

Évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité

Mouhamad Mouazen

▶ **To cite this version:**

Mouhamad Mouazen. Évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. Français. NNT : 2011ENMP0026 . pastel-00628039

HAL Id: pastel-00628039
https://pastel.hal.science/pastel-00628039

Submitted on 30 Sep 2011

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Sciences et génie des matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Mouhamad MOUAZEN

le 15 septembre 2011

Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité

Directeur de thèse : **Bruno VERGNES**
Co-encadrement de la thèse : **Arnaud POULESQUEN**

Jury

M. Thierry ADVOCAT, Chef de programme, CEA Saclay, DEN/EC/DADN	Invité
M. Jean-François ARGILLIER, Expert Colloïdes et interfaces, IFP Energiesnouvelles, Rueil-Malmaison	Rapporteur
M. Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université Claude Bernard Lyon I, UMR 5223	Rapporteur
Mme. Nathalie DUPUY, Professeur, Université des sciences d'Aix-Marseille III, ISM2 - UMR 6263	Présidente du jury
M. Toby FARES, Chargé d'affaires, AREVA	Invité
M. Arnaud POULESQUEN, Ingénieur chercheur, CEA Marcoule	Examinateur
M. Elie VALCKE, Chef de projet, SCK•CEN, Waste and Disposal Expert Group - Bélgique	Examinateur
M. Bruno VERGNES, Directeur de recherche, MINES ParisTech, CEMEF - UMR 7635	Examinateur

T H È S E

MINES ParisTech
Centre de mise en forme des matériaux – UMR 7635
BP 207, 06904 Sophia Antipolis

Remerciements

Il est difficile de savoir par où commencer quand je considère le nombre de personnes qui m'ont aidé pendant le déroulement de cette thèse. Je voudrais commencer ces remerciements en m'excusant auprès de toutes les personnes que je n'ai pas mentionnées de façon nominative mais qui ont contribué au développement de cette thèse et, de façon significative, à ma vie au cours de ces dernières années.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs **Arnaud POULESQUEN** et **Bruno VERGNES**, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont témoigné ainsi que pour leurs conseils durant toute la préparation de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Jean-François ARGILLIER**, Chef de projet à la Direction Chimie et Physico- chimie appliquées – Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, et Monsieur **Philippe CASSAGNAU**, Professeur à l'Université de Claude Bernard-Lyon 1, d'avoir examiné mon travail en tant que rapporteurs. Je leur exprime toute ma reconnaissance d'avoir porté un grand intérêt à mon travail. À Madame **Nathalie DUPUY**, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté d'être une examinatrice de cette thèse.

Que Monsieur **Elie VALCKE**, Chef de projet au Centre Belge d'Etude de l'Energie Nucléaire (SCK•CEN) soit remercié d'être venu tout spécialement participer à ce jury comme examinateur de ce travail.
J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Thierry ADVOCAT**, Chef de programme au CEA Saclay, d'avoir accepté notre invitation et de porter un grand intérêt à mon travail. J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur **Christophe JOUSSOT-DUBIEN** pour tous ses conseils judicieux et ses remarques pertinentes durant ces trois années.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Toby FARES**, Chargé d'affaires à AREVA La Défense, pour sa participation à cette commission d'examen.

Je ne pourrais oublier Madame **Florence BART** (Chef du laboratoire d'études de l'enrobage des déchets L2ED – CEA Marcoule) pour sa sympathie et tous les services qu'elle m'a rendu. Je tiens à remercier toutes les personnes du service SPDE.

Je remercie également AREVA pour le cofinancement de ce travail, tous les collaborateurs qui sont intervenus dans ce travail et le laboratoire LGCI-CEA Marcoule pour m'avoir permis d'utiliser leurs équipements.

Infiniment, de tout mon cœur, merci à Anne, Véronique (s), Maryline, Karine, Fabien, David (s), Céline, Olivier, Adrien (s), Thierry, Pascal et Nadège pour leur aide tout au long de ces années, cette ambiance familiale va beaucoup me manquer.

Au cours de ces trois années, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de doctorants, postdoctorants et stagiaires, qui ont maintenu une ambiance à chaque instant. Je remercie d'abord mes voisins de bureau, Kévin, Ali, Nathalie, Thomas, Pauline, Hélène, Paul ; les voisins du bâtiment 438 : Jean-Baptiste, Emilie, Cédric, Dang Hanh, Elodie, Pierre, Prune et les voisins du bâtiment 51 : Axel, Matthieu, Pierre, Cindy, Fred, Vincent, Emilie, Félicité…

Merci à tous les personnes du LFSM, LPAD, LGCI, LCLT, ICSM, ATALANTE et du service informatique, qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de cette thèse.

Merci au groupe de libanais en Avignon : Ali (it's complicated), Ibrahim (I am hungry), Rami (Asi at the morning), Toby (new basketball team soon in Paris), Sarah (tous les WE à Lyon) et Fadi (be quiet playing cards). Nous avons passé de très bons moments ensemble.

Merci à tous mes professeurs depuis l'école jusqu'à ce jour, sans eux ce travail ne pouvait pas être accompli.

Je remercie du fond du cœur toute ma famille pour leur soutien tout le long de cette thèse. Mes efforts leur sont dédiés.

A mes parents

A mon frère

A mes sœurs

A…

Table des matières

Introduction : contexte et objectifs 11

Bibliographie de l'introduction 19

Chapitre 1 – Matériaux et Méthodes 23

Table des matières – chapitre 1 24

1. Matériaux 25

1.1. Le bitume 70/100 25

1.2. Les boues incorporées dans le bitume 25

1.3. Le tensioactif 27

2. Les outils 27

2.1. Extrudeuse bivis 27

2.2. Irradiateur γ 29

2.3. Cellule de diffusion de l'hydrogène 30

3. Les techniques de caractérisation 30

3.1. Rhéologie 30

3.2. Analyse enthalpique différentielle modulée 31

3.3. Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) 32

3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 32

3.5. Analyse thermique différentielle et Analyse Thermogravimétrique (ATD/ATG). 33

3.6. Analyse élémentaire des bitumes 34

3.7. Le fractionnement SARA 35

3.8. Chromatographie Exclusion Stérique (SEC) 35

3.9. Diffraction des Rayons X (DRX) 37

3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 38

3.11. Microtomographie X 42

4. Bibliographie du chapitre 1 43

Chapitre 2 – Caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100 . 47

Table des matières – chapitre 2 48

1. Caractéristiques physico-chimiques du bitume « Azalt 70/100 » 49

1.1. Composition élémentaire et par famille 49

1.2. Spectroscopie Infra-rouge du bitume 70/100 52

1.3. Diffusion des rayons X dans le bitume 70/100 (SAXS) 53
2. Caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100 55
2.1. Description générale du comportement rhéologique du bitume 55
2.2. Effet de la contrainte appliquée sur le comportement rhéologique 57
2.3. Influence de la température sur le comportement rhéologique 59
2.4. Caractérisation du bitume comme un fluide à seuil 61
2.5. Loi de comportement rhéologique globale et modèle 64
2.6. Caractérisation de la microstructure du bitume par des analyses thermiques 67
2.7. Importance d'une contrainte seuil dans le cas du bitume 71
3. Bilan de ce chapitre 76
4. A retenir du chapitre 2 77
5. Bibliographie du chapitre 2 78

Chapitre 3 – Influence des conditions opératoires d'extrusion sur le bitume et les enrobés bitume 83

Table des matières – chapitre 3 84
1. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés du bitume pur 86
1.1. Caractérisations rhéologiques 86
1.2. Séparation asphaltènes/maltènes 90
1.3. Interprétation 91
1.4. Discussion générale 94
2. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés des enrobés bitumes 101
2.1. Enrobé monosel type $BaSO_4$ 101
2.1.1. Effet de la vitesse de vis *N* 101
2.1.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 103
2.1.3. Discussion 104
2.2. Enrobé monosel type $NaNO_3$ 107
2.2.1. Effet de la vitesse de vis *N* 107
2.2.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 109
2.2.3. Discussion 110
2.3. Enrobé bisel 111
2.3.1. Effet de la vitesse de vis *N* 111
2.3.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 113
2.4. Comparaison et discussion générale entre les 3 enrobés bitumes 115

3. Enrobé industriel de type STE3 118
3.1. Effet de la vitesse de vis *N* 120
3.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 123
3.3. Comparaison et discussion générale 125
4. Mesure de la vitesse de migration des bulles 127
5. Bilan de ce chapitre 130
6. A retenir du chapitre 3 132
7. Bibliographie du chapitre 3 133

Chapitre 4 – Effet de l'irradiation γ sur le comportement du bitume pur et de l'enrobé STE3 137

Table des matières – chapitre 4 138
1. Comportement sous irradiation de la matrice bitume 140
1.1. Evolution du gonflement 141
1.2. Modifications des propriétés rhéologiques sous irradiation du bitume pur 147
1.3. Modifications internes ou structurales 154
1.4. Bilan 164
2. Comportement sous irradiation de l'enrobé industriel (STE3) 165
2.1. Evolution du gonflement des enrobés STE3 en fonction de la dose 165
2.2. Effet de l'irradiation γ sur la population de bulles dans STE3 167
2.3. Effet de l'irradiation γ sur la rhéologie du STE3 170
3. Détermination d'une loi de rhéo-vieillissement radiolytique pour l'enrobé bitume type STE3 à T = 22°C 174
4. Bilan de ce chapitre 179
5. A retenir du chapitre 4 180
6. Bibliographie du chapitre 4 181

Conclusion générale 185

Perspectives 188

Annexe A – Extraction du bitume sur colonne 193

Annexe B – Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 195

Bibliographie des annexes 196

INTRODUCTION

Introduction : contexte et objectifs

Le bitume se définit comme un matériau complexe non volatile existant dans la nature ou produit essentiellement via une distillation fractionnée non-destructive du pétrole brut. Les bitumes sont considérés comme des mélanges d'hydrocarbures, distincts par leur masse, leur degré d'aromaticité, le nombre et la nature de leurs groupements polaires.

La composition élémentaire du bitume dépend principalement de sa provenance (source du pétrole). Il est majoritairement formé de carbone (80 à 87%) et d'hydrogène (8-12%). En outre, il contient une quantité non négligeable d'hétéroatomes tels que le soufre (0-9%), l'azote et oxygène (0-2%) [1]. Des traces de métaux tels que le vanadium, le nickel et le fer sont aussi présentes. Les hétéroatomes jouent un rôle très important sur les propriétés chimiques et physiques du bitume, du fait de leur polarité élevée qui permet d'associer des molécules par des liaisons intra et intermoléculaires, induisant un durcissement du bitume [2, 3].

Suite à la complexité de sa chimie, il n'est pas possible de donner la formule chimique exacte d'un bitume, et c'est pourquoi des structures moléculaires moyennes sont proposées. Une façon de simplifier la description de cette variété moléculaire consiste à séparer le bitume en différentes fractions (classes ou composés) selon leur solubilité dans des solvants de différentes polarités [4, 5].

Cette méthode standard, la plus commune utilisée dans l'industrie pétrolière, est abregée par le terme fractionnement SARA, qui signifie Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes [4, 5]. Ces différentes fractions diffèrent par leur polarité, leur masse molaire, ainsi que par leur rapport C/H. Les trois premières fractions forment une phase appelée maltène, qui est une huile noire très visqueuse.

Les asphaltènes, qui représentent généralement entre 5 et 30 % du bitume, forment la partie insoluble du bitume dans les n-alcanes (heptane ou pentane), ce sont des molécules polaires de masse moléculaire très élevée ($10^3 – 10^5$ g/mol) [6].

D'après la littérature, les molécules d'asphaltènes possèdent entre trois et vingt cycles aromatiques fusionnés les uns aux autres, et le diamètre de ces molécules est de l'ordre de 10 à 22 Å. Ces structures aromatiques condensées portent des chaînes latérales alkyle dont la taille varie entre 4 et 20 atomes de carbone [6-9].

Grâce au système relativement conjugué d'une molécule d'asphaltène, les interactions π–π entre ces molécules peuvent conduire à la formation d'agrégats d'asphaltènes [7].

La teneur en asphaltènes par rapport aux autres constituants, ainsi que les proportions des fractions dans la phase maltène ont un effet significatif sur les propriétés viscoélastiques des bitumes.

Par conséquent, la structure du bitume est essentiellement biphasique, les asphaltènes étant dispersés dans une matrice maltène [1]. Cette structure a été proposée par Nellensteyn dès les années 1920, qui a décrit le bitume comme une suspension colloïdale. Cette idée fut

ensuite largement développée par l'école hollandaise. Grâce au développement des techniques rhéologiques, le bitume est maintenant décrit comme une suspension colloïdale à haute température, constituée de particules d´asphaltènes agrégées, dispersées dans une matrice maltène vitrifiable à basse température [1].

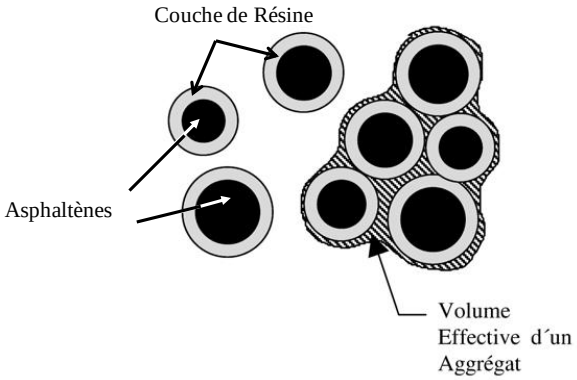


Figure 1- Schéma simplifié de la structure colloïdale du bitume [1].

La viscosité du bitume peut être décrite par une loi de type Krieger-Dougherty [10], fonction de la fraction volumique effective de solide (asphaltènes péptisés) et de la viscosité de la phase maltène :

$$\eta = \eta_{0,m}\left(1-\frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \qquad \text{(Eq.1)}$$

η est la viscosité du bitume, $\eta_{0,m}$ correspond à la viscosité des maltènes, ϕ_{eff} est la fraction volumique effective de solide, ϕ_m est la fraction d'empilement maximum et $[\eta]$ correspond à la viscosité intrinsèque. Cette relation est très importante puisqu'elle quantifie l'effet viscosifiant des asphaltènes.

A température ambiante, le bitume est considéré comme un matériau flexible avec une densité proche de 1, mais, à faible température, il devient fragile et cassant. Par contre, à haute température, il coule comme un liquide visqueux [11].

Il existe différents types de bitumes tels que les bitumes de distillation directe de pétrole, les fluxés, les fluidifiés, les modifiés et les oxydés ou soufflés. C'est la raison pour laquelle ils sont souvent caractérisés par un grand nombre de tests standards tels que l'indice de pénétrabilité (I.P), le point de ramollissement, la teneur en asphaltènes et la viscosité… Cette diversité de type offre de vastes applications dans les domaines de l'étanchéité, de l'isolation thermique et acoustique, mais l'application du bitume comme revêtement routier reste majoritaire (90% de ces applications [12]).

Il y a une cinquantaine d'années, le bitume a été choisi par l'industrie nucléaire française comme matrice d'enrobage des déchets de faible et moyenne activité générés lors du retraitement du combustible nucléaire de par, son pouvoir agglomérant élevé, sa grande inertie chimique, son imperméabilité, sa faible solubilité dans l'eau, son pouvoir de confinement important, sa faible température de mise en œuvre, son coût modéré et enfin sa disponibilité.

L'enrobage des déchets radioactifs dans une matrice bitume a été mis en œuvre industriellement de 1966 à 2007 par Cogema (actuellement AREVA-NC) dans l'usine STEL

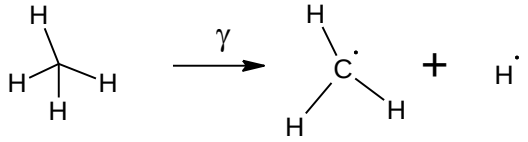
(Station de Traitement des Effluents Liquides) de Marcoule et dans l'usine de traitement de La Hague STE2 et STE3 (Station de Traitement des Effluents 2, 3, respectivement). On compte à l'heure actuelle environ 80 000 fûts entreposés (dont 60 000 sur le site de Marcoule) [13].

En France, le principe général du traitement des effluents liquides de faible et moyenne activité consiste à insolubiliser les radionucléides par coprécipitation successivement par du sulfate de baryum ($BaSO_4$), du précipité préformé de ferrocyanure de nickel (PPFeNi), et du sulfure de cobalt (CoS). Ce principe d'enrobage consiste à extruder à chaud les déchets radioactifs, initialement sous forme d'une boue liquide, avec du bitume. Ce procédé a été mis en œuvre à l'aide d'une extrudeuse, le mélange obtenu est ensuite déshydraté en ligne et coulé dans un fût en acier de capacité de 220 litres.

La composition chimique et le contenu en radionucléides des enrobés dépendent de la nature des effluents traités, de la quantité et de la nature des réactifs de coprécipitation. Le PPFeNi est un précipité performé de ferrocyanure de nickel, il est ajouté pour entraîner le césium (Cs). CoS est formé in situ pour piéger le ruthénium (Ru) et enfin le sulfate de baryum pour entraîner le strontium (Sr). Les radionucléides, hors U, ne représentent que quelques ppm dans les colis, l'uranium majoritairement est ^{238}U. Typiquement, l'activité βγ est prédominante durant les 300 premières années. C'est ensuite l'activité α qui domine. Le débit de dose initial dans un colis standard type STE3 est inférieur à 10 Gy/h.

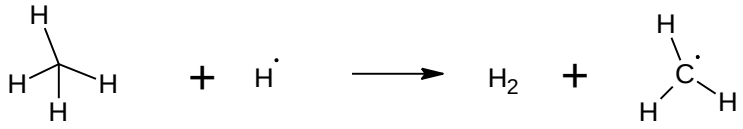
Selon la nature du rayonnement α, β et γ, le rendement radiolytique est différent. Chaque radioélément présent dans l'enrobé bitume est caractérisé par une énergie de rayonnement. Dans le cas des émetteurs α, le rayonnement est beaucoup plus énergétique que les rayonnements β et γ [14]. Le rendement radiolytique d'un gaz (*G*), qui est défini comme le nombre de moles de gaz généré par quantité d'énergie déposée dans le matériau, est par conséquent supérieur pour les émetteurs α que pour les émetteurs βγ [14]. Le rendement radiolytique en hydrogène d'un émetteur γ est de l'ordre de 0,32 molécules/100 eV, soit $0{,}3 \times 10^{-7}$ mol.J^{-1} contre 1×10^{-7} mol.J^{-1} pour un émetteur α [15].

Comme le bitume est un continuum de composés organiques majoritairement insaturés et polycycliques, il est sensible à l'auto-irradiation : des radicaux libres sont générés principalement des $H^{\bullet}$, issus de la coupure d'une liaison C-H :



Les noyaux aromatiques sont en effet plus résistants aux rayonnements que les alcanes et les alcènes du fait de leurs électrons π délocalisés, qui permettent la dissipation de l'énergie émise par les rayonnements α, β et γ et, par conséquent, les coupures de chaînes sont moindres [13].

Le radical $H^{\bullet}$ ainsi généré est très réactif, il va notamment pouvoir réagir avec un atome d'hydrogène d'un groupement CH_2 voisin, créant ainsi un nouveau radical et produisant une molécule d'H_2 selon :



C'est un par mécanisme radicalaire que le bitume produit de l'hydrogène sous irradiation. Il peut y avoir également d'autres substances volatiles telles que les faibles alcanes (CH_4, C_2H_6, C_2H_4,…) ainsi que CO et CO_2 (présents à la surface). La quantité des gaz autres que l'hydrogène reste faible devant celle d'H_2 qui constitue plus de 95% de la production totale.

Les gaz de radiolyse produits dans tout le volume de l'enrobé se solubilisent d'abord dans la matrice jusqu'à saturation (environ 5 % en volume). Au-delà, l'hydrogène forme des bulles de gaz par nucléation. Cette production est continue et dépend uniquement de l'activité incorporée dans le fût. Les gaz produits ne peuvent pas être complètement évacués à travers la surface libre dans les fûts de stockage, compte tenu du très faible coefficient de diffusion d'H_2 dans le bitume, de l'ordre de 4 à 7 $\times 10^{-12}$ m^2/s à 25°C.

Des phénomènes de croissance des bulles auront lieu dans les fûts par coalescence et mûrissement d'Ostwald qui conduisent à une accélération de l'évacuation de ces bulles selon deux mécanismes. Le premier est dû à la diffusion/perméation des gaz dissous et le second provient de la migration ascensionnelle des bulles de gaz suite à leur différence de densité avec l'enrobé [16].

Par conséquent, une compétition entre production de gaz et évacuation a lieu. Si la production est plus importante que l'évacuation des bulles, un phénomène de gonflement des fûts persiste [17]. Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature afin d'estimer ou prédire le taux de gonflement des composés bitumineux [14, 17, 18] parmi lesquels JACOB2, le modèle le plus récent, développé par le CEA, à la fin des années 1990. Ce modèle est basé sur l'intégration des différents phénomènes tels que la création et le grossissement in situ des bulles, l'évacuation des bulles par diffusion et migration. Ce modèle est schématiquement représenté sur la Figure 2.

L'existence du gonflement repose sur les paramètres d'entrée suivants :

1. le terme source gaz (quantité maximale de gaz susceptible d'être générée par radiolyse)
2. la viscosité de l'enrobé
3. la distribution de la densité des bulles
4. les coefficients de diffusion
5. la solubilité des gaz dans l'enrobé.

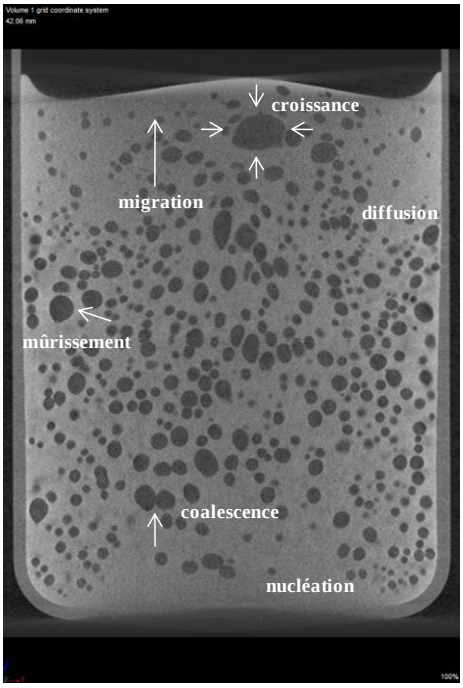


Figure 2- Phénoménologie du gonflement radiolytique des enrobés de bitume (image obtenue par Microtomographie X sur un échantillon d'enrobé bitume de type STE3 irradié à 1 MGy et 400 Gy/h).

La prédiction du gonflement suivant la composition radiologique d'un enrobé est nécessaire pour évaluer l'intégrité des colis en particulier durant la phase de réversibilité du stockage (durée séculaire). La température du site de stockage a été évaluée par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) aux alentours de 22°C. Par conséquent, la viscosité du bitume est fortement augmentée, ce qui impacte la capacité à évacuer les gaz produits par radiolyse, induisant ainsi un taux de gonflement important.

Le but de cette thèse est donc d'acquérir les données expérimentales rhéologiques et leur évolution sous irradiation pour prédire in fine l'évolution dans le temps des colis de bitume en terme de gonflement.

L'essentiel de cette étude a donc été consacré à mettre en évidence l'évolution sous irradiation gamma des propriétés rhéologiques et chimiques des enrobés bitume entre 1 et 7 MGy afin de mettre en évidence les modifications induites par ces irradiations.

La démarche expérimentale de cette thèse consiste dans un premier temps (***chapitre 2***) en une caractérisation physico-chimie du bitume 70/100 vierge, utilisé en France pour l'enrobage des déchets. Une caractérisation rhéologique détaillée, suivie par des études thermiques à l'aide des analyses calorimétriques (*DSC*), a été réalisée afin de comprendre le comportement du bitume exempt de sels.

Puisque l'enrobage de déchets radioactifs dans le bitume s'effectue par extrusion en présence d'oxygène, il est nécessaire de déterminer (première partie du ***chapitre 3***), si l'histoire thermomécanique de l'extrudeuse a une influence sur le comportement rhéologique et chimique.

Cependant, la matrice réelle utilisée pour l'enrobage est plus complexe. Le matériau réel étant composé de 60% en masse de bitume et de 40% en masse de sels où sont majoritairement incorporés les radioéléments, la deuxième partie du ***chapitre* 3** sera consacrée à l'étude de l'enrobé (bitume + sels), synthétisé au moyen d'une extrudeuse bi-vis.

Compte tenu de la complexité de l'enrobé industriel (plusieurs types de sels solubles et insolubles de granulométrie différente), des échantillons modèles (monosels et bisels) ont été synthétisés afin de déconvoluer les effets, en particulier de granulométrie, sur la réponse rhéologique. Par ailleurs, à l'échelle industrielle, les enrobés sont extrudés dans des conditions opératoires de 270 tr/min pour la vitesse de vis et 75 kg/h pour le débit, ce qui n'est pas réalisable avec notre extrudeuse de laboratoire. Pour estimer l'influence de l'histoire thermomécanique subie par le matériau, diverses conditions opératoires (vitesse de vis et débit d'écoulement) ont été testées sur les échantillons modèles, afin de comprendre d'une part l'impact de ces sels sur le comportement rhéologique du bitume, et d'autre part d'étudier les effets des conditions d'extrusion sur l'état de dispersion des sels et la réponse rhéologique.

La 3ème partie du ***chapitre 3*** présente les effets des conditions opératoires sur un enrobé industriel de type STE3, synthétisé à l'échelle du laboratoire avec différentes conditions d'extrusion.

Le matériau réel est un enrobé de bitume (type STE3) contenant des éléments radioactifs émettant des rayonnements α, β et γ. Afin d'évaluer l'impact de ces rayonnements et d'accélérer les phénomènes d'endommagement sur le bitume et l'enrobé bitume, des irradiations γ externes ont été effectuées. C'est la raison pour laquelle le ***chapitre 4*** est dédié à l'étude de l'effet de l'irradiation γ sur le comportement du bitume pur et d'enrobé bitume de type STE3. Dans un premier temps, ce chapitre décrit les modifications externes apportées, comme le gonflement. Ce dernier phénomène est évalué en fonction de plusieurs paramètres, tels que la dose d'irradiation, le débit de dose, le diamètre de la géométrie et l'ajout de sels.

Ensuite, afin d'expliquer d'une part les valeurs de gonflement ainsi mesurées et d'autre part de quantifier la population et la distribution des bulles, ainsi que d'obtenir des informations sur les mécanismes d'évacuation des bulles, des caractérisations de la population des bulles par microtomographie X ont été effectuées sur des échantillons de bitume pur et de STE3 irradiés à différentes doses.

D'après la littérature, un effet prononcé de l'irradiation γ sur les propriétés du bitume telles que les propriétés rhéologiques, est remarqué. Pour cela, la 2ème partie de ce chapitre sera focalisée sur l'étude des propriétés rhéologiques du bitume pur et du STE3 sous irradiation. Cette étude présente également les caractérisations physico-chimiques des matériaux qui permettent d'expliquer les évolutions rhéologiques.

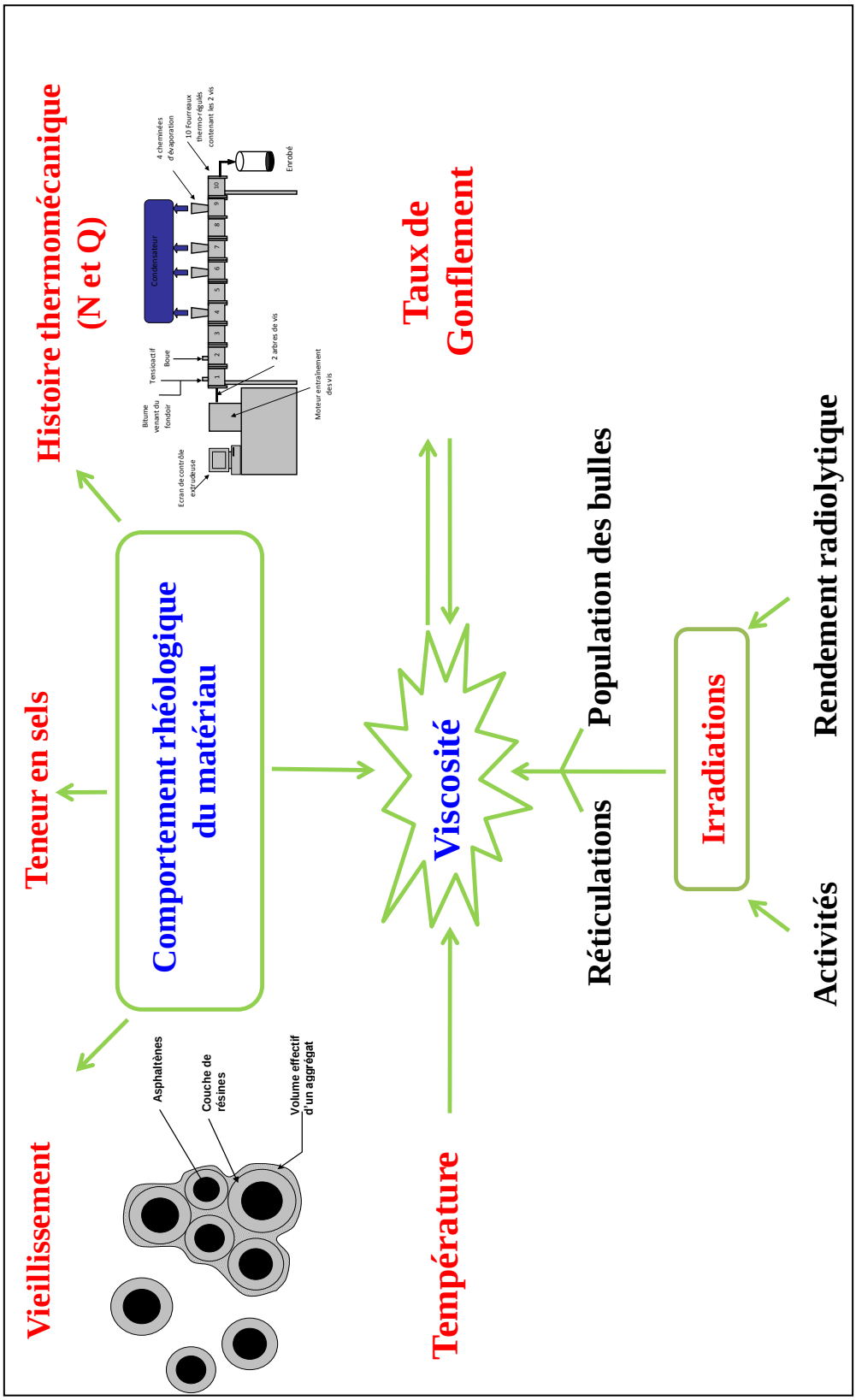
Pour finir, ce chapitre met en évidence les données rhéologiques obtenues dans les parties consacrées au bitume et aux enrobés bitume afin de proposer une loi de rhéo-vieillissement radiolytique permettant d'ajuster la viscosité de l'enrobé industriel irradié à partir de celle du bitume pur irradié.

Ce travail a déjà donné lieu à des publications dans des journaux à comité de lecture :

- M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes; "Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen"; *Rheol. Acta*, 50: 169-178 (2011).
- M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes; "Influence of extrusion conditions on the rheological behavior of Nuclear Bituminized Waste Products (BWP)"; *Int. Polym. Process*, en presse (2011).
- M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes; "influence of thermo-mechanical history on chemical and rheological behavior of bitumen"; *Energy & Fuels*, en presse (2011).

- M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes, F. Bart; "Effect of gamma-irradiation on Nuclear bituminized Waste Products (BWP): X-ray microtomography and rheological characterization"; *J. Nucl. Mater*, 419: 24-31 (2011).
- M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes, F. Bart; "Modification of chemical and physical properties of bitumen under gamma irradiation"; *J. Chem. Phys*, soumise (2011).

Résumé de la démarche scientifique de la thèse



Bibliographie de l'introduction

[1] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Colloid. Interface. Sci,* 145: 42-82 (**2009**).

[2] P. Michalica, I. B. Kazatchkov, J. Stastna, L. Zanzotto, "Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins", *Fuel,* 87: 3247-3253 (**2008**).

[3] X. A. Vargas, N. Afanasjeva, M. Alvarez, P. H. Marchal, L. Choplin, "Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in rheo-reactor", *Fuel*, 87: 3018-3023 (**2008**).

[4] L. Raki, J.-F. Masson, P. Collins, "Rapid Bulk Fractionation of Maltenes into Saturates, Aromatics, and Resins by Flash Chromatography", *Energy & Fuels,* 14: 160-163 (**2000**).

[5] ASTM Standard D 4124 - 09, Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (**2009**).

[6] D. Espinat, E. Rosenberg, M. Scarsella, L. Barre, D. Fenistein, D. Broseta, "Colloidal structural evolution from stable to floculated state of asphaltene solutions and heavy crudes", in *Structure and Dynamics of Asphaltenes*, O. C. Mullins and E. Y. Sheu., New York: Plenum Press, 145-202 (**1998**).

[7] T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack, "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by XRD", *Anal. Chem,* 33: 1587-1594 (**1961**).

[8] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model", *Energy & Fuels,* 24: 2179-2207 (**2010**).

[9] Y. Long, T. Dabros, H. Hamza, "Selective Solvent Deasphalting for Heavy Oil Emulsion Treatment ", in *Asphaltenes Heavy Oils and Petroleomics,* Springer, New York, 511-547 (**2007**).

[10] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres", *Trans. Soc. Rheol,* 3: 137-152 (**1959**).

[11] O. Gonzalez, M. E. Munoz, A. Santamarıa, M. Garcıa-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, "Rheology and stability of bitumen/EVA blends", *Eur. Polym. J,* 40: 2365–2372 (**2004**).

[12] M. A. Rodríguez-Valverde, P. Ramón-Torregrosa, A. Páez-Dueñas, M. A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, "Imaging techniques applied to characterize bitumen and bituminous emulsions", *Adv. Interface. Sci.colloid,* 136: 93–108 (**2008**).

[13] J. Sercombe, F. Adenot, P. P. Vistoli, S. Parraud, C. Riglet-Martial, B. Gwinner, I. Felines, C. Tiffreau, M. Libert., "Dossier de référence bitume : Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des colis bitumes," CEA MarcouleN°= DTCD/2004/09 (**2004**).

[14] S. G. Burnay, "Comparative evaluation of α and β radiation effects in a bitumenisate", *Nucl. Chem. Waste. Manage,* 7: 107-127 (**1987**).

[15] P. Bernat, "Etude du comportement des enrobés bitumineux sous irradiation gamma ", Thèse de Doctorat, Université Réné Descartes-Paris 6 (**1994**).

[16] C. Tiffreau, M. F. Libert, P. P. Vistoli, J. Sercombe, "Dossiers de synthèse sur le comportement à long terme des colis : Dossier opérationnel "bitume"," CEA CadaracheN°= DEN/DTN/SMTM/LMTE/ 2004- n°69 (**2004**).

[17] D. C. Philipps, J. W. Hitchon, D. I. Johnson, "The Radiation Swelling of Bitumens and Bituminised Wastes ", *J. Nucl. Mater,* 125: 202-218 (**1984**).

[18] W. Kluge, W. Hild, R. Köster, G. Meier, H. Krause, "Bitumenisation of radioactive waste concentrates from reprocessing, nuclear research establishments and nuclear power plants," N°= KFK 2975 (**1980**).

CHAPITRE 1

Chapitre 1 – Matériaux et Méthodes

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les diverses techniques qui ont servi à fabriquer et à caractériser les enrobés bitume.

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les effets de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques et thermiques du bitume et de ses enrobés. Puisque l'enrobage de déchets radioactifs dans le bitume se fait par extrusion, des échantillons inactifs ont été préparés sur une extrudeuse bivis co-rotative dont le profil de vis et les températures d'extrusion sont sensiblement identiques à ce qui est utilisé à l'échelle industrielle.

La première partie présente les principales caractéristiques du bitume 70/100 utilisé en France pour l'enrobage des déchets nucléaires, ainsi que certaines caractéristiques des sels solubles et insolubles utilisés. Dans un second temps, tous les outils (extrusion, irradiateur,…) ainsi que les techniques de caractérisation rhéologique et physico-chimique sont présentés.

Table des matières – chapitre 1

1. Matériaux 25
1.1. Le bitume 70/100 25
1.2. Les boues incorporées dans le bitume 25
1.2.1. Boue monosel $BaSO_4$ 25
1.2.2. Boue monosel $NaNO_3$ 26
1.2.3. Boue bisel (2/3 $BaSO_4$ + 1/3 $NaNO_3$) 26
1.2.4. Boue STE3 26
1.3. Le tensioactif 27
2. Les outils 27
2.1. Extrudeuse bivis 27
2.2. Irradiateur γ 29
2.3. Cellule de diffusion de l'hydrogène 30
3. Les techniques de caractérisation 30
3.1. Rhéologie 30
3.2. Analyse enthalpique différentielle modulée 31
3.3. Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) 32
3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 32
3.5. Analyse thermique différentielle et Analyse Thermogravimétrique (ATD/ATG). 33
3.6. Analyse élémentaire des bitumes 34
3.6.1. Détermination du carbone et de l'hydrogène 34
3.6.2. Détermination de l'azote 34
3.6.3. Détermination de l'oxygène 34
3.6.4. Détermination du souffre 34
3.7. Le fractionnement SARA 35
3.8. Chromatographie Exclusion Stérique (SEC) 35
3.9. Diffraction des Rayons X (DRX) 37
3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 38
3.11. Microtomographie X 42
4. Bibliographie du chapitre 1 43

1. Matériaux

1.1. Le bitume 70/100

Le bitume utilisé en France pour l'enrobage des déchets nucléaires est un bitume de distillation directe.

Chaque bitume fabriqué est caractérisé par son grade et classé selon ses caractéristiques physiques. Plus le grade est élevé et plus le bitume est mou (plus faible viscosité). Les normes que l'on retrouve usuellement sont les grades 180/220, 70/100, 40/50…. Ces valeurs correspondent à un indice de pénétrabilité (I.P) et sont obtenues au moyen d'un test normalisé qui est la pénétrabilité d'une aiguille. Celui-ci représente l'enfoncement en dixième de millimètre d'une aiguille calibrée, au bout de 5 secondes et sous une charge de 100 g. Les mesures sont effectuées à 25°C.

Le bitume utilisé dans cette étude est fourni par Total (raffinerie de Normandie) et porte le nom Azalt 70/100. Quelques caractéristiques physico-chimiques de ce bitume sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1- Caractéristiques du bitume 70/100 [1].

Essais	Unités	Spécifications
Pénétration à 25°C	1/10 mm	70/100
Point de ramollissement	°C	43 – 51
Point de fragilité Fraass[1]	°C	≤ -10
Solubilité dans le toluène	%	≥ 99
Données informatives		
Densité à 25°C	$g.cm^{-3}$	1,02
Température à ne pas dépasser[2]	°C	220
Teneur en asphaltènes	%	23,6

1.2. Les boues incorporées dans le bitume

Quatre boues ont été utilisées dans cette étude. Ce sont des mélanges de sels dans de l'eau à une concentration de 180 g/L. Ces boues ont été synthétisées afin de préparer d'une part des échantillons modèles, c'est le cas des monosels et bisel, et d'autre part des enrobés simulant le cas réel (cas du STE3).

1.2.1. Boue monosel $BaSO_4$

Ce sont des suspensions à base de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Les principales caractéristiques de ces sels sont leur insolubilité dans l'eau et leur masse volumique élevée, de l'ordre de 4,5 g/cm^3. Ces sels sont sous la forme d'une poudre blanche, de taille élémentaire entre 300 et 500 nm, et sous forme d'agglomérats de l'ordre de 5 ± 3 µm.

[1] Le **point de fragilité Fraass** est un indicateur permettant de caractériser la fragilité du bitume à basse température. Plus le point Fraass est élevé, plus le bitume est fragile.

[2] C'est la température à partir de laquelle le risque d'inflammation et d'intoxication du bitume devient important.

1.2.2. Boue monosel $NaNO_3$

La principale différence des nitrates de sodium ($NaNO_3$) avec les $BasO_4$ est leur solubilité totale dans l'eau et leur pouvoir cristallisant. Ils se présentent sous forme de cristaux cubiques de taille de l'ordre de 31,5 ± 13,2 µm. La densité de ces sels est de l'ordre de 2,261.

1.2.3. Boue bisel (2/3 $BaSO_4$ + 1/3 $NaNO_3$)

Cette boue est formée d'un mélange 2/3 en masse de sels $BaSO_4$ et 1/3 de $NaNO_3$, dissous dans l'eau et de densité de 3,75.

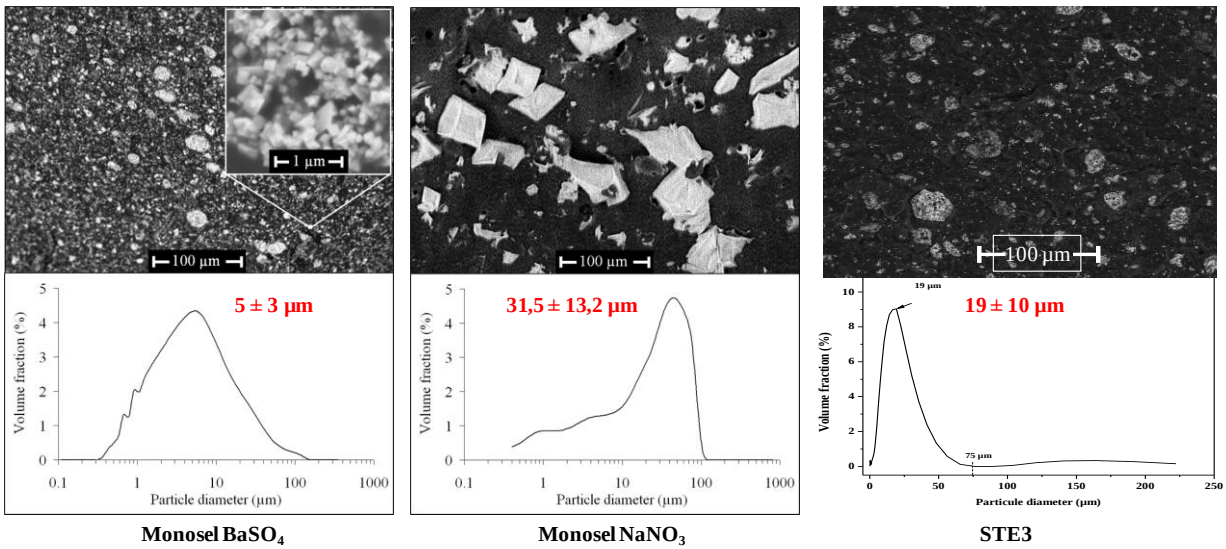
1.2.4. Boue STE3

C'est une solution aqueuse contenant divers sels en suspension. Cette boue a été préparée au laboratoire suite à une procédure bien définie. Cette boue possède la même composition qu'une boue STE3 industrielle.
Les pourcentages massiques des produits solubles et insolubles et leurs concentrations respectives sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2- Composition finale de la boue STE3

Produits insolubles	% massique	C (g/L)
$BaSO_4$	54,1	99,5
PPFeNi	6,1	11,1
$Co(OH)_2$	2,8	5,17
CoS	3,7	6,85
$Ca_3(PO_4)_2$	0,34	0,62
Produits solubles		
$NaNO_3$	28,51	52,4
Na_2SO_4	4,52	8,30

La composition finale de la boue est de 67% de sels insolubles et 33% de sels solubles dans l'eau. Cette boue se caractérise par une large distribution granulométrique de sels, entre 0,01 et 75 µm, dont la taille moyenne est de l'ordre de 19 µm (Figure I.1).



Monosel $BaSO_4$ **Monosel $NaNO_3$** **STE3**

Figure I.1 – Répartition granulométrique des sels présents dans les boues $BaSO_4$, $NaNO_3$ et STE3.

1.3. Le tensioactif

Afin de fluidifier le mélange bitume/boue, un tensioactif est utilisé. Ce tensioactif industriel utilisé dans le processus de fabrication des enrobés bitume porte le nom ODS-17 et est issu d'un produit animal non purifié. C'est un tensioactif de type ionique avec deux composantes : (1) une composante anionique $RCOO^-$, constituée d'un mélange de 60% de linoléate $C_{17}H_{31}COO^-$, de 30% d'oléate $C_{17}H_{33}COO^-$ et de 10% de palmitate $C_{15}H_{31}COO^-$, (2) une composante cationique, constituée d'un mélange de plusieurs diamines polyéthoxylés [2].
La teneur en tensioactif est de l'ordre de 2% massique par rapport à l'extrait sec. Pour des raisons techniques, le tensioactif est introduit dans l'extrudeuse après dilution dans du toluène (rapport de masse toluène/ODS-17 de l'ordre de 5). Le toluène est ensuite éliminé par évaporation au cours de l'extrusion.

2. Les outils

2.1. Extrudeuse bivis

Il s'agit d'une extrudeuse bivis co-rotative de marque Werner ZSK25 WLE (Figure I.2).

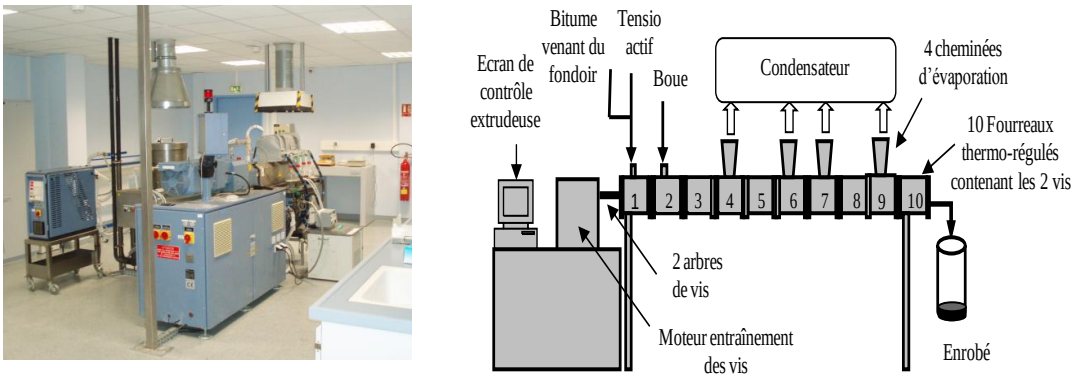


Figure I.2 – Schéma de l'extrudeuse ZSK25.

Les caractéristiques principales de cette extrudeuse sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Caractéristiques de l'extrudeuse bivis corotative ZSK25 WLE

Longueur totale (L)	1000 mm
Diamètre intérieur du fourreau (D)	25 mm
Entraxe (C_l)	21,1 mm
L/D	40
10 fourreaux thermo-régulés	
Vitesse de rotation disponible	0 – 600 tr/min

Elle possède un fondoir contenant du bitume. Le bitume est préalablement chauffé à 140°C dans le fondoir équipé d'un chauffage à bain d'huile et d'une pompe à engrenage. Le bitume est transféré à l'extrudeuse via un cordon chauffant calorifugé.

L'introduction du tensioactif (ODS-17) et des boues se fait à l'aide de deux pompes péristaltiques.
Le profil de vis et la température des fourreaux sont donnés sur la Figure I.3. L'eau et le toluène s'évaporent tout au long du procédé via les évaporateurs placés dans les zones 4, 6, 7 et 9. Ces évaporateurs permettent également de suivre en ligne la teneur en eau évacuée.

