laquelle l'allongement relatif à la rupture atteint 1% pour une vitesse de traction de 1mm/mn.

**Bending Beam Rheometer (BBR)** permettant de décrire la fonction de fluage. L'essai consiste à mesurer la déflexion en fonction du temps d'une éprouvette de liant sous l'action d'une force constante appliquée en son milieu et à une température donnée.

Le module en flexion  $S(t,T)$  en fonction du temps de charge pour différentes températures  $T$ , peut être calculé en fonction des dimensions du barreau, de la charge et de la déflexion (Migliori *et al.*, 1996).

A partir de ces courbes, on détermine pour chaque température le module de rigidité au bout de 60 secondes de temps de chargement et la pente  $m(60)$  de la courbe de variation du logarithme du module de rigidité en fonction du logarithme du temps de charge, calculée à 60 s.

Pour évaluer les performances à basse température d'un bitume, on détermine la température minimale pour laquelle  $S(60) < 300MPa$  notée  $T_{300}$  et la température minimale pour laquelle  $m(60) > 0.3$  (notée  $T_{0.3}$ ).  $T_{BBR}$ , la température à laquelle ces deux critères sont vérifiés simultanément est un indicateur du comportement à basse température du liant.

### 1.3.3 Mécanique de la rupture

La notion de rupture brutale est associée à la présence d'un défaut préexistant dans une pièce ou une structure et à l'existence ou non de la propagation d'une fissure à partir de ce défaut.

La rupture peut apparaître au cours d'un chargement statique ou après une propagation du défaut sous chargement cyclique jusqu'à une dimension critique.

#### 1.3.3.1 Généralités

##### *Modes de rupture*

D'un point de vue purement cinématique nous distinguons trois modes de rupture représentées sur la figure 1.7:

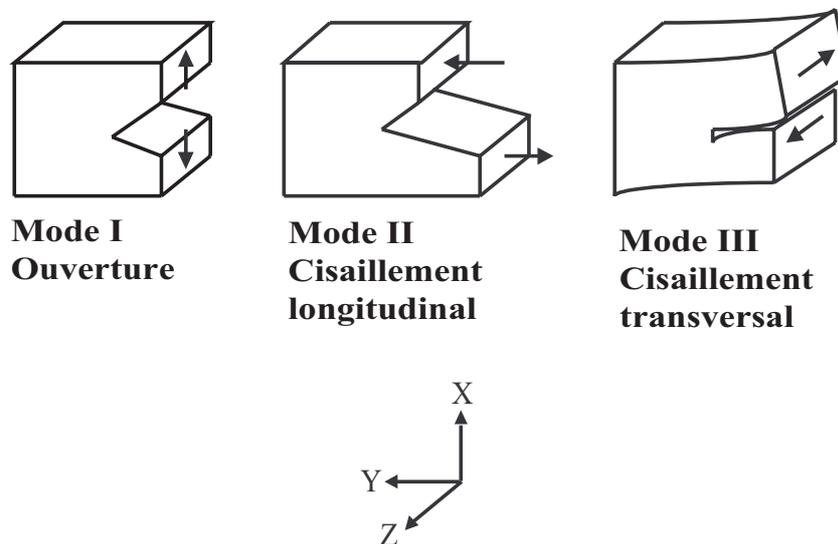


FIG. 1.7 – Modes de sollicitation d'une fissure

- le mode I ou encore mode d'ouverture, est le plus important et le plus étudié car il correspond aux fissures les plus dangereuses pour beaucoup de matériaux. Le déplacement des lèvres est parallèle à l'axe AX.
- les modes II (glissement) et III (déchirement) correspondent aux glissements parallèles au plan tangent de la fissure.

Des modes mixtes peuvent également exister.

Dans le domaine des chaussées, les sollicitations dues au trafic n'induisent que des fissures en mode I ou II (voir figure 1.8).

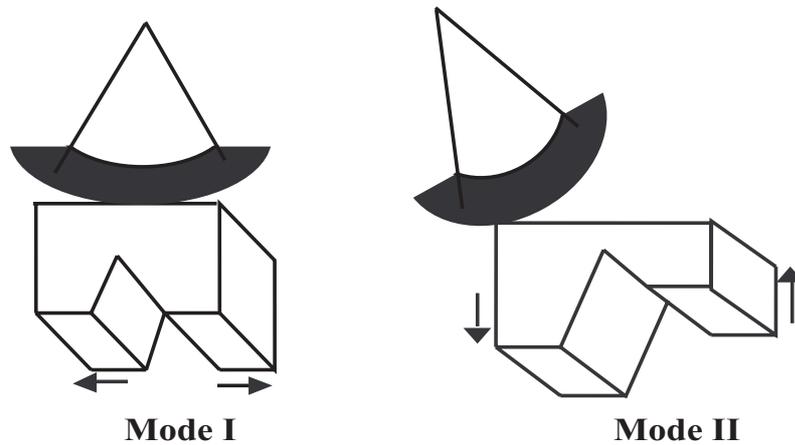


FIG. 1.8 – Modes de sollicitation dus au trafic

### *Modes de sollicitation*

La rupture se produit dans des conditions très variées. Un classement sommaire des phénomènes de rupture observés peut se baser sur la présence ou non de déformation plastique. Ainsi on distingue:

- le mode de rupture fragile, sans déformation appréciable dans la phase de propagation de la fissure. Dans ce mode, il n’y a pas de plasticité macroscopique observable (sauf au niveau du fond de fissure).
- la rupture est qualifiée de ductile si elle fait intervenir une déformation plastique importante de la structure pendant la phase de propagation.

La distinction macroscopique entre les types de rupture est très claire lorsque l’on examine la réponse mécanique de la structure toute entière soumise à des sollicitations extérieures.

- La rupture a lieu sous une contrainte appliquée supérieure à la limite d’écoulement du matériau (zone plastique ou viscoélastique). La rupture est ductile.
- La rupture a lieu sous une contrainte appliquée inférieure à la limite d’écoulement du matériau (zone élastique). La rupture est fragile.

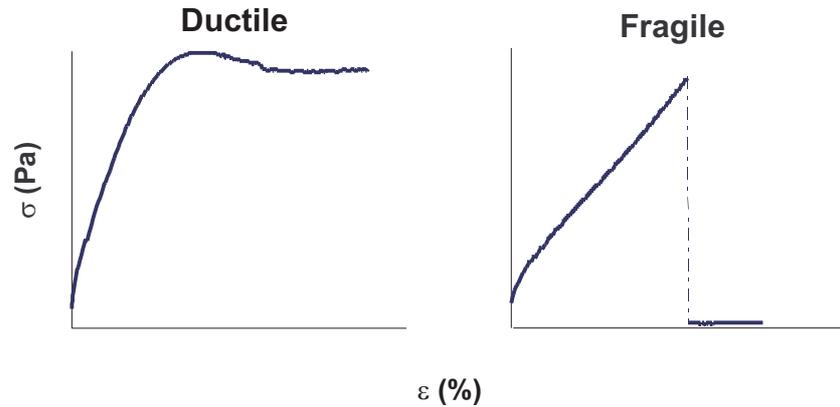


FIG. 1.9 – Modes de rupture

### 1.3.3.2 Critère de rupture

#### *Elasticité linéaire*

La fissure est considérée comme une cavité infiniment aplatie dont les lèvres restent sans interaction entre elles. L'équation 1.28 montre que la contrainte sur le bord devient infinie. La singularité en  $1/\sqrt{r}$  ( $r$  repérant la distance d'un point par rapport à la tête de fissure) des contraintes en tête de fissure a été mise en évidence par Sneddon (1946). Irwin (1958) a introduit les facteurs d'intensité des contraintes  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  caractérisant la force des singularités pour les trois composantes de déplacement en tête de fissure. Ils ne doivent pas être confondus avec les facteurs de concentration des contraintes qui eux sont adimensionnels.

Pour une fissure en mode I on a simplement

$$K_I = \sigma\sqrt{\pi a} \quad (1.34)$$

Irwin (1957) a montré l'équivalence, dans le cas de la mécanique de rupture élastique linéaire, entre l'aspect thermodynamique et l'aspect mécanique ou plus exactement entre  $G$  et  $K$  puisque la notion d'énergie superficielle n'apparaît pas dans l'aspect mécanique.

$$G = [(1 - \nu^2)/E]K_I^2 \quad (1.35)$$

en déformation plane et

$$G = K_I^2/E \quad (1.36)$$

en contrainte plane.

L'origine de ces contraintes infinies, physiquement inacceptables, provient de l'analyse purement élastique du problème.

### *Zone de cohésion*

Afin de remédier au fait qu'une contrainte ne peut tendre vers l'infini, Dugdale (1960) et Barenblatt (1962) ont été les premiers à introduire les forces de cohésion en fond de fissure.

Les contraintes d'adhésion ou de cohésion agissant entre les lèvres de la fissure peuvent être considérées comme un chargement intérieur conduisant à un facteur d'intensité des contraintes  $K_m$  compensant le facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  dû au chargement extérieur.

La relation  $K_I + K_m = 0$  assure la continuité des contraintes et fixe la longueur de la zone de cohésion ou d'adhésion mais il manque une relation pour calculer  $G$  puisque les relations 1.35 et 1.36 ne sont plus valables.

Cette équation a été donnée par Rice et Rosengren (1968); Rice (1968) qui introduit la relation suivante:

$$J = \int_{\Gamma} w dy - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} ds \quad (1.37)$$

où le premier terme dans l'intégrale est l'énergie stockée et le second est le travail contre les forces de traction qui referment les lèvres de la fissure.

$w$  est la densité d'énergie de déformation élastique.

$\Gamma$  est un contour autour de la pointe de la fissure comme indiqué sur la figure 1.10

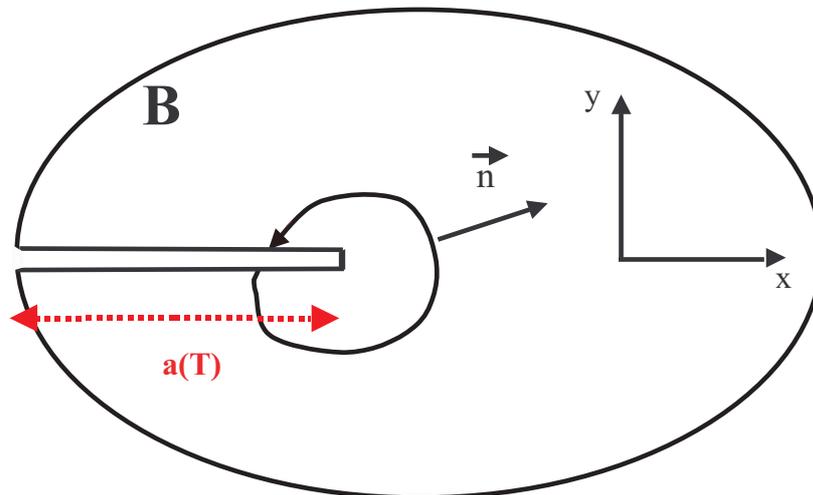


FIG. 1.10 – Fissure de longueur  $a$  dans un solide. Définition d'un contour autour de la pointe de fissure selon Rice.

$\mathbf{T}$  et  $\mathbf{u}$  sont les vecteurs contrainte et déplacement sur le contour  $\Gamma$  orientés selon la normale sortante.

Cette intégrale est indépendante du contour  $\Gamma$ .

En prenant pour  $\Gamma$  le contour extérieur au solide, Gurtin (1979) a montré que  $J$  s'identifie avec  $G$  et propose ainsi un moyen de calculer numériquement le taux de restitution d'énergie et par conséquent en déduire le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$ .

### **Viscoélasticité**

Plusieurs auteurs ont cherché à étendre d'une façon systématique la description de Griffith à des matériaux à comportement quelconque tels que les matériaux viscoélastiques.

Schapery (1984) présente un principe de correspondance qui permet le traitement d'un problème viscoélastique non linéaire comme un problème d'élasticité non linéaire.

Ainsi, il définit une «déformation élastique équivalente»:

$$\varepsilon^e(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0} \quad (1.38)$$

qu'il relie à la déformation dans le matériau viscoélastique sous un même chargement par la connaissance de l'historique des contraintes.

A cette fin, il utilise les intégrales héréditaires qui relient la déformation d'un solide viscoélastique à celle d'un corps élastique fictif de géométrie similaire.

$$\varepsilon(t) = E_0 \int_0^t D(t - \tau) \frac{d\varepsilon^e(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (1.39)$$

où  $D$  est la complaisance.

En utilisant ces pseudo-variables dans l'intégrale de Rice 1.37, Schapery (1990) définit ainsi comme critère de rupture dans un matériau viscoélastique l'intégrale  $J_v$  dépendant du temps:

$$J_v = \int_{\Gamma} w^e dy - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{u}^e}{\partial x} ds \quad (1.40)$$

#### **1.3.3.3 Introduction d'essais liés à la mécanique de la rupture**

Les limitations des essais développés dans le cadre du programme SHRP (DTT et BBR) ont conduit au développement d'essais plus finement liés à la mécanique de la rupture et qui ne dépendent ni de la taille ni de la géométrie de l'échantillon.

Ce sont des tests mécaniques dans lesquels un type de sollicitation est appliqué jusqu'à ce qu'une fracture apparaisse.

Un test de retrait empêché sous contrainte thermique (Thermal Stress Restrained Specimen Test - TSRST) a été développé récemment pour déterminer l'accroissement de contrainte thermique et la température à la rupture pour un échantillon de liant dans une configuration

entaillée. Une très bonne reproductibilité a été obtenue pour une vitesse de refroidissement fixée à 10°C/heure (Roy et .Hesp, 2001).

L'essai de flexion trois points sur barreau entaillé consiste à mesurer en fonction du temps, la déflexion sous l'action d'une force croissante, d'une éprouvette de bitume entaillée en son milieu, jusqu'à sa rupture. A partir des paramètres de contrainte et de déformation en flexion, ce test permet de déterminer la ténacité  $K_{Ic}$  et l'énergie de rupture  $G_{Ic}$  des matériaux. L'entaille doit être affûtée avant l'essai pour éviter au matériau de relaxer (Moavenzadef, 1967). Dans ces conditions, les résultats seront représentatifs du phénomène de fissuration et exploitables en termes de mécanique de la rupture. La reproductibilité avec ce test varie selon le type de liant mais la déviation standard est égale ou inférieure à 10% de la moyenne (Roy et .Hesp, 2001).

### 1.3.4 Mécanismes de rupture dans les film fins

Dans des films fins, la contrainte géométrique sur le bitume peut générer des tensions hydrostatiques importantes qui vont influencer les mécanismes de rupture, particulièrement dans le régime ductile.

Plusieurs géométries de film sont nécessaires pour comprendre tous les mécanismes impliqués dans leur rupture.

Dans des films fins de bitumes, Genin et Cebon (2000) ont dénombré trois principaux mécanismes microscopiques de rupture qui peuvent se produire distinctement ou en combinaison en fonction du facteur d'élançement du test utilisé et de la vitesse de déformation. Il s'agit de l'écoulement, la digitation visqueuse et la cavitation. On peut les visualiser en cours de manipulation, si le montage utilisé est doté d'un dispositif d'acquisition d'images, à condition que la configuration du test s'y prête et que le produit testé soit suffisamment translucide. Ces deux conditions étant assez rarement réunies, il est également possible de figer des faciès de rupture caractéristiques de l'un des mécanismes.

L'écoulement se produit lorsque l'on a une traction radiale uniforme du film sans distorsion sur les bords ni création de vide au centre.

#### 1.3.4.1 Digitation visqueuse

La rupture par digitation (ou instabilité de Saffman-Taylor (Gay et Leibler, 1999)) se produit dans la configuration où les bords du film sont déformés, formant ainsi des projections semblables à des doigts qui croissent vers l'intérieur. La digitation se produit au maximum de la courbe contrainte/déplacement pour certaines configurations de film. Dans des géométries radiales les doigts interfèrent entre eux et le motif grandissant devient non-uniforme le rendant difficilement analysable.

Certains auteurs (Bonn et J.Meunier, 1997) ont pu relier ces motifs observés à des propriétés non Newtoniennes des fluides étudiés. Ces propriétés sont notamment un caractère

rhéofluidifiant, un seuil d'écoulement et des effets élastiques tels qu'une contrainte normale élevée.

Lors d'une étude de l'instabilité dans un fluide à seuil, deux régimes différents ont été observés (Lindner *et al.*, 2000): le régime basse vitesse où il y a formation de structures très ramifiées (régime de seuil) et le régime à vitesse élevée où l'on observe un seul doigt stable au milieu de la cellule (régime visqueux).

#### 1.3.4.2 Cavitation

La rupture ductile des matériaux se fait par cavitation lorsqu'elle résulte de l'amorçage, de la croissance et de la coalescence de cavité (François *et al.*, 1993).

Ces cavités prennent généralement naissance sur les inclusions, leur amorçage est le résultat de la rupture de l'inclusion par clivage ou de la rupture de l'interface. La déformation à la rupture décroît lorsque la taille de l'inclusion augmente. Ce critère ne devient critique que si les inclusions sont submicroniques (Tanaka *et al.*, 1971).

La croissance de ces cavités résulte de l'écoulement du matériau environnant (matrice). Il s'agit dans toute sa généralité d'un problème compliqué faisant intervenir des variations de forme des cavités.

Le stade ultime de la rupture ductile est la coalescence des cavités qui se produit au sommet de la courbe contrainte/déplacement en laissant parfois entre elles des ligaments visibles. Le fléchissement de ces ligaments cause alors la rupture.

#### 1.3.4.3 Rupture par pontage

Des ligaments de matériau non rompus peuvent exercer des forces tendant à refermer la fissure. La résistance à la propagation de la fissure est donnée par l'énergie nécessaire à maintenir cette zone de pontage de taille constante, rompre les ligaments dans son sillage et créer de nouveaux ligaments (Harvey, 2000).

Certains auteurs ont introduit un critère de rupture local par un modèle basé sur une «loi de pontage» qui est une propriété du matériau et dont la forme générale est donnée par la relation (Bao et Suo, 1992):

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \chi \left( \frac{\delta}{\delta_0} \right) \quad (1.41)$$

où  $\delta_0$  détermine la taille de la zone où les ligaments rompent,  $\sigma_0$  la contrainte correspondante.

#### 1.3.4.4 Influence des défauts et inclusions

L'interaction d'une fissure élastique avec des défauts internes a été étudiée, avec comme objectif d'analyser la propagation de la fissure (Demir *et al.*, 2001). Elle fait appel à un modèle proposé par Sih (1973) et basé sur un critère de minimisation de la densité d'énergie de déformation.

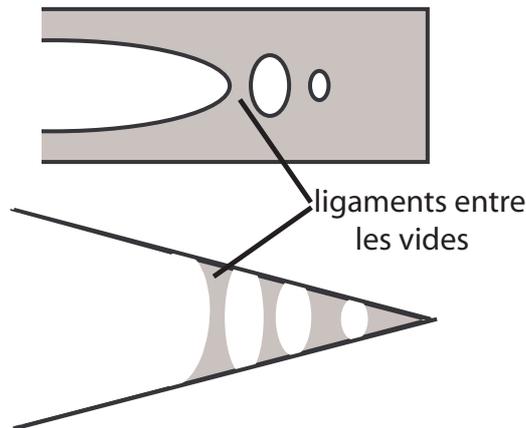


FIG. 1.11 – Visualisation de la propagation de la fissure par coalescence de vides et rupture de ligaments

Les cas limites d'une inclusion solide sont d'une part un trou, de module de cisaillement nul, et d'autre part une inclusion rigide, de module très élevé. Le calcul des facteurs d'intensité de contrainte a permis de déterminer la direction de propagation des fissures et a montré que la fissure traverse le trou et s'écarte des inclusions solides.

Lorsqu'une fissure rencontre une interface la séparant d'un milieu plus rigide, les valeurs de la plus grande contrainte de cisaillement et de la contrainte de clivage le long de l'interface sont très proches de la contrainte maximale principale (Wang, 1993).

Cécot (2001) a étudié la propagation d'une fissure dans le béton, milieu granulaire viscoélastique. Il a montré que si la zone entourant les inclusions est plus faible mécaniquement, on peut considérer que la propagation d'une fissure s'approchant d'une inclusion va se produire autour de celle-ci sans jamais la traverser. Ainsi à l'approche d'un granulat, elle continuera à se propager dans la direction où la contrainte de clivage est la plus faible, c'est-à-dire dans la direction faisant un angle obtus entre la direction de la fissure et l'interface (figure 1.12).

Cette étude a ainsi permis de mettre en évidence que la fissure est ralentie par la présence des inclusions. La polydispersité de ces inclusions est un facteur prépondérant dans la vitesse de propagation d'une fissure (Cécot, 2001).

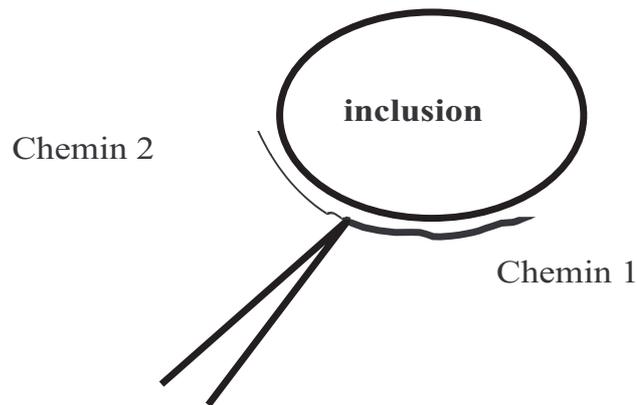


FIG. 1.12 – Propagation d'une fissure approchant une inclusion

#### 1.3.4.5 Essais en couche mince

##### *Test sur barreau «double cantilever»*

Deux plaques d'aluminium (sablées pour assurer la propagation cohésive et non interfaciale) de 3 mm d'épaisseur prennent en sandwich un film de bitume dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et 3 mm (figure 1.13).

L'initiation est guidée au milieu de la couche par une pièce très fine en téflon (préférable à l'indentation par lame rasoir). Ce test modélise la propagation d'une fissure sous l'action d'une force perpendiculaire à cette fissure.

L'essai est conduit à déplacement imposé avec des vitesses allant de 0.01 mm/s à 110 mm/s. La limitation de cet essai vient de la déformation plastique de l'adhérent que l'on ne peut éviter pour des charges élevées.

Le principal avantage de ce test est d'avoir la certitude que la propagation se fait dans le volume du liant et non à l'interface.

##### *Test «butt joint»*

Pour modéliser le comportement viscoélastique d'un film de bitume, on se rapporte aussi à un test de type «Butt joint», dont la géométrie est définie par un facteur d'élançement:

$$A_0 = \frac{2r_0}{h_a}$$

$2r_0$  est le diamètre de l'échantillon.  $h_a$  est l'épaisseur de l'adhésif.

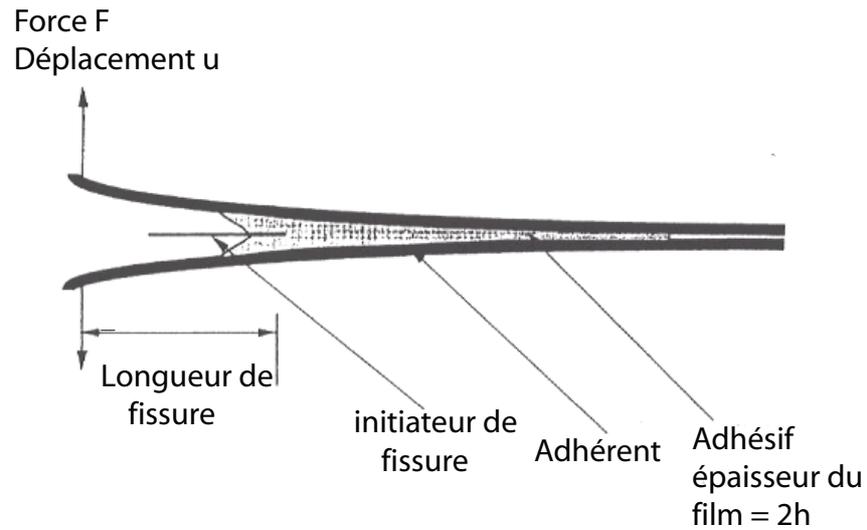


FIG. 1.13 – Configuration du test Double Cantilever Beam selon Harvey (2000)

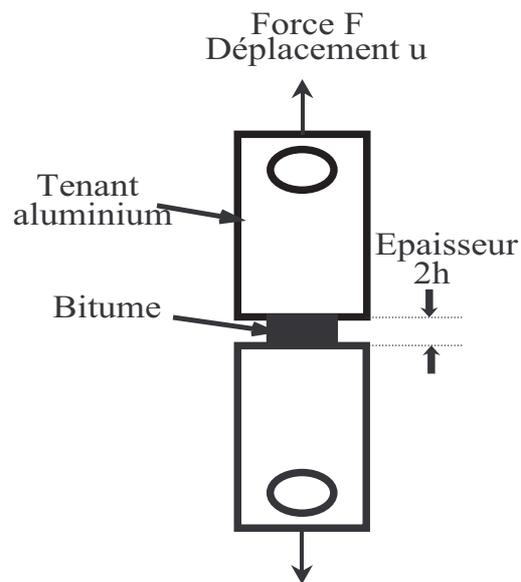


FIG. 1.14 – Configuration de l'essai «butt joint» selon Harvey (2000)

Les deux blocs de section carrée sont tirés à une vitesse de 0,8 à 100 mm/s. Ces sections sont là aussi sablées pour favoriser une rupture cohésive (Harvey, 2000).

Les contraintes obtenues par ce test sont inférieures à celles obtenues dans le double cantilever pour lequel on note des concentrations de contraintes.

### **Rupture locale répétée**

L'idée développée par Stéfani (1987) a consisté à simuler en laboratoire la rupture et l'autoréparation de films minces d'enrobé soumis à des sollicitations répétées, dans la même configuration que celle rencontrée entre deux granulats dans un enrobé bitumineux.

Ainsi un essai dit de «rupture locale sur bitume» a été mis au point. Ce test consiste à solliciter en traction un film de bitume de  $320\mu\text{m}$  entre 2 demi-sphères d'acier de rayon 6mm ; une telle géométrie permet d'approcher les conditions de sollicitations à la base d'une couche de chaussée.

#### **1.3.4.6 Essai de pelage**

Le test de pelage consiste à solliciter une toile par une traction appliquée à son extrémité restée libre. Cet essai sera détaillé dans le chapitre 2.

Son avantage est le contrôle de la vitesse d'avancée de la fissure

Mais la cinétique de séparation est délicate à interpréter car, en général deux paramètres interviennent simultanément: le déplacement  $\Delta$  et la longueur du front de fissure  $a$  (Maugis, 1997).

Ainsi la variation de  $G$  avec le temps est donnée par:

$$\frac{dG}{dt} = \left( \frac{\partial G}{\partial \Delta} \right)_a \dot{\Delta} + \left( \frac{\partial G}{\partial a} \right)_\Delta \dot{a} \quad (1.42)$$

La courbe fait apparaître deux régimes que l'on peut expliciter à partir de cette équation. Il y a en effet la phase d'amorçage dans laquelle le premier terme est prépondérant: la fissure avance lentement. Puis la fissure accélère, le deuxième terme devient dominant. Nous entrons dans une phase de propagation proprement dite: la force mesurée est alors constante.

Dans la phase intermédiaire, la force résulte de la compétition entre ces deux termes et peut passer par un maximum qui n'a pas de signification physique évidente.

Mullins (1959) a montré, pour la déchirure de différents élastomères, qu'il y a une relation linéaire entre l'énergie de rupture  $G$  à une température et une vitesse donnée et la partie imaginaire du module de cisaillement complexe mesurée à la même température et à une fréquence donnée.

En première approximation, la vitesse correspondant à la cohésion maximale en pelage est reliée à la fréquence  $f_m$  donnant le module de perte maximum (Grosch, 1963):

$$v_m = f_m * \lambda_m \quad (1.43)$$

où  $\lambda_m$  est un paramètre structurel de l'ordre de grandeur de la longueur moyenne des liaisons moléculaires.

D'autres types de dissipation peuvent s'ajouter (Maugis, 1997). Quand la fissure se propage dans un milieu liquide, la viscosité peut gêner l'ouverture de la fissure et provoquer un freinage

newtonien, qui peut devenir supérieur au freinage interne au-dessus d'une certaine vitesse (Carré et Schultz, 1985).

Il peut y avoir également dissipation dans le volume du matériau à distance de la fissure.

Dans le cas du pelage d'une bande viscoélastique, de l'énergie peut être dissipée dans le bras de pelage et dans la flexion transitoire de la bande quand la fissure interfaciale avance.

Ces contributions ont été calculées (Kinloch *et al.*, 1994) et l'énergie de rupture peut être déterminée à partir de l'énergie de résistance au pelage par la relation:

$$G_A = G_A^\infty - G_{dt} - G_{db} = \frac{P}{B}(1 + \epsilon - \cos\theta) - h \int_0^\epsilon \sigma d\epsilon - G^{db} \quad (1.44)$$

où  $G_A^\infty$  est l'énergie de rupture dans le cas idéal où le module du ruban serait infini et où il n'y aurait pas de déformation en courbure irréversible dans le bras de pelage.

$G_{dt}$  est l'énergie de dissipation dans le ruban en tension:

$G_{db}$  est l'énergie de dissipation dans la courbure du ruban. C'est une fonction complexe déterminée de façon analytique par Kinloch *et al.* (1994).

## 1.4 Problématique

La fissuration des chaussées est un mode d'endommagement très courant que l'on va chercher à étudier dans ce travail. La fissure se propageant généralement dans le film de mastic (mélange de bitume et de fines minérales), nous nous intéresserons plus particulièrement à la rupture dans le bitume.

Le rôle primordial du bitume dans ce phénomène de propagation de la fissure a été souligné au paragraphe 1.1.2.2 et les spécifications visant à évaluer les performances à la rupture des bitumes ont été établies dans le programme de recherche américain Strategic Highway Research Program (SHRP).

Ces essais ne prennent cependant en compte que les propriétés de masse en négligeant les aspects de création de surface et de dissipation.

L'incidence de la physico-chimie des bitumes sur les propriétés de rupture à basse température n'a pas encore fait l'objet d'attention particulière. C'est le principal axe de recherche que nous chercherons à développer dans ce travail.

L'organisation des espèces présentes dans le bitume (voir paragraphe 1.2.3.2) conditionne son comportement rhéologique qui gouverne pour une large part son comportement à la rupture (paragraphe 1.3.2.2).

Nous avons examiné la bibliographie sur l'aspect énergétique de création de surface (paragraphe 1.3.2.1) et le rôle des inclusions dans la propagation de la fissure (paragraphe 1.3.4.4).

Nous nous proposons de déterminer la part relative de ces contributions. Pour cela nous allons chercher à modifier la physico-chimie des bitumes en jouant sur le taux d'inclusions (propriétés de volume) et sur la polarité des espèces (propriétés de surface).

Les inclusions ajoutées vont se différencier par leur taille, leur nature, et leur fraction massique, mais aussi par la façon dont elles vont interagir avec le milieu malténique.

2 types d'inclusion seront étudiés:

**Inclusions asphalténiques** naturellement présentes dans le bitume mais dont on provoque l'agrégation par un procédé de soufflage (voir paragraphe 1.2.2.4). Ces inclusions sont de taille nanométrique intimement liées à la phase malténique et en forte interaction entre elles par des liaisons à longue distance. Elles vont créer des zones de cohésion forte.

**Inclusions paraffiniques** de taille micrométrique, elles peuvent être considérées comme des macrocristaux. Elles sont en interaction forte également avec la phase malténique et sont susceptibles de former avec celle-ci une zone de démixion. Ces inclusions n'ont aucune interaction entre elles.

Concernant les propriétés de surface, nous allons limiter les zones de cohésion forte en travaillant sur des produits synthétiques modèles. La polarité des espèces présentes dans ces produits et dans le milieu environnant (sec, humide) sera à la base de cette partie de l'étude.

Pour étudier les propriétés à la rupture de ces produits, nous allons nous appuyer, sur un essai de pelage à 90° sur film de liant (bitumineux ou synthétique). Pour cela, nous allons établir une méthodologie basée sur l'hypothèse que les énergies de cohésion que l'on peut mesurer en pelage sont fortement corrélées aux modules de perte mesurés en analyse viscoélastique 1.3.4.6. Pour appréhender l'influence de la physico-chimie sur la propagation de la fissure, il est important de décorrélérer les effets directs dus à la structure elle-même et les effets indirects qui se font par l'intermédiaire d'une modification de la rhéologie.

Dans une première approche, dite à «iso-pelage», nous allons regarder le comportement des produits en les recentrant par rapport à leur transition ductile/fragile. Une estimation de l'effet des modifications physico-chimiques pourra alors être faite, en particulier en termes de fragilisation des systèmes.

Puis, nous quantifierons l'influence de ces modifications structurelles sur le comportement rhéologique des bitumes. La contribution énergétique dissipée sera alors rendue similaire d'un produit à l'autre, en nous plaçant dans des conditions telles que la réponse viscoélastique sera la même ou peu différente.

Cette approche dite à «iso-rhéologie», nous permettra d'analyser finement l'influence des modifications physico-chimiques sur le cheminement de la fissure.

Cette méthodologie repose sur le tracé et le recouvrement partiel ou total des courbes

maîtresses de rhéologie et de pelage. Elle met en avant des corrélations possibles entre la zone de transition ductile/fragile en pelage et la zone de transition entre un état viscoélastique et un état vitreux (souvent appelé transition mécanique).

# Chapitre 2

## Matériaux et techniques expérimentales

---

<b>2.1</b>	<b>Présentation des matériaux de l'étude . . . . .</b>	<b>55</b>
2.1.1	Liants bitumineux . . . . .	55
2.1.1.1	Les bitumes et les types d'inclusions utilisées . . . . .	55
	Bitumes de base B1 et B2 . . . . .	55
	Asphaltènes . . . . .	55
	Les paraffines:nature et caractérisation . . . . .	55
2.1.1.2	Elaboration des matériaux . . . . .	56
	Bitumes avec inclusions asphalténiques:B3 . . . . .	56
	Bitumes avec inclusions de paraffine B4 et B5 . . . . .	56
	Principales caractéristiques des bitumes B1 à B5 . . . . .	57
2.1.2	Liants synthétiques . . . . .	57
2.1.2.1	Les résines et fluxants utilisés . . . . .	58
	Résines . . . . .	58
	Fluxant . . . . .	58
2.1.2.2	L'élaboration des matériaux . . . . .	58
	Conditions opératoires . . . . .	58
	Caractéristiques des liants S1 et S2 . . . . .	59
<b>2.2</b>	<b>Techniques de caractérisation . . . . .</b>	<b>59</b>
2.2.1	Caractérisations physico-chimiques . . . . .	59
2.2.1.1	GPC ultra-rapide . . . . .	59
	Description du dispositif . . . . .	60
	Protocole expérimental . . . . .	60
	Exploitation . . . . .	61

2.2.1.2	Analyse Enthalpique Différentielle (AED) . . . . .	61
	Description du dispositif . . . . .	61
	Protocole expérimental . . . . .	61
	Exploitation des thermogrammes . . . . .	62
2.2.1.3	Goutte pendante . . . . .	63
	Description du dispositif . . . . .	63
	Protocole expérimental . . . . .	63
	Exploitation . . . . .	64
2.2.2	Rhéologie . . . . .	65
2.2.2.1	Description du dispositif . . . . .	65
2.2.2.2	Protocole d'essai . . . . .	65
	Traction-compression . . . . .	66
	Cisaillement annulaire . . . . .	66
	Conditions expérimentales . . . . .	67
2.2.2.3	Exploitation des données . . . . .	67
2.2.3	Pelage . . . . .	68
2.2.3.1	Description du dispositif . . . . .	68
	Pelage dans l'air . . . . .	68
	Pelage en milieu liquide . . . . .	69
2.2.3.2	Protocole d'essai . . . . .	69
	Préparation de l'échantillon . . . . .	69
	Mode opératoire de l'essai . . . . .	70
2.2.3.3	Exploitation . . . . .	70
	Modes de propagation de fissure . . . . .	71
	Le mode ductile . . . . .	71
	Le mode fragile: . . . . .	72
	La zone de transition: . . . . .	72
	Limitations de l'étude . . . . .	72

---

Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter les différents matériaux étudiés en précisant le cas échéant leur mode de préparation. Les principales techniques expérimentales utilisées dans cette thèse seront détaillées dans un second temps en présentant pour chacune d'entre elles le dispositif, le mode opératoire et les procédures d'exploitation des données.

## 2.1 Présentation des matériaux de l'étude

Les modifications chimiques des produits sélectionnés peuvent être séparées en deux groupes:

- Modification des propriétés de surface par acidification afin d'accroître sensiblement le taux de fonctions polaires. Ces dernières sont susceptibles de diminuer la tension interfaciale du bitume. Dans cette partie, nous allons travailler sur des liants synthétiques afin de limiter les interactions avec les asphaltènes.
- Modification des propriétés de volume par ajout d'inclusions de nature et de taille différentes. Nous allons travailler cette fois sur des liants bitumineux de distillation directe, en jouant sur l'état d'agrégation des asphaltènes (inclusions solides nanométriques) et sur la présence de paraffines à différents taux (inclusions cristallines microscopiques).

### 2.1.1 Liants bitumineux

#### 2.1.1.1 Les bitumes et les types d'inclusions utilisées

##### *Bitumes de base B1 et B2*

Deux bitumes de distillation directe seront utilisés comme référence. Le bitume B1 de grade (70/100) et le bitume B2 (de grade 35/50).

##### *Asphaltènes*

Les asphaltènes contenus dans les bitumes se présentent sous forme d'association de molécules plutôt que de molécules isolées.

Un des procédés de fabrication des bitumes consiste à injecter de l'air à très haute température. C'est le soufflage couramment utilisé dans l'industrie pétrolière pour obtenir des bitumes plus durs, thermiquement peu susceptibles et généralement utilisés en étanchéité de bâtiment.

Ce mode de fabrication a pour conséquence d'augmenter la concentration en asphaltène et d'accroître leur caractère associatif.

##### *Les paraffines: nature et caractérisation*

Ces paraffines sont composées essentiellement de chaînes en C75-120. Seules les chaînes supérieures à C40 (soit dans notre cas la quasi-totalité) forment des macrocristaux.

La température de fusion de ces paraffines est de 100°C. Les chaînes les plus courtes commencent cependant à fondre à 40°C.

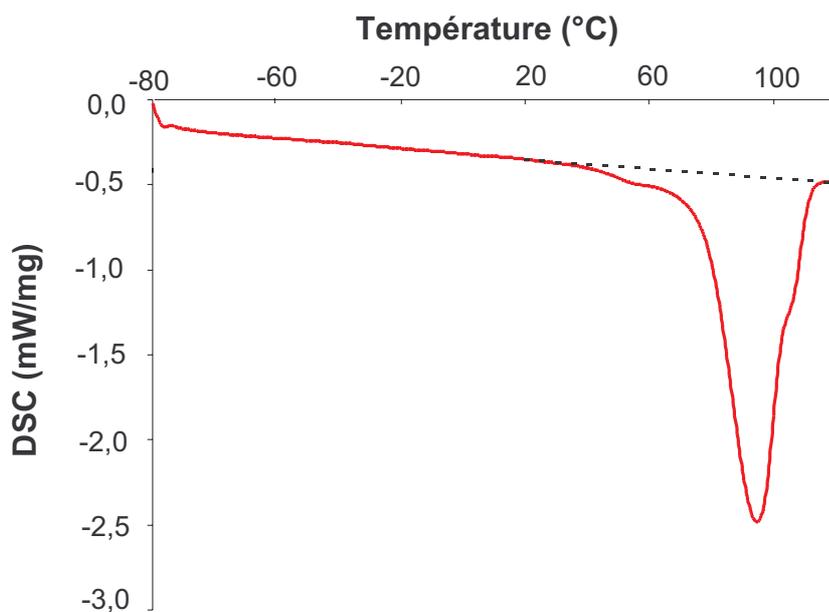


FIG. 2.1 – Thermogramme en Analyse Enthalpique Différentielle (AED) la température de fusion est comprise entre  $40^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$

### 2.1.1.2 Elaboration des matériaux

#### *Bitumes avec inclusions asphalténiques: B3*

A partir d'un bitume issu du même brut que le bitume de référence B2, nous obtenons par soufflage un bitume de pénétrabilité 25 1/10 mm ( $P_{25}$ ) et de TBA  $85^{\circ}\text{C}$  selon le procédé décrit au paragraphe 1.2.2.4.

Pour ramener ce bitume à une pénétrabilité de 40 1/10 mm, nous lui ajoutons un autre bitume beaucoup plus mou selon le mode opératoire suivant:

- Le bitume soufflé est chauffé à une température de  $160^{\circ}\text{C}$  et placé sous agitation.
- Le bitume mou chauffé à  $130^{\circ}\text{C}$  y est incorporé en une seule fois.
- L'agitation et le chauffage sont maintenus 20 minutes environ

Nous obtenons ainsi un bitume de grade proche du bitume de référence et contenant des inclusions solides formées par les asphaltènes.

#### *Bitumes avec inclusions de paraffine B4 et B5*

Ces bitumes sont issus d'un enrichissement en paraffine du bitume de distillation directe B2.

Deux taux de paraffines seront testés: 5 et 10 %

Le mélange se fait selon le mode opératoire suivant:

- Le bitume de distillation directe est chauffé sous agitation à une température de  $170^{\circ}\text{C}$ .

- La paraffine est ajoutée progressivement (en 4 fois) avec un temps d'agitation de 10 minutes entre chaque ajout.
- Lorsque la totalité de la paraffine a été ajoutée, l'agitation et le chauffage sont maintenus 1 heure afin de permettre une bonne dispersion des inclusions paraffiniques dans la phase continue.

### ***Principales caractéristiques des bitumes B1 à B5***

Les caractéristiques de base des bitumes sont reportées dans le tableau 2.1:

Bitume	$P_{25}(1/10mm)$	TBA (°C)	IP	$T_g(°C)$	FC(% mass.)	Taux d'asphaltène (% mass.)
B1	76	47,8	-0,7	-34	3,8	13,4
B2	40	52	-1,2	-35	3,7	14,1
B3	36,5	65,7	1,3	-35	3,9	19,8
B4	30	83,1	3,5	-36	xx	13,4
B5	26	93,8	4,4	-34	xx	12,7

TAB. 2.1 – *Caractéristiques usuelles des bitumes*

Dans ce tableau, nous n'avons pas reporté la fraction cristallisable concernant les 2 produits enrichis en paraffine car cette fraction se rapporte à une enthalpie de fusion des paraffines extraites des bitumes (200kJ/mole) ce qui n'est pas le cas ici.

La susceptibilité de la pénétrabilité à l'aiguille est représentée pour chacun de ces bitumes sur la figure 2.2.

### **2.1.2 Liants synthétiques**

Pour l'étude, les deux liants synthétiques doivent être ramenés à une même pénétrabilité et comparables aux bitumes utilisés en technique routière.

Les matériaux hydrocarbonés synthétiques ont été choisis pour leur comportement rhéologique proche de celui du bitume. Ce sont des produits qui s'apparentent à ceux utilisés dans le domaine routier et qui sont obtenus généralement par desphalténisation des bitumes. Cette opération leur procure une couleur claire facilement pigmentable pour des utilisations particulières.

Afin de contrôler plus strictement leurs propriétés physico-chimiques, ces produits ont été élaborés in situ par mélange d'une résine et d'un fluxant.

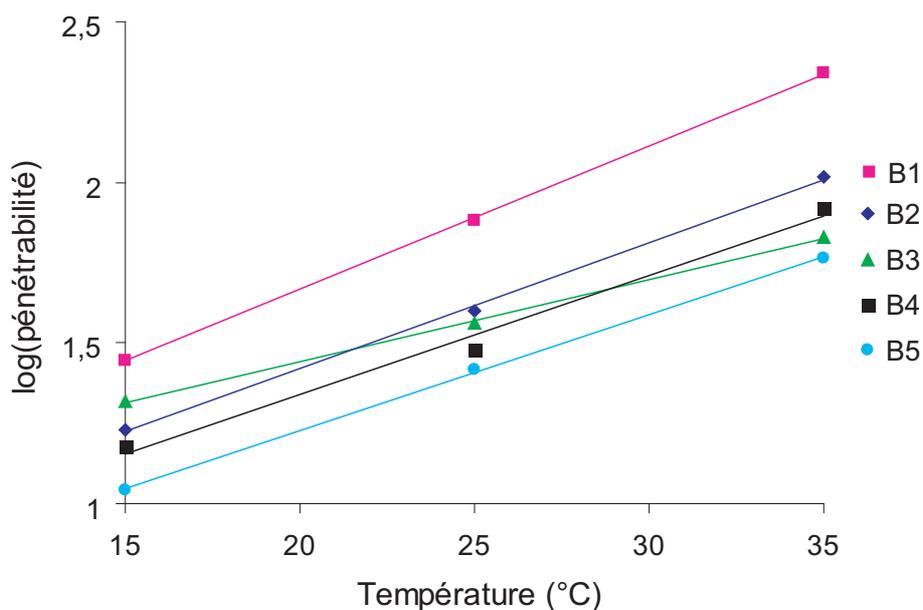


FIG. 2.2 – Susceptibilité de la pénétrabilité à l'aiguille des bitumes

### 2.1.2.1 Les résines et fluxants utilisés

#### *Résines*

Les résines hydrocarbonées ont des origines diverses et appartiennent à plusieurs familles. Il peut s'agir de dérivés du brai de houille comme le Coumarone ou l'Indène. Il existe aussi des résines naphthéniques et copolymères.

La première résine que nous utiliserons ici est une résine issue du pétrole avec des chaînes hydrocarbonées en  $C_9$ . Elle est apolaire et de faible masse molaire ( $< 1400g/mole$ ).

Elle se présente, à température ambiante, sous forme de paillettes cristallisées. La température bille anneau (TBA) est de  $140^{\circ}C$ .

La deuxième résine est de la même famille que la première mais elle est acide.

Ces deux résines sont constituées de produits d'origines paraffiniques, naphthéniques et principalement aromatiques.

#### *Fluxant*

Le fluxant est une coupe pétrolière de type maltène fortement aromatique et pratiquement sans fraction cristallisable.

### 2.1.2.2 L'élaboration des matériaux

#### *Conditions opératoires*

Le mélange des constituants, identique d'une résine à l'autre, doit suivre un mode opératoire strict. Les caractéristiques du mélange final peuvent être largement affectées par une durée

prolongée de l'opération ou une surchauffe même momentanée.

La température de mélange est de  $170^{\circ}\text{C}$  (température à laquelle la viscosité de la résine est d'environ 10 Pa.s ce qui permettra une bonne homogénéisation).

La résine est progressivement incorporée au fluxant sous forte agitation. Entre chaque ajout, une période d'agitation de 10 minutes est observée. Lorsque la totalité de la résine a été versée, l'agitation est maintenue pendant 30 minutes. Le temps de chauffe total est d'environ 1 heure.

### *Caractéristiques des liants S1 et S2*

Afin de contrôler la quantité respective de fluxant et de résine à mélanger une courbe de dilution a été effectuée. Le critère sur lequel nous nous sommes basés pour formuler les produits est la pénétrabilité à l'aiguille (autour de 40).

Le tableau 2.2 donne les caractéristiques d'usage des produits étudiés.

Produits	S1	S2
Type de résine utilisée	Résine neutre	Résine acide
Pénétrabilité $P_{25}$ (1/10 mm)	29,4	46
TBA ( $^{\circ}\text{C}$ )	51,2	47,8
IP	-1,97	-1,94
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-16,6	-18
FC (%massique)	0,9	1,3

TAB. 2.2 – *Caractéristiques usuelles des résines*

Nous pouvons exprimer la susceptibilité thermique de ces liants à travers l'indice IP mais aussi à travers la courbe du log de la pénétrabilité à l'aiguille en fonction de la température comme cela est illustré sur la figure 2.3

## **2.2 Techniques de caractérisation**

### **2.2.1 Caractérisations physico-chimiques**

#### **2.2.1.1 GPC ultra-rapide**

Cette technique permet la séparation des molécules en fonction de leur taille et de leur forme. On utilise pour cela une colonne de gel de silice greffée par du divinylbenzène.