	Fourreau 1	Fourreau 2	Fourreau 3	Fourreau 4	Fourreau 5	Fourreau 6	Fourreau 7	Fourreau 8	Fourreau 9	Fourreau 10
T(°C)	120	100	125	150	150	160	155	170	180	125

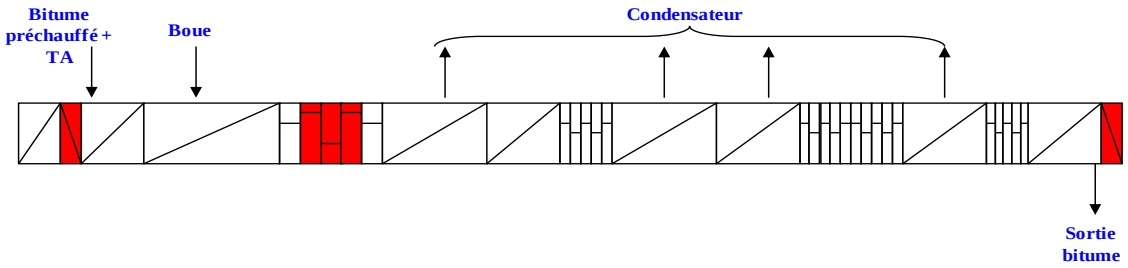


Figure I.3 – Profils de vis et de température de l'extrudeuse ZSK 25 utilisés lors de la fabrication des enrobés bitumes.

Ce profil de vis consiste en différentes zones de mélange (des blocs malaxeur (BM) décalés de +45° et 90°) séparés par des éléments de convoyage (monofilet et bifilet). Cette extrudeuse possède à la sortie un élément de vis à pas inverse, permettant de retenir la matière et de récupérer le matériau qui s'écoule par gravité à la partie basse du fourreau.
Dans notre cas, le temps de séjour moyen (pas de transport solide ni de filière) est donné par :

$$\tau = \frac{2}{N}\sum_j \frac{L_j}{B_j \cos^2 \varphi_j} + \frac{1}{Q_v}\sum_k S.L_k = \frac{A}{N} + \frac{B}{Q_v} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

N est la vitesse de vis, Q_v est le débit volumique, L représente la longueur de l'élément de vis, B_j le pas, φ_j l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis ($\tan\varphi = \frac{B}{\pi D_e}$, où D_e est le diamètre de la vis), S est la surface de la section libre du fourreau et L_k est la longueur des éléments restrictifs [3, 4]. A et B sont des constantes.

Seuls les blocs malaxeurs décalés à 90° et l'élément en amont du dernier pas inverse sont considérés comme remplis. Tous les autres éléments sont partiellement remplis. Le temps de séjour dans le cas du bitume pur est alors donné par :

$$\tau(s) = \frac{63{,}07}{N(tr/s)} + \frac{124{,}16}{Q(kg/h)} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Dans le cas des enrobés, le facteur B est égal à 169,36 au lieu de 124,16 puisque la densité des enrobés est plus élevée que celle du bitume pur.

L'objectif de l'extrusion est de prévoir l'influence de l'histoire thermomécanique sur les propriétés rhéologiques du bitume pur et des enrobés. C'est la raison pour laquelle une vingtaine d'enrobés a été extrudée dans différentes conditions opératoires (N et Q).

L'extrusion d'enrobés est suivie par trois types de caractérisations :

- La mesure de la quantité en sels dans l'enrobé par une méthode de séparation sels/bitume par centrifugation, en utilisant le toluène comme éluant.
- Le calcul de la quantité d'eau piégée dans l'enrobé par la méthode de Karl-Fisher. Tous les enrobés montrent à partir de ce dosage une teneur en eau inférieure à 0,5%.
- La mesure de la granulométrie des sels par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental et d'une granulométrie Laser (Mastersizer S, Malvern).

2.2. Irradiateur γ

Les enrobés bitumineux réels contiennent des radioéléments émetteurs α, β et γ. Compte tenu des contraintes de sureté nucléaire, il est difficile d'utiliser des éléments radioactifs en laboratoire. Nous utilisons donc une source d'irradiation γ externe pour simuler le vieillissement radiochimique, tout en étant conscient que les interactions rayonnement/matière sont différentes, en particulier entre une particule α et la matrice bitume (in-situ plus importante). Outre les contraintes de sureté, l'utilisation d'un rayonnement γ externe (le plus courant et accessible) permet d'atteindre des niveaux de dose intégrée importants et donc de pouvoir simuler plusieurs dizaines d'années d'entreposage d'un fût réel en quelques jours d'irradiation.

Une des sources de rayonnement γ la plus couramment utilisée est le cobalt-60, caractérisé par une période radioactive de 5,27 ans. Chaque source possède une activité qui correspond au nombre de désintégrations par seconde. Cette activité se mesure en becquerels (Bq). A titre d'exemple, un gramme de Cobalt 60 correspond à 44 TBq (1100 curies), avec $1\ Ci = 3{,}7\times10^{10}$ Bq [5].

La grandeur physique qui permet de quantifier l'interaction d'un rayonnement avec la matière est la dose absorbée (*D*). Elle est définie comme l'énergie absorbée par unité de masse de la cible. L'unité internationale de la dose est le gray (Gy). 1 Gy correspond à la dose absorbée par une masse de 1 kg à laquelle les rayonnements communiquent une énergie de 1 joule : 1 Gy = 1J/kg. L'ancienne unité était le rad (1 Gy = 100 rad). La dose absorbée se mesure avec un dosimètre.

Le débit de dose absorbée ($\dot{D}$) est la variation de la dose absorbée (*dD*) en fonction du temps (*dt*) :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Si le débit de dose absorbée est constant dans le temps, on a la relation $D = \dot{D} \times t$. L'unité internationale du débit de dose absorbée est le gray par seconde (Gy/s).

Pour quantifier le dégagement gazeux dû à l'irradiation, on définit le rendement radiolytique comme la quantité d'espèces formées ou détruites par unité d'énergie déposée. Il est exprimé en mol/J (unité S.I). Il peut être également exprimé en molécules par 100 eV (1 molécule/100eV = $1{,}036 \times 10^{-7}$ mol/J). Le rendement radiolytique γ de l'H_2 dans le bitume est de l'ordre de $0{,}33 \times 10^{-7}$ mol/J.

En résumé, la quantité de moles de gaz générées par irradiation est donnée par la relation :

$$[Gaz] = G.\dot{D}.t.m \qquad \text{(Eq. 4)}$$

avec *m* la masse en kg et *G* le rendement radiolytique.
Deux irradiateurs industriels γ ont été utilisés dans cette étude. Les deux possèdent une source cobalt-60. La différence entre ces irradiateurs est le niveau de débit de dose : l'irradiateur Cigal (Conservation par Ionisation Gamma des Aliments) du CEA Cadarache possède un débit de dose de l'ordre de 400 Gy/h, tandis que le débit de dose de l'irradiateur Isotron (Marseille) est de 5000 Gy/h.

2.3. Cellule de diffusion de l'hydrogène

Il s'agit d'une cellule thermostatée formée de deux cavités C_1 et C_2 séparées par une couche de bitume d'épaisseur *e* (Figure I.4). La 1ère cavité est liée à une bouteille d'hydrogène avec une pression de 950 mbar tandis que la 2ème est connectée à une chromatographie en phase gazeuse (GPC). Cette cavité est alimentée par un gaz inerte tel que l'azote.
La chromatographie sert à mesurer la quantité d'hydrogène ayant diffusé à travers le bitume pendant un temps donné.

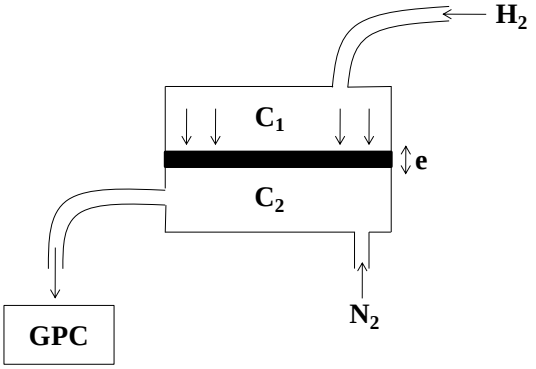


Figure I.4 - schématisation du principe de diffusion de l'hydrogène dans le bitume.

Le pourcentage d'hydrogène a été mesuré par la *GPC* en fonction du temps, à une pression de 950 mbar et une température de 24°C. A partir de ces résultats, le débit d'hydrogène Q_H a été calculé selon :

$$Q_H = \frac{\%H_2 \ cumulé \times volume\ de\ la\ cellule\ C_2}{100} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Connaissant Q_H, *e* et *S/dC* (section de la cellule de diffusion), nous pouvons tracer le rapport $(Q_H \times e)/(S/dC)$ en fonction du temps, qui donne une régression linéaire dont la pente est égale à la constante de diffusion de l'hydrogène dans le bitume. Tous les essais ont été répétés deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

3. Les techniques de caractérisation

3.1. Rhéologie

Dans l'objectif d'étudier le comportement rhéologique du bitume pur et des enrobés vierges et irradiés, deux rhéomètres à contrainte imposée ont été utilisés dans cette étude : un rhéomètre de type AR-G2 de la société TA Instruments, équipé du système EHP (Electrically Heated Plates), permettant une homogénéité thermique dans l'échantillon. L'autre rhéomètre utilisé

est le MCR 301 de la société Anton Paar, équipé d'une cloche permettant une stabilité thermique.
Des géométries plan-plan de diamètres différents (25, 40 et 50 mm) ont été utilisées suivant la température d'étude. L'entrefer choisi est de 1 mm dans le cas des bitumes et de 1,5 mm pour les enrobés. Les tests ont été réalisés entre 22 et 90°C.
Le domaine de viscoélasticité linéaire a été déterminé en balayant en déformation entre 10^{-6} et 100, à une fréquence angulaire de 100 rad/s. La limite de ce domaine, donc la déformation critique, est déterminée lorsque le module élastique *G'* atteint 90% de sa valeur au plateau [6].
Les tests de balayage en fréquence ont été réalisés entre 100 et 0,01 rad/s, à une contrainte ou déformation choisie dans le domaine de linéarité.
Les courbes d'écoulement ont été obtenues par l'application d'un couple en continu (5 points par décade) et le déplacement correspondant est mesuré. Dans tous les cas, un temps de stabilisation de 60 s est utilisé, ce qui a été jugé suffisant pour assurer un taux de cisaillement constant à ± 5%.
Des rampes en température ont également été effectuées, entre -20 et 100°C, avec une vitesse de 1°C/min.
Tous les tests effectués ont été précédés d'une étape de stabilisation de 10 minutes à une déformation de 10^{-3} et une pulsation de 1 rad/s.

3.2. Analyse enthalpique différentielle modulée

La DSC est une technique de mesure du flux de chaleur émis par un échantillon donné en fonction de la température et du temps. La *DSC* conventionnelle permet d'étudier les transitions physiques (i.e. T_g) et les réactions chimiques (endo-exothermiques) de manière quantitative. Les principaux effets révélés par la *DSC* sont souvent caractéristiques d'une substance. Ces effets sont la transition vitreuse, la fusion et la cristallisation [7].
La T_g est la température au dessous de laquelle un solide amorphe devient fragile (cassant) et au-dessus de laquelle il devient souple. La transition vitreuse est un phénomène cinétique révélé par un changement de ligne de base, correspondant à une variation de la chaleur spécifique (C_p).
Puisque les bitumes sont connus pour leur composition complexe, ainsi que par la présence de différentes familles de molécules (fractionnement *SARA* – paragraphe 3.7) [8], les résultats obtenus par une *DSC* standard sont difficiles à interpréter. Pour cela, une DSC modulée a été utilisée. Le principe est d'imposer simultanément à une vitesse de chauffage linéaire (*DSC* classique) une oscillation (modulation) sinusoïdale en température. En particulier, la *MDSC* permet la séparation du signal du flux thermique total dans ses composantes thermodynamiques et cinétiques. La première composante est liée réversiblement (*Rev. ΔH*) à la capacité calorifique (C_p), alors que la seconde est attachée à la cinétique d'une façon non-réversible (*NonRev. ΔH*) [7].
La DSC modulée offre les mêmes possibilités que la DSC classique, ainsi que plusieurs avantages supplémentaires dont :

- La séparation de transitions complexes en composantes plus facilement interprétables (*Rev* et *NonRev ΔH*) ;
- L'augmentation de la sensibilité pour détecter de faibles transitions ;

- L'augmentation de la résolution sans perte de sensibilité…

Les mesures décrites dans cette thèse ont été réalisées sur une *DSC* Modulée Q200 de TA Instruments, en utilisant une masse d'environ 10 mg de bitume placée dans des creusets aluminium hermétiques avec couvercle scellé. L'échantillon a été purgé à l'azote liquide avec un débit de 50 mL/min

Suite à la complexité et l'instabilité du bitume, 3 cycles de chauffage et de refroidissement de -90 à 100°C ont été effectués, sans changer l'échantillon, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les valeurs de transition vitreuse (T_g) ont été déterminées sur le 2ème cycle de chauffage, à partir du point d'inflexion du flux de chaleur réversible.

3.3. Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)

La microscopie électronique à balayage environnementale est utilisée pour observer essentiellement l'état de dispersion des sels introduits dans la matrice bitume, ainsi que l'évolution de ces tailles selon les conditions opératoires d'extrusion (*N*, *Q*).

L'appareil utilisé est un FEI Quanta 200 ESEM FEG. Les mesures ont été effectuées à une température de 4°C afin de maintenir l'enrobé bitume dans un état stable. Les images ont été obtenues en mode électrons rétrodiffusés, avec une tension d'accélération de 15 kV et sous pression de 90 Pa.

3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène…) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

Les spectres IRTF des différents bitumes présentent tous des bandes d'absorption dont les attributions sont maintenant couramment admises. La Figure I.5 présente un spectre infrarouge typique d'un bitume pur [9].

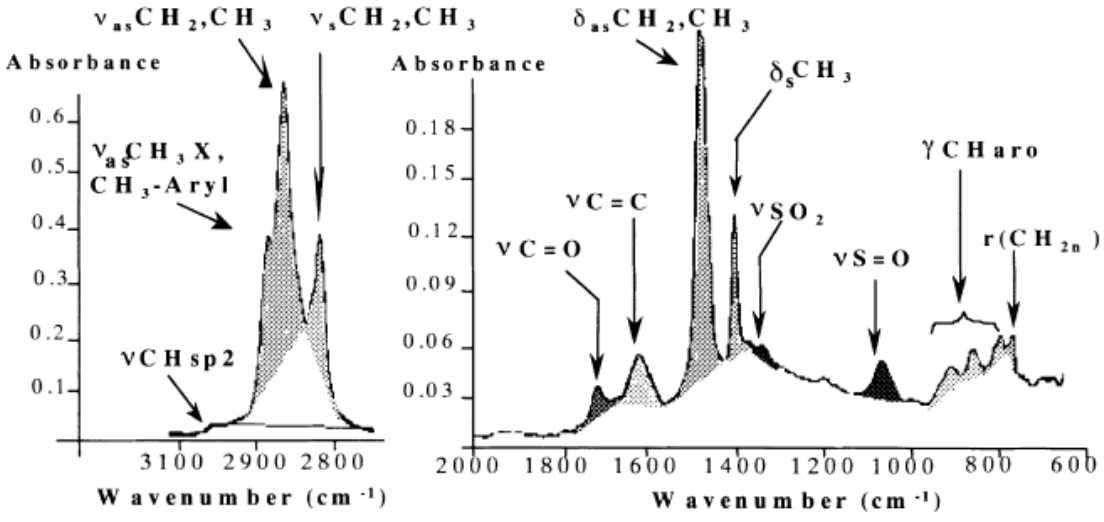


Figure I.5 – Spectre FT-IR d'un bitume standard entre 400 et 4000 cm^{-1} (d'après [9]).

Les différentes bandes présentées sur la Figure I.5 sont indiquées dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Les différentes bandes observées dans un bitume standard [9-11]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions
3100 – 3640	Elongation O-H, N-H
3000 – 3100	Elongation C-H aromatiques
2780 – 3000	Elongation C-H aliphatiques
1640 – 1800	Elongation C=O
1590 – 1620	Elongation C=C aromatiques
1500 – 1320	Déformation C-H aliphatiques
1320 – 1270	Elongation O=S=O
1050 – 975	Elongation S=O
910 – 850	Déformation C-H aromatiques (1 CH isolé)
850 – 780	Déformation C-H aromatiques (2 CH adjacents)
780 – 730	Déformation C-H aromatiques (4 ou 5 CH adjacents)
730 – 690	Enchaînement au moins égal à 4 CH_2

Les indices fonctionnels et structuraux ont été calculés à partir de l'aire de la bande mesurée de vallée à vallée. Le choix a été établi sur les aires plutôt que les hauteurs de bandes, en raison de plusieurs vibrations du même type simultanément prises en compte (par exemple la bande de vibration C=O ester, acide et cétone est entre 1753 et 1635 cm^{-1}).
D'après la littérature [9, 11], plusieurs indices ont été calculés à partir des aires de bande IR présentées sur la Figure I.5 :

- Indice d'oxydation : $\boldsymbol{A}_{1700}/ \sum \boldsymbol{A}$
- Indice d'aromaticité : $\boldsymbol{A}_{1600}/ \sum \boldsymbol{A}$
- Indice d'aliphaticité : $(\boldsymbol{A}_{1460} + \boldsymbol{A}_{1376})/ \sum \boldsymbol{A}$
- Indice de ramification $\boldsymbol{A}_{1376}/ (\boldsymbol{A}_{1460} + \boldsymbol{A}_{1376})$,
- Présence de groupe sulfoxyde (S=O) : $\boldsymbol{A}_{1030}/ \sum \boldsymbol{A}$
- C-H aromatiques $(\boldsymbol{A}_{874} + \boldsymbol{A}_{809} + \boldsymbol{A}_{747}) / \sum \boldsymbol{A}$

La somme totale des aires est égale à : $\sum \boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_{1700} cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{1600}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{1460}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{1376}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{1030}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{874}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{809}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{747}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{720}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{2950}\ cm^{-1} + \boldsymbol{A}_{2860}\ cm^{-1}$.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Nicolet 380 FT-IR fourni par la société Thermo Electron. La cellule utilisée est en diamant. Les spectres sont obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage de 100.

3.5. Analyse thermique différentielle et Analyse Thermogravimétrique (ATD/ATG)

Ces techniques permettent d'étudier les propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.
L'ATD permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions entre l'échantillon et le milieu extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie. Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte,

disposés symétriquement. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons.
La thermogravimétrie (ATG) est basée sur un pesage de la masse-échantillon. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse *m*, le temps *t* et la température *T*.
L'appareil utilisé est de type SDT 2960 simultaneous DSC-TGA de la société TA Instruments. Les mesures ont été effectuées sous une pression d'azote de 120 mm de Hg, en chauffant de la température ambiante jusqu'à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 20°C/min. Le refroidissement de ce système se fait par l'utilisation d'air comprimé à 3 bars.

3.6. Analyse élémentaire des bitumes

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination, à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme, de différentes teneurs élémentaires telles que le carbone C, l'hydrogène H, l'azote N, l'oxygène O et le souffre S.
Ces analyses ont été réalisées au sein du Service Central d'Analyse à Solaize.

3.6.1. Détermination du carbone et de l'hydrogène

La détection de C et H se réalise par une combustion totale de l'échantillon (1 à quelques mg) à 1050°C sous courant d'oxygène ou d'hélium/oxygène. Le carbone et l'hydrogène sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau ($C \rightarrow CO_2$, $H \rightarrow H_2O$). CO_2 et H_2O sont quantifiés par des détecteurs spécifiques infrarouge et la précision de la mesure est de l'ordre de ± 0,30%.

3.6.2. Détermination de l'azote

Elle se fait par combustion totale de l'échantillon à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote est transformé en divers oxydes d'azote (N_xO_y). Les oxydes d'azotes sont réduits en azote moléculaire sur cuivre à 450°C avant d'être quantifiés par catharométrie (conductimétrie thermique). La limite de détection est de l'ordre de 0,10% et la précision de la mesure est de ± 0,30%.

3.6.3. Détermination de l'oxygène

Un à quelques milligrammes de l'échantillon ont subi une pyrolyse totale à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120°C, $O + C \rightarrow CO$.
Le monoxyde de carbone est quantifié ensuite par un détecteur spécifique infrarouge. La limite de détection est de l'ordre de 0,30% et la précision de la mesure est de ±0,30%.

3.6.4. Détermination du souffre

Elle se fait par combustion totale de l'échantillon à 1350°C sous courant d'oxygène. Le soufre des échantillons est transformé en dioxyde de souffre (SO_2). Le SO_2 est quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

3.7. Le fractionnement SARA

Comme il a été signalé précédemment, le bitume possède une structure colloïdale avec des particules d'asphaltènes dispersées dans une matrice huileuse appelée Maltène. Cette dernière est formée de trois familles d'hydrocarbures, les saturés, les aromatiques et les résines. Le fractionnement SARA consiste à séparer ces quatre fractions [12].

Dans un premier temps, le bitume est dissout dans le n-pentane (1 g dans 40 mL) sous agitation magnétique pendant 4 heures. Une filtration sur Buchner avec un filtre borosilicate de porosité de 3 µm a lieu afin de séparer la partie soluble qui contient les maltènes de la partie insoluble (asphaltènes). Ces derniers sont présents sous forme de poudre fine de couleur marron clair.

Les maltènes sont ensuite fractionnés par chromatographie liquide sur colonne 300 × 8 mm d'alumine ($\varphi_{particules}$ = 0,063 - 0,2 mm) en fonction de leurs affinités pour divers supports polaires, en diluant avec des solvants de polarités différentes. Avant chaque séparation SARA, l'alumine est remplacée et activée à une température 180-200°C pendant 24 h.

La séparation a été effectuée sur une pompe HPLC 515 de la société Waters avec un débit de 1 mL/min. Un organigramme de notre fractionnement SARA est présenté dans la Figure I.6.

Une incertitude de ± 5 % est généralement admise pour ce type de séparation.

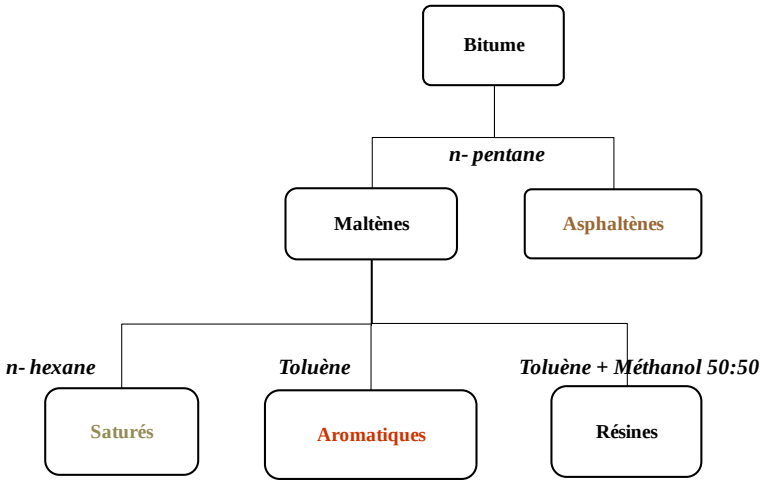


Figure I.6 – Fractionnement SARA.

3.8. Chromatographie Exclusion Stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography ou GPC) est une technique de séparation de molécules selon leur volume hydrodynamique en solution. Cette technique est très largement utilisée pour déterminer les poids moléculaires et les distributions massiques des polymères.

La séparation est réalisée en solution sur une colonne remplie d'une phase stationnaire poreuse (polystyrène). Les molécules de tailles importantes ne pouvant pas entrer dans les pores de la phase stationnaire sont éluées plus rapidement que les molécules de tailles plus petites [13].

Pour relier le volume d'élution au poids moléculaire, il est nécessaire de calibrer l'instrument avec des étalons de poids moléculaires connus. Dans notre cas, le polystyrène (12 masses

moléculaires différentes) a été choisi. La courbe de calibration déterminée par les étalons est ajustée par un polynôme d'ordre 3 (Figure I.7).

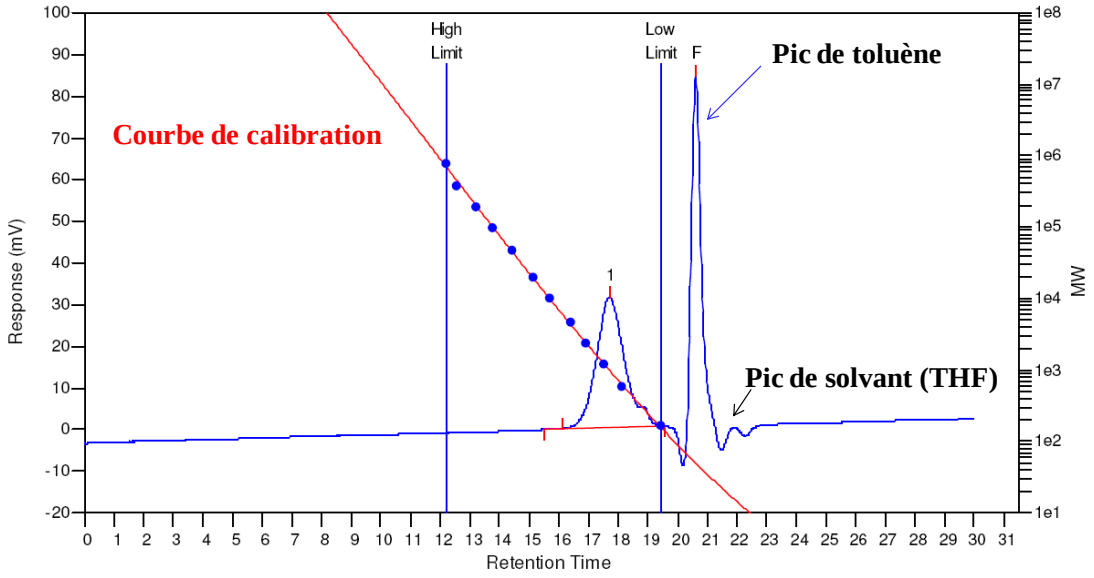


Figure I.7 – Elugramme d'un SEC.

Il existe plusieurs types de systèmes permettant de détecter les molécules en sortie de systèmes chromatographiques, à titre d'exemple un refractomètre différentiel ou un détecteur ultraviolet [14].

Il est d'usage en SEC de représenter la courbe de distribution pondérale sur une échelle logarithmique des masses molaires (Figure I.8).

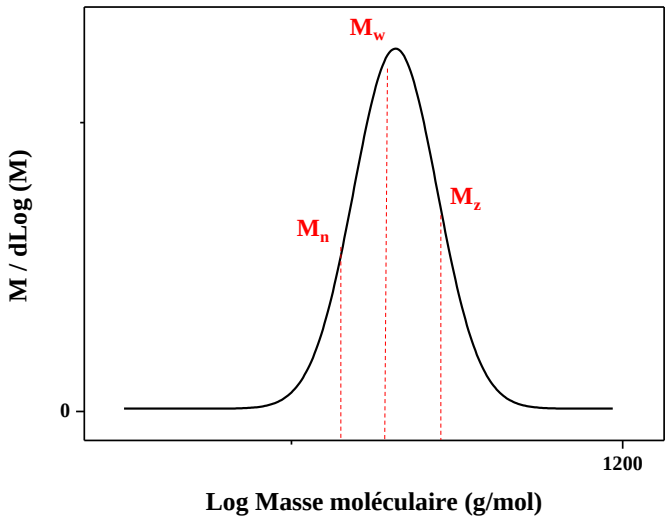


Figure I.8 – Paramètres de distributions massiques en SEC.

M_n est la masse de distribution en nombre, donnée par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

M_w est la distribution moyenne en masse ou en poids :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^{\,2}}{\sum n_i M_i} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

M_z est la distribution de masse centrifuge :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^{\,3}}{\sum n_i M_i^{\,2}} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Finalement, I_p représente l'indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

L'appareil utilisé est de type PL-GPC 50 plus de Polymer Laboratories, équipé avec un passeur d'échantillon PL-AS RT. Il contient deux colonnes (300 × 7,5 mm) en série de polystyrène (PLgel 5 µm) de la société Varian. Le tétrahydrofurane (THF) est le solvant d'élution utilisé dans ces séparations, de part de sa polarité permettant de solubiliser à la fois des composés aliphatiques polaires et non polaires ainsi que les composés polyaromatiques. Les séparations ont été réalisées à une température de 35°C et avec un débit de 1mL/min de THF. Cet appareil est connecté à un réfractomètre différentiel (RI) qui permet de détecter les molécules en sortie des colonnes en jouant sur l'indice de réfraction entre la fraction séparée et le solvant (THF).

Nous utilisons une calibration établie avec des échantillons de polystyrène (PS) dont les masses exactes sont comprises entre 162 et 377400 g/mol.

La courbe de calibration établie avec le détecteur RI par les étalons de PS est ajustée par un polynôme d'ordre 3 :

$$Log(MM) = 0{,}000535 \times t_r^{\,3} - 0{,}0187579 \times t_r^{\,2} - 0{,}324626 \times t_r + 11{,}603126 \qquad \text{(Eq. 10)}$$

3.9. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil D8 Advance with Davinci design de la société Brucker, en utilisant la raie Cu-K_α de longueur d'onde λ=1,5418 Å. La source de rayon X est une source en cuivre alimentée par une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Chaque balayage a été effectué avec un pas de 0,01 degré et un temps de mesure d'une seconde par pas. La plage d'angle 2θ balayée est comprise entre 5 et 50°.

Les échantillons sont placés sur des portes échantillons en acier qui font 25 mm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante.

Tout d'abord, la distance entre les feuillets aromatiques (d_m) a été estimée à partir du maximum de la bande de graphène [15], en utilisant la relation de Bragg :

$$d_m = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Ensuite, la hauteur moyenne de la pile de feuilles aromatiques perpendiculaire au plan (L_c) a été calculée en utilisant la relation (formule de Scherrer) [16] :

$$L_c = \frac{0{,}9\,\lambda}{\omega \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

où ω est la largeur de la bande graphène à mi-hauteur (FWHM).
Enfin, le nombre des feuillets aromatiques empilés (M) dans un cluster d'asphaltènes est donné par la formule suivante :

$$M = \left(\frac{L_c}{d_m}\right) + 1 \qquad \text{(Eq. 13)}$$

3.10. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Ce type de technique permet l'observation des caractéristiques structurales d'un matériau à faible échelle (5-500 Å). Ces expériences sont très sensibles à la différence entre les densités électroniques des particules (asphaltènes) et du solvant (maltènes) [17].
Une expérience de diffusion consiste à générer des rayons X de longueur d'onde λ à partir d'un générateur de rayons X. Les rayons passent alors successivement à travers un monochromateur, puis un tube rempli d'hélium comportant plusieurs collimateurs, pour ensuite traverser l'échantillon dans son épaisseur. Les rayons X vont être diffractés suivant un angle et une intensité qui seront propres respectivement à la distance caractéristique et à la densité électronique du milieu traversé. Un écran situé perpendiculairement à la source et à une distance D de l'échantillon récupère l'image générée par la diffraction des rayons X (Figure I.9).
L'image collectée sur l'écran permet alors de déterminer l'intensité dispersée I en fonction du vecteur d'onde q, relié à l'angle de diffraction θ suivant l'équation :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \approx \frac{4\pi}{\lambda}\theta \;(\textit{pour les petits angles}) \qquad \text{(Eq. 14)}$$

$$\textit{et } 2\theta \approx \tan 2\theta = \frac{x}{D} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

avec x la distance sur l'écran par rapport au centre ($x = n_p \times$ taille d'un pixel $= n_p \times 150$ µm).

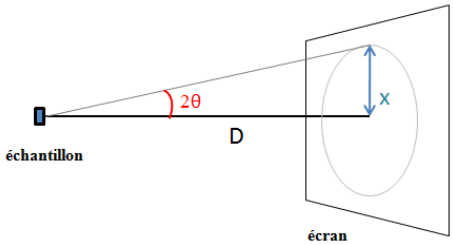


Figure I.9 – Schéma de la distance échantillon-détecteur.

L'intensité variant dès qu'il y a une légère fluctuation de densité électronique, ce vecteur d'onde est également caractéristique de la microstructure de l'échantillon et l'on a :

$$q = \frac{2\pi}{d} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

avec d la distance considérée dans l'échantillon.

Pour les faibles *q*, la pente de la courbe *log(I)* par rapport au vecteur d'onde (*q*) renseigne sur la forme des particules en suspension dans le milieu, ainsi que sur leur état de surface (lisse, rugueux).
Ainsi, si l'intensité *I* décroît en q^{-4}, c'est la significative de la présence d'interface nette. De plus, les particules ont des interfaces parfaitement lisses et bien définis (régime de Porod). De même, si *I* est proportionnelle à q^{-2}, les particules ont une structure bidimensionnelle, ou lamellaire (disque). Enfin, lorsque la courbe présente une pente en q^{-1}, on est en présence de structures unidimensionnelles, tubulaires par exemple.
L'expression théorique générale reliant l'intensité perçue par le détecteur au vecteur d'onde est [18]:

$$I(q) = \varphi\,(1-\varphi)\,\Delta\rho^2\; F(q)\,S(q) \qquad \text{(Eq. 17)}$$

- *S(q)* est le facteur de structure, qui prend en compte les interactions entre particules. Il tend vers 1 lorsque le système est dilué (pas d'interactions entre les particules) ;
- *F(q)* est le facteur de forme normalisé (c'est-à-dire pour lequel $F(0)=v$, v : volume caractéristique). Il dépend de la taille, de la forme et de l'indice interne de réfraction de la distribution.
- $\Delta\rho^2 = [\, b_{Th}\,(d_{e1}-d_{e2})\,]^2$, avec d_{e1} et d_{e2} les densités électroniques dans les milieux 1 et 2 respectivement, calculées d'après la composition chimique et la densité du milieu, et b_{Th} le coefficient de Thomson (b_{Th} = 2,83.10^{-13} cm). b_{Th}^2 représente l'intensité dispersée par un seul électron. $\Delta\rho^2$ est appelé « terme de contraste » (Å^4).

L'hypothèse la plus couramment utilisée dans la littérature est l'approximation de Zimm [19], valable pour les faibles *q* ($qR_g < 3$, avec R_g le rayon de giration) :

$$\frac{1}{I(q)} = \frac{1}{I(0)}\left(1+\frac{q^2 R_g^{\,2}}{3}\right) \qquad \text{(Eq. 18)}$$

Ainsi, elle permet d'avoir accès au rayon de giration R_g en traçant $1/I(q)$ en fonction de q^2. On peut également connaître le volume des particules *v* en extrapolant vers les très faibles *q*, connaissant le terme de contraste $\Delta\rho^2$:

$$v = F(0) = \frac{I(0)}{\varphi.\Delta\rho^2} \qquad \text{(Eq. 19)}$$

Avec $I(0)$ l'intensité au niveau du plateau à faible *q* lorsque le système est dilué.
Dans le cas des bitumes, si l'on considère que les agrégats d'asphaltènes sont des particules de dimension fractale d_f et si l'échelle considérée est beaucoup plus grande que celle de la taille des agrégats (qR_g>1), alors on a:

$$I(0) \propto q^{-d_f} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

D'autre part, la dimension fractale des particules peut également être déduite des paramètres propres aux agrégats calculés précédemment (R_g, A_2 et M_w) puisque ces 3 paramètres sont reliés entre eux par des lois de puissance [17]:

$$R_g \propto M_w^{-1/d_f} \quad \text{(Eq. 21)}$$

$$A_2 \propto M_w^{2-\frac{3}{d_f}} \quad \text{(Eq. 22)}$$

avec A_2 le second coefficient du viriel, traduisant les interactions macromolécule-solvant.

La polydispersité de particules en suspension influence aussi fortement la dispersion des rayons X. En régime dilué, l'expression générale peut s'écrire :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \sum_k n_k v_k F_k(q) \quad \text{(Eq. 23)}$$

où n_k et v_k sont respectivement le nombre et le volume de chaque entité.
Le calcul des densités électroniques des deux milieux (asphaltènes et maltènes) est indispensable pour trouver le facteur de contraste :
$\Delta\rho^2 = [\ b_{Th}\ (d_{e\ Asph} - d_{e\ Malt})\ ]^2$ avec $(b_{Th})^2 = 7{,}9\times10^{-26}$ cm^2 représente l'intensité dispersée par un seul électron

Les densités électroniques sont calculées selon :

$$d_{ei} = \frac{d_i.\overline{Z}_i.N_A}{M_{wi}}.b_{Th} \quad \text{(Eq. 24)}$$

avec Z_i est le nombre moyen d'électrons, d_i la densité du milieu, M_w est la masse molaire moyenne, N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}).
Les valeurs utilisées sont répertoriées dans le Tableau 5.

Tableau 5- Densité et masse molaire moyenne des asphaltènes et maltènes

	Densité (g.cm^{-3})	**Masse molaire moyenne (g.mol^{-1})**
Asphaltènes	1,17	3000
Maltènes	0,97	900

Les nombres moyens d'électrons $\overline{Z}_i$ ont été calculés d'après l'analyse élémentaire des asphaltènes et des maltènes (Tableau 6):

Tableau 6- Fractions massiques et molaires des éléments chimiques dans les asphaltènes et les maltènes

	Elément	**C**	**H**	**O**	**N**	**S**
Dans les asphaltènes	Fraction massique x_j	0,8013	0,0772	0,0206	0,0092	0,0532
	Fraction molaire y_j	0,452	0,523	0,0087	0,0045	0,0113
Dans les maltènes	Fraction massique x_j	0,8555	0,1233	0,0035	0,0033	0,0143
	Fraction molaire y_j	0,478	0,5993	0,0024	0,0013	0,0068

Le calcul de $\overline{Z}_i$ donne : $\overline{Z}_i = \sum_j y_j . Z_j$ avec i l'élément chimique considéré.

On obtient alors $\overline{Z}_{asph} = 6{,}515$ et $\overline{Z}_{malt} = 6{,}612$

et des densités électroniques : $d_{e,\ asph} = 1{,}52 \times 10^{21}$ cm^{-3} et $d_{e,\ malt} = 4{,}31 \times 10^{21}$ cm^{-3}, qui permettent de calculer un facteur de contraste $\Delta\rho^2$ de $6{,}27 \times 10^{17}$ cm^{-4} (ou (cm/cm^3)²), soit $6{,}27 \times 10^{-15}$ Å^{-4}.

Les mesures de diffusion X ont été effectuées sur un spectromètre à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). La gamme de q explorée se situe entre 2×10^{-2} et 2 Å^{-1}. La source de Molybdène fournit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0{,}711$ Å. Un miroir à la sortie de la source permet d'orienter les rayons X incidents de façon parallèle et dans l'axe de l'appareil. Les rayons X vont traverser deux collimateurs avant d'atteindre l'échantillon. L'épaisseur de celui-ci est de 2 mm ou 3 mm. Les rayons diffusés à travers l'échantillon viennent alors exciter les cellules d'Europium du récepteur. Les données sont recueillies en effectuant un comptage au niveau de l'écran des excitations qui ont eu lieu pendant un temps donné, à l'aide d'un faisceau laser qui quantifie le niveau d'excitation de la cellule et la désexcite. Pour traiter les données, la surface de cet écran est subdivisée en 2400 x 2400 pixels de 150 µm de côté, auxquels on associe une intensité moyenne reçue pendant le temps d'acquisition de la mesure.

Avant de traiter les données, on procède à l'ajustement de la distance détecteur-échantillon D. Pour cela, on réalise le test avec une cellule contenant du sel d'argent dont on connaît la position du premier pic (qui a lieu pour $q_{réf} = 1{,}076$) ainsi que la distance $D_{réf}$ de 749 mm.

Le logiciel *Fit2D* a été utilisé pour convertir les données d'intensité en fonction de X et Y de l'écran en une seule fonction de x et donc de q (équations (14) et (15)). Pour cela, il est nécessaire de déterminer à l'aide de ce même logiciel les coordonnées du centre du faisceau, calculées par intégration, après avoir appliqué un masque permettant de s'affranchir des bruits au centre du faisceau, autour de celui-ci, et de la tige en plomb, cette dernière servant à masquer l'intensité trop importante des faisceaux directs (non déviés).

Une fois ces opérations effectuées, on dispose alors de la courbe de l'intensité I en fonction du vecteur d'onde q. Un zoom sur la partie qui nous intéresse permet d'observer la microstructure à différentes échelles.

L'intensité brute a cependant besoin d'être corrigée. Elle ne tient pas compte en effet ni du background du signal d'intensité I_{BG} (ou bruit de fond du détecteur, qui vaut 8 cm^{-1}), ni de la valeur de la transmission T, ni du temps d'acquisition t_{aq} (fixé à 1800 sec pour chaque mesure). Il faut également retrancher à cette intensité le signal dû aux feuilles de kapton (polymère à base d'imide) fixées de part et d'autre de l'échantillon. Enfin, il reste à prendre en considération l'épaisseur de l'échantillon traversée, qui n'est pas la même pour chaque échantillon. Pour toutes ces raisons, l'intensité corrigée est donnée par :

$$I_{corr} = \frac{1}{e} \times \left(\frac{I_{éch} - I_{BG}}{T \times t_{acq}} - \frac{I_{CV} - I_{BG}}{T \times t_{acq}} \right) \qquad \text{(Eq. 25)}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon, I_{CV} l'intensité obtenue avec la cellule vide (qui ne comporte que les films de kapton), I_{BG} l'intensité du background, T la transmission et t_{acq} le temps d'acquisition.

3.11. Microtomographie X

C'est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images en coupe d'un objet à 3 dimensions utilisant une source de rayons X. Elle permet de visualiser la structure d'un objet en 3D avec une résolution très fine, de l'ordre de 20 µm pour les dimensions d'échantillons et le tomographe utilisés pour notre étude.

L'appareil utilisé est un Phœnix Nanotom M, de GE Inspection Technologies. Le principe réside dans l'émission d'un faisceau de rayon X (150 kV) qui traverse l'objet à analyser, monté sur un porte échantillon tournant. Les faisceaux transmis sont reçus par un détecteur (pixels). Ces images additionnées vont être analysées et reconstituées grâce au logiciel VGStudio Max 2.1 développé par la société GE Inspection [20]. La Figure I.10 présente une schématisation du principe de la microtomographie X.

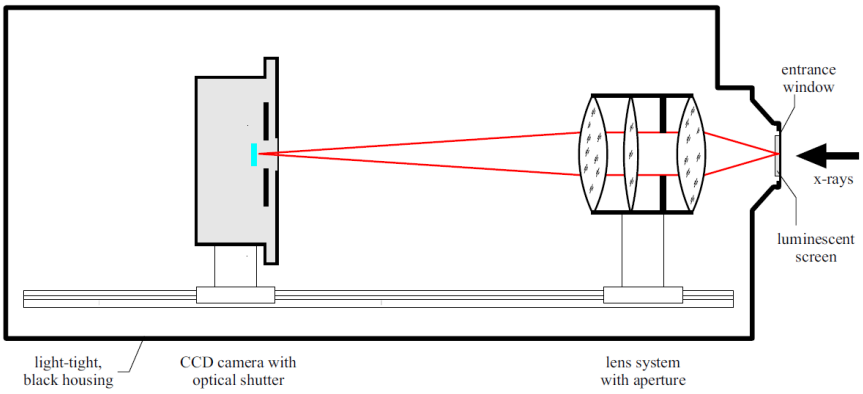


Figure I.10 - Schéma d'une microtomographie X (d'après [21]).

L'intérêt de l'utilisation de cette technique est de visualiser les endommagements résultant de l'irradiation γ sur la structure interne du bitume, surtout sur la visualisation des bulles d'hydrogènes créées. Le premier objectif est d'estimer la distribution de taille de ces bulles suivant les conditions d'irradiation (dose et débit de dose) et suivant la composition de l'échantillon (bitume pur ou enrobés). Dans un deuxième temps, le devenir des bulles générées sous radiolyse en fonction du temps a été analysé pour quantifier les mécanismes d'évacuation.

4. Bibliographie du chapitre 1

[1] Total, "Azalt 70/100," Raffinerie TOTAL de Normandie Gonfreville l'Orcher, N°= EN 12591 (**2010**).

[2] C. Moulin, "Expertise tensioactif," CEA SaclayN°= LSRM 03-290 (**2003**).

[3] J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, "La mise en forme des matières plastiques", Lavoisier (**1996**).

[4] W. Lertwimolnun, "Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (**2006**).

[5] Curie, "Encyclopædia Britannica", (**2011**).

[6] A. Durmus, A. Kasgoz, C. W. Macosko, "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology", *Polymer*, 48: 4492-4502 (**2007**).

[7] L. Thomas, J. Cattiaux, M. Chahinian, "Principe et avantages de la DSC Modulée^{TM} : Application à la mesure de la cristallinité initiale des polymères", *Spectra. Analyse*, 195: 31-33 (**1997**).

[8] D. Lesueur., "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Inter. Sci. Colloid*, 145: 42-82 (**2009**).

[9] J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, J. Kister, "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens", *Fuel*, 80: 483-488 (**2001**).

[10] R. Scotti, L. Montanari, "Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR", in *Structure and Dynamics of Asphaltenes*, O. C. Mullins and E. Y. Sheu., New York: Plenum Press, 79-113 (**1998**).

[11] V. Mouillet, J. Lamontagne, F. Durrieu, J.-P. Planche, L. Lapalu, "Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers", *Fuel*, 87: 1270-1280 (**2008**).

[12] ASTM Standard D 4124 - 09, Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (**2009**).

[13] C. Lorentz, "Caractérisation de carburants alternatifs par chromatographie d'exclusion stérique et résonance magnétique nucléaire", Thèse de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Centre régional associé de Lyon, (**2010**).

[14] K. A. Ferworn, W. Y. Svrcek, "Characterization and Phase Behavior of Asphaltenic Crude Oils", in *Structure and Dynamics of Asphaltenes*, O. C. Mullins and E. Y. Sheu, New York: Plenum Press, 227-246 (**1998**).

[15] R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, "Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering", *Energy & Fuels*, 18: 1118-1125 (**2004**).

[16] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Phys. rev. A*, 56: 978-982 (**1939**).

[17] C. Pierre, L. Barre, A. Pina, M. Moan, "Composition and Heavy Oil Rheology", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 59: 489-501 (**2004**).

[18] T. Zemb, P. Lindner, "Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter", Amsterdam, Elsevier (**2002**).

[19] B. H. Zimm, "The scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions", *J. Chem. Phys*, 16: 1093-1099 (**1948**).

[20] O. Brunkea, K. Brockdorf, S. Drews, B. Müller, T. Donath, J. Herzen, F. Beckmann, "Comparison between X-ray tube based and synchrotron radiation based μCT", *The International Society for Optical Engineering*, San Diego CA , Etats-Unis (**2008**).

[21] T. Donath, "Quantitative X-ray Microtomography with Synchrotron Radiation," Institute of Materials Research, Geesthacht N°= GKSS 2007/17 (**2007**).

CHAPITRE 2

Chapitre 2 – Caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100.

Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau.

Dans l'objectif de prédire l'évolution du comportement des colis bitumineux en fonction du temps, il est nécessaire de caractériser très précisément le comportement rhéologique de la matrice bitume. C'est la raison pour laquelle la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude rhéologique détaillée de ce matériau. Des analyses thermiques par calorimétrie sont ensuite réalisées pour une compréhension plus profonde du matériau d'une part, et pour confirmer les résultats obtenus en rhéologie d'autre part.

Pour finir, ce chapitre présente l'état d'avancement des études menées sur le suivi de la vitesse de migration ascensionnelle des bulles de gaz dans le bitume pur, sous l'effet de la poussée d'Archimède.

Table des matières – chapitre 2

1. Caractéristiques physico-chimiques du bitume « Azalt 70/100 » 49
1.1. Composition élémentaire et par famille 49
1.1.1. Asphaltènes 51
1.1.2. Maltènes 52
1.2. Spectroscopie Infra-rouge du bitume 70/100 52
1.3. Diffusion des rayons X dans le bitume 70/100 (SAXS) 53
2. Caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100 55
2.1. Description générale du comportement rhéologique du bitume 55
2.2. Effet de la contrainte appliquée sur le comportement rhéologique 57
2.3. Influence de la température sur le comportement rhéologique 59
2.4. Caractérisation du bitume comme un fluide à seuil 61
2.5. Loi de comportement rhéologique globale et modèle 64
2.6. Caractérisation de la microstructure du bitume par des analyses thermiques 67
2.6.1. Détermination de T_g par DSC conventionnelle 68
2.6.2. Détermination de T_g par DSC modulée 69
2.7. Importance d'une contrainte seuil dans le cas du bitume 71
2.7.1. Calcul de la vitesse de migration des bulles 71
2.7.2. Mesures de la vitesse de migration des bulles 72
3. Bilan de ce chapitre 76
4. A retenir du chapitre 2 77
5. Bibliographie du chapitre 2 78

1. Caractéristiques physico-chimiques du bitume « Azalt 70/100 »

1.1. Composition élémentaire et par famille

L'analyse élémentaire du bitume 70/100 utilisé dans cette étude donne les résultats référencés dans le Tableau 7.

Ce bitume est caractérisé par un contenu en hydrogène-carbone élevé (> 90%) et le rapport *H/C* est autour de 1,45. Ce rapport est intermédiaire entre une structure aromatique (benzène *H/C* = 1) et les cycloalcanes saturés (*H/C* = 2).

Tableau 7- Composition élémentaire du bitume « Azalt 70/100 » (en % massique).

Eléments	C	H	O	N	S	Métaux (ppm)		
						V	Ni	Fe
Teneur	84,7	10,23	0,53	1,33	4,35	116	37	100

La teneur en oxygène est faible (0,53%) alors que la teneur en soufre est relativement élevée, ce qui offre au bitume un caractère sensible à l'oxydation [1].

Suite aux analyses élémentaires réalisées sur les asphaltènes et les maltènes, il a été remarqué que les hétéroatomes et les métaux se localisent principalement dans les asphaltènes, avec un pourcentage supérieur à 70% et 90% respectivement. Le rapport *H/C* est de l'ordre de 1,16 et 1,54 pour les asphaltènes et les maltènes, respectivement.

Pour ce qui est de la composition par familles génériques, la séparation SARA donne les résultats listés dans le Tableau 8.

Tableau 8- Composition fractionnelle du bitume 70/100.

Famille	Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes
Teneur massique (%)	30,4	31,9	13,5	23,6

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) équipée avec un réfractomètre (RI) a été utilisée pour quantifier la distribution en masse des différentes familles génériques (Figure II.1). On constate l'existence de plusieurs composantes pour une même famille. La calibration a été établie avec des échantillons de polystyrène (PS) dont les masses exactes sont comprises entre 162 et 377400 g/mol.

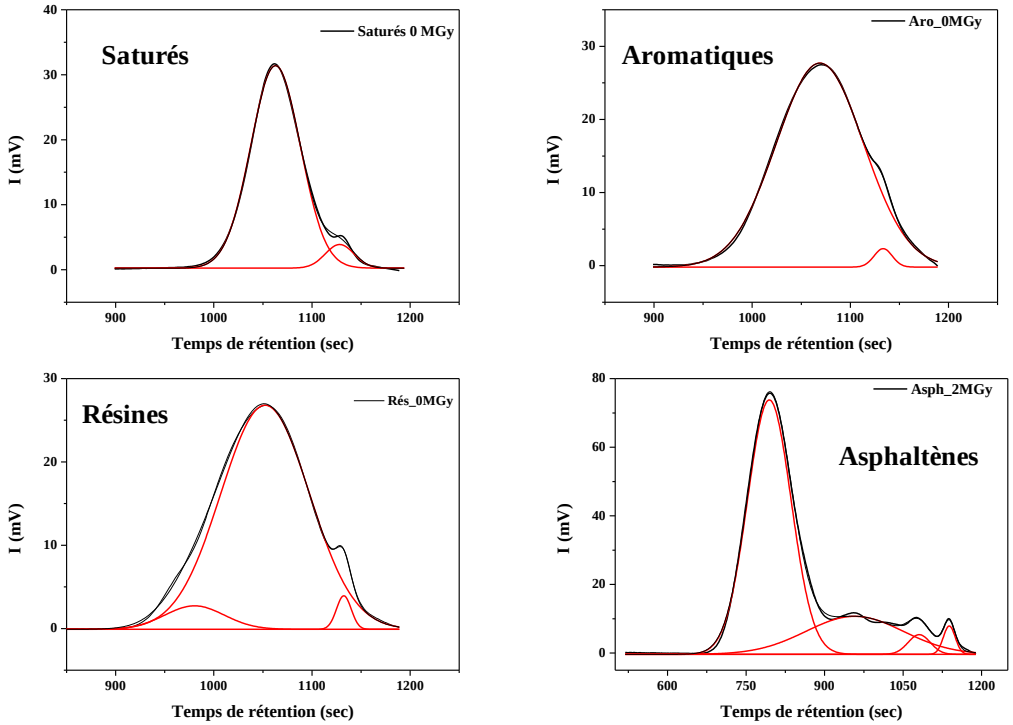


Figure II.1 – Elugrammes obtenus pour les 4 familles du bitume (en noir) et déconvolutions gaussiennes (en rouge).

La séparation des différentes composantes dans une même famille a été effectuée par déconvolution gaussienne. Le Tableau 9 présente un récapitulatif des masses (M_n et M_w) obtenues par SEC-RI. Nous remarquons que les masses moléculaires moyennes évoluent de la façon suivante : $M_{sat} < M_{aro} < M_{rés} < M_{asph}$.

Tableau 9- Masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) pour les fractions du bitume.

Famille	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p
Saturés	1110	1383	1,25
	317	339	1,07
Aromatiques	1256	2465	1,96
	284	291	1,03
Résines	5612	7961	1,42
	1744	3643	2,09
	287	292	1,02
Asphaltènes	227550	493800	2,17
	67490	500150	7,41
	717	783	1,09
	275	285	1,04

1.1.1. Asphaltènes

Dans la littérature, beaucoup d'études se sont focalisées sur les asphaltènes car on leur confère souvent les propriétés viscosantes des bitumes. La structure des asphaltènes est souvent schématisée par le modèle de Yen. Yen et al. [2] ont suggéré l'existence de quatre entités différentes dans la macrostructure d'asphaltène. Ces entités sont attribuées à une molécule élémentaire, la particule, la micelle et enfin l'agrégat.

Tout d'abord, la structure de la molécule est similaire à celle présentée sur la Figure II.2-a et constituée schématiquement d'une région aromatique connectée à des chaînes aliphatiques. Leurs masses moléculaires sont dans la gamme 1000 – 4000 g/mol.

Ensuite, les particules se forment par l'empilement des molécules aromatiques planaires, probablement par des liaisons π-π ou bandes d'hydrogène (Figure II.2-b). Ces particules possèdent une masse entre 4000 et 10^4 g/mol. Les particules peuvent ensuite s'associer pour former des micelles de masse moléculaire entre 4×10^4 et 4×10^7 g/mol. Enfin, les micelles s'arrangent entre elles pour former de larges agrégats [3].

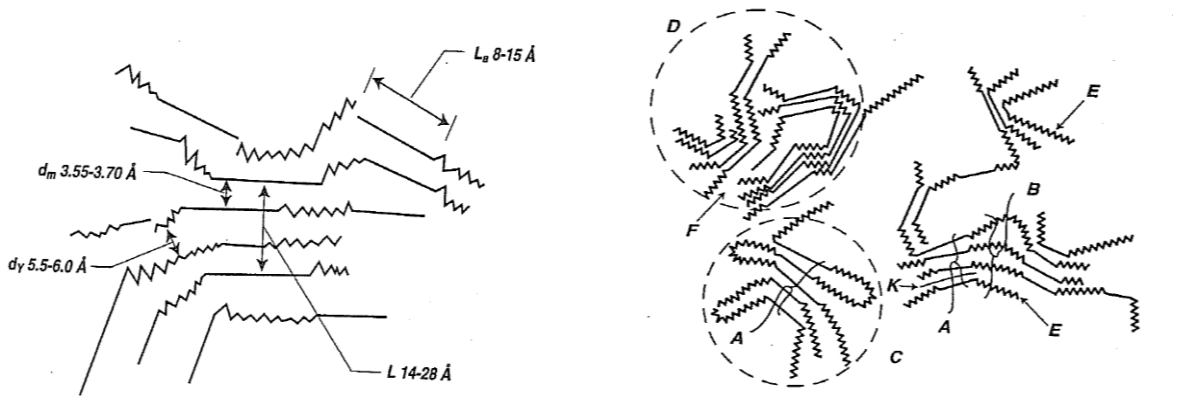


Figure II.2 – Structure des asphaltènes selon Yen et al. [2]– (a) vue en coupe transversale où L_a est le diamètre du feuillet aromatique, d_m et d_γ sont respectivement les distances entre les feuillets aromatiques et les chaînes aliphatiques périphériques, L est l'extension des amas d'aromatiques, (b) structure macroscopique d'asphaltènes (d'après Espinat et al. [3]).

Le modèle de Yen a récemment été complété et raffiné par Mullins [4]. Ce modèle est présenté sur la Figure II.3. L'architecture dominante d'une molécule d'asphaltènes est représentée par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) branchés par des chaînes d'alcanes. Les HAP sont le 1^{èr} site des attractions intermoléculaires et ils sont polarisables grâce à la présence des hétéroatomes dans ces molécules. La dimension d'un feuillet aromatique est comprise entre 0,7 et 1 nm [5].

Ces molécules peuvent former un nano-agrégat d'asphaltènes, formé par l'empilement des HAP avec un nombre moyen de 6. Ces nano-agrégats peuvent s'arranger pour former des clusters d'agrégats. Au-delà de cette structure, les clusters d'asphaltènes ne peuvent plus croître et le nombre maximal de nano-agrégats est estimé à huit par agrégat. Ce modèle a été justifié par de nombreuses techniques expérimentales et il fournit un cadre de traitement d'un grand nombre d'études diverses.

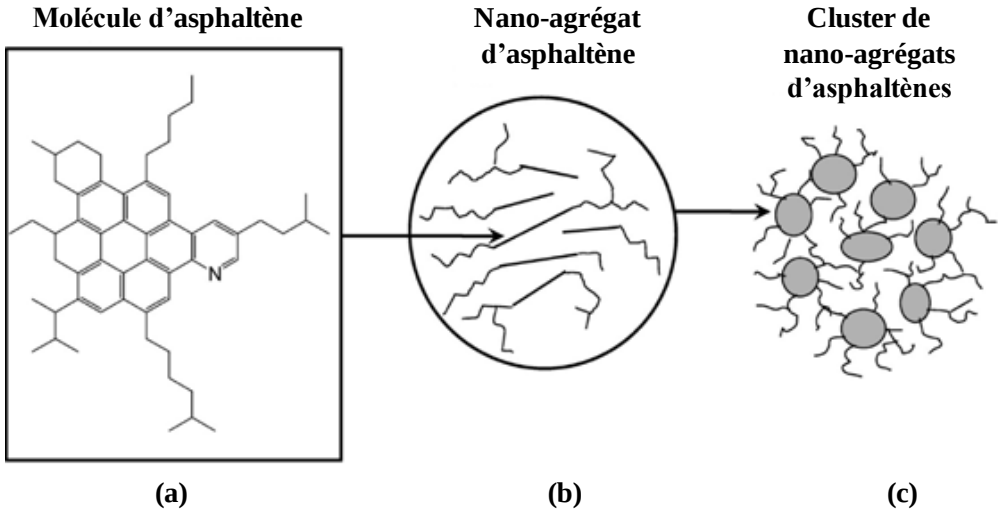


Figure II.3 – Modèle de Yen modifié – (a) architecture prédominante d'une molécule d'asphaltène (HAP), (b) nano-agrégat d'asphaltène, les HAP sont représentés par des lignes droites et (c) cluster d'agrégats d'asphaltènes (d'après Mullins [4]).

1.1.2. Maltènes

Les maltènes se comportent comme un fluide parfaitement visqueux (fluide newtonien). Trois familles constituent les maltènes :

- Les huiles saturées : ce sont les alcanes, les cycloalcanes qui possèdent un poids moléculaire compris entre 300 et 2000 g/mol. Ce sont de longues chaînes paraffiniques, iso et cycloparaffiniques. Leur rapport *H/C* vaut environ 2.
- Les huiles aromatiques : ce sont des hydrocarbures naphtaléniques. Il s'agit des fractions majoritaires (entre 30 et 55% en masse) qui sont en grande partie responsables de la transition vitreuse du bitume avec les saturés non cristallisés. Le rapport *H/C* est de l'ordre de 1,4 – 1,5.
- Les résines : Elles sont également appelées aromatiques polaires. Leur structure se rapproche de celle des asphaltènes mais leur masse molaire est plus faible. Elles contiennent en proportion plus de composés oxygénés et soufrés que les composés précédents. Leur rapport *H/C* se situe entre 1,38 et 1,69. Leurs fonctions polaires leur confèrent un rôle tensioactif à la surface des agglomérats d'asphaltènes, assurant ainsi la stabilité de la dispersion colloïdale de ces derniers dans la matrice maltène.

1.2. Spectroscopie Infra-rouge du bitume 70/100

Un spectre infra-rouge typique du bitume 70/100 est présenté sur la Figure II.4. Comme cela a été détaillé dans le chapitre « Matériaux et Méthodes », plusieurs indices ont été calculés à partir des zones des bandes IR de la Figure II.4.
Les différents indices caractérisant le bitume 70/100 sont listés dans le Tableau 10.

Tableau 10 – Valeurs des différents indices caractérisant le bitume 70/100.

Indice	$I_{aromaticité}$	$I_{aliphaticité}$	$I_{subistitution}$	C-H aromatiques	sulfoxyde
Valeur	**0,048**	**0,276**	**0,147**	**0,061**	**0,018**

Sur ce spectre, nous observons l'apparition d'une bande peu large centrée à 1600 cm^{-1} caractérisant la contribution *C=C* aromatiques. Ce bitume ne possède pas de bande à 1700 cm^{-1} caractérisant les carbonyles. Ces bandes sont plutôt observées dans les cas de bitumes oxydés ou soufflés comme le R85/40. Par contre, une bande centrée à 1030 cm^{-1} est visible, attribuée à la présence de sulfoxydes *S=O*. L'intensité de cette bande est proportionnelle à la teneur en soufre dans le bitume.

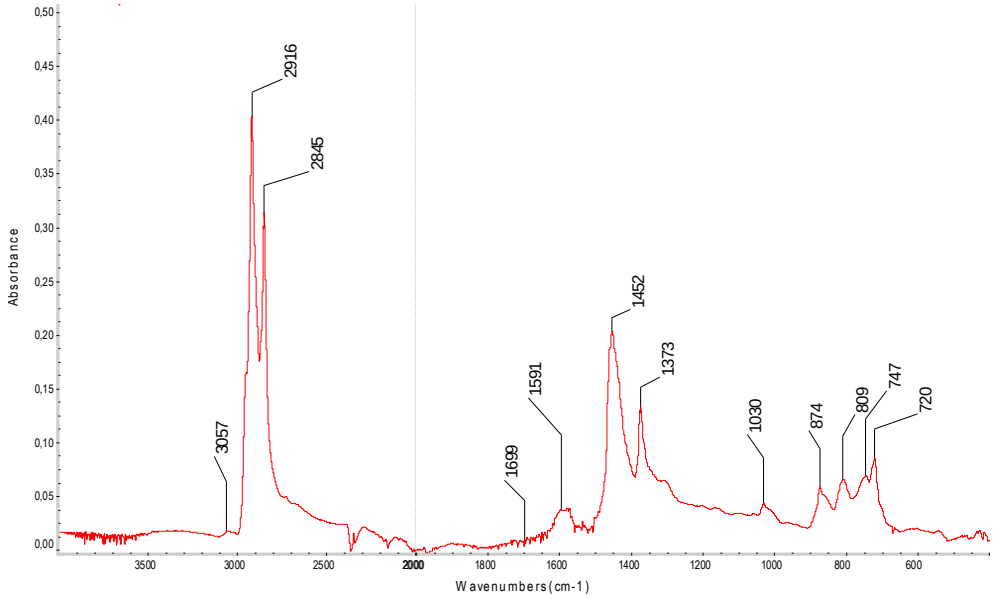


Figure II.4 – Spectre FT-IR typique du bitume 70/100.

L'aliphaticité de ce bitume est représentée par 2 pics, centrés à 1452 et 1373 cm^{-1}. Une troisième bande caractérise également l'aliphaticité du bitume, plus spécialement les chaînes aliphatiques qui possèdent plus de 4 CH_2 consécutifs. Ces chaînes sont attribuées aux ramifications greffées sur le cycle aromatique. Enfin, les *C-H* aromatiques sont représentés par 3 bandes placés à 874 cm^{-1} (4 à 5 *C-H* adjacents), 809 cm^{-1} (2 *C-H* adjacents) et 747 cm^{-1} (*C-H* isolé).

1.3. Diffusion des rayons X dans le bitume 70/100 (SAXS)

Les expériences de SAXS ont la capacité de fournir des informations sur une gamme de vecteur d'onde (q) située entre 0,02 et 2 $Å^{-1}$. A partir d'une courbe de SAXS, nous pouvons tirer deux informations : une sur la dimension fractale à faible q et la seconde sur le taux de cristallinité aux q élevés.

Après correction de l'intensité I, on obtient les données représentées sur la Figure II.5. La dimension fractale d_f, pente de la courbe représentant I en fonction de q sur des échelles logarithmiques, vaut 1. La valeur obtenue signifie que les asphaltènes présentent des structures unidimensionnelles (bâton, filament ($R << L$)) [6].

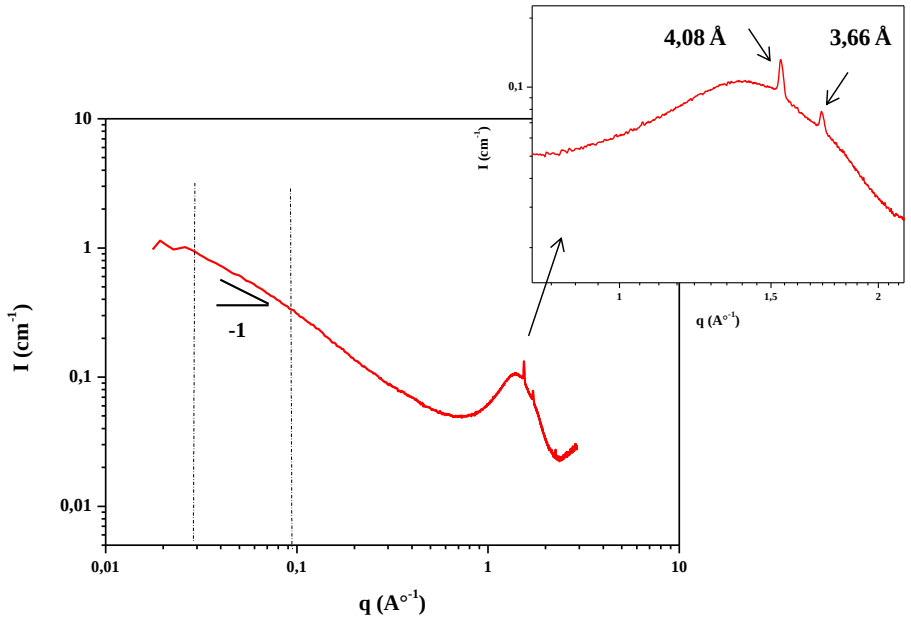


Figure II.5 – Intensité en fonction du vecteur d'onde *q* obtenu par SAXS pour le bitume 70/100.

A *q* plus élevé, la bosse amorphe est située entre 0,67 $Å^{-1}$ et 2,37 $Å^{-1}$, soit pour des distances caractéristiques entre 9,38 Å et 2,65 Å. Sur cette bosse amorphe, deux pics cristallins sont présents pour q = 1,54 $Å^{-1}$ et q = 1,72 $Å^{-1}$, soit pour des distances caractéristiques (d_m) de 4,08 Å et de 3,66 Å. Ces distances sont attribuées à la distance entre les feuillets aromatiques d'une molécule d'asphaltènes et sont en parfaite cohérence avec les données de la littérature [3, 4, 7].

D'autre part, on peut obtenir une première idée de la taille des « disques » formés par les feuillets en traçant la fonction représentant le facteur de forme, fonction de *q* et de la géométrie. Si l'on considère le modèle le plus simple qui est celui de sphères de rayon *R*, on utilise la fonction de facteur de forme [8] ci-dessous :

$$F(q,R) = \left(\frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

avec *R* est le rayon des sphères uniformes. La courbe en pointillés bleues sur la Figure II.6 représente cette fonction (après l'avoir ajustée à l'aide d'un coefficient permettant de la faire glisser de façon verticale). Le rayon *R* qui permet d'ajuster au mieux la courbure de cette courbe modèle à celle des données obtenues est de **40 Å**, ce qui correspond au rayon des feuillets d'asphaltènes. Cette valeur est incluse dans la gamme des dimensions proposée dans littérature (entre 2 et 8 nm) [9].

D'autre part, on note que la courbe représentant les données présente une courbure plus arrondie, signe d'une géométrie oblate des feuillets, correspond à une géométrie de type disque – bâtonnet [6].

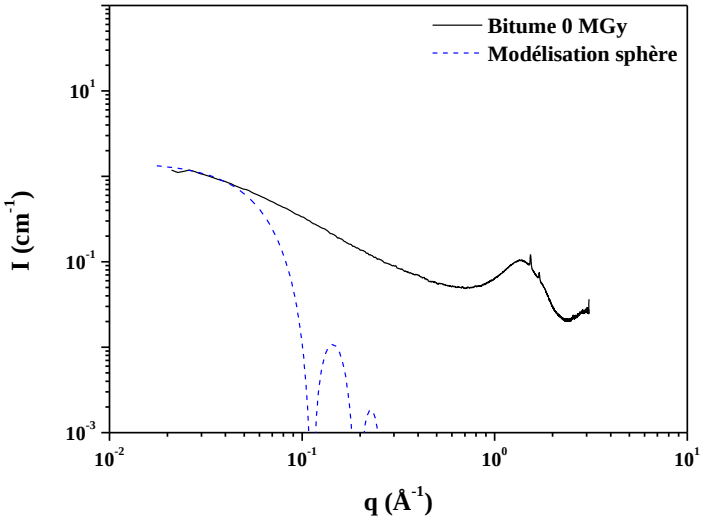


Figure II.6 – Intensité en fonction du vecteur d'onde *q* pour les données de SAXS expérimentales (trait plein) et le modèle théorique sphérique (pointillés).

2. Caractérisation rhéologique et thermique du bitume 70/100

2.1. Description générale du comportement rhéologique du bitume

La plupart des caractérisations rhéologiques listées dans cette partie ont été effectuées en mode dynamique sur un rhéomètre à contrainte imposée (AR-G2 – TA instruments). Dans un premier temps, nous avons effectué, dans le domaine de linéarité, des balayages en fréquence à des températures allant de 22 à 90°C.

Quelle que soit la température, le comportement viscoélastique général du bitume est le même (Figure II.7). Dans toute la gamme de fréquence angulaire (ω), le module visqueux (G'') est toujours supérieur au module élastique (G') à une contrainte appliquée de 100 Pa. Les pentes mesurées sur G'' et G' à basse fréquence sont proches de 1 et 2, respectivement. A première vue, le bitume se présente donc comme un fluide viscoélastique maxwellien classique.

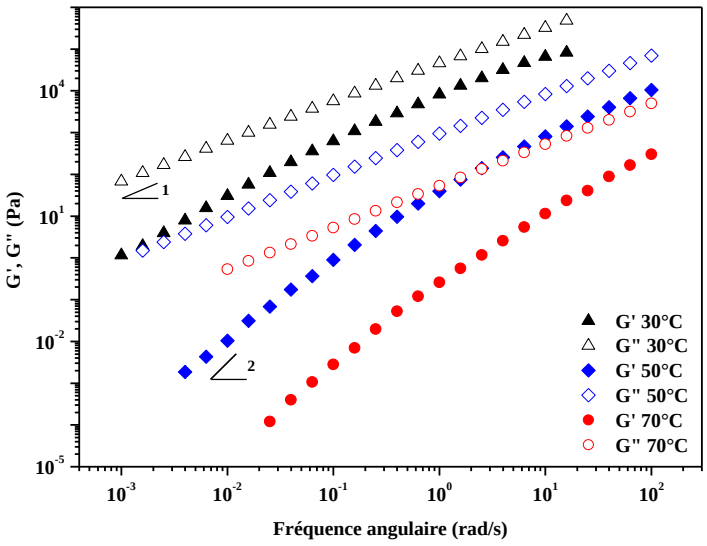


Figure II.7 –Modules élastiques *G'* et visqueux *G''* en fonction de la pulsation à différentes températures.

Il est possible de constituer une courbe maîtresse à $T_{réf}$ par simple glissement des courbes de balayage en fréquence à ces différentes températures. Le coefficient de glissement a_T peut être introduit de la façon suivante :

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_{réf})} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

où λ est un temps caractéristique. Dans le domaine T_g – T_g + 100°C, la dépendance en température de a_T est usuellement décrite par la relation Williams-Landel-Ferry (WLF) [10]:

$$Log\ a_T = \frac{-C_1^0 (T - T_{réf})}{C_2^0 + (T - T_{réf})} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

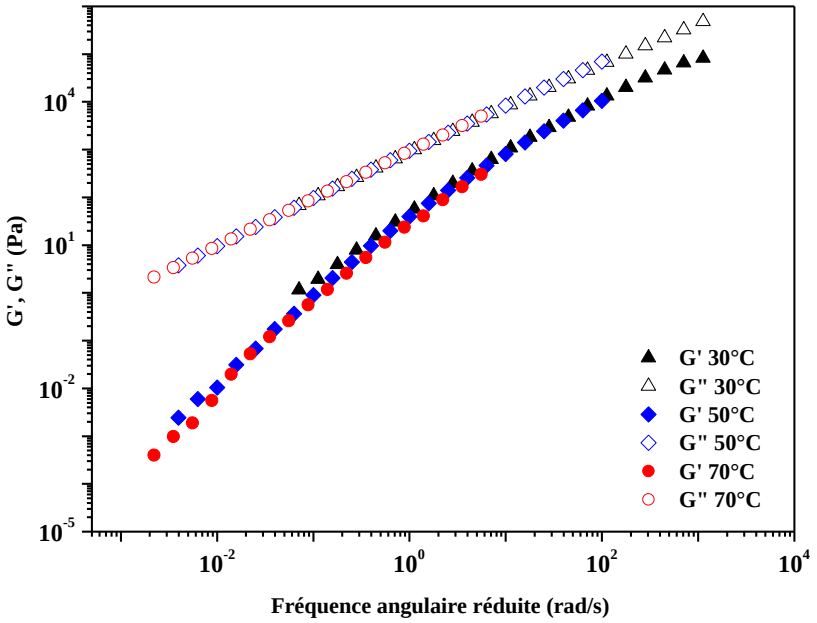


Figure II.8 – Superposition des modules élastiques *G'* et visqueux *G''* en fonction de la pulsation réduite ($\omega * a_T$) à $T_{réf}$ = 50°C.

Les coefficients C^0_1 et C^0_2 dépendent du matériau et aussi du choix de la température $T_{réf}$. Le produit $C^0_1 C^0_2$ est de l'ordre de 900 ± 100 pour les bitumes, selon Jongepier et Kuilman [11, 12].

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) présenté sur la Figure II.8 semble s'appliquer parfaitement dans le cas du bitume pur, malgré les petites différences observées sur *G'*.

Les valeurs des coefficients C^0_1 et C^0_2 de l'équation WLF sont respectivement 8,53 et 115,6 à $T_{réf}$ = 50°C et par conséquent le produit $C^0_1 C^0_2$ vaut 986. Cette valeur montre une grande cohérence avec la gamme de valeurs proposées dans la littérature [11, 12]. A partir des valeurs du facteur de glissement a_T, il est possible de tracer un diagramme d'Arrhenius qui est présenté dans la Figure II.9. L'énergie d'activation du système vaut 155 kJ/mol.

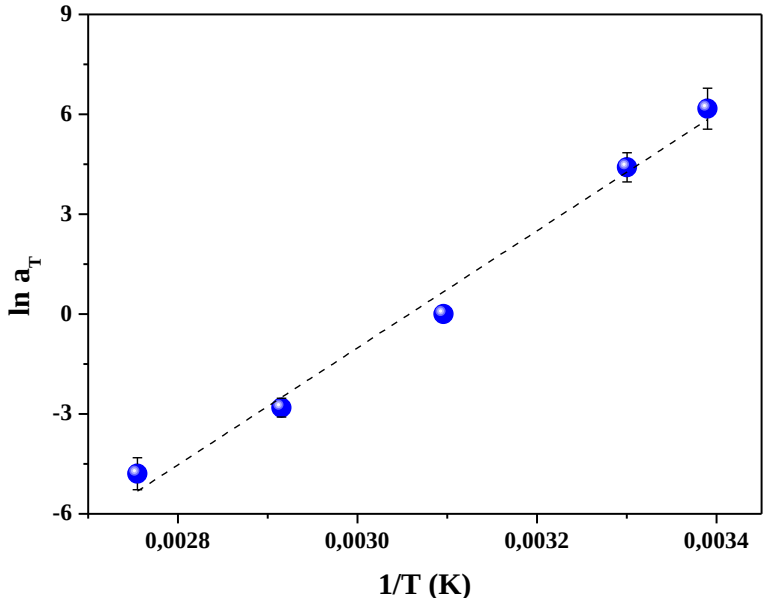


Figure II.9 – Diagramme d'Arrhenius (Ln a_T en fonction de 1/*T*) : calcul de l'énergie d'activation.

2.2. Effet de la contrainte appliquée sur le comportement rhéologique

Sur la Figure II.8, le PETT semble applicable à une contrainte appliquée de 100 Pa. Récemment, une étude effectuée par Meyer et ses collaborateurs [13] sur l'étude du comportement du bitume suggère la présence d'un phénomène de relaxation à basse fréquence, phénomène d'autant plus marqué que la contrainte appliquée est faible.

La Figure II.10 montre l'évolution des modules de stockage ou d'élasticité (*G'*) et de perte ou visqueux (*G''*) par rapport à la fréquence angulaire à trois contraintes appliquées (1, 10 et 50 Pa) et à une température de 50°C. Quelle que soit la contrainte appliquée, le module visqueux est toujours plus élevé que le module élastique et les valeurs de *G''* sont parfaitement superposables.

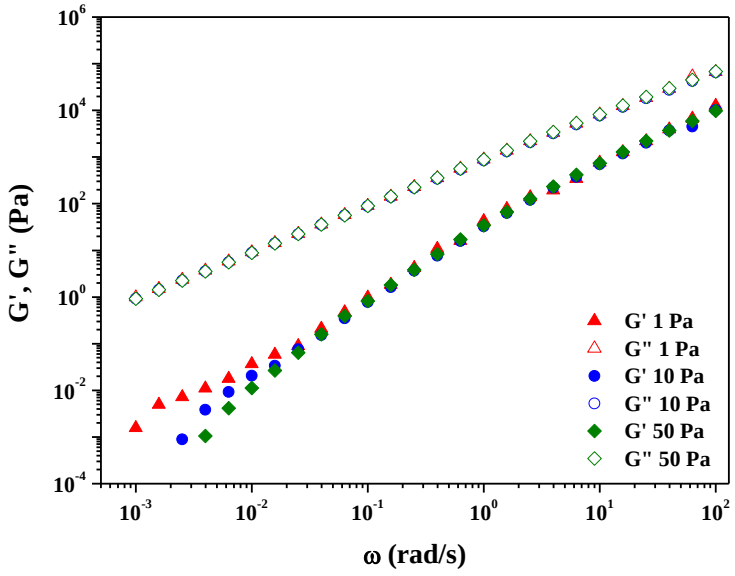


Figure II.10 – Effet de la contrainte appliquée sur le comportement du bitume à *T*= 50°C.

Cependant, une différence sur *G'* à basse fréquence est clairement observée : un plateau tend à se développer quand la contrainte appliquée diminue. Meyer et al. [13] attribuent l'apparition de ce plateau à un processus de relaxation due à l'existence d'agrégats d'asphaltènes. A faible contrainte et faible fréquence, les agrégats d'asphaltènes ont suffisamment le temps de se relaxer, ce qui conduit à un plateau au niveau du module élastique. Par contre, avec une contrainte élevée, ces particules vont se déstructurer et ce plateau est invisible.

Contrairement à cette explication, nous suggérons que la dislocation de la structure est due à une augmentation de la déformation due à la contrainte appliquée. En effet, la Figure II.11 présente l'évolution en mode dynamique des modules *G'* et *G''*, ainsi que la déformation à une contrainte appliquée de 10 Pa.

En balayage en déformation, le domaine viscoélastique linéaire à 10 Pa possède une déformation critique de 0,86. Par conséquent, deux régions peuvent être distinguées sur la Figure II.11 : la région à haute fréquence où les propriétés viscoélastiques du bitume sont mesurées dans le domaine linéaire et la région à basse fréquence où les mesures sont effectuées hors du domaine linéaire.

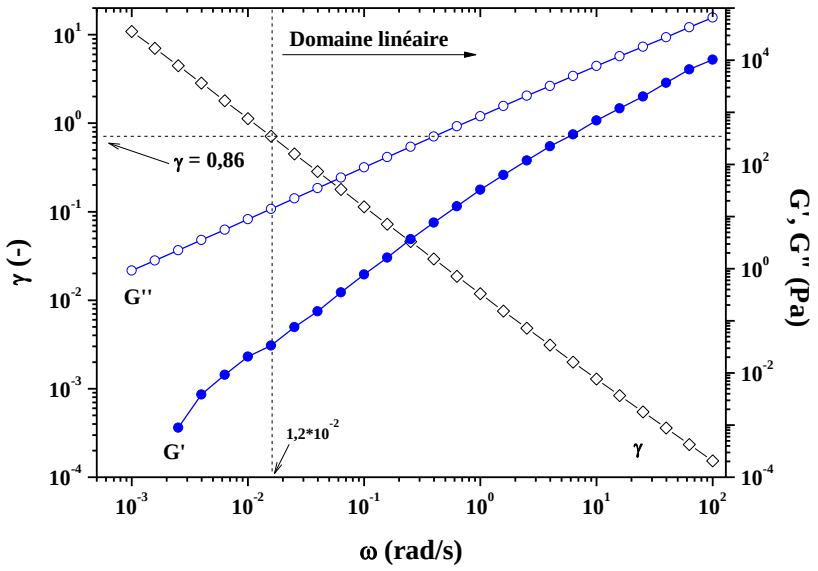


Figure II.11 – Existence des domaines linéaires et non-linéaires à une contrainte appliquée de 10 Pa.

La fréquence critique, à la transition linéaire – non linéaire, dépend de la contrainte appliquée. Ces valeurs à 50°C sont de 10^{-3}, 1,2 $\times 10^{-2}$ et 6,3 $\times 10^{-2}$ à 1, 10 et 50 Pa respectivement. En effet, la fréquence critique est directement proportionnelle à la contrainte appliquée :

$$\sigma = |G^*|.\gamma_c = \omega_c.|\eta^*|.\gamma_c \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Puisque γ_c est constant (0,86) à 50°C, quelle que soit la contrainte appliquée, ainsi que la viscosité complexe, une contrainte imposée dix fois plus importante conduit évidement à une fréquence critique dix fois plus élevée.

Aubry et ses collaborateurs [14] suggèrent que le travail nécessaire pour casser les connexions entre les agrégats dans un nanocomposite est la quantité d'énergie stockée à la déformation critique. Cette énergie est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} G'_0 . \gamma_c^{\ 2} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

avec G'_0 la valeur du plateau à ω_c. A une déformation inférieure à γ_c et à haute fréquence, l'énergie fournie n'est pas suffisante pour rompre les agrégats d'asphaltènes, mais le temps d'observation est trop court pour visualiser l'agrégation des asphaltènes (absence de plateau). Au contraire, à faible fréquence angulaire, le temps d'observation est suffisant long pour détecter la présence d'un cluster d'asphaltènes (apparition d'un plateau), mais, à déformation élevée, l'énergie est assez grande pour dégrader la structure. C'est la raison pour laquelle un plateau à basse fréquence est observé uniquement à faible contrainte appliquée. Par conséquent, nous pouvons dire que les données mesurées à basse fréquence avec un rhéomètre à contrainte imposée doivent être soigneusement examinées, sauf s'il est piloté en mode déformation.

2.3. Influence de la température sur le comportement rhéologique

En se basant sur les résultats obtenus ci-dessus, le comportement rhéologique du bitume a été reconsidéré en ***imposant une déformation***.

La Figure II.12-a présente les évolutions de *G'* et *G''* en fonction de la pulsation à trois températures 22, 50 et 70°C. La pente sur *G''* à faible fréquence est égale à 1. Cependant, un plateau sur *G'* est observé à 50 et 70°C. Nous remarquons que plus la température augmente, plus le plateau sur *G'* apparaît rapidement. Le PETT a été appliqué à une $T_{réf}$ de 50°C et une courbe maîtresse est obtenue (Figure II.12-b).

L'existence du plateau à faible fréquence a été vérifiée par d'autres expériences aux mêmes températures mais avec des conditions différentes : à 50°C, les essais ont été répétés mais sur une gamme de fréquence allant jusqu'à 10^{-4} rad/s : un plateau est obtenu et qui est parfaitement superposable avec le résultat présenté ci-dessus. L'utilisation d'une géométrie plan-plan de diamètre 50 mm à 70°C confirme également la présence et la superposition de ce plateau à faible pulsation.

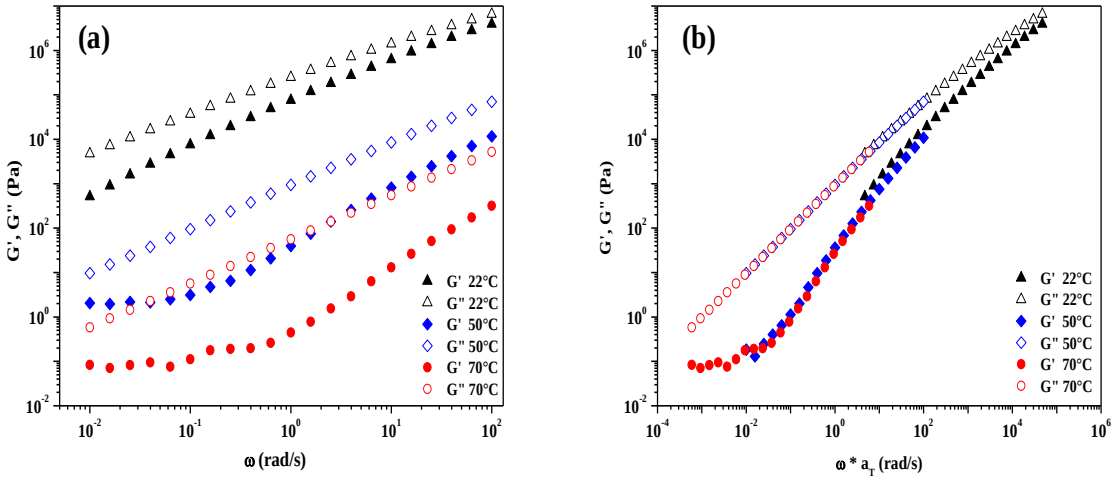


Figure II.12 – (a) Evolution des modules élastiques *G'* et visqueux *G''* en fonction de la pulsation à différentes températures en mode de déformation imposée, (b) principe d'équivalence temps-température à $T_{réf}$ = 50°C en mode de déformation.

Le calcul de l'énergie d'activation à partir des valeurs du facteur de glissement a_T selon une loi d'Arrhenius donne une valeur de 159 kJ/mol. Ces valeurs sont très proches de celles proposées dans la littérature (117 – 145 kJ/mol), sur d'autres types de bitume [15].

Au regard de la Figure II.12-b, le PETT semble correct. Cependant, un moyen simple de vérification de la validité du PETT est préconisé dans la littérature [16-18] : tracer le diagramme de Van Gurp-Palmen (ou diagramme de Black), sans l'utilisation d'aucun facteur de glissement. Cette représentation consiste à tracer les données brutes obtenues à l'issue d'un test rhéologique en dynamique, c'est-à-dire tracer l'angle de phase (δ) (tan $\delta = G''/G'$) en fonction du module complexe (G^*).

Sur la Figure II.13, une mauvaise superposition est observée, principalement à basse température.

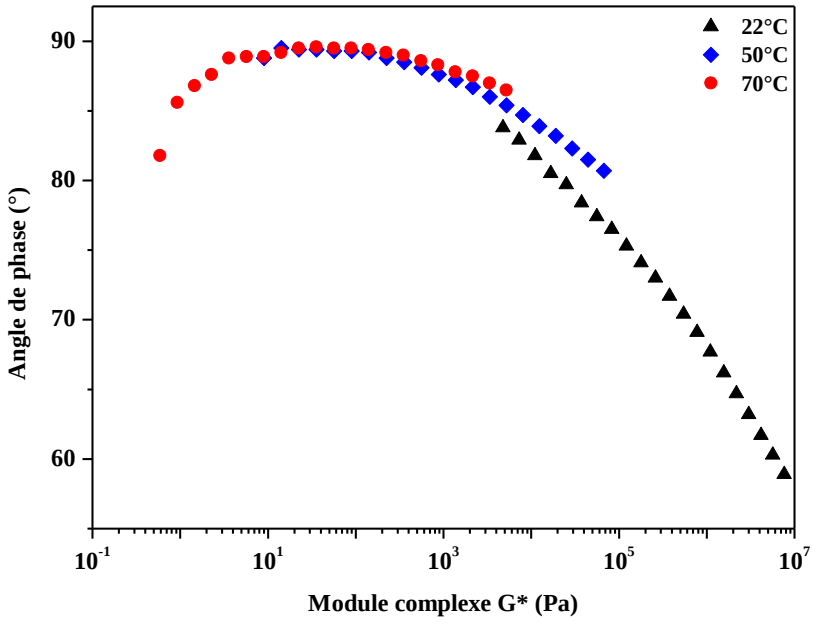


Figure II.13 – Diagramme de Black (angle de phase versus module complexe) à trois températures.

Beaucoup d'auteurs suggèrent que le PETT ne peut être strictement appliqué dans le cas du bitume, même si il peut être utilisé avec précaution dans un but industriel.

Comme nous le verrons plus tard, ces résultats peuvent s'expliquer par une évolution de la microstructure du bitume, fortement dépendante de la température. Néanmoins, ces résultats peuvent donner une première idée du comportement du bitume, qui apparaît plutôt comme un fluide viscoélastique fortement thermodépendant, avec une élasticité résiduelle non négligeable, détectable à basse fréquence (Figure II.14).

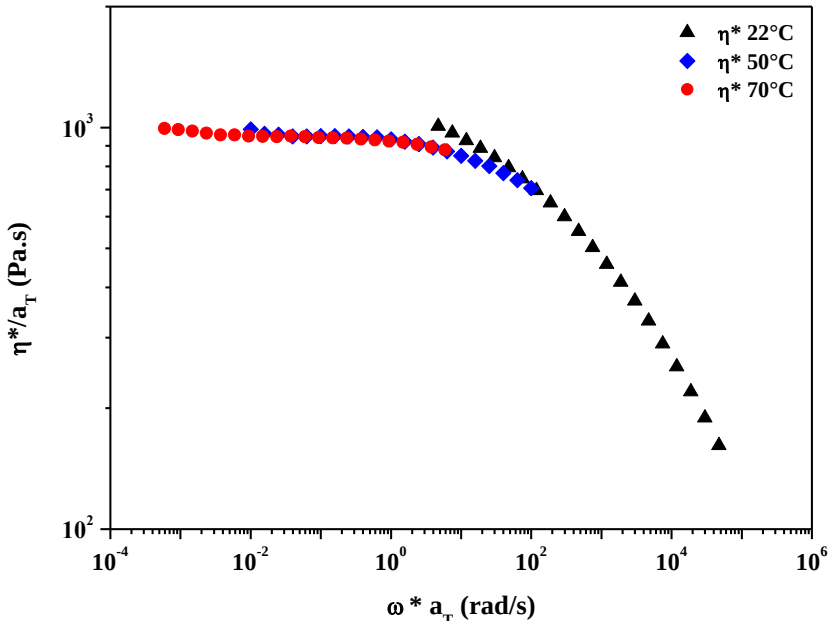


Figure II.14 – Superposition des viscosités complexes en fonction de la pulsation réduite, $T_{réf}$ = 50°C.

2.4. Caractérisation du bitume comme un fluide à seuil

De nombreux matériaux comme la peinture, les boues, les pâtes et certains produits alimentaires sont décrits comme des fluides à seuil. L'exemple le plus répandu est le dentifrice qui ne peut sortir du tube simplement sous l'action de son propre poids : il faut franchir un seuil de contrainte pour que le matériau s'écoule.
Différents modèles ont été développés dans l'objectif de décrire les fluides à seuil. Le plus simple est le modèle de Bingham, dont l'équation constitutive est la suivante :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + \eta \times \dot{\gamma} \qquad si\ \sigma > \sigma_0 \\ \dot{\gamma} &= 0 \qquad si\ \sigma < \sigma_0 \end{aligned} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

σ_0 étant la contrainte critique ou seuil, η la viscosité et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Un fluide satisfaisant à cette relation présente ainsi une évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement une fois la contrainte critique dépassée. Un tel modèle demeure toutefois théorique, le comportement d'un fluide réel étant plus proche d'un modèle en loi de puissance. Pour un fluide à seuil rhéofluidifiant, le modèle de Herschel-Bulkley est souvent utilisé :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + K \times \dot{\gamma}^n \qquad si\ \sigma > \sigma_0 \\ \dot{\gamma} &= 0 \qquad si\ \sigma < \sigma_0 \end{aligned} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

avec K la consistance et n l'indice de la loi puissance.
Malgré une définition simple de la contrainte critique, sa mesure expérimentale reste délicate. Il existe dans la littérature de nombreuses publications traitant de la caractérisation rhéologique et thermique du bitume. Par contre, peu de chercheurs ont tenté d'élucider l'existence d'une contrainte seuil dans le cas des bitumes. Benallal [19] a trouvé un

seuil d'écoulement pour un des brutes paraffiniques, bien décrit par un modèle de Bingham. Il a attribué ce seuil d'écoulement à la fraction des paraffines cristallisables présentes dans le brute. Il a observé que la valeur de ce seuil d'écoulement diminue avec la température, en raison de la fusion de ces fractions cristallisables. Une autre étude [20] effectuée récemment montre que le pétrole brut montre un aspect non-newtonien de type rhéofluidifiant, avec une contrainte seuil de l'ordre de 1 Pa à 30°C.

Pour valider l'existence d'un seuil d'écoulement, des tests d'écoulement ont été effectués, d'abord en fluage, puis en mode continu sur le rhéomètre plan-plan. Pour estimer rapidement la borne basse de la contrainte à partir de laquelle le bitume s'écoule, des créneaux de contraintes successifs ont été menés à 22°C. Les résultats sont présentés sur la Figure II.15.