Les grosses molécules (dont le diamètre est supérieur à celui des pores) sont exclues et sont donc éluées les premières au niveau du volume d'exclusion. Les petites molécules sont éluées plus tardivement car elles pénètrent dans les pores du gel et leur migration est freinée.

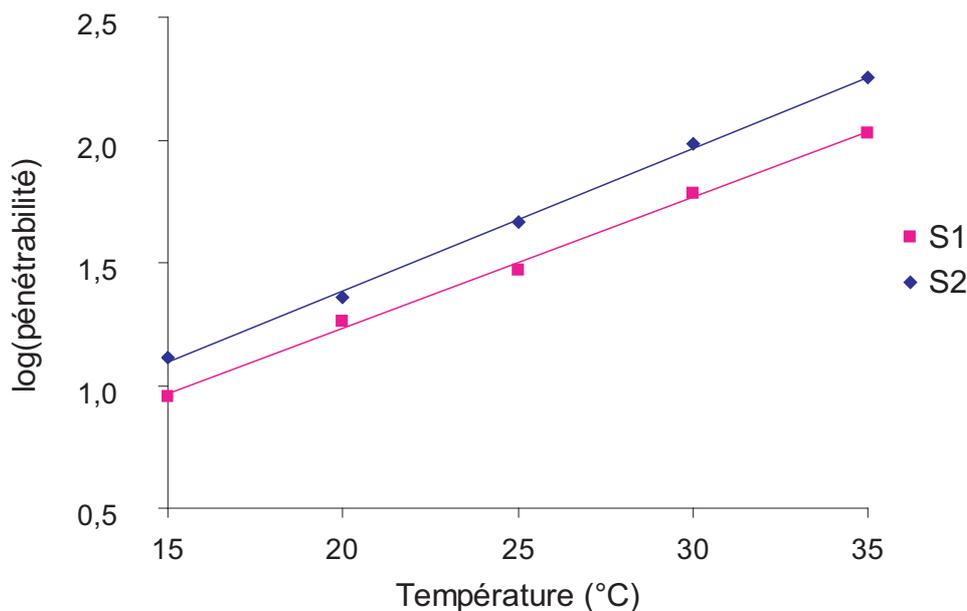


FIG. 2.3 – Susceptibilité de la pénétrabilité à l'aiguille pour les liants synthétiques S1 et S2

Les solutés sont donc élués dans l'ordre inverse des tailles moléculaires. Il existe une relation linéaire entre le volume mort et le logarithme de la masse moléculaire qui est donnée par une droite de calibration spécifique de la colonne utilisée (annexe E.1).

### **Description du dispositif**

Dans les conditions habituelles d'examen par GPC, deux colonnes sont utilisées avec des porosités de  $10^3$  et  $10^4 \text{ \AA}$  en général.

L'information obtenue sur les bitumes n'est pas rigoureusement équivalente à celle obtenue sur les asphaltènes puisque, pour isoler ces derniers, il a fallu détruire l'équilibre colloïdal du système.

Pour limiter la dissociation des agrégats d'asphaltènes, des conditions de GPC «ultra rapide» ont été établies afin de diminuer le temps d'éluion (Brulé et Migliori, 1983). Elles diffèrent des conditions habituelles par la suppression d'une colonne, l'utilisation d'une porosité plus fine, un débit plus élevé et une concentration plus forte.

La colonne utilisée est une colonne de  $\mu$ -Styragel de  $500 \text{ \AA}$  dont la masse exclue en polystyrène est de l'ordre de  $20000 \text{ g/mole}$ .

### **Protocole expérimental**

La concentration est de 3% de bitume dans un solvant, le tétrahydrofurane (THF). Le débit d'injection est de  $2,5 \text{ ml/mn}$ .

Le volume injecté est de  $10 \mu\text{l}$

Les entités sortant de la colonne sont détectées par UV ou par réfractométrie.

La longueur d'onde de détection en UV est de  $340 \text{ nm}$ .

### ***Exploitation***

Dans les 2 modes de détection, la réponse est enregistrée en fonction du temps d'élution. La droite de calibration de la colonne utilisée permet d'établir la correspondance entre ces temps d'élution et les masses molaires.

Des travaux d'étalonnage spécifiques des produits bitumineux (Brulé, 1981) permettent d'attribuer respectivement des masses de l'ordre de 10000 g/mole pour les micelles d'asphaltènes et de 100000 g/mole pour les agglomérats.

Dans les conditions fixées précédemment, la technique de GPC «ultra-rapide» limite cependant la dissociation des agrégats et permet d'apprécier la faculté d'association des micelles d'asphaltènes au sein du système colloïdal des bitumes.

La représentation d'un indice d'interaction est obtenue sur le bitume, par la hauteur du signal au volume d'exclusion (Brulé et Migliori, 1983). Cet indice varie avec les paramètres opératoires et les comparaisons ne peuvent être que relatives.

#### **2.2.1.2 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)**

Dans des travaux antérieurs, l'analyse enthalpique différentielle a été utilisée pour la caractérisation du comportement thermique des bitumes routiers. En une seule expérience, deux paramètres importants peuvent être évalués.

- La transition vitreuse de la matrice à laquelle participent les aromatiques et une partie des saturés.
- Le taux des fractions cristallisées dues aux saturés.

Le principe est de mesurer en fonction du temps et de la température la différence de flux thermique échangé entre un échantillon et une référence soumis à une même loi de variation de température. La référence étant thermodynamiquement stable dans le domaine d'étude, toute transformation thermodynamique de l'échantillon est détectée par les variations d'échanges thermiques qu'elle induit.

#### ***Description du dispositif***

L'analyseur enthalpique différentielle comprend un four (voir figure 2.4) piloté en chauffage ou en refroidissement, balayé par un gaz (généralement l'azote) où sont positionnés les échantillons et un système informatique de pilotage d'acquisition et de traitement des données.

#### ***Protocole expérimental***

Le bitume est préalablement chauffé à une température permettant de l'homogénéiser facilement à l'aide d'une spatule, puis déposé dans un creuset (30 mg). Ce dernier est placé dans une étuve à 75 °C permettant une bonne répartition du bitume. Après retour à température ambiante dans un dessiccateur, le creuset est serti à l'aide d'une presse puis laissé au repos pendant 24 h.

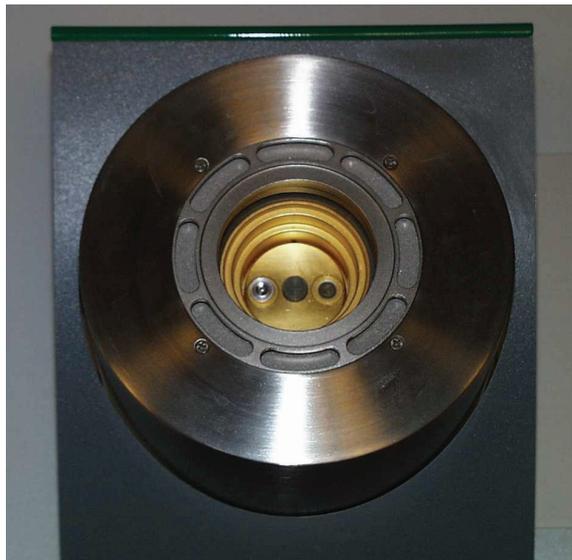


FIG. 2.4 – Vue de l'intérieur d'un four contenant un creuset vide de référence (à gauche)

L'échantillon est introduit dans le four sous courant d'azote.

L'analyse est effectuée suivant un programme thermique composé de quatre étapes :

- un palier isotherme de 5 minutes à  $+25^{\circ}\text{C}$
- un refroidissement linéaire de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- un refroidissement linéaire de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $-100^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- un palier isotherme de 5 minutes à  $-100^{\circ}\text{C}$  pour retrouver l'équilibre thermique
- un chauffage linéaire de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $+120^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

### ***Exploitation des thermogrammes***

Le thermogramme d'un bitume présente en général une transition vitreuse suivie d'un massif endothermique correspondant à la dissolution des matières cristallisables (voir figure 2.5).

- entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-30^{\circ}\text{C}$ : variation quasi linéaire du flux différentiel de chaleur n'indiquant aucun accident thermique.
- entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ : zone de la transition vitreuse qui sera prise ici comme la température atteinte au point d'inflexion de cette transition.
- entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ : plusieurs accidents endothermiques marquent un domaine de fusion étalée de certaines espèces contenues dans l'échantillon.

Les fractions cristallisées sont caractérisées par intégration du signal endothermique observé au-dessus de la transition vitreuse. L'enthalpie moyenne de fusion des fractions cristallines a été prise égale à  $200 \text{ Jg}^{-1}$  (Claudy *et al.*, 1990, 1991).

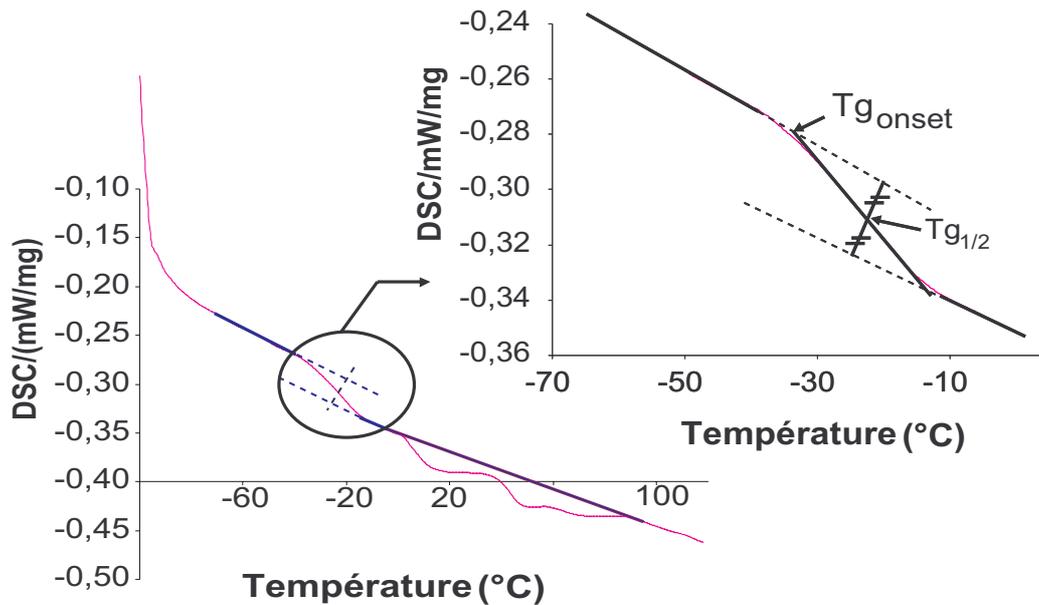


FIG. 2.5 – Thermogramme d'un bitume en Analyse Enthalpique Différentielle. Détermination de la transition vitreuse et du taux de fractions cristallisables

Il faut préciser que l'on ne mesure pas ici la totalité des paraffines contenues dans le bitume comme le font d'autres méthodes normalisées de séparation chimique mais seulement celles qui cristallisent ou se dissolvent dans la gamme de température d'usage des liants routiers (Lesueur *et al.*, 2000).

### 2.2.1.3 Goutte pendante

La méthode de la goutte pendante est sans doute la seule méthode réellement appropriée pour faire des mesures de tension interfaciale de liquides très visqueux tel que les bitumes sans avoir à les diluer dans un solvant (Verlhac *et al.*, 2001).

#### *Description du dispositif*

Le DTA 300 est un tensiomètre à goutte développé par IT concept permettant de faire des mesures à haute température. Il est composé principalement d'une cellule de mesure en verre, d'une seringue, d'un système optique, d'une caméra vidéo CCD et d'un système informatique permettant l'acquisition et le traitement des données.

La seringue, placée dans une enceinte, à haute température est munie d'une aiguille droite en acier. La température est contrôlée avec une sonde thermocouple et un régulateur électronique.

#### *Protocole expérimental*

La cellule de mesure est remplie d'eau et placée dans une enceinte chauffante à 90°C.

La seringue en verre (préalablement chauffée) est alors remplie par le liant préchauffé à une température permettant une bonne fluidité afin de permettre la formation de la goutte de façon aisée. La seringue est ensuite placée dans une enceinte à une température maintenue à 135°C

L'extrémité de l'aiguille est immédiatement placée dans l'eau à 90°C et la formation de la goutte se fait à vitesse contrôlée à l'aide d'un moteur. Le volume de la goutte est fixée à 40  $\mu\text{l}$ .

Il est important que la goutte soit la plus régulière et la plus symétrique possible. Les vibrations, dues aux échanges thermiques en particulier, la verticalité de l'aiguille et surtout les impuretés sont les principaux facteurs qui peuvent perturber cette régularité et rendre la mesure incertaine.

Un autre facteur limitant est le fait que la cellule de mesure soit ouverte. Si la seringue est thermorégulée l'aiguille ne l'est pas. La température à l'interface n'est pas toujours contrôlée de façon stricte et l'évaporation de l'eau oblige une certaine rapidité d'exécution.

Le temps de stabilisation est fixé à 300 secondes.

### ***Exploitation***

L'image de la goutte de liant est filmée et numérisée par un dispositif d'acquisition (fig. 2.6). Le contour est modélisé par résolution de l'équation de Laplace (Verlhac *et al.*, 2001).

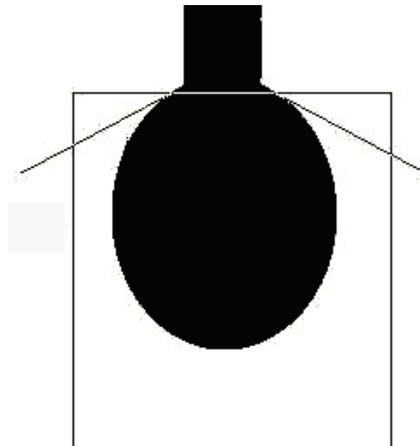


FIG. 2.6 – *mesure de la tension interfaciale par la méthode de la goutte*

La précision de la mesure dépend de la connaissance précise de la masse volumique.

La répétabilité de la mesure de la tension interfaciale est affectée par les facteurs perturbateurs listés ci-dessus et par la forte viscosité de la goutte limitant la diffusion des espèces à l'interface.

Dans ce travail, nous avons surtout cherché à obtenir des valeurs de tension de surface des bitumes et résines pour des conditions opératoires répétitives aussi proches que possible.

## 2.2.2 Rhéologie

Les essais sous sollicitation sinusoïdale (souvent qualifiés d'essais dynamiques) permettent de décrire la réponse d'un matériau viscoélastique par détermination du module complexe, caractéristique mécanique qui se prête bien à la modélisation des phénomènes viscoélastiques et à leur interprétation.

### 2.2.2.1 Description du dispositif

Le viscoanalyseur «METRAVIB» génère des signaux sinusoïdaux et mesure la raideur complexe d'un matériau viscoélastique. La chaîne de mesure est composée d'un excitateur sinusoïdal, d'un capteur de force accélérimétrique, placé entre le porte-échantillon et le socle de la mécanique et d'un capteur de déplacement. Le porte-échantillon est placé dans une enceinte thermorégulée à l'air ou à l'azote (voir figure 2.7).



FIG. 2.7 – *Viscoanalyseur METRAVIB*

Le tout est piloté par un ordinateur qui gère les paramètres de mesures (fréquence, déplacement, force et température), saisit les données et calcule les modules complexes.

### 2.2.2.2 Protocole d'essai

Pour étudier la rhéologie d'un matériau comme le bitume dont la consistance varie très rapidement avec la température, il est nécessaire d'avoir plusieurs géométries d'éprouvette afin de rester dans les domaines de raideurs compatibles avec les limites de mesure de l'appareillage.

- à basse température (typiquement de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}$ ) les mesures se font en traction compression sur un barreau de 20 mm de hauteur et 10 mm de diamètre environ.
- à plus haute température (au-dessus de  $20^{\circ}\text{C}$ ) la géométrie utilisée est un cisaillement annulaire.

#### *Traction-compression*

Un moule cylindrique de hauteur  $h = 16$  mm et de diamètre  $D = 8$  mm permet de fabriquer les échantillons qui seront sollicités en traction-compression.

Les liants préalablement chauffés à une température telle qu'ils puissent être fluides, sont coulés dans ces moules. Le refroidissement se fait à température ambiante puis les échantillons sont placés à basse température pendant 24 h.

Pour la mesure, l'échantillon est placé par ses 2 faces entre les surfaces planes du porte-échantillon en veillant à un centrage soigné (voir figure 2.8).

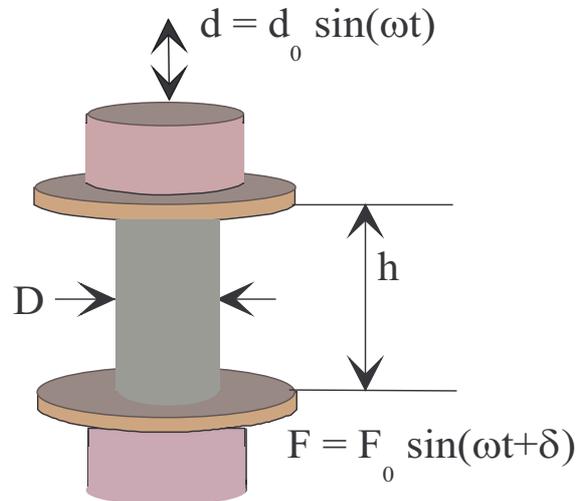


FIG. 2.8 – *Dispositif expérimental en traction-compression*

La mise en température pour l'essai se fait en descendant d'un degré par minute avec une stabilisation avant l'essai de 5 mn. Le refroidissement se fait à l'azote liquide.

### *Cisaillement annulaire*

Le bitume est coulé dans le bécquer qui sera utilisé dans l'heure qui suit.

Après la mise en place de l'échantillon, sans enfonce le piston, on chauffe jusqu'à la température de fusion du bitume. On enfonce alors le piston de 5 mm dans le bitume et on laisse revenir à température ambiante. Après quelques minutes de stabilisation, on procède à la mise en température à une vitesse de un degré par minute mais en utilisant de l'air. Une description de cette géométrie est illustrée sur la figure 2.9.

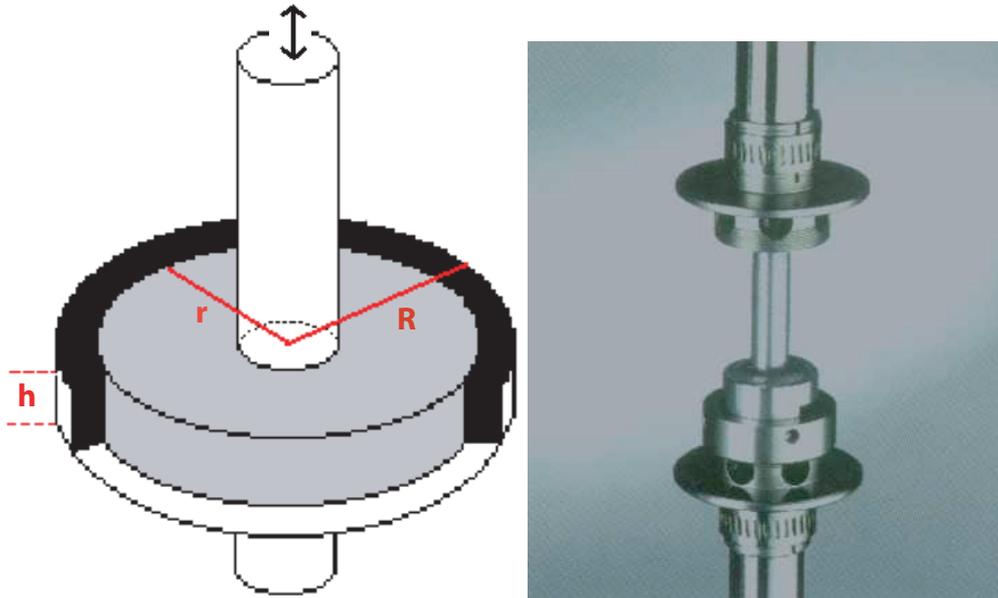


FIG. 2.9 – *Dispositif expérimental en cisaillement annulaire*

### *Conditions expérimentales*

L'éprouvette à tester est soumise à des sollicitations sinusoïdales de fréquences  $f$  variées comprises entre 0,24 Hz et 250 Hz. Les mesures sont effectuées dans le domaine des petites déformations pour que la réponse du matériau soit viscoélastique linéaire. La réponse à une sollicitation sinusoïdale est alors aussi sinusoïdale (Mandel, 1955).

La température de l'essai est comprise entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $70^{\circ}\text{C}$  par pas de  $5^{\circ}\text{C}$ .

D'une géométrie à l'autre, nous avons travaillé à déformation constante plutôt qu'à taux de cisaillement constant. C'est une simplification de manipulation qui n'a pas de conséquence directe dans la mesure où la géométrie de l'échantillon dans le domaine de température choisi permet de rester dans le régime linéaire.

### 2.2.2.3 Exploitation des données

A partir des déterminations de la raideur  $K$  et de l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation, nous calculons le module complexe.

$$E = K\gamma \quad (2.1)$$

Les géométries d'essai imposent des coefficients de forme spécifiques qui entrent dans le calcul final des modules complexes.

$$\gamma = \frac{h}{\pi D^2/4} \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{R}{r}\right)}{2\pi h} \quad (2.3)$$

respectivement en traction-compression et en cisaillement annulaire.

### 2.2.3 Pelage

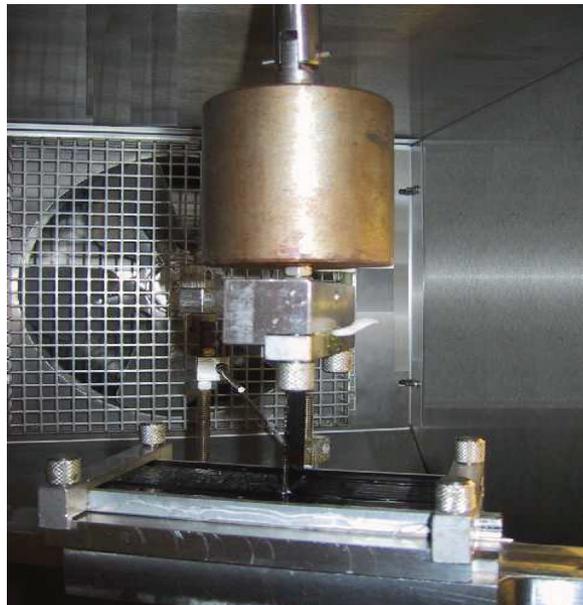


FIG. 2.10 – Photo de l'essai de pelage

Cet essai a été développé pour simuler la propagation d'une fissure à vitesse constante et mesurer ainsi la force de cohésion permettant d'engendrer cette vitesse.

### 2.2.3.1 Description du dispositif

L'essai consiste à tirer sur un ruban imprégné de bitume. Deux configurations d'essai ont été utilisées:

- Pelage à l'air libre
- Pelage en présence d'un liquide

#### *Pelage dans l'air*

C'est la configuration de base de l'essai de pelage.

L'appareillage décrit sur la figure 2.10 comprend une presse de traction de type Zwick, un porte-échantillon avec un système de galet permettant un mouvement libre de la plate-forme supérieure et un capteur de force.

Le pilotage de l'essai se fait avec un ordinateur permettant la régulation de la vitesse de la traverse et l'acquisition des forces de résistance au pelage.

La régulation de la température de l'enceinte est intégrée à la machine de traction et indépendante de l'informatique. Elle est de plus contrôlée au voisinage de l'échantillon par une sonde reliée à une table traçante. Le refroidissement se fait à l'azote.

Le moule dans lequel se trouve le film de liant a les dimensions suivantes:

- largeur  $l = 4,4$  mm
- Longueur  $L = 11,4$  mm
- épaisseur  $h = 1,2$  mm

Le ruban utilisé est un mélange de coton et de lin dont la largeur est:  $b = 2,5$  mm.

#### *Pelage en milieu liquide*

Pour réaliser le pelage dans un environnement liquide, un collier rectangulaire de même largeur et longueur que le moule et de 1 mm de hauteur est fixé sur le moule.

### 2.2.3.2 Protocole d'essai

#### *Préparation de l'échantillon*

Le liant préalablement chauffé est versé dans les moules. La quantité exacte de bitume à verser pour que le film affleure les bords du moule doit être calculée à l'avance.

En prenant une masse volumique de  $1,1 \text{ g/cm}^3$  pour le bitume, on versera ainsi, compte tenu des dimensions du moule, 6,2 g de liant.

Le moule est alors placé sur une plaque chauffante à une  $T_1$  température permettant une bonne fluidité du liant (viscosité de 10 Pa.s environ) et on laisse le temps au film de s'étaler. L'horizontalité de la plaque chauffante est très importante de façon à assurer une épaisseur uniforme du film de bitume. Toute les bulles d'air seront éliminées à l'aide d'une aiguille. Le

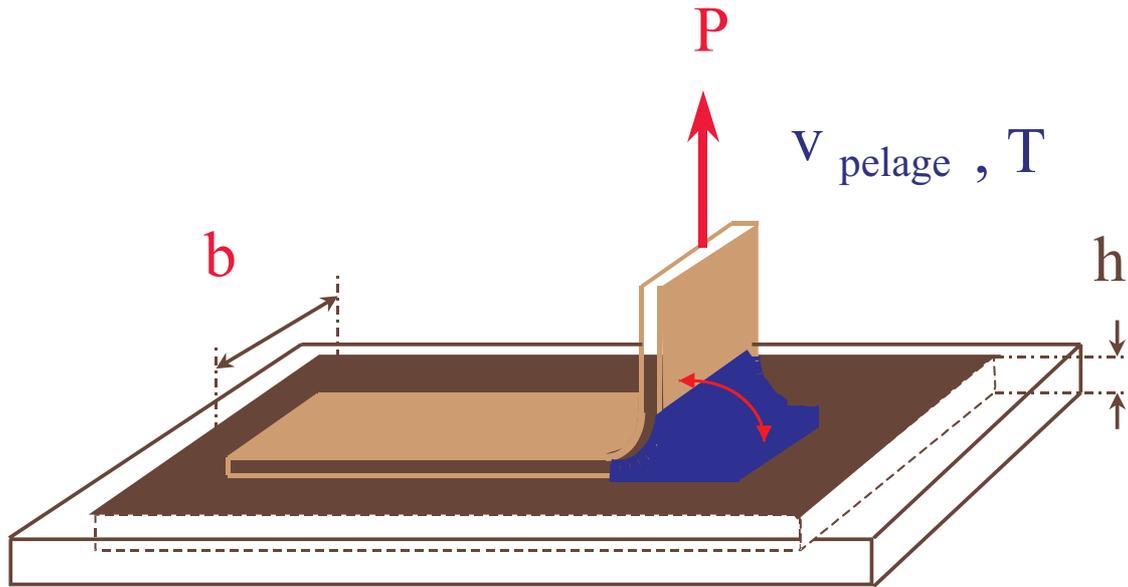


FIG. 2.11 – représentation schématique de l'essai de pelage

temps d'exécution de ces opérations ne doit pas être supérieur à 10 minutes pour limiter un durcissement du film mince de liant.

Après refroidissement, un ruban de 2,5 cm de large découpé dans un tissu de coton est déposé à la surface du film. La longueur de ce ruban est de 20 cm ce qui permet de le maintenir tendu sous le moule (à l'aide de ruban adhésif). Le ruban doit être légèrement tendu à la surface du moule.

Les échantillons sont placés dans une étuve à une température  $T_2 = T_1 - 40^\circ\text{C}$  environ pendant une heure. Le ruban doit être totalement imprégné et le film doit rester homogène. Les échantillons refroidissent à l'intérieur de l'enceinte jusqu'à température ambiante.

La préparation de l'échantillon est longue et délicate car elle doit permettre d'obtenir un film plan, homogène, sans bulle, affleurant les parois métalliques du moule, avec un ruban imprégné à sa surface de façon régulière et homogène.

### **Mode opératoire de l'essai**

Une extrémité du ruban est décollée lentement sur environ 1 cm en prenant soin de ne pas provoquer de rupture adhésive.

L'échantillon est fixé sur le porte-échantillon relié à la traverse de la machine de traction. L'extrémité libre du ruban est fixée dans une mâchoire reliée au capteur de force.

L'échantillon est libre de son mouvement horizontal de façon à assurer la verticalité du ruban pendant les essais.

La durée de stabilisation de la température dans l'enceinte est de 20 minutes environ. La vitesse de la traverse est fixée avant chaque mesure et ne peut être modifiée en cours de mesure.

Les plages de températures explorées vont de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}$ . Les vitesses sont comprises entre 0,001 mm/mn et 10 mm/mn.

Selon les conditions de sollicitation, la durée de l'essai peut varier de quelques secondes à quelques heures.

### 2.2.3.3 Exploitation

La force de résistance au pelage n'est pas une caractéristique intrinsèque au matériau car elle dépend des paramètres géométriques du dispositif de pelage. Williams (1993) a établi une relation donnant la contrainte en fonction de la force de résistance au pelage ( $F$ ), de la largeur du front de pelage  $b$  et de l'angle macroscopique de pelage (2.4):

$$\gamma = \frac{F}{b}(1 - \cos(\theta)) \quad (2.4)$$

Nous avons pu nous assurer, par des clichés photographiques, de la quasi verticalité du ruban tout au long de l'essai quelles que soient les conditions de vitesse et température. Nous allons donc considérer un angle de pelage de  $90^{\circ}$  dans la relation précédente (2.4).

La largeur du front de pelage  $b$  varie peu ( $< 5\%$ ) en fonction des conditions opératoires et nous allons faire l'approximation qu'elle est constante. Ainsi, les courbes de pelage que l'on représente dans ce travail ne tiennent compte que de la force de pelage.

### *Modes de propagation de fissure*

3 modes de réponse du matériau peuvent être observés.

#### *Le mode ductile*

Il se produit pour les faibles vitesses ou les températures élevées. Lorsque la traverse se déplace, le ruban se tend et la fissure s'initie et se propage en même temps (il est impossible de décorrélérer la zone d'amorçage de la zone de propagation de la fissure). La force de résistance au pelage augmente jusqu'à arriver à un plateau (figure 2.12). Parfois, on peut passer par un maximum avant d'atteindre ce plateau. En ce cas, l'essai s'arrête lorsque l'on a atteint le plateau et la force de cohésion est mesurée lors de la propagation stable de la fissure avec une précision de  $\pm 2N$ . La répétabilité de l'ensemble de ces points se fait en général sur deux points répétables.

#### *Le mode fragile:*

A des vitesses beaucoup plus élevées ou des températures plus basses, l'essai démarre de la même façon que précédemment. Ensuite, la force de résistance augmente linéairement avec le temps ou la longueur d'avancée de la traverse puis chute brutalement (figure 2.13). La fissure se propage de façon instable dans le domaine élastique. La direction de propagation de la fissure a changé, la rupture est quasiment adhésive car elle se produit au voisinage du ruban plutôt qu'au sein du film. Dans cette situation, il est impossible d'isoler l'initiation de la propagation.

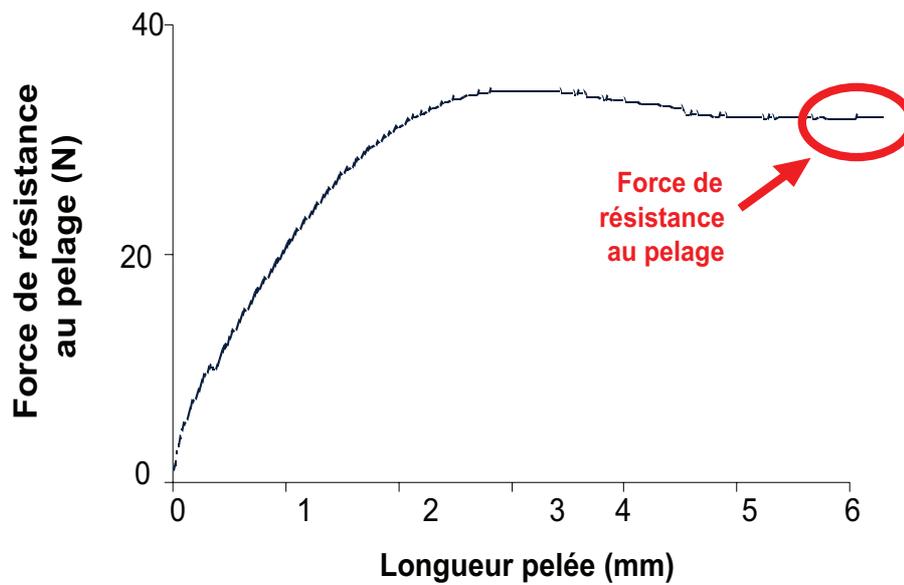


FIG. 2.12 – Mode de rupture en pelage ductile

La mesure dans le domaine fragile est peu répétable, à cause de la présence au sein du film de micro-défauts initiateurs de rupture.

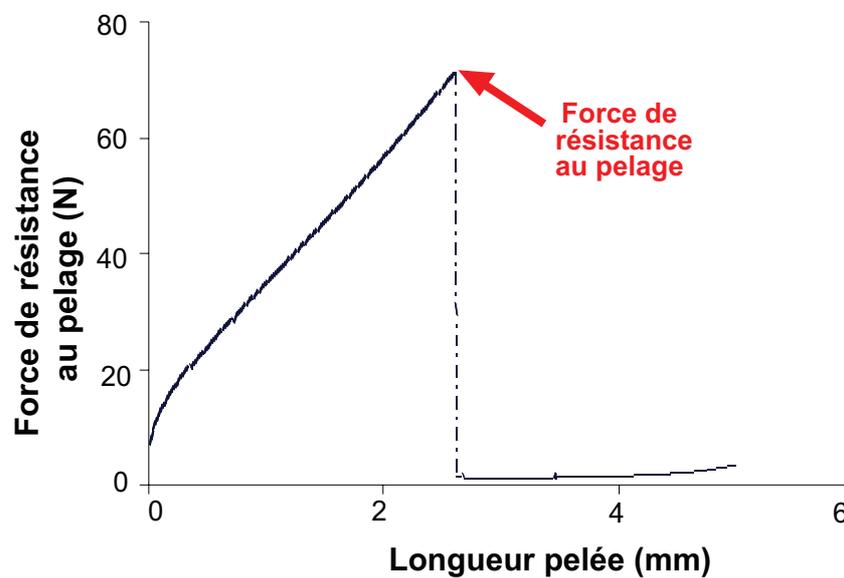


FIG. 2.13 – Mode de rupture en pelage fragile

*La zone de transition:*

Le comportement observé est intermédiaire entre les 2 cas précédents. La force augmente, la fissure progresse de façon stable dans un premier temps, puis se propage brutalement en changeant de direction. Là encore, la force chute, soit instantanément (figure 2.14), soit progressivement (figure 2.15), mais cette transition se produit hors du domaine élastique. La rupture reste ductile. La force de cohésion que l'on retiendra sera celle obtenue avant la chute de force.

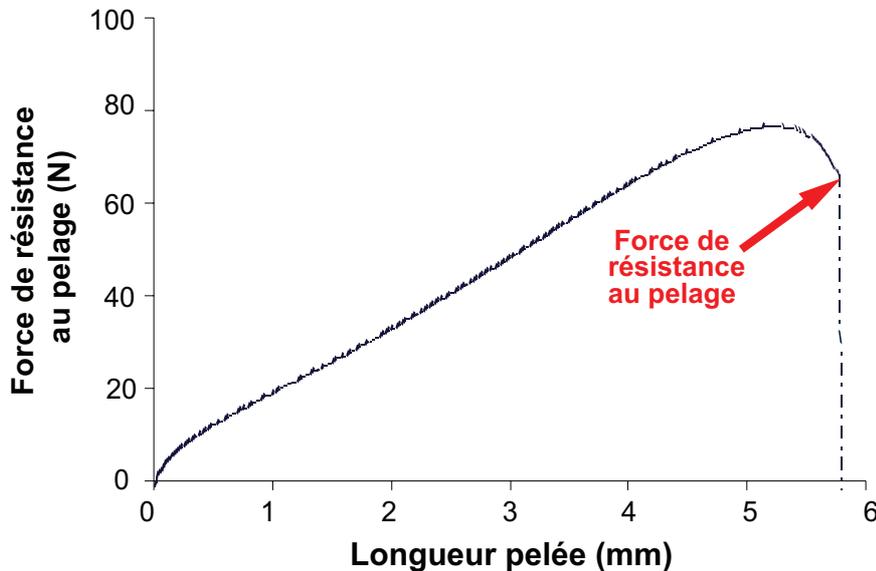


FIG. 2.14 – Mode de rupture en pelage ductile instable.

### *Limitations de l'étude*

Nous avons vu les différents modes de propagation. Pour chaque couple vitesse-température, on considère les valeurs au plateau ou les valeurs précédant juste les propagations instables.

Dans notre étude nous nous focaliserons uniquement sur la propagation de la fissure. Les points expérimentaux correspondant à la rupture fragile seront utilisés pour délimiter strictement la zone ductile mais nous ne leur attacherons pas plus d'importance car leurs valeurs sont peu reproductibles. Elles correspondent à des essais à vitesse élevée pour lesquels la température réelle en fond de fissure ne peut être contrôlée (à cause des échauffements).

Dans le domaine de transition l'incertitude est de  $\pm 3N$ .

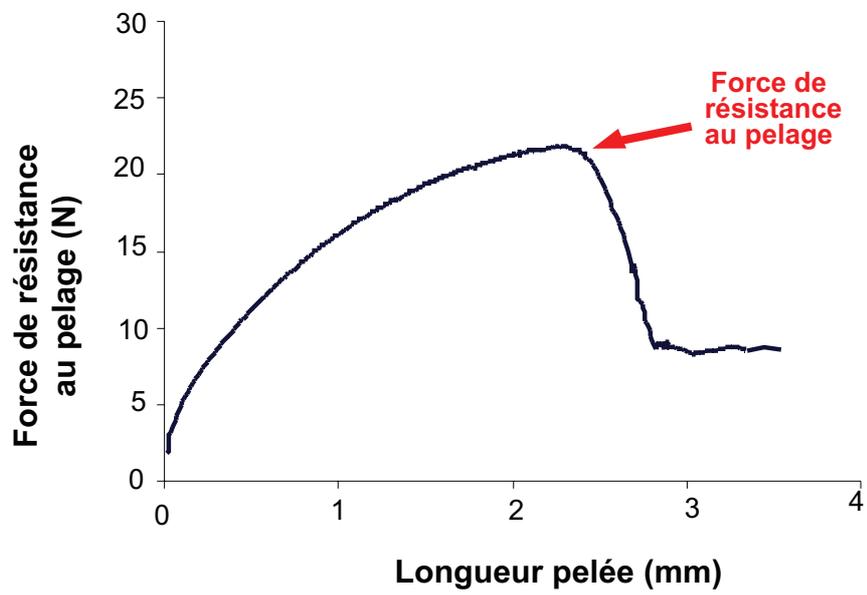


FIG. 2.15 – Mode de rupture en pelage ductile instable.

# Chapitre 3

## Etude de bitumes conventionnels

---

<b>3.1 Pelage</b>	<b>76</b>
3.1.1 Données expérimentales	76
3.1.2 Construction des courbes maîtresses de pelage	76
3.1.2.1 Courbe maîtresse à une température de référence représentative	76
Bitume B1	76
Bitume B2	78
3.1.2.2 Courbes maîtresses à une vitesse de référence représentative	80
Bitume B1	80
Bitume B2	80
3.1.2.3 Détermination des zones de transition	82
3.1.2.4 Loi de variation des facteurs de translation	84
3.1.2.5 Comparaison en pelage des bitumes B1 et B2 à la température de référence de $15^{\circ}C$	85
<b>3.2 Analyse viscoélastique</b>	<b>87</b>
3.2.1 Représentations du module complexe	87
3.2.1.1 Espace de Black	87
3.2.1.2 Diagramme Cole Cole	89
3.2.2 Courbes maîtresses du module de perte	89
3.2.2.1 Construction de la courbe maîtresse	89
3.2.2.2 Détermination des domaines d'iso-consistance	90
3.2.2.3 Comparaison des bitumes B1 et B2	93
<b>3.3 Discussion</b>	<b>95</b>
3.3.1 Equivalence Temps-Température	95
3.3.2 Courbes maîtresses pelage/rhéologie	96
<b>3.4 Conclusion</b>	<b>97</b>

---

Dans cette partie, nous nous consacrons à l'influence des propriétés volumiques des bitumes sur leur comportement à la rupture en pelage.

Les deux bitumes utilisés ici (B1 et B2) sont de même brut d'origine et on peut les considérer comme chimiquement similaires. Ils ne diffèrent que par leur grade (défini par la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C). L'obtention du grade le plus dur se fait par une distillation à plus haute température.

Ces deux bitumes vont nous aider à construire la méthode d'étude permettant de décorrélérer les effets de rhéologie des effets de structure sur les performances à la rupture.

En particulier, les zones de transition et les différents modes de propagation sont clairement délimités en pelage. Les zones d'iso-consistance sont également identifiées en analyse viscoélastique.

## 3.1 Pelage

### 3.1.1 Données expérimentales

Nous avons comparé le comportement de ces 2 bitumes à la rupture au pelage à 90° comme décrit dans le chapitre précédent. Les domaines de température et de vitesse explorés ne seront pas exactement les mêmes selon les bitumes si l'on veut décrire la rupture ductile dans son intégralité, tout en restant dans des conditions opératoires acceptables. Pour les 2 bitumes qui nous intéressent, les domaines de sollicitation thermomécanique sont précisés dans le tableau 3.1

Bitume	$V_{min}(mm/mn)$	$V_{max}(mm/mn)$	$T_{min}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$
B1	0,01	50	-20	20
B2	0,01	50	-10	25

TAB. 3.1 – Domaines de sollicitation en pelage des bitumes B1 et B2

### 3.1.2 Construction des courbes maîtresses de pelage

#### 3.1.2.1 Courbe maîtresse à une température de référence représentative

##### *Bitume B1*

Pour chaque couple de vitesse et température, nous pouvons déterminer une force de résistance au pelage. Par exemple, sur la figure 3.1 pour le bitume B1, nous représentons le log de la force de pelage (par rapport à la force de référence de 1N) en fonction du log de la vitesse de pelage

(par rapport à la vitesse de référence de 1mm/min) pour les différentes températures (en °C) reportées dans la légende.

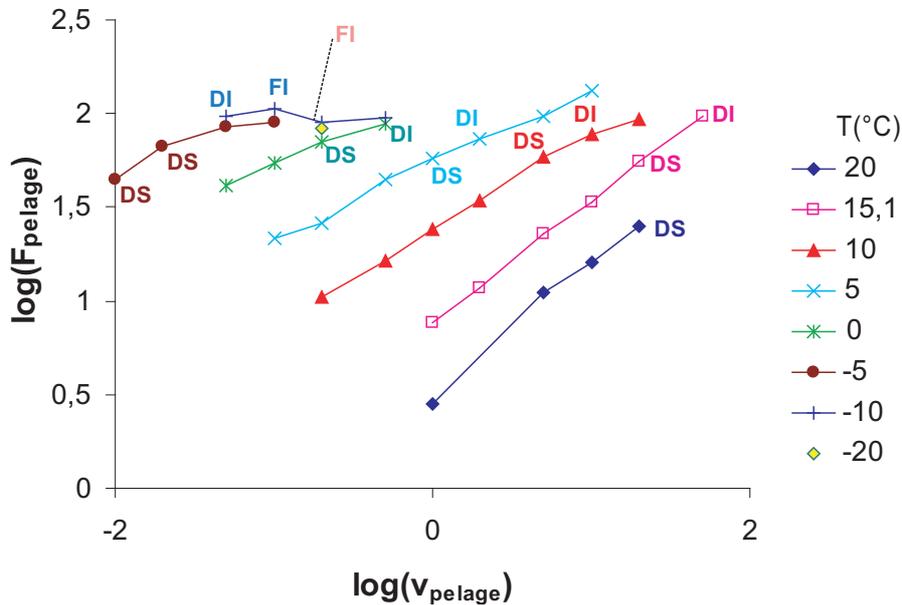


FIG. 3.1 – Isothermes de résistance au pelage du bitume B1

Nous repérons sur cette figure les points qui délimitent pour chaque isotherme les modes ductile stable (DS), ductile instable (DI) et fragile instable (FI).

La variation linéaire apparente de ces isothermes se perd pour les vitesses les plus grandes et les températures les plus basses. Nous représentons sur la figure 3.2 les droites de régression qui permettent de délimiter les parties rectilignes des isothermes sur lesquelles nous nous appuyons pour construire la courbe maîtresse.

La pente de ces droites de régression est légèrement différente d'une isotherme à l'autre. Cette observation est en contradiction avec le principe de construction d'une courbe maîtresse tel qu'il a été présenté au chapitre 2. Pour cette étude nous admettons cependant que ces pentes sont suffisamment proches pour permettre la construction de la courbe maîtresse (comme nous pouvons le voir pour le bitume B1 sur la figure 3.3. Dans ce cas, nous choisissons la température de référence de 10°C.

Sur la figure 3.3, nous différencions chaque isotherme et nous repérons à nouveau les points limites entre les comportements fragiles et ductiles et entre les modes stables et instables.

Les zones de transition entre ces différents modes de propagation sont diffuses. Il est parfois difficile de les matérialiser par une seule ligne. La précision de la détermination dépend aussi du nombre de points expérimentaux obtenus autour de cette limite.

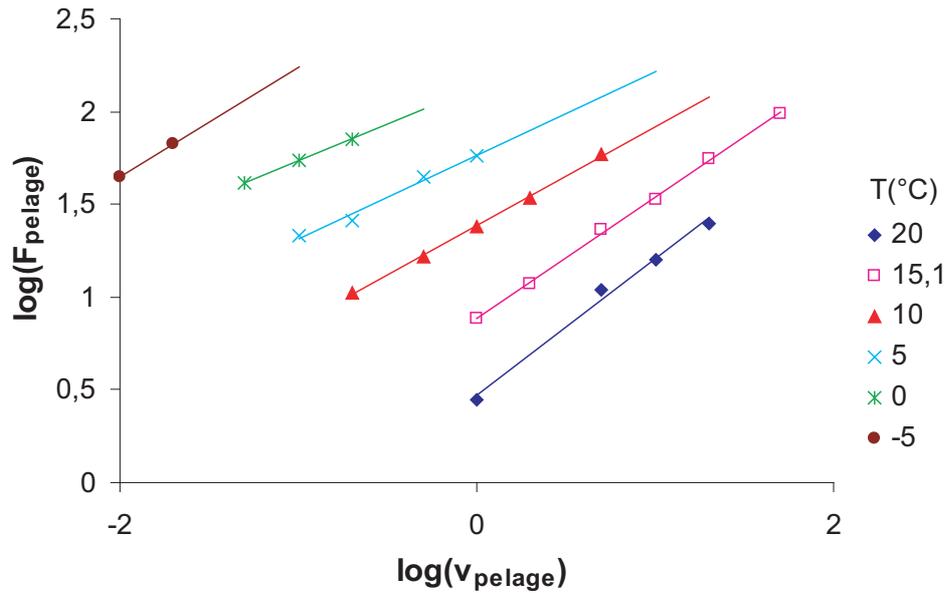
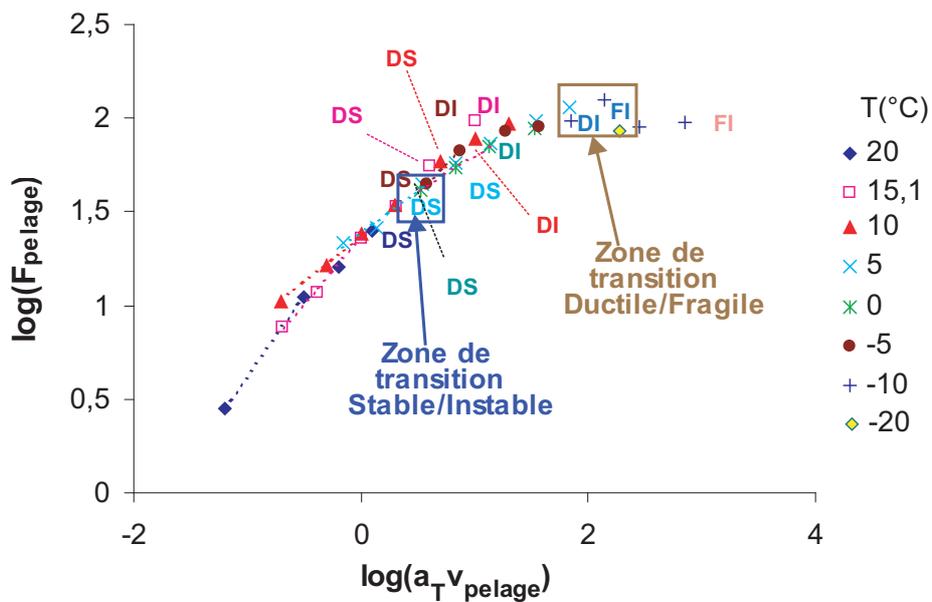


FIG. 3.2 – Linéarisation des isothermes de pelage

FIG. 3.3 – Courbe maîtresse de résistance au pelage du bitume B1.  $T_{ref} = 10^{\circ}C$ 

### Bitume B2

De la même manière, nous représentons les isothermes de la force de résistance au pelage du bitume B2 sur la figure 3.4, en identifiant les points qui délimitent pour chaque isotherme les modes ductile stable (DS), ductile instable (DI) et fragile instable (FI).