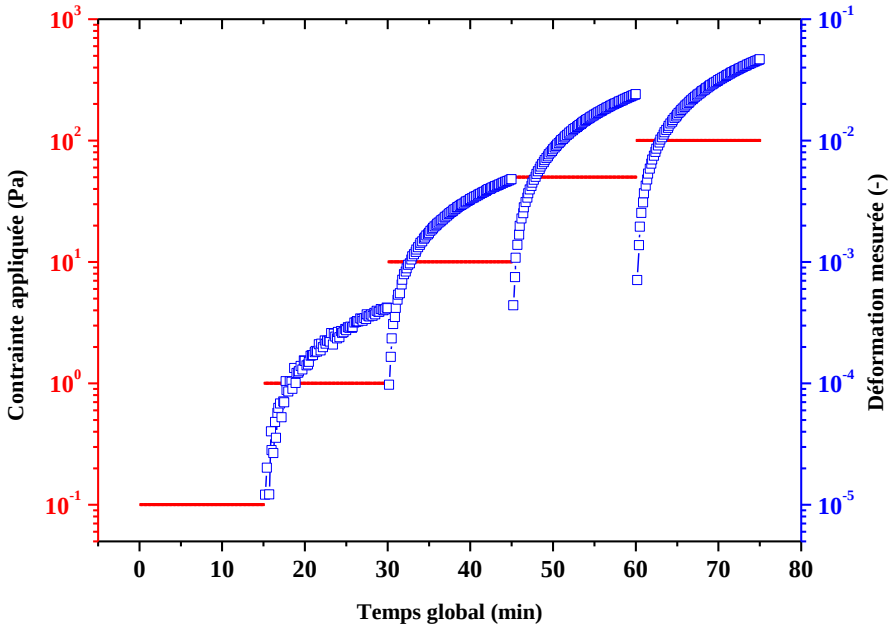


Figure II.15 – Détection de la zone seuil par un test de fluage (créneaux de contraintes à T=22°C).

Nous constatons que, pour une contrainte de 0,1 Pa, le matériau ne s'écoule pas, alors qu'à 1 Pa la déformation évolue linéairement avec le temps. D'après ce test, on peut dire que le bitume est un fluide à seuil, dont la valeur du seuil à 22°C est comprise entre 0,1 et 1 Pa.

Pour valider le comportement à seuil du bitume 70/100, un test d'écoulement est nécessaire. Il permet de mesurer l'évolution de la viscosité du matériau en fonction de la vitesse de cisaillement. La Figure II.16 montre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures, variant entre 22 et 90°C. Pour ces essais, on est limité à des cisaillements inférieurs à 100 s^{-1} car, au-delà, le bitume se fracture. Ces essais ont été effectués en pilotant le rhéomètre en couple. A très faible taux de cisaillement (typiquement inférieur à 10^{-3} s^{-1}), un comportement à seuil apparaît. Ce comportement est moins marqué à basse température (22 et 30°C). Ceci est surement dû d'une part à la haute viscosité du bitume à basse température et d'autre part à l'apparition de ce seuil à des taux de cisaillement beaucoup plus faibles (inférieurs à 10^{-5} s^{-1}), qui sont difficiles à atteindre compte tenu des limites des capteurs (10^{-3} µN.m).

A nouveau, l'existence d'un seuil d'écoulement a été soigneusement vérifiée. A haute température (70 et 90°C), les expériences ont été répétées avec un plateau plan-plan plus

grand (40 mm au lieu de 25 mm). Ces résultats confirment les résultats obtenus dans la Figure II.16 [21].

Quelle que soit la température, le bitume peut être précisément décrit sur toute cette gamme de taux de cisaillement par le modèle de Bingham (représenté en traits pleins dans la Figure II.16) :

$$\eta = \eta_0 + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} \qquad pour\ \sigma > \sigma_0 \qquad \text{(Eq. 8)}$$

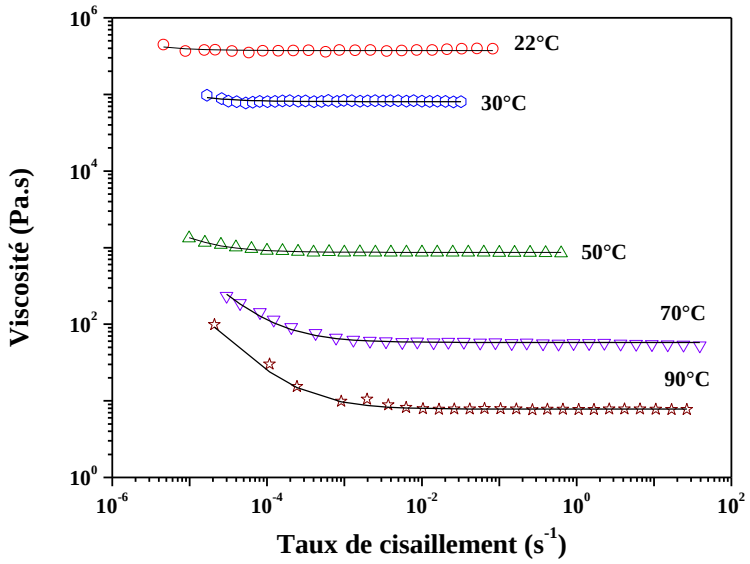


Figure II.16 – Evolution de la viscosité du bitume en fonction de la température et ajustement avec une loi de Bingham (traits pleins).

Les valeurs des viscosités newtoniennes ainsi que celles du seuil d'écoulement sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11- Valeurs de viscosités du bitume et du seuil d'écoulement à différentes températures.

Température (°C)	Viscosité Newtonienne (Pa.s)	Seuil d'écoulement (Pa)
22	434000	0,293
30	80650	0,137
50	935	0,005
70	56	0,006
90	7,7	0,002

La viscosité newtonienne varie en fonction de la température selon une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation de l'ordre de 147 kJ/mol (Figure II.17), très proche de celles obtenues précédemment lors des mesures en dynamique (155 – 159 kJ/mol). Les faibles valeurs de seuil d'écoulement (< 1 Pa) sont complètement cohérentes avec les études antérieures [19, 20, 22].

Par ailleurs, la Figure II.17 montre que la viscosité varie avec la température suivant deux régimes ; une partie pour des températures inférieures à 50°C et une autre au-delà. Une valeur de l'énergie d'activation de 175 kJ/mol pour la gamme 22-50°C et de 117 kJ/mol dans le domaine de 50-90°C a été déterminée. Ces valeurs signifient que la viscosité du bitume à basse température est plus sensible au changement de température qu'à haute température. Au dessous de 50°C, les interactions entre les particules d'asphaltènes deviennent plus importantes (la structure du bitume est plus rigide) alors qu'au-delà de cette gamme de température, le mouvement brownien est prédominant et les particules d'asphaltènes bougent plus librement dans la matrice maltène. Une telle variation de l'énergie d'activation en fonction de la température ainsi que les mécanismes mis en jeu sont en accord avec les données de la littérature [2, 19].

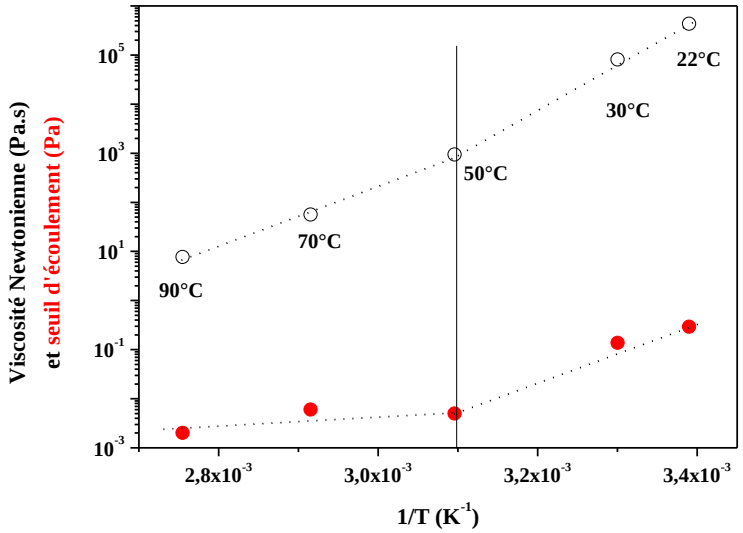


Figure II.17 – Evolution de la viscosité et du seuil d'écoulement avec la température.

L'évolution du seuil d'écoulement avec la température semble plus délicate à expliquer (Figure II.17). Néanmoins, comme pour l'énergie d'activation, deux domaines semblent se dessiner : un à $T < 50$°C, où le seuil est thermodépendant, et un à $T \geq 50$°C, où le seuil semble indépendant de la température. Au-delà de 50°C, le seuil est très faible, typiquement aux alentours de 2 à 6×10^{-3} Pa. Au dessous de 50°C, il augmente avec la diminution de la température, avec une énergie d'activation de 119 kJ/mol. Cette valeur élevée montre la forte thermodépendance du seuil d'écoulement.

Cette thermodépendance du seuil d'écoulement est mentionnée dans la littérature sur les dérivés pétroliers. Pandey et Ewing [23] ont observé la chute importante de la valeur du seuil d'écoulement, d'un facteur de 4 à 8 en augmentant la température de 5°C.

L'obtention de ces deux domaines pourrait être expliquée, encore une fois, par une évolution structurale du bitume. Pour cela, une étude par calorimétrie a été effectuée qui sera présentée dans la partie 2.6, dans l'objectif de confirmer leur existence.

2.5. Loi de comportement rhéologique globale et modèle

Nous avons observé précédemment que le PETT ne peut pas être strictement appliqué dans le cas du bitume. En effet, ce principe serait vérifié si la thermodépendance du

seuil d'écoulement et celle de la viscosité étaient les mêmes. Cependant, d'un point de vue industriel, et afin de disposer d'une loi globale de viscosité sur plusieurs décades, il peut être utile d'appliquer le PETT à des températures supérieures à 50°C, dans la zone où le seuil est à peu près constant. Nous observons à la Figure II.18 que ce principe fonctionne très correctement dans la gamme de température 50-90°C. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par le diagramme de Black montré à la Figure II.13.

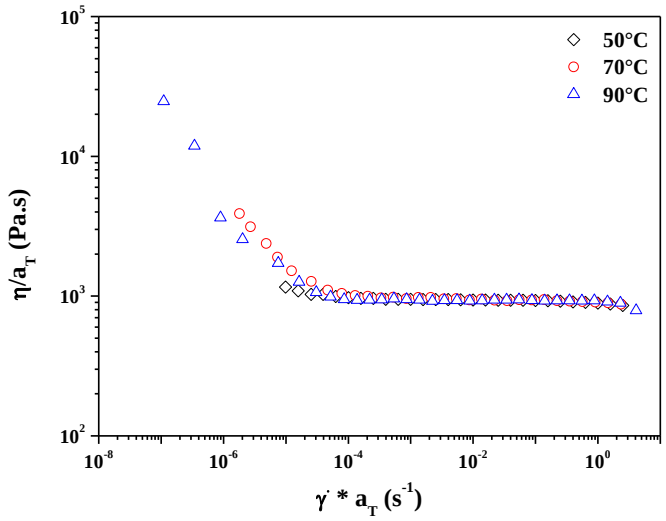


Figure II.18 – Superposition des viscosités réduites en fonction des taux de cisaillement réduits selon le PETT à $T_{réf}$ = 50°C.

Afin d'appliquer le PETT aux températures inférieures à 50°C où le seuil semble thermodépendant, il est nécessaire d'utiliser un facteur de glissement supplémentaire, dû à la thermodépendance du seuil d'écoulement. Ce facteur est donné par le rapport $c_T = \sigma(T)/\sigma(T_{ref})$.

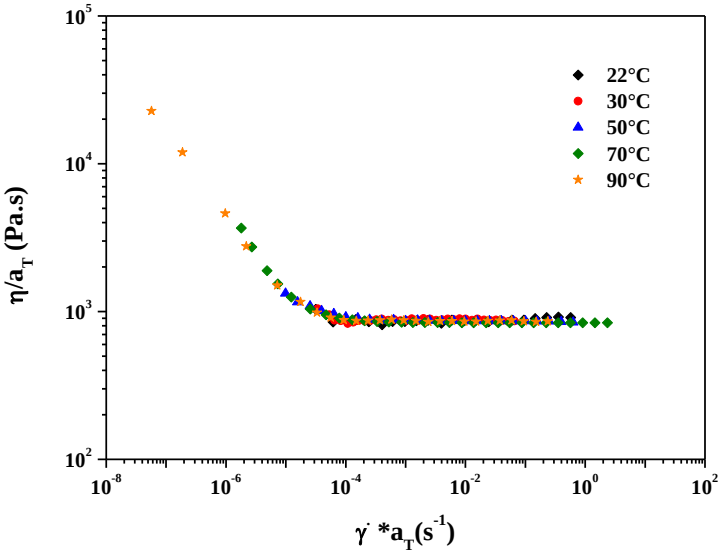


Figure II.19 – Superposition des courbes d'évolution de la viscosité réduite en fonction du taux de cisaillement réduit, corrigé par un facteur c_T, à $T_{réf}$ = 50°C.

La Figure II.19 présente le PETT en utilisant deux coefficients de glissement : un sur la

température et un sur le seuil d'écoulement. La superposition des courbes est plutôt bonne et l'on peut considérer en première approximation cette courbe comme une courbe maîtresse.
Compte tenu de la fracturation du bitume aux forts cisaillements, il n'est pas possible d'accéder au comportement en continu en dessus de 1 s^{-1}. Nous allons donc compléter la caractérisation en utilisant les essais en dynamique. Pour cela, il faut vérifier que l'on peut appliquer la règle de Cox-Merz [21]. C'est ce que l'on voit effectivement sur la Figure II.20.

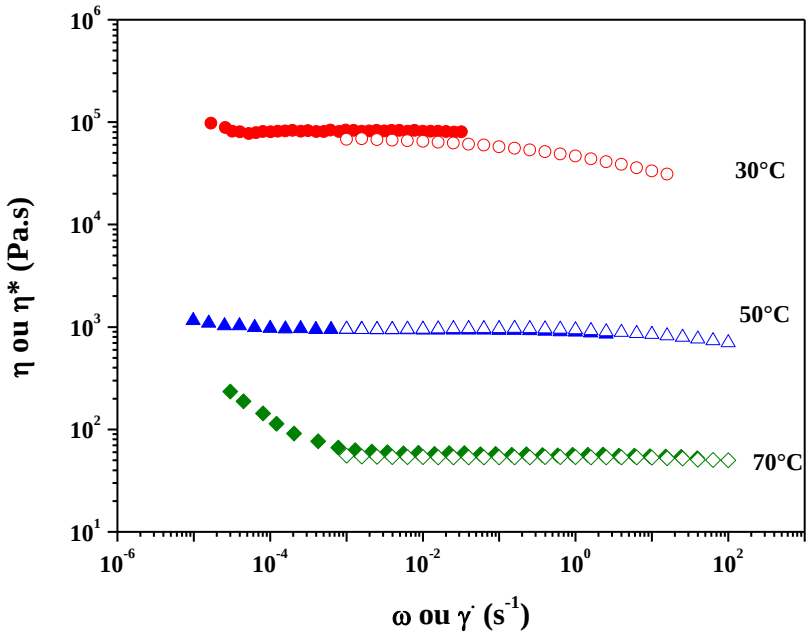


Figure II.20 - Superposition des viscosités en cisaillement continu (symbole plein) et dynamique (symbole vide) en fonction du taux de cisaillement ou de la fréquence angulaire, à trois températures.

Nous pouvons donc compléter les données de la Figure II.19 par une courbe en fréquence recalée à la température de référence choisie (50°C) en appliquant le PETT. Nous obtenons alors une courbe de viscosité pour le bitume sur 10 décades, de 10^{-7} à 10^{+3} s^{-1} (Figure II.21). Cette courbe peut être ajustée très précisément par une loi de Carreau-Yasuda à seuil [24]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_0 \times c_T}{\dot{\gamma}} + \eta_0 \times a_T [1 + (\lambda \times a_T \times \dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

où λ est un temps caractéristique, a le paramètre de Yasuda, a_T et c_T sont définis par les lois d'Arrhenius :

$$a_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right] \qquad \text{(Eq. 10)}$$

$$c_T = \exp\left[\frac{E'}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right] \quad avec\ T < T_{ref} = 50°C \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Les paramètres de cette loi sont donnés dans le Tableau 12 :

Tableau 12- Paramètres obtenus pour la loi de Carreau-Yasuda à seuil à $T_{réf}$ = 50°C.

η_0 (Pa.s)	σ_0(Pa)	λ(sec)	n	a	E(kJ/mol)	E'(kJ/mol)
870	0,002	0,3	0,85	0,5	145	124

Les valeurs de seuil et de viscosité limite sont proches de celles obtenues par le modèle de Bingham (respectivement 0,005 Pa et 935 Pa.s). Le temps de relaxation λ est quant à lui faible, ce qui reflète la faible élasticité du bitume pur.

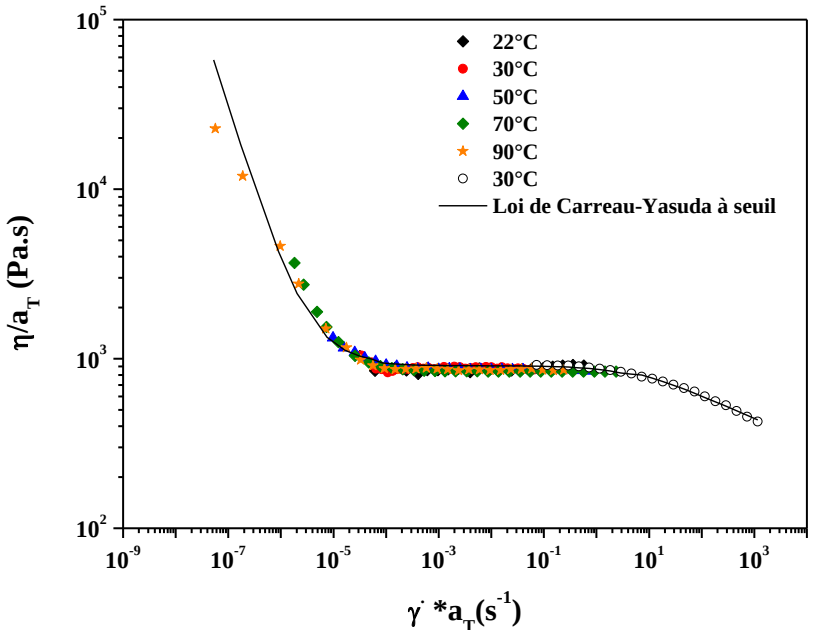


Figure II.21 – Courbe maîtresse de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à $T_{réf}$ = 50°C (symboles) et ajustement par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

2.6. Caractérisation de la microstructure du bitume par des analyses thermiques

Tout matériau amorphe (non cristallin ou semi-cristallin) possède une température de transition vitreuse T_g.

La température de transition vitreuse d'un matériau T_g est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative. Cette température est la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La température de la transition vitreuse d'un matériau peut être mesurée, par exemple, par DSC (Differential Scanning Calorimetry) [25].

Le bitume est un polymère naturel de faible masse moléculaire et, comme tous les polymères, il est viscoélastique. A faible température, il est rigide et fragile ; à la température ambiante, il est flexible et, à haute température, il s'écoule.

Par contre, les facteurs qui gouvernent la viscoélasticité du bitume ne sont pas bien définis dans la littérature. En effet, la structure moléculaire précise et l'unité répétitive du bitume (*HAP*) ne sont pas bien établies. La chimie du bitume est le plus souvent définie en termes de fractions obtenues par chromatographie, e.g. saturées, résines, aromatiques et asphaltènes

(SARA), ou en termes de contenu en maltènes et asphaltènes, les asphaltènes se dispersant dans une matrice maltène [26].

Dans une seule expérience, deux paramètres importants peuvent être évalués : la température de la transition vitreuse de la matrice, qui contient les aromatiques et saturés d'hydrocarbures qui ne cristallisent pas, et le pourcentage des fractions qui cristallisent en raison des n-alcanes (paraffine) [27].

D'après quelques études de la littérature, la transition vitreuse se produit à des températures entre -50 et -10 °C suivant la nature du pétrole brut. Claudy et al. [26] montrent que le pourcentage massique des fractions saturées et aromatiques sont à relier à la valeur de T_g.

La capsule contenant l'échantillon de bitume pur a été conditionnée à température ambiante pendant 24 heures, temps nécessaire pour que le bitume retrouve pleinement son équilibre [26].

Deux types d'expériences ont été réalisés : la 1ère série consiste, sur une DSC standard, à répéter le même test trois fois sur le même échantillon, avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement (5°C/min), afin d'évaluer la reproductibilité.

Le 2ème type consiste à répéter les mêmes tests avec la même procédure, mais avec une DSC modulée.

2.6.1. Détermination de T_g par DSC conventionnelle

La Figure II.22 montre l'évolution du flux de chaleur (ΔH) en fonction de la température obtenue par une DSC standard. Une température de transition vitreuse aux alentours de -20°C est identifiée, et différents pics endothermiques et exothermiques, entre -5 et 42°C, reliés aux éléments cristallisables ou à la fusion des fractions saturées, sont observés.

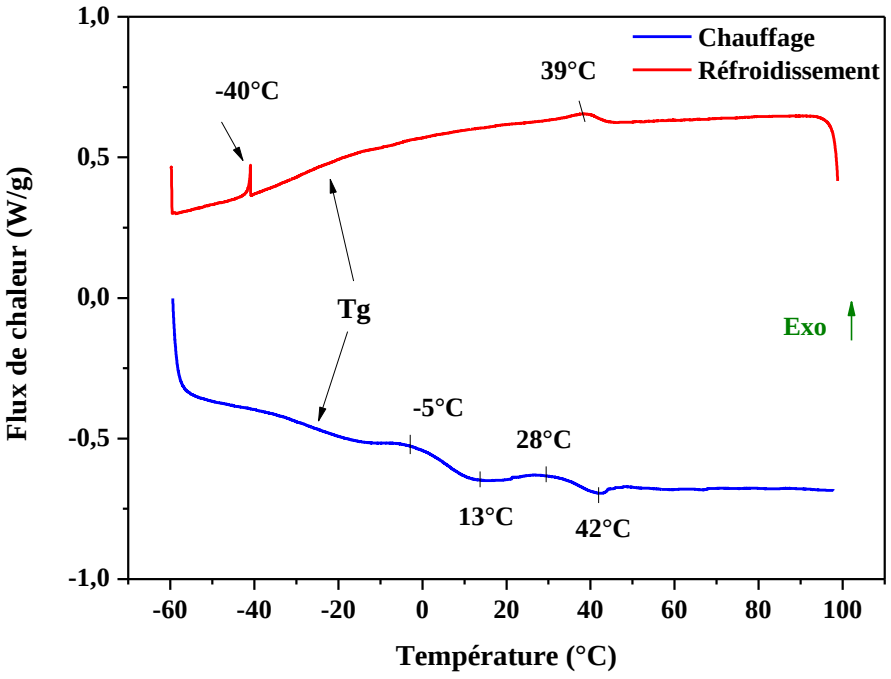


Figure II.22 – Evolution du flux de chaleur en fonction de la température par une DSC standard.

Etant donnée la complexité du bitume, ainsi que le chevauchement des pics, il est difficile de les séparer et de les traiter. Pour cela, l'utilisation d'une DSC modulée, permettant de séparer le signal de flux de chaleur total en 2 signaux réversible et non réversible, est nécessaire.

2.6.2. Détermination de T_g par DSC modulée

Le composant réversible (*Rev. ΔH*) est le contributeur majeur du flux de chaleur total, il est lié réversiblement à la capacité calorifique (C_p) et donne des informations sur la température de transition vitreuse (T_g). Le second (*non-Rev. ΔH*) est la plus faible contribution du ΔH_{total} et donne des informations supplémentaires sur le profil thermique (réactions endo et exothermiques) [28].

La Figure II.23 montre l'évolution du flux de chaleur réversible et non-réversible, dans la gamme de température -60, 100°C. D'après ce graphique (*Rev. ΔH*), nous pouvons clairement identifier une T_g aux alentours de -20°C, attribuée aux maltènes [25, 29]. Une seconde transition vitreuse est également mesurée autour de 53°C, mais avec une plus faible contribution. Elle est liée aux asphaltènes [25]. Cette température de transition élevée (53°C) peut expliquer l'évolution du seuil d'écoulement présentée sur la Figure II.17, où il est thermodépendant au dessous de 50°C et relativement indépendant au-delà. De plus, comme le suggère Lesueur [16], la non-applicabilité stricte du PETT peut être liée à l'existence de cette transition vitreuse. Enfin, elle permet aussi d'expliquer l'existence de deux régimes d'évolution de la viscosité newtonienne avec la température et donc deux énergies d'activation.

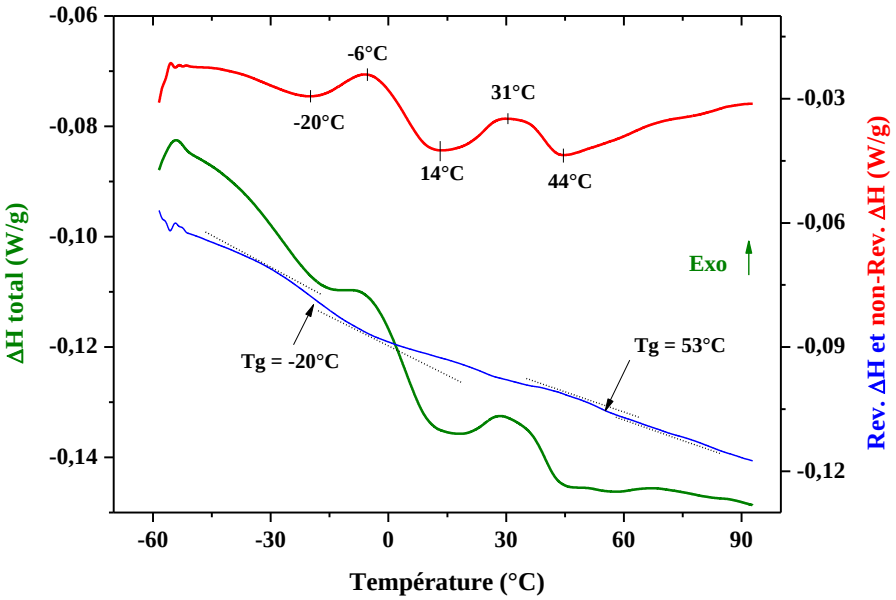


Figure II.23 – Evolution du flux de chaleur total, réversible et non-réversible, en fonction de la température par DSC modulée.

La Figure II.23 montre aussi certains pics endo- et exothermiques. Les pics exothermiques (-6 et 31°C) sont attribués à l'existence des éléments cristallisables présents dans le bitume. Ces valeurs sont cohérentes avec des études précédentes effectuées sur le même bitume [30]. Nous pouvons aussi observer trois endothermes, centrées à -20, 14 et 44°C. Les valeurs de T_g ainsi que les pics thermiques sont listés dans le Tableau 13.

Tableau 13- Transition vitreuse T_g, capacité calorifique *Cp* et contributions endo et exothermiques.

Etape	T_g (°C)	C_p (J/g/°C)	T_g (°C)	C_p (J/g/°C)	Pic endo (°C)	Pic exo (°C)
Chauffage	-20,8	0,217	52,9	0,042	-20 ; 14 ; 44	-6 ; 31
Refroidissement	-20	-0,571	-	-	-18 ; 38	-5 ; -36

Selon Benallal [19], la présence d'une contrainte seuil pourrait être due à l'existence des fractions cristallisables. Cependant, d'après les résultats cités précédemment, la présence de ce seuil ne peut pas être seulement liée à ces fractions, mais aussi aux agrégats d'asphaltènes. En effet, à $T < 50$°C, la thermodépendance du seuil d'écoulement observée est due aux interactions entre les particules d'asphaltènes ainsi qu'à la présence des fractions cristallisables. Quand la température augmente, les fractions cristallisées disparaissent au-delà de 50°C, et ce sont les agrégats d'asphaltènes qui participent alors au faible seuil d'écoulement.

Pour compléter cette étude thermo-rhéologique, une rampe en température a été effectuée afin de donner des informations sur la T_g via l'évolution des modules élastique et visqueux. Nous avons appliqué une rampe en température de 90 à -20°C avec une vitesse de 1°C/min, suivie par un chauffage jusqu'à 90°C avec la même vitesse après une étape de repos à -20°C de 5 min (Figure II.24). Le calcul de T_g est alors réalisé par la méthode des deux tangentes sur *G'*. Le logiciel (Rheoplus, Anton Paar), après extrapolation du plateau vitreux sur *G'*, donne une T_g de -20°C avec un module *G'* de l'ordre de 147 MPa, ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus en MDSC. De plus, autour de 55°C, la pente sur les deux modules est modifiée, ce qui confirme l'existence d'un second processus et ainsi la présence de la seconde T_g observée par MDSC.

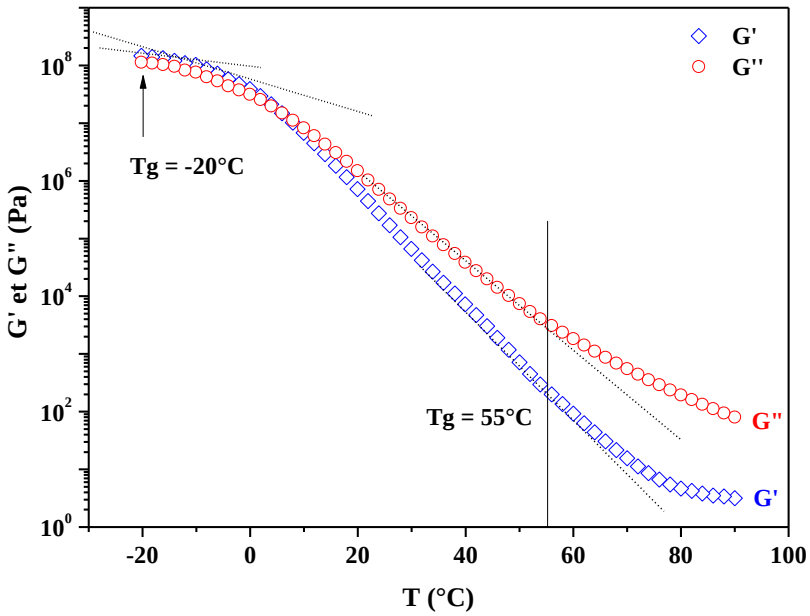


Figure II.24 – Détermination de la température de la transition vitreuse par un test de rampe en température. Evolution de *G'* et *G''* avec la température (phase de refroidissement), $\gamma = 10^{-3}$ et $\omega = 10$ rad/s.

Le calcul de l'énergie d'activation correspondant à ces deux régions (avant et après 50°C) donne 161 et 117 kJ/mol, respectivement, qui est cohérent avec les résultats rhéologiques obtenus précédemment (175 et 117 kJ/mol).

2.7. Importance d'une contrainte seuil dans le cas du bitume

Lorsque le bitume est soumis à l'auto-irradiation α, β et γ, celui-ci se radiolyse en générant principalement de l'hydrogène. Suivant l'activité radiologique incorporée, la production d'hydrogène est plus ou moins prononcée et doit être mise en regard des modes d'évacuation. Lorsque l'activité est importante, l'hydrogène s'accumule et forme des bulles qui, par croissance, entrainent un gonflement des enrobés de bitume [31].

A partir des différents tests rhéologiques cités ci-dessus, il a été montré que le bitume 70/100 présentait un comportement rhéofluidifiant avec un seuil d'écoulement. La connaissance de la contrainte seuil nous permet ainsi de définir une taille minimale de bulles pour qu'elles puissent être soumises à la migration sous l'effet de la poussée d'Archimède.

Comme il s'agit d'un seuil d'écoulement, on peut évaluer la force correspondante exercée par la bulle :

$$\sigma_0 = \frac{F}{S} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

où S est la surface sur laquelle s'exerce la force $\vec{F}$ (différence entre le poids de la bulle et la poussée d'Archimède = poussée d'Archimède car le poids de la bulle est nul) de norme F, avec $\vec{F} = \frac{4\pi.\Delta\rho.R^3.\vec{g}}{3}$ et $S = \pi R^2$ (surface projetée, normale à la force), avec R le rayon de la bulle, g l'accélération de la pesanteur et $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre la matrice bitume et la bulle.

Pour que la poussée d'Archimède soit supérieure au seuil d'écoulement et provoque le mouvement des bulles il faut donc que :

$$R \geq \frac{3\,\sigma_0}{4\Delta\rho.g} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

L'application numérique donne, pour une contrainte seuil de 0,293 Pa à 22°C et pour une différence de masse volumique de 999,4 kg/m^3 : R = 22 µm.

Par conséquent, une bulle d'hydrogène créée par radiolyse doit atteindre une taille minimale de 22 µm pour qu'elle puisse migrer dans du bitume pur non irradié à 22°C.

2.7.1. Calcul de la vitesse de migration des bulles

Lorsque la taille minimale de bulle est atteinte, celle-ci est soumise à la poussée d'Archimède et il est possible d'estimer sa vitesse d'ascension dans la matrice bitume connaissant la viscosité newtonienne. La loi de Hadamard-Rybczynski (Eq. 14), qui néglige l'effet de paroi, l'effet élastique de la matrice bitume et l'effet de la population de bulle [32], est utilisée pour calculer cette vitesse :

$$U = \frac{\Delta\rho.g.R^2}{3\eta} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Connaissant le rayon de la bulle calculé à partir de la valeur de la contrainte seuil (R = 22 µm), avec une viscosité newtonienne η = 4,4.10^5 Pa.s à 22°C, nous obtenons une vitesse de migration de 3,59.10^{-12} m/s.

A titre indicatif, les valeurs des vitesses pour différentes tailles de bulles sont regroupées dans le Tableau 14. Ce tableau présente la vitesse de migration de plusieurs bulles de différents diamètres, allant de 44 µm à 5 cm, selon la loi de Hadamard-Rybczynski.

Tableau 14- Calcul de la vitesse de migration à partir d'une taille de bulle bien déterminée.

Diamètre bulle (cm)	**Vitesse *U* (m/s)**
$4{,}40 \times 10^{-3}$	$3{,}59 \times 10^{-12}$
$1{,}70 \times 10^{-2}$	$5{,}37 \times 10^{-11}$
0,100	$1{,}86 \times 10^{-9}$
0,137	$3{,}48 \times 10^{-9}$
0,6	$6{,}68 \times 10^{-8}$
1	$1{,}86 \times 10^{-7}$
5	$4{,}64 \times 10^{-6}$

2.7.2. Mesures de la vitesse de migration des bulles

La mesure de la vitesse de migration des bulles dans le bitume a été effectuée expérimentalement. La méthode consiste à injecter des bulles dans le bitume et à suivre leur migration en fonction du temps par imagerie X. Une éprouvette en polypropylène (hauteur 15 cm et diamètre 5 cm) trouée en bas (diamètre 3 mm) a été remplie par du bitume pur. Le trou a été bouché par un septum afin d'éviter l'écoulement par cet orifice lorsqu'il est chauffé.

Ce bitume a été chauffé à 50°C afin de faciliter l'injection de bulles à l'aide d'une microseringue. Après l'injection, l'éprouvette est tout de suite refroidie (T = 4°C) pour limiter les mouvements des bulles.

Des analyses par imagerie X ont été réalisées afin de détecter les positions de bulles et leurs dimensions. Les mesures ont été effectuées à différents temps (t_0, t_0+1 semaine, t_0+1 mois), l'objectif étant de déterminer la distance parcourue par ces bulles et leur vitesse de migration.

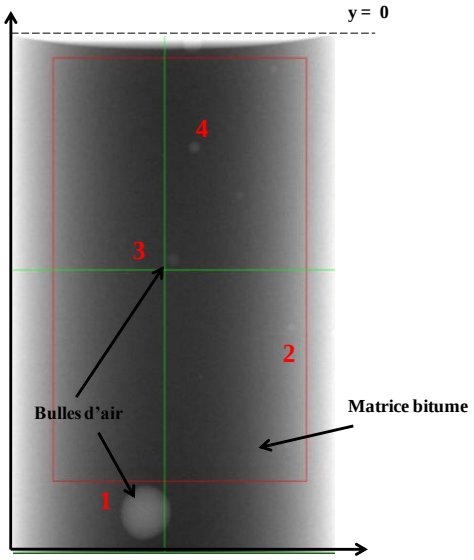


Figure II.25 – Visualisation des bulles d'air dans le bitume pur par imagerie X.

Quatre bulles de différentes tailles ont été injectées et identifiées (Figure II.25). Les valeurs de vitesses obtenues sont données dans le Tableau 15.

Tableau 15- Comparaison entre les vitesses de migration expérimentales et théoriques.

Bulle	Diamètre bulle (cm)	Δd (mm)	Vitesse U_{exp} (mm/j)	Vitesse U_{exp} (m/s)	Vitesse U_{theo} (m/s)	Viscosité calculée (Pa.s)
1	0,600	31,9	4,557	$5{,}27 \times 10^{-8}$	$6{,}68 \times 10^{-8}$	$4{,}11 \times 10^{+5}$
2	0,060	1,77	0,253	$2{,}93 \times 10^{-9}$	$6{,}68 \times 10^{-10}$	$9{,}75 \times 10^{+4}$
3	0,137	1,72	0,245	$2{,}83 \times 10^{-9}$	$3{,}45 \times 10^{-9}$	$5{,}07 \times 10^{+5}$
4	0,137	2,17	0,310	$3{,}59 \times 10^{-9}$	$3{,}45 \times 10^{-9}$	$4{,}00 \times 10^{+5}$

avec Δd la différence de distance parcourue par la bulle entre t_0 et t_i.

D'après ce tableau, nous remarquons une bonne corrélation entre les valeurs de vitesse obtenues expérimentalement et théoriquement, ce qui valide la valeur de la viscosité obtenue expérimentalement. Les valeurs de viscosité ont été recalculées à l'aide de l'équation de Hadamard-Rybczynski corrigée de l'effet de parois [30] :

$$U = \frac{\Delta\rho . g . d^2}{12\,\eta}(1-\lambda)^{2,35} \qquad \text{(Eq.15)}$$

avec λ le rapport du diamètre de la bulle par le diamètre de l'éprouvette. Le facteur 2,35 correspond à un facteur correctif qui varie d'un auteur à l'autre suivant le système étudié. Attané et Palade [30] ont également constaté que la valeur moyenne corrective d'effet de parois sur le même type de bitume est égale à $(1-\lambda)^{2,35}$.

Un deuxième essai a été réalisé afin de confirmer les valeurs obtenues. Une seule bulle d'air d'un diamètre de 0,931 mm a été injectée : la valeur de la viscosité obtenue est de l'ordre de 450000 Pa.s.

Par ailleurs, une forme sphérique des bulles est visualisée par imagerie X, ce qui confirme le caractère majoritairement newtonien du bitume.

Connaissant la vitesse de migration pour un diamètre de bulle, il est possible d'estimer le taux de cisaillement, qui est le rapport de la vitesse d'ascension et du diamètre de la bulle. A titre d'exemple, le Tableau 16 répertorie des valeurs de vitesse de bulles et de taux de cisaillement associés.

Tableau 16- Calcul de tailles, vitesses et du taux de cisaillement à partir de bulles expérimentales.

Diamètre bulle (cm)	Vitesse *U* (m/s)	Taux de cisaillement (s^{-1})
0,600	$5{,}27 \times 10^{-8}$	$8{,}78 \times 10^{-6}$
0,137	$2{,}83 \times 10^{-9}$	$2{,}07 \times 10^{-6}$
0,137	$3{,}59 \times 10^{-9}$	$2{,}62 \times 10^{-6}$

La Figure II.26 présente la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement en mode écoulement à 22°C. Le plateau newtonien apparaît au dessus de $\dot{\gamma} = 10^{-5}$ s^{-1}. Les bulles injectées se placent juste avant le plateau newtonien (dans la partie seuil) avec une viscosité un peu plus élevée que la viscosité newtonienne.

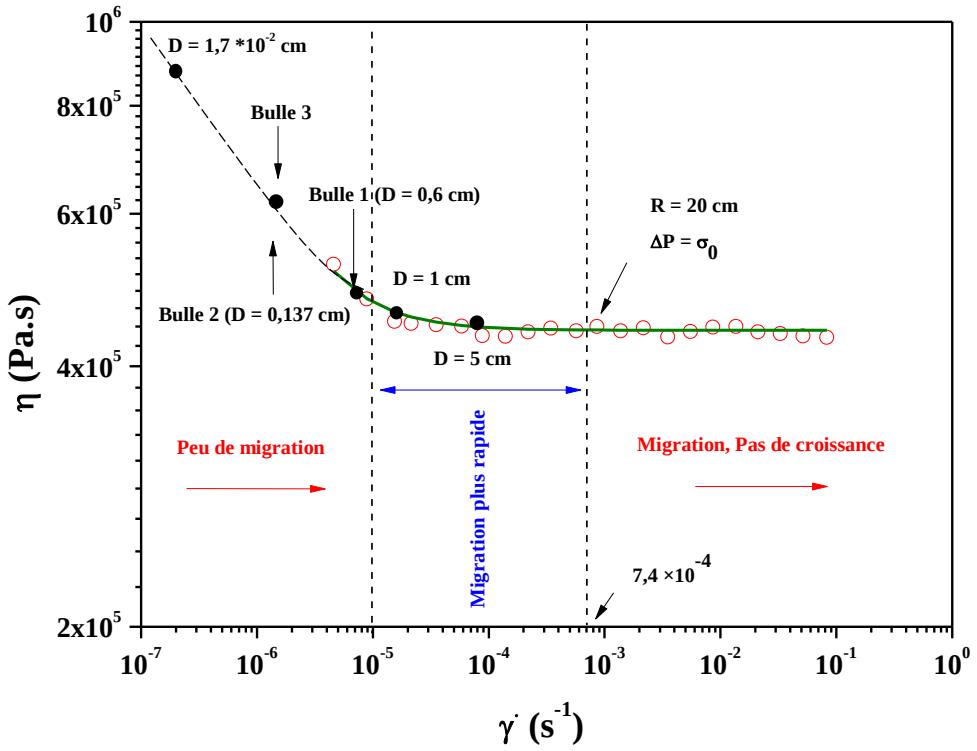


Figure II.26 – Evolution de la viscosité en fonction de taux de cisaillement à 22°C, zones de migration des bulles.

Si la taille des bulles décroît encore (< 0,1 cm), la viscosité sera très élevée ($\dot{\gamma} < 10^{-6}$ s^{-1}) et par conséquent la migration des bulles sera impossible.

De l'autre côté, plus la taille augmente, plus la viscosité se déplacera dans le plateau newtonien (par exemple pour D = 1 et 5 cm). Mais en augmentant le rayon, la surpression selon la loi de Laplace (Eq. 16) sera plus faible, pour arriver à un rayon limite où la surpression sera égale à la contrainte seuil σ_0 (état d'équilibre = bulle immobile). La valeur de ce rayon est de 20 cm.

$$\Delta P = \frac{2.\Gamma}{R} \qquad \text{(Eq. 16)}$$

avec Γ = 0,03 N/m la tension superficielle d'une bulle dans le bitume pur [31].
La Figure II.27 présente l'évolution de la vitesse de migration des bulles, calculées par l'équation 14, en fonction de leur diamètre. Les vitesses de migration correspondant aux bulles injectées expérimentalement sont aussi présentées sur ce graphe.

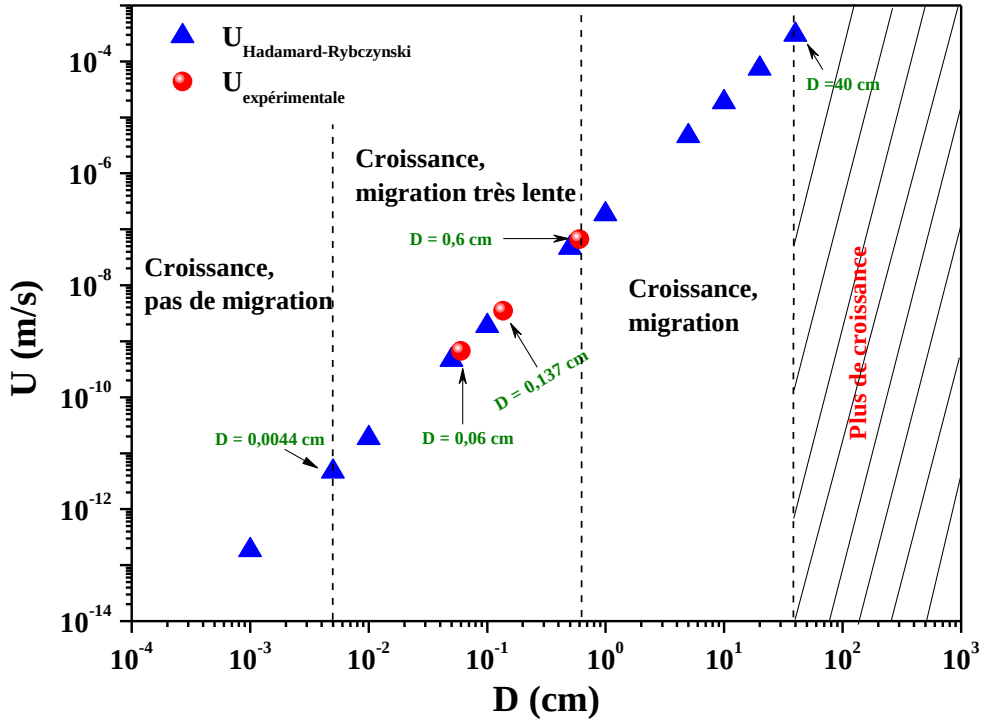


Figure II.27 – Vitesse de migration versus diamètre de bulles. Vitesse des bulles injectés (rouge), vitesse calculée par la loi de Hadamard-Rybczynski (bleue).

La comparaison entre les deux Figures II.26 et II.27 nous permet de distinguer quatre domaines sur la Figure II.27 :

- D < 4,4 × 10^{-3} cm : une croissance de bulles est possible, mais pas de migration car ce domaine correspond à des taux de cisaillement inférieurs à 8,2 × 10^{-8} s^{-1}.
- 4,4 × 10^{-3} < D < 0,6 cm : une croissance des bulles avec une migration très lente. Les limites de cette zone sont estimées entre 8,2 × 10^{-8} et 9 × 10^{-6} s^{-1}.
- 0,6 < D < 40 cm : Croissance et migration de bulles de plus en plus rapide, elle correspond à la zone entre 9 × 10^{-6} et 7,5 × 10^{-4} s^{-1}.
- Au-delà de 40 cm les bulles ne peuvent plus croître dû à la pression de Laplace.

Donc une migration des bulles est possible à 22°C lorsque le rayon de la bulle est compris entre 4,4 × 10^{-3} et 40 cm.

3. Bilan de ce chapitre

Dans ce chapitre, une corrélation entre les études rhéologiques et thermiques a été mise en place afin de caractériser le comportement du bitume.

Tout d'abord, il a été montré que l'utilisation d'un rhéomètre à contrainte imposée ne garantit pas des mesures rhéologiques dans le domaine de linéarité, surtout à basse pulsation, puisque la déformation évolue constamment au cours d'un test de balayage en fréquence. Le mode déformation imposée est donc la meilleure façon pour caractériser le bitume. En effet, un plateau pseudo-solide sur *G'* apparaît à faible fréquence, dû aux interactions entre les particules d'asphaltènes.

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) ne peut pas être strictement appliqué sur toute la gamme de température, en raison d'une évolution de la microstructure avec la température.

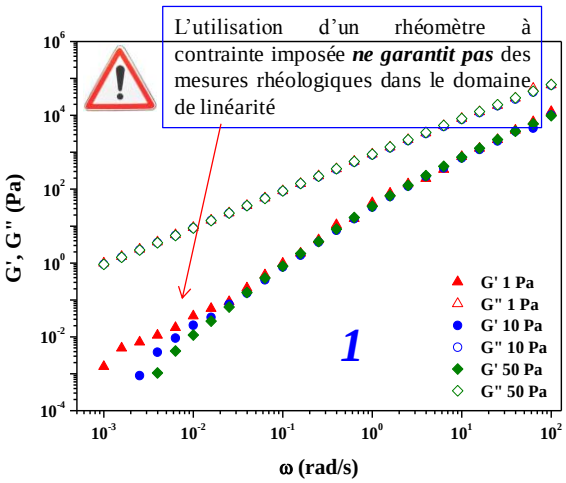
D'après différents tests rhéologiques, le bitume 70/100 possède un faible seuil d'écoulement. Ce seuil est dépendant de la température en dessous de 50°C et indépendant au-delà. Ce seuil est attribué à deux événements : interactions entre les agrégats d'asphaltènes et existence de fractions cristallisables.

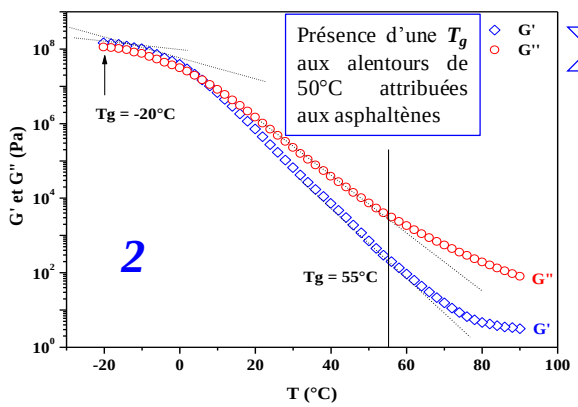
D'un point de vue industriel et afin de disposer d'une courbe maîtresse générale, le PETT a été appliqué en utilisant un facteur de glissement particulier pour le seuil. L'applicabilité de la loi de Cox-Merz conduit à l'obtention d'une courbe maîtresse de viscosité qui couvre 10 décades, correctement modélisée par une loi de type Carreau-Yasuda à seuil.

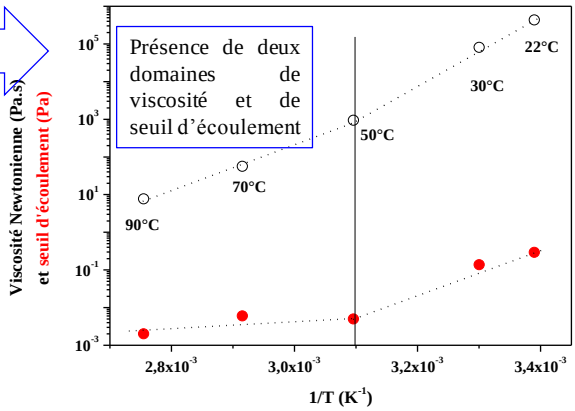
L'évolution microstructurale suggérée par les mesures rhéologiques a été vérifiée par des analyses calorimétriques à l'aide d'une DSC modulée. 2 T_g ont été observée : une autour de -20°C attribuée à la matrice maltène et une autre aux alentours de 50°C associée aux asphaltènes.

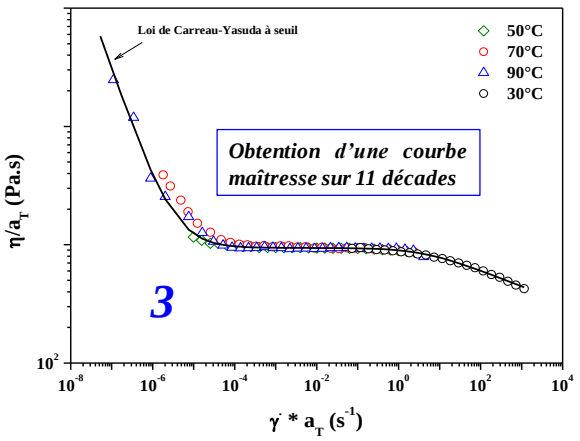
Grâce à l'imagerie X, les vitesses de migration de bulles ont été mesurées. Ces valeurs montrent une bonne cohérence avec la loi de Hadamard-Rybczynski, basée sur la viscosité mesurée.

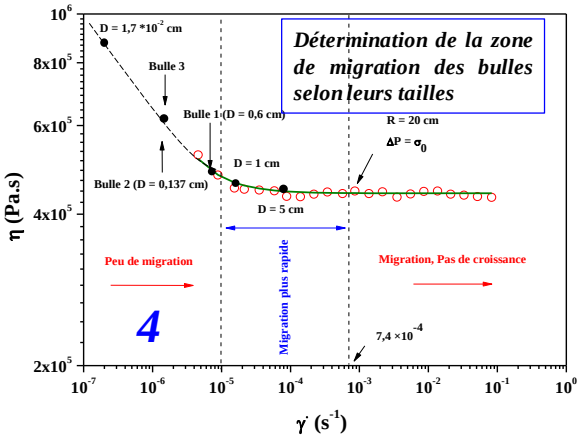
4. A retenir du chapitre 2











5. Bibliographie du chapitre 2

[1] I. Walczak, "Détermination des produits organiques d'altérations chimiques et radiochimiques du bitume. Applications aux enrobes bitumes", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (**2000**).

[2] T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack, "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by XRD", *Anal. Chem,* 33: 1587-1594 (**1961**).

[3] D. Espinat, E. Rosenberg, M. Scarsella, L. Barre, D. Fenistein, D. Broseta, "Colloidal structural evolution from stable to floculated state of asphaltene solutions and heavy crudes", in *Structure and Dynamics of Asphaltenes*, O. C. Mullins and E. Y. Sheu., New York: Plenum Press, 145-202 (**1998**).

[4] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model", *Energy & Fuels,* 24: 2179-2207 (**2010**).

[5] A. Sharma, H. Groenzin, A. Tomita, O. C. Mullins, "Probing Order in Asphaltenes and Aromatic Ring System by HRTEM", *Energy & Fuels,* 16: 490-496 (**2002**).

[6] C. Cailleteau, "Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (**2008**).

[7] R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, "Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering", *Energy & Fuels,* 18: 1118-1125 (**2004**).

[8] J. S. Pedersen, "Analysis of Small-angle Scattering Data from Polymeric and Colloidal Systems: Modelling and Least-squares Fitting", *Adv. Colloid Interface. Sci,* 70: 171-201 (**1997**).

[9] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Colloid. Interface. Sci,* 145: 42-82 (**2009**).

[10] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3ème ed., New York, John Wiley & Sons (**1980**).

[11] R. Jongepier, B. Kuilman, "The dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature", *Rheol. Acta,* 9: 102-111 (**1970a**).

[12] R. Jongepier, B. Kuilman, "A widely applicable two-parameter viscosity-temperature equation for bitumens ", *Rheol. Acta,* 9: 460-466 (**1970b**).

[13] V. Meyer, J. Pilliez, J. Habas, F. Montel, P. Creux, "Rheological Evidence of the Diffusionnal Aggregation of Asphaltenes in Extra-Heavy Crude Oils", *Energy & Fuels,* 22: 3154–3159 (**2008**).

[14] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, "Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite", *J. Rheol,* 49: 425-440 (**2005**).

[15] X. A. Vargas, N. Afanasjeva, M. Alvarez, P. H. Marchal, L. Choplin, "Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in rheo-reactor", *Fuel,* 87: 3018-3023 (**2008**).

[16] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Inter. Sci. Colloid,* 145: 42-82 (**2009**).

[17] A. A. Yousefi, "The Thermo-Rheological Behavior of Bitumen", *Prog.Color. Colorants Coat,* 1: 45-55 (**2008**).

[18] L.-I. Palade, P. Attané, S. Camaro, "Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic", *Rheol. Acta,* 39: 180-190 (**2000**).

[19] A. Benallal, "Hydrodynamique de l'accumulation des dépôts de paraffines dans les conduites pétrolières", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (**2008**).

[20] M. M. Benziane, A. Liazid, H. Zahloul, D. E. Moudjeber, "Modélisation de l'écoulement des fluides complexes : cas du pétrole brut", International Congress for Applied Mechanics, Marrakech - Maroc, (**2010**).

[21] M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes, "Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen ", *Rheol. Acta*, 50: 169-178 (**2011**).

[22] M. Kané, M. Djabourova, J. L. Volleb, "Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions", *Fuel*, 83: 1591-1605 (**2004**).

[23] P. Pandey, G. D. Ewing, "Rheological Characterization of Petrolatum Using a Controlled Stress Rheometer ", *Drug. Dev. Ind. Pharm*, 34: 157-163 (**2008**).

[24] F. Berzin, B. Vergnes, L. Delamare, "Rheological behavior of controlled-rheology polypropylenes obtained by peroxide degradation during extrusion: Comparison between homopolymer and copolymer", *J. Appl. Poly. Sci*, 80: 1243-1252 (**2001**).

[25] J.-F. Masson, G. M. Polomark, "Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry", *Thermochim. Acta*, 374: 105-114 (**2001**).

[26] P. Claudy, J. M. Letoffe, G. N. King, J. P. Planche, B. Brule, "Charactérisation of paving asphalts by differential scanning calorimetry", *Petrol. Sci. Tech*, 9: 71-92 (**1991**).

[27] M. Benbouzid, S. Hafsi, "Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens", *Fuel*, 87: 1585-1590 (**2008**).

[28] L. Thomas, J. Cattiaux, M. Chahinian, "Principe et avantages de la DSC Modulée^{TM} : Application à la mesure de la cristallinité initiale des polymères", *Spectra. Analyse*, 195: 31-33 (**1997**).

[29] P. M. Claudy, J. M. Létoffé, D. Martin, J. P. Planche, "Thermal behavior of asphalt cements", *Thermochim. Acta*, 324: 203-213 (**1998**).

[30] P. Attané, L. Palade, "Rhéologie d'enrobés bitumineux," CEA - Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, Rapport confidentiel, N°= 2011 210 6B039770 (**1997**).

[31] T. Gilardi, A. Leclerc, D. Moulinier, F. Cuer, C. Toncelli, R. Riva, "Gonflement radiolytique des enrobés bitumineux, Etude de la migration ascensionnelle des bulles," CEA Marcoule, Note Technique, N°= 99/794 (**1999**).

[32] M. Mouazen, "Influence d'une fraction volumique de bulles ou de billes dans un matériau viscoélastique : application et extension aux enrobés de bitumes," CEA Marcoule, Note Technique, N°= 2009/04 (**2009**).

CHAPITRE 3

Chapitre 3 – Influence des conditions opératoires d'extrusion sur le bitume et les enrobés bitume

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'influence des conditions opératoires d'extrusion (vitesse de vis *N* et débit d'écoulement *Q*) sur les propriétés rhéologiques du bitume et des enrobés bitume. En effet, la dispersion de sels est sensible à l'histoire thermomécanique que le matériau a subie. Il s'agit donc d'estimer le comportement rhéologique et l'état de dispersion des sels suivant les conditions d'extrusion. Cet état de dispersion a un impact important sur la radiolyse, en particulier pour les émetteurs α et β.

L'objectif de ce chapitre est de faire le lien entre les enrobés modèles, synthétisés dans différentes conditions (*N* et *Q*) et l'enrobé utilisé à l'échelle industrielle. En effet, l'enrobé industriel a été préparé à N = 270 tr/min et Q = 75 kg/h (N/Q = 0,2 tr/g).

Ce chapitre est organisé en trois sections. Puisque l'enrobage de déchets radioactifs dans le bitume s'effectue par extrusion en présence d'oxygène, il est intéressant de savoir, en premier temps, si l'histoire thermomécanique pendant l'extrusion (*N* et *Q*) a des influences sur le comportement rhéologique et chimique du bitume. Cette étude sera ensuite analysée par des séparations analytiques et des analyses par spectroscopie infrarouge afin de comprendre l'évolution de ces propriétés rhéologiques.

Dans l'objectif de faciliter la compréhension de l'effet des paramètres d'extrusion sur l'enrobé bitume industriel, des échantillons modèles de types monosel et bisel, qui possèdent des granulométries bien définies, ont été réalisés par extrusion. C'est la raison pour laquelle la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude rhéologique détaillée de ces enrobés préparés dans différentes conditions d'extrusion. Des analyses par microscopie à balayage environnementale sont ensuite réalisées pour une compréhension plus profonde des résultats obtenus rhéologiquement. Une comparaison et discussion générale entre les enrobés fabriqués seront présentées.

Pour finir cette partie, l'impact de *N* et *Q* sur le seuil d'écoulement et la viscosité newtonienne est présenté. L'évolution de la contrainte seuil sera estimée en fonction du rapport N/Q.

Enfin, afin de s'approcher de l'enrobé industriel, les étapes effectuées dans la deuxième partie de ce chapitre seront répétées dans la troisième partie, sur un enrobé de type STE3, préparé à l'échelle de laboratoire avec différentes conditions opératoires, suivi par une étude rhéologique. A la fin de ce chapitre, une étude de l'influence de *N* et *Q* sur la vitesse de migration de bulles dans les quatre enrobés sera présentée.

Table des matières – chapitre 3

1. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés du bitume pur 86
1.1. Caractérisations rhéologiques 86
1.1.1. Effet du débit d'écoulement *Q* 86
1.1.2. Effet de la vitesse de vis *N* 89
1.2. Séparation asphaltènes/maltènes 90
1.3. Interprétation 91
1.3.1. Effet du débit d'écoulement *Q* 91
1.3.2. Effet de la vitesse de vis N 93
1.4. Discussion générale 94
1.4.1. Evolution de la viscosité du bitume et modèles rhéologiques 95
1.4.2. Evolution de la viscosité du bitume en fonction de la teneur en asphaltènes 97
2. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés des enrobés bitumes 101
2.1. Enrobé monosel type $BaSO_4$ 101
2.1.1. Effet de la vitesse de vis *N* 101
2.1.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 103
2.1.3. Discussion 104
2.2. Enrobé monosel type $NaNO_3$ 107
2.2.1. Effet de la vitesse de vis *N* 107
2.2.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 109
2.2.3. Discussion 110
2.3. Enrobé bisel 111
2.3.1. Effet de la vitesse de vis *N* 111
2.3.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 113
2.4. Comparaison et discussion générale entre les 3 enrobés bitumes 115
3. Enrobé industriel de type STE3 118
3.1. Effet de la vitesse de vis *N* 120
3.2. Effet du débit d'écoulement *Q* 123
3.3. Comparaison et discussion générale 125
4. Mesure de la vitesse de migration des bulles 127
5. Bilan de ce chapitre 130

6. A retenir du chapitre 3 132
7. Bibliographie du chapitre 3 133

1. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés du bitume pur

D'après la littérature, le bitume, comme tous les matériaux organiques, est très sensible à la présence d'oxygène. Cette sensibilité se traduit par un phénomène de vieillissement. De nombreuses études ont pour objectif d'évaluer l'effet de la présence d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques du bitume. Pour ceci, différents tests ont été développés, tels que le TFOT (Thin Film Oven Test), le RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) [1-3], le PAV (Pressure Ageing Vessel) [4].

Il a été montré que le vieillissement est responsable d'une augmentation dans la teneur en hétéroatomes, principalement l'oxygène, ce qui conduit à une augmentation de la viscosité du bitume [5]. Par conséquent, la teneur en hétéroatomes (Soufre S, Oxygène O et azote N) et en molécules polaires dans le bitume a un rôle important, puisqu'une teneur élevée conduit à une augmentation du degré d'association des molécules par des liaisons intra ou intermoléculaires [5].

Comme il a été déjà signalé dans le 2ème chapitre, les hétéroatomes sont localisés principalement dans les molécules d'asphaltènes et, par conséquent, leur augmentation conduit à une association plus favorable de ces molécules.

Moschopedis et Speight [6], en exposant le bitume à l'oxygène, ont montré que l'oxygène agit en tant que catalyseur dans la production d'asphaltènes. Ces productions sont dues à l'insertion de l'oxygène dans les chaînes carbones (principalement insaturées C=C ou C≡C), conduisant à la formation de groupes fonctionnels oxygénés. D'autre part, une aromatisation (augmentation du rapport carbone/hydrogène et formation de doubles liaisons C=C) et des processus de réticulation produits par des liaisons intra et intermoléculaires ont également lieu.

Puisque l'enrobage de déchets radioactifs dans le bitume s'effectue par extrusion en présence d'oxygène, il est intéressant de savoir si l'histoire thermomécanique dans l'extrudeuse a des influences sur son comportement rhéologique et chimique.

Pour cela, cinq échantillons de bitume ont été préparés sur une extrudeuse bivis co-rotative avec différentes conditions (3 vitesses de vis (*N*) et 3 débits d'écoulement (*Q*)). Les conditions d'extrusion sont listées dans le Tableau 17.

Tableau 17- Conditions d'extrusion pour les cinq échantillons extrudés et leurs temps de séjour.

Echantillon	Vitesse de vis *N* (tr/min)	Débit d'écoulement *Q* (g/h)	Temps de séjour (sec)
A	70	1150	162
B	70	840	202
C	70	395	368
D	150	360	370
E	300	372	347

1.1. Caractérisations rhéologiques

1.1.1. Effet du débit d'écoulement *Q*

La Figure III.1-a présente l'évolution du module élastique *G'* en fonction de la déformation à

100 rad/s et 50°C pour les trois composés A, B et C.

Il est clairement observé que le module élastique (*G'*) décroît avec l'augmentation du débit (*Q*). En même temps, la déformation critique (γ_c) augmente légèrement, de 0,16 à 0,25. Nous observons des résultats similaires pour l'évolution du module visqueux (*G''*) et de la viscosité complexe (η^*) (Figure III.1-b).

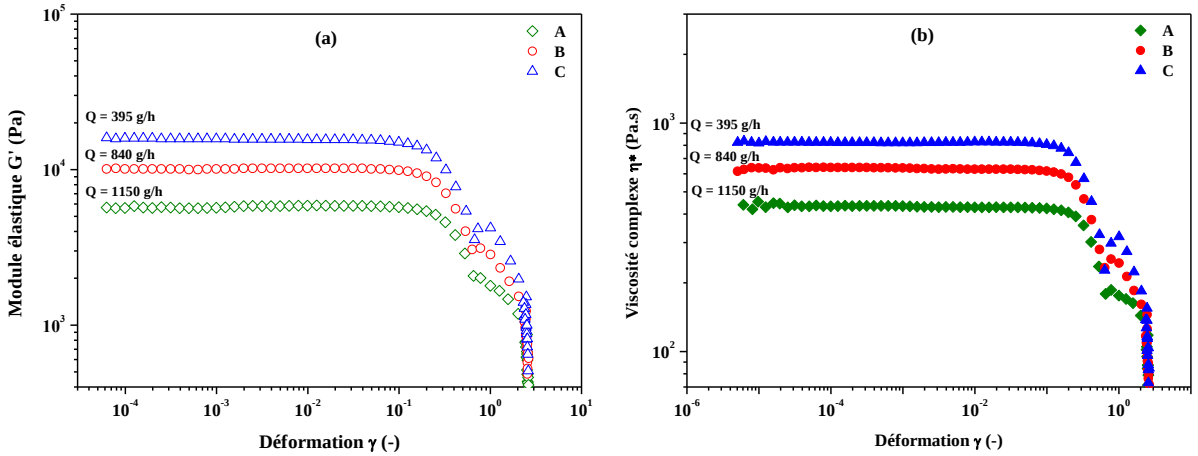


Figure III.1 – (a) Module élastique *G'* et (b) viscosité complexe η^* en fonction de la déformation pour les échantillons préparés à une vitesse de vis constante (70 tr/min) et pour différents débits d'écoulement (ω = 100 rad/s, T = 50°C).

La Figure III.2 présente l'évolution de la viscosité réelle, obtenue d'après les tests en écoulement, pour les trois composés A, B et C. Le comportement global est newtonien, avec un seuil d'écoulement qui apparaît à faible taux de cisaillement (inférieur à 10^{-4} s^{-1}). Au-delà de 10 s^{-1}, la chute des viscosités est due à la fracturation du bitume. Nous observons une décroissance de la viscosité newtonienne lorsque le débit *Q* augmente. Les valeurs sont de 540, 640 et 950 Pa.s pour les composés A, B et C, respectivement.

Une très bonne superposition entre les valeurs obtenues en dynamique (Figure III.1-b) et en continu (Figure III.2) est obtenue (la règle de Cox-Merz est applicable).

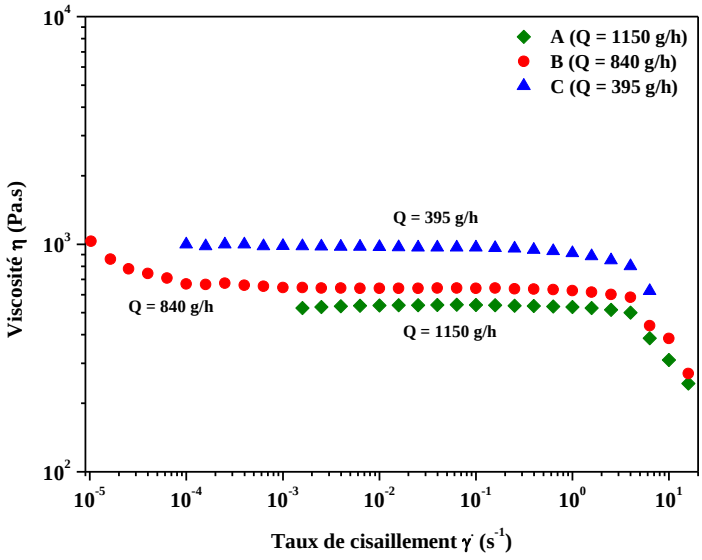


Figure III.2 – Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons préparés à une vitesse de vis constante (70 tr/min) et différents débit d'écoulement (100 rad/s, 50°C).

Pour une compréhension plus approfondie de la microstructure, des tests en balayage en fréquence ont été réalisés. La Figure III.3-a présente l'évolution du module élastique (*G'*) en fonction de la fréquence angulaire (ω) à une déformation incluse dans le domaine de linéarité ($\gamma = 10^{-3}$) et à T = 50°C. À haute fréquence, nous observons une augmentation de la valeur du module élastique avec la décroissance de *Q*, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus précédemment lors du balayage en déformation (Figure III.1-a). A faible fréquence, un plateau apparaît, ce qui est une caractéristique d'un comportement solide-élastique. Cet effet est plus prononcé à faible *Q* avec un plus large plateau. Par ailleurs, le module visqueux (*G''*) varie en fonction de ω avec une pente de 1 à faibles fréquences (Figure III.3b). Ces résultats indiquent globalement une augmentation des interactions entre les particules d'asphaltènes. Dans la littérature [7], et comme nous avons vu précédemment (chapitre 2), ce phénomène est plutôt attribué à un second processus de relaxation, lié aux interactions entre les particules d'asphaltènes (formation des agrégats).

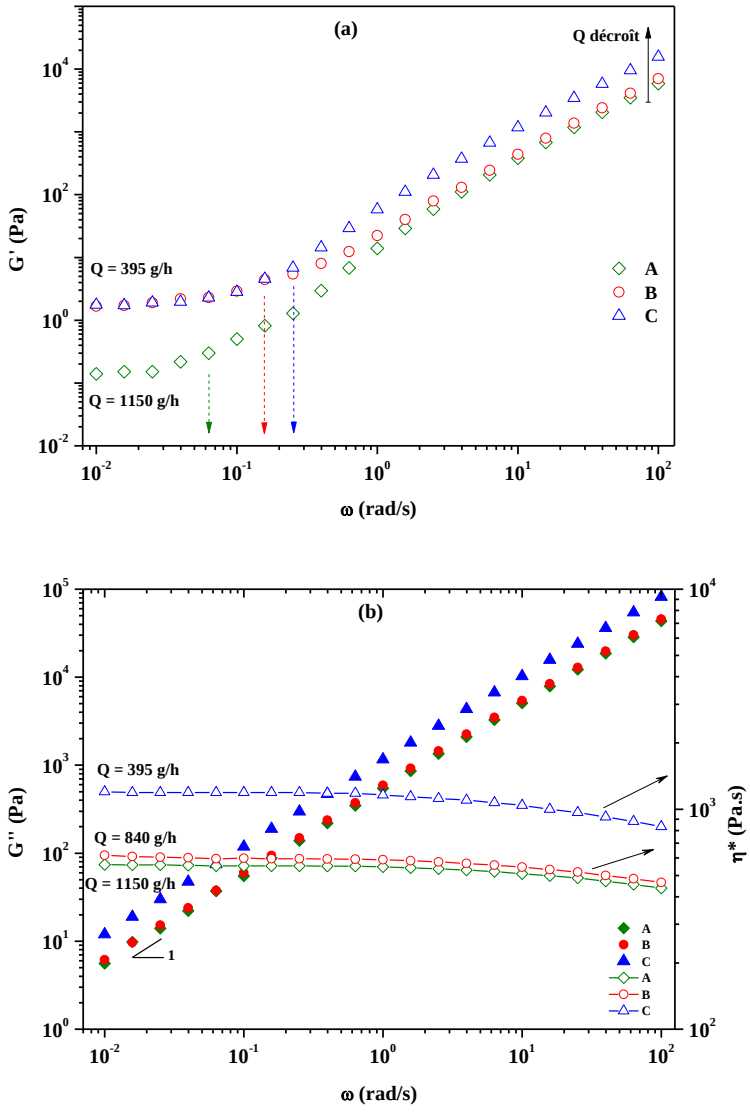


Figure III.3 – (a) Module élastique en fonction de la pulsation, (b) module visqueux et viscosité complexe en fonction de la pulsation, pour les échantillons préparés à 70 tr/min et 50°C.

1.1.2. Effet de la vitesse de vis *N*

Les mêmes essais rhéologiques ont également été réalisés pour étudier les effets de la vitesse de vis *N* sur les propriétés du bitume. La Figure III.4 présente l'évolution du module élastique *G'*, *G''* et η^* en fonction de la déformation à 50°C pour les composés C, D et E (Tableau 17). Tout d'abord, nous observons un changement de *G'* plus prononcé avec *N* que dans le cas de *Q*. L'augmentation de *N* de 70 à 150 tr/min conduit à une décroissance du module élastique *G'* (de $1{,}66\times10^4$ à $2{,}6\times10^3$) et à une augmentation de la déformation critique γ_c (de 0,16 à 0,25). Par contre, cette situation s'inverse pour l'échantillon E extrudé à 300 tr/min (*G'* = 5,2 $\times10^3$ Pa, γ_c = 0,20) (Figure III.4-a). Le même comportement est observé pour le module visqueux (*G''*) et la viscosité complexe (η^*) (Figure III.4-b, c).

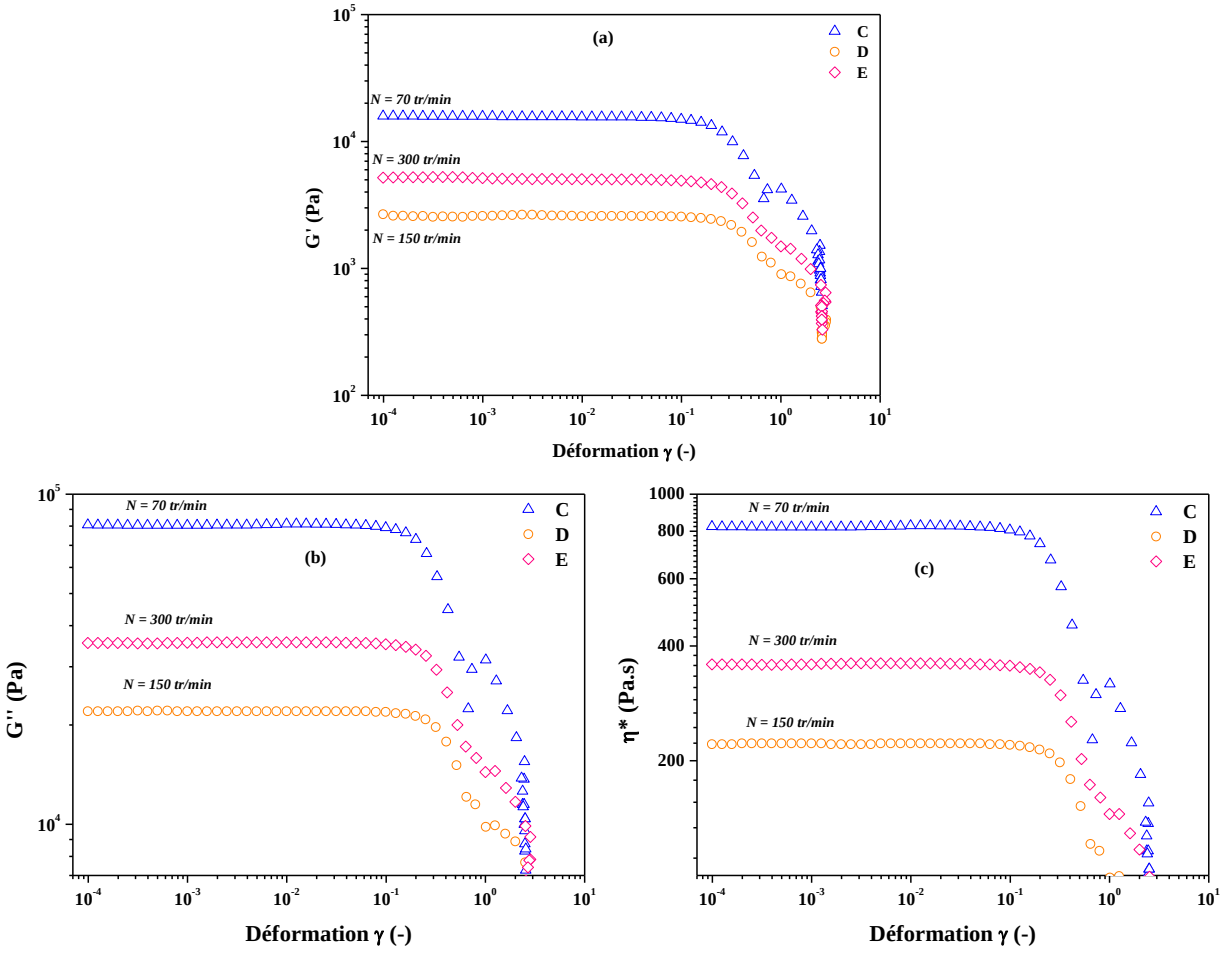


Figure III.4 – (a) Module élastique (*G'*) (b) module visqueux (*G''*) (c) viscosité complexe (η^*) en fonction de la déformation (γ) pour les échantillons préparés à un débit d'écoulement constant et différentes vitesses de vis (100 rad/s, 50°C).

Nous présentons à la Figure III.5 les tests de balayage en fréquence obtenus pour les échantillons C, D et E. Sur toute la gamme de fréquence angulaire, le même classement que les tests du balayage en déformation (Figure III.4) est obtenu. Enfin, l'apparition d'un plateau à basse fréquence sur *G'* est observé dans tous les cas.

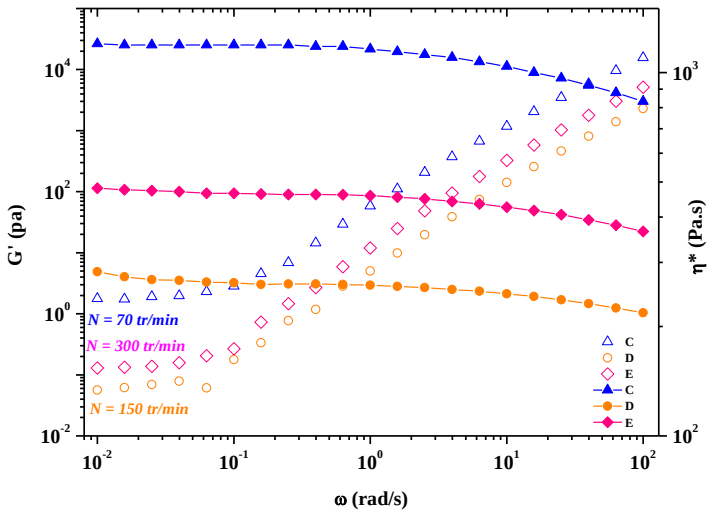


Figure III.5 – Module visqueux et viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les échantillons préparés à différentes vitesse de vis et à 50°C.

Il est important de signaler que tous les tests rhéologiques, que ce soit en *Q* ou en *N*, ont aussi été réalisés à 22 et 70°C. Nous observons les mêmes ordres de classement pour *G'*, *G''* et η^* qu'à 50°C, sauf , bien évidement que le plateau de *G'* paraît plus tôt à 70°C (accélération des phénomènes de relaxation) alors qu'à basse température le plateau est absent (phénomène plus lent, en raison de la diminution de l'agitation thermique des asphaltènes dans le bitume à 22°C, ce qui entraîne des phénomènes de relaxation des asphaltènes plus lents) (Figure III.6).

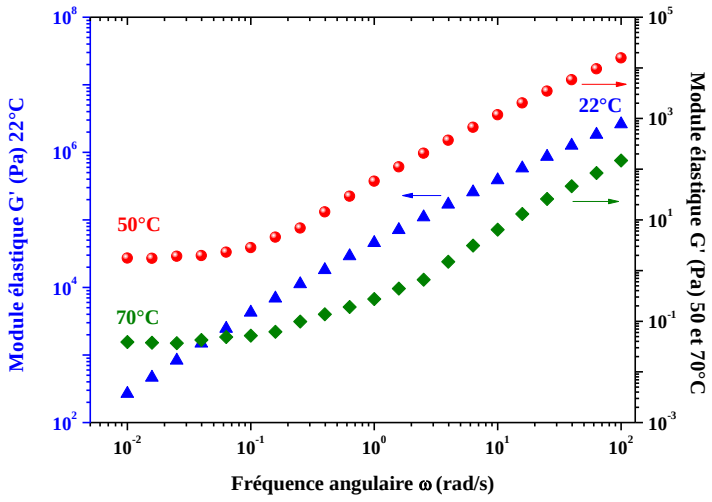


Figure III.6 – Module élastique en fonction de la pulsation à 22, 50 et 70°C.

Dans l'objectif d'expliquer et de comprendre les variations rhéologiques obtenues, des analyses chimiques ont été effectués, d'une part des mesures de la teneur en asphaltènes pour les 5 composés via une séparation asphaltènes/maltène, et d'autre part des analyses infrarouge en regardant les changements de l'aire des bandes d'absorption.

1.2. Séparation asphaltènes/maltènes

La teneur en asphaltènes pour les cinq échantillons extrudés a été évaluée par la méthode ASTM [8] qui consiste à séparer les asphaltènes des maltènes par précipitation dans le

n-pentane. La fraction volumique a été calculée selon :

$$\varphi_{vol.Asph} = \frac{\rho_{bitume}}{\rho_{asphaltènes}} \times \varphi_{mass.Asph} \qquad \text{(Eq.1)}$$

où ρ_{bitume} = 1,02 g/cm^3 est la masse volumique du bitume à 20°C, $\rho_{asphaltènes}$ = 1,165 g/cm^3 est celle des asphaltènes et φ_{mass} est le pourcentage massique des asphaltènes.
Tous les résultats sont donnés dans le Tableau 18.

Tableau 18- Fraction massique et volumique d'asphaltènes et viscosité newtonienne à 50°C pour chaque échantillon.

Echantillon	*N* (tr/min)	*Q* (g/h)	*τ* (s)	φ_{mass} (%)	φ_{vol} (%)	Viscosité (Pa.s)
A	70	1150	162	17,6	15,5	540
B	70	840	202	18,75	16,5	640
C	70	395	368	24	21,1	980
D	150	360	370	19,5	17,1	295
E	300	372	347	21,9	19,2	430
F	-	-	-	0	0	14

Ces valeurs présentent des barres d'erreurs de l'ordre de ± 5%. La viscosité newtonienne du bitume sans asphaltènes (maltènes) a également été mesurée et a pour valeur 14 Pa.s.

1.3. Interprétation

1.3.1. Effet du débit d'écoulement *Q*

D'après le Tableau 18, il est observé qu'à une vitesse de vis constante (70 tr/min), la décroissance de *Q* de 1150 à 395 g/h conduit à une augmentation de la fraction volumique d'asphaltènes de 15,5 à 21,1%, accompagnée par une viscosité deux fois plus importante (Figure III.7). Les modules visqueux et élastiques sont aussi plus élevés à faible fréquence (Figure III.3-a) : les interactions entre les agrégats d'asphaltènes sont favorisées quand la fraction volumique d'asphaltènes augmente, ce qui explique ces valeurs élevées de *G'* et *G''* avec *Q* faible.

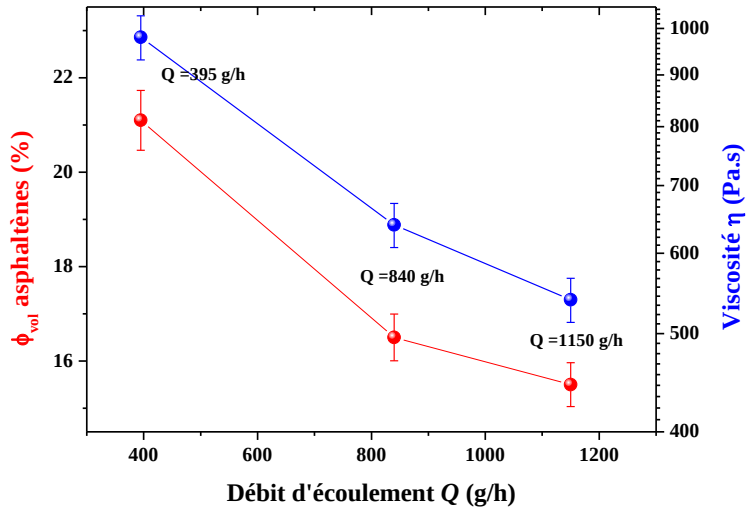


Figure III.7 – Fraction volumique d'asphaltènes et viscosité newtonienne pour les trois échantillons A, B et C préparés avec différents débits *Q* à 50°C.

Afin d'interpréter ces résultats d'un point de vue microstructural, une série de mesures

infrarouge a été effectuée. La Figure III.8 présente les changements entre les spectres infrarouges pour les trois bitumes A, B et C. La décroissance de *Q* conduit à une augmentation de la bande carbonyle (C=O) localisée à 1700 cm^{-1}. D'autres bandes d'absorption, telles que les bandes d'élongation (C-O) localisées entre 910-1300 cm^{-1} et les sulfoxydes S=O (1030 cm^{-1}), augmentent également lorsque *Q* décroît. Les valeurs des aires de ces bandes sont listées dans le Tableau 19.

Tableau 19- Valeurs des aires de quelques pics pour les échantillons A, B et C.

Echantillon	*A*(C=O)/*A* 1700 cm^{-1}	*A*(C=C)/*A* 1600 cm^{-1}	*A*(S=O)/*A* 1030 cm^{-1}	*A*(C-H)/*A* (900-730 cm^{-1})	$A_{720}/A_{(1460+1376)}$
A	0	0,032	0,012	0,060	0,081
B	0,0109	0,074	0,016	0,057	0,068
C	0,0160	0,078	0,022	0,050	0,050

La Figure III.8 présente également la croissance de la bande C=C aromatiques à 1600 cm^{-1} et la diminution de l'aire des trois bandes localisées entre 900 et 730 cm^{-1}, attribuées aux C-H aromatiques, avec la décroissance de *Q*. Ceci indique une augmentation du rapport C/H, signifiant que des cycles aromatiques s'assemblent pour produire des feuillets d'asphaltènes. Par conséquent, la structure devient plus compacte. Ceci confirme l'augmentation de la teneur en asphaltènes d'un point de vue microscopique.

En outre, nous observons la diminution du rapport des chaînes aliphatiques longues localisées à 720 cm^{-1} (supérieur à 4 CH_2 successifs) avec la décroissance du débit *Q*, ce qui valide et confirme que la structure devient plus compacte à faible *Q*.

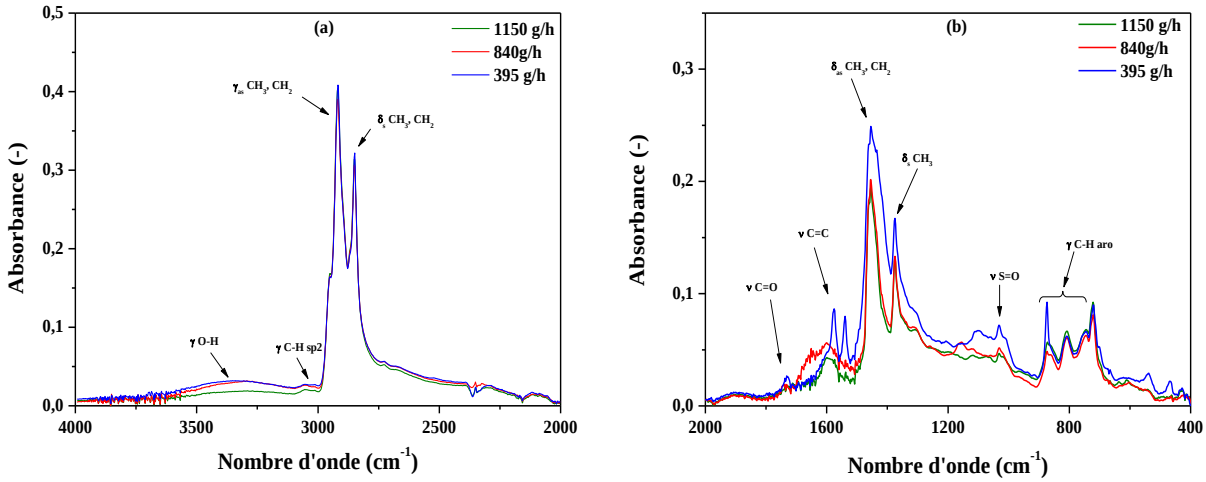


Figure III.8 – Spectres infrarouge des échantillons A, B et C ; (a) zone entre 4000 – 2000 cm^{-1} et (b) zone entre 2000 et 400 cm^{-1}.

Afin d'expliquer ce comportement, intéressons nous au procédé d'extrusion. En effet, le temps de séjour du bitume dans l'extrudeuse pourrait être la cause principale de ces variations. Dans une extrudeuse bivis, le temps de séjour augmente quand le débit d'écoulement décroît [9]. Dans nos conditions, nous pouvons estimer le temps de séjour moyen à 162, 202 et 368 sec, pour 1150, 840 et 395 g/h, respectivement. Par conséquent, un temps de séjour long permet au matériau de se restructurer [10, 11] et de promouvoir la

diffusion de l'oxygène [12], conduisant à une matrice plus oxydée. La haute température de l'extrudeuse (140-180°C) facilite la diffusion de l'oxygène et conduit à une accélération du processus de vieillissement, entraînant une augmentation de la teneur en asphaltènes. Ces résultats sont complètement cohérents avec les études effectuées par Pérez-Lepe et ses collaborateurs, puisque une augmentation de temps de séjour du bitume dans l'extrudeuse conduit à une augmentation de sa viscosité et sa teneur en asphaltènes [13].

1.3.2. Effet de la vitesse de vis N

A *Q* constant, et d'après le Tableau 18, une augmentation de la vitesse de vis conduit à une décroissance de la viscosité et de la teneur en asphaltènes jusqu'à une valeur à partir de laquelle ces deux paramètres augmentent de nouveau (Figure III.9).

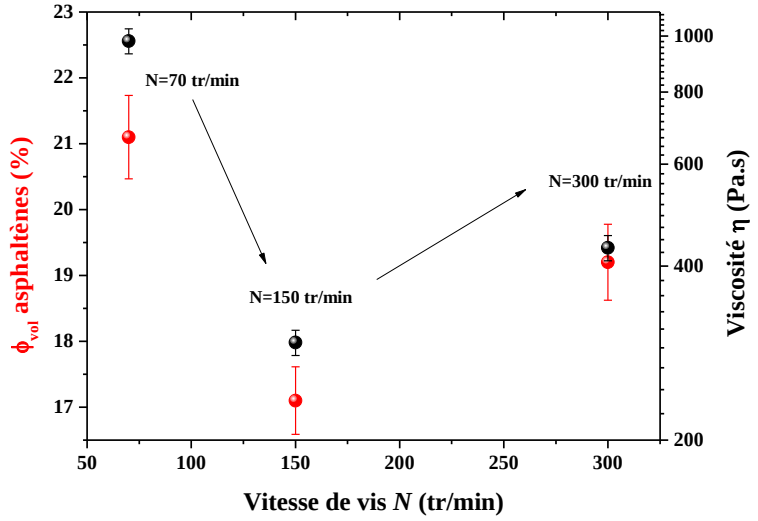


Figure III.9 – Fraction volumique d'asphaltènes et viscosité newtonienne pour les trois échantillons C, D et E préparés avec différentes vitesses *N* à 50°C.

Une observation de la microstructure par spectroscopie infrarouge clarifie la situation et explique pourquoi ces changements ont lieu. La Figure III.10 présente l'effet de la vitesse de vis sur les spectres infrarouges attribués aux composés C, D et E.

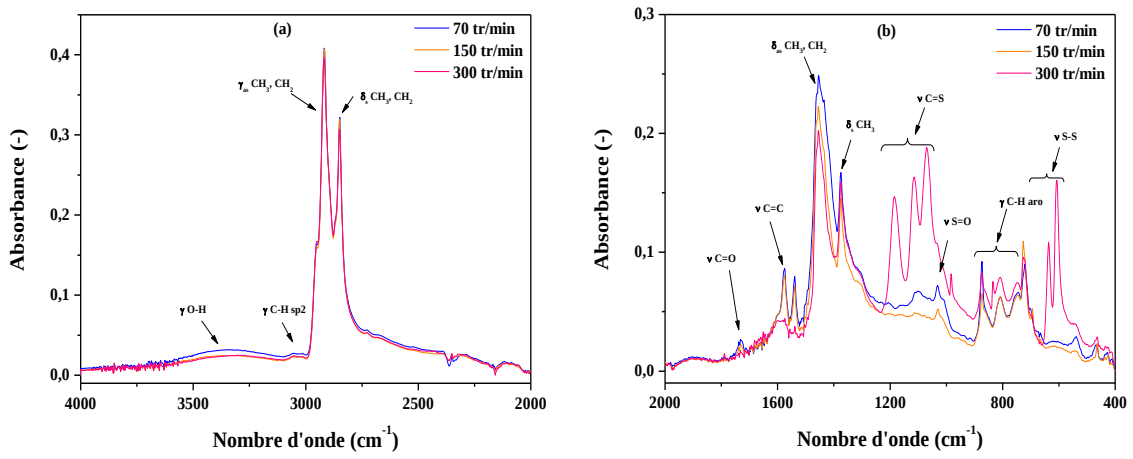


Figure III.10 – Spectres infrarouge des échantillons C, D et E ; (a) zone entre 4000 – 2000 cm^{-1} et (b) zone entre 2000 et 400 cm^{-1}.

En comparant les deux échantillons C et D, nous observons que l'augmentation de *N* conduit à une décroissance des aires des bandes C=C, C=O, S=O et à une augmentation des C-H aromatiques et des chaînes aliphatiques longues à 720 cm^{-1}. Ces résultats sont complètement cohérents avec ceux obtenus dans le cas de l'effet du débit. Toutes les valeurs sont listées dans le Tableau 20. Ainsi, pour l'échantillon à 150 tr/min, il nous semble que le phénomène d'oxydation est réduit, mais il ne peut pas être expliqué par le temps de séjour puisque les valeurs sont semblables : 368 sec à 70 tr/min (composé C) et 370 sec à 150 tr/min (composé D). L'énergie spécifique (E_{spe}) fournie par l'extrudeuse peut être la cause de cette variation.

Tableau 20- Valeurs des aires de quelques pics pour les échantillons C, D et E.

Echantillon	A(C=O)/A 1700 cm^{-1}	A(C=C)/A 1600 cm^{-1}	A(S=O)/A 1030 cm^{-1}	A(C-H)/A (900-730 cm^{-1})	A_{720}/ $A_{(1460+1376)}$
C	0,016	0,078	0,022	0,050	0,050
D	0,006	0,037	0,011	0,055	0,102
E	0	0,058	0,005	0,055	0,078

En effet, l'augmentation de la vitesse de vis de 70 à 150 tr/min conduit proportionnellement à une E_{spe} (150 tr/min) > E_{spe} (70 tr/min). La croissance de cette énergie peut mener à un éloignement des hétéroatomes et, par suite, une viscosité plus faible avec le composé D est obtenue. L'explication de cette diminution reste toutefois ambigüe.