La linéarité de ces isothermes est illustrée par les droites de régression, sur la figure 3.5.

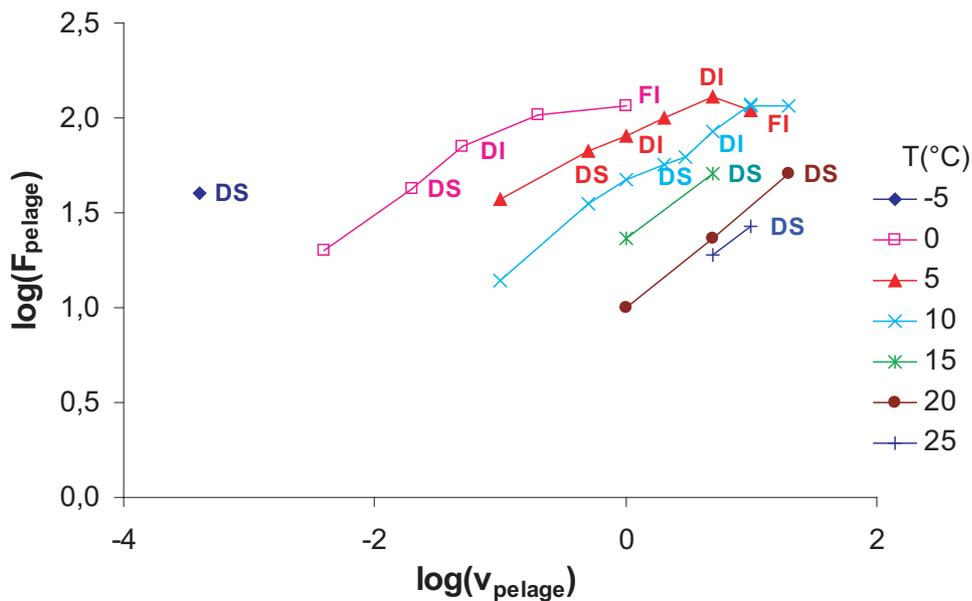


FIG. 3.4 – Isothermes de résistance au pelage du bitume B2

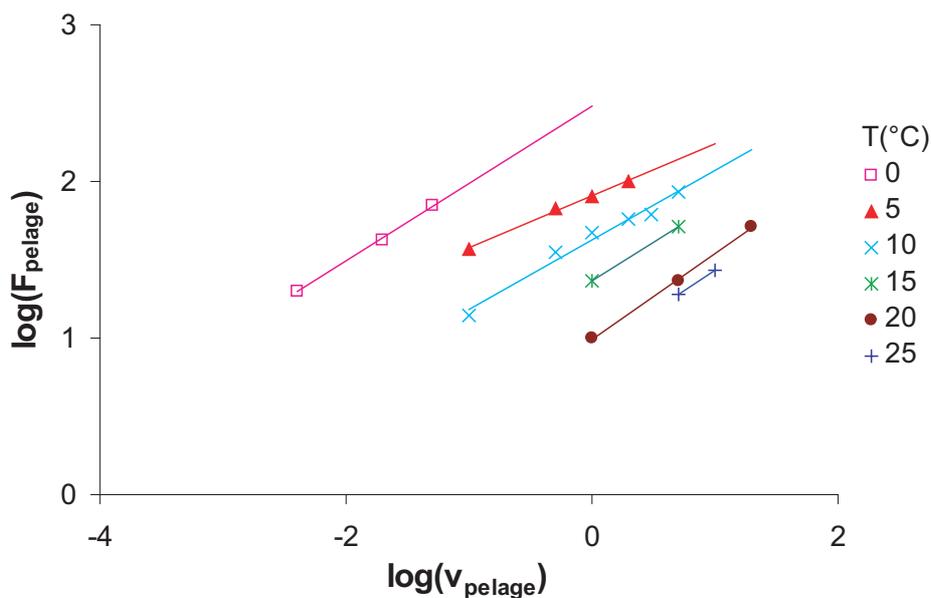


FIG. 3.5 – Linéarisation des isothermes de pelage du bitume B2

Dans le domaine de sollicitation considéré ici, nous avons un recouvrement partiel par translation des isothermes sur l'isotherme de référence. La température que l'on a choisie pour construire la courbe maîtresse de la figure 3.6 est dans ce cas 15°C.

Les limites de transition entre un régime stable et un régime instable, puis entre les modes ductiles et fragiles ne sont pas très nettes. Nous allons donc chercher à déterminer de façon plus

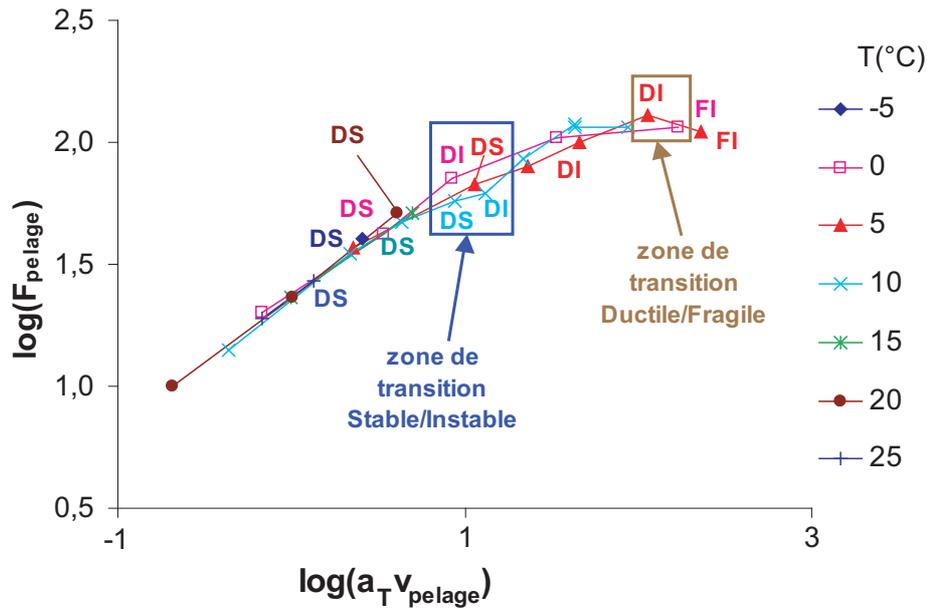


FIG. 3.6 – Courbe maîtresse de résistance au pelage du bitume B2.  $T_{ref} = 15^{\circ}C$

précise ces limites.

### 3.1.2.2 Courbes maîtresses à une vitesse de référence représentative

#### *Bitume B1*

A partir des points expérimentaux, nous déterminons une autre courbe maîtresse de pelage à une vitesse de référence donnée, et nous examinons les frontières de ces zones de transition.

Dans ce cas, nous avons une représentation semi-logarithmique. Pour le bitume B1, nous représentons le log de la force de pelage en fonction de la température pour différentes vitesses de pelage (fig 3.7).

Nous retrouvons sur ces isochrones dans un certain domaine de température la linéarité déjà observée sur les isothermes. Cette linéarité se perd dans les basses températures ou à vitesse élevée. Les points limitant pour chaque isochrone les différents modes de propagation sont repérés sur cette courbe.

Nous construisons la courbe maîtresse de pelage pour le bitume B1 en choisissant comme vitesse de référence  $v = 1mm/mn$  (figure 3.8).

Les différentes zones de propagation apparaissent alors mieux groupées que dans le cas précédent car les points expérimentaux y sont plus resserrés.

#### *Bitume B2*

Nous représentons également les isochrones de pelage pour le bitume B2 sur la figure 3.9.

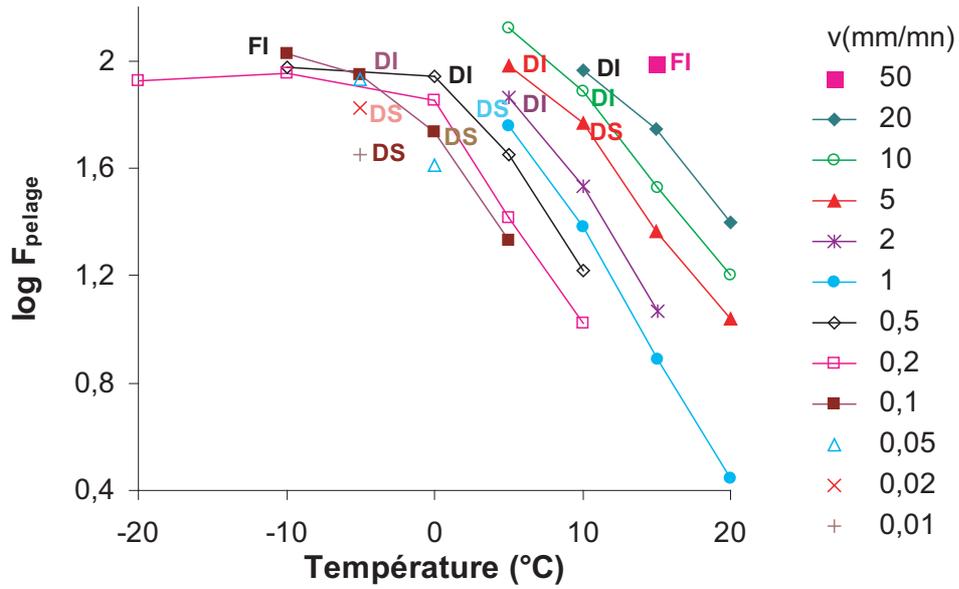


FIG. 3.7 – Isochrones des mesures de pelage pour le bitume B1.

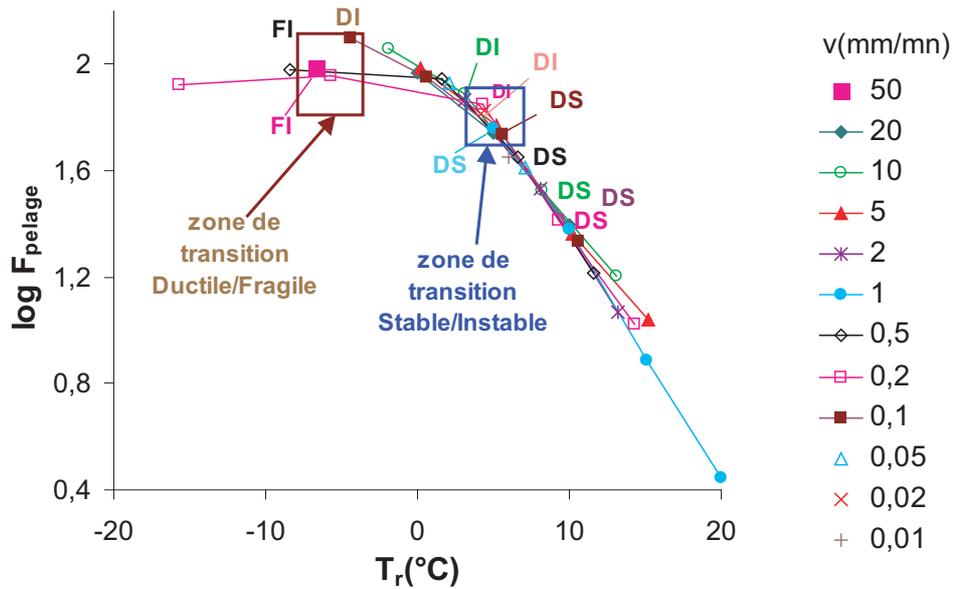


FIG. 3.8 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B1 construite par rapport à l'isochrone de référence correspondant à  $v = 1\text{mm/mn}$

La vitesse de l'isochrone de référence choisie pour la construction de la courbe maîtresse en fonction de la température est de 1 mm/mn (figure 3.10).

Nous pouvons ainsi déterminer de façon plus précise les zones de transition mais il semble encore difficile de les représenter par des températures.

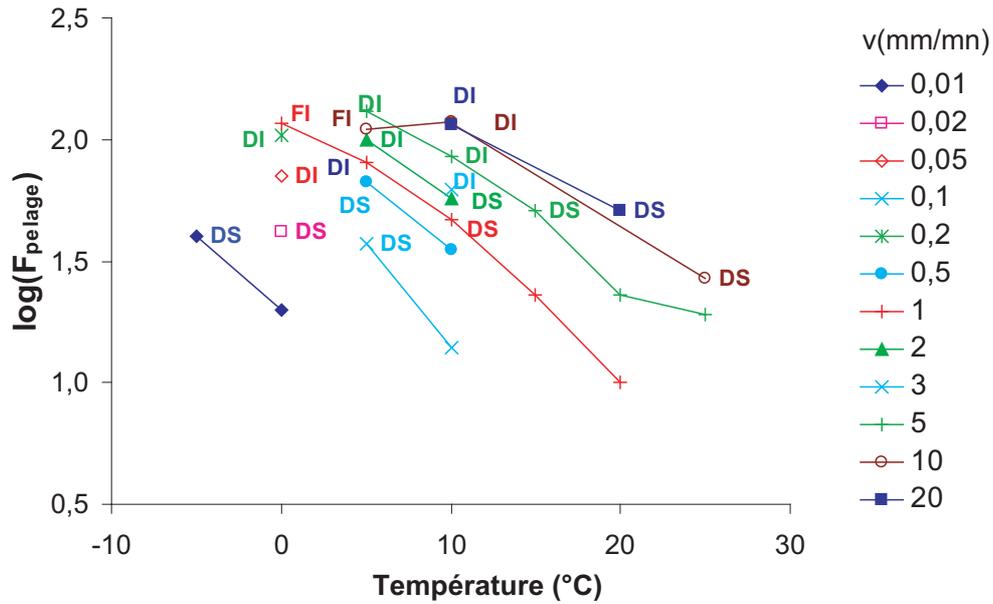
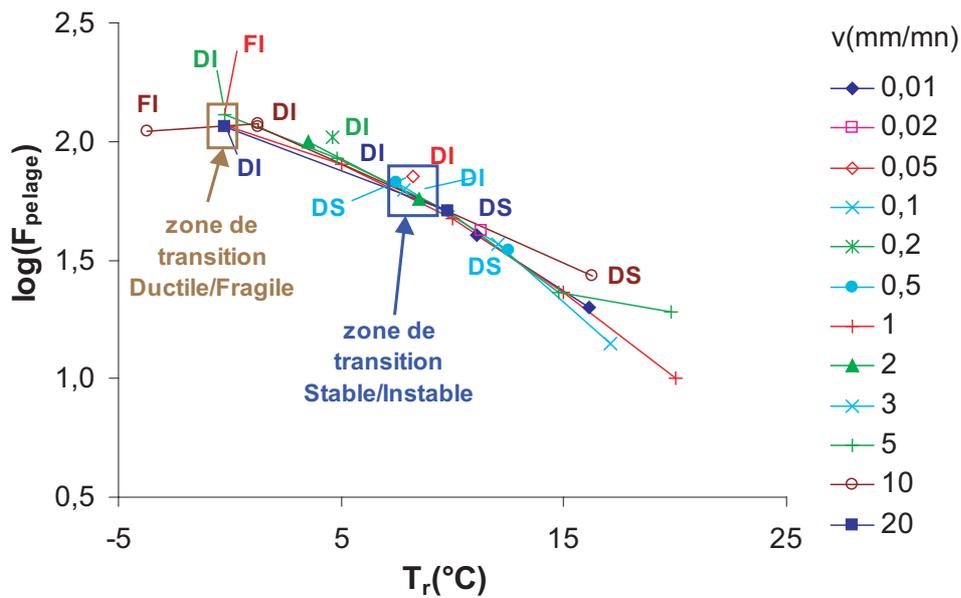


FIG. 3.9 – Isochrones des mesures de pelage pour le bitume B2

FIG. 3.10 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B2 construite par rapport à l'isochrone de référence correspondant à  $v = 1 \text{ mm/mn}$ 

### 3.1.2.3 Détermination des zones de transition

Devant l'évidence expérimentale conduisant à une définition relativement diffuse de ces zones de transition, il convient d'adopter un certain formalisme pour en déterminer les frontières de façon plus fine et plus systématique.

Par convention, la frontière entre la zone stable et la zone instable est déterminée par le niveau de force le plus bas pour lequel la propagation est instable. Elle est matérialisée sur toutes les courbes de ce travail par un trait continu.

La limite entre les modes ductile et fragile est positionnée sur le niveau de cohésion maximale. Après ce maximum, le mode de rupture est systématiquement fragile. Nous représentons par un trait en pointillé la limite observée expérimentalement entre un comportement ductile et un comportement fragile.

Nous avons convenu que les mesures dans le domaine fragile ne sont pas fiables (faible reproductibilité, échauffement non contrôlé en fond de fissure). Toutefois, il est nécessaire de pratiquer l'essai dans ce domaine afin d'atteindre, avec la meilleure précision, la limite ductile/fragile.

Ainsi les courbes maîtresses des bitumes B1 et B2 sont représentées sur les figures 3.11 et 3.12. Les limites du début de la transition entre régime stable et instable puis entre ductile et fragile sont également représentés sur ce graphe .

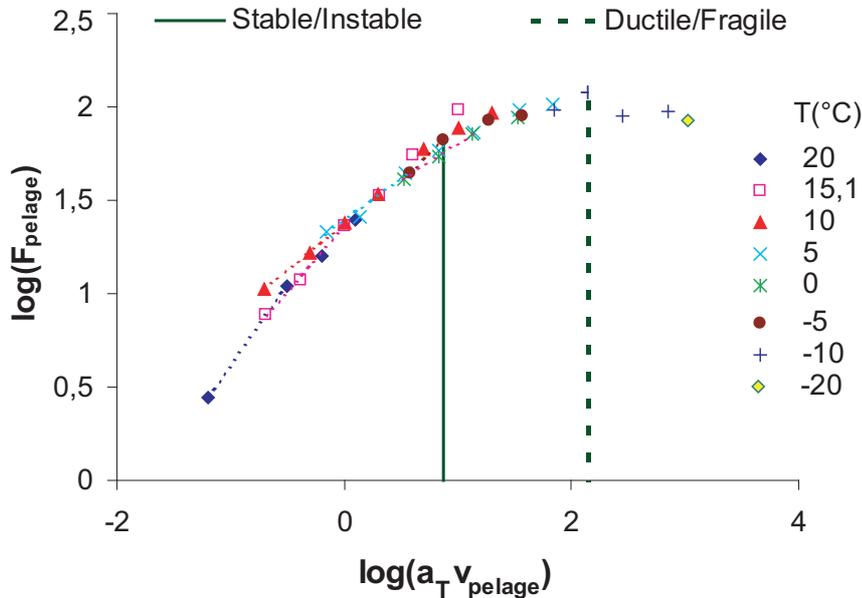


FIG. 3.11 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B1. Température de référence: 10°C et limites ductile/fragile et stable/instable

Ces courbes représentent le comportement au pelage qu'auraient les bitumes à la température de référence pour une très large gamme de vitesses de pelage. Ces vitesses, portées en abscisses ne sont cependant pas les vitesses réellement mesurées mais sont des vitesses équivalentes données par la relation:

$$\log[v_{eq}(T_{ref})] = \log[a_T(T - T_{ref})] + \log[v(T)] = \log(a_T v) \quad (3.1)$$

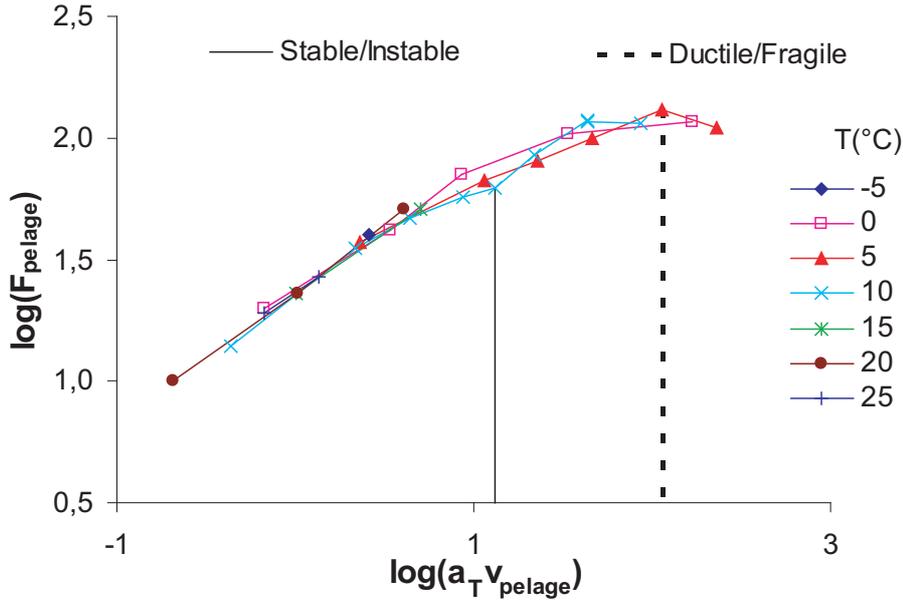


FIG. 3.12 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B2. Température de référence: 15°C et limites ductile/fragile et stable/instable

où  $\log[a_T(T_r - T_{ref})]$  est le facteur de translation appliqué à l'isotherme  $T_r$  pour la faire glisser sur l'isotherme de référence  $T_{ref}$ .

Nous estimons la précision avec laquelle la limite ductile fragile est déterminée en considérant les points expérimentaux les plus proches de ce maximum. Ainsi, à partir des figures 3.11 et 3.12, nous pouvons considérer que le logarithme de la vitesse équivalente au maximum des courbes est déterminé avec une précision de  $\pm 0,3$ .

### 3.1.2.4 Loi de variation des facteurs de translation

Les facteurs de glissement  $\log a_T$  permettant la construction des courbes maîtresses définissent la vitesse réduite (ou vitesse équivalente) à une température de référence à partir des vitesses et températures expérimentales (voir chapitre 2 et équation 3.1). Ces coefficients sont reportés sur la figure 3.13 en fonction de la différence entre  $T - T_{ref}$ .

Par construction, leur variation est indépendante de la température de référence et permet d'appuyer la comparaison entre les différents bitumes considérés.

Pour les applications pratiques de la suite de ce travail, nous tirons de ce graphe une correspondance entre la vitesse de pelage et une différence de température: 3 décades de vitesse correspondent ainsi à une variation de température de 20°C.

Nous utilisons cette correspondance vitesse-température pour traduire l'incertitude sur la position de la transition ductile fragile ( $\Delta \log(v_{eq,Max}) = \pm 0,3$ ) en une incertitude sur la détermination de la température de référence ( $\Delta T_{ref} = \pm 2^\circ C$ ).

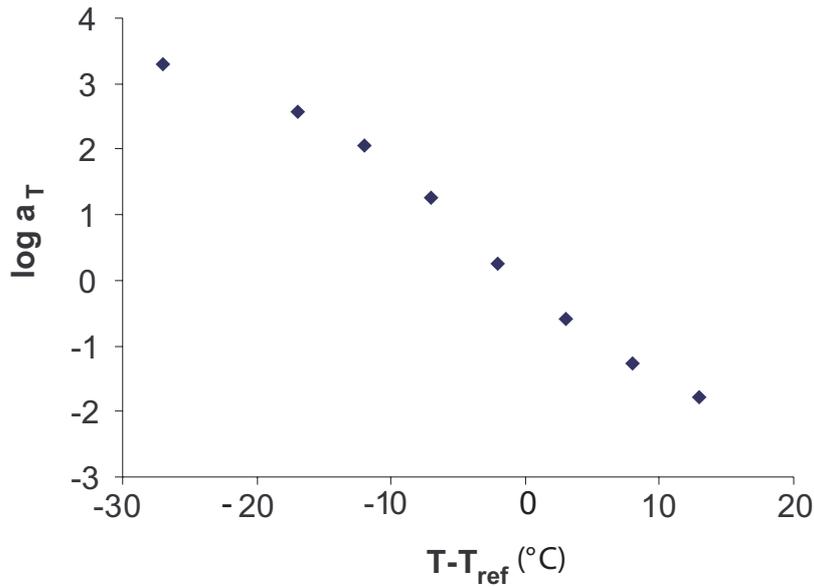


FIG. 3.13 – Courbe de variation du facteur de glissement en fonction de la température pour l’essai de pelage sur le bitume B1

### 3.1.2.5 Comparaison en pelage des bitumes B1 et B2 à la température de référence de 15°C

La comparaison à la même température de référence des 2 bitumes montre un décalage des courbes (figure 3.14).

A partir de ces courbes maîtresses à 15°C (figure 3.14) et en se basant sur la correspondance entre gradient de température et vitesse de sollicitation, il est possible de déterminer les températures de références qu’il faut utiliser pour construire une courbe maîtresse unique pour ces 2 bitumes et faire en sorte qu’elles se superposent au moins partiellement. De nombreux auteurs ayant associé la fragilité à la rupture des produits à un changement d’état structural (Anderson et Al., 1999), nous allons faire glisser la courbe du bitume B1 pour recouvrir cette zone. La température de référence pour ce bitume est alors de 10°C. Nous observons que les deux courbes maîtresses sont quasi-superposées sur un large domaine de vitesse.

Nous constatons que les limites de propagation stable et instable se superposent de la même manière que les limites de comportement ductile et fragile.

Pour faciliter l’exploitation de ces courbes, le tableau 3.2 donne les niveaux de force permettant de basculer d’un régime à l’autre (ces niveaux sont indépendants du choix de la température de référence).

Nous pouvons décrire le comportement de ce bitume de la manière suivante: pour des niveaux de contraintes faibles soit  $F < 63N$ , la fissure se propage à une vitesse inférieure à 13 mm/mn

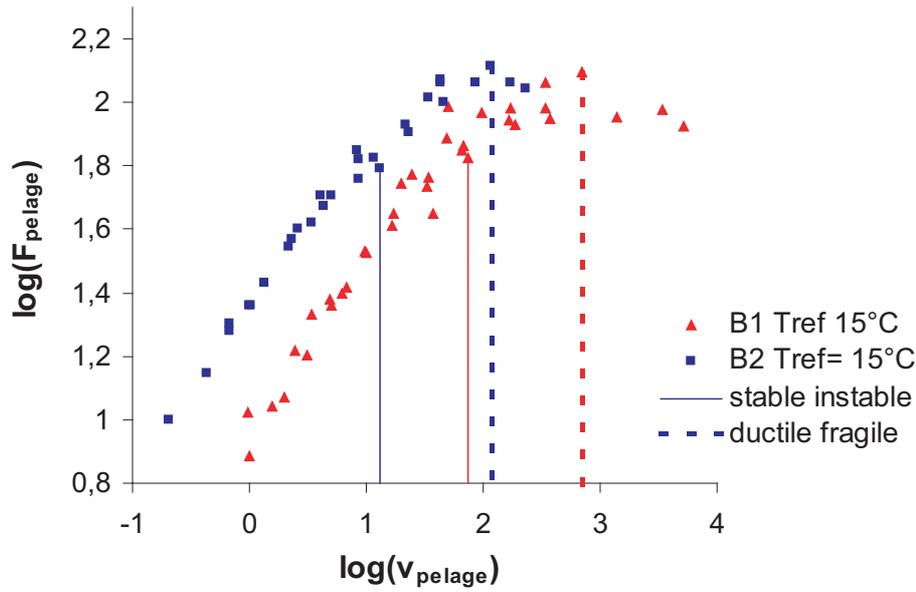


FIG. 3.14 – Courbes maîtresses de pelage des Bitume B1 et B2. Température de référence  $T = 15^{\circ}\text{C}$

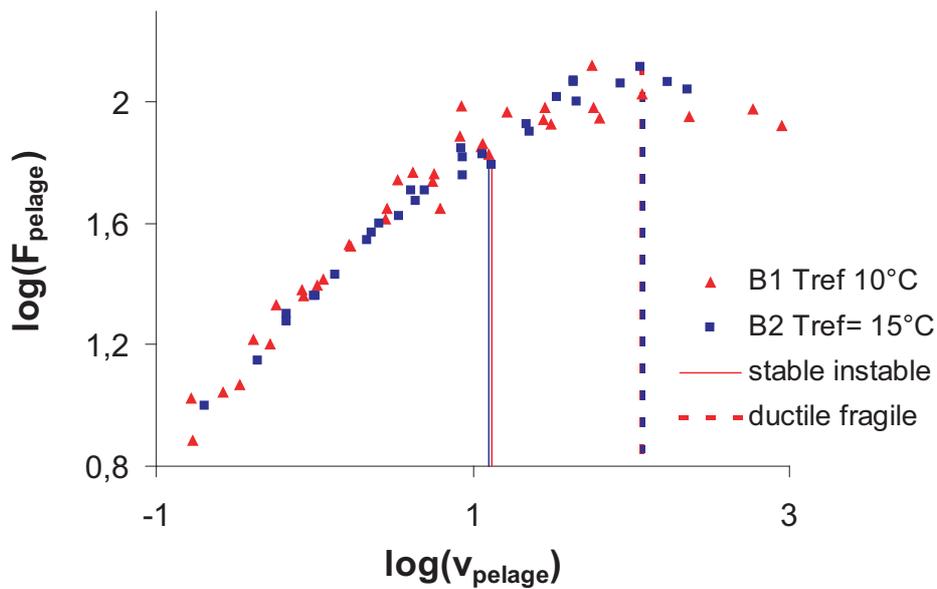


FIG. 3.15 – Courbes maîtresse de pelage des Bitume B1 et B2. Températures de référence choisies de façon à superposer les courbes

( $\log v = 1,12$  sur la figure 3.12). Dans cette partie de la courbe, la propagation de la fissure est ductile et stable.

Lorsque le niveau de contrainte augmente (force comprise entre 63 et 125 N), la vitesse de

Bitume	$T_{ref}$ (°C)	$\log[F_{SI}]$	$F_{SI}(N)$	$\log[F_{DF}]$	$F_{DF}(N)$
B1	10	1,83	$63 \pm 3$	2,10	$125 \pm 5$
B2	15	1,79	$62 \pm 3$	2,11	$130 \pm 5$

TAB. 3.2 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}(N)$

propagation de la fissure est plus rapide (comprise entre 13 mm/mn et 130 mm/mn environ) et devient surtout instable (propagation instantanée de la fissure).

Ce point ( $T = 10^{\circ}C$ ;  $v \simeq 130mm/mn$ ;  $F = 125N$ ) est un point singulier qui marque le passage entre le régime ductile et le régime fragile. Il correspond à la cohésion maximale. Les contraintes supérieures ne sont pas obtenues dans ce protocole d'essai qui est pratiqué à vitesse imposée. Lorsque la vitesse est supérieure à 100 mm/mn la rupture devient fragile, la fissure se propage alors brutalement.

Les valeurs du tableau 3.2 et la figure 3.15 montrent que le comportement pour le bitume B2 est identique et peut être décrit de la même façon, avec les mêmes valeurs seuils (aux incertitudes de mesure près) mais pour une température de référence de  $15^{\circ}C$  au lieu de  $10^{\circ}C$  pour le bitume B1.

## 3.2 Analyse viscoélastique

Dans ce paragraphe nous décrivons le comportement rhéologique des bitumes dans le but d'une discussion mettant en parallèle le processus de rupture par pelage du bitume et son comportement sous sollicitation dynamique.

Les conditions opératoires de l'analyse viscoélastique ont été présentées dans le chapitre 2.

### 3.2.1 Représentations du module complexe

#### 3.2.1.1 Espace de Black

La courbe de Black est la représentation de l'angle de phase en fonction de la norme du module de cisaillement (figure 3.16).

Les variables temps et température n'apparaissent pas directement dans les axes de cette courbe mais ont un rôle primordial dans l'allure de la courbe.

Compte tenu de la sensibilité des composantes du module complexe aux sollicitations thermomécaniques, l'applicabilité du Principe d'Equivalence Temps Température (voir paragraphe 1.2.4.2) est vérifié par la continuité de cette courbe de Black composée d'isothermes expérimentales.

Nous représentons l'allure générale de ces courbes pour les 2 bitumes B1 et B2 sur la figure 3.17 sans différencier les isothermes.

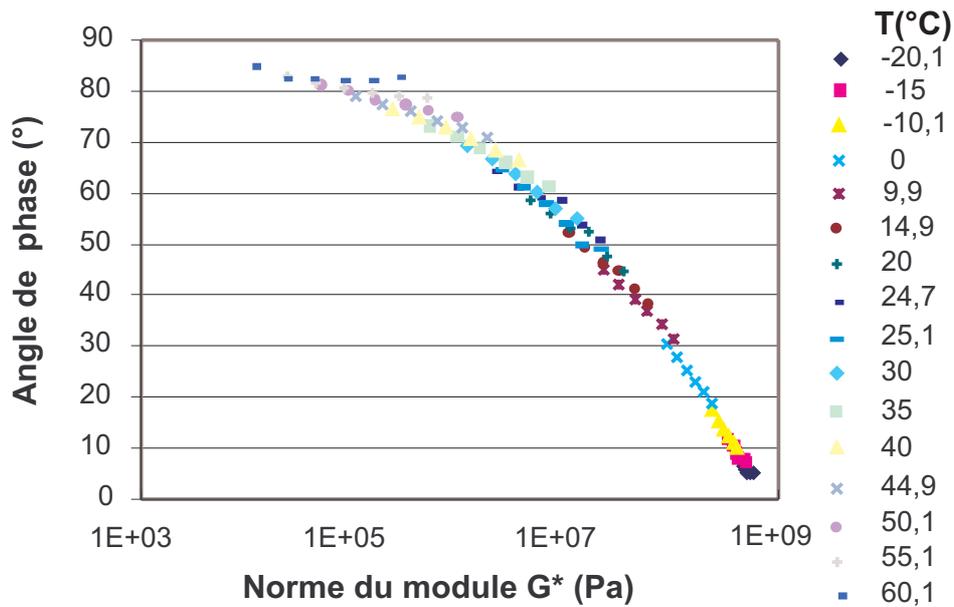


FIG. 3.16 – Courbe maîtresse de la norme du module en fonction de l'angle de phase pour le bitume B1. «Espace de Black»

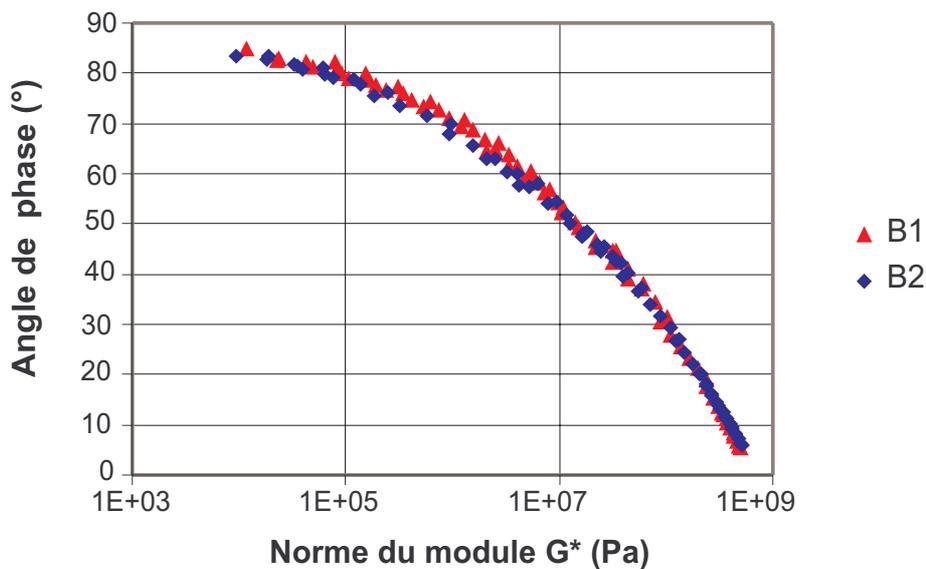


FIG. 3.17 – Courbe maîtresse de la norme du module en fonction de l'angle de phase. Comparaison des bitumes B1 et B2. «Espace de Black»

Cette représentation montre que les bitumes ont des comportements rhéologiques relativement simples et très proches l'un de l'autre.

Il se peut cependant que des différences sensibles dans les hauts modules ne soient pas

perceptibles dans cette représentation du fait de l'échelle logarithmique utilisée en abscisse et de l'incertitude de mesure importante sur les faibles angles de phases.

### 3.2.1.2 Diagramme Cole Cole

Pour visualiser les différences possibles, aux basses températures entre ces 2 bitumes de grade différent, nous nous appuyons sur la représentation Cole Cole (voir chapitre 2). La figure 3.18 représente donc pour les bitumes B1 et B2 le module de perte en fonction du module élastique en échelle linéaire.

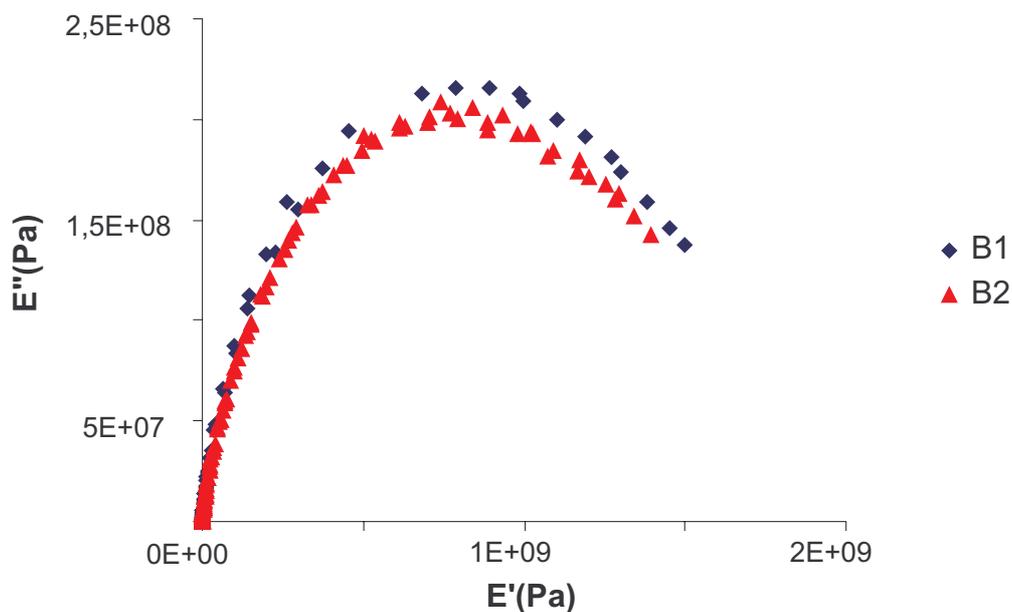


FIG. 3.18 – Module de perte en fonction du module élastique pour les bitumes B1 et B2

La distinction des courbes observée ici est faible et rentre dans l'incertitude de la mesure. Ces 2 bitumes ont donc un comportement rhéologique qui rentre dans un même fuseau.

## 3.2.2 Courbes maîtresses du module de perte

### 3.2.2.1 Construction de la courbe maîtresse

Dans le cadre de cette étude, nous allons nous intéresser aux variations de module de perte, en nous appuyant sur l'hypothèse de Maugis (1997) qui associe cette composante du module complexe à la force de résistance à la propagation d'une fissure.

La figure 3.19, montre pour le bitume B1, les isothermes du module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation à différentes températures.

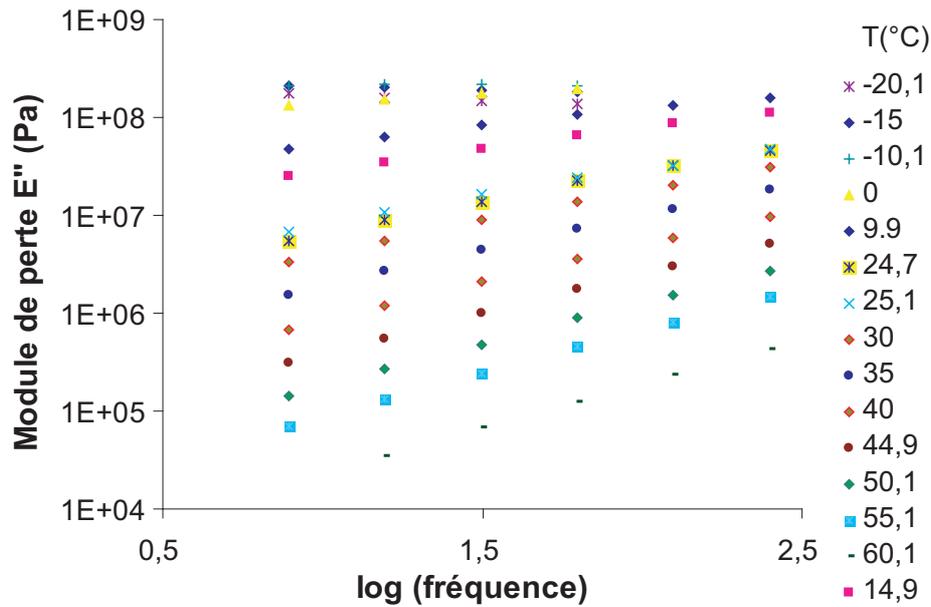


FIG. 3.19 – Isothermes du module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation en analyse viscoélastique et pour différentes températures. Bitume B1

Le Principe d'Equivalence Temps-Température permet de translater ces isothermes les unes sur les autres jusqu'à obtenir une courbe unique à une température donnée choisie aléatoirement ou en fonction de critères phénoménologiques qui seront développés ultérieurement.

En choisissant la température de référence  $T=9.9^{\circ}\text{C}$ , correspondant à l'une des isothermes obtenues expérimentalement pour ce produit, nous obtenons la courbe maîtresse du bitume B1 sur la figure 3.20.

L'approximation de Booij et Thoone (1982) que nous avons exposée dans le paragraphe 1.2.4.2 (équation 1.13), nous permet de déterminer de façon systématique le décalage entre deux isothermes.

La construction de la courbe maîtresse du bitume B2, réalisée de la même façon, est reportée en annexe.

### 3.2.2.2 Détermination des domaines d'iso-consistance

Cette courbe maîtresse en échelle semi-logarithmique présente l'allure d'une distribution log normale du module de perte en fonction de la fréquence (voir la figure 3.21).

Cette loi de distribution des temps de relaxation est à la base de la modélisation de Jongepier et Kuilmann présentée dans le chapitre 1 et dont nous allons nous servir pour décrire de façon systématique les courbes maîtresses du module de perte.

Ce modèle permet aussi de déterminer des points singuliers auxquels nous allons nous rap-

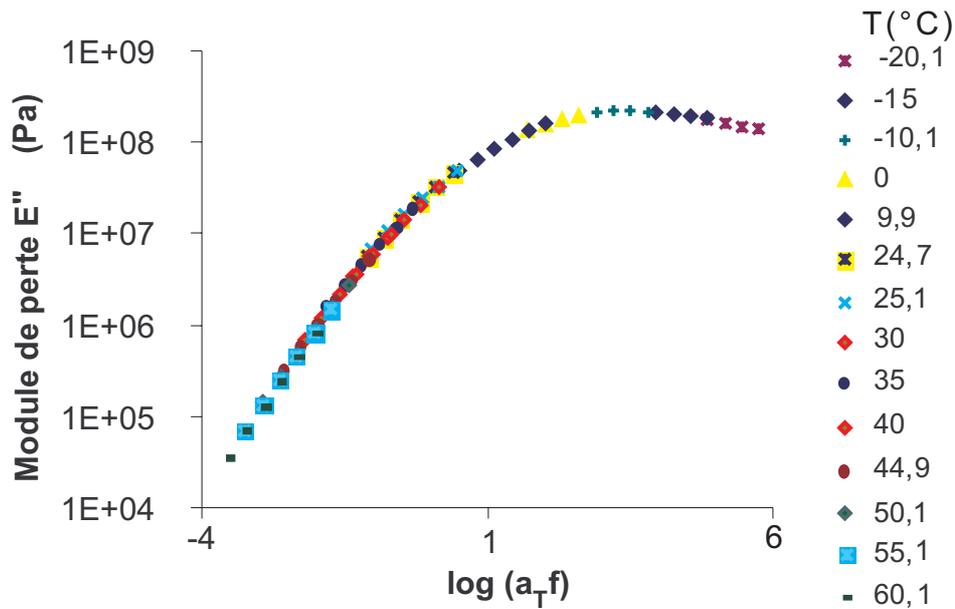


FIG. 3.20 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B1.  $T_{ref} = 9.9^\circ C$

porter pour comparer les bitumes.

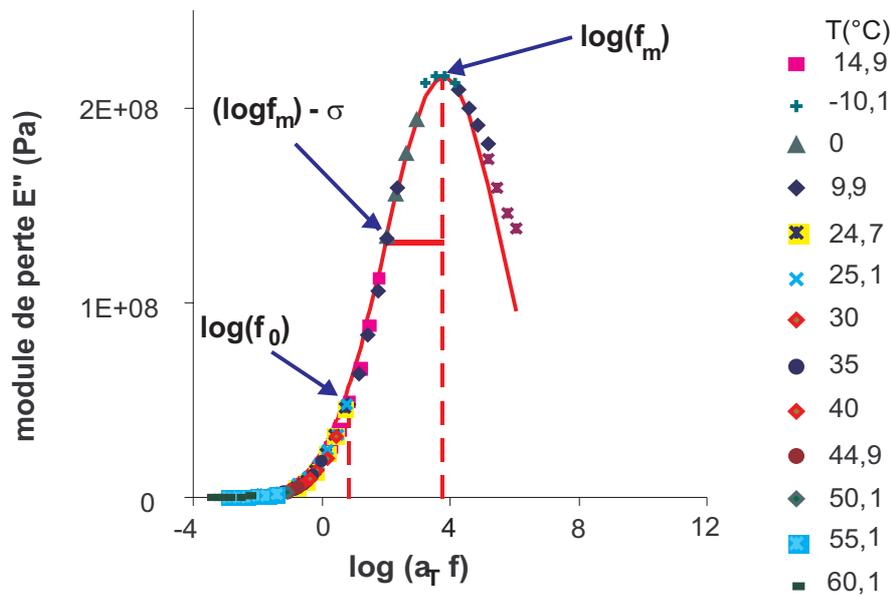


FIG. 3.21 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B1.  $T_{ref} = 9.9^\circ C$ . Modélisation de Jongepier et Kuilmann. Détermination de  $\log(f_m)$ ;  $\log(f_m) - \sigma$ ;  $\log(f_0)$

Des travaux publiés par Ramond et Such (1990) permettent de définir les limites des zones de comportement et de déterminer la consistance et ses variations dans la zone médiane (comportement viscoélastique).

Le passage de la zone élastique à la zone médiane peut être défini par la température de fragilité, celui de la zone médiane à la zone fluide par la température de ramollissement. Mais ces limites des zones de comportement dépendent étroitement des conditions thermomécaniques des essais de caractérisation.

La consistance dans la zone intermédiaire peut être caractérisée par la pénétration à diverses températures.

Van Der Poel (1954) a établi sous forme d'abaques une correspondance entre les essais rhéologiques simples (pénétration, TBA, température de fragilité Fraass) et les niveaux des modules élastiques et des fréquences de sollicitation:

**La Température de ramollissement Bille Anneau (TBA)** est la température d'iso-consistance correspondant à un module de  $10^4$  Pa pour un temps de charge de 0,4 s et à une pénétration de 800 dixièmes de millimètre.

**La température de fragilité (Fraass)** est la température d'iso-consistance correspondant à un module de  $10^8$  Pa pour un temps de charge de 11 s et à une pénétration de 1,25 dixièmes de millimètre.

De même, les abaques de Van der Poel (Van Der Poel, 1954) permettent de calculer le module pour un temps de charge de 5 secondes correspondant à la pénétration mesurée à 25°C. Ce module est de l'ordre de  $10^5$  Pa à  $10^6$  Pa.

A titre d'exemple, le tableau A.2 reporté en annexe donne pour 28 bitumes classiques (classés par grade) les modules équivalents (selon l'abaque de Van der Poel) à leur pénétrabilité à 25°C, leur température de ramollissement (TBA) et leur température de fragilité Fraass.

En nous appuyant principalement sur le modèle de Jongepier et Kuilman (1969), nous avons placé sur la courbe maîtresse du module de perte, obtenue pour une température de référence donnée, 3 fréquences équivalentes, chacune étant représentative d'un état d'iso-consistance spécifique du bitume (voir figure 3.21):

- La fréquence équivalente correspondant au maximum de la courbe de  $E''$ , notée  $f_m$ . C'est le début du plateau vitreux, c'est-à-dire la transition mécanique entre un état viscoélastique et un état vitreux. On se référera à ce domaine pour les très basses températures mais cette fréquence est assez difficile à déterminer car les valeurs expérimentales sont entachées d'une incertitude relativement grande.
- La fréquence équivalente pour un angle de phase de 45°, notée  $f_0$  c'est-à-dire lorsque le module élastique et le module de perte sont égaux. A cet endroit nous sommes à la transition entre un état viscoélastique et un état visqueux. Le module correspondant  $E(f_0)$  est compris entre  $10^6$  et  $10^7$  Pa, ce qui correspond à un module équivalent à la pénétrabilité à l'aiguille pour des températures de 10 à 30°C donc proche de la température ambiante.

- Enfin une variable intéressante et simple à déterminer est la fréquence équivalente correspondant dans cette échelle logarithmique à  $\log(f_m) - \sigma$ . C'est une combinaison entre la valeur au maximum et l'écart-type de la distribution des modules de pertes. Dans cette zone le module de perte est relié à la valeur max par la relation:

$$E2[\log(f_m) - \sigma] = E2_{max} * \exp(-1/2)$$

Ce module est de l'ordre de  $10^8$  Pa. Si l'on se réfère au tableau A.2, il est du même ordre de grandeur que le module équivalent à la température de fragilité Fraass.

La correspondance du tableau A.2 entre les niveaux de module et les essais conventionnels cités (pénétrabilité, température de Fraass) est donnée à titre indicatif, pour pouvoir s'y référer plus facilement dans la suite de ce mémoire.

### 3.2.2.3 Comparaison des bitumes B1 et B2

La construction des courbes maîtresses va nous permettre de comparer le comportement rhéologique des bitumes.

Les lois de variation des facteurs de glissement pour la construction de ces courbes maîtresses sont représentative d'une certaine identité rhéologique des bitumes et sont donc représentées sur la figure 3.22 pour les bitumes B1 et B2.

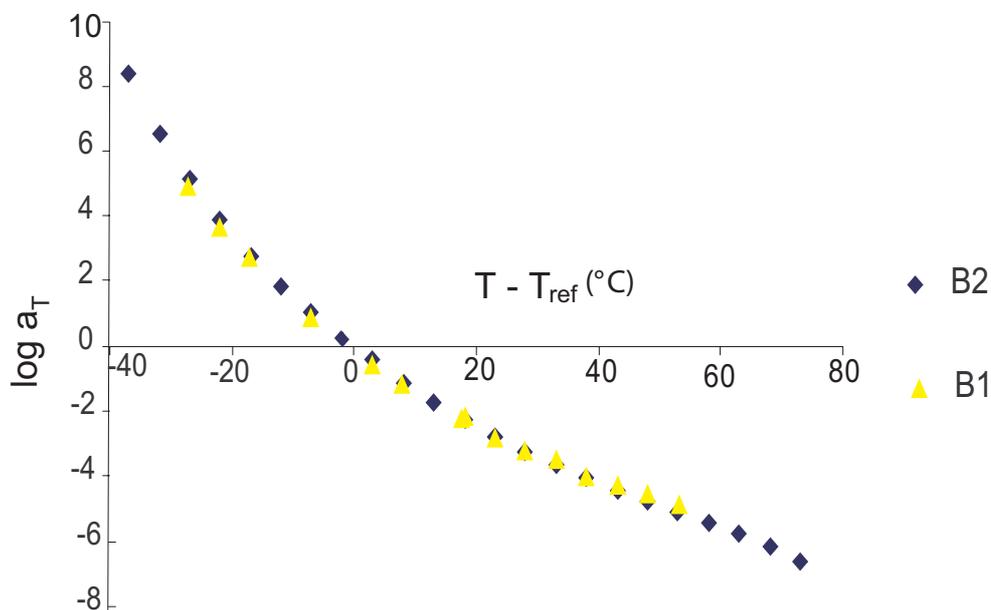


FIG. 3.22 – facteurs de glissement en fonction de la température pour les bitumes B1 et B2

Ces 2 courbes sont quasi confondues. Elles suivent une loi de WLF avec des coefficients moyens de  $C_1 \simeq 15$  et  $C_2 \simeq 115°C$ . Les ordres de grandeur de ces coefficients viscoélastiques

paraissent raisonnables mais nous n'explicitons pas plus avant ces coefficients dans le cadre de cette thèse.

La comparaison des bitumes B1 et B2 à la même température de référence est donnée dans la figure 3.23.

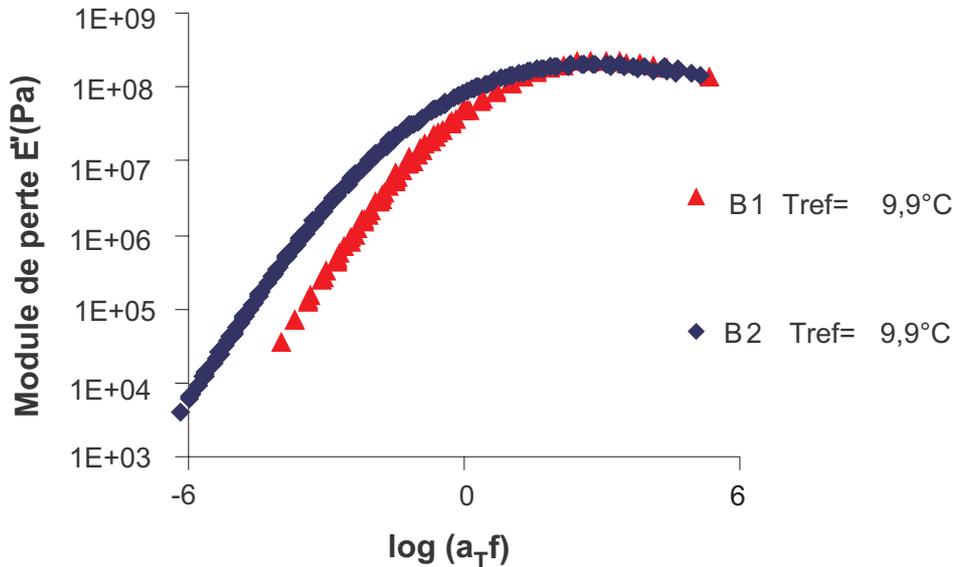


FIG. 3.23 – Comparaison à la même température des courbes maîtresses du module de perte des bitumes B1 et B2.  $T_{ref} = 9.9^{\circ}C$ .

Nous pouvons rattraper partiellement ou complètement le décalage des courbes de rhéologie par le choix d'une température de référence de façon à se rapporter à un état spécifique de la température ambiante, de la fragilité ou de la transition mécanique. Nous nous plaçons dans ce dernier cas en cherchant à superposer les courbes maîtresse au maximum c'est-à-dire à la transition entre l'état vitreux et l'état viscoélastique (figure 3.24).

La température de référence obtenue est de  $9^{\circ}C$  pour le bitume B1. La précision de ce recentrage est liée à la précision de l'ajustement par le modèle et est évaluée à  $\pm 1^{\circ}C$ . L'analyse comparative des courbes maîtresses est très simple au vu de la figure 3.24 puisqu'il y a un bon recouvrement de la totalité de la courbe. Il n'est pas nécessaire pour ces 2 bitumes de tenter d'autre recouvrement.

L'écart de  $6^{\circ}C$  entre les 2 températures de référence permettant ce recouvrement est en accord avec celui que l'on peut déduire des mesures de la susceptibilité thermique de la pénétrabilité (voir courbe 2.2).

Ainsi, pour comparer le comportement rhéologique aux moyennes et basses températures de deux bitumes de grades différents, il suffit de définir une ou plusieurs température de référence

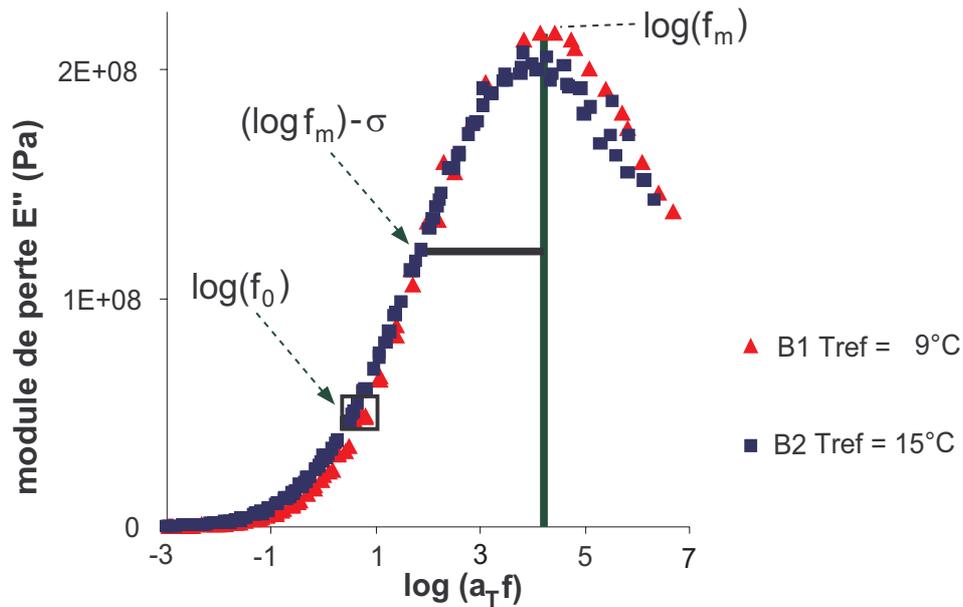


FIG. 3.24 – Comparaison des courbes maîtresses du module de perte des bitumes B1 et B2 recentrées sur le maximum.

pour les zones de comportement choisies.

### 3.3 Discussion

Nous nous appuyons sur les travaux d'auteurs tels que Ramond et Such (1980), Kinloch *et al.* (1994) ou Maugis (1997) qui ont cherché à relier l'énergie de rupture par pelage à l'énergie dissipée dans les matériaux viscoélastiques.

Le lien entre le pelage et la rhéologie se fait par la comparaison de l'ensemble des courbes maîtresses présentées et des lois de variation  $a_T$ .

#### 3.3.1 Equivalence Temps-Température

Un principe d'équivalence entre une variable temporelle et la température a été adopté dans les deux essais pour construire les courbes maîtresses. Cette variable temporelle est différente d'un essai à l'autre. Pour l'analyse viscoélastique, la sollicitation est cyclique et la variable temporelle à relier à la température est la fréquence de sollicitation. Dans le cas du pelage, il s'agit d'une déformation monotone, avec propagation d'une fissure, pour laquelle la variable temporelle pertinente est bien sûr la vitesse de propagation de la fissure.

Il est à noter que les déformations engendrées lorsque la fissure se propage sont plus grandes qu'en rhéologie et se trouvent hors du régime linéaire dans lequel on s'efforce de rester en analyse

viscoélastique.

Dans les 2 cas cependant, nous avons déterminé des facteurs de glissement entre les isothermes que nous avons reportées en fonction de l'écart de température ( $T - T_{ref}$ ) sur une même figure (figure 3.25).

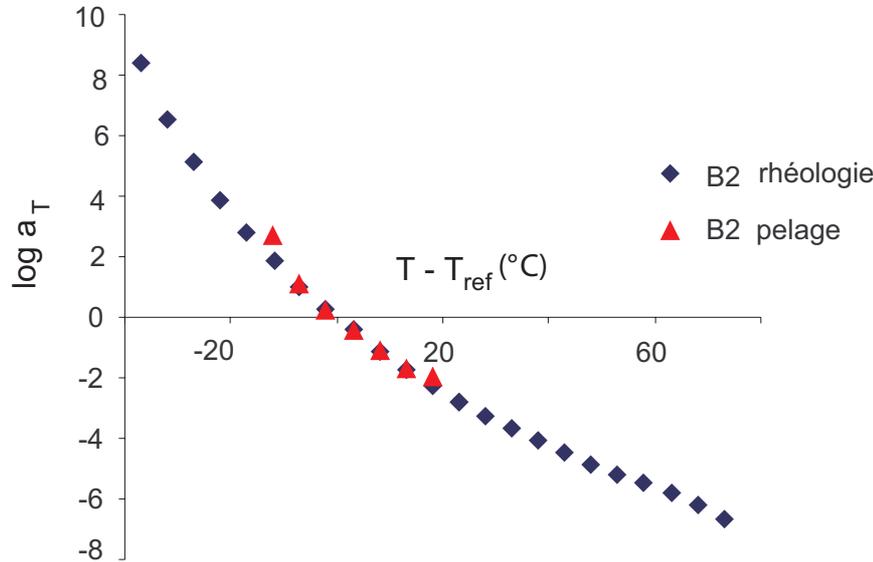


FIG. 3.25 – comparaison des facteurs de glissement pour le pelage et la rhéologie

La comparaison de ces facteurs de glissement est bornée par le domaine de sollicitation de l'essai de pelage plus restreint que celui de l'analyse viscoélastique. La similarité de ces lois de variation confirme que le phénomène de pelage est avant tout gouverné par la rhéologie.

Ces lois nous renseignent aussi sur le passage simple entre l'échelle de fréquence et l'échelle de vitesse. Ce passage peut se faire de façon relative et ne nous permet pas de donner une correspondance absolue entre une vitesse et une fréquence de sollicitation.

### 3.3.2 Courbes maîtresses pelage/rhéologie

Le lien entre les courbes maîtresses de pelage de la figure 3.15 et celles de rhéologie de la figure 3.23 peut se faire par les températures de référence utilisées pour les recaler les unes par rapport aux autres.

Une similitude est à dégager dans le profil général des courbes. La transition ductile/fragile se produit au maximum de la courbe de force de pelage, de la même manière qu'une transition mécanique entre un état vitreux et un état viscoélastique est observée au maximum de la courbe du module de perte.

En nous appuyant sur les travaux de Ramond et Such (1980), nous cherchons à trouver un lien en première approximation entre la vitesse au maximum de la courbe de pelage et la

fréquence au maximum de la courbe de rhéologie. Le facteur reliant ces deux grandeurs a été relié en première approximation à la structure des matériaux qui est représentatif selon Grosch (1963) de la longueur moyenne des liaisons.

La comparaison des deux bitumes étudiés est relativement simple au vu de l'ensemble des courbes présentées dans les paragraphes précédents.

En pelage (figure 3.15) comme en rhéologie (figure 3.24), la superposition des maxima donc des zones de transition implique le recouvrement de la courbe dans son intégralité. Les températures de références qui conduisent à un recouvrement des courbes maîtresses sont également quasi les mêmes que celles qui permettent le recouvrement des courbes de rhéologies.

Nous observons donc la correspondance attendue entre la zone de transition ductile/fragile et la zone de transition rhéologique.

## 3.4 Conclusion

Dans ce cas simple, la différence entre les produits n'est pas d'origine structurelle, mais seulement liée à un niveau de distillation différent menant à l'obtention de produit de rhéologies différentes comme nous le montrent les courbes maîtresses de module complexe.

Cette différence entre les produits s'observe de la même façon sur les courbes maîtresses de pelage.

Le glissement des courbes maîtresses de rhéologie au même niveau de la zone de transition mécanique conduit à la superposition des zones de transition de rupture ductile et fragile en utilisant les mêmes températures de référence.

Nous confirmons donc ici le lien étroit entre rupture et rhéologie et l'équivalence attendue entre la zone de transition rhéologique et la zone de transition ductile/fragile.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons cette méthode d'analyse pour examiner l'effet de composés polaires sur l'évolution des propriétés de rupture en milieu d'acidité variable. Enfin nous l'appliquerons à des produits susceptibles de provoquer des modifications de structure soit par développement d'interactions entre inclusions d'asphaltènes soit par augmentation de l'instabilité colloïdale en présence de paraffine.



# Chapitre 4

## Etude de liants synthétiques

---

<b>4.1</b>	<b>Etude des liants dans l'air</b>	<b>100</b>
4.1.1	Rupture en pelage	100
4.1.1.1	Données expérimentales. Isothermes	100
4.1.1.2	Courbes maîtresses comparées des liants S1 et S2	100
4.1.2	Analyse viscoélastique	102
4.1.2.1	Courbes de Black.	102
4.1.2.2	Courbes maîtresses de module de perte	103
4.1.3	Discussion	104
<b>4.2</b>	<b>Etude des liants dans l'eau à différents pH et dans le Glycérol</b>	<b>104</b>
4.2.1	Quantification de l'énergie de création de surface	104
	Tension superficielle	104
	Tension interfaciale	104
4.2.2	Comportement au pelage	105
4.2.2.1	Comparaison pelage dans l'air et dans l'eau à pH 7	106
	Liant S1	106
	Liant S2	107
4.2.2.2	Comparaison pelage dans l'eau à pH 7 et à pH 12	108
	Liant S1	108
	Liant S2	109
4.2.2.3	Incidence de la polarité sur la rupture: pelage dans le glycérol	110
	Liant S1	110
	Liant S2	111
<b>4.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>113</b>

---

## 4.1 Etude des liants dans l'air

Dans cette partie de l'étude, nous nous appuyons sur l'approche énergétique de la propagation selon laquelle une création de surface ne peut se faire qu'avec un apport énergétique qui est proportionnel à la surface développée. Par définition, ce facteur de proportionnalité est la tension superficielle. C'est une énergie par unité de surface ou une force par unité de longueur.

Pour quantifier la contribution énergétique due à l'avancement d'une fissure d'une longueur  $da$ , il convient de considérer que la longueur nouvellement développée est  $2da$  et ainsi l'énergie de surface est:  $E_S = 2\gamma bda$  ( $b$  étant la largeur du front de fissure).

Dans notre système, le bilan énergétique global fait état de dissipation viscoélastique dont nous devons tenir compte car, comme nous l'avons confirmé précédemment, la rhéologie gouverne pour une large part l'avancée de la fissure.

Nous chercherons dans ce chapitre à évaluer le rôle des constituants polaires d'un bitume sur le comportement à la rupture. Néanmoins, la modification des fonctions polaires d'un bitume pourrait fortement perturber l'équilibre colloïdal constitué par les amas d'asphaltènes peptisés par des résines.

Nous avons préféré utiliser des liants synthétiques afin d'éviter de trop fortes interactions entre les résines et les asphaltènes.

Les caractéristiques d'usage de ces liants, données dans le tableau 2.2 (chapitre 2), mettent en avant une différence de dureté (mesurée par la pénétrabilité à l'aiguille à 25°C). Nous devons donc appliquer la méthodologie établie dans le chapitre 3, afin de nous assurer de travailler à iso-rhéologie.

### 4.1.1 Rupture en pelage

#### 4.1.1.1 Données expérimentales. Isothermes

Les domaines de sollicitation thermomécanique sont donnés dans le tableau 4.1 pour les liants S1 et S2

Bitume	$V_{min}(mm/min)$	$V_{max}(mm/min)$	$T_{min}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$
S1	0,01	100	0	35
S2	0,01	50	-5	35

TAB. 4.1 – Domaines de sollicitation en pelage des liants S1 et S2

#### 4.1.1.2 Courbes maîtresses comparées des liants S1 et S2

La construction des courbes maîtresses pour ces 2 liants est reportée en annexe C. Nous comparons sur la figure 4.1 le comportement au pelage de ces 2 liants à la même température

de référence.

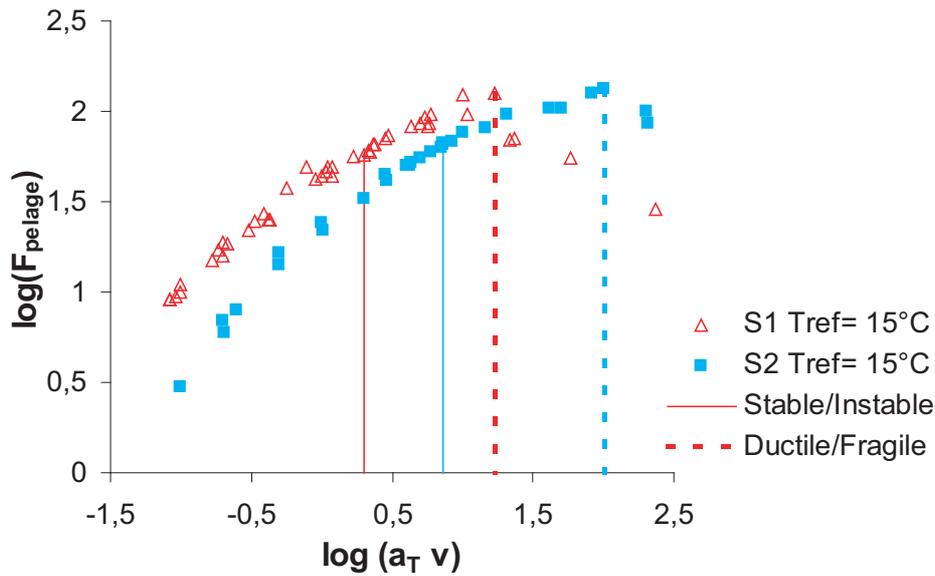


FIG. 4.1 – Courbe maîtresse de pelage pour les liants synthétiques S1 et S2 à une température de référence de 15°C

Les niveaux de force permettant de basculer d'un régime à l'autre sont reportés dans le tableau 4.2.

Bitume	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
S1	71	128
S2	66	134

TAB. 4.2 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour les liants S1 et S2

Sur ces courbes maîtresses, nous avons placé les limites qui séparent le mode de propagation ductile du mode fragile et au sein du mode ductile les limites entre une propagation stable et une propagation instable.

Les comportements au pelage des 2 liants sont similaires même s'ils apparaissent décalés. Un changement de température de référence est nécessaire pour provoquer la superposition des courbes. Comme pour les bitumes B1 et B2, ce décalage est justifié par la différence de pénétrabilité à l'aiguille. La figure 2.3 du chapitre 2 illustre la sensibilité de la pénétrabilité à la température ce qui indique que le décalage des courbes est de l'ordre de 3°C.

Pour rendre systématique le recentrage des courbes de pelage, nous allons nous baser sur la transition ductile/fragile qui par ailleurs permet une comparaison phénoménologique.

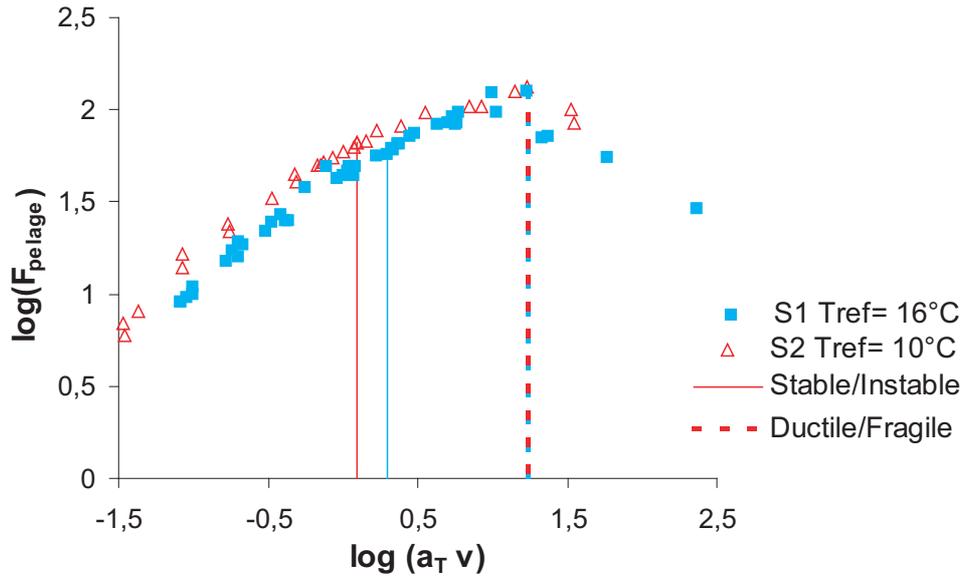


FIG. 4.2 – Courbe maîtresse de pelage pour les liants synthétiques S1 et S2 à une température de référence permettant de superposer la transition Ductile/Fragile

Ce recentrage est effectué sur la figure 4.2.

Contrairement aux bitumes B1 et B2, la superposition des courbes ne se fait pas dans son intégralité. Néanmoins, la précision nécessaire à la définition des zones de transition ductile/fragile reste insuffisante.

Nous constatons également que les niveaux de contrainte correspondant aux changements de modes de propagation ne sont pas très différents d'un produit à l'autre.

Nous devons considérer que le comportement de ces deux produits au pelage est similaire.

## 4.1.2 Analyse viscoélastique

Les liants synthétiques sur lesquels nous travaillons ont été choisis parce qu'ils sont de rhéologie simple et similaire à celles des bitumes.

### 4.1.2.1 Courbes de Black.

Dans la représentation de Black (figure 4.3), les points expérimentaux des 2 résines sont distribués sur une courbe unique.

Les modifications du taux de fractions polaires n'apportent pas de perturbations majeures sur la rhéologie des résines.

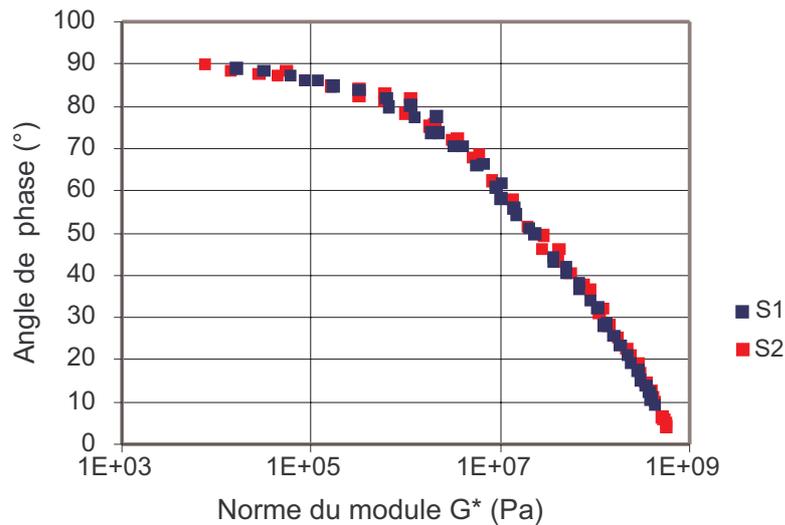


FIG. 4.3 – courbes de Black: comparaison des résines S1 et S2

#### 4.1.2.2 Courbes maîtresses de module de perte

La construction des courbes maîtresses de rhéologie a été reportée en annexe C et nous présentons ici les courbes dont nous avons superposé les maxima par le choix approprié des températures de référence (figure 4.4).

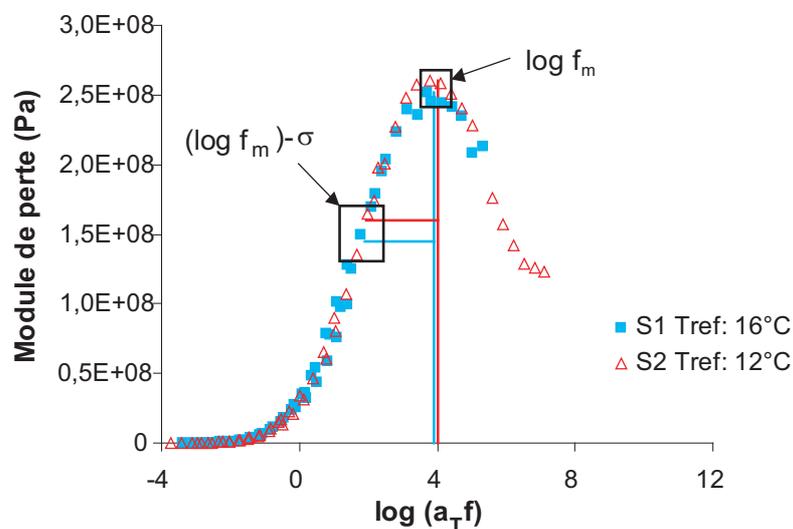


FIG. 4.4 – Courbes maîtresses de module de perte des bitumes synthétiques recentrées sur la fréquence réduite  $f_m$  correspondant au maximum

Il n'est pas nécessaire dans ce cas de recentrer les courbes sur chacune des zones d'isoconsistance définies dans le paragraphe précédent car les courbes se superposent intégralement à partir du recentrage en  $f_m$ .

### 4.1.3 Discussion

Les courbes maîtresses de pelage et de module de perte sont superposables après un décalage de température de référence.

Dans ce cas, la corrélation est simple. Les températures de référence provoquant un recouvrement partiel ou total des courbes maîtresses sont déterminées avec une précision de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour le pelage et  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour la rhéologie. Nous avons donc, dans le cas des liants synthétiques, une parfaite corrélation entre les zones de transition ductile/fragile en pelage et la zone de transition entre un état vitreux et un état viscoélastique.

## 4.2 Etude des liants dans l'eau à différents pH et dans le Glycérol

### 4.2.1 Quantification de l'énergie de création de surface

#### *Tension superficielle*

La mesure de la tension superficielle a été faite sur ces deux liants synthétiques afin de mettre en évidence une différence de taux de fonctions polaires entre la résine S1 et la résine S2.

La méthode utilisée consiste à filmer le profil d'une goutte pendante (voir mode opératoire et figure 2.6 au chapitre 2). Afin de former une goutte uniforme, les liants sont chauffés à  $85^\circ\text{C}$ . L'appareillage utilisé ne permet pas d'effectuer des mesures à plus haute température.

La figure (4.5) montre ainsi l'évolution de la tension superficielle dynamique pour les 2 produits.

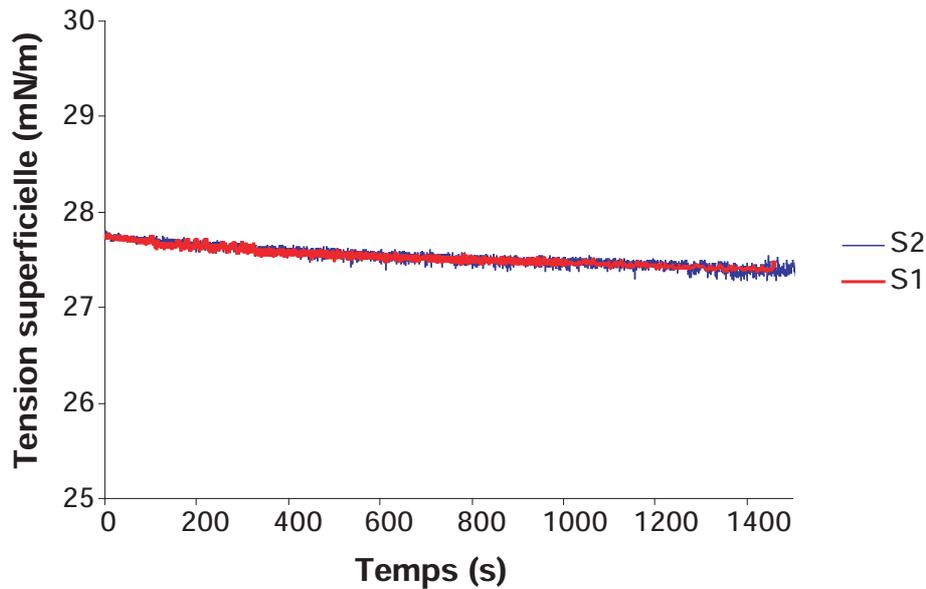
La distinction entre les 2 produits n'a pas pu être quantifiée par ces mesures de tension superficielle dynamique malgré un temps de stabilisation de la goutte d'environ 30 minutes.

#### *Tension interfaciale*

Le manque de différenciation entre les produits testés peut être attribué à la technique expérimentale plutôt qu'à un effet du liant lui-même. En effet la forte viscosité du bitume à  $85^\circ\text{C}$  limite fortement les migrations d'espèces dans le volume de la goutte. Pour exacerber la présence de fonctions polaires au sein des liants, nous en avons mesuré la tension interfaciale par rapport à l'eau à différents pH.

Le système dans lequel nous mesurons les tensions interfaciales est ouvert et il est parfois difficile de maîtriser la température et de stabiliser l'interface. De plus, la différence de masse volumique entre l'eau et les produits considérés est très faible, ce qui peut occasionner des erreurs importantes dans le calcul de la tension interfaciale (Verlhac *et al.*, 2001).

Toutefois, nous ne cherchons pas à attribuer une valeur précise de la tension interfaciale de nos produits mais plutôt à les comparer deux à deux dans différents milieux. La difficulté liée

FIG. 4.5 – *Tension superficielle des résines*

à l'évaluation des différences de masse volumique des produits est levée puisque celles-ci sont identiques d'une mesure à l'autre.

Les mesures présentées ci-dessous le sont donc à titre indicatif mais doivent être considérées avec précaution et uniquement de façon relative.

Il serait délicat, dans ces conditions de mesure, de tenter un rapprochement entre les tensions interfaciales et les tensions superficielles présentées sur la figure 4.5.

pH	liant S1	liant S2
7	50	10
10	30	-
12	8	5

TAB. 4.3 – *Tensions interfaciales (en N/m) des résines*

Néanmoins, cette expérience nous permet de constater une évolution sensible en fonction du pH des deux résines (voir tableau 4.3).

### 4.2.2 Comportement au pelage

Ces différences de tension interfaciale constatées sur les produits nous encouragent à pratiquer les essais de pelage sur ces produits dans un environnement constitué d'eau à différents pH.

Par cet essai, nous tentons donc de dynamiser le déplacement des espèces polaires à l'interface qui seraient susceptibles de favoriser l'ouverture de la fissure.

Ainsi les essais présentés dans ce paragraphe font état de 4 milieux environnants dans lequel se pratique l'essai.

- pelage dans l'air
- pelage dans l'eau à pH 7
- pelage dans l'eau à pH 12
- pelage dans le glycérol

Le montage permettant de faire ces mesures a été présenté dans le chapitre 2. Pour un même produit, nous faisons l'hypothèse dans toute cette partie que la contribution de la rhéologie est la même dans les différents milieux de pelage.

#### 4.2.2.1 Comparaison pelage dans l'air et dans l'eau à pH 7

##### *Liant S1*

Sur la figure 4.6, les résultats de l'essai de pelage pratiqué dans l'eau à pH 7 sur le liant S1 sont comparés au pelage en milieu sec.

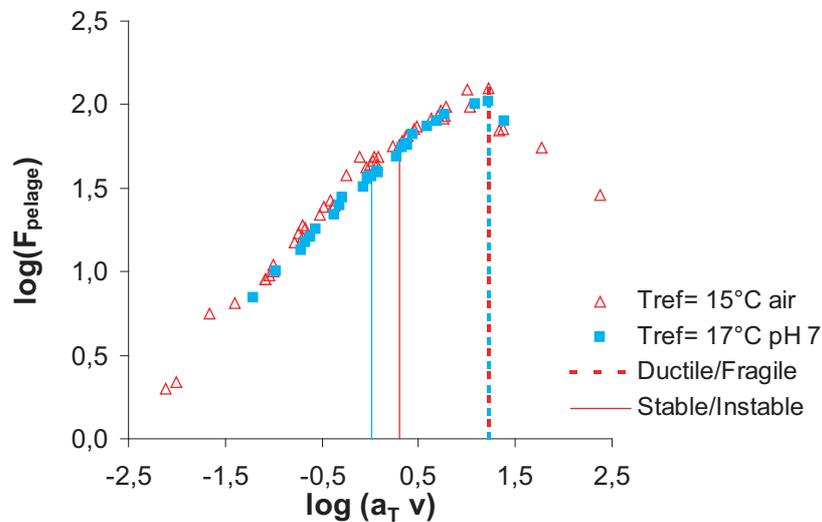


FIG. 4.6 – Courbes maîtresses pelage du liant S1. Comparaison du pelage dans l'air et dans l'eau à pH7.

Nous avons positionné les courbes en fonction de leur frontière entre un état ductile et un état fragile ce qui impose une différence d'environ 2°C pour les températures de référence. Cet écart n'est pas significatif compte tenu de l'incertitude de  $\pm 2^\circ\text{C}$  évaluée dans le chapitre 3.

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
air	71	128
eau pH7	57	100

TAB. 4.4 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S1 dans l'air et dans l'eau pH7

En revanche, il est à noter que le niveau de contrainte seuil à partir duquel la propagation est instable, est inférieur dans le cas du pelage dans l'eau (tableau 4.4). La différence entre les maxima de la force de cohésion est tout aussi remarquable et tend à montrer que la présence de l'eau diminue les performances à la rupture des liants.

### Liant S2

La comparaison des courbes de pelage du liant S2 dans l'air puis dans l'eau à pH7 est illustrée sur la figure 4.7.

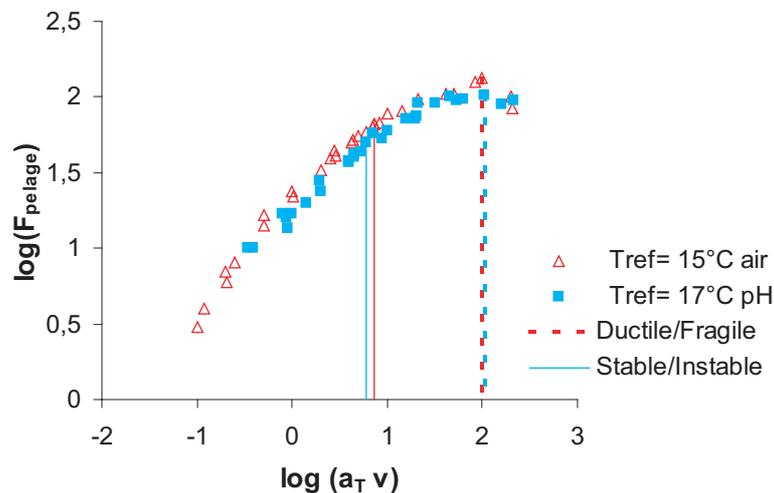


FIG. 4.7 – Courbes maîtresses pelage du liant S2. Comparaison du pelage dans l'air et dans l'eau à pH7.

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
air	66	134
eau pH7	50	98

TAB. 4.5 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S2 dans l'air et dans l'eau à pH7

La comparaison des courbes de cette figure est identique à l'analyse faite de la figure 4.6 concernant le liant S1.

L'hypothèse la plus probable pour expliquer la différence des niveaux de cohésion est un changement de structure du liant au contact avec l'eau. Il s'agirait d'une perturbation de l'équilibre colloïdal au voisinage de l'interface attribuée à une hydrolyse de certaines fonctions du liant.

Ce phénomène n'est pas abordé plus précisément dans le cadre de cette étude pour laquelle nous cherchons à quantifier la seule contribution de l'énergie nécessaire à la création de surfaces nouvelles.

#### 4.2.2.2 Comparaison pelage dans l'eau à pH 7 et à pH 12

##### *Liant S1*

Nous avons noté une différence sensible pour les seuils de stabilité et de ductilité concernant le mode de propagation de la fissure dans l'air et dans l'eau.

Nous cherchons donc maintenant à nous rapprocher des conditions opératoires qui sont susceptibles de mettre en évidence la contribution de l'énergie interfaciale.

Sur la figure nous présentons la courbe maîtresse de pelage du liant S1 dans l'eau à pH 7 avec celle de ce même liant dans l'eau à pH 12. Le tableau 4.3 nous indique que pour ce produit la tension interfaciale est beaucoup plus faible à pH 12 qu'à pH 7.

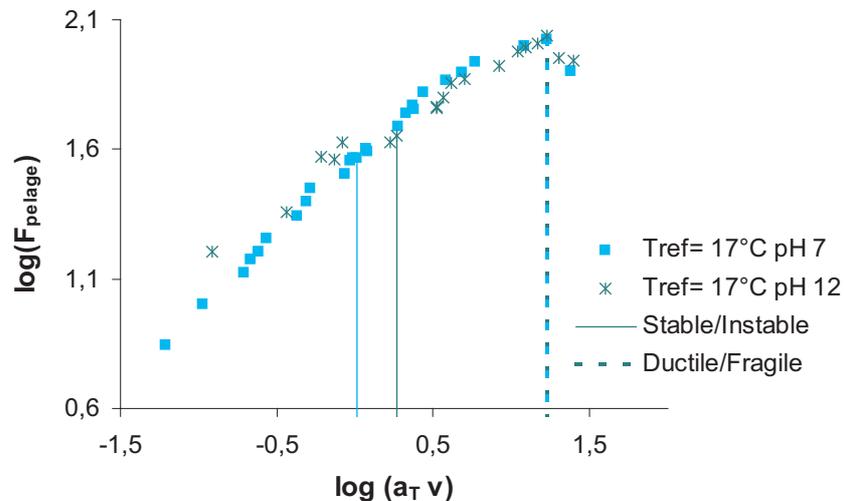


FIG. 4.8 – Courbes maîtresses pelage dans l'eau du liant S1. Effet du pH.

La comparaison des courbes de la figure 4.8 montre avant tout deux comportements très voisins. Néanmoins, nous observons une certaine dispersion des points de la courbe de pelage à pH 12.

Pour des vitesses de propagation élevées, le niveau de force de cohésion pour le pelage dans l'eau à pH 12 semble identique ou inférieur à celui du pelage à pH 7. Pour des vitesses plus

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
eau pH7	57	100
eau pH12	63	122

TAB. 4.6 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S1 dans l'eau à pH 7 et à pH 12

faibles nous observons la tendance inverse.

Par ailleurs, nous pouvons observer une différence sensible sur le niveau et la position du seuil de stabilité (tableau 4.6) mais du fait de l'incertitude de mesure concernant la courbe de pelage dans l'eau à pH 12, il est préférable de ne pas attacher d'importance à cette différence.

Ces variations de comportement peuvent être rattachées à la dynamique de réorganisation des espèces dans la proximité de la surface nouvellement créée. Si c'est le cas, il paraît bien difficile d'attribuer ces variations à une énergie interfaciale car l'effet sur les forces de cohésion est inverse à celui que nous aurions observé: la tension interfaciale étant plus basse dans l'eau à pH 12, nous aurions pu nous attendre à enregistrer dans ce cas des forces de cohésion plus faibles.

Il est sans doute plus opportun d'attribuer ces effets à une hydrolyse des fonctions du liant par l'eau. Cela aurait pour conséquence directe une déstructuration locale du système et qui se manifesterait d'autant plus que le temps de contact entre les 2 phases (liant et eau) est grand (donc pour de faibles vitesses de pelage).

### **Liant S2**

Comme nous l'avons fait sur le liant S1 nous présentons sur la figure 4.9 le comportement comparé du pelage dans l'eau du liant S2 en mettant en avant l'influence du pH. Nous avons vu cependant que la différence de tension interfaciale est faible entre le liant par rapport à l'eau à pH 12 et à pH 7.

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
eau pH7	50	98
eau pH12	50	83

TAB. 4.7 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S2 dans l'eau à pH 7 et à pH 12

Ces courbes sont sensiblement identiques et les températures de référence permettant la superposition des limites de ductilité sont les mêmes.

Nous n'avons pas, à travers cette comparaison, d'éléments supplémentaires permettant de mettre en avant la contribution énergétique de la création de surface.

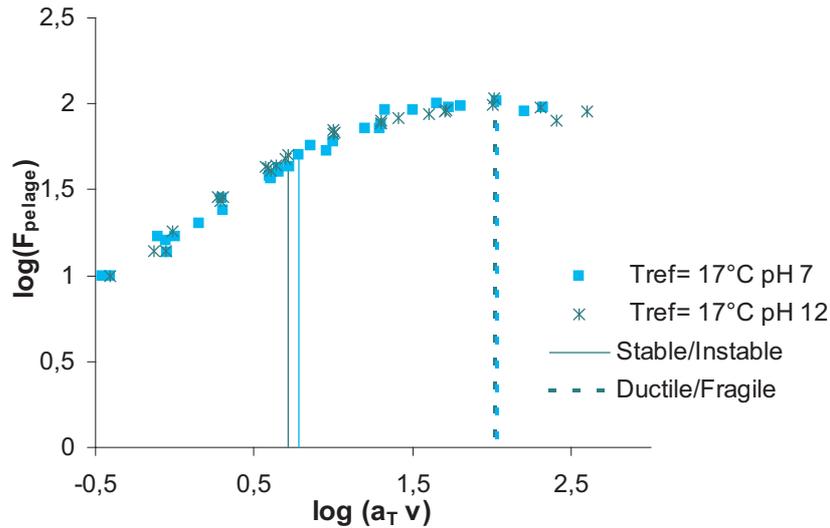


FIG. 4.9 – Courbes maîtresses pelage dans l'eau du liant S2. Effet du pH.

Nous n'avons cependant pas la même dispersion des mesures que pour le liant S1 sur la figure 4.8.

#### 4.2.2.3 Incidence de la polarité sur la rupture: pelage dans le glycérol

Nous avons émis l'hypothèse d'une hydrolyse des fonctions du liant par l'eau qui modifierait sa structure au voisinage du bitume.

Nous allons tenter dans ce paragraphe de limiter les effets d'hydrolyse en pratiquant le pelage dans un milieu moins polaire que l'eau. Nous avons choisi le glycérol qui a la même tension superficielle que l'eau.

##### **Liant S1**

Ainsi sur la figure 4.10, le comportement au pelage dans l'eau est comparé au pelage dans le glycérol pour le liant S1

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
eau pH7	57	100
glycérol	65	98

TAB. 4.8 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S1 dans l'eau à pH 7 et dans le glycérol

Le comportement au pelage dans le glycérol et dans l'eau à pH 7 sont similaires.

Le niveau de force seuil à partir duquel nous avons l'apparition d'un régime de propagation instable est supérieure dans le cas du glycérol.