Au contraire, le spectre du composé E à 300 tr/min est complètement différent. En effet, une augmentation de la teneur en asphaltènes est observée, concomitante avec une décroissance des bandes d'oxydation (C=O) et des aromatiques (C=C), ce qui signifie un faible processus d'oxydation. Il est totalement incohérent avec les résultats précédents où une augmentation en teneur d'asphaltènes est accompagnée par une augmentation de contributions d'aromatisation et d'oxydation. Mais de nouvelles bandes apparaissent dans la région 1200-500 cm^{-1}. Une bande intense à 1200-1050 cm^{-1}, attribuée à C=S, et une autre bande autour de 640-540 cm^{-1}, pour les S-S, sont clairement identifiables. Ces deux bandes pourraient être la cause principale de l'augmentation de viscosité et de la teneur en asphaltènes.

Contrairement aux autres conditions opératoires, où le temps de séjour domine, à forte vitesse de vis, le taux de cisaillement généré (proportionnel à la vitesse de rotation) devient probablement le paramètre dominant. Par conséquent, l'énergie mécanique spécifique fournie par l'extrudeuse devient suffisante pour modifier la microstructure par la création de liaisons intra et intermoléculaires (S-S), conduisant à une augmentation de la teneur en asphaltènes. En fait, une teneur élevée en soufre dans le bitume 70/100 (4,35%) facilite la réalisation des auto-associations des molécules (S-S), démontrées par infrarouge, ce qui entraîne une rigidité plus importante du bitume E.

1.4. Discussion générale

Un résultat paradoxal est observé en comparant les échantillons B et D. En effet, ils montrent approximativement la même fraction volumique en asphaltènes (16,5 pour B et 17,1 pour D), mais une viscosité newtonienne pour B deux fois plus élevée que celle du composé D

(640 versus 295 Pa.s). Si l'on compare maintenant les spectres FTIR, nous remarquons que la bande carbonyle centrée à 1700 cm^{-1} est plus élevée pour le composé D, ce qui est complètement cohérent avec le temps de séjour dans l'extrudeuse. En effet, l'estimation du temps de séjour conduit à 202 secondes pour l'échantillon B, comparé avec 370 secondes pour D. D'un autre coté, les bandes d'aromatisation (C=C) et sulfoxyde (S=O) sont plus élevées avec le composé B, ce qui est cohérent avec l'évolution de la viscosité. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'augmentation de la vitesse de vis de 70 à 150 tr/min induit une séparation des hétéroatomes ou des molécules polaires, qui mène à des petites agrégats d'asphaltènes (le nombre des feuillets aromatiques dans une molécule d'asphaltène diminue). Donc, une compétition entre la vitesse de vis (taux de cisaillement, déformation et énergie mécanique spécifique) et le débit d'écoulement (temps de séjour) a lieu, et la viscosité du bitume est obtenue par compromis entre la teneur en asphaltènes et la quantité des hétéroatomes existant ou insérés (processus d'oxydation) dans le bitume.

Dans une extrudeuse bivis, les variations de la vitesse de vis *N* et du débit *Q* sont souvent traduites par le rapport *N*/*Q*, auquel est proportionnelle l'énergie mécanique spécifique. Dans l'objectif de mieux interpréter les résultats précédents, nous avons tracé sur la Figure III.11-a, b, les différentes aires déterminées par ATR-FTIR en fonction de ce rapport *N*/*Q*.

Sur ces Figure III.11-a, b, nous remarquons le passage par un maximum au niveau de C=C, C=O et S=O et par un minimum au niveau des chaînes CH_2 longues (*N*/*Q* aux alentours de 10), qui expliquent l'obtention de la viscosité et de la teneur en asphaltènes les plus élevées dans le cas du composé C. D'autre part, pour le composé D, la faible contribution C=C ainsi que le maximum obtenu sur l'aire de la bande des chaînes longues CH_2 expliquent la valeur de la viscosité la plus faible.

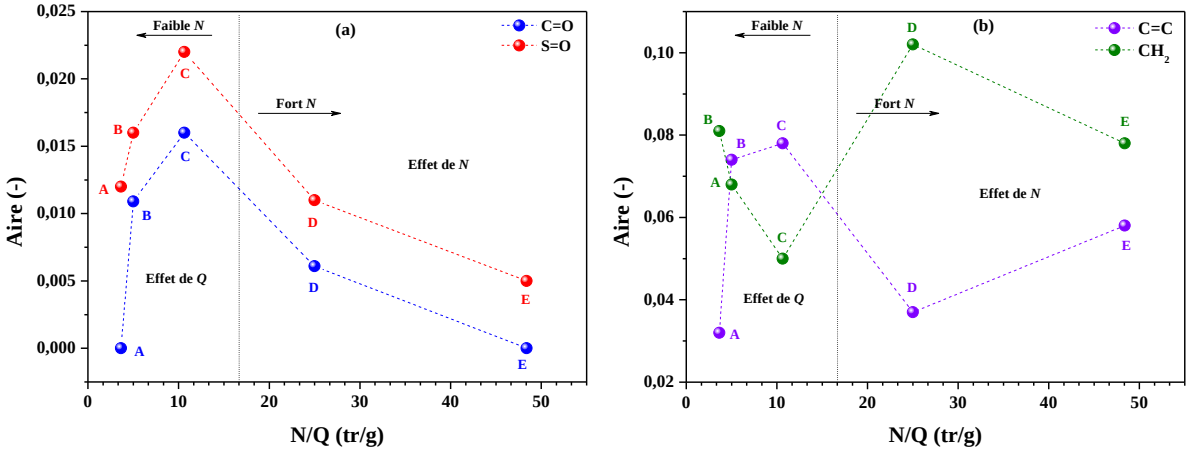


Figure III.11 – Evolution des aires des bandes obtenues par ATR-IR en fonction du rapport *N*/*Q* ; (a) bandes d'oxydation (C=O) et (S=O), (b) C=C et CH_2 (aromatisation et aliphaticité).

1.4.1. Evolution de la viscosité du bitume et modèles rhéologiques

Il existe dans la littérature beaucoup de modèles théoriques et de corrélations empiriques traitant la viscosité des produits pétroliers tels que les bitumes. Cependant, la plupart de ces modèles sont fondés sur un système simplifié où les asphaltènes sont dispersés dans un solvant organique tel que le toluène. D'après la littérature [14], la structure la plus appropriée

à un bitume est la structure colloïdale dans laquelle les asphaltènes (2-8 nm) sont dispersés dans une matrice maltène. Il est bien connu que la viscosité d'une dispersion colloïdale peut être décrite par une équation de type Krieger-Dougherty [15] :

$$\eta_r = \frac{\eta_{bit}}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{\max}}\right)^{-q} \qquad \text{(Eq.2)}$$

où η_0 est la viscosité du liquide dispersant (maltène dans le cas du bitume), q un facteur de forme des particules dispersées qui est égale à $[\eta] \times \varphi_{max}$ avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, φ_{max} est le volume d'empilement maximal et φ_{eff} est la fraction volumique effective de la phase dispersée. Dans une dispersion colloïdale, φ_{eff} peut être aussi représenté par le produit d'une constante de solvatation qui dépend de la température et de la fraction volumique réelle φ :

$$\varphi_{eff} = K.\varphi \qquad \text{(Eq.3)}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des particules d'asphaltènes est variable. 2,5 est généralement proposé pour les particules sphériques dures mais, pour les formes ellipsoïdale et disque, il est supérieur à 2,5. Luo et Gu [16] ont trouvé que les particules d'asphaltènes possèdent une forme non-sphérique ($[\eta]$ entre 5 et 6) et probablement avec différentes tailles, c'est à dire polydisperse. La fraction volumique d'empilement maximale φ_{max} est également difficile à appréhender puisque elle est dépendante de la structure et de l'origine du bitume. Storm et Sheu [17] ont trouvé que φ_{max} des particules d'asphaltènes est proche de 0,35. Par contre, Luo et Gu [16] estiment cette valeur plutôt à 0,6 -0,7.

La Figure III.12 présente l'évolution de la viscosité relative des échantillons extrudés en fonction de la fraction volumique des asphaltènes. Tout d'abord, nous observons qu'on ne peut pas construire une courbe maîtresse avec tous les points, ce qui indique que la fraction volumique n'est pas le seul paramètre qui contrôle la viscosité.

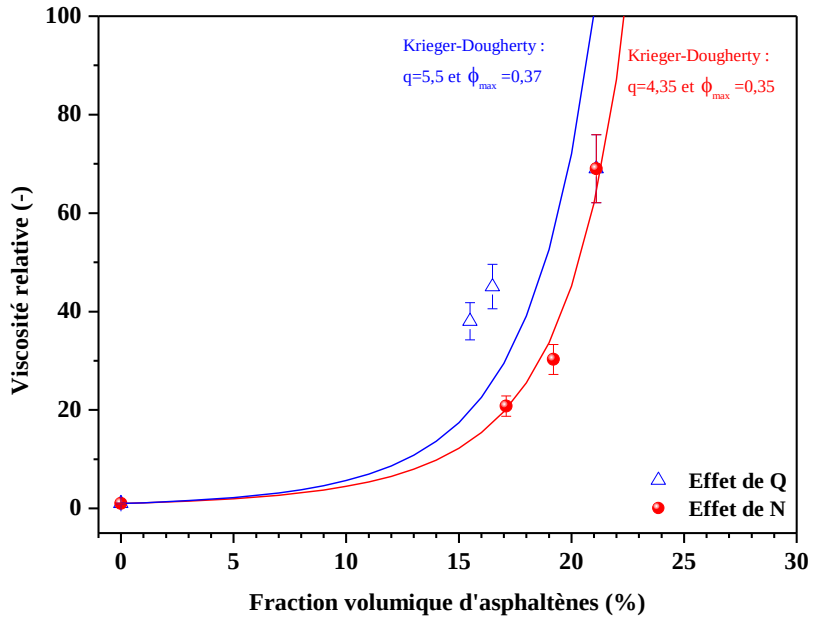


Figure III.12 – Viscosité relative mesurée pour les 5 échantillons de bitume en fonction de la fraction volumique des asphaltènes à 50°C (symboles) et ajustement par une équation type Krieger-Dougherty (ligne).

Sur la Figure III.12, il semble que l'on puisse distinguer deux familles, plus ou moins bien modélisées par la loi de Krieger-Dougherty : les échantillons à 70 tr/min (débit différent) montrent un φ_{max} de 0,37 et un facteur de forme q de 5,5. Par ailleurs, les échantillons à Q constant donnent un φ_{max} de 0,35 et un facteur de forme q de 4,35. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [17].

1.4.2. Evolution de la viscosité du bitume en fonction de la teneur en asphaltènes

Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, d'une part, et de trouver une relation entre la viscosité du bitume et la teneur en asphaltènes d'autre part, des études plus spécifiques ont été entreprises. Ces essais consistent à séparer le bitume en asphaltènes et maltènes par la méthode standard ASTM, puis de reconstituer le bitume, afin de disposer d'un protocole satisfaisant pour pouvoir réaliser ensuite différents échantillons variant selon leur fraction volumique en asphaltènes et de structure semblable à celle du bitume d'origine.

La validation de cette méthode s'est faite après s'être assuré de la similarité des propriétés entre le bitume d'origine et le bitume reconstitué. Ainsi, l'analyse de leurs propriétés macroscopiques a tout d'abord été effectuée par comparaison de leur masse volumique respective et de leur réponse rhéologique à un test en écoulement. La mesure de la masse volumique par pycnomètre donne une valeur similaire pour les deux bitumes : $d_{origine}$ = 1,025 et $d_{reconstitué}$ = 1,030.

La Figure III.13 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement observée lors de tests en écoulement à 50°C pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué. Cette Figure montre une valeur de viscosité de 940 Pa.s et de 890 Pa.s, respectivement, pour le bitume d'origine et pour le bitume reconstitué, soit une différence de 6 %.

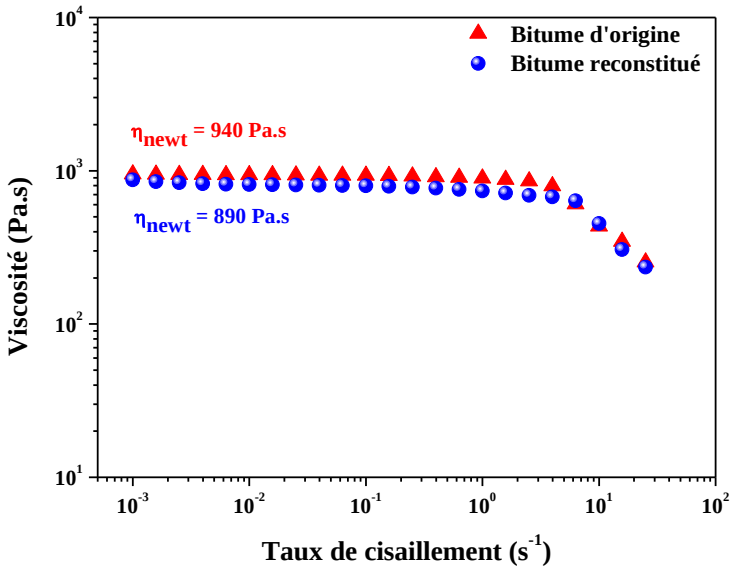


Figure III.13 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué.

L'étude des propriétés microscopiques a été menée en comparant les réponses à des tests rhéologiques en régime dynamique (balayage en déformation ainsi qu'en fréquence). La Figure III.14 présente l'évolution des modules G' et G'' versus la fréquence angulaire,

réalisée pour les deux bitumes. Elle permet d'observer une allure similaire des courbes, malgré la petite différence observée à basse fréquence sur *G'*.

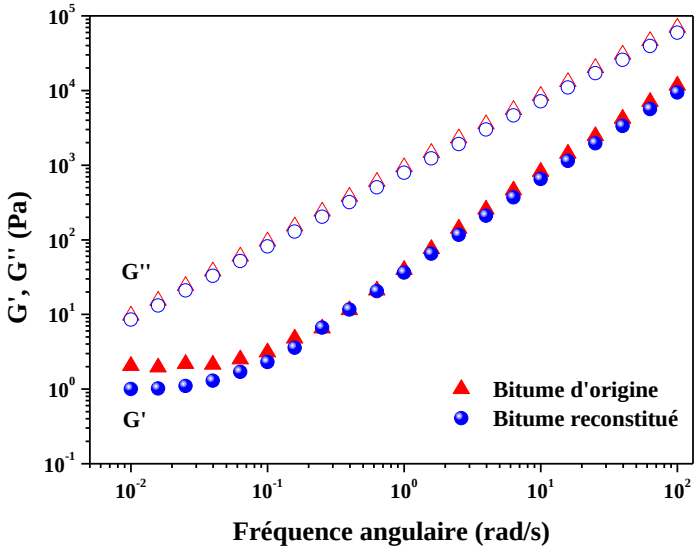


Figure III.14 – Modules *G'* et *G''* en fonction de la fréquence angulaire pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué.

Cette approche a également été complétée par ATD-ATG ainsi que par comparaison des liaisons chimiques en présence par IRTF. Par ATD-ATG, on observe une masse restante de 16,02 % et de 15,28 % à 780°C, respectivement, pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué. Les cendres restantes correspondent aux fractions réticulées. En zoomant sur la zone de perte de masse entre 300 et 600 °C, on observe une parfaite superposition des courbes (voir Figure III.15-a). Les spectres IRTF révèlent que les liaisons chimiques relatives aux deux bitumes sont de même nature et que leur présence relative dans les deux matériaux ainsi que leurs concentrations sont identiques (Figure III.15-b).

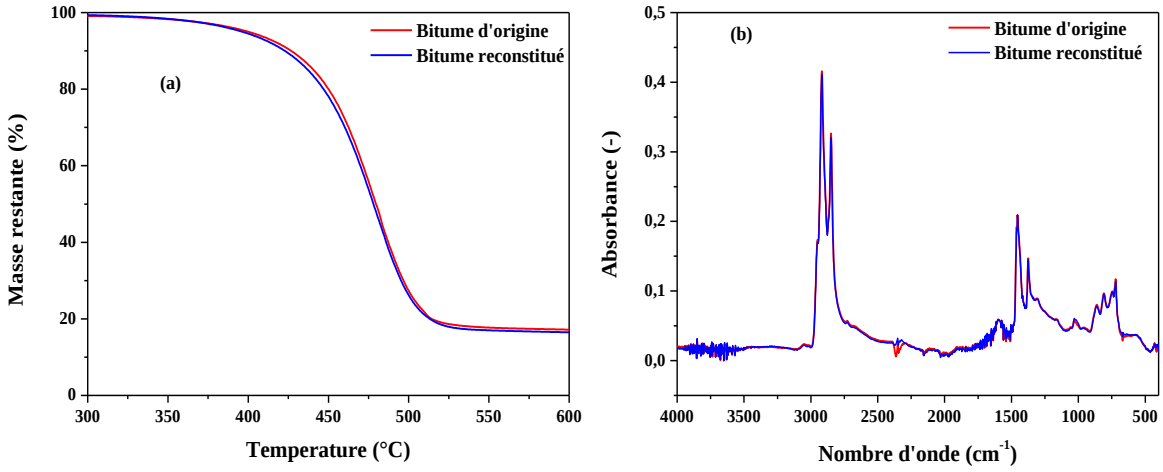


Figure III.15 – (a) Perte de masse en fonction de la température pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué, (b) spectre IRTF du bitume d'origine et du bitume reconstitué.

Enfin, le SAXS, permet de comparer les deux échantillons à l'échelle nanométrique. La Figure III.16 représente l'évolution de l'intensité *I* en fonction du vecteur d'onde *q*. Une bonne superposition des deux courbes est remarquée. La dimension fractale d_f, pente de la

courbe à faible q, vaut 1,076 et 1,068 respectivement pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué. Cette valeur signifie que les asphaltènes présentent des structures unidimensionnelles (bâton, filament) dans les deux matériaux.
On observe également la présence d'une « bosse amorphe » située entre 0,721 $Å^{-1}$ et 2,271 $Å^{-1}$ soit pour des distances caractéristiques entre 2,77 Å et 8,72 Å. D'autre part, deux pics cristallins sont présents sur la bosse amorphe, pour q = 1,53 $Å^{-1}$ et q = 1,69 $Å^{-1}$, soit pour des distances caractéristiques de 4,11 Å et de 3,71 Å. Ces deux pics sont attribués à la distance entre les feuillets d'asphaltènes.

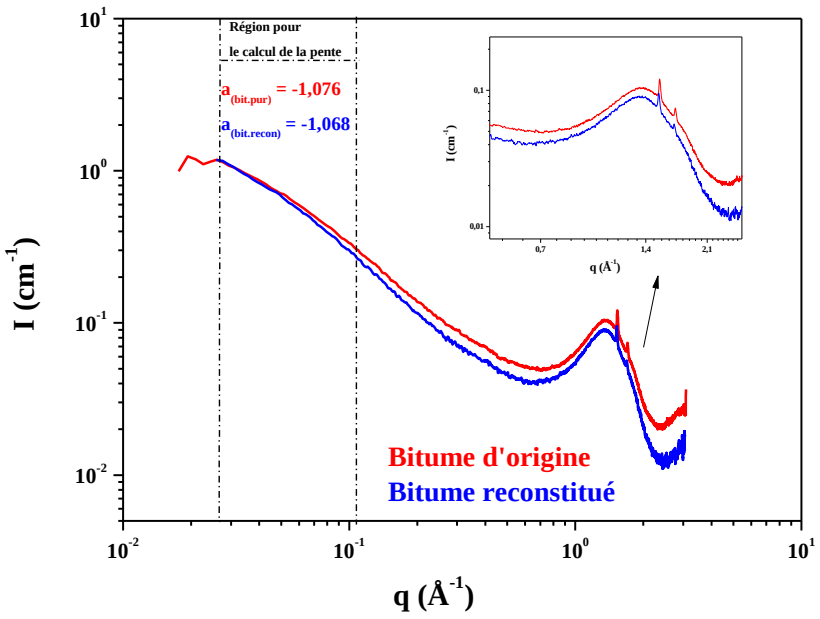


Figure III.16 – Intensité en fonction du vecteur d'onde q obtenu par SAXS pour le bitume d'origine et le bitume reconstitué.

Dès lors qu'une méthode de reconstitution du bitume a pu être jugée satisfaisante, différents échantillons représentatifs de bitumes, variant selon leur fraction en asphaltènes, ont été synthétisés. Ces derniers ont alors été analysés afin d'étudier la variation des propriétés rhéologiques du bitume en fonction de la fraction volumique en asphaltènes, allant de 1% à 50%. La Figure III.17 représente l'évolution de la viscosité relative $\eta_r=\eta/\eta_0$ en fonction de la fraction volumique en asphaltènes qui a été modélisée par une loi de type Krieger-Dougherty.
Les paramètres φ_{max} et q ont été déterminés à l'aide de la fonction solveur d'Excel et l'on obtient : φ_{max} = 0,432 et q = 5,707, soit une viscosité intrinsèque $[\eta]$ de 13,19 ; ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues lors des essais à Q et N variables. La valeur élevée de $[\eta]$ provient de l'effet conjugué de la non-sphéricité des particules et de l'effet de solvatation dû à la présence des résines [16, 18]. Cette valeur est tout à fait cohérente avec celle obtenue par Luo et al. [16] de 13,69.

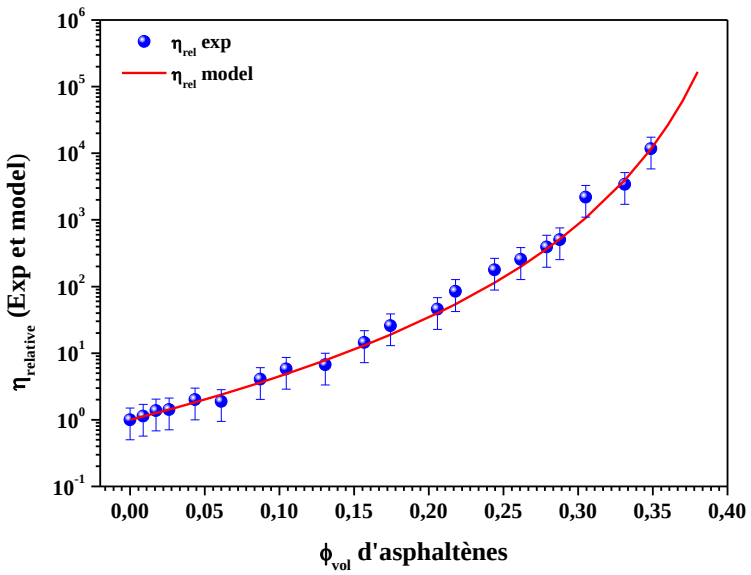


Figure III.17 – Viscosité relative du bitume reconstitué en fonction de sa fraction volumique en asphaltènes et modélisation par une loi de type Krieger-Dougherty.

La valeur de φ_{max} de 43,2% signifie que l'on ne peut pas réaliser un bitume de fraction volumique plus élevée. On observe effectivement une divergence de la viscosité lorsque la fraction volumique se rapproche de cette valeur. Ces résultats montrent qu'en absence de contrainte mécanique (influence de *N* et *Q*), il est possible d'incorporer une quantité plus importante d'asphaltènes (φ_{max} augmente). En effet, l'augmentation de la fraction volumique d'asphaltènes (0,43 au lieu de 0,35 ou 0,37) est certainement due à l'absence des liaisons intra et intermoléculaire provoquées par les hétéroatomes. La reconstitution du bitume après avoir été dissous dans un solvant conduit à la même composition chimique, mais pas à la même organisation des molécules (formule développée). Par conséquent, l'effet des hétéroatomes sur la viscosité du bitume peut être non négligeable si le matériau a subi préalablement des contraintes thermomécanique (γ, *N*, E_{spe}, …). Cette viscosité est déterminée à la fois par la teneur en asphaltènes et en hétéroatomes.

◊ ◊ ◊ ◊ ◊ ◊ ◊

A ce stade, les caractéristiques rhéologiques de la matrice bitume ont été bien étudiées et comprises, ainsi que l'influence des conditions opératoires d'extrusion, *N* et *Q*.

Mais l'enrobé utilisé dans le cas réel est plus complexe. Il est composé de 60 % de bitume et de 40 % en masse de sels. Ces sels permettent d'immobiliser les radionucléides par co-précipitation afin d'assurer leur confinement. L'introduction de ces sels dans le bitume a été réalisée par un processus industriel à haute température, dans une extrudeuse bivis corotative.

Pour cela, nous allons étudier dans la 2ème partie de ce chapitre l'influence de l'ajout de sels, ainsi que l'effet des conditions d'extrusion (vitesse de vis *N* et débit d'écoulement *Q*) sur le comportement rhéologique des enrobés.

La stratégie consiste à préparer des échantillons modèles simples (monosel et bisel) par extrusion. Pour chaque enrobé, cinq composés ont été préparés, avec trois vitesses de vis *N* de 70 à 300 tr/min et trois débit d'écoulement *Q* de 0,6 à 1,2 kg/h.

Cette étape d'extrusion a ensuite été suivie par une caractérisation rhéologique, afin de comprendre d'une part l'impact de ces sels sur le comportement rhéologique du bitume pur, et d'autre part d'étudier les effets de conditions d'extrusion (*N* et *Q*) sur l'état de dispersion des sels et la réponse rhéologique.

Dans l'objectif de simplifier et de clarifier les explications des résultats, nous allons diviser cette partie en trois sections, chacune étant attribuée à un type d'enrobé. Dans chaque section, une stratégie commune a été utilisée. Dans un premier temps, l'effet de la vitesse de vis sur les propriétés rhéologiques du composé est présenté. Ensuite, l'influence du débit d'écoulement est discutée.

2. Influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés des enrobés bitumes

2.1. Enrobé monosel type $BaSO_4$

2.1.1. Effet de la vitesse de vis *N*

La Figure III.18-a présente l'évolution du module élastique *G'* en fonction de la déformation *γ*, à une fréquence angulaire de 100 rad/s, pour les trois enrobés réalisés avec différentes vitesses de vis à 50°C (Tableau 21). Il est observé que les modules *G'* au plateau sont nettement plus élevés que celui du bitume pur et que ces modules augmentent légèrement avec la vitesse de vis *N*.

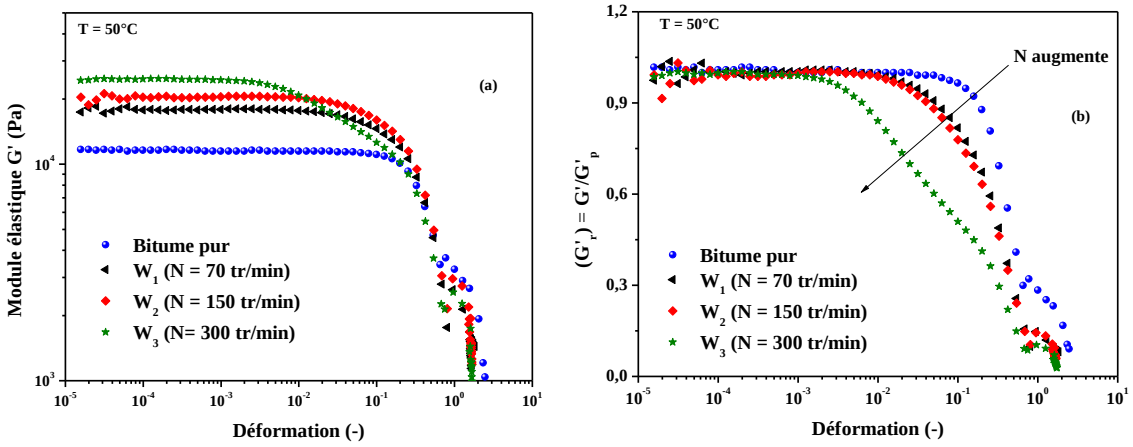


Figure III.18 – (a) module élastique *G'* et (b) module élastique relatif *G'/G'*$_p$ en fonction de la déformation pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes vitesses de vis.

En parallèle, l'évolution du module élastique normalisé (*G'/G'*$_p$) en fonction de la déformation (Figure III.18-b) montre la décroissance du domaine de linéarité avec la vitesse de vis. Ce dernier effet est couramment appelé « effet Payne » dans le cas des polymères chargés. Il est lié à la destruction d'un réseau d'interaction existant entre les charges dispersées dans la matrice polymère [19]. La limite du domaine viscoélastique linéaire (déformation critique) a été définie comme le point au-delà duquel la valeur mesurée de *G** est diminué à 90 % de sa valeur initiale [20].

Une faible déformation critique peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des particules dans la matrice ou à une amélioration de l'état de dispersion [21-23]. Dans notre cas, puisque la concentration de sels introduits est constante quelle que soit la vitesse de vis (Tableau 21), ce résultat montre que la qualité de l'état de dispersion est améliorée quand la vitesse de vis croît.

Tableau 21- Conditions opératoires d'extrusion et teneur en sels pour les différents enrobés $BaSO_4$.

Enrobé $BaSO_4$	N (tr/min)	Q (g/h)	% massique de sels
W_1	70	606	38,9
W_2	150	552	39
W_3	300	603	39,7
W_4	70	798	37,5
W_5	70	1140	40,4

Afin d'étudier plus en détail l'état de dispersion et de quantifier les interactions entre les sels, des tests de balayage en fréquence ont ensuite été effectués.

La Figure III.19-a représente le module élastique *G'* en fonction de la pulsation mesuré à 50°C, dans le domaine de linéarité ($\gamma = 10^{-3}$) pour les 3 composés W_1, W_2 et W_3. A haute pulsation, la contribution de la matrice bitume domine par rapport à la contribution des agrégats [21] mais, à faible pulsation, un plateau apparaît qui est classiquement attribué au réseau de sel et est associé à un comportement pseudo-solide.

D'après la littérature, la croissance du module élastique à basse fréquence angulaire est expliquée par l'existence d'un réseau de charges en interaction [20, 23, 24]. Cet effet est plus prononcé pour la vitesse de vis élevée avec une large augmentation de *G'*, qui indique la présence de fortes interactions entre les particules de $BaSO_4$.

Par ailleurs, l'augmentation de *N* conduit également à une légère déviation du module visqueux *G''* à basse pulsation. Cette déviation est parfois attribuée à la présence de larges agglomérats et expliquée par un processus de relaxation interne (énergie dissipée) [25] (Figure III.19-b).

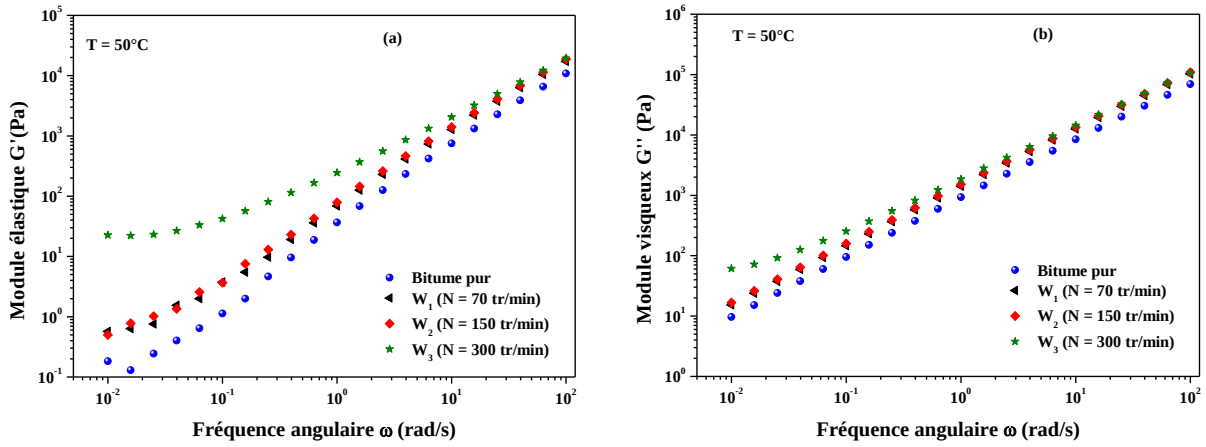


Figure III.19 – Module élastique (a) et visqueux (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes vitesses de vis.

Les plateaux observés sur *G'* et *G''* à *N* = 300 tr/min conduisent à une forte augmentation de la viscosité complexe η^* à basse fréquence (Figure III.20). Ce résultat indique clairement l'amélioration de l'état de dispersion quand *N* augmente, principalement au-delà d'une valeur seuil de 150 tr/min.

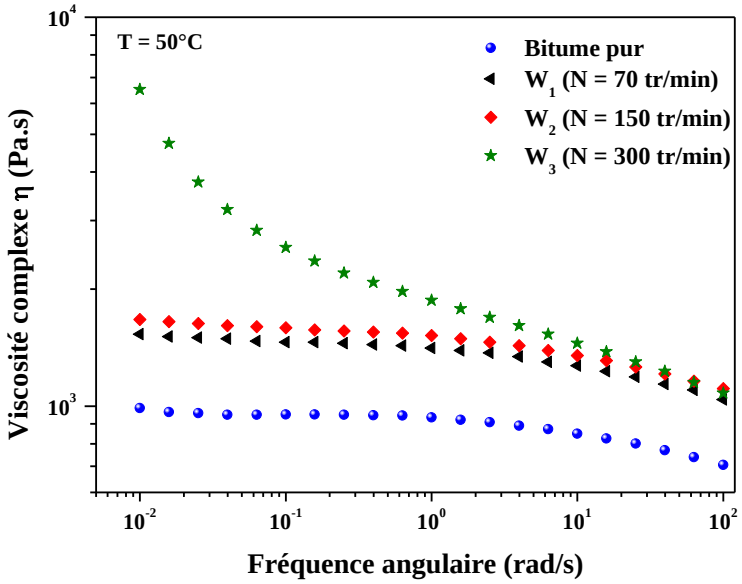


Figure III.20 – Viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes vitesses de vis.

Dans la littérature, une approche simple a été développée pour quantifier les interactions entre les charges dispersées dans une matrice. Elle se base sur l'utilisation d'un modèle théorique de type Carreau-Yasuda à seuil. Ce modèle, présenté dans le chapitre 2, est donné par :

$$\eta^* = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0\left[1+(\lambda\omega)^a\right]^{\frac{n-1}{a}} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

où σ_0 est le seuil d'écoulement, η_0 la viscosité newtonienne, λ un temps caractéristique, *a* le paramètre de Yasuda et *n* l'indice sans dimension de la loi puissance. La détermination de ces paramètres se fait numériquement à l'aide d'un solveur Microsoft Excel, en minimisant la différence entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle. Dans ce cas, le seuil d'écoulement du bitume est égal à 0,005 Pa à 50°C. Il varie à 0,74, 0,75 et 42,9 Pa pour les trois enrobés produits à 70, 150 et 300 tr/min, respectivement.

2.1.2. Effet du débit d'écoulement *Q*

Des balayages en déformation et en fréquence ont été réalisés sur les échantillons W_1, W_4 et W_5 extrudés à différents débits d'écoulement, allant de 600 à 1200 g/h. Nous observons sur la Figure III.21-a, b l'augmentation du module élastique, accompagnée par une diminution de la déformation critique quand le débit augmente. Ces résultats semblent montrer une amélioration de l'état de dispersion des sels.

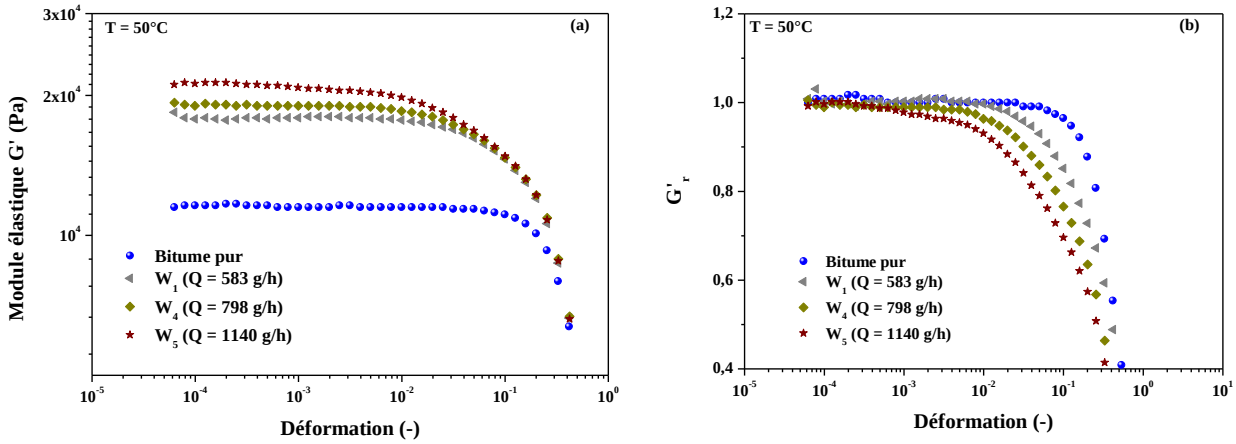


Figure III.21 - (a) module élastique *G'* et (b) module élastique relatif *G'/G'*$_p$ en fonction de la déformation pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes débits d'écoulement.

Sur les tests de balayage en fréquence (Figure III.22-a, b), la même tendance est observée : à faible pulsation, un plateau pseudo-solide apparaît avec le débit le plus élevé (Q = 1140 g/h). Cependant, le niveau de ce plateau est moins prononcé que celui observé avec la forte vitesse de vis (N = 300 tr/min). Aucune différence sur *G'* n'est remarquée entre les deux échantillons W_1 (débit faible 600 g/h) et W_4 (débit moyen 798 g/h). L'estimation du seuil d'écoulement par la loi de Carreau-Yasuda à seuil (Eq. 4) donne des valeurs de 0,75, 0,93 et 3,41 Pa, pour 606, 798 et 1140 g/h, respectivement.

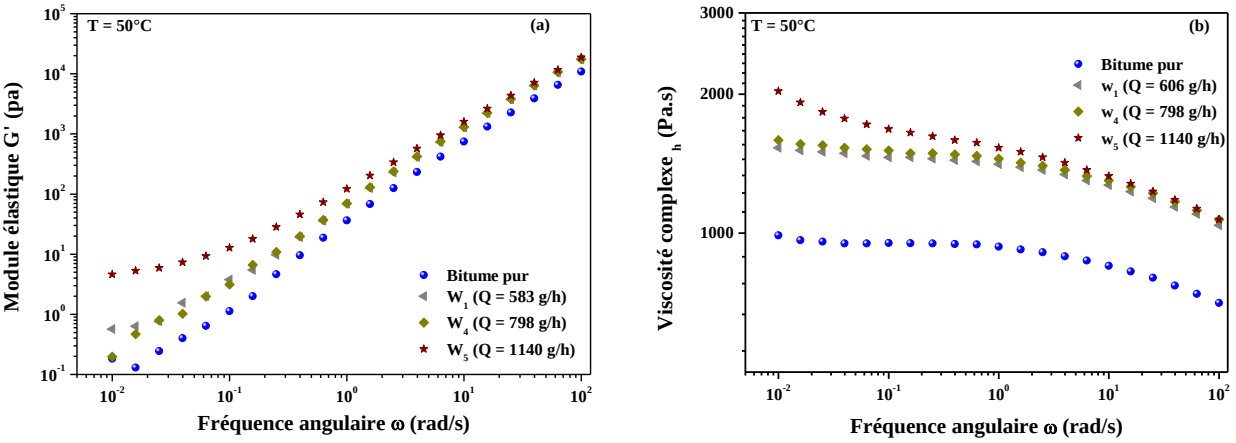


Figure III.22 – Module élastique (a) et viscosité complexe (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes débits d'écoulement.

2.1.3. Discussion

Comme il a été mentionné précédemment, l'augmentation de la vitesse de vis ou du débit d'écoulement montre les mêmes effets sur le comportement rhéologique. Cependant, dans la littérature, l'état de dispersion est généralement amélioré avec les faibles débits et les fortes vitesses de vis, qui favorisent des taux de cisaillement plus élevés (N fort) et des temps de séjour plus longs (Q faible) [9, 26].

La diminution de la déformation critique ainsi que l'augmentation du seuil d'écoulement au-delà de 150 tr/min sont le signe de l'amélioration de l'état de dispersion (Figure III.23). Les

photos MEB confirment cette tendance (Figure III.24). En outre, il est observé que le nombre de larges agglomérats de $BaSO_4$ décroît quand la vitesse de vis augmente.

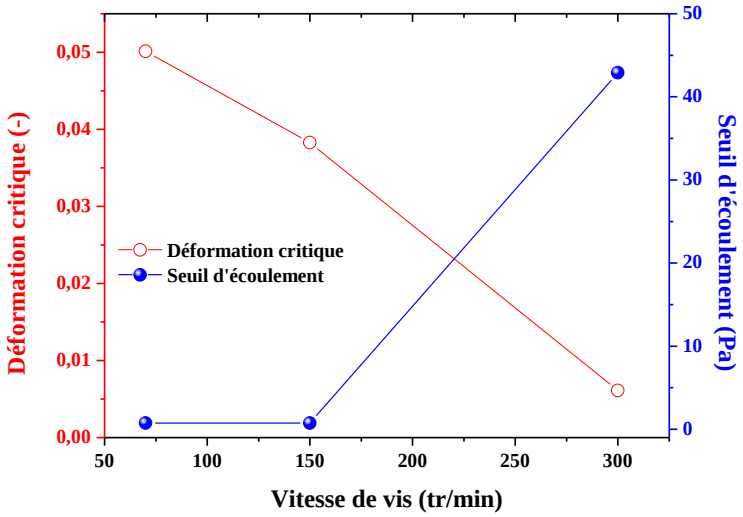


Figure III.23 – Dépendance de la déformation critique et du seuil d'écoulement avec la vitesse de vis *N* dans le cas des enrobés $BaSO_4$.

Ce qui est plus surprenant, ce sont les résultats similaires obtenus lorsque le débit d'écoulement augmente : la déformation critique diminue, accompagnée par une augmentation du seuil d'écoulement (Figure III.25). Néanmoins, la valeur du seuil d'écoulement est dix fois plus faible que celle obtenue avec la forte vitesse de vis *N* (3,41 et 42,9 Pa), ce qui indique que la qualité de l'état de dispersion est probablement moins prononcée quand le débit d'écoulement augmente. D'un autre côté, les observations MEB (Figure III.24) n'apportent pas une explication définitive, puisque des résultats similaires (nombre des agglomérats, état de dispersion) sont obtenus quel que soit le débit d'écoulement.

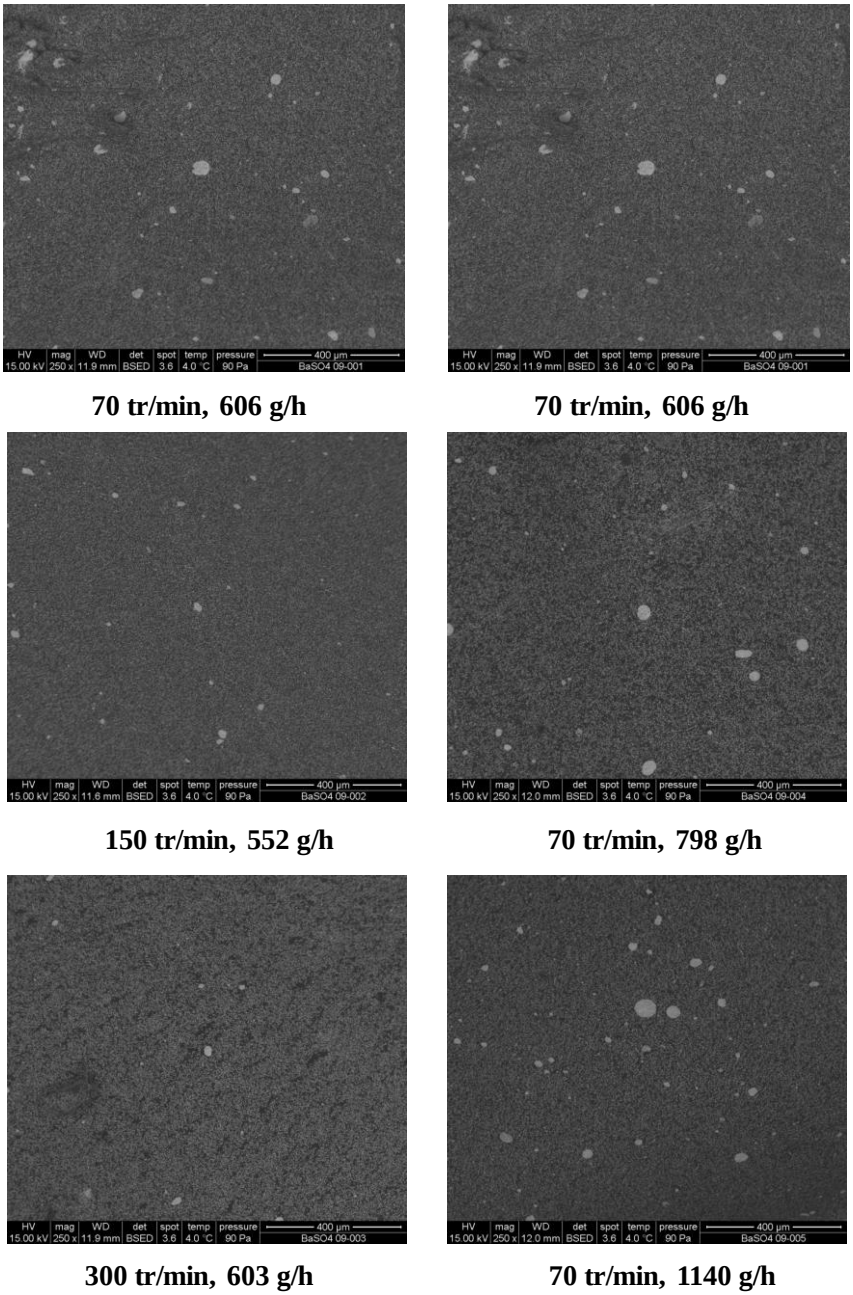


Figure III.24 – Images MEB (×250) pour les enrobés $BaSO_4$ préparés avec différentes vitesses de vis *N* et débits d'écoulement *Q*.

L'état de dispersion n'évolue donc pas de manière monotone en fonction du rapport *N*/*Q*, comme c'est souvent le cas en extrusion bi-vis [26, 27].

Le profil de vis spécifique utilisé ici pourrait expliquer ces résultats. En effet, contrairement à un profil de vis classique, celui utilisé dans cette étude possède à la sortie un élément de vis à pas inverse, permettant de retenir la matière et de récupérer le matériau par gravité. Par conséquent, l'augmentation du débit conduit à une augmentation du taux de remplissage local, en amont du pas inverse. Ceci entraîne un temps de séjour et une énergie mécanique localement plus élevés, ce qui pourrait expliquer une meilleure dispersion des sels à fort débit.