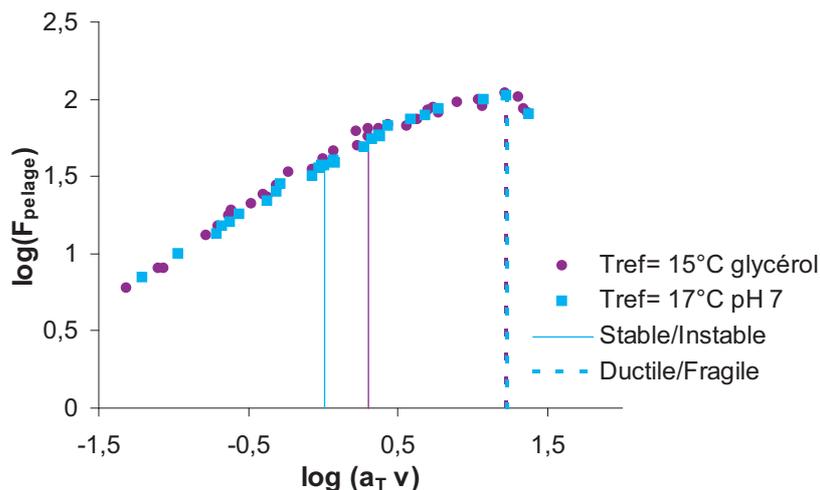


FIG. 4.10 – Courbes maîtresses pelage du liant S1 en milieu liquide. Effet de la polarité.

Nous comparons alors sur la figure 4.11 le pelage dans l'air et dans le glycérol pour ce même produit

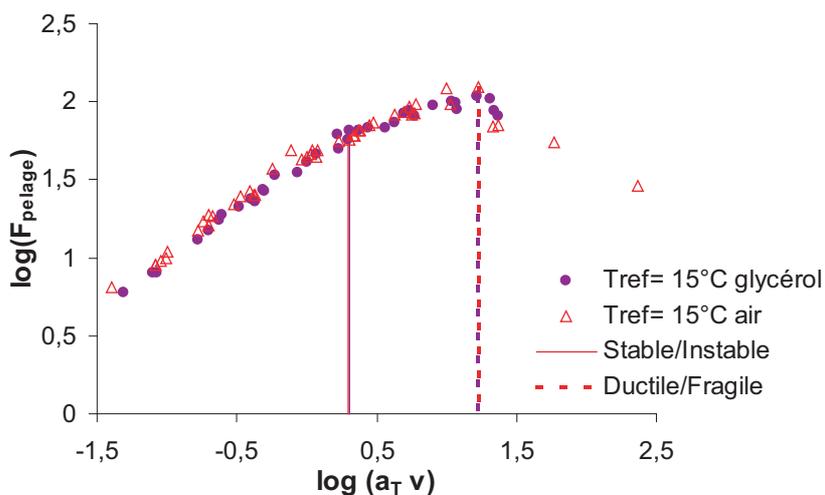


FIG. 4.11 – Courbes maîtresses pelage du liant S1 dans l'air et dans le glycérol.

Sur cette courbe, nous pouvons observer un comportement identique en tout point de vue entre le pelage dans l'air et le pelage dans le glycérol. Ceci tend à démontrer que la contribution de la tension interfaciale n'est pas détectable à travers ces essais.

### Liant S2

Les mêmes analyses sont faites avec le liant S2. Nous avons comparé sur la figure 4.12 le pelage dans l'eau à pH 7 et dans le glycérol.

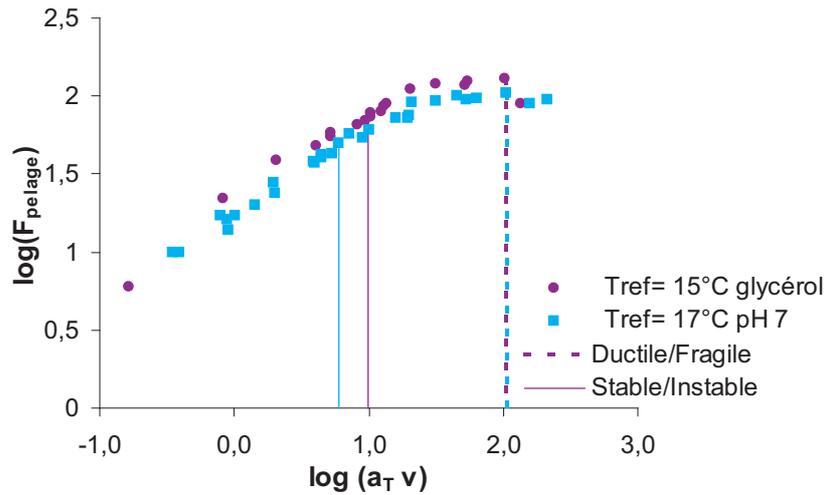


FIG. 4.12 – Courbes maîtresses pelage du liant S2 en milieu liquide. Effet de la polarité.

milieu	$F_{SI}(N)$	$F_{DF}(N)$
eau pH7	50	98
glycérol	77.5	125

TAB. 4.9 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$  pour le liant S2 dans l'eau à pH 7 et dans le glycérol

Nous constatons ici que les seuils de stabilité et de fragilité sont supérieurs avec le glycérol. Puis sur la figure 4.13 nous comparons le pelage dans l'air avec le pelage dans le glycérol.

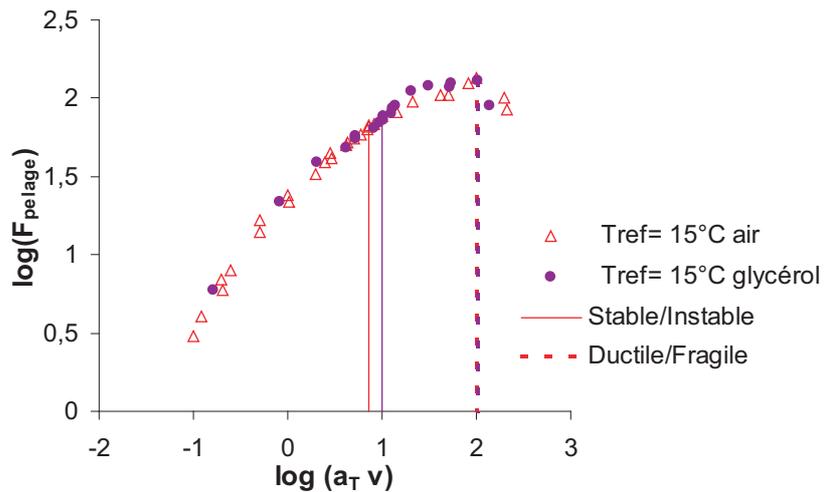


FIG. 4.13 – Courbes maîtresses pelage du liant S2 dans l'air et dans le glycérol.

Les 2 courbes sont identiques.

Ces expériences effectuées avec le glycérol nous amènent à conclure que le rôle des composés polaires n'a pas été clairement établi dans le processus de rupture en pelage.

## 4.3 Conclusion

Cette partie visait à mettre en évidence la contribution énergétique due à la création de deux nouvelles surfaces lors de la progression d'une fissure. Cette notion d'énergie interfaciale passe par la réorganisation des espèces polaires à l'interface qui, dans notre cas, est constituée par le front de fissure.

Nous avons travaillé sur des liants synthétiques de rhéologie simple et similaire. Nous avons ainsi limité des phénomènes de déstructuration susceptibles de se produire dans un système tel que le bitume ou l'équilibre colloïdal est assuré par la présence des résines.

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il est difficile de mettre en évidence un effet de l'énergie de création de surface dans ce processus de rupture par pelage. La raison principalement invoquée est la forte viscosité des produits testés qui empêche la migration des espèces susceptibles de faire varier la polarité des produits.

En testant les produits dans divers milieux liquides, nous avons voulu exacerber ces différences de polarité comme nous avons su le faire par des mesures de tension interfaciale sans pour autant parvenir à quantifier ces caractéristiques de façon absolue. Ainsi il nous est apparu intéressant de mesurer le comportement au pelage des liants testés ici dans l'air, puis de les comparer au pelage dans l'eau en faisant varier le pH et en dernier lieu de mesurer la force de résistance au pelage dans le glycérol.

Le pelage est sensible à la présence de l'eau, car le passage du régime stable au régime instable se fait pour des niveaux de forces inférieures dès lors que l'on pratique le pelage dans l'eau.

Le pelage dans l'eau à pH 12 n'a pas apporté de grand changement par rapport au pelage dans l'eau à pH 7. Pour le liant S1, pour lequel l'effet sur la tension interfaciale est fortement marqué, nous avons tout au plus remarqué une dispersion accrue des points de mesure qui pourrait être un effet de la dynamique de réorganisation des espèces à l'interface.

La susceptibilité du pelage à l'eau est très faible. Les différences observées (instabilité, limite de fragilité) tendent plutôt à conclure à une modification structurelle des liants au voisinage de l'interface par hydrolyse de certaines fonctions.

Le pelage dans le glycérol, liquide de tension superficielle identique à celle de l'eau, permet de confirmer cette hypothèse. Dans les 2 cas, S1 et S2, nous retrouvons une identité de

comportement avec le pelage dans l'air.

Le principal résultat que l'on peut tirer de cette partie est que la contribution de la tension interfaciale est négligeable. Des phénomènes secondaires telles que l'hydrolyse des fonctions polaires des liants par l'eau seraient à l'origine des faibles différences observées.

# Chapitre 5

## Rôle des inclusions dans les bitumes

---

<b>5.1</b>	<b>Effet des inclusions de types fractions solides:les bitumes enrichis en asphaltènes</b>	<b>117</b>
5.1.1	Mesure de la taille des asphaltènes par GPC «ultra-rapide»	117
5.1.2	Comportement à la rupture en pelage	119
5.1.2.1	Données expérimentales. Isothermes	119
5.1.2.2	Courbe maîtresse du bitume B3	119
5.1.2.3	Comparaison des courbes maîtresses des bitumes B2 et B3	120
5.1.3	Analyse viscoélastique	123
5.1.3.1	Courbes de Black.	123
5.1.3.2	Courbes maîtresses	125
	Courbe maîtresse du bitume B3	125
	Comparaison des bitumes B2 et B3	125
	Recouvrement autour de $\log(f_0)$	125
	Recouvrement autour de $\log(f_m) - \sigma$	125
	Recouvrement autour de la transition viscoélastique/vitreux (max de $E''$ )	127
5.1.4	Discussion	127
5.1.4.1	Recalage des courbes rhéologiques à partir des données de pelage	128
5.1.4.2	Description des courbes de pelage à iso-rhéologie	128
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_0)$	129
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_m) - \sigma$	129
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_m)$	130
	Interprétation des courbes	131
<b>5.2</b>	<b>Effets des inclusions cristallines:cas des bitumes enrichis en paraffine</b>	<b>132</b>
5.2.1	Analyse Enthalpique Différentielle	132

5.2.1.1	Homogénéité des produits . . . . .	132
5.2.1.2	Interaction entre phase malténique et paraffines . . . . .	133
5.2.2	Comportement à la rupture en pelage . . . . .	134
5.2.3	Analyse viscoélastique . . . . .	137
5.2.3.1	Courbes de Black . . . . .	137
5.2.3.2	Courbes maîtresses . . . . .	138
	Courbe maîtresse des bitumes B4 et B5 . . . . .	138
	Comparaison du bitume B2 et des bitumes B4 et B5 . . . . .	138
	Recouvrement autour de $\log(f_0)$ . . . . .	138
	Recouvrement autour de $\log(f_m) - \sigma$ . . . . .	138
	Recouvrement autour de la transition viscoélastique/vitreux (max de $E''$ ) . . . . .	140
5.2.4	Discussion . . . . .	141
5.2.4.1	Recalage des courbes rhéologique à partir des données de pelage . . . . .	141
5.2.4.2	Description des courbes rhéologiques à partir des données de pelage . . . . .	142
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_0)$ . . . . .	142
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_m) - \sigma$ . . . . .	143
	Iso-rhéologie autour de $\log(f_m)$ . . . . .	143
	Interprétation . . . . .	144
<b>5.3</b>	<b>Influence comparée des inclusions asphalténiques et paraffiniques</b>	<b>145</b>
5.3.1	Comportement à la rupture en pelage . . . . .	145
5.3.2	Comportement en Analyse Viscoélastique . . . . .	146
5.3.2.1	Courbes de Black . . . . .	146
5.3.2.2	Courbes maîtresses . . . . .	147
5.3.3	Discussion . . . . .	148
5.3.3.1	Recalage des courbes rhéologique à partir des données de pelage . . . . .	148
5.3.3.2	Description des courbes de pelage à iso-rhéologie . . . . .	148
5.3.3.3	Interprétation . . . . .	150
5.3.4	Conclusion . . . . .	150

---

Une équivalence stricte entre la transition mécanique et la transition ductile/fragile en pelage a été observée pour deux bitumes de distillation directe (B1 et B2). Une corrélation similaire a déjà été observée expérimentalement entre le maximum de dissipation d'énergie et la transition ductile/fragile obtenue avec des essais de traction directe (Anderson et Al., 1999). Ces mêmes auteurs ont basé leur étude sur des bitumes de rhéologie simple et similaire et s'interrogent sur la validité de cette corrélation dès lors que les bitumes sont fortement structurés.

Dans cette partie nous allons travailler sur des bitumes structurés, en étudiant l'influence des inclusions sur le comportement à la rupture des bitumes. Les matériaux sur lesquels nous travaillons sont les bitumes B3, B4 et B5 présentés dans le chapitre 2.

La nature, la taille et le taux de ces inclusions seront les paramètres pertinents de notre réflexion puisque le bitume B3 est enrichi en inclusions asphalténiques (de taille nanométrique), tandis que B4 et B5 sont respectivement enrichis de 5 et 10 % de paraffine (inclusions de taille micrométrique).

Chacun des bitumes testés est alors comparé au bitume de référence B2 en appliquant la méthodologie validée dans les chapitres précédents, consistant à s'assurer d'une iso-consistance relative des matériaux ou bien à les tester dans un état structural préalablement défini.

## 5.1 Effet des inclusions de types fractions solides: les bitumes enrichis en asphaltènes

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'influence des inclusions nanométriques sur le comportement à la rupture des bitumes par une méthodologie tirée de l'approche précédente.

La dureté d'un bitume dépend de son degré de distillation qui va éliminer les parties les plus volatiles. Mais, nous avons vu au chapitre 1 que le taux et la taille des asphaltènes peuvent structurer le bitume et influencer sur sa viscosité.

Industriellement, de tels bitumes sont obtenus par un procédé dit «de soufflage» (voir paragraphe 1.2.2.4). Ce procédé augmente le taux d'asphaltène et favorise leur état d'agrégation.

Le bitume enrichi en asphaltène que nous étudions ici est noté B3. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.1 au chapitre 2.

### 5.1.1 Mesure de la taille des asphaltènes par GPC «ultra-rapide»

Les deux bitumes B2 et B3 comparés dans ce paragraphe ont un taux d'asphaltènes qui est sensiblement identique (voir tableau 2.1)

La caractéristique sur laquelle est basée cette partie de l'étude est la présence d'amas d'asphaltènes dont nous mesurons la distribution de taille par chromatographie d'exclusion stérique sur colonne de gel de silice. Cette technique permet la séparation des molécules en fonction

de leur taille et de leur forme. Le principe, le mode opératoire et les conditions particulières inhérente à l'essai «GPC ultra rapide» diminuant le temps d'élution sont décrites dans le chapitre 2.

L'analyse du bitume B2 est décrite sur la figure 5.1.

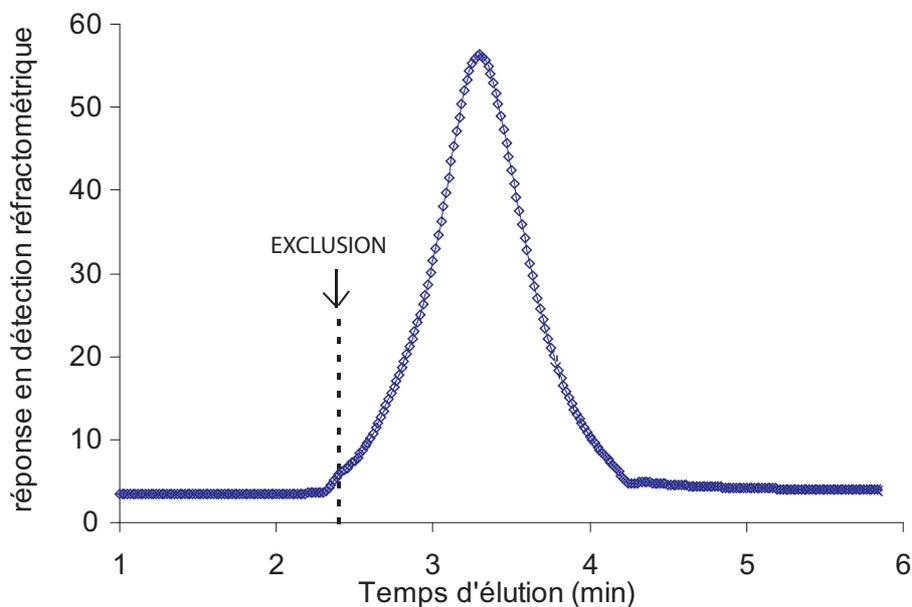


FIG. 5.1 – Analyse en GPC du bitume B2

Ce bitume présente un tracé chromatographique classique décrit, en détection réfractométrique et UV, par une seule population sortant entre 2,4 et 4,2 minutes d'élution, correspondant, d'après la droite de calibration de la colonne utilisée (cf. annexe E.1), à des masses molaires comprises entre 162 et 20 000 (Mw).

Dans les conditions fixées précédemment, la technique de GPC «ultra-rapide» permet aussi d'apprécier la faculté d'interaction des micelles d'asphaltènes au sein du système colloïdal des bitumes.

Ainsi, le chromatogramme du bitume B3 se distingue de celui du bitume B2 par la présence d'un pic caractéristique des interactions entre micelles d'asphaltènes vers 2,4 minutes d'élution, correspondant au volume d'exclusion de la colonne. Ce pic est connu pour être une image de la fraction de la phase dispersée du système colloïdal correspondant aux micelles d'asphaltènes à fortes masses molaires ( $> 20000$ ). Toutefois, l'information liée au pic caractéristique des interactions entre micelles d'asphaltènes n'a qu'une valeur comparative puisqu'elle dépend de tous les paramètres opératoires.

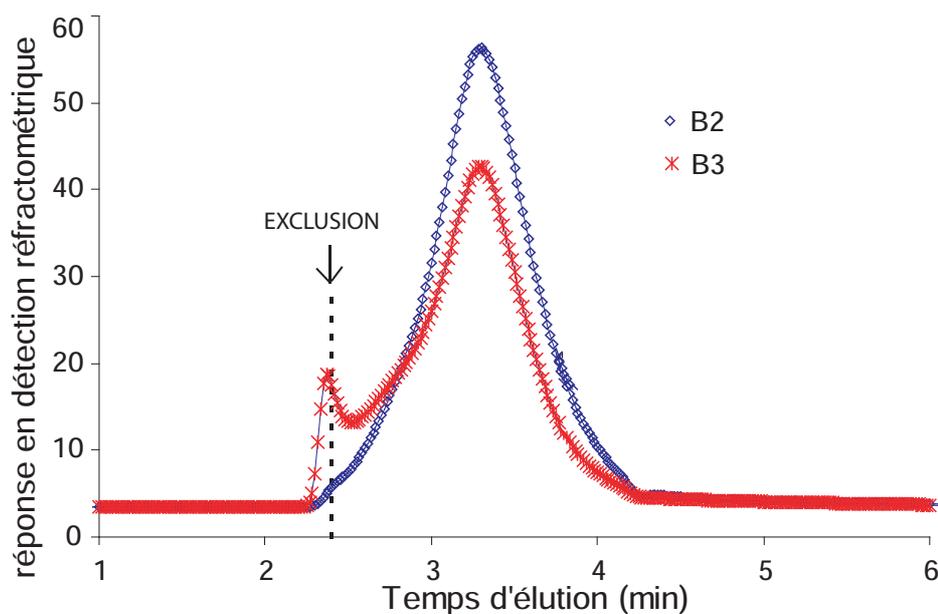


FIG. 5.2 – Analyse en GPC des bitumes B2 et B3

### 5.1.2 Comportement à la rupture en pelage

Le comportement au pelage du bitume B3 est comparé dans cette partie à celui du bitume B2 étudié dans le paragraphe 3.1.

#### 5.1.2.1 Données expérimentales. Isothermes

Les domaines de sollicitation thermomécanique sont donnés dans le tableau 5.1 pour les bitumes B2 et B3.

Bitume	$V_{min}(mm/min)$	$V_{max}(mm/min)$	$T_{min}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$
B2	0,01	50	-10	25
B3	0,005	50	-10	30

TAB. 5.1 – Domaines de sollicitation en pelage des bitumes B2 et B3

#### 5.1.2.2 Courbe maîtresse du bitume B3

Nous avons porté en annexe C les étapes menant à la construction de la courbe maîtresse et à la localisation des limites stable/instable et ductile/fragile en adoptant les conventions établies dans le chapitre précédent.

Cette construction de courbe maîtresse implique les mêmes hypothèses que pour les deux bitumes B1 et B2, c'est-à-dire que nous considérons, en première approximation, que le principe d'équivalence temps température est respecté sur le domaine considéré.

Nous présentons la courbe maîtresse de pelage du bitume B3 sur laquelle nous avons placé les limites qui séparent le mode de propagation ductile du mode fragile et au sein du mode ductile, la séparation entre une propagation stable et une propagation instable.

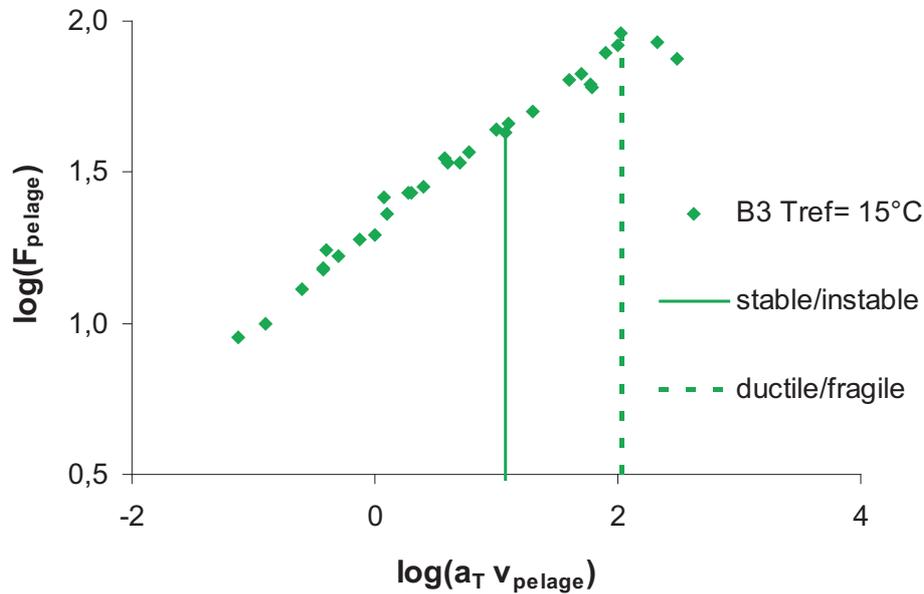


FIG. 5.3 – Courbe maîtresse de pelage pour le bitume B3 à la température de référence de 15°C

### 5.1.2.3 Comparaison des courbes maîtresses des bitumes B2 et B3

Les facteurs de glissement qui ont permis de construire les courbes pour les bitumes B2 et B3 sont reportés sur la figure 5.4.

Dans le domaine de sollicitation de cette étude, la correspondance entre une variation de température et une variation de vitesse de sollicitation dépend faiblement de la nature du bitume considéré.

Cette courbe n'est cependant pas suffisamment précise et le domaine de sollicitation est trop restreint, pour affirmer que les facteurs de glissement suivent une loi unique quelle que soit la nature du bitume.

Pour comparer les courbes maîtresses des deux bitumes, nous choisissons les températures de référence de façon à superposer les limites ductile/fragile. Nous cherchons à comparer ainsi les bitumes dans un état d'équilibre structural que l'on peut supposer identique. Par la suite, nous nous référerons à ce mode de comparaison des produits par l'appellation «iso-pelage». Les températures de référence qui génèrent ce recouvrement sont:

- o  $T_{ref} = 15^{\circ}C$  pour le bitume B2

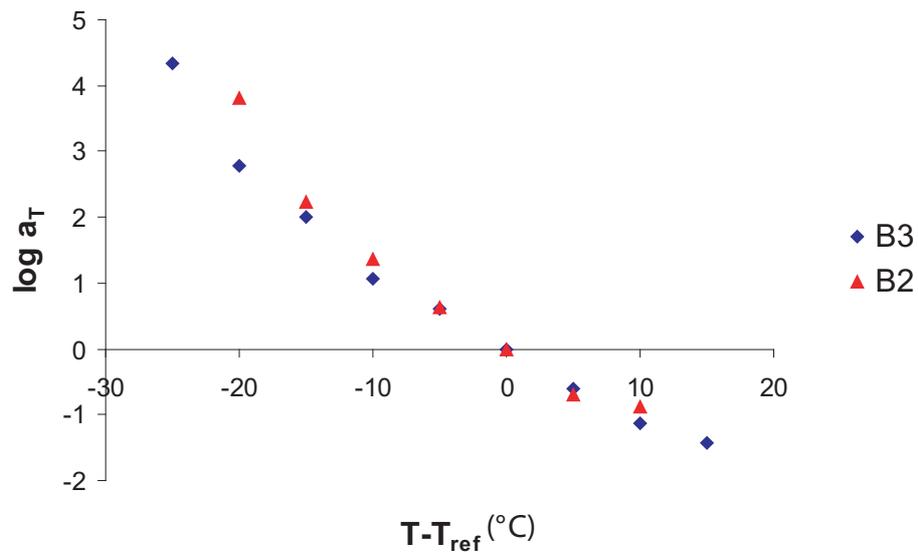


FIG. 5.4 – Comparaison des facteurs de glissement des courbes de pelage

o  $T_{ref} = 14°C$  pour le bitume B3

Ces courbes sont présentées dans la figure 5.5

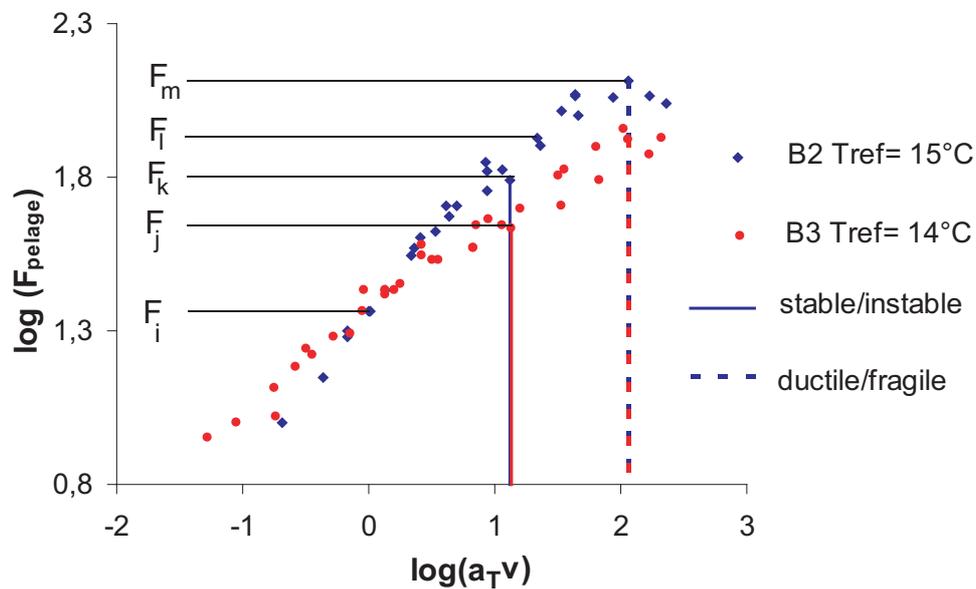


FIG. 5.5 – Comparaison des courbes maîtresses pelage des bitumes B2 et B3

Nous repérons des points singuliers auxquels nous nous référerons pour exploiter cette courbe.

Sur cette figure, nous observons que la sensibilité de la force de pelage à la vitesse de pelage diffère d'un bitume à l'autre et que la cohésion maximale (maximum de la force de pelage) du bitume B2 n'est pas atteint dans le cas du bitume B3. De même, le niveau de cohésion, seuil à partir duquel la propagation devient instable, est plus faible dans le cas du bitume B3 ( $F_k < F_j$ ).

Les niveaux de force permettant de basculer d'un régime à l'autre (indépendamment du choix de la température de référence) sont reportés dans le tableau 5.2, .

Bitume	$T_{ref}$	$\log[F_{SI}]$	$F_{SI}(N)$	$\log[F_{DF}]$	$F_{DF}(N)$
B2	15	1,79	$F_j = 62 \pm 3$	2,11	$F_l = 130 \pm 5$
B3	14	1,63	$F_k = 43 \pm 5$	1,96	$F_m = 91 \pm 5$

TAB. 5.2 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}$

Expérimentalement, il est plus facile d'imposer une vitesse de propagation de fissure, mais d'un point de vue de l'exploitation des courbes, il peut être plus pertinent de raisonner à contrainte imposée. Ainsi, lorsque la contrainte augmente, la vitesse de propagation de la fissure augmente également. Cette règle est générale et ne sera pas transgressée dans tout ce qui suit, quels que soient le mode de juxtaposition des courbes et la nature des produits testés.

Cette variation est plus franche pour le bitume B3 que pour le bitume B2:

$$\left( \frac{\Delta V_{pelage}}{\Delta F} \right)_{B3} > \left( \frac{\Delta V_{pelage}}{\Delta F} \right)_{B2} \quad (5.1)$$

Comme on le verra par la suite, cette observation ne dépend pas de la façon dont on juxtapose les courbes.

D'autres constatations plus spécifiquement liées à cette comparaison à iso-pelage peuvent maintenant être faites.

Les changements de régimes stable/instable et ductile/fragile interviennent à des vitesses identiques (figure 5.5) mais à des niveaux de contraintes différents (5.2).

Si la superposition des limites ductile/fragile est imposée par construction, celle des limites stable/instable en est une conséquence observée expérimentalement: l'écart des vitesses séparant ces 2 limites est le même pour les 2 bitumes.

Le croisement des courbes nous conduit à découper la figure en plusieurs domaines (en nous basant sur le niveau de contrainte). Nous avons le classement suivant:

$$F_i < F_j < F_k < F_l < F_m$$

Ainsi, nous pouvons faire une analyse détaillée du comportement des deux bitumes au pelage en décrivant cette figure dans chaque domaine:

- Si la charge  $F$  est inférieure à  $F_i$ , la fissure se propage plus vite dans le cas du bitume

B2. A partir de la charge  $F_i$ , la tendance s'inverse et la différence de vitesses entre les 2 bitumes va alors s'accroître.

- Lorsque la force atteint la valeur  $F_j$ , la propagation de la fissure au sein du matériau B3 devient instable.
- A partir de  $F_k$ , les 2 fissures sont instables.
- Enfin la rupture devient fragile pour une charge égale à  $F_l$  pour B3 et pour une charge égale à  $F_m$  pour B2.

A ce stade de l'exploitation des courbes maîtresses, il n'est pas possible d'attribuer les effets observés directement à la physico-chimie du matériau, c'est-à-dire à la présence des inclusions sur le chemin de la fissure.

Pour mieux comprendre le rôle de ces inclusions, nous allons tenir compte de la rhéologie des systèmes afin de découpler les effets dus à la viscosité et ceux directement imputables à la structure des bitumes.

En effet nous avons vu dans le chapitre 1 l'influence que peut avoir le taux d'asphaltènes sur la viscosité du bitume à travers la relation de Storm (voir équation 1.21 au paragraphe 1.2.4.2). Ces inclusions solides ont pour effet d'augmenter la viscosité et peuvent donc mener à une plus forte cohésion.

### 5.1.3 Analyse viscoélastique

#### 5.1.3.1 Courbes de Black.

Les différences structurelles entre les produits en général sont illustrées dans l'espace de Black (figure 5.6).

Les isothermes ont été différenciées de façon à mettre en évidence une discontinuité qui montre que le produit très structuré à basse température commence à se déstructurer à des températures de 50°C. Il sera difficile de construire correctement des courbes maîtresses en considérant les isothermes au-delà de cette température. Cette discontinuité n'existe pas sur les bitumes B1 et B2 testés précédemment comme le montre notamment la figure 3.16.

Dans la comparaison entre le bitume B2 et le bitume B3, nous n'avons pas différencié les isothermes par souci de clarté de la figure 5.7

Nous observons sur ces courbes que l'angle de phase atteint à peine 60° pour le bitume B3 dans le domaine considéré. Pour observer des angles de phase supérieurs, il faudrait chauffer davantage de façon à déstructurer le système. Dans le cadre de cette étude, nous nous limitons à un domaine de sollicitation dans lequel le bitume reste dans un même état structurel.

La comparaison dans la partie basse de la courbe montre des différences qui sont difficilement exploitables compte tenu de l'incertitude de mesure sur des angles de phase  $< 10^\circ$ . Toutes ces

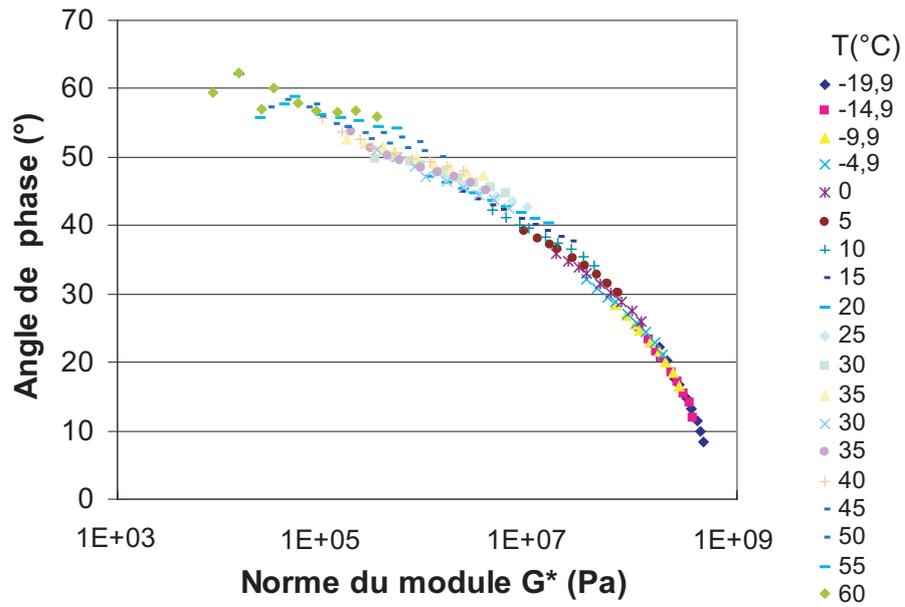


FIG. 5.6 – Courbe de Black du bitume B3

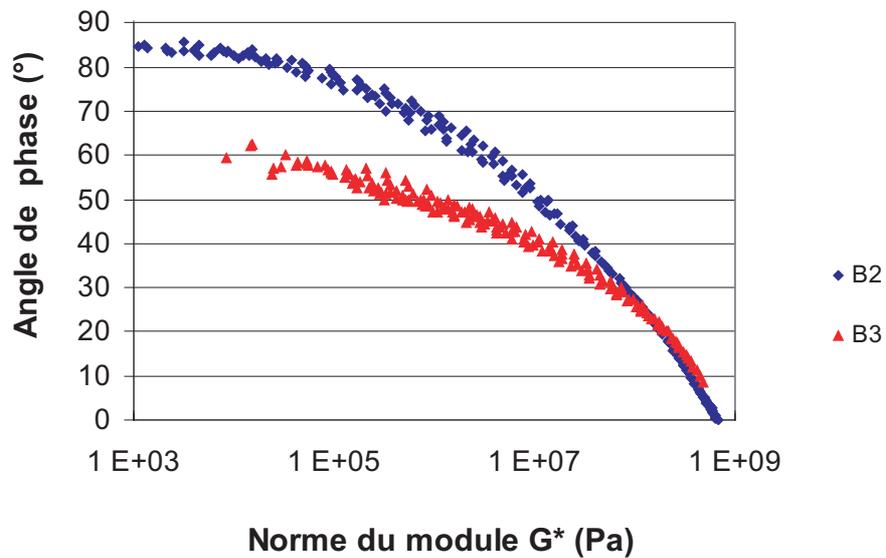


FIG. 5.7 – comparaison des courbes de Black des bitumes B2 et B3

courbes devraient de toute façon tendre vers la même valeur du module vitreux de  $1.10^9$  Pa en cisaillement.

### 5.1.3.2 Courbes maîtresses

#### *Courbe maîtresse du bitume B3*

Les courbes de Black distinguent nettement les produits mais sont difficilement exploitables car les variables de temps et de température n'apparaissent pas explicitement.

La construction de la courbe maîtresse de rhéologie a été reportée en annexe D.

Les variables de recalage ont déjà été explicitées dans le paragraphe précédent et sont reportées également sur la figure D.4.

#### *Comparaison des bitumes B2 et B3*

Nous cherchons à déterminer les températures de référence qui permettront de positionner les courbes de rhéologie les unes par rapport aux autres en nous basant sur des critères d'isoconsistance explicités au paragraphe 3.2.2.2.

L'écart type de ces courbes maîtresses est très différent d'un bitume à l'autre (un bitume structuré a un écart type plus important qu'un bitume pur de distillation directe). Nous ne pouvons donc pas superposer les courbes maîtresses dans leur intégralité comme cela était le cas dans la comparaison des bitumes de référence de grades différents.

Nous détaillons alors l'analyse comparée de ces courbes en imposant ces recouvrements sur des domaines de sollicitation thermomécanique donné.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, ces domaines de recouvrement correspondent à des niveaux de module généralement obtenus par des essais conventionnels soit au voisinage de la température ambiante ( $\log(f_0)$ ), soit au voisinage de la température de fragilité Fraass ( $\log(f_m) - \sigma$ ). Le dernier recouvrement, autour de  $\log(f_m)$ , se fait au maximum du module de perte c'est-à-dire à la transition mécanique entre un régime vitreux et un régime viscoélastique.

#### *Recouvrement autour de $\log(f_0)$*

Les deux bitumes considérés ont des pénétrabilités à 25°C peu différentes. Un recouvrement est alors possible autour des modules correspondant à la pénétrabilité autour de la température ambiante ( $E = 10^7 Pa$  environ). Le critère que nous retenons est la transition entre l'état viscoélastique et l'état visqueux repérée sur la figure D.4 par  $\log(f_0)$ . A ce point singulier nous avons E1 et E2 qui sont équivalents ( $\phi = 45^\circ$ ).

Les températures de référence que l'on a utilisées pour recentrer les courbes sur  $f_0$  sont cette fois de 15 et 6°C.

#### *Recouvrement autour de $\log(f_m) - \sigma$*

Nous pouvons de la même façon tenter de recentrer les courbes sur une zone de module correspondant à des températures plus faibles. Le point singulier à la fréquence équivalente  $\log(f_m) - \sigma$  est à un niveau de module que l'on peut associer à la température de fragilité de Fraass (soit de l'ordre  $10^8 Pa$ ).

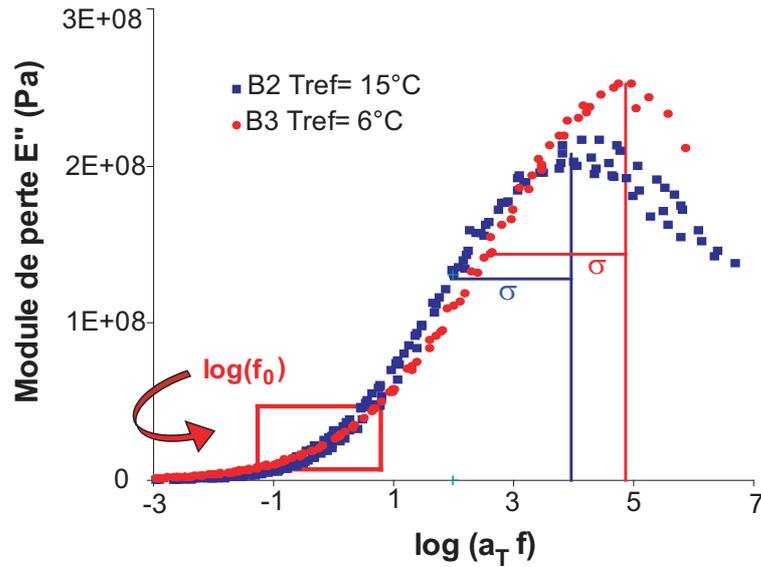


FIG. 5.8 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte en fonction de  $f_0$ .

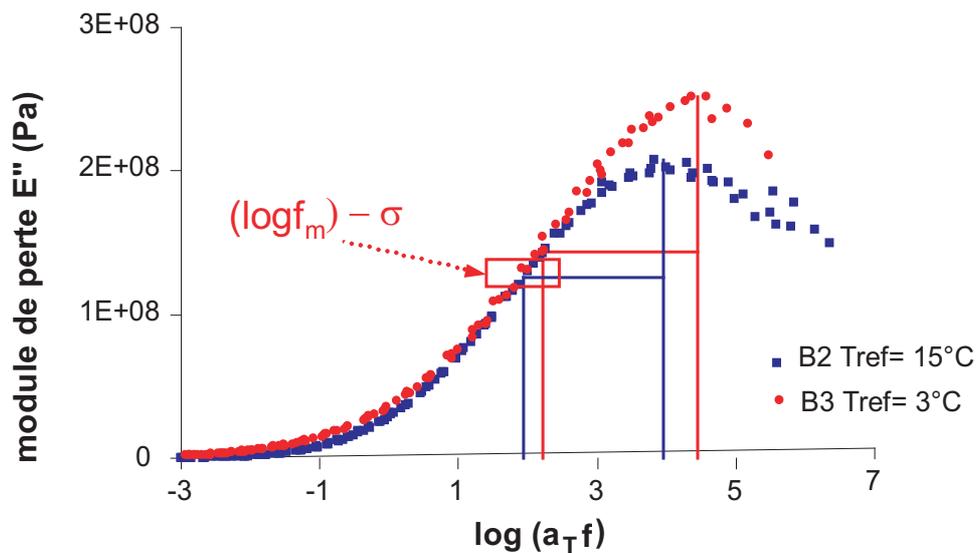


FIG. 5.9 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte autour des basses températures (équivalent du module à la Température de Fraass)

Cette partie de la courbe du module complexe est assez facilement superposable comme nous le montre la figure 5.9 car elle correspond à une variation linéaire du module de perte (et de pente similaire pour les 2 bitumes) en fonction du log de la fréquence réduite.

Les 2 bitumes considérés ici ont un comportement rhéologique à basse température très

différent mais que l'on peut rendre comparable en appliquant cet écart important entre les températures de référence.

*Recouvrement autour de la transition viscoélastique/vitreux (max de  $E''$ )*

Nous allons rechercher les conditions d'iso-rhéologie à très basse température en tentant de faire recouvrir les courbes au maximum du module de perte. Nous nous plaçons ainsi au début du plateau vitreux c'est-à-dire à la transition entre l'état viscoélastique et l'état vitreux des bitumes. A ce niveau cependant, les données expérimentales sont entachées d'erreurs dues à des angles de phase relativement faibles et le modèle de Jongepier et Kuilman devient assez peu précis.

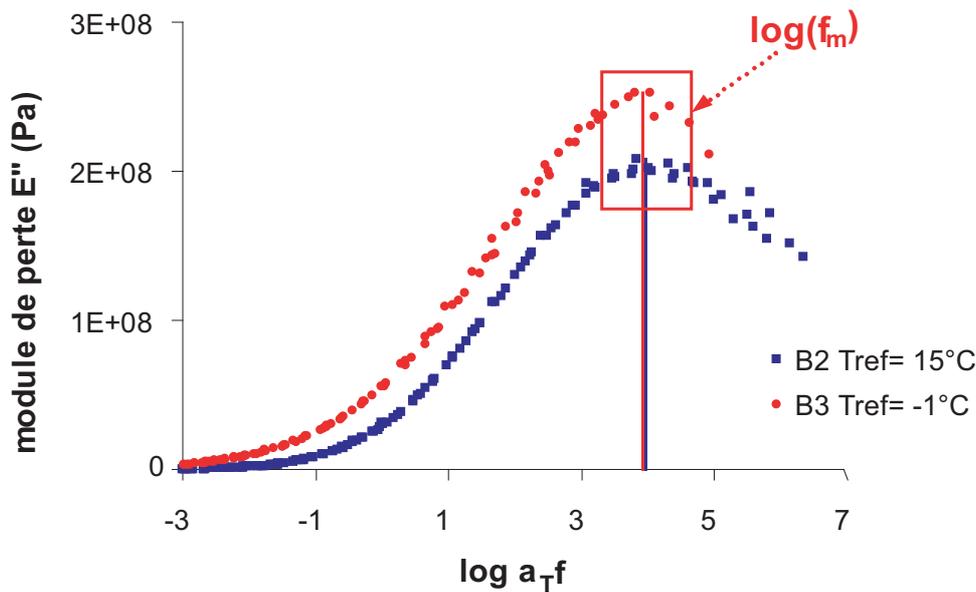


FIG. 5.10 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte autour du maximum correspondant à une transition mécanique

Pour rechercher la même contribution rhéologique autour de la transition entre un régime viscoélastique et un régime vitreux, il est ainsi nécessaire d'appliquer un écart de température important entre le bitume B2 et le bitume B3.

Dans ce dernier cas, le recouvrement ne se fait pas exactement car les valeurs des modules de perte maximale sont sensiblement plus élevées pour le bitume B3 mettant ainsi en évidence le rôle de renfort des inclusions.

#### 5.1.4 Discussion

Nous avons vu que le recouvrement des courbes maîtresses de pelage en fonction de la transition ductile/fragile permet de comparer le comportement des bitumes dans un même état

structurel. Dans cette comparaison cependant, la rhéologie n'est pas prise en compte.

#### 5.1.4.1 Recalage des courbes rhéologiques à partir des données de pelage

Nous cherchons à comparer les courbes de rhéologie à partir de l'analyse des courbes de pelage. Ces dernières avaient été positionnées de façon à faire coïncider la vitesse équivalente du maximum de cohésion et avaient donné des températures de référence très proches ( $T=15^{\circ}\text{C}$  pour B2 et  $T=14^{\circ}\text{C}$  pour B3).

Nous utilisons donc ces mêmes températures pour comparer les comportements rhéologiques des bitumes B2 et B3 sur la figure 5.11

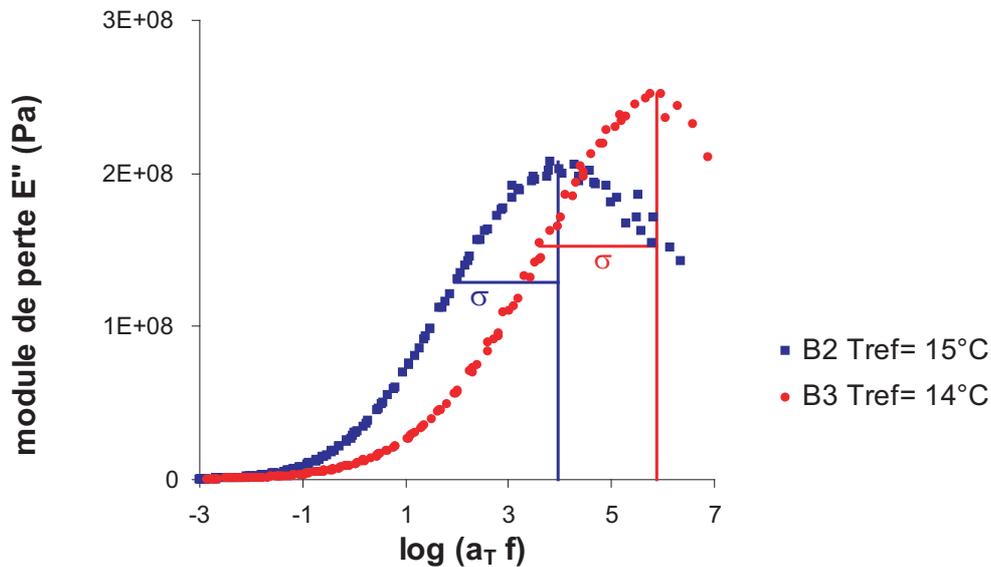


FIG. 5.11 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte en fonction de leur maximum de cohésion pour les bitumes B2 et B3

Il n'y a aucun recouvrement de ces deux courbes, c'est-à-dire que dans ce cas, la rhéologie des produits est très différente si nous les recentrons par rapport à leur transition ductile/fragile. En comparant les produits dans ces conditions, nous prenons en considération leur état structurel mais pas la contribution rhéologique qui a pourtant un rôle primordial dans le phénomène de rupture en pelage.

#### 5.1.4.2 Description des courbes de pelage à iso-rhéologie

Pour évaluer leur comportement à la rupture à iso-rhéologie, nous construisons les courbes maîtresses de pelage en reprenant les températures de référence issues des différents recentrages de courbes d'analyse viscoélastique déterminées dans le paragraphe précédent.

***Iso-rhéologie autour de  $\log(f_0)$*** 

Nous comparons, dans un premier temps le pelage des bitumes à «iso-rhéologie» à un module équivalent à la pénétrabilité autour de la température ambiante. Nous avons estimé que ce recalage pouvait se faire de façon approximative (mais reproductible quel que soit le bitume) à  $\log(f_0)$ . Les courbes maîtresses de pelage sont donc tracées sur la figure 5.12 en utilisant les mêmes températures de référence que sur la figure 5.8.

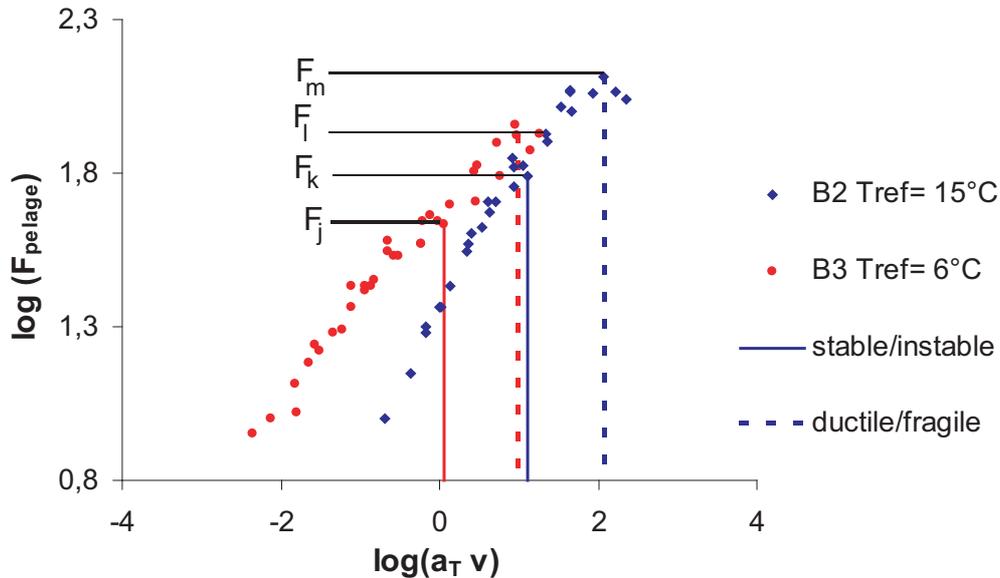


FIG. 5.12 – *Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2 et B3 à «iso-rhéologie» autour de la température ambiante.*

Sur ces courbes nous avons le comportement équivalent de 2 produits de même pénétrabilité autour de la température ambiante. Ces deux produits ne diffèrent donc que par la présence des inclusions.

Nous repérons les points spécifiques correspondant aux changements de régime des deux bitumes et dont les valeurs sont données dans le tableau 5.2.

La description de la courbe peut se faire en suivant la croissance de la contrainte. Pour de faibles niveaux de contrainte, la vitesse de propagation de la fissure est inférieure pour le bitume B3 et reste stable avec les 2 produits. La fissure devient d'abord instable dans le bitume B3 pour une contrainte  $F_j$  puis dans le bitume B2 en  $F_k$ . En  $F_l$ , la vitesse est la même dans les 2 bitumes mais la rupture est fragile pour le bitume B3, alors qu'avec le bitume B2, elle reste ductile (instable) jusqu'en  $F_m$ .

***Iso-rhéologie autour de  $\log(f_m) - \sigma$*** 

La même démarche est adoptée à partir des températures de référence issues de la figure 5.9 c'est-à-dire au recouvrement de la rhéologie à basse température (voisinage de la température

de Fraass).

La courbe maîtresse de pelage obtenue est donnée sur la figure 5.13.

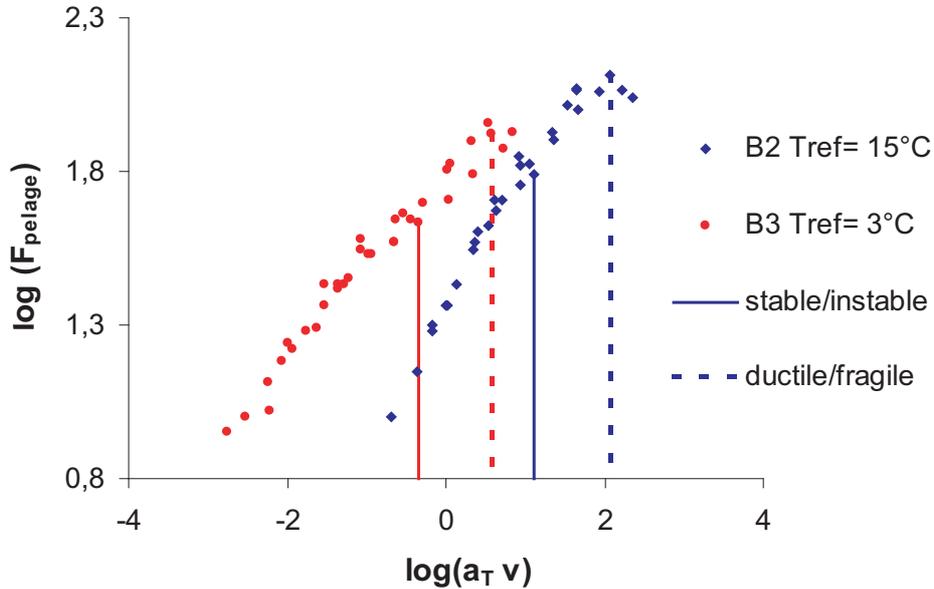


FIG. 5.13 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2 et B3 à «iso-rhéologie» autour de la température de Fraass

Sur ces courbes, nous avons le comportement équivalent de 2 produits qui auraient la même température de fragilité de Fraass. Ces produits n'ont pas la même pénétrabilité (à  $25^\circ\text{C}$  dans ce cas B2 équivaut à un bitume de grade supérieur).

Les courbes maîtresses se distinguent plus nettement quand elles sont comparées à iso-rhéologie à basse température.

### *Iso-rhéologie autour de $\log(f_m)$*

Cet effet est encore plus net lorsque nous recentrons les courbes maîtresses de pelage en se plaçant dans des conditions telles que les produits sont à la transition mécanique. Dans ces conditions, c'est le comportement à très basse température qui est observé à travers les courbes de la figure 5.14. Comme nous l'avons vu sur la figure 5.10, cela revient à appliquer un écart important entre les températures de références:

$$T_{\text{ref}}(B2) - T_{\text{ref}}(B3) = 16^\circ\text{C}$$

Le bitume B3 considéré est nettement plus dur que le bitume B2. En diminuant la température de référence pour le bitume B3 (figures 5.12 et 5.14), nous observons directement l'influence du grade du bitume qui se manifeste par une diminution très nette de la vitesse de propagation. Cet effet est en bon accord avec celui observé dans le chapitre 3.

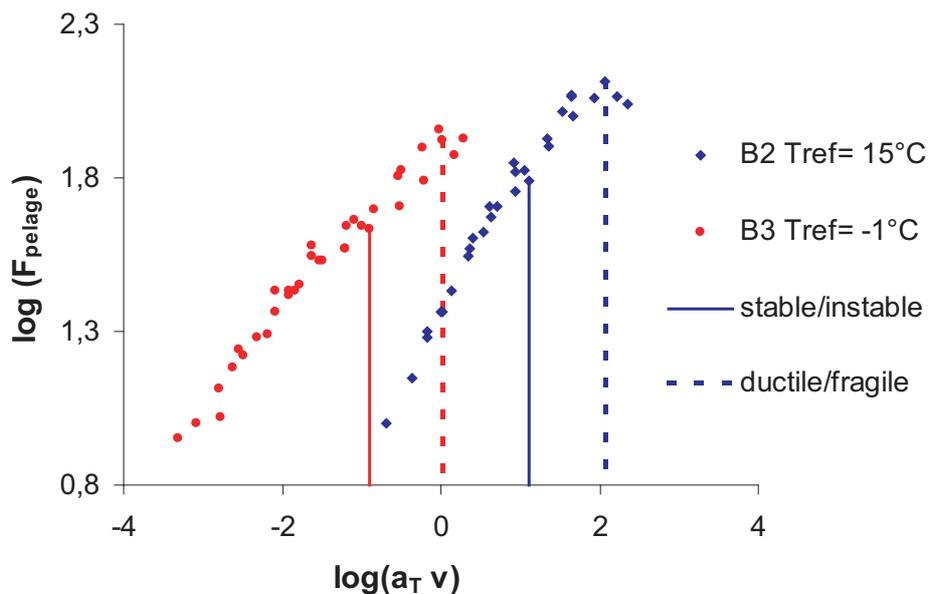


FIG. 5.14 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2 et B3 à «isorrhéologie» autour de la transition mécanique

Comme conséquence directe du déplacement de la courbe du bitume B3 vers les basses vitesses, nous observons une rupture instable puis une rupture fragile plus précoces (c'est-à-dire pour de plus faibles vitesses) quand le bitume est plus dur.

Nous constatons aussi que les zones de transition ductile/fragile ne se superposent pas. Cela confirme que la transition ductile/fragile en pelage ne peut pas être corrélée aux zones de transition mécanique qui, elles, se recouvrent (figure 5.10).

### Interprétation des courbes

Pour interpréter ces différences de comportement et la position relative des courbes de pelage, il faut partir du principe que dans le cas du bitume avec inclusions, le chemin à parcourir par la fissure est plus grand et donc le travail à fournir à vitesse équivalente est supérieur.

Dans une première approche, les inclusions peuvent être considérées comme des obstacles que la fissure doit contourner comme nous l'avons décrit sur la figure 1.12 (chapitre 1).

Il existe des interactions fortes entre les asphaltènes et la matrice mais aussi entre les différents amas d'asphaltènes. Ces interactions créent au sein de cette matrice des zones de cohésion relativement importantes.

L'énergie nécessaire pour traverser ces zones est plus forte que le reste de la matrice et la fissure en sera le plus souvent éloignée privilégiant ainsi une direction de propagation un peu plus aléatoire.

Ainsi, sur chacune des courbes ci-dessus en se plaçant une vitesse donnée (dans le domaine des faibles vitesses) la force de résistance est supérieure dans le cas du bitume B3.

En diminuant la température de référence, cela revient à considérer des bitumes de plus en plus durs. Le volume des amas d'asphaltènes serait plus important augmentant la force de ces zones de cohésion et donc le chemin à parcourir pour la fissure. A une vitesse de pelage donnée, le travail nécessaire est donc de plus en plus important pour le bitume B3 par rapport au bitume B2 puisque la température de référence pour ce dernier reste constante.

L'interaction entre les asphaltènes est donc à l'origine d'un ralentissement de la fissure, (ou d'un travail supplémentaire à fournir à la même vitesse), mais la présence de ces inclusions se fait encore plus nettement sentir pour des vitesses ou des contraintes plus élevées puisqu'elles apparaissent comme des défauts au voisinage desquels il y a une concentration de contrainte. La propagation devient alors instable voire fragile.

## 5.2 Effets des inclusions cristallines: cas des bitumes enrichis en paraffine

Nous avons comparé dans le paragraphe précédent un bitume de distillation directe et un bitume contenant des inclusions nanométriques observables par un pic d'exclusion en GPC ultra rapide. Nous allons maintenant faire le même type de raisonnement pour étudier l'influence d'inclusions de tailles microscopiques sur la rupture en pelage. Ces inclusions sont des paraffines que l'on a caractérisé dans le chapitre 2. Nous allons étudier également l'influence du taux de paraffine en comparant le bitume B2 avec 2 bitumes additivés avec 5 et 10 % de paraffine.

### 5.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle

Parmi les principaux constituants des bitumes, nous trouvons des saturés (voir chapitre 1.2.3.1), constitués partiellement d'alcane linéaires susceptibles de cristalliser. Nous nous basons sur ce phénomène de cristallisation pour mesurer la teneur en paraffines des bitumes. En procédant de la sorte, nous ne comptabilisons pas les paraffines qui ne cristallisent pas et qui pourraient être identifiées par d'autres techniques analytiques. Par ailleurs, nous incluons sous l'appellation «paraffines» toutes les fractions cristallisables contenues dans le bitume, ce qui est une simplification.

Le taux de fractions cristallisables est mesuré par Analyse Enthalpique Différentielle (la technique d'analyse et son exploitation ont déjà été présentées au chapitre 2).

#### 5.2.1.1 Homogénéité des produits

Les paraffines que l'on a ajoutées pour obtenir les bitumes B4 et B5 peuvent être considérées comme des inclusions microscopiques car elles sont de tailles supérieures à celles généralement

extraites d'un bitume. Une conséquence immédiate pourrait être une décantation de ces entités au stockage.

Nous avons vérifié par AED que la cinétique de décantation est relativement faible et qu'au bout d'un mois de stockage, le taux de paraffine des produits n'a pas évolué.

Dans notre étude nous avons aussi veillé à homogénéiser régulièrement les produits afin d'éviter cette séparation de phases.

### 5.2.1.2 Interaction entre phase malténique et paraffines

Cette technique calorimétrique nous permet également de connaître le niveau d'interaction entre ces paraffines ajoutées et la phase malténique.

Sur la figure 5.15, nous avons représenté le chromatogramme correspondant au bitume de référence B2 qui sert également de base aux bitumes B4 et B5. Les conditions opératoires et la méthode de calcul du taux de fractions cristallisables sont décrites dans le chapitre 2.

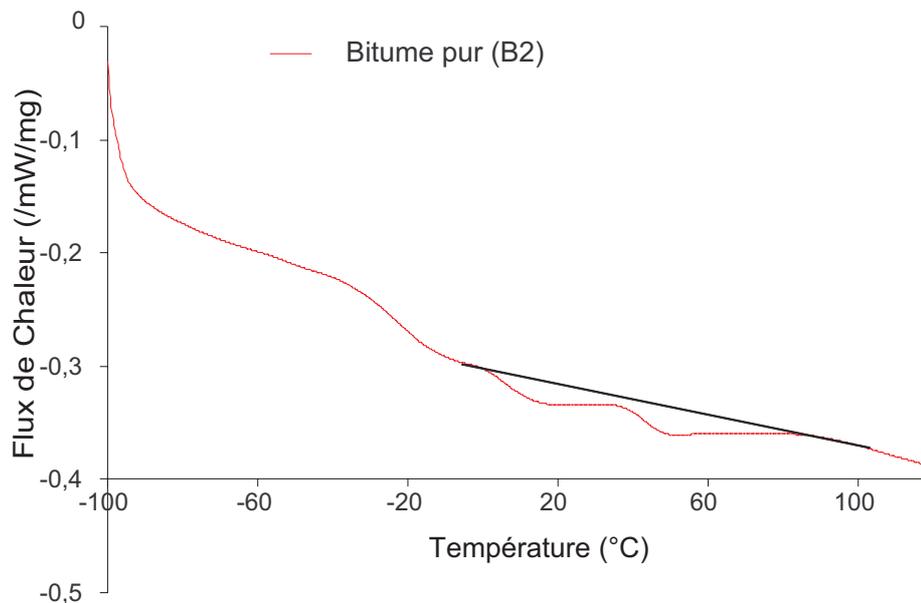


FIG. 5.15 – Chromatogramme du bitume B2

Le taux de fractions cristallisables mesuré pour ce bitume est de 3,6%.

Le chromatogramme de la paraffine seule est présenté sur la figure 2.1 au chapitre 2.

Sur la figure 5.16, nous superposons les courbes d'Analyse Enthalpique différentielle de la paraffine, du bitume B2 et du mélange de ces 2 constituants c'est-à-dire le bitume B5 (à 10% de paraffine).

Cette mesure est dépendante de la prise d'essai. Pour comparer un mélange avec ces constituants il est donc nécessaire de rapporter le résultat à la prise d'essai et au pourcentage des

constituants que nous allons retrouver dans le bitume B5, comme nous l'avons fait sur cette figure (c'est-à-dire 90% de B2 et 10% de paraffine).

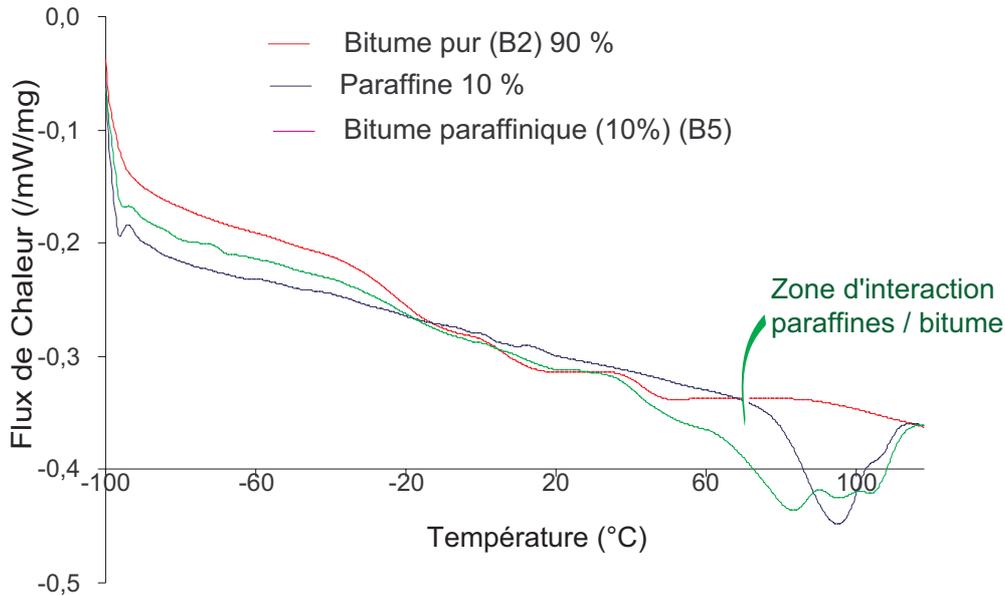


FIG. 5.16 – Chromatogramme des bitumes B2 et B5 et de la paraffine que l'on a ajouté

L'analyse de ces courbes montre que la paraffine ne se retrouve qu'en partie sous forme de macrocristaux dispersés dans la phase malténique. La forme du pic endothermique nous renseigne en effet sur une interaction forte de ces paraffines avec la phase malténique. Cette modification intrinsèque de la matrice a un effet structurant que l'on retrouvera dans le comportement du bitume sous sollicitation thermomécanique.

A partir de ce chromatogramme, nous pouvons également déterminer le domaine de températures au delà duquel les bitumes sont déstructurés. Si l'on fait abstraction des fractions cristallisables naturellement présentes dans le bitume de base, ce domaine est borné par la température du début de la fusion des paraffines ajoutées, c'est-à-dire environ 40°C.

### 5.2.2 Comportement à la rupture en pelage

Les domaines de sollicitation thermomécanique sont reportés dans le tableau 5.3 pour les bitumes B2, B4 et B5.

Nous avons reporté en annexe l'ensemble des isothermes pour les bitumes B4 (annexe C.7) et B5 (annexe C.9) ainsi que la construction des courbes maîtresses (annexes C.8 et C.10) en localisant les frontières des zones stable, instable et fragile en adoptant les conventions établies dans le chapitre 3. La contrainte la plus basse permettant de basculer du régime stable au régime instable est reportée ainsi que le maximum de cohésion défini par convention comme la limite du comportement ductile.

Bitume	$V_{min}(mm/min)$	$V_{max}(mm/min)$	$T_{min}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$
B2	0,01	50	-10	25
B4	0,02	50	0	30
B5	0,01	20	0	30

TAB. 5.3 – domaines de sollicitation en pelage des bitumes B2 B4 et B5

Les courbes maîtresses ainsi obtenues sont représentées pour le bitume B4 sur la figure 5.17 et pour le bitume B5 sur la figure 5.18. Dans les 2 cas la température de référence est de 15°C.

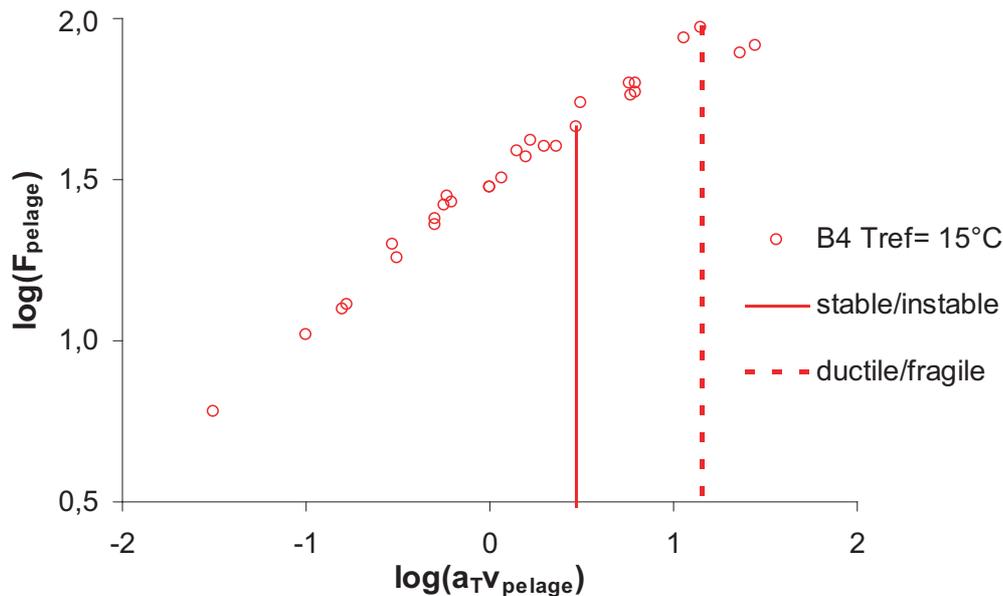


FIG. 5.17 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B4 avec une température de référence de 15°C

Comme dans le cas précédent, nous allons positionner la limite ductile/fragile sur une vitesse équivalente commune aux 3 bitumes en ajustant les températures de référence. Les 3 produits comparés dans ces conditions d'«iso-pelage» sont présentés sur la figure 5.19.

Les forces seuils de transition entre les différents modes de propagation sont reportées dans le tableau 5.4.

Le décalage de température que l'on doit appliquer pour étudier les produits dans un même état structural est en première approximation en accord avec la dureté des bitumes. Plus le taux de paraffine est élevée, plus le bitume est dur et plus la température de référence à utiliser pour la construction des courbes d'iso-pelage est grande.

Les pentes des 3 courbes sont assez proches pour les 3 bitumes. Les seuils de contrainte pour lesquels la propagation devient instable puis fragile diminuent lorsque le taux de paraffine augmente.

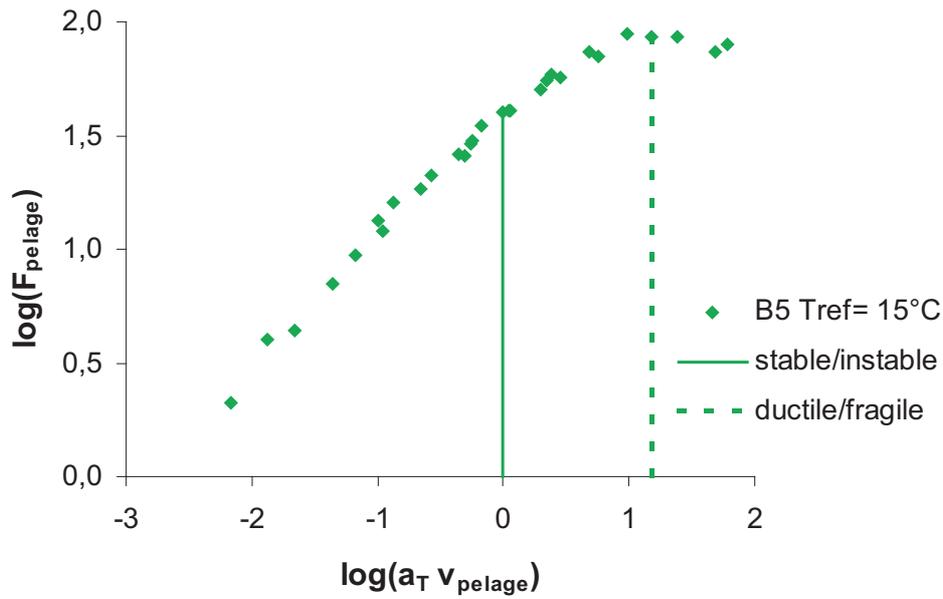


FIG. 5.18 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B5 avec une température de référence de  $15^{\circ}\text{C}$

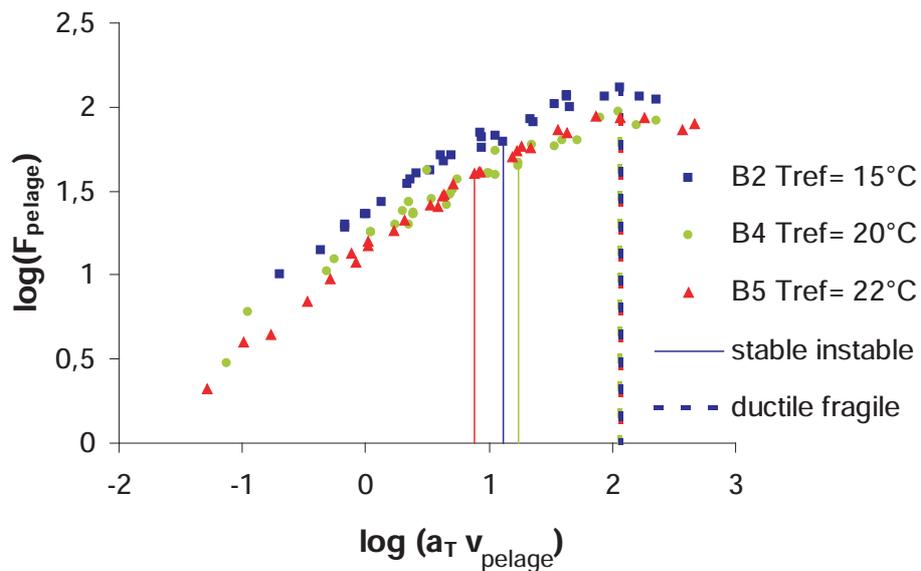


FIG. 5.19 – Comparaison des courbes maîtresses pelage des bitumes B2 B4 et B5 recentrées sur leur limite ductile/fragile

Pour des niveaux de force de pelage identiques, la vitesse de propagation de la fissure est plus faible en utilisant le bitume B2 plutôt que les bitumes B4 et B5.

Il est difficile d'analyser plus finement ces courbes sans étudier l'influence de la rhéologie

Bitume	$T_{ref}$	$\log[F_{SI}]$	$F_{SI}(N)$	$\log[F_{DF}]$	$F_{DF}(N)$
B2	15	1,79	$62 \pm 3$	2,11	$130 \pm 5$
B4	20	1,66	$46 \pm 3$	1,97	$94 \pm 5$
B5	22	1,60	$40 \pm 3$	1,93	$86 \pm 5$

TAB. 5.4 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}(N)$

qui est dépendante de l'effet structurant de ces inclusions.

## 5.2.3 Analyse viscoélastique

### 5.2.3.1 Courbes de Black

L'espace de Black (angle de phase en fonction de la norme du module complexe) nous permet de mettre en évidence des discontinuités dans le comportement rhéologique des bitumes B4 et B5 à condition de repérer chaque isotherme sur le graphe.

Les bitumes B4 et B5 sont ainsi représentés sur la même figure et comparés au bitume de référence (figure 5.20).

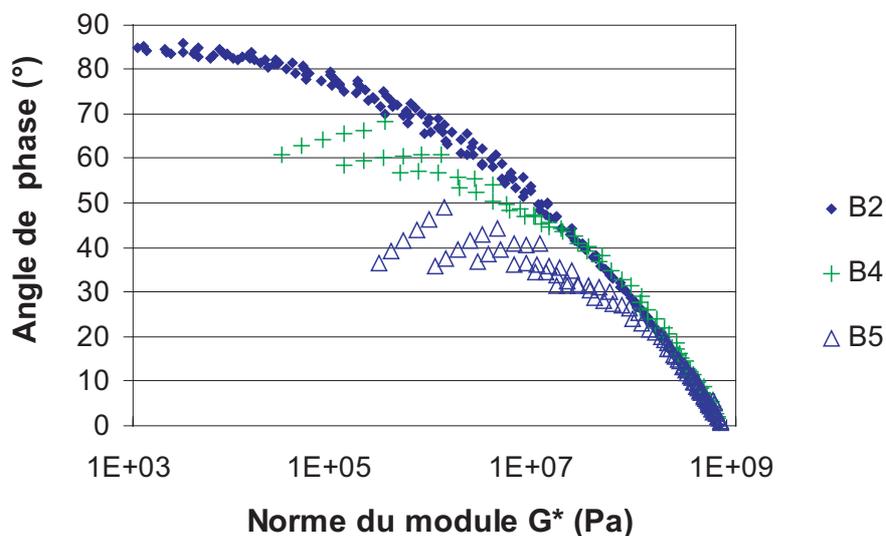


FIG. 5.20 – Visualisation des discontinuités structurelles des bitumes B4 et B5 dans l'espace de Black

Les paraffines ajoutées dans les bitumes réagissent avec la phase malténique (comme nous avons pu l'observer à travers les courbes d'AED) ce qui a pour effet de structurer le bitume.

La discontinuité des isothermes montre que le bitume perd cette structuration à partir de la température de fusion. Certains bitumes naturellement paraffiniques ont la même signature.

Précisons aussi que pour des raisons de conditions opératoires, la mesure du comportement rhéologique des produits fortement paraffiniques est entachée d'une incertitude car la cinétique de cristallisation des paraffines et autres fractions cristallisables est très lente et nécessite des temps d'attente parfois incompatibles avec les conditions opératoires (en particulier en mode de cisaillement annulaire où l'échantillon est réchauffé pour y enfoncer le piston).

Ces observations nous incitent par la suite à ne pas prendre en considération pour ces mesures d'analyse viscoélastique toutes les isothermes supérieures à 40°C de façon par exemple à ne pas perturber la modélisation.

Cette restriction peut limiter les investigations au voisinage de la température ambiante, en particulier lorsque l'on voudra se référer à un angle de phase de 45° qui n'est jamais atteint dans le cas du bitume à 10% de paraffine.

### 5.2.3.2 Courbes maîtresses

#### *Courbe maîtresse des bitumes B4 et B5*

Nous avons reporté en annexe les étapes de construction des courbes maîtresses avec la localisation des zones d'iso-consistance (voir annexes D.5, D.6, D.7 et D.8)

#### *Comparaison du bitume B2 et des bitumes B4 et B5*

Nous reprenons les domaines d'iso-consistance développés dans les chapitres précédents pour comparer nos produits à iso-rhéologie autour de la température ambiante (Recouvrement autour de  $\log(f_0)$ ), de la température de Fraass (recouvrement autour de  $\log(f_m) - \sigma$ ), et de la température de transition mécanique (Recouvrement autour de  $\log(f_m)$ ).

#### *Recouvrement autour de $\log(f_0)$*

Nous nous plaçons donc à la transition entre l'état viscoélastique et l'état visqueux repéré sur la figure D.4 par la fréquence équivalente  $f_0$  pour laquelle E1 et E2 sont équivalents ( $\phi = 45^\circ$ ).

Comme nous l'avons expliqué auparavant, en ce point l'ordre de grandeur du module correspond selon l'abaque de Van Der Poel (voir annexe A) au module équivalent de la pénétrabilité à l'aiguille à une température proche de l'ambiante.

L'écart entre les températures de référence que l'on a utilisées pour recentrer les courbes sur  $f_0$  est supérieur à celui qui est issu de la comparaison des bitumes à «iso-pelage», sans être pour autant en contradiction.

#### *Recouvrement autour de $\log(f_m) - \sigma$*

Nous ajustons alors les températures de référence pour que les rhéologies soient identiques autour de la fréquence équivalente  $f_m - \sigma$  pour les 3 bitumes considérés.

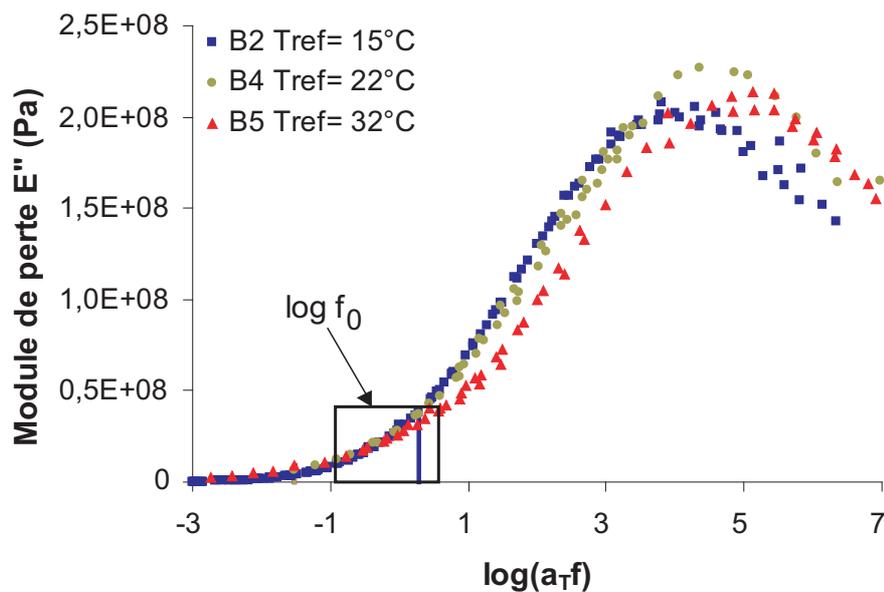


FIG. 5.21 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte en fonction de  $f_0$ .

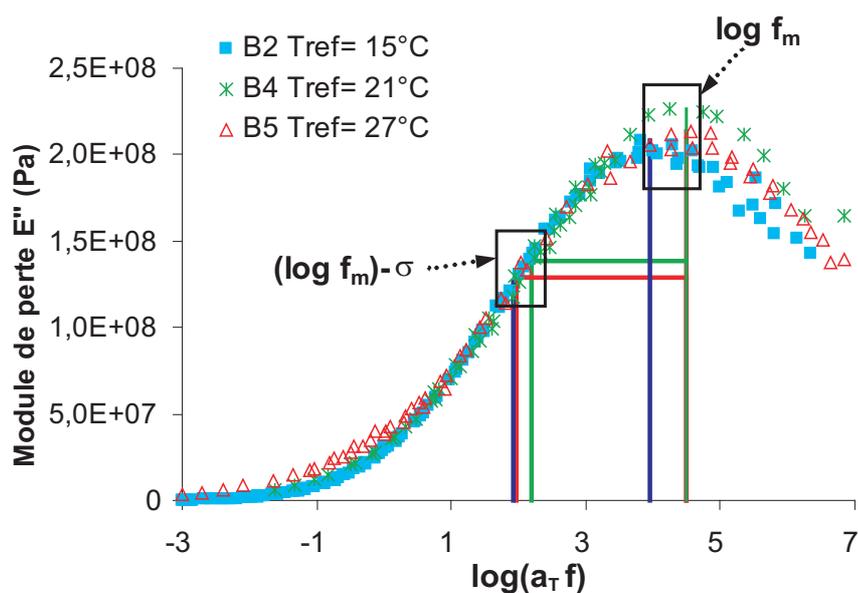


FIG. 5.22 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte autour des basses températures (équivalent du module à la Température de Fraass)

Cette partie de la courbe du module complexe est là encore la plus facile à superposer. La rhéologie est ainsi équivalente sur un large domaine de sollicitation autour de cette fréquence équivalente caractéristique de la fragilité à basse température.

Selon la courbe 5.22, le domaine sur lequel le recouvrement peut être considéré comme sa-

tisfaisant est d'environ deux décades en fréquence. Nous avons déjà indiqué une correspondance entre cette fréquence et des écarts de température: ces 2 décades de fréquence correspondent à environ 12°C.

*Recouvrement autour de la transition viscoélastique/vitreux (max de  $E''$ )*

Nous provoquons ce recouvrement en superposant exactement les valeurs de fréquences équivalentes correspondant aux maxima des modules de perte donnés par le modèle de Jongeprier et Kuilman (figure 5.23). La comparaison des produits à ce niveau de transition entre l'état viscoélastique et l'état vitreux est intéressante pour mettre en évidence une éventuelle corrélation avec la transition ductile/fragile du comportement à la rupture.

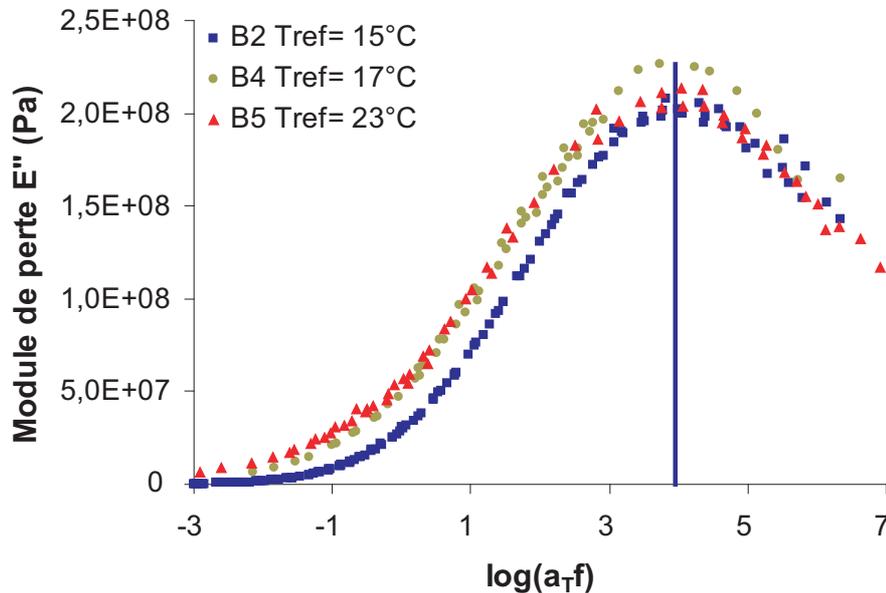


FIG. 5.23 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte autour du maximum correspondant à une transition mécanique

Pour égaler la contribution rhéologique autour de la transition entre un régime viscoélastique et un régime vitreux, le gradient de température à appliquer est relativement faible (15°C pour le bitume B2, 17°C pour le bitume B4 et 23°C pour le bitume B5).

L'écart de 2°C entre les bitumes B2 et B4 peut être inclus dans l'incertitude de détermination de la température de référence.

Cette constatation peut simplifier l'exploitation en vue d'une validation des produits sur le terrain car ils ont «naturellement» le même comportement rhéologique à basse température.

## 5.2.4 Discussion

Dans ce paragraphe nous cherchons à mettre en évidence la corrélation entre le comportement au pelage et la rhéologie.

### 5.2.4.1 Recalage des courbes rhéologique à partir des données de pelage

Dans le but de tenir compte de la rhéologie dans le processus de pelage, les courbes d'analyse viscoélastique sont ici construites en utilisant les températures de référence issues du recentrage des courbes maîtresses sur la vitesse équivalente du maximum de cohésion (rupture ductile/fragile). Ce recentrage avait donné des températures de référence:  $T=15^{\circ}\text{C}$  pour B2,  $T=20^{\circ}\text{C}$  pour B4 et  $T=22^{\circ}\text{C}$  pour B5 (figure 5.24).

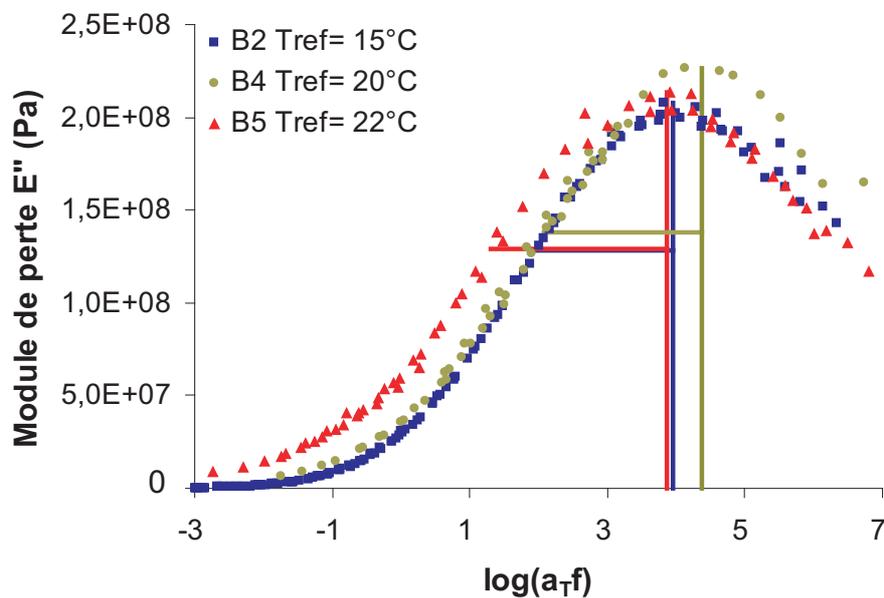


FIG. 5.24 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte en fonction de leur maximum de cohésion pour les bitumes B2 et B4 et B5

Aucun domaine de recouvrement commun aux 3 courbes n'est observable. Cela signifie que la comparaison des courbes maîtresses de pelage dans ces conditions ne prend pas en considération les différences rhéologiques.

En revanche, si l'on prend les courbes deux à deux on peut observer en première approximation certains recouvrements dans des zones de sollicitation spécifiques décrites précédemment.

Le bitume de référence et le bitume B4 ont, dans ces conditions d'iso-pelage des comportements rhéologiques similaires à basse température (proches de la température de Fraass).

Le bitume de référence et le bitume B5 ont, dans ces conditions d'iso-pelage des comportements rhéologiques similaires autour du plateau vitreux.

Cette première comparaison est satisfaisante pour déterminer l'influence des paraffines mais ne permet de comparer à iso-rhéologie les bitumes enrichis en paraffine entre eux.

Une analyse permettant de comparer les bitumes à iso-rhéologie est donc nécessaire en s'appuyant sur l'analyse viscoélastique présentée précédemment.

#### 5.2.4.2 Description des courbes rhéologiques à partir des données de pelage

##### *Iso-rhéologie autour de $\log(f_0)$*

Pour comparer le pelage des bitumes à «iso-rhéologie» autour de la température ambiante (centrage en  $f_0$ ), les courbes maîtresses de pelage sont tracées sur la figure 5.25 en utilisant les mêmes températures de référence que sur la figure 5.21

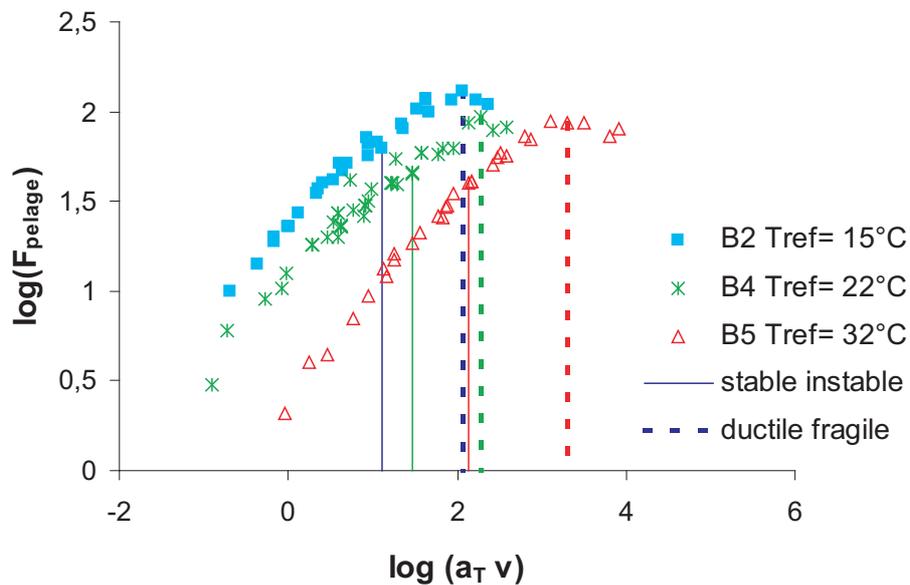


FIG. 5.25 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2 B4 et B5 à «iso-rhéologie» autour de la température ambiante.

Nous testons à travers ces courbes 3 bitumes de même pénétrabilité à la température ambiante et qui ne diffèrent que par leur fraction cristallisable.

La réponse en pelage des 3 bitumes testés a la même susceptibilité par rapport à la vitesse de pelage (et donc au gradient de température). Cette première constatation ne dépend pas de la température de référence choisie.

Pour de faibles vitesses ou de bas niveaux de contrainte, nous obtenons le classement suivant des 3 bitumes: le comportement est le meilleur pour le bitume B2 puisque la vitesse de progression de la fissure  $y$  est plus faible que dans les deux autres produits et ce, quel que soit le niveau de contrainte considéré. Sur la même base, le bitume à 5% de paraffine se comporte mieux que celui à 10%.

Il est difficile de faire une corrélation entre ce décalage et le taux de paraffine du fait de l'incertitude avec laquelle cette température de référence est calculée. D'autre part rappeler que dans le bitume de base, la fraction cristallisable n'est pas négligeable (voir tableau 2.1).

Pour des contraintes plus élevées, il convient de se préoccuper de la position relative de la limite entre stabilité et instabilité ainsi que de la vitesse à laquelle la rupture devient fragile.

### *Iso-rhéologie autour de $\log(f_m) - \sigma$*

La même démarche est adoptée à partir des températures de référence issues de la figure 5.22 c'est-à-dire au recouvrement de la rhéologie à basse température (voisinage de la température de Fraass).