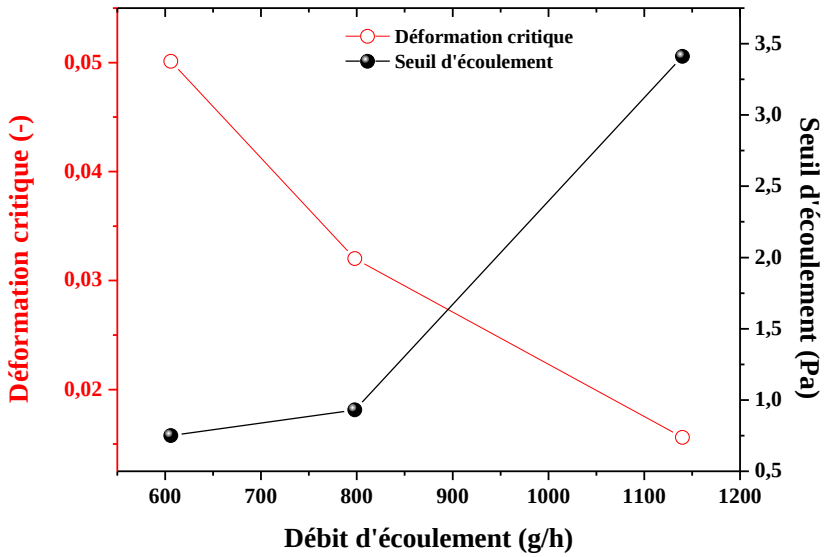


Figure III.25 – Dépendance de la déformation critique et du seuil d'écoulement avec le débit d'écoulement *Q* dans le cas des enrobés $BaSO_4$.

2.2. Enrobé monosel type $NaNO_3$

Tout d'abord, il est important de noter deux caractéristiques principales des sels de $NaNO_3$. Contrairement aux sels de $BaSO_4$, ces sels sont solubles dans l'eau. Par conséquent, les sels cristallisent au moment de l'évaporation de l'eau dans l'extrudeuse à travers les fourreaux 4, 5, 6 et 7.

Cette particularité a un effet majeur sur la morphologie des enrobés, ainsi que sur leurs propriétés rhéologiques. Les cinq enrobés de $NaNO_3$ ainsi que leurs conditions d'extrusion sont donnés dans le Tableau 22.

Tableau 22 – Conditions opératoires d'extrusion et teneur en sels pour les différents enrobés $NaNO_3$.

Enrobé $NaNO_3$	N (tr/min)	Q (g/h)	% massique de sels
N_1	70	590	36,2
N_2	150	596	38,8
N_3	300	596	40
N_4	70	857	36,3
N_5	70	1183	38,1

2.2.1. Effet de la vitesse de vis *N*

La Figure III.26 présente l'évolution du module élastique *G'* en fonction de la déformation à 100 rad/s, mesurée à 50°C pour les trois composés N_1, N_2 et N_3 (voir Tableau 22). Contrairement au premier cas (monosel $BaSO_4$), il est observé que le module élastique et la déformation critique diminuent avec l'augmentation de la vitesse de vis.

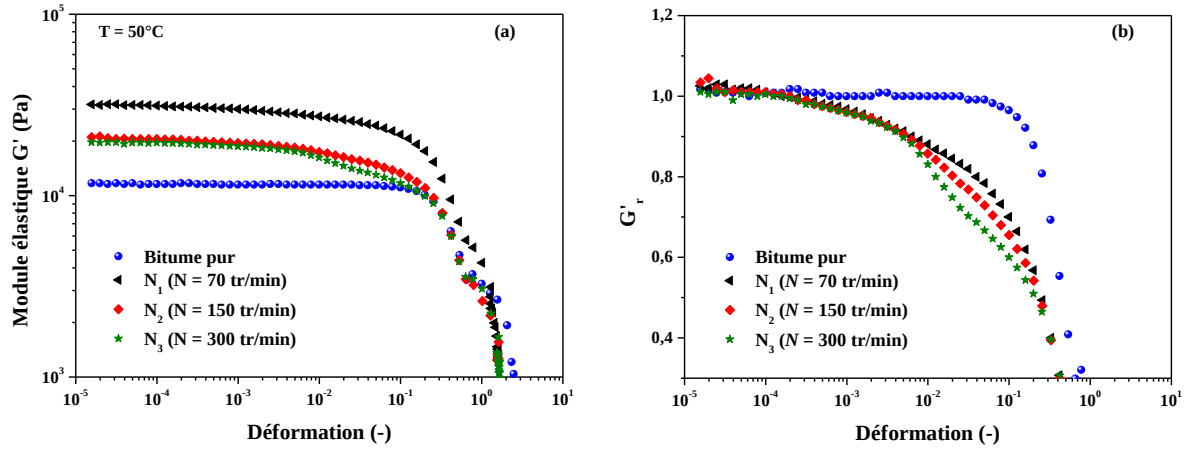


Figure III.26 – (a) module élastique *G'* et (b) module élastique relatif *G'*/*G'*$_p$ en fonction de la déformation pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes vitesses de vis.

Pour compléter l'étude, des balayages en fréquence ont été réalisés. La Figure III.27-a présente l'évolution du module élastique *G'* en fonction de la pulsation dans le domaine linéaire (γ = 0,001) pour les trois composés, mesuré à 50°C.

Sur cette Figure III.27-a, deux comportements opposés sont observés. A haute pulsation, en accord avec les résultats obtenus précédemment en balayage en déformation, le module élastique *G'* diminue avec l'augmentation de la vitesse de vis. Cependant, à faible pulsation, un plateau tend à apparaître mais avec une tendance inversée, où *G'* augmente avec l'augmentation de la vitesse de vis *N*. La valeur de *G'* à ω = 0,01 rad/s est de 1,26, 2,15 et 2,62 Pa à 70, 150 et 300 tr/min, respectivement.

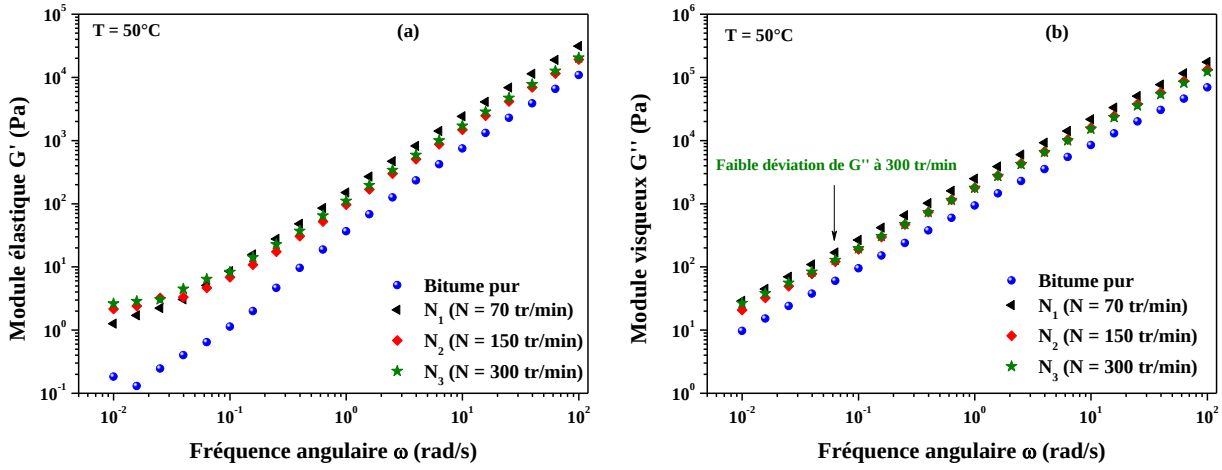


Figure III.27 – Module élastique (a) et visqueux (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes vitesses de vis.

Sur la Figure III.27-b, l'évolution du module visqueux *G''* en fonction de la fréquence angulaire est présentée. A haute fréquence, les trois courbes montrent une tendance similaire à celle observée avec *G'*, où les modules *G''* diminuent avec la vitesse de vis. A basse pulsation, une faible variation de la courbe à 300 tr/min (composé N_3) apparaît. L'observation de la viscosité complexe η^* confirme la complexité du comportement rhéologique des enrobés $NaNO_3$ (Figure III.28). Une déviation de la viscosité est observée à faible pulsation à

300 tr/min. Le seuil d'écoulement correspondant (6,9 Pa) est plus faible que celui obtenu avec l'enrobé $BaSO_4$ (42,9 Pa) produit dans les mêmes conditions (N = 300 tr/min et Q = 600 g/h).

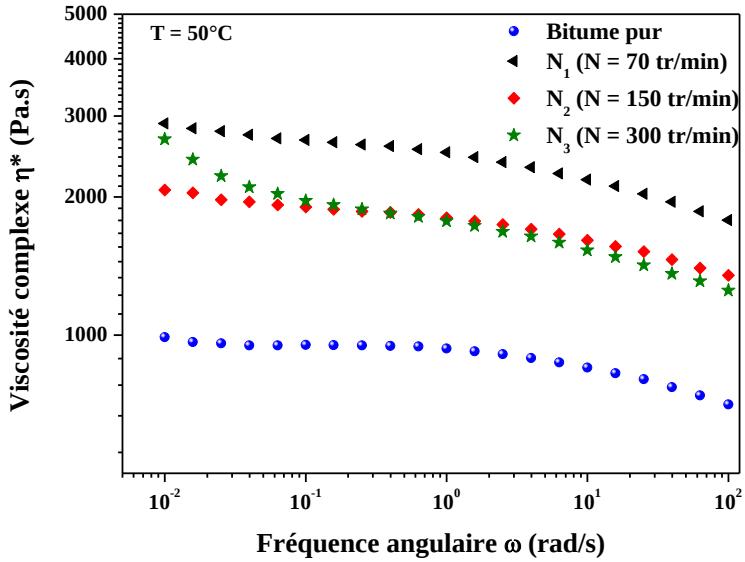


Figure III.28 – Viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes vitesses de vis.

2.2.2. Effet du débit d'écoulement *Q*

D'après les tests de balayage en déformation, nous observons une décroissance du module élastique *G'* et de la déformation critique γ_c quand le débit d'écoulement Q augmente pour les trois enrobés N_1, N_4 et N_5 (Figure III.29-a, b). Une observation similaire à celle de l'effet de la vitesse de vis est obtenue.

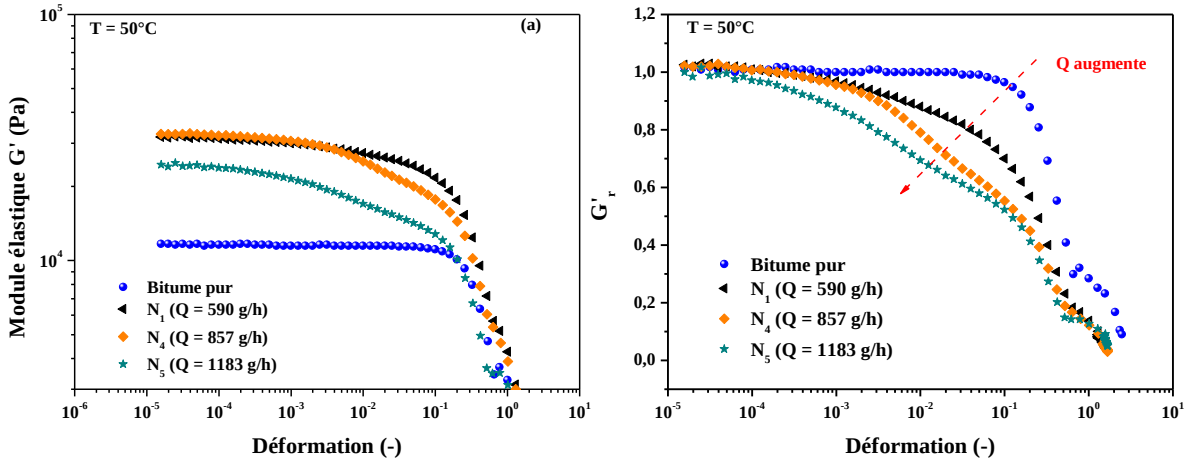


Figure III.29 – (a) module élastique *G'* et (b) module élastique relatif G'/G'_p en fonction de la déformation pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes débits d'écoulement.

De la même façon que pour l'effet de N, quand Q augmente, *G'* et η^* diminuent à haute pulsation et augmentent à faible fréquence angulaire (Figure III.30-a, b). Une large augmentation de la viscosité complexe est obtenue au débit le plus élevé (enrobé N_5), conduisant à un seuil d'écoulement de l'ordre de 20,2 Pa (Figure III.30-b).

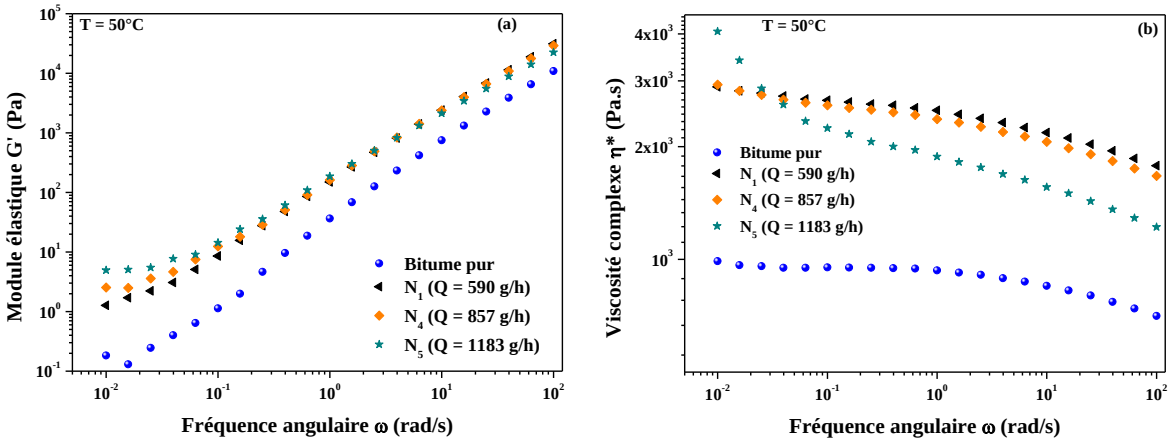


Figure III.30 - Module élastique (a) et viscosité complexe (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes débit d'écoulement.

2.2.3. Discussion

A haute fréquence angulaire, une décroissance de *G'*, *G''* et *η** est observée avec l'augmentation de la vitesse de vis ou du débit d'écoulement. Les observations MEB montrent clairement une structure hétérogène à faible *N* et une diminution de la taille des cristaux de $NaNO_3$ quand la vitesse de vis augmente de 150 à 300 tr/min (Figure III.31).

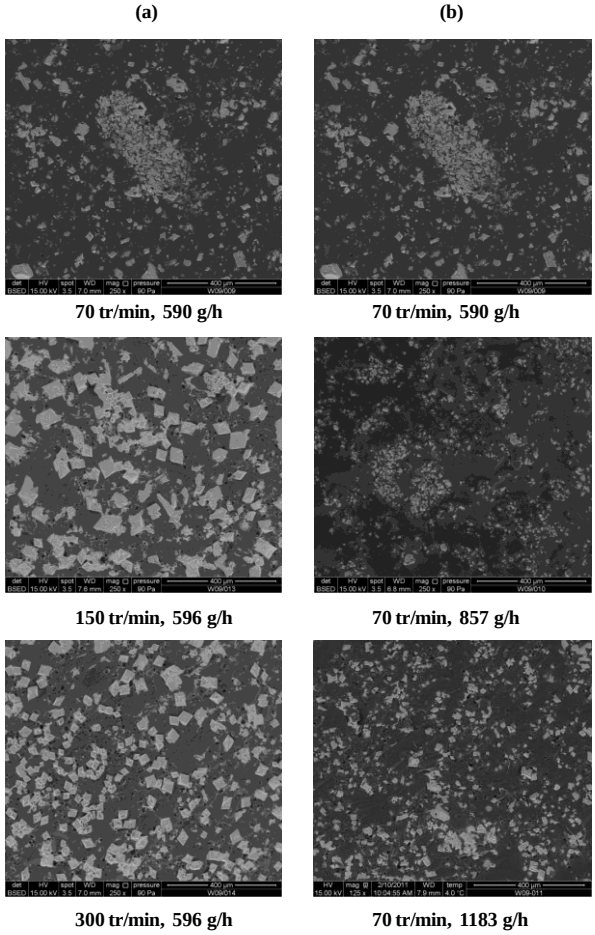


Figure III.31 – Images MEB (×250) pour les enrobés $NaNO_3$ préparés avec différentes vitesses de vis *N* et débits d'écoulement *Q*.

Comme il a été montré dans le Tableau 22, la fraction massique de sels $NaNO_3$ est constante dans les cinq échantillons ($\varphi_m \approx 40\%$, correspondant à une fraction volumique φ_v de l'ordre de 21,7%). Par conséquent, les différences observées sur la viscosité sont probablement liées à la différence de taille des cristaux et à leurs morphologies différentes.
Comme nous voyons à la Figure III.31, la taille des cristaux tend à diminuer en passant de 150 à 300 tr/min, mais pas entre 590 et 1183 g/h. Par ailleurs, l'interprétation du comportement visqueux des composés $NaNO_3$ à haute pulsation reste ambigüe. Par contre, à basse pulsation, la décroissance de la taille des cristaux due à l'augmentation de la vitesse de vis conduit à des interactions plus importantes, induisant une augmentation du caractère élastique et l'apparition d'un plateau. Comme dans le cas de $BaSO_4$, cet effet est principalement visible à la vitesse de vis la plus élevée (N = 300 tr/min) et à Q élevé aussi.
Par contre, les observations MEB pour les trois enrobés (N_1, N_4 et N_5) produits avec différents débits d'écoulement montrent une morphologie similaire, quel que soit le débit. Le comportement rhéologique particulier du composé extrudé au débit le plus élevé reste donc difficile à expliquer. En revanche, la comparaison entre les deux photos MEB attribuées aux enrobés N_3 et N_5, indiquent des tailles de cristaux plus petites avec l'enrobé N_5 extrudé à fort Q, ce qui permet d'expliquer l'obtention d'une contrainte seuil plus importante 20,2 Pa face à 2,62 pour le composé N_3.

2.3. Enrobé bisel

Tout d'abord, il est important de signaler que les enrobés bisels sont formés de 2/3 de sels insolubles ($BaSO_4$) et 1/3 de sels solubles ($NaNO_3$). Les cinq enrobés sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 – Conditions opératoires d'extrusion et teneur en sels pour les différents enrobés bisels.

Enrobé Bisel	N (tr/min)	Q (g/h)	% massique de sels
B_1	70	585	35,9
B_2	150	585	38,3
B_3	300	585	38,9
B_4	70	814	34,9
B_5	70	1200	32,5

2.3.1. Effet de la vitesse de vis *N*

Les tests de balayage en déformation ont été réalisés pour les trois composés B_1, B_2 et B_3 extrudés à 70, 150 et 300 tr/min, respectivement. Aucun effet de N n'est observé sur l'évolution du module élastique (G') des trois composés (Figure III.32).

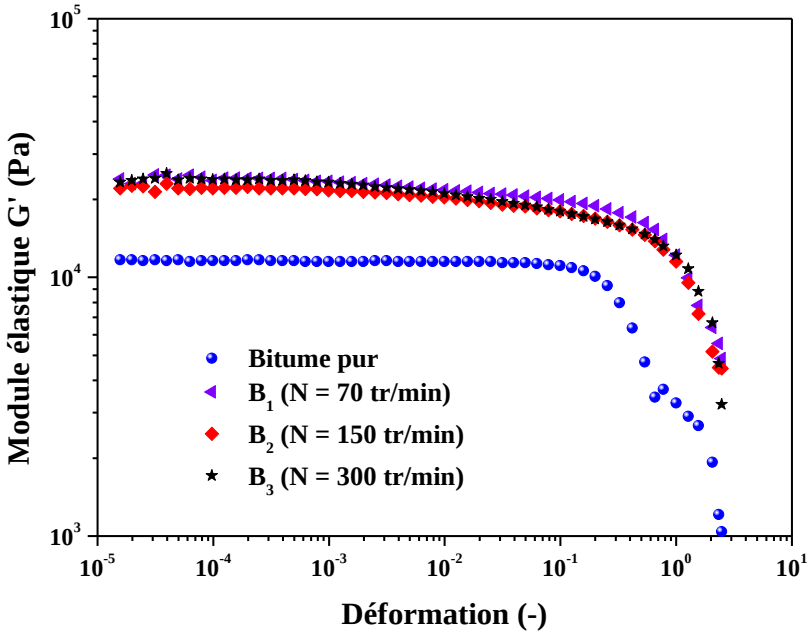


Figure III.32 – Module élastique *G'* en fonction de la déformation pour les enrobés bisels préparés avec différentes vitesses de vis.

Cette superposition des courbes résulte de l'obtention de deux effets antagonistes que l'on a vu dans le cas de deux monosels $NaNO_3$ et $BaSO_4$. En effet, dans le cas de $BaSO_4$, l'augmentation de *N* conduit à une croissance de *G'* due à une dispersion améliorée, mais une décroissance de valeurs de *G'* est observée dans le cas de $NaNO_3$. C'est donc un compromis entre deux effets contradictoires. La valeur de *G'* au plateau pour les enrobés bisels (B_1, B_2 et B_3) est égale à la moyenne des modules des enrobés bitume : 2/3 G'_{BaSO4} + 1/3 G'_{NaNO3} (23000 Pa).

Les tests de balayage en fréquence montrent, à haute pulsation, un résultat complètement cohérent avec les tests en balayage en déformation, où les paramètres *G' G''* et η^* sont identiques, quelle que soit la vitesse de vis appliquée. A faible pulsation, une légère augmentation de *G'* est remarquée, accompagnée par une faible augmentation de la viscosité complexe quand la vitesse de vis augmente. Il semblerait que ce soit le réseau de $BaSO_4$ qui contôle le comportement rhéologique de l'enrobé (Figure III.33-a, b).

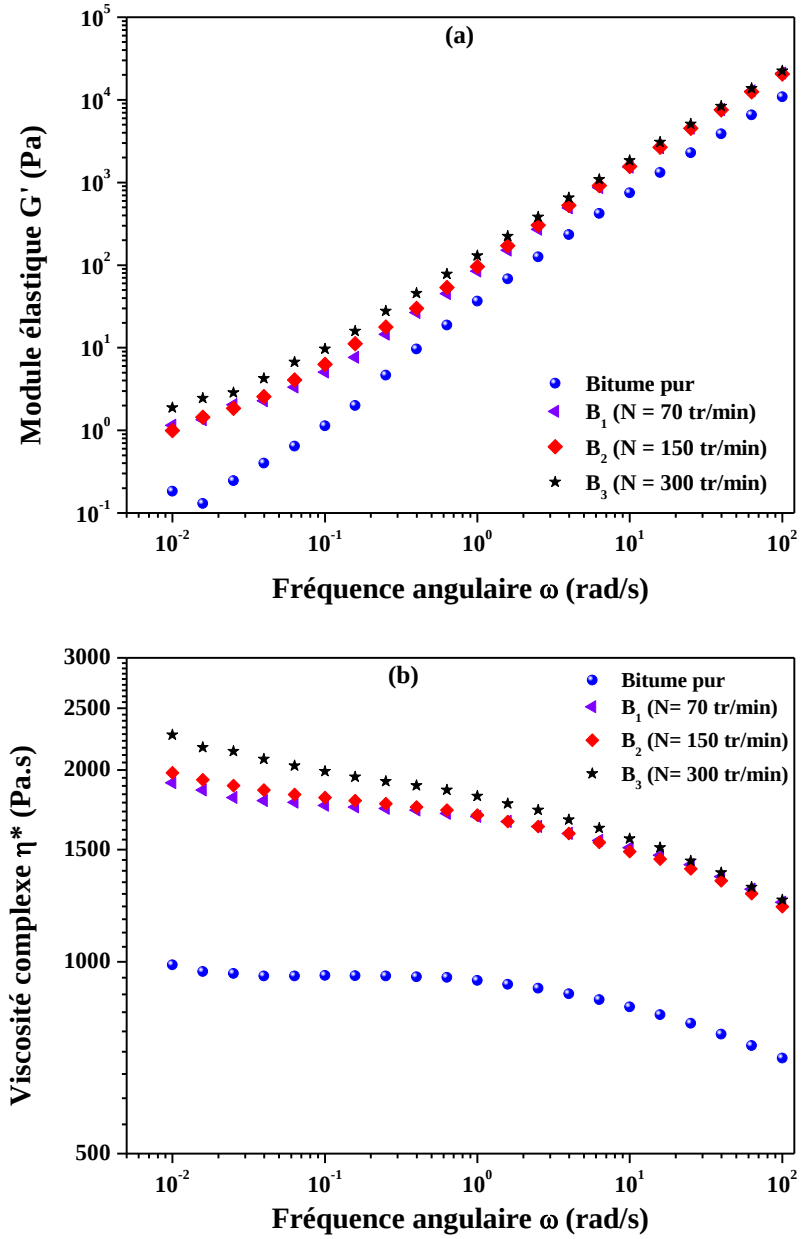


Figure III.33 – Module élastique (a) et viscosité complexe (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés bisels préparés avec différentes vitesses de vis.

2.3.2. Effet du débit d'écoulement *Q*

L'augmentation du débit d'écoulement *Q* montre une décroissance du module élastique (*G'*) (Figure III.34-a) concomitante avec une diminution du module visqueux *G''* et de la viscosité complexe η^* (Figure III.34-c, d). Ce résultat est complètement similaire à celui obtenu précédemment dans le cas de monosel de type $NaNO_3$. Donc, malgré la faible augmentation du module *G'* avec le débit observée dans le cas des monosels $BaSO_4$ (Figure III.25), la réponse rhéologique du bisel est plutôt contrôlée par le sel $NaNO_3$ quand le débit *Q* augmente.

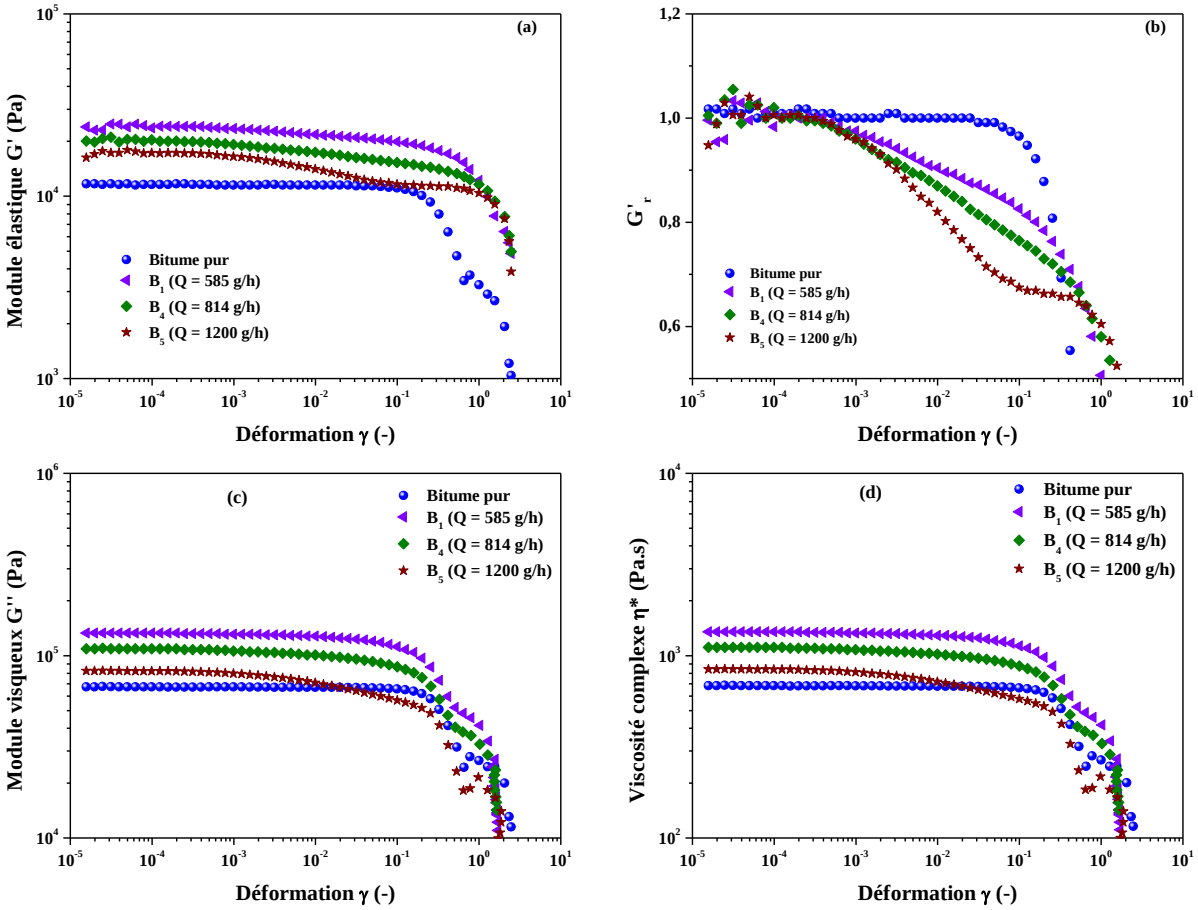


Figure III.34 – (a) Module élastique *G'*, (b) module élastique relatif G'/G'_p , (c) module visqueux *G''*, (d) viscosité complexe η^* en fonction de la déformation γ pour les enrobés bisels préparés avec différents débits d'écoulement.

L'effet de *Q* sur les trois composés B_1, B_4 et B_5 est très clair, contrairement à l'effet de *N*. Un plateau très bien défini sur *G'* est observé à basse pulsation, accompagné par une valeur la plus élevée de *G'* pour le plus fort *Q* (Figure III.35-a). Une faible déviation est également notée sur le module visqueux *G''* avec le débit le plus élevé (composé B_5), Figure III.35-b.

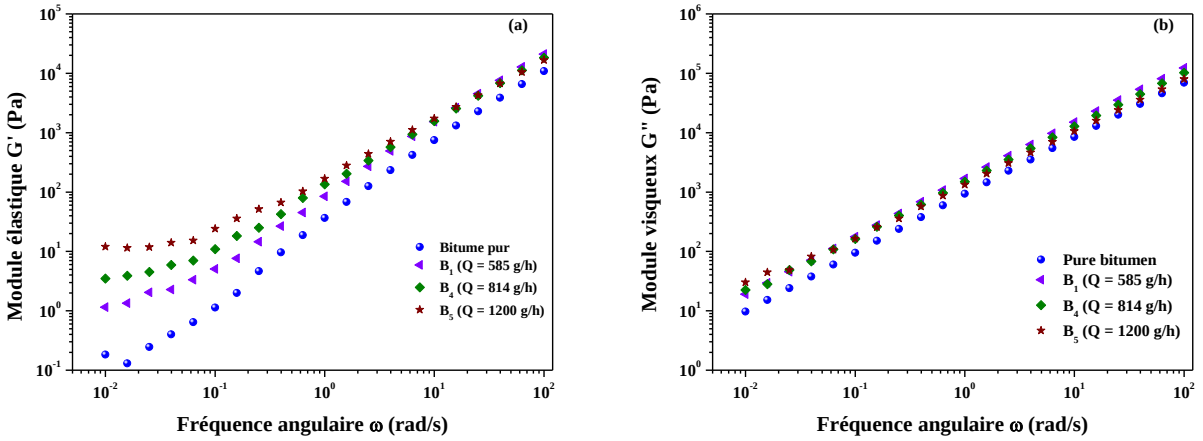


Figure III.35 – Module élastique (a) et viscosité complexe (b) en fonction de la pulsation pour les enrobés bisels préparés avec différents débits d'écoulement.

Ces deux déviations observées sur *G'* et *G''* se traduisent par une forte augmentation de la viscosité complexe η^* (Figure III.36) due à une interaction plus importante entre les sels.

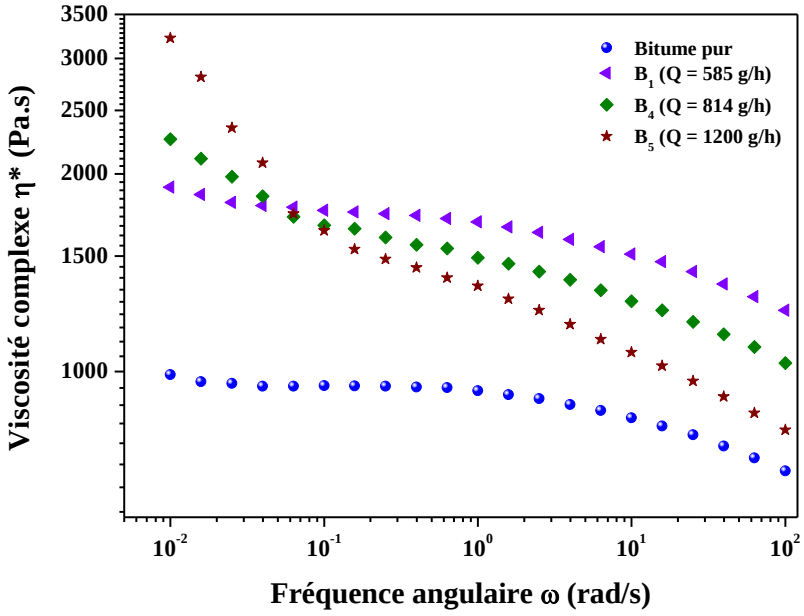


Figure III.36 – Viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les enrobés bisels préparés avec différents débits d'écoulement.

A fort débit, une évolution similaire de la viscosité est remarquée entre les deux composés B_5 (Bisel) et N_5 (monosel $NaNO_3$). Il semblerait que la réponse rhéologique du bisel, à fort *Q*, dépende fortement de la fraction soluble ($NaNO_3$).

2.4. Comparaison et discussion générale entre les 3 enrobés bitumes

La Figure III.37 présente une comparaison entre les viscosités complexes (η^*) pour les trois composés ($BaSO_4$, $NaNO_3$ et Bisel) pour différentes conditions d'extrusion : 70 tr/min – 600 g/h (Figure III.37-a), 300 tr/min – 600 g/h (Figure III.37-b) et 70 tr/min – 1200 g/h (Figure III.37-c). De façon générale, la viscosité des enrobés est plus élevée que celle du bitume pur, quelles que soient les conditions appliquées.

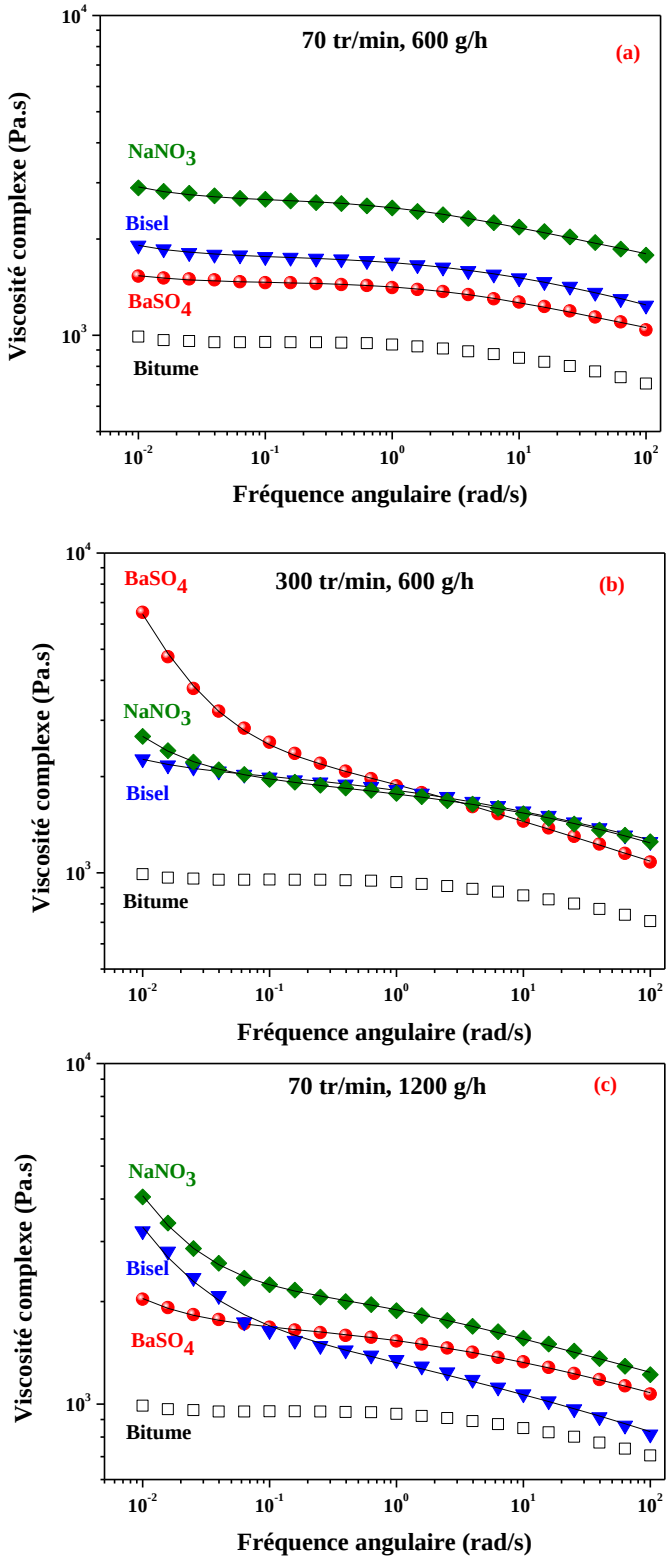


Figure III.37 – Viscosité complexe des enrobés bitume préparés avec différents conditions (a) 70 tr/min, 600 g/h, (b) 300 tr/min, 600 g/h, (c) 70 tr/min, 1200 g/h. Les traits représentent l'ajustement par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil.

A haute pulsation, quelles que soient les conditions d'extrusion (*N* et *Q*), la viscosité attribuée aux monosels $NaNO_3$ est plus importante que celle des enrobés bisels et monosels $BaSO_4$.

Une classification est bien respectée où $\eta^*(NaNO_3) > \eta^*(bisel) > \eta^*(BaSO_4)$, sauf à 1200 g/h où $\eta^*(BaSO_4)$ devient plus importante que celle du bisel, ce qui est certainement dû à la plus faible teneur en sels dans le cas du composé B_5 (32,5% en masse) (Tableau 23). Cette classification est certainement due à la fraction volumique des sels incorporés dans le bitume où $\varphi_{(NaNO3)} \approx 21,7 > \varphi_{(Bisel)} \approx 15,2 > \varphi_{(BaSO4)} \approx 13,2$.

A basse pulsation, le même ordre est respecté, sauf à N = 300 tr/min où un croisement entre les spectres est observé. L'enrobé $BaSO_4$ (W_3) devient plus visqueux que $NaNO_3$ (N_3) et bisel (B_3).

L'augmentation de la viscosité complexe à faible ω peut être comparée à celle d'un matériau possédant un seuil d'écoulement. Dans l'objectif de décrire ce comportement, nous avons utilisé le modèle de Carreau-Yasuda à seuil (Eq. 4).

La Figure III.37 montre une très bonne superposition entre le modèle et les valeurs expérimentales. Le Tableau 24 résume les paramètres obtenus d'après ces traitements. Nous nous limitons dans ce Tableau à présenter les deux paramètres les plus intéressants : le seuil d'écoulement σ_0 et la viscosité limite η_0.

Tableau 24 – Viscosité newtonienne (η_0) et seuil d'écoulement (σ_0) obtenus avec l'équation de Carreau-Yasuda dans différentes conditions opératoires pour les trois enrobés bitume.

Vitesse de vis (tr/min)	Débit (g/h)	Enrobés $BaSO_4$		Enrobés Bisel		Enrobés $NaNO_3$	
		η_0 (Pa.s)	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa)	σ_0 (Pa)
70	**600**	1460	0,75	1770	1,43	2650	2,60
150	**600**	1610	0,74	1720	1,50	2250	3,38
300	**600**	2150	42,9	2140	1,93	2070	6,90
70	**800**	1500	0,93	1950	5,29	2580	3,68
70	**1200**	1720	3,41	2620	15,5	2070	20,2

Quel que soit le type de matériau, l'augmentation de N et Q conduit à une augmentation du seuil d'écoulement. Il est montré que N a le plus fort effet dans le cas de $BaSO_4$ où la contrainte seuil la plus élevée est obtenue à N = 300 tr/min (σ_0 = 42,9 Pa). D'autre part, l'augmentation de Q favorise aussi l'augmentation du seuil d'écoulement : dans le cas de $NaNO_3$ et bisel, des seuils de 15,5 et 20,2 sont obtenus avec l'enrobé B_5 et N_5, respectivement, à Q = 1200 g/h.

La valeur du seuil d'écoulement est un indicateur des interactions entre les particules dans un composé chargé. Comme il a été vu précédemment, ce seuil varie avec les conditions d'extrusion. Si nous exprimons ces conditions par le rapport de la vitesse de vis par le débit d'écoulement (N/Q exprimé en tr/g), nous pouvons observer sur la Figure III.38 que les trois types de sels présentent le même comportement : un seuil d'écoulement maximal à faible et à fort N/Q et minimal pour les valeurs intermédiaires.

A l'exception de N = 300 tr/min, les valeurs de seuil d'écoulement pour les trois composés se classent d'une façon régulière, avec $\sigma_{BaSO4} < \sigma_{Bisel} < \sigma_{NaNO3}$. En effet, à N = 300 tr/min, le seuil d'écoulement de $BaSO_4$ devient le plus important, traduisant les fortes interactions entre les grains de sels de $BaSO_4$.

Comme indiqué précédemment, cette évolution de σ_0 avec N/Q peut être expliquée par le rôle du cisaillement à forte vitesse de rotation et par l'augmentation du taux de remplissage en zone finale à fort débit.

De manière générale, on peut conclure que, malgré une concentration minoritaire, le comportement de l'enrobé bisel est d'abord contrôlé par le comportement du $NaNO_3$.

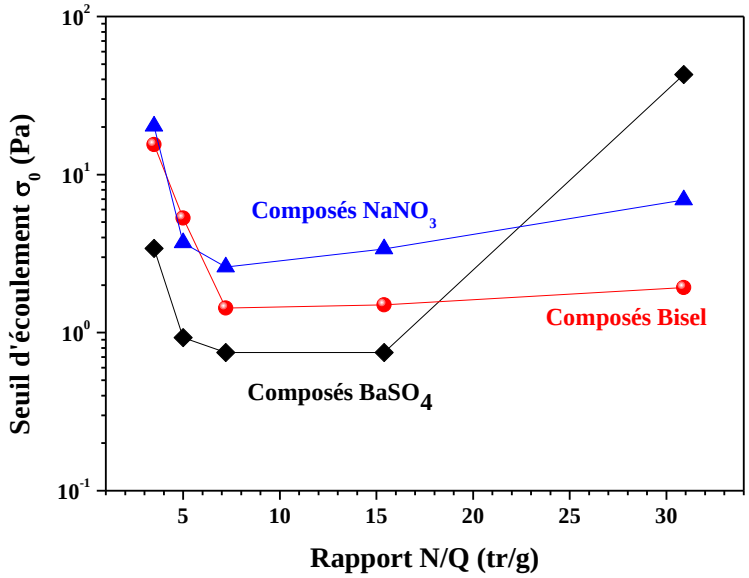


Figure III.38 – Seuil d'écoulement (σ_0) en fonction du rapport N/Q pour les trois enrobés bitume.

Après avoir décrit l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur les propriétés rhéologiques des enrobés modèles (monosels et bisel), des études similaires ont également été effectuées sur les échantillons de l'enrobé industriel STE3.

3. Enrobé industriel de type STE3

Comme il a été signalé dans le chapitre 1, la composition des enrobés STE3 est complexe, avec différents types de sels de granulométrie et de solubilité différentes. La Figure III.39 présente une observation MEB (grossissement × 1000) de l'enrobé STE3 élaboré à N = 70 tr/min et Q = 568 g/h (N/Q = 7,4 tr/g).

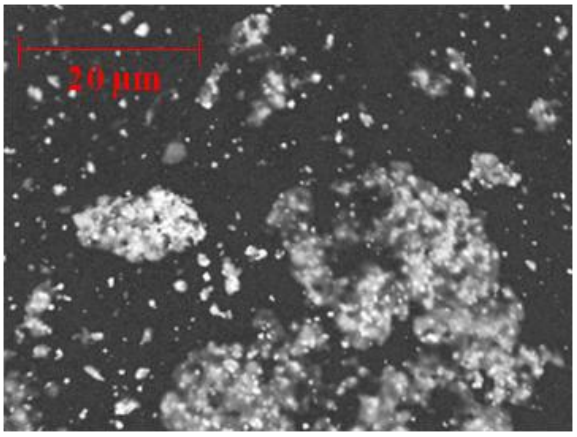


Figure III.39 – Image MEB (× 1000) pour l'enrobé S_1 (N = 70 tr/min et Q = 568 g/h).

Sur la Figure III.39, une distribution en taille de grains est présentée, allant de petits grains (quelques centaines de nanomètres) jusqu'aux agglomérats (quelques dizaines de micromètres). Afin de déterminer la localisation et l'état de dispersion des différents types de sels, des analyses EDX ont été réalisées (Figure III.40).

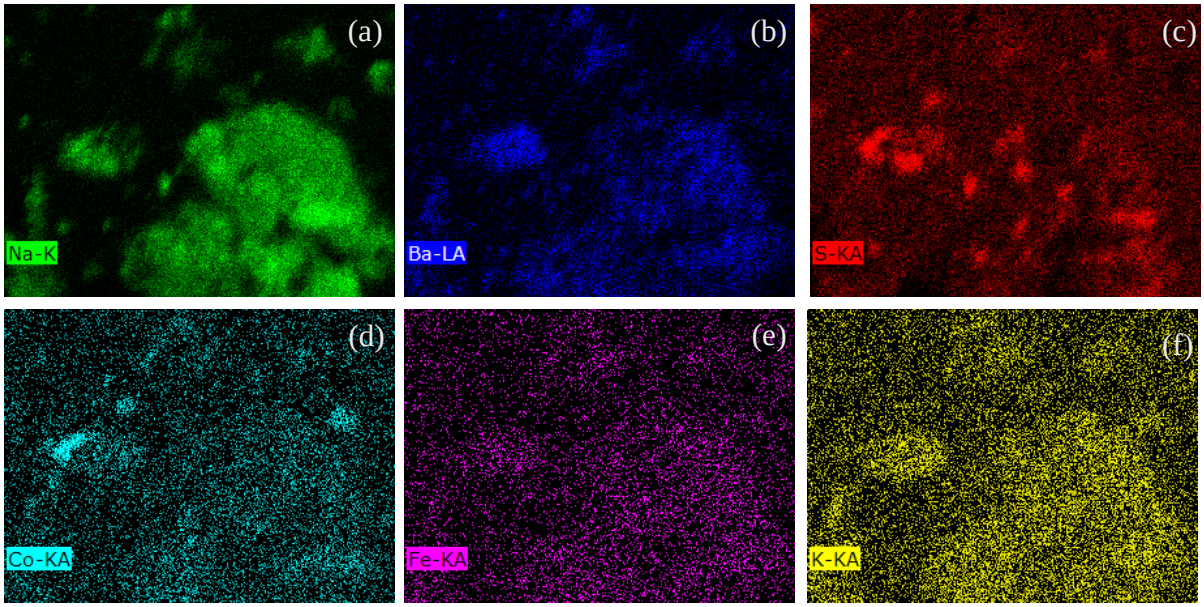


Figure III.40 – Cartographie élémentaire EDX de l'enrobé S_1 (N = 70 tr/min et Q = 568 g/h).

Un bon état de dispersion est observé pour les deux éléments Co et Fe (le mieux dispersé). Par contre, Ba et Na se présentent sous forme des larges agglomérats, certainement dus à leurs teneurs élevées dans la composition de la boue STE3, ainsi que leurs affinités chimiques. Le soufre (S) est présent dans deux types de sels différents ; les insolubles, comme $BaSO_4$ et CoS, et le Na_2SO_4 (soluble). Finalement, le potassium K se localise dans le précipité formé de ferrocyanure de nickel (PPFeNi), il présente un état de dispersion similaire à celui de Fe.

L'objectif de ce paragraphe étant similaire à celui concernant les enrobés mono et bisels, le Tableau 25 présente les différents enrobés STE3, élaborés dans différentes conditions opératoires N et Q.

Tableau 25 – Conditions opératoires d'extrusion et teneur en sels pour les différents enrobés STE3.