La courbe maîtresse de pelage obtenue est donnée sur la figure 5.26

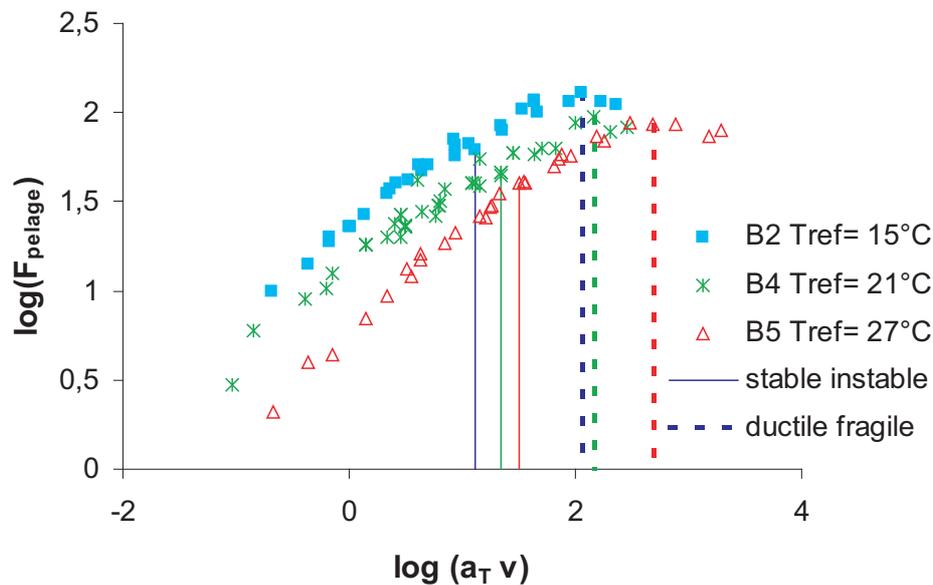


FIG. 5.26 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2, B4 et B5 à «iso-rhéologie» autour de la température de Fraass

Le profil des courbes reste inchangé mais leur position relative a été modifiée de telle sorte que les courbes se sont rapprochées. Les produits n'ont plus la même pénétrabilité à la température ambiante mais ont une température de Fraass équivalente selon les conventions adoptées jusqu'ici.

Nous observons également une superposition des zones de transition ductile/fragile entre le bitume B2 et le bitume B4. La zone de transition entre une propagation stable et instable se situe pour les 3 bitumes dans une même gamme de vitesses équivalentes.

### *Iso-rhéologie autour de $\log(f_m)$*

Le comportement au maximum de la courbe du module de perte est intéressant car il permet de comparer des bitumes qui ont la même transition mécanique.

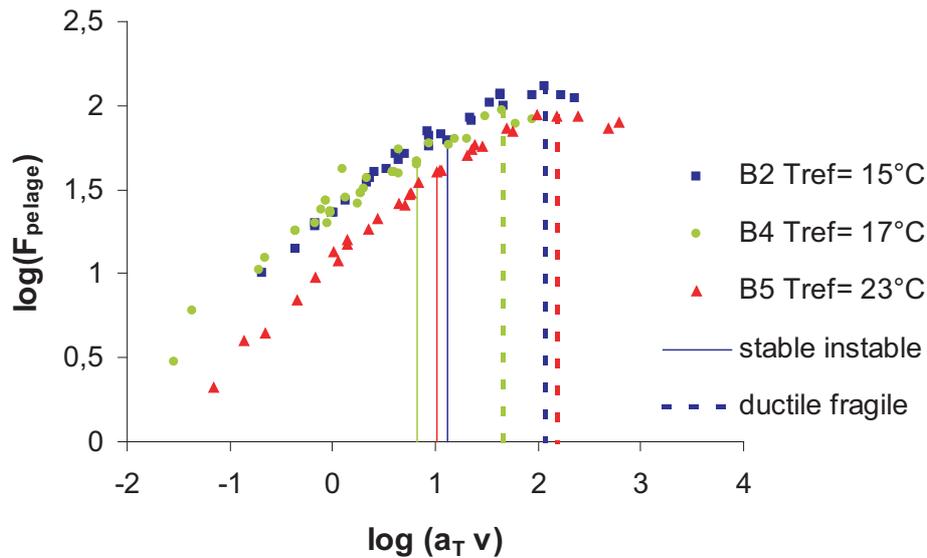


FIG. 5.27 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2 B4 et B5 à «isomécanologie» autour de la transition mécanique (viscoélastique/vitreux)

Le rapprochement observé entre les courbes 5.21 et 5.26 s'est accentué sur cette dernière figure de telle sorte que le comportement du bitume B4 est maintenant confondu à celui du bitume B2. Si l'on compare ces bitumes B2 et B4 à faible niveau de contrainte ou à basse vitesse le comportement à la rupture est le même. En revanche, nous n'avons plus le recouvrement des zones de transition ductile/fragile.

Pour le bitume B5 à 10% de paraffine, le comportement à la rupture s'est fortement rapproché des 2 autres bitumes à basse vitesse. Les zones de transition ductile/fragile et stable/instable se superposent assez bien entre les bitumes B2 et B5.

La position relative des courbes est fortement sensible aux variations de température. La précision de détermination de cette position relative dépend de l'incertitude sur la détermination de ces températures de références (estimée à  $2^\circ\text{C}$ ).

Sur les figures 5.26 et 5.27 nous considérons que les transition ductile/fragile se recouvrent sans chercher à approfondir les différences constatées expérimentalement.

La corrélation entre la zone de transition ductile/fragile et la transition rhéologique est ainsi validée sur ces produits.

### Interprétation

Comme pour le cas du bitume B3, la présence des inclusions devrait augmenter le chemin à parcourir par contournement de ces «obstacles». Or, la fissure avance plus rapidement dans le cas des bitumes B4 et B5 (à condition de rester dans un domaine de vitesses ou de contraintes faibles).

Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer les différences de comportement. Les paraffines sont des inclusions beaucoup plus grandes que les asphaltènes, donc la surface qu'elles développent avec la phase dispersante est plus faible et leurs contournements sont moins fréquents. De plus les interactions entre paraffines sont quasi inexistantes et ne créent pas les mêmes zones de cohésion.

Le chemin est donc moins aléatoire que dans le cas des asphaltènes.

D'autre part, les paraffines sont des inclusions relativement fragiles. La fissure pourrait alors traverser ces inclusions avec une vitesse plus importante que si elle se propageait dans la phase malténique.

A plus grande vitesse, les instabilités dues aux inclusions deviennent prépondérante. La propagation est instable voire fragile à partir des seuils exposés dans le tableau 5.4.

Les effets observés de la figure 5.25 à la figure 5.27 ne sont là aussi que des effets du grade en accord avec ce que nous avons décrit dans le chapitre 3.

## 5.3 Influence comparée des inclusions asphalténiques et paraffiniques

Ce paragraphe va nous permettre de comparer l'influence relative des inclusions selon leur taille et leur nature.

### 5.3.1 Comportement à la rupture en pelage

Le comportement au pelage des produits B4 et B5 est comparé sur la figure 5.28 à celui du bitume B3 en choisissant des températures de référence qui superpose leurs limites ductile/fragile.

La pente de la courbe  $\log(F)$  en fonction de  $\log(a_T)v$  diffère d'un bitume à l'autre.

Si nous nous plaçons par rapport à cette limite, nous constatons que la propagation instable est plus précoce dans le cas du bitume B4 (c'est-à-dire que l'écart relatif de vitesse entre la limite/stable instable et la limite ductile/fragile est plus grand pour ce bitume).

Nous reportons sur le tableau 5.5 les valeurs seuils des 3 bitumes enrichis en inclusions avec comme référence les valeurs correspondantes pour le bitume de référence B2.

Le niveau des forces engendrant un mode instable, puis un mode fragile est sensiblement le même quel que soit le type d'inclusions.

Cette approche phénoménologique basée sur la superposition des modes ductile et fragile pour chacun des bitumes permet d'exploiter ces courbes plus précisément notamment dans le but de se rapprocher des conditions d'application.

Une amélioration du comportement à basse température des bitumes consisterait à travailler le niveau de ces seuils.

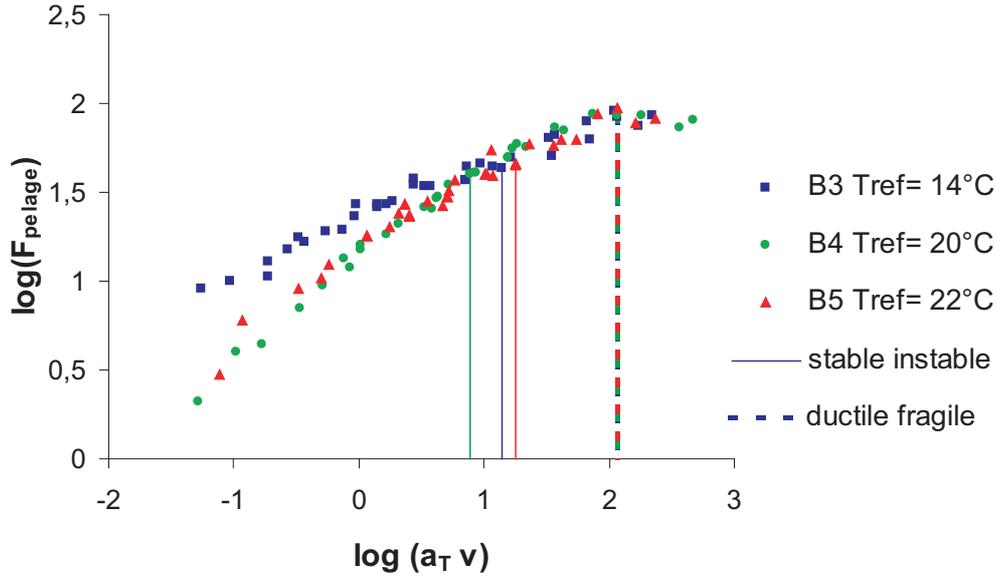


FIG. 5.28 – Comparaison des courbes maîtresses pelage des bitumes B3 B4 et B5 recentrées sur leur limite ductile/fragile

Bitume	$T_{ref}$	$\log[F_{SI}]$	$F_{SI}(N)$	$\log[F_{DF}]$	$F_{DF}(N)$
B2	15	1,79	$F_j = 62 \pm 3$	2,11	$F_l = 130 \pm 5$
B3	14	1,63	$F_k = 43 \pm 5$	1,96	$F_m = 91 \pm 5$
B4	20	1,66	$46 \pm 3$	1,97	$94 \pm 5$
B5	22	1,60	$40 \pm 3$	1,93	$86 \pm 5$

TAB. 5.5 – Niveaux des forces correspondant aux frontières Stable/Instable  $F_{SI}(N)$  et Ductile/Fragile  $F_{DF}(N)$

Comme nous l'avons fait dans les paragraphes précédents, il convient d'analyser la réponse rhéologique du bitume dans les différentes conditions d'utilisation.

## 5.3.2 Comportement en Analyse Viscoélastique

### 5.3.2.1 Courbes de Black

Les bitumes B3, B4 et B5 sont représentés sur la même figure 5.29.

Nous retrouvons bien sûr les discontinuités qui sont la signature de bitumes fortement structurés à basse température et qui commencent à se déstructurer à plus haute température. Cet effet est plus net pour les bitumes B4 et B5 que pour le bitume B3.

Nous pouvons considérer que dans un domaine assez large correspondant aux hauts modules donc aux basses températures, les courbes de Black des bitumes B3 et B5 sont proches. Cette

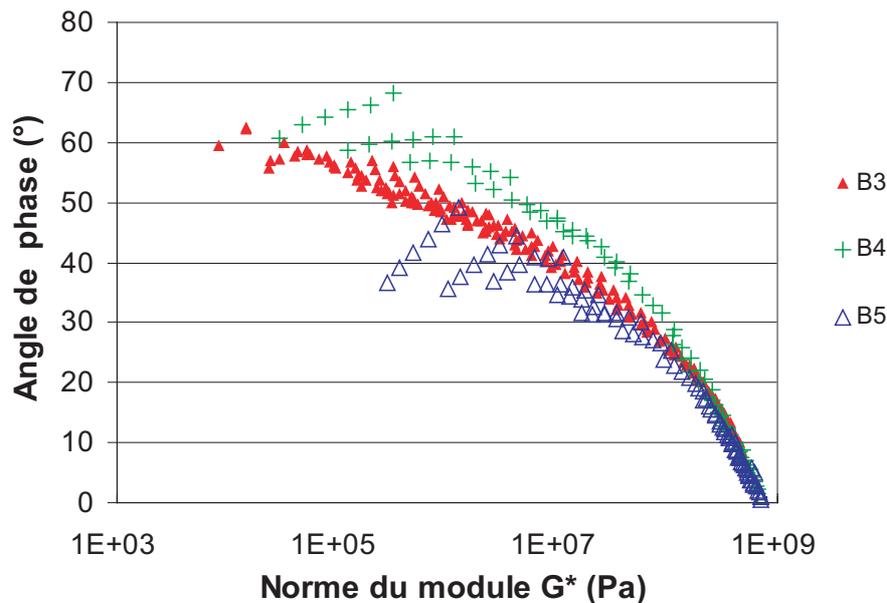


FIG. 5.29 – Comparaison des rhéologies des bitumes B3, B4 et B5 dans l'espace de Black

constatation nous indique que pour ces bitumes de nature différente, il est probable que l'on puisse considérer un large domaine d'iso-rhéologie avec un seul recentrage.

### 5.3.2.2 Courbes maîtresses

Comme nous l'avons fait jusqu'ici, le recentrage des courbes d'analyse viscoélastique nous permet de considérer les produits à iso-rhéologie soit dans une zone révélatrice de leur état à la température ambiante (module équivalent à la pénétrabilité à 25°) soit autour d'une zone caractéristique d'un comportement à plus basse température tel qu'il peut être décrit par un module équivalent à la température de fragilité Fraass ou par la transition entre l'état vitreux et l'état viscoélastique.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le recouvrement le plus fiable était celui des zones d'iso-consistance autour de la température de fragilité Fraass que l'on attribue à la fréquence spécifique  $\log(f_m) - \sigma$ .

En effet le recouvrement au maximum des courbes est soumis à l'incertitude liée aux angles de phase. Dans la partie autour de  $\log(f_0)$ , nous sommes à la limite de déstructuration des systèmes enrichis en paraffine et l'angle de 45° n'est jamais atteint.

Nous allons donc restreindre l'étude comparative de la rhéologie des produits B3, B4 et B5 à cette zone révélatrice du comportement des produits autour de la température de Fraass.

Ce recouvrement des courbes rhéologiques dans un domaine limité par les modules équivalents à la température de Fraass est illustrée par la figure 5.30

Nous remarquons sur cette figure que le recouvrement est suffisamment étendu pour englober

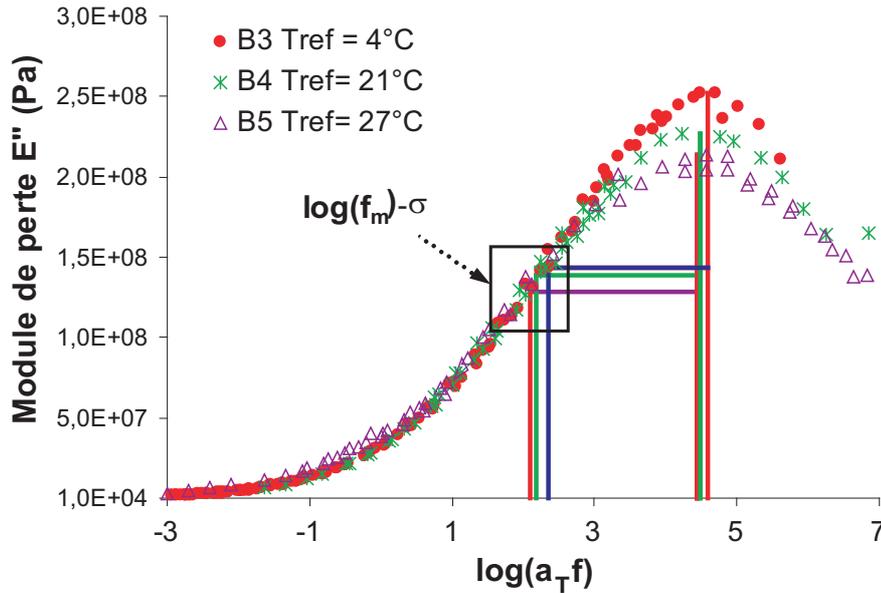


FIG. 5.30 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte autour des basses températures (équivalent du module à la Température de Fraass  
 . Bitume B3, B4 et B5.

la fréquence  $f_m$  caractéristique de la transition mécanique.

### 5.3.3 Discussion

#### 5.3.3.1 Recalage des courbes rhéologique à partir des données de pelage

Nous avons comparé les produits en recentrant les courbes de pelage par rapport à leur comportement ductile/fragile qui est représentatif de leur état structural. Pour tenir compte de la rhéologie des bitumes dans ces conditions d'analyse nous représentons sur la figure 5.31 les courbes maîtresses de modules de pertes en utilisant les mêmes températures de référence.

Aucun recouvrement n'est observable sur ces courbes ce qui montre un intérêt limité de cette première analyse en terme d'application.

#### 5.3.3.2 Description des courbes de pelage à iso-rhéologie

Les conditions d'iso-rhéologie à basse température (autour de  $\log(f_m) - \sigma$ ) ont été développées dans le paragraphe précédent. Nous reprenons les températures de référence pour la comparaison des courbes maîtresses de pelage.

La comparaison du comportement au pelage des bitumes de même rhéologie à basse température est alors illustrée par les courbes de la figure 5.32.

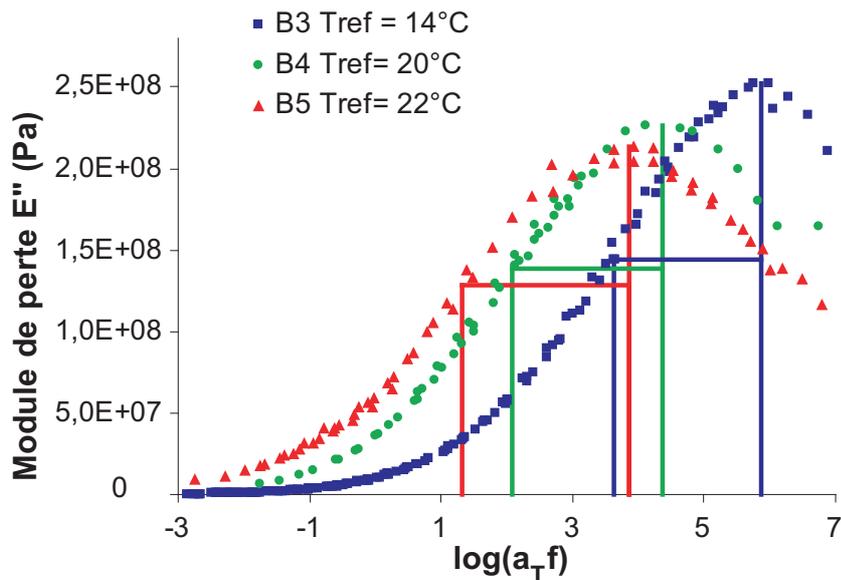


FIG. 5.31 – Recentrage des courbes maîtresses du module de perte en fonction de leur maximum de cohésion pour les bitumes B3 et B4 et B5

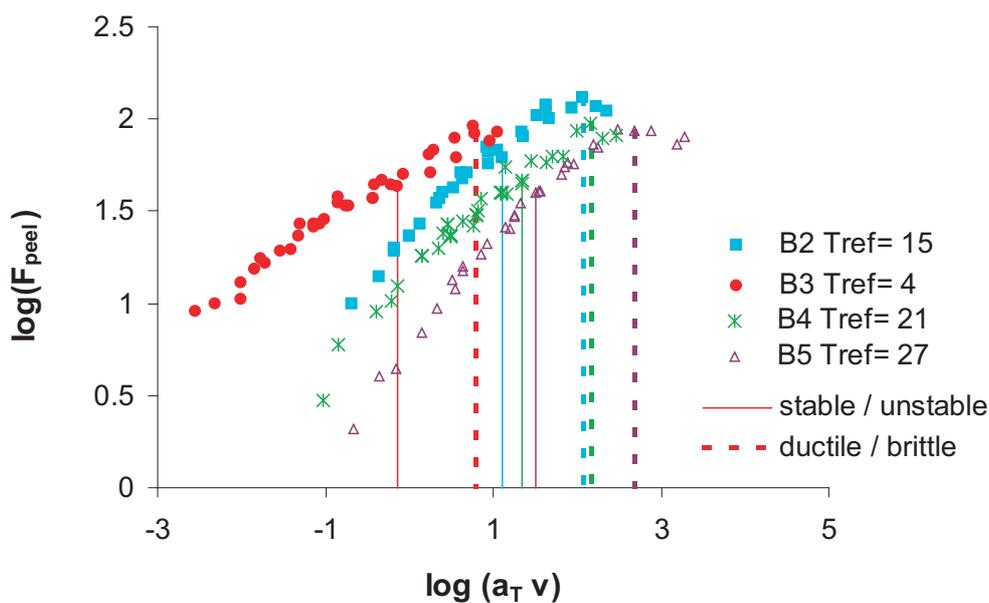


FIG. 5.32 – Courbes maîtresses de pelage. Comparaison des bitumes B2, B3, B4 et B5 à «isoméologie» autour de la température de fragilité

Dès lors que l'on tient compte de la contribution rhéologique, les courbes de pelage se décalent nettement les unes par rapport aux autres.

Selon le type d'inclusions considéré, la courbe maîtresse de pelage des bitumes se situe de

part et d'autre de la courbe du bitume de référence.

### 5.3.3.3 Interprétation

L'analyse de la courbe 5.32 met en évidence le rôle des inclusions sur le processus de pelage indépendamment de la contribution rhéologique.

Un rapprochement peut être fait avec l'ensemble des courbes du chapitre 4 dans lequel nous avons évalué l'influence des propriétés de surface sur le processus de rupture. Il est clair que la contribution des propriétés volumiques est prépondérante sur la contribution des propriétés de surface.

Les inclusions que l'on a étudiées dans ce chapitre influent différemment sur la vitesse de propagation de la fissure selon leur taille et leur nature.

A faible vitesse, le contournement des zones de forte cohésion dû à la présence d'inclusions ou à l'interaction forte entre inclusions voisines augmente le chemin à parcourir pour la fissure. A l'inverse, les zones de faible cohésion (inclusions fragiles) vont être traversées plus rapidement par la fissure.

Ainsi les particules asphalténiques plus denses et en forte interaction entre elles ralentissent la fissure. Les paraffines plus fragiles et sans interaction vont accélérer la fissure.

Lorsque la contrainte augmente, la vitesse de propagation augmente. La fissure possède alors suffisamment d'énergie pour traverser des zones de forte cohésion. Ceci explique que pour le bitume enrichi en asphaltène, la sensibilité de la vitesse de propagation à la contrainte imposée est plus forte (la pente de la courbe de pelage en fonction de la vitesse de pelage est plus faible).

Un autre effet des inclusions est lié au facteur d'intensité de contrainte au voisinage des inclusions et qui vont provoquer des ruptures instables se propageant rapidement d'une particule à l'autre. Cet effet peut avoir pour conséquence une accélération sensible de la vitesse de propagation mais aussi à partir d'un certain niveau de contrainte une propagation globalement instable, voire catastrophique de la fissure.

Le niveau des forces permettant de basculer d'un régime stable à un régime instable puis à un mode de propagation fragile a été comparé dans les chapitres précédents. L'influence de la taille et de la nature des inclusions sur ces seuils n'a pu être clairement mises en évidence à travers ces essais.

### 5.3.4 Conclusion

En nous appuyant sur les conclusions du chapitre 3, nous avons étudié dans cette partie le rôle des inclusions dans le phénomène de rupture en travaillant à iso-rhéologie.

Le lien se fait directement par le biais des températures de référence que l'on utilise pour construire les courbes maîtresses en pelage et en rhéologie.

La corrélation constatée sur les bitumes simples entre les zones de transition ductile/fragile et la transition mécanique n'est plus strictement valide dès lors que l'on ajoute des inclusions.

En effet, à rhéologie similaire, la présence des inclusions va jouer un rôle sur la vitesse de propagation de la fissure soit en la ralentissant comme pour les asphaltènes, soit en l'accélérant comme pour les paraffines. La vitesse équivalente marquant la limite entre les différents comportements va être, par voie de conséquence, déplacée vers les basses vitesses (asphaltènes) ou les hautes vitesses (paraffines).

Ce décalage des courbes s'accroît pour le bitume B3 lorsque l'on s'attache à leur comportement rhéologique au voisinage de la température rendant la corrélation impossible entre transition mécanique et transition ductile/fragile.

Dans le cas des bitumes enrichis en paraffine, en revanche, l'observation autour du comportement à très basse température rapproche les courbes et la corrélation entre ces zones de transition peut être acceptée de façon approximative.

L'influence des propriétés volumiques sur la rupture a donc été mise en évidence dans ce chapitre confirmant par ailleurs que cette contribution est largement prépondérante par rapport à la contribution des propriétés de surface.



# CONCLUSIONS GENERALES

Les effets des modifications des propriétés de surface et de masse et leur contribution au processus de rupture ont été étudiés en regard de la contribution rhéologique. Pour ce faire, ce travail se base sur une méthodologie permettant de décorrélérer la rhéologie de la physico-chimie dans la propagation d'une fissure simulée par l'essai de pelage.

Nous avons, dans un premier temps, étudié simplement l'effet des propriétés volumiques en travaillant sur des bitumes de distillation directe ne se différenciant que par leur dureté. Cette étude préliminaire nous a permis de valider les hypothèses de travail et la méthodologie à employer pour tenir compte de la contribution rhéologique dans le phénomène de rupture par pelage.

Un premier résultat très intéressant est la possibilité d'obtenir une courbe maîtresse de pelage par réduction de l'échelle des temps relativement proche de celle obtenue pour les temps de relaxation (compte tenu des approximations de constructions des courbes maîtresses et du domaine limité de sollicitation pour l'essai de pelage).

Les zones correspondant aux différents régimes de propagation sont clairement établies à partir des courbes maîtresses de pelage. Le maximum de la force de résistance au pelage, marquant la limite entre les domaines de ductilité et de fragilité, est une borne qui permettra de considérer les produits dans un même état structural. La frontière entre le régime stable et le régime instable est alors un critère de comparaison des bitumes qui s'avère pertinent par rapport à la fissuration macroscopique.

Les courbes maîtresses de module de perte sont également découpées en différentes zones centrées sur des modules correspondant à des températures spécifiques du comportement des bitumes en rhéologie ou à la rupture.

Ainsi, nous avons déterminé trois zones d'iso-consistance caractéristiques du comportement des bitumes à des températures spécifiques.

- la première de ces zones est caractéristique de la transition entre un état viscoélastique et un état vitreux.
- la deuxième zone peut être rattachée à la température de fragilité des bitumes.
- La troisième zone d'iso-consistance correspond à la transition entre un état viscoélastique et un état visqueux.

Nous nous basons sur la position relative de ces zones pour considérer les bitumes à même rhéologie à très basse température, à une température de fragilité apparente et à une température proche de l'ambiante.

Le lien avec le pelage se fait par le biais des températures de référence qui permettent les différents recentrages des courbes maîtresses.

L'étude de ces deux premiers bitumes a montré clairement que, dans un cas simple, la zone de transition ductile/fragile en pelage est fortement corrélée à la zone de transition mécanique. Les différences de comportement en pelage que l'on a pu observer entre ces 2 bitumes n'est qu'un effet de la rhéologie dont on s'affranchit aisément par un simple recalage du comportement rhéologique. dans ce cas il n'est pas besoin de considérer séparément les zones d'iso-consistance puisque les courbes se superposent intégralement moyennant un écart de température de référence (qui est en accord avec la différence de grade).

La deuxième partie de l'étude expérimentale a porté sur des liants synthétiques avec l'espoir de dégager une contribution de propriétés de surface.

Afin d'exalter les différences en termes de propriétés interfaciales, nous avons choisi de modifier l'environnement du test de pelage en le réalisant dans différents milieux liquides.

Ainsi, nous avons pratiqué successivement ce test dans l'air, dans l'eau à pH7, et à pH 12 (pour simuler les remontées de pH) puis dans le glycérol, moins polaire que l'eau.

Ces tests ont été pratiqués sur 2 liants routiers modèles de polarité différente et de rhéologie identique entre elles (voisine de la rhéologie des bitumes).

Nous avons établi une sensibilité du pelage à l'eau qui se traduit par une diminution du seuil de contrainte correspondant à une propagation instable. Cet effet pourrait être dû à une hydrolyse des fonctions polaires des liants par l'eau ce qui est confirmé par l'étude du pelage dans le glycérol.

La considération de ces systèmes suggère que les propriétés interfaciales ont une contribution négligeable dans le processus de rupture au pelage.

Dans une troisième partie de ce travail, les processus résultant des modifications de structure en masse ont été étudiés.

Nous avons travaillé sur un bitume enrichi en asphaltène et deux bitumes additivés en paraffine que l'on a comparés à un bitume de distillation directe.

Nous avons mis en évidence l'influence de ces inclusions sur le comportement au pelage en décorrélant les effets de structure des effets de la rhéologie.

A un niveau de contrainte faible, la propagation de la fissure est principalement gouvernée par la matrice des bitumes mais peut être ralentie (cas des asphaltènes) ou accélérée (cas des paraffines) par la présence des inclusions.

La fragilité des paraffines permet à la fissure de les traverser favorisant ainsi une accélération de la propagation. En considérant les produits à iso-rhéologie à très basse température ces écarts entre bitumes paraffiniques et bitumes purs diminuent du fait de la rigidité accrue des paraffines.

L'interaction entre asphaltènes provoquant des zones de forte cohésion dévie la fissure de sa trajectoire la plus courte. Lorsque la contrainte augmente, la fissure a suffisamment d'énergie pour traverser ces zones de forte cohésion et le comportement au pelage se rapproche de celui

du bitume pur.

Dans tous les cas de figure, les concentrations de contrainte au voisinage des particules font qu'à partir d'un certain niveau de contrainte, la propagation se fait de façon instable voire fragile.

Ce travail s'ouvre sur l'application et les domaines d'utilisation pour la construction des routes, qui est une des finalités de ce travail. La comparaison des comportements à la même température de référence serait plus réaliste dans cette optique mais ne nous aurait pas permis de comprendre le rôle des inclusions. Une amélioration du comportement à la rupture des liants enrichis en inclusion consisterait à améliorer le seuil de stabilité pour le déplacer vers de plus fortes cohésions.

Un travail de validation est par ailleurs nécessaire sur les enrobés, pour tenir compte du granulat. Ce travail de validation peut passer par une extension directe de cette thèse qui consiste à pratiquer les essais de pelage avec différents bitumes au voisinage d'une interface minérale.

Ce travail peut également servir de base pour une étude de modélisation de l'essai de pelage et de la propagation d'une fissure dans un bitume riche en inclusions.

# Bibliographie

- S.I. Andersen et K.S. Birdi. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. *J. Coll. Int. Sci.*, 142 (2):497–502, 1991.
- S.I. Andersen et J.G. Speight. Observation on the critical micelle concentration of asphaltenes. *Fuel*, 72 (9):1343–1344, 1992.
- S.I. Andersen et E.H. Stenby. *Fuel Sci. and Technol. Int.*, 14:261–287, 1996.
- D.A. Anderson, D.W. Christensen, H.U. Bahia, R. Dongré, M.G. Sharma, C.E. Antle, et J. Button. Binder characterization and evaluation. Rapport Technique 3, SHRP-A-369 Final Report Strategic Highway Research Program, NRC, Washington, D.C, 1994.
- D.A. Anderson et Al. Superpave binder tests and specification. *Workshop Briefing Performance Related Properties for Bituminous Binders*, 1999.
- D.A. Anderson. Binder characterization and evaluation. Final Report for SHRP Project A-002A, Western Research Institute, Laramie, WY, 1993.
- H. Bahia, D.A. Anderson, et D.W. Christensen. The bending beam rheometer: A simple device for measuring the low temperature rheology of asphalt binders. *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 61:172–198, 1992.
- G. Bao et Z. Suo. Remarks on crack bridging concepts. *Applied mechanics reviews*, 45(8):355–366, 1992.
- G.I. Barenblatt. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture. *Adv. Appl. Mech.*, 7:55–129, 1962.
- E.J. Barth. Effect of paraffin wax. *Asphalt*, pages 69–77, 1962.
- D. Bonn et J.Meunier. Non newtonian vs. normal stress effects. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2662, 1997.
- H.C Booij et G.P.J.M. Thoone. Generalization of kramers-kronig transforms and some approximations of relations between viscoelastic quantities. *Rheol. Acta*, 21:15–24, 1982.
- J.B. Boussingault. Mémoire sur la composition des bitumes. *Ann. Chim. Phys.*, 64:141, 1837.
- D. Breyse, J.J. Chauvin, V. Domec., S. Yotte, et C. de La Roche. Endommagement des enrobés bitumineux en fatigue avec temps de repos. In *Orgagec 02*, éditeur Laboratoire Central Des Ponts et Chaussées, Poitiers, 2002.
- B. Brulé et F. Migliori. Application de la chromatographie sur gel perméable (GPC) à la

- caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel. *Bull. Liaison Labo P. et Ch.*, 128:107–120, 1983.
- B. Brulé. Calibration curves for GPC analysis of asphalts. volume 26, 2, pages 28–37, Atlanta, Georgia, 1981. Preprints of papers presented at.
- J.S. Buckley, G.J. Hirasaki, Y. Liu, S. Von Drasek, J.X. Wang, et S.B. Gill. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. *Petroleum science and technology*, 16 (3-4):251–285, 1998.
- A. Carré et J. Schultz. Polymer-aluminium adhesion. kinetics aspects of the effect of a liquid environment. *J Adhesion*, 18:207–216, 1985.
- C Cécot. *Etude Micromécanique Par Simulation Numérique En Élément Finis Des Couplages Viscoélasticité. Croissance Des Fissures Dans Les Composites Granulaires de Type Béton.* PhD thesis, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, 2001.
- D.W. Christensen et D.A. Anderson. Rheological evidence concerning the molecular architecture of asphalts cements. *Proceedings chemistry of Bitumen*, 2,:568–595, 1991.
- D.W. Christensen et D.A. Anderson. Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements. *J.Assoc Asphalt Paving Techn*, 61, 1992.
- P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King, J.P. Planche, et B. Brulé. Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 165:85–92, 1990.
- P. Claudy, J.M. Letoffé, G.N. King, J.P. Planche, et B. Brulé. Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry. *Fuel science and technology international*, 9, n°1:71–92, 1991.
- L.W. Corbett. Composition of asphalts based on generic fractionation using solvent deasphalting elution, adsorption chromatography and densimetric characterisation. *Anal Chem.*, 41:576–579, 1968.
- C. de La Roche. *Module de Rigidité et Comportement En Fatigue Des Enrobés Bitumineux. Expérimentation et Nouvelles Perspectives D'analyse.* PhD thesis, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1996.
- I. Demir, H.M. Zbib, et M. Khaleel. Microscopic analysis of crack propagation for multiple cracks, inclusions and voids. *Theoretical and Applied fracture mechanics*, 36:147–164, 2001.
- G.R. Dobson. The dynamic mechanical properties of bitumen. *J.Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 38, 1969.
- D.S. Dugdale. Yielding of sheets containing slits. *J. Mech. Phys. Solids*, 8:100–104, (1960).
- J. Duriez et Arambide. *Nouveaux Traité de Matériaux de Construction*, volume 3. 1962.
- D. François, A. Pineau, et A. Zaoui. *Comportement Mécanique Des Matériaux.*, volume 2. Paris, 1993. viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rutpore, mécanique du contact.

- C. Gaestel, R. Smadja, et K.A. Lamminan. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers. *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*, 466, 1971.
- C. Gay et L. Leibler. On stickness. *Physics Today*, pages 48–52, 1999.
- G. Genin et D. Cebon. Failure mechanism in asphalt concrete. *Int J road Materials and Pavement Design*, 1(4):419–450, 2000.
- A.N. Gent et J. Schultz. Effect of wetting liquids on the strenght of adhesion of viscoelastic materials. *J. Adhesion*, 3:281–294, 1972.
- N. Georgiev, K. Chekarlieva, et R. Dimitrova. Investigation on the influence of the adhesive additives on some characteristics of the road bitumens. pages 39–47, Budapest, 1975.
- A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 221:163–198, 1920.
- A.A. Griffith. The theory of rupture. pages 55–63, Delft, 1924.
- D.A. Grosch. Relation between fricstion and viscoelastic properties of rubber. *Proc. Roy. Soc.*, A274:21, 1963.
- M.E. Gurtin. On the energy release rate in quasi-static elastic crack propagation. *Journal of Elasticity*, 9(2):187–195, 1979.
- I.R. Harrison, G. Wang, et T.C. Hsu. A feasibility study of the applicability of elongationnal viscosity, FT-DSC, LALLS, and hot stage optical microscopy of the colloidal behavior of asphalts. Rapport Technique 40p., National Research Council, Washington, D.C., 1993.
- O. Hartner. Bestimmung des paraffingehaltes von bitumen ergebnisse aines ringversuchs. *Bitumen*, 3:119–120, 1990.
- J.A.F. Harvey. *Bitumens Films in Tension*. PhD thesis, St. John's College. Cambridge Universit Engineering Department, 2000.
- S. Havriliak et S. Nagami. A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems. *J. Polym. Sci.*, 14:99–117, 1966.
- W. Heukelom. Observations on the rhéology and fracture of bitumens and asphalt mixes. *Journal of Associaton of Asphalt PAving Technologists*, 35:366–399, 1966.
- W. Heukelom. A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic bitumens. *J. Inst. Petrol.*, 55:404–417, 1969.
- C.E. Inglis. Sresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. *Trans. Inst. Nav. Arch.*, 55:219–241, 1913.
- G.R. Irwin. Fracturing and fracture dynamics. *Welding J.*, 31:95–100, (1952).
- G.R. Irwin. Analysis of stress and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.*, 24:361–364, 1957.
- G.R. Irwin. *Fracture. Encyclopedia of Physics*, volume 4. Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- G. Jeuffroy. *Conception et Construction Des Chaussées*. Edition Eyrolles, 5ème édition, 1983.

- R. Jongepier et B. Kuilman. Characteristics of the rheology of bitumens. *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 38, 1969.
- G.N King, H.W King, W. Arand O. Harders, et J.P. Planche. Influence of asphalt grade and polymer concentration on the low temperature performance of polymer modified asphalt. *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 62:1–18, 1993.
- A.J. Kinloch, C.C.Lau, et J.G.Williams. The peeling of flexible laminates. *Int. J. Fract.*, 66:45–70, 1994.
- J.A. Koots et J.G. Speight. Relation of petroleum resin to asphaltenes. *fuel*, 54:179–184, 1975.
- D. Lesueur, J.F. Gerard, P. Claudy, J.M. Letoffe, J.P. Planche, et D. Martin. A structural-related model to describe bitumen linear viscoelasticity. *Eurasphalt & Eurobitume congress*, 1996.
- D. Lesueur, J.P. Planche, et P. Dumas. Détermination de la teneur en paraffines des bitumes. *Bull. de Liaison des Ponts et Chaussées*, 229:3–11, 2000.
- D. Lesueur. *Propriétés Mécaniques Des Liants Routiers. Relation Structure-Propriétés*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996.
- J.M Letoffe, P. Claudy, J.P Planche, et L.Germanaud. Caractérisation de l'interaction bitume-agrégat par microcalorimétrie isotherme. *Thermochimica Acta*, 210:27–40, 1992.
- A. Lindner, D.Bonn, et J. Meunier. Viscous fingering in a shear-thinning fluid. *Phys.Fluids*, 12:256, 2000.
- L. Loeber, A. Durand, et G. Muller. New investigations on the mechanism of polymer-bitumen interaction and their practical application for binder formulation. volume 5, page 12, Strasbourg, 1996.
- A. Maia, Y. Marciano, L. Achimastos, J.F. Corté, J.L. Gourdon, et M Faure. Low temperature behaviour of hard bitumens. In *Performance Related Properties for Bituminous Binders*, page 030, Luxembourg, 1999. Eurobitume Workshop.
- J. Mandel. Sur les corps visco-élastiques à comportement linéaire. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences*, 241:1910–1912, 1955.
- S. Marruska et B.M.L. Rao. The role of polar species in the aggregation of asphaltenes. *Fuel Sci. Techn. Int.*, 5:119–168, 1987.
- D. Maugis. Adhérences des solides. aspect mécaniques. *La revue de Métallurgie*, pages 655–690, 1997.
- L. Michon, D. Martin, et J.P. Planche. Estimation of average structural parameters of bitumen by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, 76:9–15, 1997.
- F. Migliori, A.Daligault, et J.C. Molinengo. Caractérisation des bitumes français à basse température - application de l'essai BBR. *Bull. liaison lab. P. et Ch.*, 202:11–24, 1996.
- F. Moavenzadef. Asphalt fracture. *J Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 36:51–79, 1967.

- P. Morgan et A. Mulder. *The Shell Bitumen Industrial Handbook*. Shell Bitumen, 1995.
- S.E. Moschopedis, J.F. Fryer, et J.G. Speight. Investigation of asphaltene molecular weights. *fuel*, 55:227–232, 1976.
- F. Moutier, G. Ramond, C. Such, et J. Bonnot. Influence of nature of asphalt cement on fatigue strenght of asphalt-aggregates mixtures under imposed strain. London, 1990. Sharing the benefits.
- L. Mullins. Rupture of rubber, part IX: Role of hysteresis in the tearing of rubber. *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 35:213–222, 1959.
- F.J. Nellensteyn. *Bereiding En Constitutie Van Asphalt*. PhD thesis, Delft, 1923.
- Bitumen and bituminous binders - specification for paving grade bitumens. Norme EN 1259, 1999.
- A. Osman et M. Baligh. Performance of paraffinic-waxy asphalt cements in egyptian road construction. TAP Report 80-4, Cairo University / Massachusetts Institute of Technology, 1980.
- J.P. Pfeiffer et P.M. Van Doormal. The rhéological properties asphaltic bitumens. *J Ints. Petrol.*, 22:414–440, 1936.
- J.P. Pfeiffer et R.N.J. Saal. Asphaltic bitumen as colloid systems. *J. Phys. Chem.*, 43:139–149, 1939.
- J. P. Pfeiffer. *The Properties of Asphaltic Bitumen*. Elsevier Publ Comp, New York, London, Amsterdam, Brussels, 1950.
- N. Pieri. *Etude Du Vieillissement Simulé et In-Situ Des Bitumes Routiers Par IRTF et Fluorescence UV En Excitation-Emission Synchrones*. PhD thesis, Marseille St-Joseph, 1995.
- J.P Planche, D. Martin, C. Rey, L. Champion, et J.F. Gérard. Evaluation du durcissement physique des bitumes à froid: Une autre méthode pour mesurer leur teneur en paraffines. pages 167–171, Bakelma, Rotterdam, 1997. RILEM.
- G. Ramond, M. Pastor, et C. Such. Exploitation quantitative des mesures de module complexe, importance de l'espace de black. Bruxelles, 1995.
- G. Ramond et C. Such. Mesure de la cohésion des bitumes par pelage. *Cahiers Rheol.*, 5, 1980.
- G. Ramond et C. Such. Bitumes et bitumes modifiés. relations structures, propriétés, composition. *Bull. Liaison Labo P et Ch.*, 168:23–4, 1990.
- J.R. Rice et G.F. Rosengren. Plane strain deformation near a crack tip in a power law creeping material. *Journal of mechanics and physics of solids*, 16:1, 1968.
- J.R. Rice. A path independent integral and the approximation analysis of strain concentration by notches and cracks. *Journal of applied mechanics*, 35:379, 1968.
- S. Roth. Essai de rupture locale répétée du bitume. mise au point du protocole expérimental et premiers résultats. Master's thesis, ENSAIS, 2000. Projet de fin d'étude.

- S.D. Roy et S.A.M. Hesp. Low-temperature binder specification development: Thermal stress restrained specimen test for asphalt binders and mixtures. *Journal of the transportation research Board*, 2001.
- R. Skulski. Gaussian-logarithmic distribution of relaxation times in relaxor materials. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 274, issues 1-2:361–366, 1999.
- R.N.J. Saal et J.W.A. Labout. Rheological properties of asphaltic bitumens. *J. Phys. Chem.*, 44:149–165, 1940.
- R.A. Schapery. Correspondence principles and a generalised j integral for large deformation and fracture analysis of viscoelastic media. *international Journal of fracture*, 25:195–223, 1984.
- R.A. Schapery. On some path independent integrals and their use in the fracture of non linear viscoelastic media. *International journal of fracture*, 42:189–207, 1990.
- G.C. Sih. *A Special Theory of Crack Propagation*, volume 1. G.C. Sih (Ed.), The Netherlands, 1973. Methods of Analysis and Solutions of Crack Problems.
- I.N. Sneddon. The distribution of stress in the neighbourhood of a crack in an elastic solid. *Proc. Roy. Soc. A*, 187:229–260, 1946.
- J.G. Speight, R.B. Long, et T.D. Trowbridge. On the definition of asphaltenes. *Fuel*, 63:616–620, 1984.
- C. Stéfani. Etude du phénomène de fatigue dans les matériaux composites bitumineux. note interne LCPC, 1987.
- D.A. Storm, E.Y. Sheu, et R.J. Barresi. Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue. Numéro 2, pages 813–841, Rome, 1991.
- D.A. Storm, R.J. Barresi, et E.Y. Sheu. Rheological study of ratavi vacuum residue in the 298-673K temperature range. *Energy and Fuels*, 9:813–841, 1995.
- J.M. Swanson. A contribution to the physical chemistry of the asphalts. *J. Phys. Chem.*, 46:141–150, 1942.
- F. Tanaka, N. Mori, et K. Nakamura. *Trans ISIJ*, 11:383–389, 1971.
- S.E. Taylor. Use of surface tension measurements to evaluate aggregation of asphaltenes in organic solvents. *Fuel*, 71:1338–1339, 1992.
- N.W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior. An Introduction*. Springer-Verlag, 1989.
- C. Van Der Poel. A general system deriving the viscoelastic properties of bitumen and its relations to routine test data. *J. Appl. Chem.*, 4:221, 1954. part 5.
- P. Verlhac, K. Van Nieuwenhuyze, A. Cagna, C. Boignon, et F. Verzaro. Mesures de la tension interfaciale des bitumes à haute température avec un tensiomètre à goutte. *Bull de Liaison des Labo. des Ponts et Chaussées*, 235:3–18, 2001.
- J. Wang. Stress distribution of an inclined semi infinite crack terminating at interface between

dissimilar materials. In *Fracture Mechanics: Successes and Problems*, pages 102–109, Kiev, 1993. Eight International Conference on fracture.

M.L. Williams, R.F. Landel, et J.D. Ferry. The température dépendance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:3701–3707, 1955.

J.G. Williams. Root rotation and plastic work effects in the peel test. 1993.

T.F. Yen, J.G. Erdman, et S.S. Pollack. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 33,11:1587–1594, 1961.



# Annexe A

## Abaques de Van der Poel

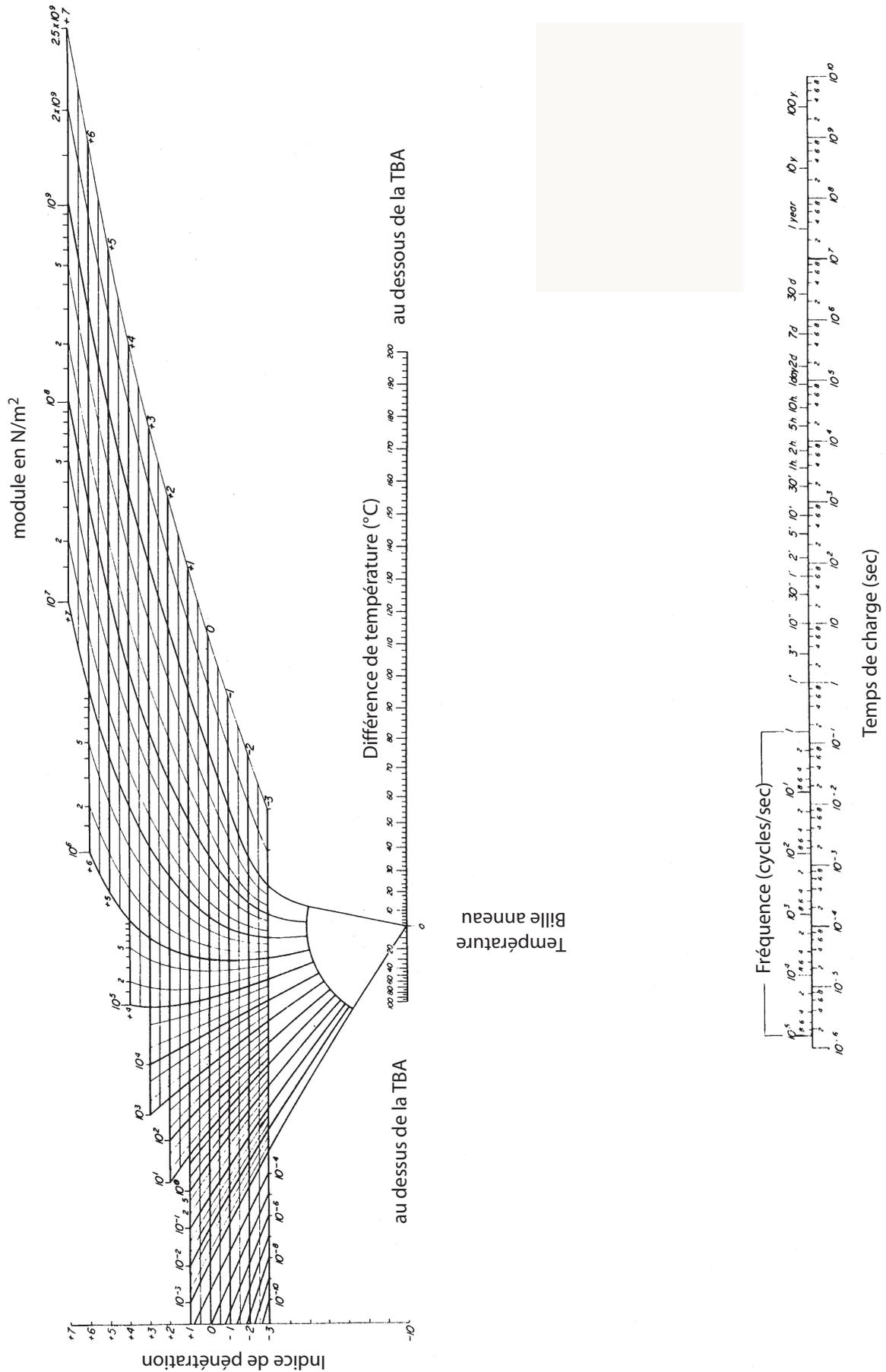


FIG. A.1 – abaques de Van Der Poel permettant de déterminer le module d'young à partir de la température, du temps de charge (ou de la fréquence) et de l'indice de pénétration

<b>grade du bitume</b>	20/30	20/30	20/30
Module équivalent à la température de fragilité FRAASS	5,5E+07	3,4E+08	2,4E+08
Module équivalent à Température Bille Anneau (TBA)	1,4E+03	1,4E+03	1,5E+03
Module équivalent à la pénétrabilité à 25°C	1,8E+05	4,4E+05	1,1E+06

<b>grade du bitume</b>	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50	35/50
Module équivalent à la température de fragilité FRAASS	5,9E+07	9,1E+07	1,0E+08	6,1E+07	1,2E+08	1,6E+08	1,3E+08	2,4E+08	7,4E+07	1,1E+08	
Module équivalent à Température Bille Anneau (TBA)	1,4E+03										
Module équivalent à la pénétrabilité à 25°C	6,9E+04	1,7E+05	2,9E+05	1,9E+05	2,0E+05	1,7E+05	1,8E+05	2,1E+05	1,8E+05	2,3E+05	

<b>grade du bitume</b>	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70
Module équivalent à la température de fragilité FRAASS	7,8E+07	6,7E+07	5,3E+07	8,4E+07	4,9E+07	5,3E+07	1,1E+08	9,1E+07	6,6E+07	7,2E+07	9,1E+07	
Module équivalent à Température Bille Anneau (TBA)	1,4E+03											
Module équivalent à la pénétrabilité à 25°C	8,2E+04	8,8E+04	1,2E+05	9,2E+04	7,1E+04	7,9E+04	8,4E+04	1,0E+05	9,0E+04	9,1E+04	9,8E+04	

<b>grade du bitume</b>	70/100	70/100	70/100	70/100
Module équivalent à la température de fragilité FRAASS	4,0E+07	4,6E+07	7,8E+07	5,6E+07
Module équivalent à Température Bille Anneau (TBA)	1,4E+03	1,4E+03	1,4E+03	1,4E+03
Module équivalent à la pénétrabilité à 25°C	3,7E+04	4,0E+04	4,0E+04	3,0E+04

FIG. A.2 – base de données sur 28 bitumes de grades différents donnant le module de perte équivalent aux essais conventionnels (péné, TBA, Fraass)



## Annexe B

### Données expérimentales: pelage

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
-20	0,2	84	FI
-10	0,05	96	DI
-10	0,1	125	DI
-10	0,2	90	FI
-10	0,5	95	FI
-5	0,01	45	DS
-5	0,02	67	DI
-5	0,05	85	DI
-5	0,1	89	DI
0	0,05	41	DS
0	0,1	55	DS
0	0,2	71	DI
0	0,5	88	DI
5	0,1	22	DS
5	0,2	26	DS
5	0,5	45	DS
5	1	58	DS
5	2	73	DI
5	5	96	DI
5	10	115	DI
10	0,2	11	DS
10	0,5	17	DS
10	1	24	DS
10	2	34	DS
10	5	59	DS
10	10	77	DI
10	20	93	DI
15,1	1	8	DS
15,1	2	12	DS
15,1	5	23	DS
15,1	10	34	DS
15,1	20	56	DS
15,1	50	97	FI
20	1	3	DS
20	5	11	DS
20	10	16	DS
20	20	25	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.1 – Tableau des données expérimentales de pelage. Bitume B1

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
-5	0,01	40	DS
0	0,01	20	DS
0	0,02	42	DS
0	0,05	71	DI
0	0,2	104	DI
0	1	116	FI
5	0,1	37	DS
5	0,5	67	DS
5	1	80	DI
5	2	100	DI
5	5	130	DI
5	10	110	FI
10	0,1	14	DS
10	0,5	35	DS
10	1	47	DS
10	2	57	DS
10	3	62	DI
10	5	85	DI
10	10	118	DI
10	20	115	DI
15	1	23	DS
15	5	51	DS
20	1	10	DS
20	5	23	DS
20	20	51	DS
25	5	19	DS
25	10	27	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.2 – Tableau des données expérimentales de pelage. Bitume B2

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
-10	0,005	91	DI
-10	0,01	85	FI
-5	0,1	60	DI
-5	0,5	75	FI
0	0,1	44	DI
0	1	84	DI
5	0,1	26	DS
5	0,5	37	DS
5	1	43	DI
5	5	62	DI
10	0,1	18	DS
10	0,5	27	DS
10	1	34	DS
10	5	50	DI
10	10	64	DI
10	20	79	DI
15	0,5	17	DS
15	1	20	DS
15	5	34	DS
15	10	44	DS
15	50	67	DI
20	0,5	10	DS
20	1	13	DS
20	5	23	DS
20	10	28	DS
20	50	46	DS
25	1	9	DS
25	5	15	DS
25	10	19	DS
25	50	35	DS
30	10	15	DS
30	50	27	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.3 – Tableau des données expérimentales de pelage. Bitume B3

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
0	0,05	63	DI
0	0,1	87	DI
0	0,2	78	FI
5	0,02	26	DS
5	0,05	39	DS
5	0,5	94	DI
5	1	82	FI
7	0,5	63	DI
10	0,05	20	DS
10	0,1	28	DS
10	0,5	46	DI
10	1	58	DI
12	0,5	32	DS
12	1	40	DS
15	0,1	10	DS
15	0,5	23	DS
15	1	30	DS
15	2	40	DI
17,5	1	24	DS
20	0,1	6	DS
20	0,5	13	DS
20	1	18	DS
20	2	27	DS
20	5	37	DS
20	10	55	DS
20	20	59	DI
25	1	13	DS
25	10	42	DI
30	10	30	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.4 – Tableau des données expérimentales de pelage. Bitume B4

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
0	0,05	86	DI
0	0,2	80	DI
5	0,05	59	DI
5	0,1	73	DI
5	0,2	88	DI
5	0,5	86	FI
5	1	73	FI
10	0,1	30	DS
10	0,2	41	DS
10	0,5	57	DS
10	1	70	DI
15	0,1	13	DI
15	0,5	26	DI
15	1	40	DS
15	2	50	DS
20	0,1	4	DS
20	0,2	7	DS
20	0,5	12	DS
20	1	18	DS
20	2	26	DS
20	2,5	29	DS
20	5	41	DS
20	10	55	DI
30	0,5	2	DS
30	1	4	DS
30	5	9	DS
30	10	16	DS
30	20	21	DS
30	50	35	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.5 – Tableau des données expérimentales de pelage. Bitume B5

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
0	0.01	44	DS
0	0.02	65	DI
0	0.05	85	DI
0	0.2	71	DI
0	0.5	55	FI
0	2	29	FI
5	0.05	49	DS
5	0.1	60	DI
7.5	0.1	49	DS
7.5	0.2	65	DS
7.5	0.5	97	FI
10	0.1	38	DS
10	0.3	56	DI
10	0.5	71	DI
10	1	83	DI
10	3	125	DI
12.5	0.01	6	DS
12.5	0.1	18	DS
12.5	0.2	25	DS
12.5	0.5	46	DS
12.5	1	61	DS
12.5	2	83	DI
12.5	2.5	92	DI
12.5	5	97	FI
12.5	10	70	FI
15	0.1	11	DS
15	0.2	16	DS
15	1	44	DS
15	2	57	DI
15	3	74	DI
15	5	85	DI
15	10	122	DI
17.6	0.2	9	DS
17.6	1	25	DS
20	1	17	DS
22.5	1	10	DS
22.5	10	43	DS
25	1	7	DS
25	5	19	DS
27.5	5	9	DS
27.5	10	15	DS
27.5	20	25	DS
30	1	2	DS
30	10	10	DS
32.5	1	2	DS
32.5	50	27	DS
32.5	100	49	DS
35	50	22	DS

Modes: DS: Ductile Stable  
DI: Ductile Instable  
FI: Fragile Instable

FIG. B.6 – Tableau des données expérimentales de pelage. Liant Synthétique S1

Temp(°C)	v (mm/mn)	F	mode
-5	0.01	66	DS
0	1	134	DI
0	2	100	FI
5	0.1	50	DS
5	0.2	68	DI
5	0.5	96	DI
5	1	105	DI
5	2	125	DI
5	5	85	FI
7	1	81	DI
7.5	0.2	41	DS
7.5	0.5	67	DI
10	1	52	DS
15	0.1	3	DS
15	0.2	7	DS
15	0.5	14	DS
15	1	24	DS
15	2	33	DS
15	5	55	DS
15	6	59	DS
15	7	63	DS
15	10	77	DI
15	50	105	DI
17.5	5	45	DS
20	1	6	DS
20	5	22	DS
25	5	8	DS
25	10	17	DS
25	50	39	DS
35	10	4	DS

Modes:      *DS: Ductile Stable*  
                 *DI: Ductile Instable*  
                 *FI: Fragile Instable*

FIG. B.7 – Tableau des données expérimentales de pelage. Liant synthétique S2

## Annexe C

# Construction des courbes maîtresses de pelage

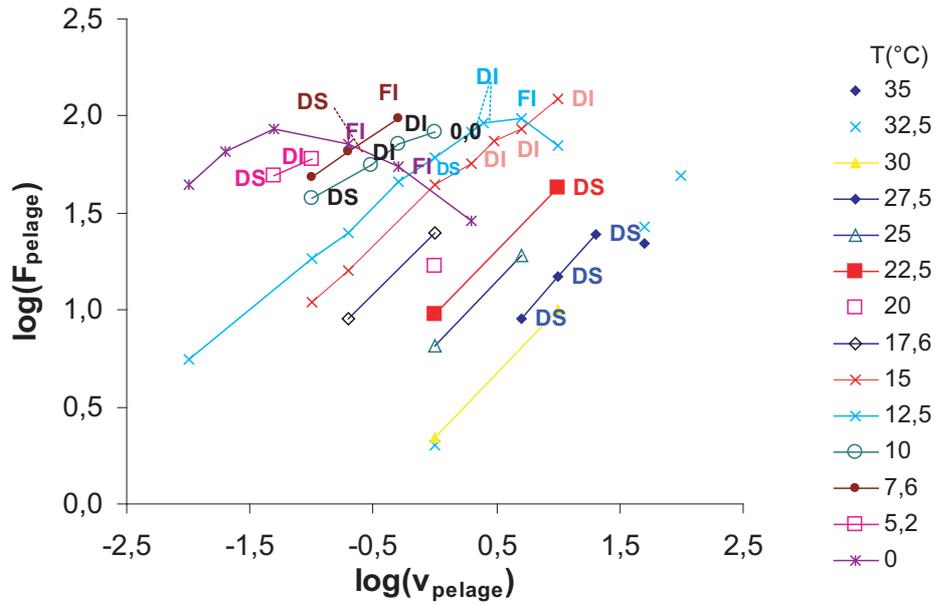


FIG. C.1 – Isothermes de résistance au pelage du liant synthétique S1

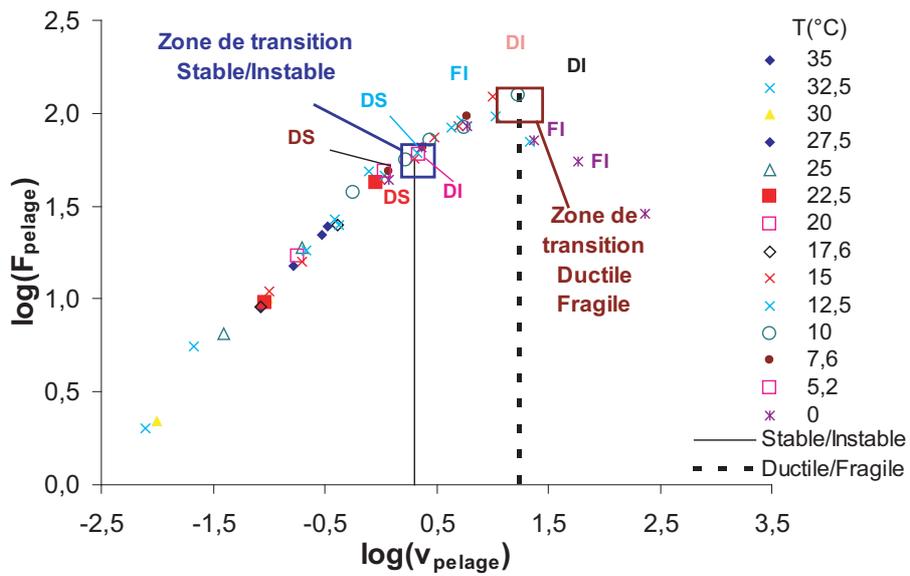


FIG. C.2 – Courbe maîtresse de résistance au pelage liant synthétique S1  $T_{ref} = 15^{\circ}\text{C}$

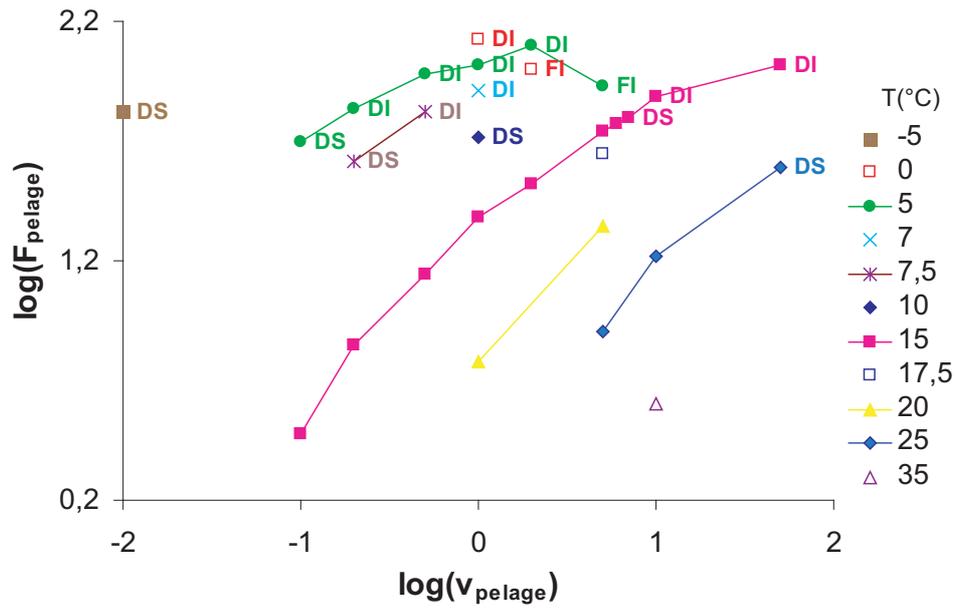


FIG. C.3 – Isothermes de résistance au pelage du liant synthétique S2

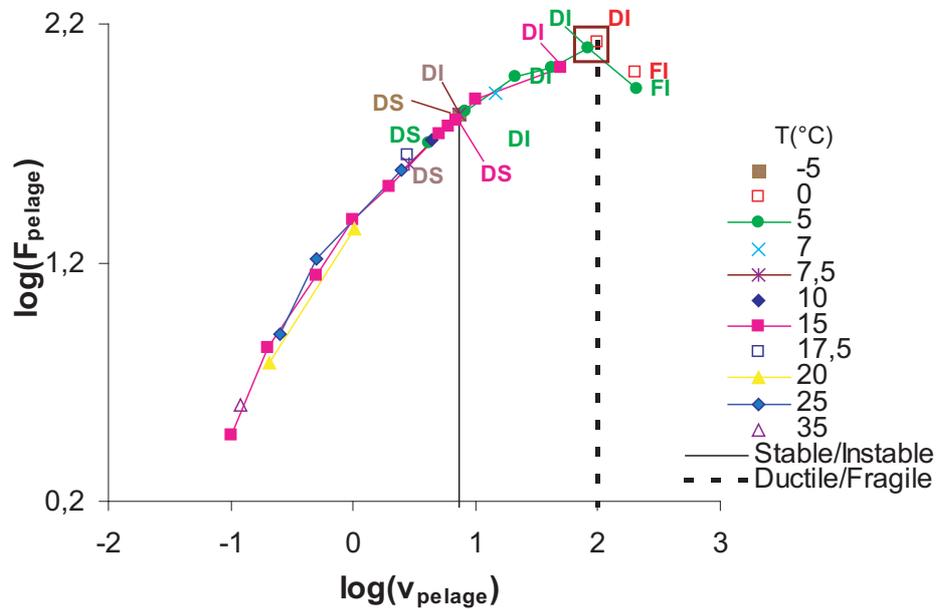


FIG. C.4 – Courbe maîtresse de résistance au pelage liant synthétique S2  $T_{\text{ref}} = 15^\circ\text{C}$

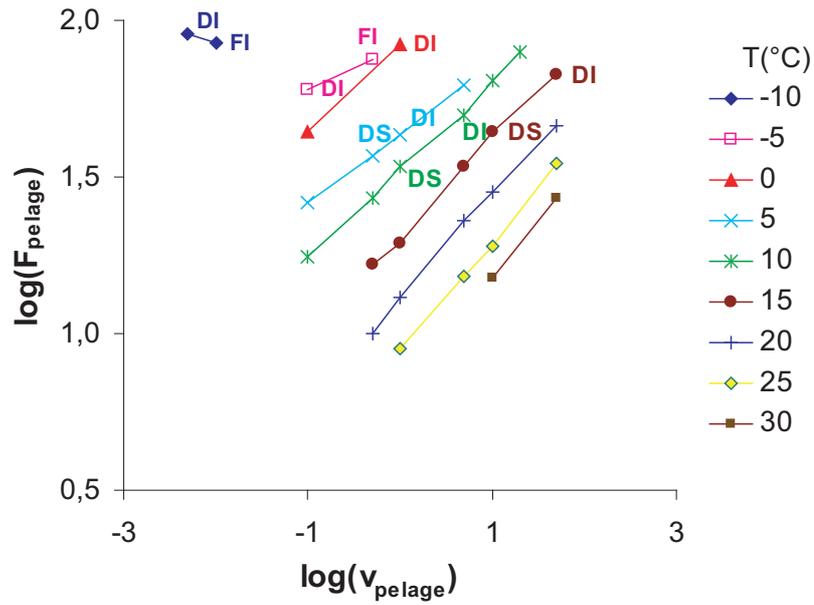


FIG. C.5 – Isothermes de résistance au pelage du bitume B3. localisation des points ductile stable (DS), ductile instable (DI) et fragile instable (FI)

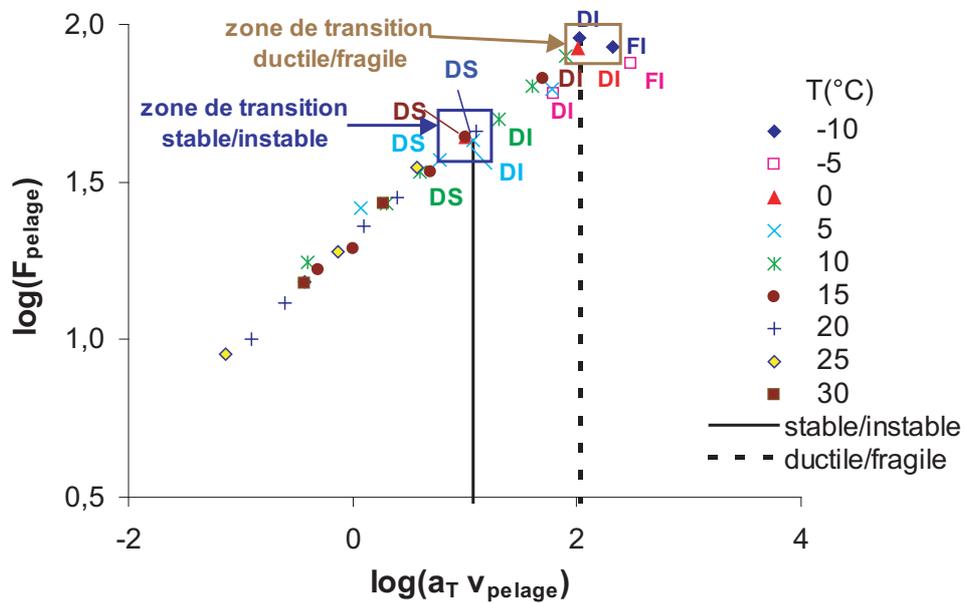


FIG. C.6 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B3. Localisation des zones de transition stable/instable et ductile/fragile

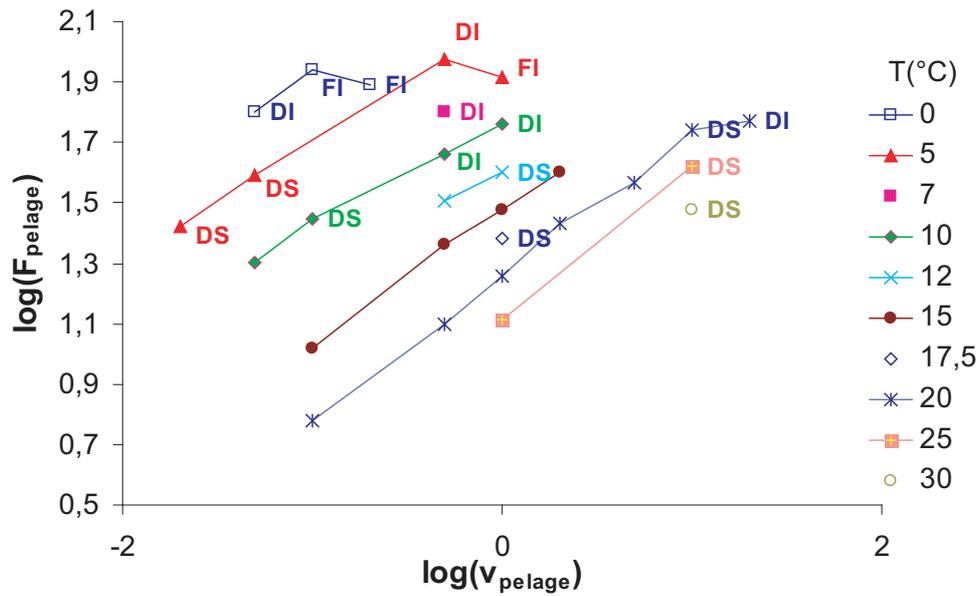


FIG. C.7 – Isothermes de résistance au pelage du bitume B4. Localisation des points ductile stable (DS), ductile instable (DI) et fragile instable (FI)

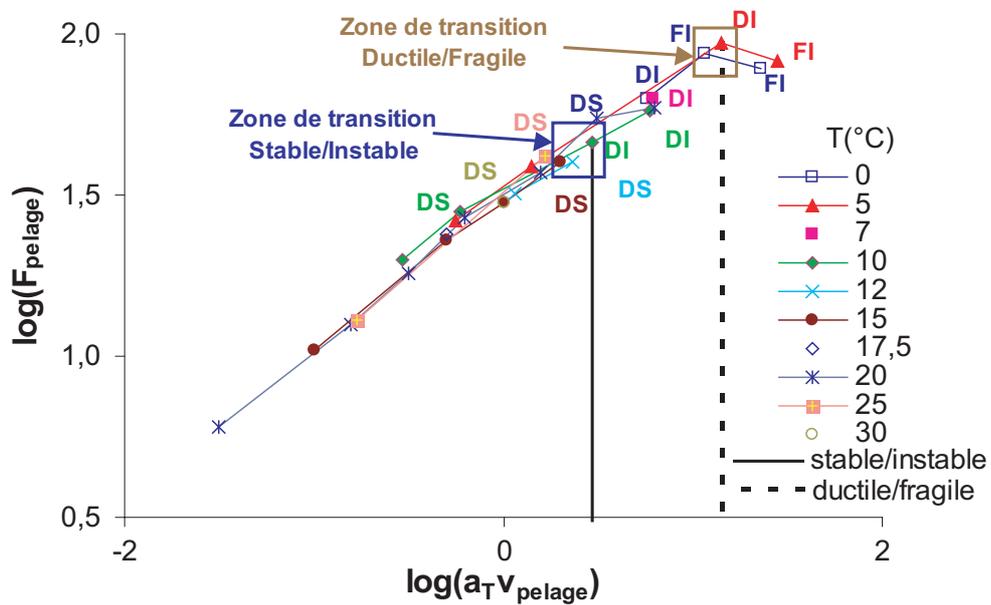


FIG. C.8 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B4. Localisation des zones de transition stable/instable et ductile/fragile

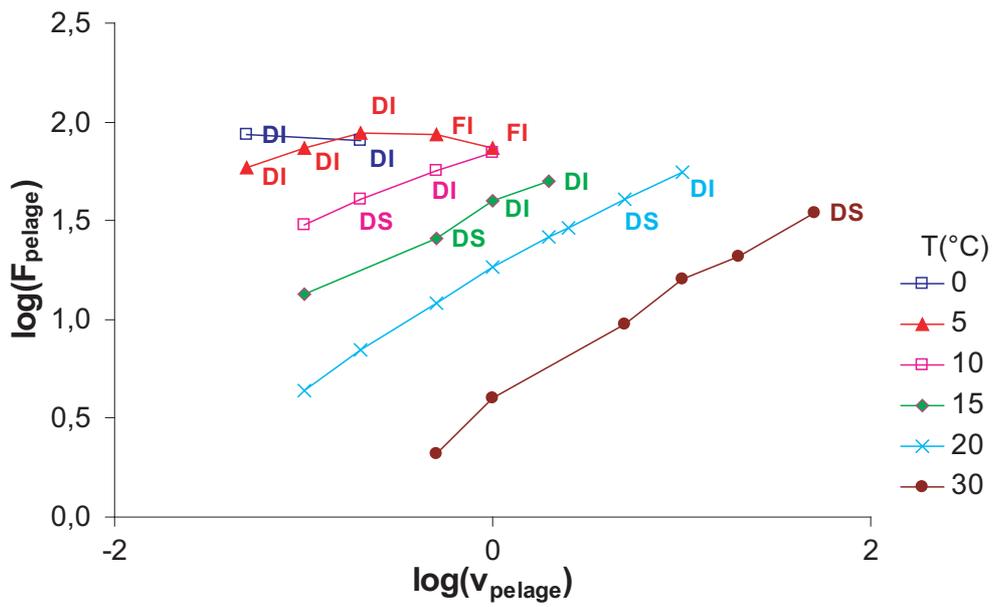


FIG. C.9 – Isothermes de résistance au pelage du bitume B5. Localisation des points ductile stable (DS), ductile instable (DI) et fragile instable (FI)

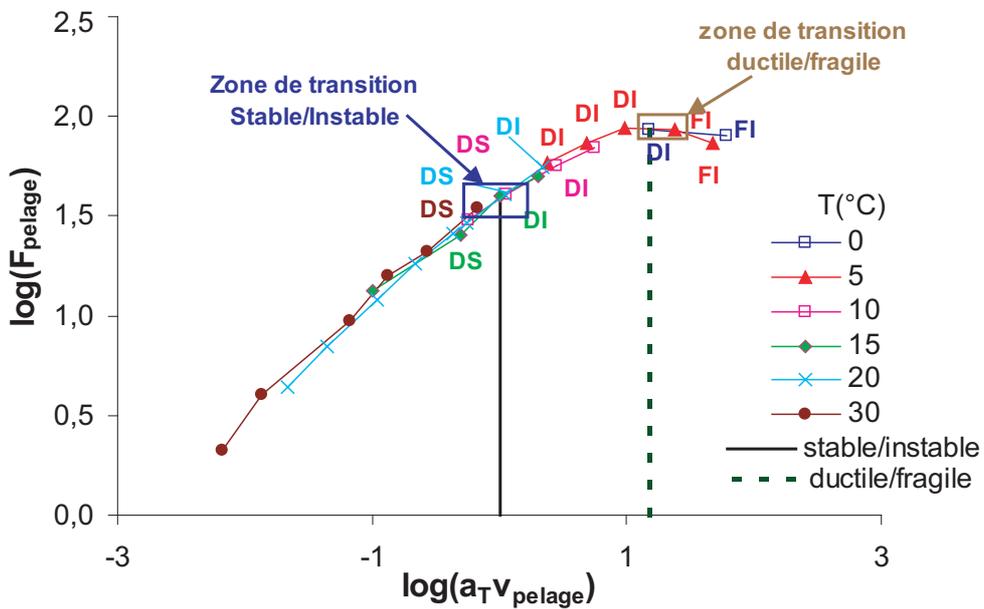


FIG. C.10 – Courbe maîtresse de pelage du bitume B5. Localisation des zones de transition stable/instable et ductile/fragile

## Annexe D

# Construction des courbes maîtresses de Rhéologie

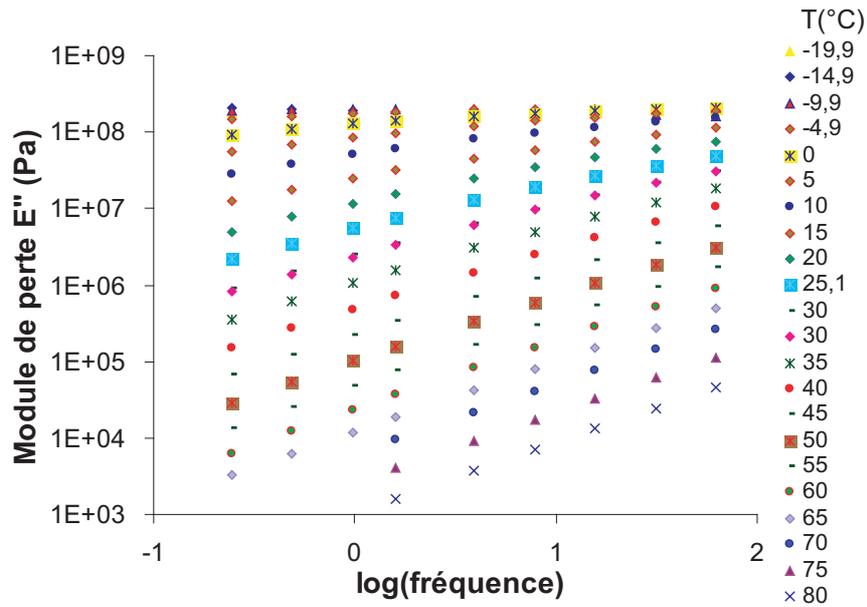


FIG. D.1 – Isothermes du module de perte du bitume B2

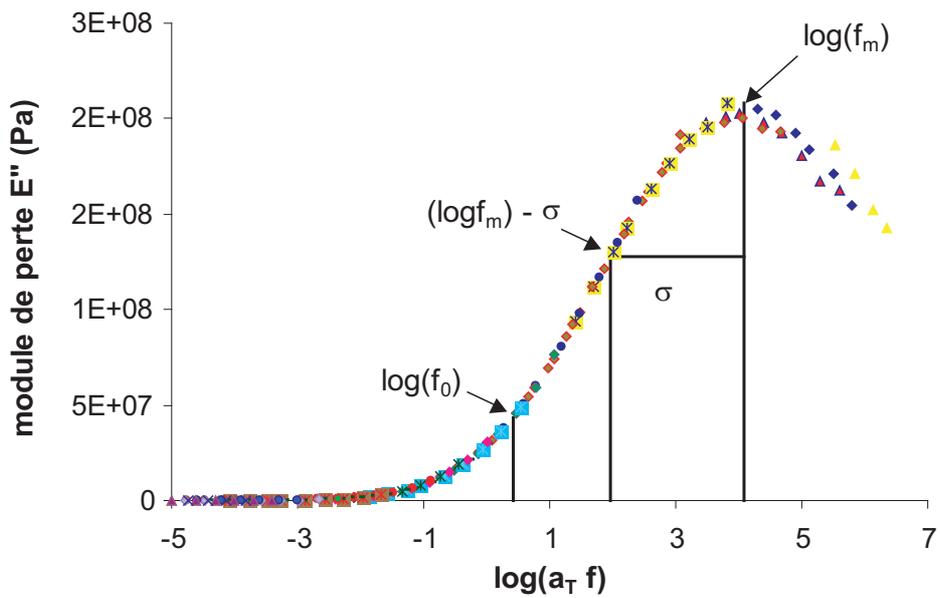


FIG. D.2 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B2. Localisation des zones d'isoconsistance

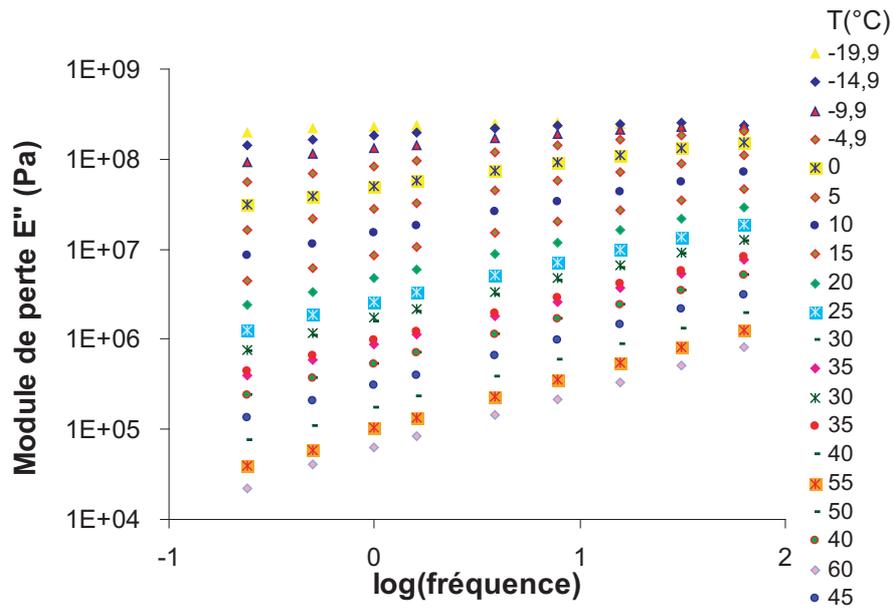


FIG. D.3 – Isothermes du module de perte du bitume B3

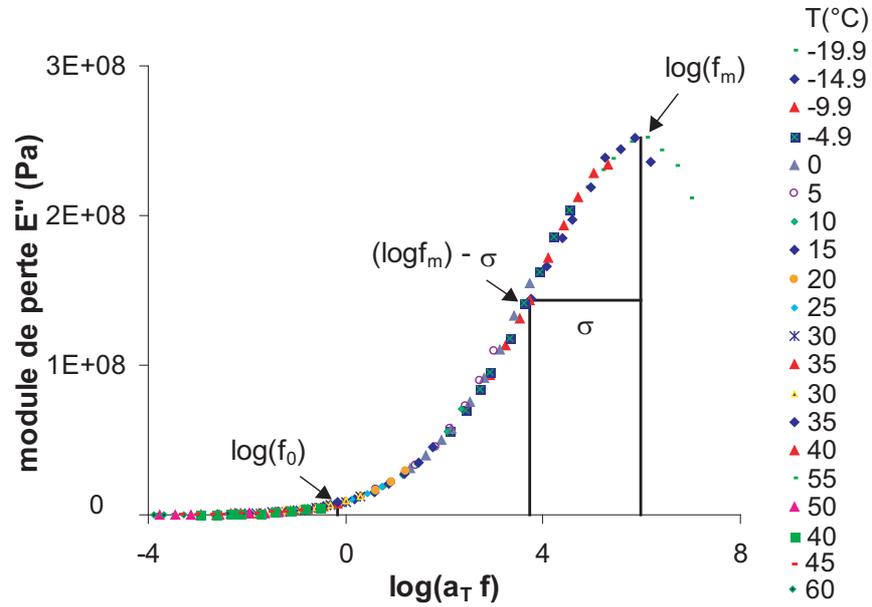


FIG. D.4 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B3. Localisation des zones d'isoconsistance

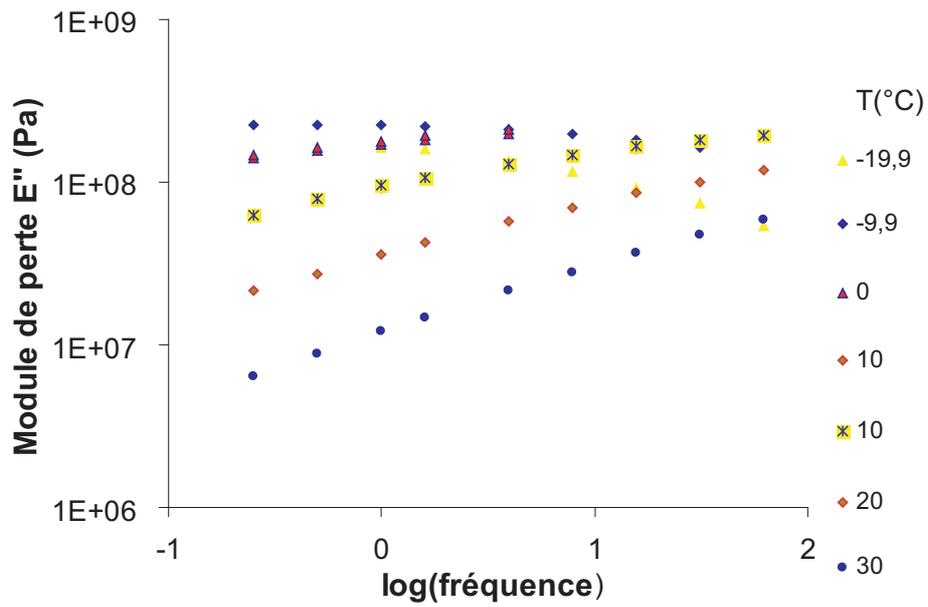


FIG. D.5 – Isothermes du module de perte du bitume B4

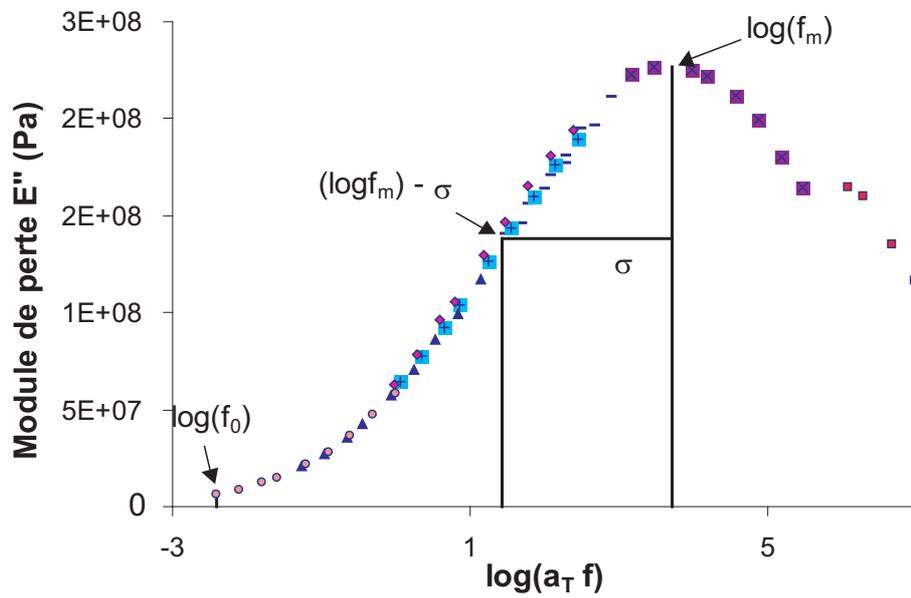


FIG. D.6 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B4. Localisation des zones d'isoconsistance

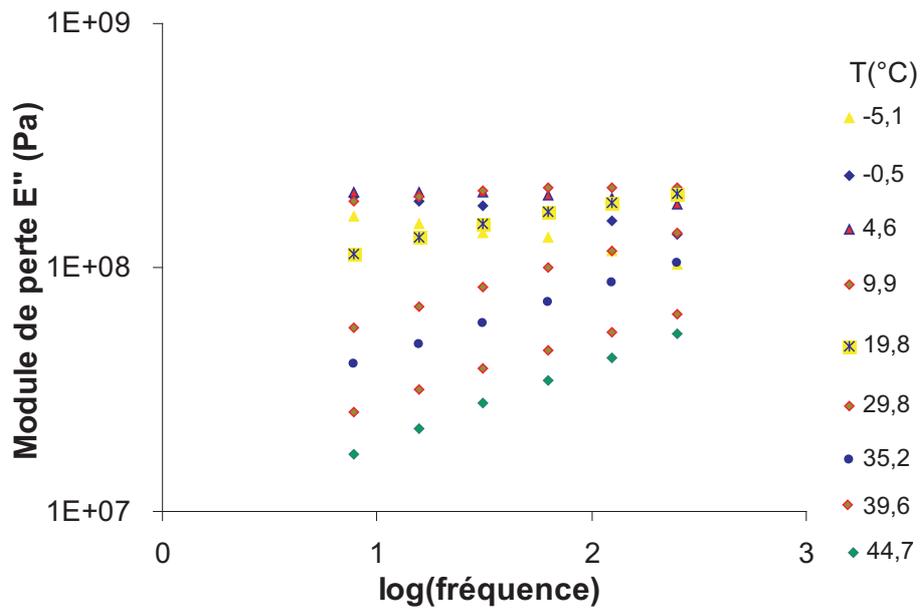


FIG. D.7 – Isothermes du module de perte du bitume B5

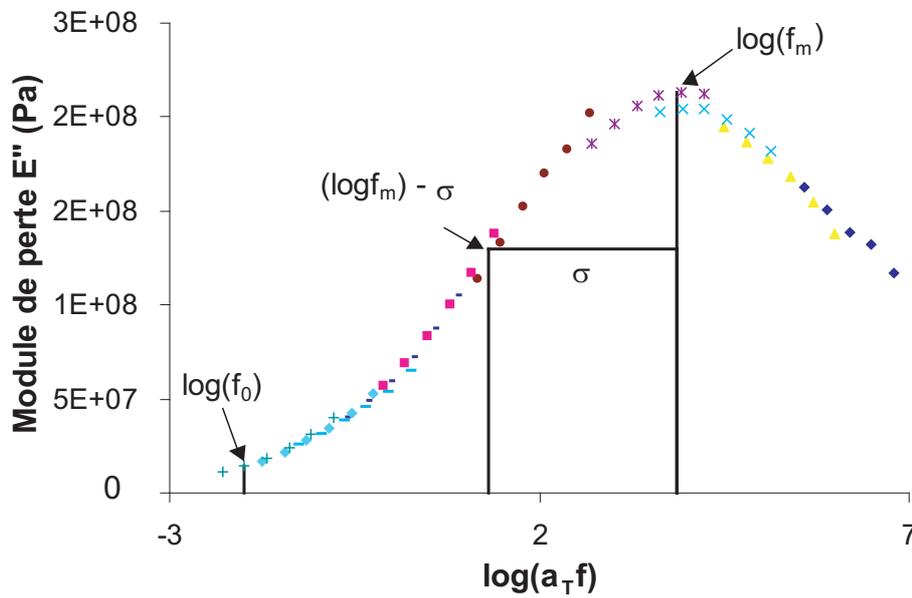


FIG. D.8 – Courbe maîtresse du module de perte du bitume B5. Localisation des zones d'isoconsistance



## Annexe E

### Courbe de calibration de GPC

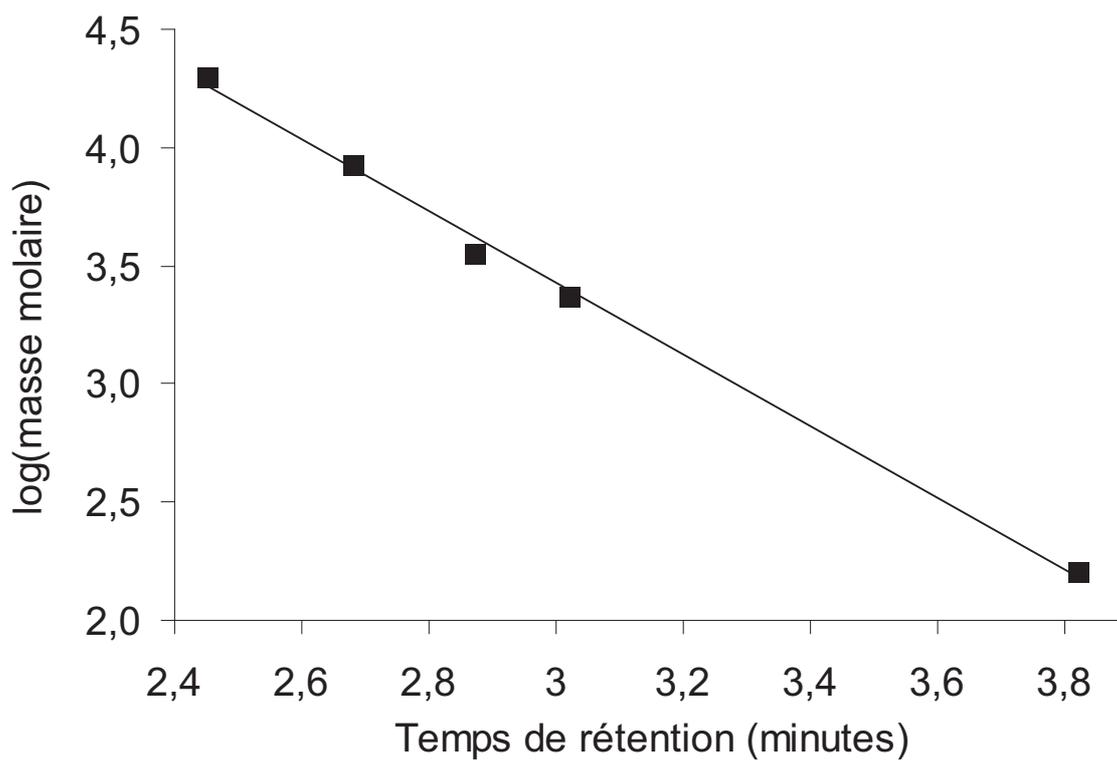


FIG. E.1 – Droite de calibration de la colonne  $\mu$ -Styragel de 500 Å (réalisée à partir d'échantillons standards de polystyrène)