Enrobé STE3	N (tr/min)	Q (g/h)	% massique de sels
S_1	70	568	35,4
S_2	150	572	35,2
S_3	300	555	37
S_4	70	823	35
S_5	70	1129	36,6

3.1. Effet de la vitesse de vis *N*

La Figure III.41 présente l'évolution du module élastique *G'* en fonction de la déformation *γ*, à une fréquence angulaire de 100 rad/s, pour les trois enrobés synthétisés (S_1, S_2 et S_3), à 50°C (Tableau 25).

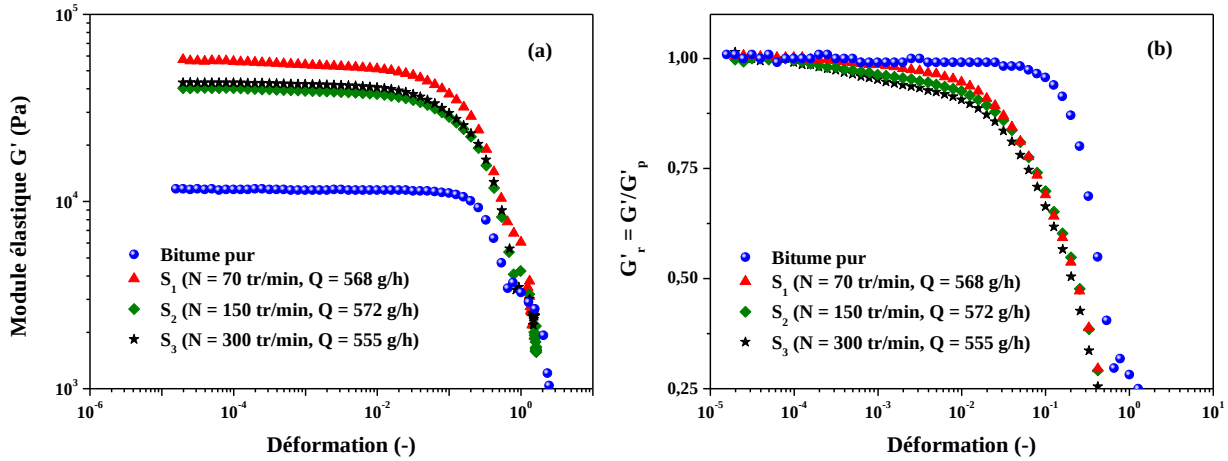


Figure III.41 – Module élastique *G'* (a) et module relatif *G'r* (b) en fonction de la déformation pour les enrobés STE3 préparés avec différentes vitesses de vis.

Il est observé que les modules *G'* diminuent avec la vitesse de vis *N*, accompagnés par une diminution du domaine de linéarité. Il est important de noter que la faible reaugmentation du module élastique *G'* dans S_3 peut être due au fait qu'il contient plus de sels (37 % au lieu de 35,5 %). La Figure III.42 représente l'évolution des modules élastiques *G'* et visqueux *G''* en fonction de la pulsation, mesurée à 22, 50 et 70°C pour les trois enrobés S_1, S_2 et S_3 extrudés à différentes vitesses. Quelle que soit la température, à haute pulsation, on observe les mêmes tendances sur les modules *G'* que le résultat observé précédemment par les tests de balayages en déformation.

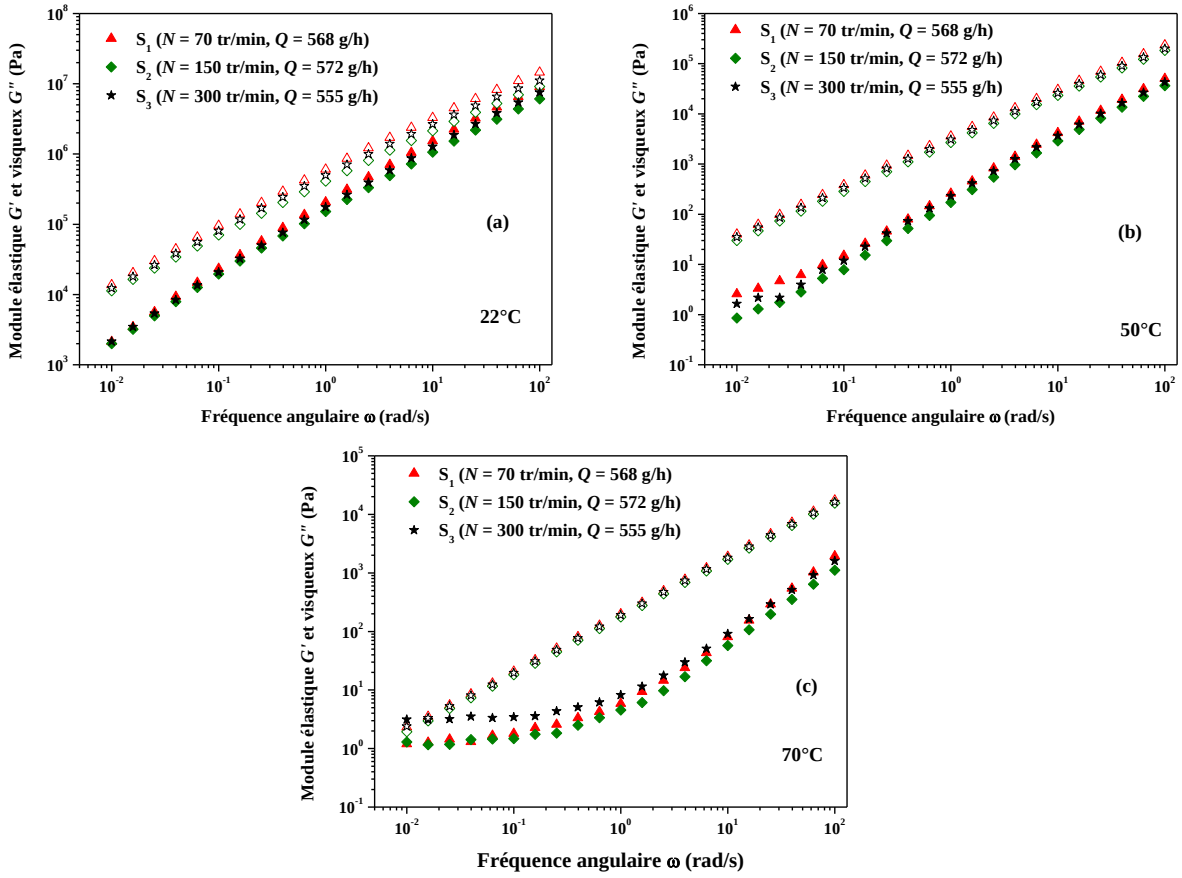


Figure III.42 – Module élastique et visqueux en fonction de la pulsation à 22°C (a), 50°C (b) et 70°C (c).

A basse fréquence, les modules *G'* présentent des profils dépendant de la température. A 22°C, les pentes sur *G'* et *G''* sont quasi-égales (0,85 et 1 respectivement). Lorsque la température augmente, la viscosité de la phase bitume diminue et l'on voit apparaître clairement les interactions entre les grains dans notre fenêtre d'observation, qui se caractérise par un plateau à basse fréquence. Ce plateau est classiquement attribué à l'existence d'un réseau de sels percolant [19-21]. Dans notre cas, ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée.

A *N* = 300 tr/min et *T* = 70°C (Figure III.42-c), un croisement entre les modules *G'* et *G''* a lieu à basse fréquence. Ce phénomène signifie le passage d'un état liquide à un état solide où *G'* devient plus important que *G''*.

Par ailleurs, le module *G''* évolue linéairement avec la pulsation, indépendamment de la température et de la vitesse de vis, avec une pente égale à 1 à 50 et 70°C.

Les observations MEB confirment l'amélioration de l'état de dispersion en augmentant la vitesse de vis *N* (Figure III.43). D'après ces photos, nous observons la diminution du nombre des agrégats de sels en augmentant la vitesse de vis de 70 à 300 tr/min.

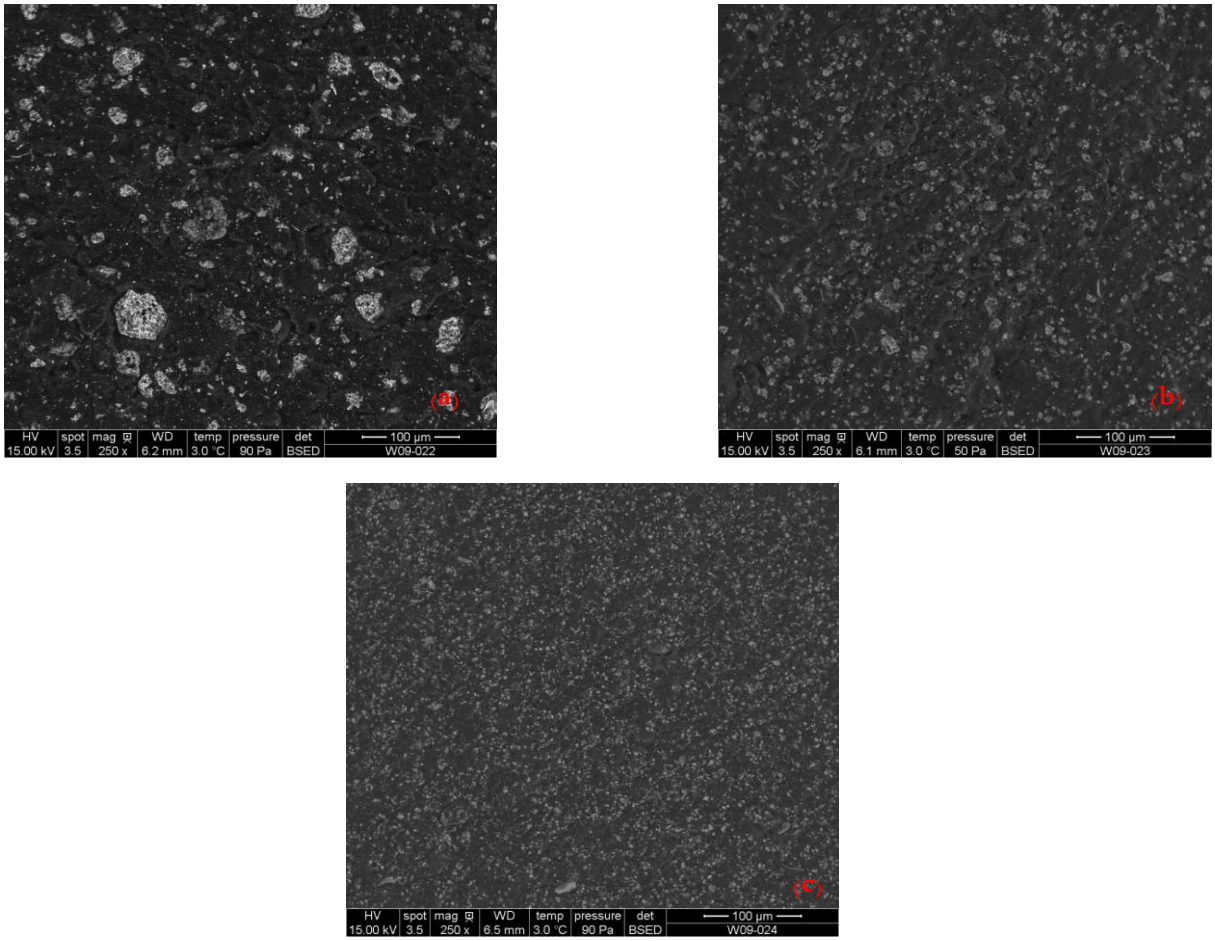


Figure III.43 – Images MEB (×250) pour les enrobés S_1 (a), S_2 (b) et S_3 (c) préparés à N = 70, 150 et 300 tr/min, respectivement.

L'estimation du seuil d'écoulement par la loi de Carreau-Yasuda à seuil sur les courbes de viscosité complexe donne des valeurs de 0,55 ; 0,30 et 1,88 Pa pour les trois enrobés S_1, S_2 et S_3, respectivement produits à 70, 150 et 300 tr/min (Figure III.44-a). Cette augmentation du seuil à N = 300 tr/min, observée sur la Figure III.44-b, est également le signe de l'amélioration de l'état de dispersion [28].

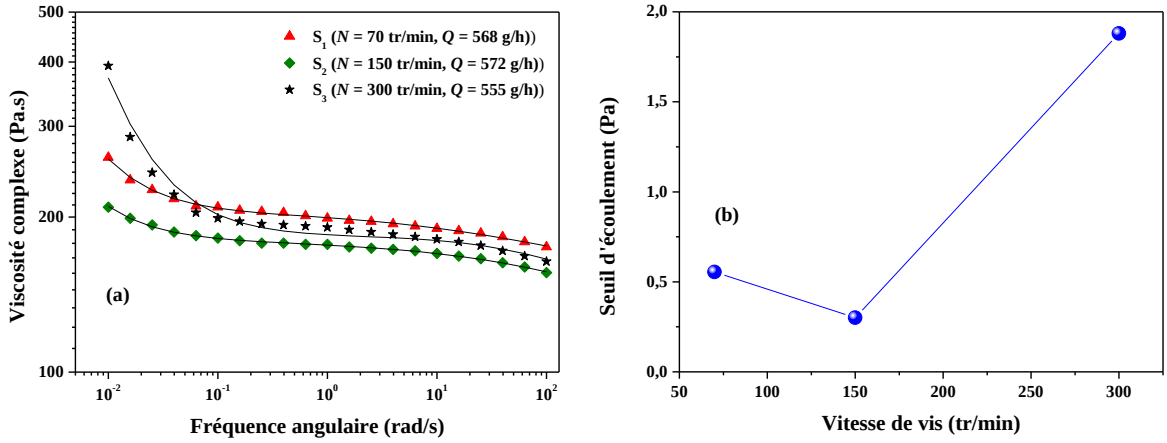


Figure III.44 – (a) Mesure de la contrainte seuil par la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les échantillons extrudés avec différentes vitesses (b) dépendance du seuil d'écoulement avec la vitesse de vis appliquée.

3.2. Effet du débit d'écoulement *Q*

Des balayages en déformation ont été réalisés sur les échantillons S_1, S_4 et S_5 extrudés à différents débits d'écoulement, allant de 600 à 1200 g/h (Tableau 25). La Figure III.45 montre une légère augmentation du module élastique, accompagnée d'une diminution de la déformation critique quand le débit augmente.

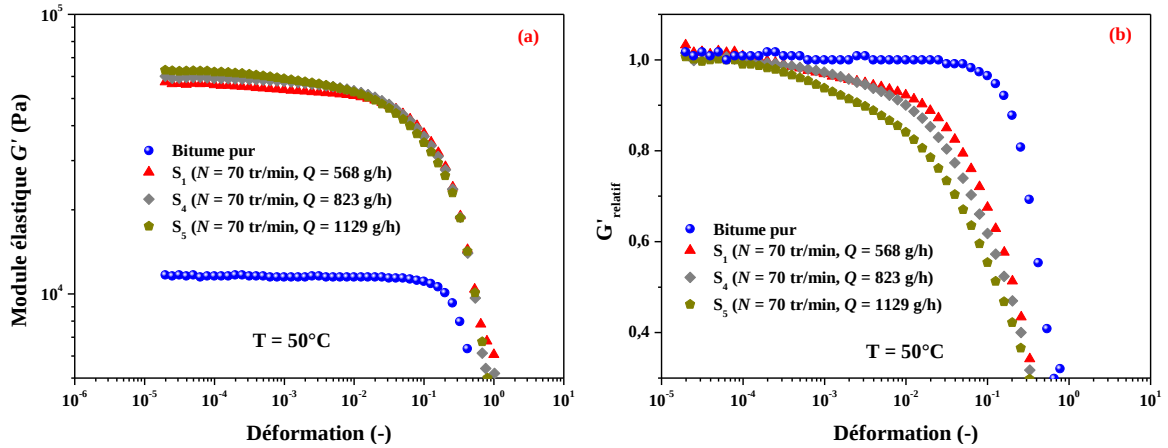


Figure III.45 – (a) Module élastique *G'* et (b) module élastique relatif G'/G'_p en fonction de la déformation pour les enrobés STE3 préparés avec différents débits d'écoulement, T = 50°C.

Sur les tests de balayage en fréquence (Figure III.46-a, b), la même tendance est observée, quelle que soit la température (22, 50 ou 70°C). A 70°C, un plateau pseudo-solide apparaît, quel que soit le débit, à faible pulsation. Cependant, le niveau de ce plateau est plus prononcé quand on augmente le débit : les valeurs de *G'* à 10^{-2} rad/s sont égales à 1,2 ; 2,2 et 6,4 Pa pour *Q* = 568, 823 et 1129 g/h, respectivement. De plus, l'augmentation de *Q* conduit à une légère déviation du module visqueux *G''* à basse pulsation. Cette déviation est parfois attribuée à la présence de larges agglomérats et expliquée par un processus de relaxation interne (énergie dissipée) [25].

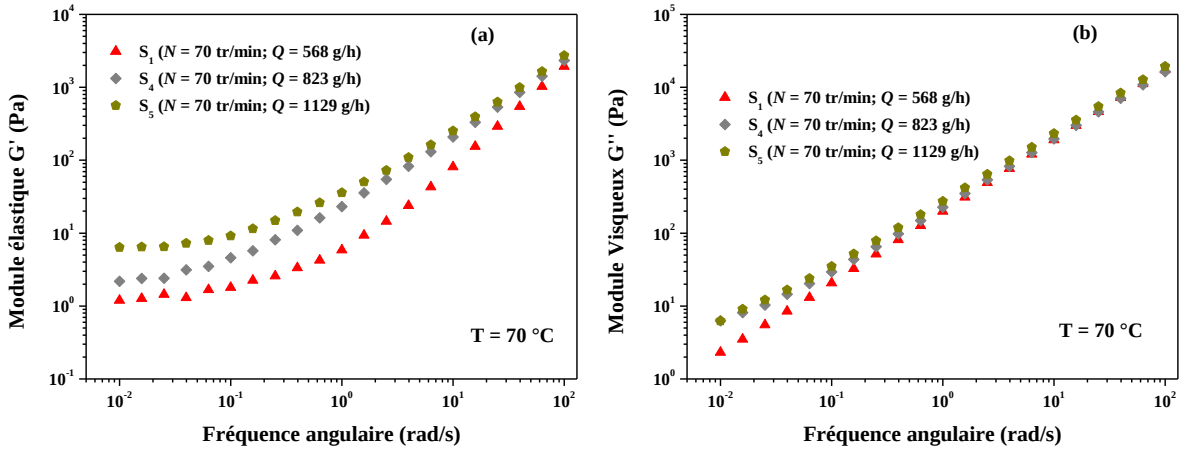


Figure III.46 – Modules élastique (a) et visqueux (b) en fonction de la pulsation à 70°C, pour les enrobés préparés à différents débits d'écoulement.

Comme pour l'effet de la vitesse de vis, l'augmentation de *Q* conduit à un croisement entre les deux modules *G'* et *G''* à basse fréquence (Figure III.47) et pour une température de 70°C.

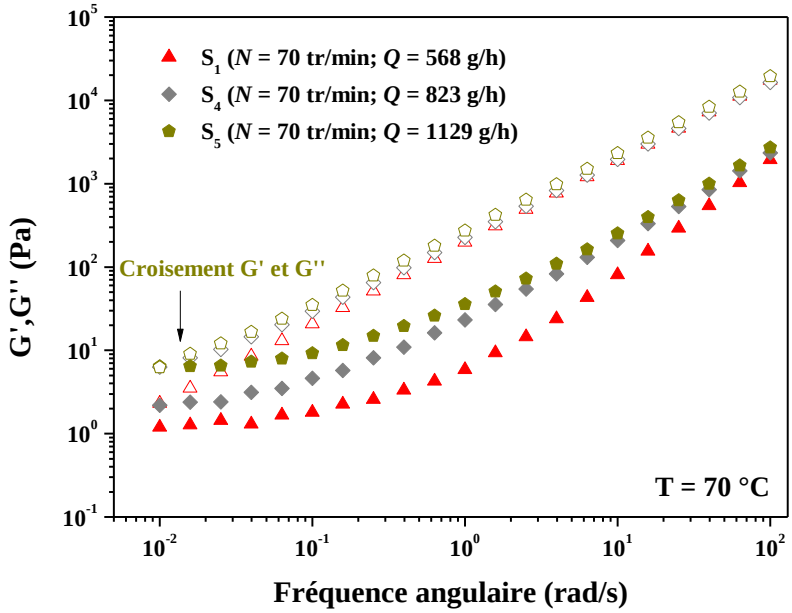


Figure III.47 – Modules élastique et visqueux en fonction de la pulsation à 70°C, pour les enrobés préparés à différents débits d'écoulement.

La Figure III.48 présente l'estimation du seuil d'écoulement à 70°C. Nous obtenons des valeurs de 0,55 ; 3,83 et 5,58 Pa, pour 568, 823 et 1129 g/h, respectivement.

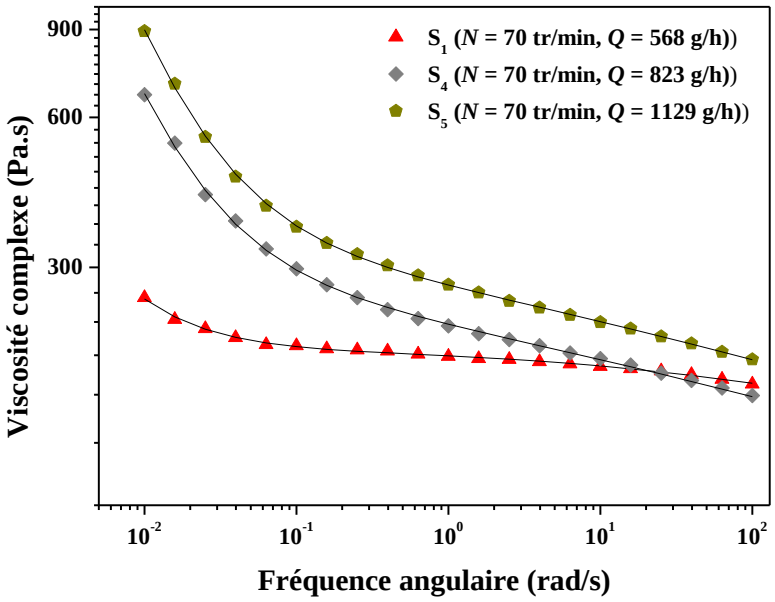


Figure III.48 – Mesure de la contrainte seuil par la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les échantillons extrudés avec différents débits.

Les observations MEB visualisent effectivement une amélioration de l'état de dispersion puisque le nombre et la taille des agrégats diminuent avec le débit d'écoulement (Figure III.49).

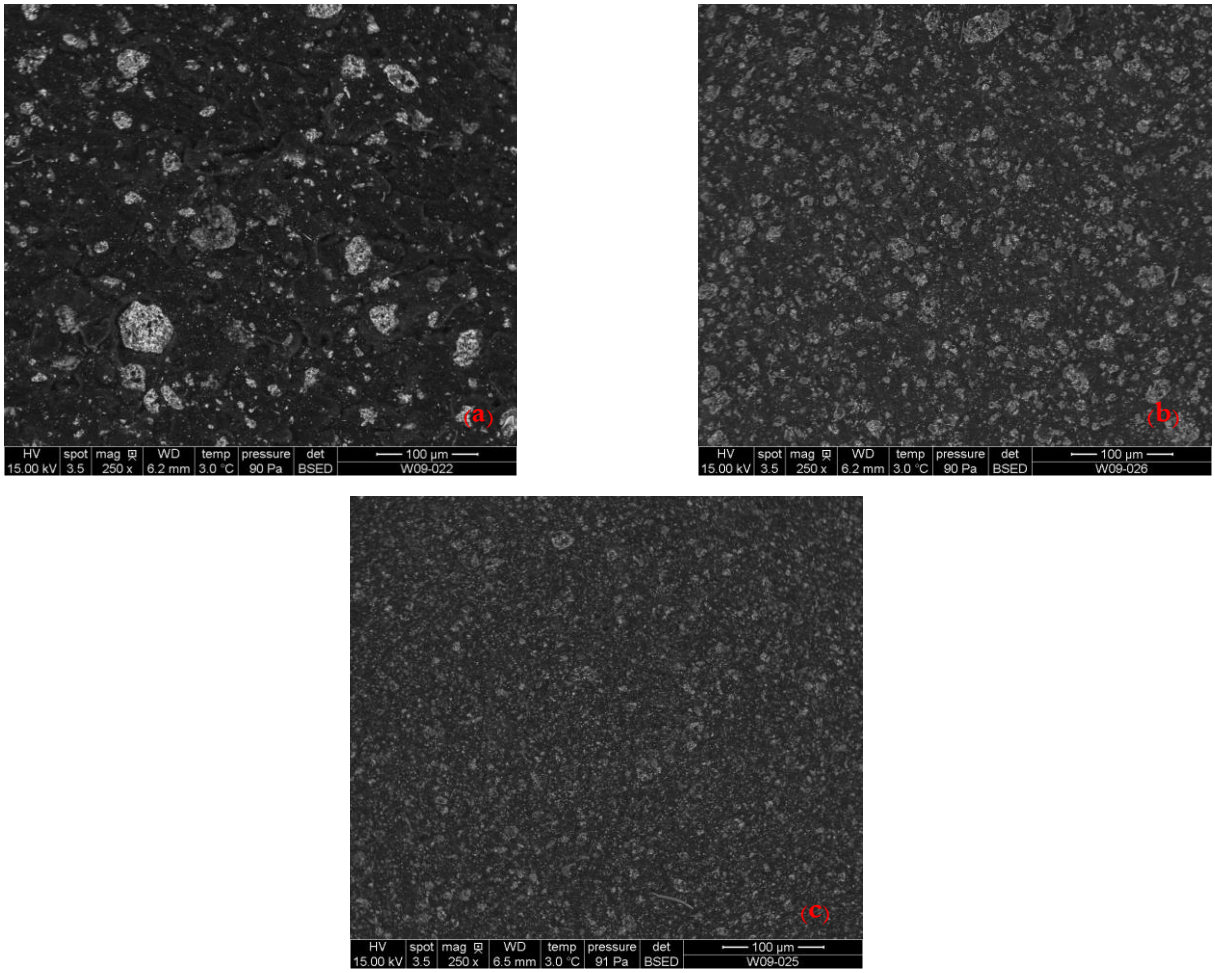


Figure III.49 – Images MEB (×250) pour les enrobés S_1 (a), S_4 (b) et S_5 (c) préparés à Q= 568, 823 et 1129 g/h, respectivement.

La diminution de la déformation critique (Figure III.45-b), l'augmentation du seuil d'écoulement (Figure III.48) ainsi que les observations MEB (Figure III.49) sont le signe de l'obtention d'un réseau percolant de sels avec l'augmentation du débit d'écoulement Q. Cette amélioration, comme il a été argumenté dans la deuxième partie de ce chapitre, provient du profil de vis spécifique utilisé, en particulier de l'élément de vis à pas inverse en position terminale permettant un temps de séjour et une énergie mécanique localement plus élevés.

3.3. Comparaison et discussion générale

La Figure III.50 présente l'évolution de la viscosité complexe des enrobés STE3 préparés dans différentes conditions opératoires N et Q en fonction de la pulsation et à T = 70°C.

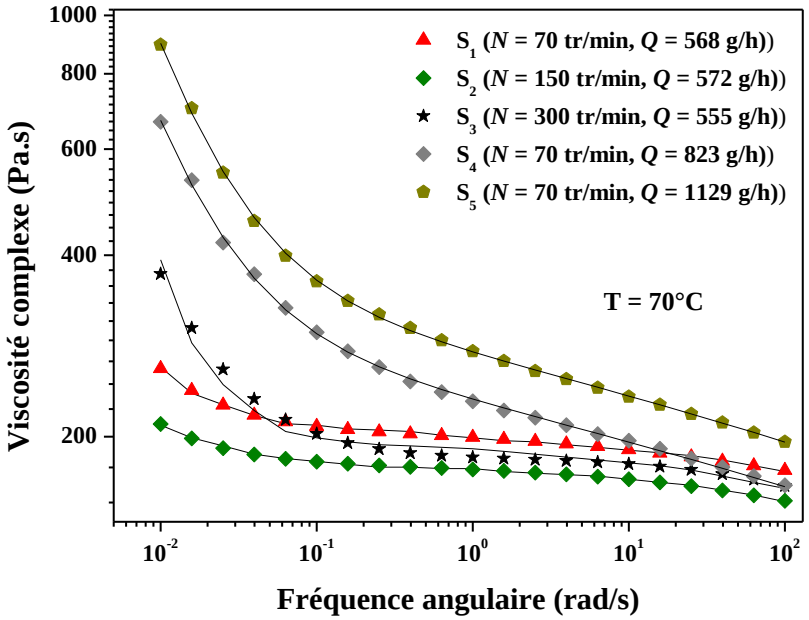


Figure III.50 – Viscosité complexe des enrobés STE3 préparés avec différents conditions d'extrusion. Les traits représentent l'ajustement par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil.

Sur cette Figure, une très bonne superposition entre le modèle de Carreau-Yasuda et les valeurs expérimentales est obtenue. Le Tableau 26 résume les paramètres obtenus d'après ces traitements (viscosité η_0 et contrainte seuil σ_0).

Tableau 26 – Viscosité newtonienne (η_0) et seuil d'écoulement (σ_0) obtenus avec l'équation de Carreau-Yasuda pour différentes conditions opératoires pour les enrobés STE3, à 70°C.

Enrobé	*N* tr/min	*Q* g/h	*N/Q* tr/g	η_0 Pa.s	σ_0 Pa
S_1	70	568	7,37	204	0,55
S_2	150	572	15,7	180	0,30
S_3	300	555	32,4	183	1,89
S_4	70	823	5,10	397	3,83
S_5	70	1129	3,72	456	5,58

D'après la Figure III.50, une augmentation de la viscosité complexe est observée à basse fréquence quand on augmente la vitesse de vis ou le débit d'écoulement. La viscosité paraît plus sensible au débit d'écoulement, où une déviation plus marquée est obtenue que celle avec l'augmentation de la vitesse de vis. L'obtention d'un point de croisement entre *G'* et *G''* à basse fréquence se traduit d'après la littérature par l'obtention d'une pente qui tend vers -1 (caractéristique d'une structure gel). Ces valeurs sont de -0,41, -0,43 et -0,49 pour les enrobés S_3, S_4 et S_5, respectivement.

La représentation de la contrainte seuil en fonction du rapport *N*/*Q* (Figure III.51) montre la présence de deux régimes de variations (Figure III.51) : la partie localisée dans la gamme [6 ; 35 tr/g] présente un seuil d'écoulement relativement faible par rapport à celui observé dans la partie localisée en dessous de 6 tr/g (faible *N*/*Q*) qui présente une faible dépendance avec la température. De plus, la Figure III.51 présente une évolution similaire à celle observée pour les monosels et les bisels (Figure III.38).

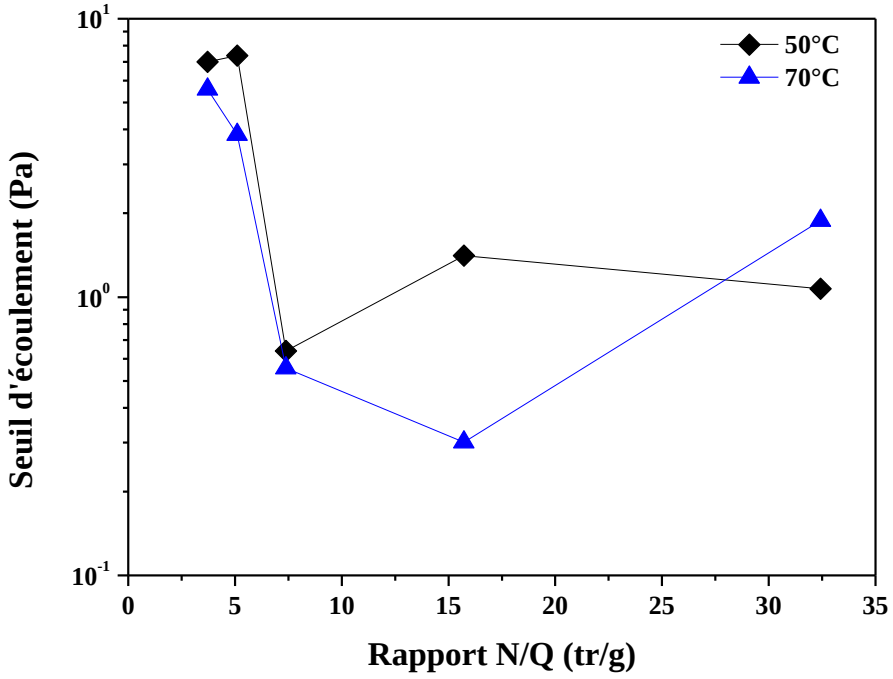


Figure III.51 – Seuil d'écoulement (σ_0) en fonction du rapport *N/Q* pour les trois enrobés STE3.

La valeur de la contrainte seuil aura un impact direct sur la migration des bulles de gaz générées par radiolyse. En effet, plus le seuil est important, plus la taille de la bulle doit être élevée pour atteindre des vitesses suffisantes pour évacuer le gaz. Ce point sera abordé plus en détail lors du prochain chapitre.

4. Mesure de la vitesse de migration des bulles

Dans ce paragraphe, nous présentons l'influence des conditions opératoires *N* et *Q* ainsi que de la nature d'enrobé sur la migration des bulles. A partir des valeurs de la contrainte seuil présentées dans les Tableau 24 et 26, nous pouvons calculer le rayon minimal à partir duquel les bulles commencent à migrer dans les enrobés bitume :

$$R_{\min} = \frac{3\sigma_0}{4.\Delta\rho.g} \qquad \text{(Eq.5)}$$

avec $\Delta\rho$ = 1400, 1330, 1280 et 1350 kg/m^3 pour les enrobés monosels $BaSO_4$, les bisels, les monosels $NaNO_3$ et l'enrobé industriel STE3 respectivement.

La taille minimale est très dépendante de la nature de l'enrobé, ainsi que des conditions opératoires. Une augmentation du rayon minimal des bulles est observée avec l'augmentation de *N* et *Q*, quelle que soit la nature de l'enrobé (Tableau 27).

Comme le terme en $\Delta\rho$ est quasi-constant, on retrouve le même classement que pour la valeur de seuil, c'est-à-dire R_{min} ($BaSO_4$) < R_{min} (STE3) < R_{min} (bisel) < R_{min} ($NaNO_3$).

Tableau 27 – Rayon minimal et maximal des bulles dans les différents enrobés bitume préparés à différents *N* et *Q*.

Enrobé		*N*	*Q*	R_{min} (µm)	R_{max} (cm)
$BaSO_4$	W_1	70	606	41	8,0
	W_2	150	552	40	8,1
	W_3	300	603	2343	0,1
	W_4	70	798	51	6,5
	W_5	70	1140	186	1,8
$NaNO_3$	N_1	70	590	155	2,3
	N_2	150	596	202	1,8
	N_3	300	596	412	0,9
	N_4	70	857	220	1,6
	N_5	70	1183	1207	0,3
Bisel	B_1	70	585	82	4,2
	B_2	150	585	86	4,0
	B_3	300	585	111	3,1
	B_4	70	814	304	1,1
	B_5	70	1200	891	0,4
STE3	S_1	70	568	38	9,4
	S_2	150	572	84	4,3
	S_3	300	555	64	5,6
	S_4	70	823	440	0,8
	S_5	70	1129	418	0,9

De l'autre côté, le rayon maximal d'une bulle pouvant être atteint a été calculé par la loi de Laplace :

$$\sigma_0 = \frac{2 \times \Gamma}{R_{\max}} \qquad \text{(Eq.6)}$$

Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 27. Ils indiquent que les rayons obtenus avec les enrobés $BaSO_4$ sont les plus importants, à l'exception de l'enrobé W_3 extrudé à *N* = 300 tr/min (0,1 cm). Une augmentation de *N* et *Q* conduit à une diminution du rayon maximal. Par contre, l'enrobé W_3 à *N* = 300 tr/min montre une valeur du rayon minimum plus importante que le rayon maximum ($R_{min} > R_{max}$). Ceci peut être dû à la présence d'un très bon état de dispersion qui empêche les bulles de migrer et de croître.

L'augmentation de *N* et *Q* conduit à une restriction de la gamme de rayons. A titre d'exemple, dans le cas de $NaNO_3$, le passage de 70 tr/min à 300 tr/min conduit à une diminution de la gamme des bulles migrantes de [155µm ; 2,3 cm] à [412 µm ; 0,9 cm].

A partir de ces gammes de rayons déterminées, la vitesse de migration d'une bulle peut être calculée par l'équation :

$$U = \frac{\Delta\rho . g . R^2}{3\eta} \qquad \text{(Eq.7)}$$

La Figure III.52 présente l'évolution de la vitesse de migration des bulles calculée en fonction de leur diamètre à 50°C, pour les trois enrobés modèles et l'enrobé industriel.

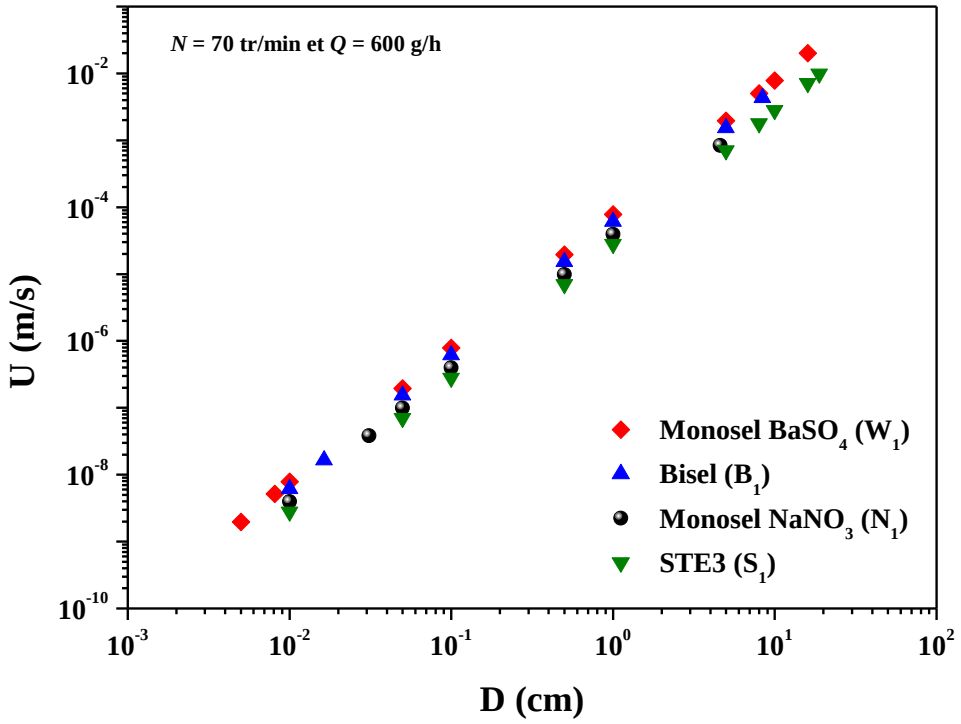


Figure III.52 – Vitesse de migration en fonction du diamètre de bulles dans les enrobés bitume à 50°C : Monosel $BaSO_4$ (rouge), Monosel $NaNO_3$ (noir), bisel (bleu) et STE3 (vert).

La plus faible vitesse de migration est obtenue dans le cas des enrobés STE3. La vitesse de migration dans STE3 est inférieure à $U_{NaNO3} < U_{bisel} < U_{BaSO4}$. Ce classement est principalement attribué à la valeur de la viscosité où $\eta_{STE3} > \eta_{NaNO3} > \eta_{bisel} > \eta_{BaSO4}$. Une influence des conditions opératoires *N* et *Q* est observée surtout à *N* = 300 tr/min, où une diminution de la vitesse est observée, quelle que soit la nature de l'enrobé (S_3, N_3, B_3 ou W_3).

5. Bilan de ce chapitre

Ce chapitre a présenté les effets des conditions opératoires d'extrusion *N* et *Q* sur les propriétés rhéologiques du bitume pur d'une part et sur des échantillons modèles et industriel d'enrobés bitume d'autre part.

Le temps de séjour et la vitesse de cisaillement présentent une influence très importante sur les propriétés du bitume. En effet, une augmentation du temps de séjour (débit *Q* faible) conduit à une augmentation de la teneur en asphaltènes, qui se traduit par une viscosité newtonienne plus importante. Par contre, l'augmentation de la vitesse de vis conduit à des modifications structurales de la matrice bitume. Une déformation critique est remarquée à partir de laquelle de nouvelles bandes d'absorption (C=S et S-S) ont été détectées par infrarouge. L'apparition de ces bandes se traduit par une augmentation de la viscosité du bitume. Par conséquent, l'effet de la présence des hétéroatomes sur la viscosité du bitume est non négligeable. Cette viscosité est déterminée par la teneur en asphaltènes et en hétéroatomes.

Dans le cas des enrobés, une grande influence de la nature des sels (soluble et insoluble) sur la réponse rhéologique est remarquée. Pour les monosels, une évolution similaire de la réponse rhéologique est obtenue en augmentant *N* ou *Q*. En effet, l'augmentation de *N* et *Q* dans le cas de $BaSO_4$ conduit à des modules plus importants. Au contraire, dans le cas de monosels $NaNO_3$, les modules diminuent. Les bisels présentent un compromis entre les deux monosels. L'effet de *N* est plutôt controlé par la présence de $BaSO_4$, alors que celui de *Q* semble lié au $NaNO_3$. Dans le cas de l'enrobé STE3, il a été observé une diminution des modules avec la vitesse de vis et une croissance avec le débit d'écoulement. L'augmentation de *N* et *Q* dans STE3 conduit à une augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence, traduisant une amélioration de l'état de dispersion. L'effet de *Q* est plus important sur l'augmentation de la viscosité que celui de *N*.

L'effet des conditions opératoires sur la viscosité complexe a été étudié pour les différents enrobés. Le modèle de Carreau-Yasuda à seuil s'applique parfaitement, quels que soient l'enrobé et les conditions opératoires. Le classement de la viscosité est généralement $\eta^*(STE3) > \eta^*(NaNO_3) > \eta^*(Bisel) > \eta^*(BaSO_4)$, sauf à $N = 300$ tr/min où l'enrobé $BaSO_4$ (W_3) présente la valeur la plus élevée en raison du meilleur état de dispersion.

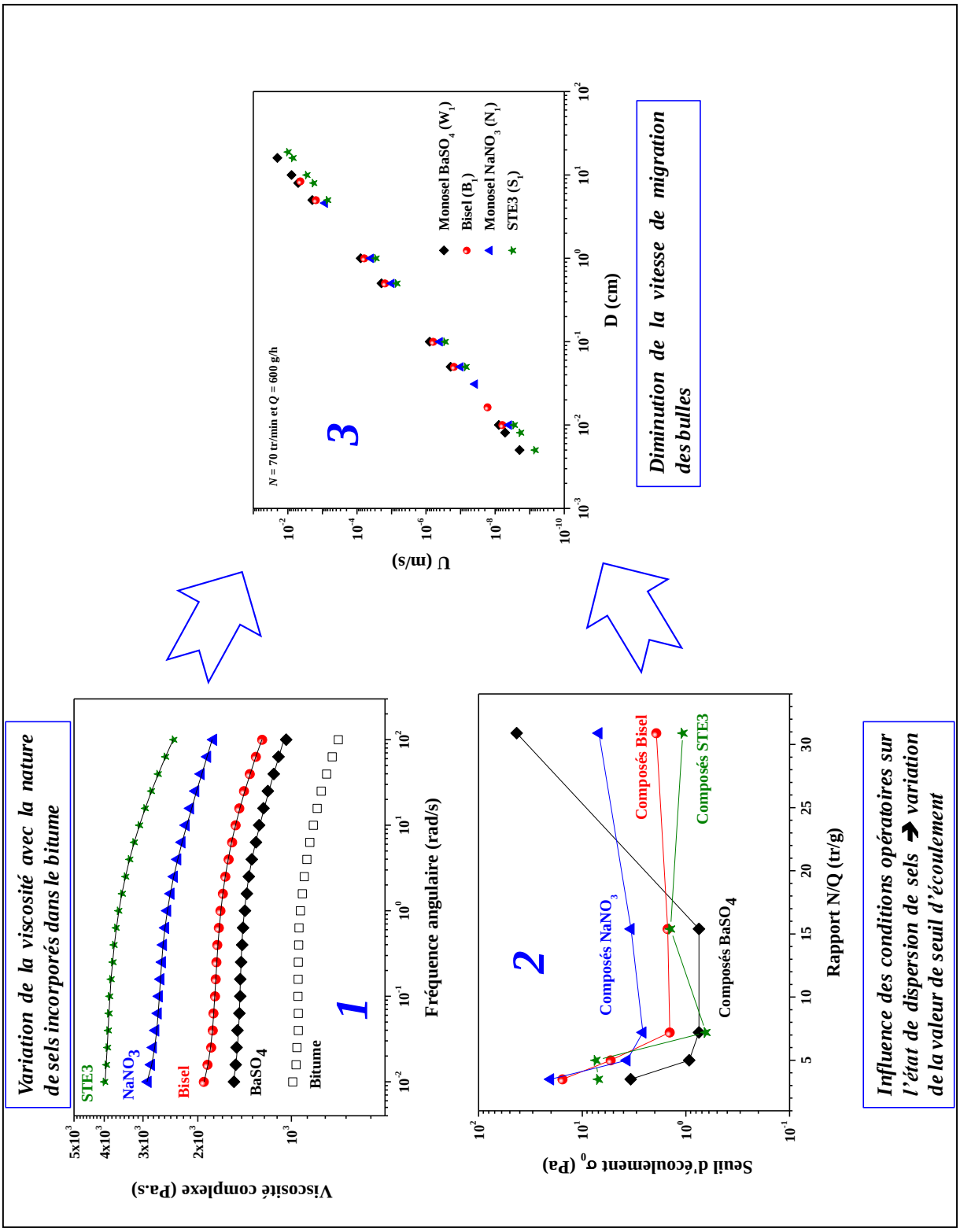
Par ailleurs, une augmentation de *N* et *Q* conduit à une augmentation de la contrainte seuil σ_0, quelle que soit la nature de l'enrobé. L'évolution de la contrainte seuil a été exprimée en fonction du rapport *N*/*Q* où trois zones semblent exister : deux zones à faible et à fort *N*/*Q*, où le seuil est élevé, alors que la troisième zone, aux valeurs intermédiaires, présente un seuil faible.

A partir de ces valeurs (σ_0 et η_0), les gammes de taille des bulles migrantes dans les enrobés, dans toutes les conditions opératoires, ont été déterminées. L'augmentation de *N* et *Q* conduit à une restriction de cette gamme, quelle que soit la nature de l'enrobé.

Enfin, les vitesses de migration des bulles ont été calculées dans toutes les conditions. La vitesse de migration est la plus faible dans le cas du STE3 qui possède la viscosité la plus

élevée. L'augmentation de N et Q (surtout à N = 300 tr/min et Q = 1200 g/h) conduit essentiellement à une diminution remarquable de la vitesse de migration.

6. A retenir du chapitre 3



7. Bibliographie du chapitre 3

[1] X. Lu, U. Isacsson, "Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology ", *Constr. build. Mater,* 16: 15-22 (**2002**).

[2] D. Mastrofini, M. Scarsella, "The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing", *Fuel,* 79: 1005-1015 (**2000**).

[3] ASTM Standard D 2872 – 04, Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test) (**2004**).

[4] ASTM Standard D 6521-08, Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV) (**2008**).

[5] P. Michalica, I. B. Kazatchkov, J. Stastna, L. Zanzotto, "Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins", *Fuel,* 87: 3247-3253 (**2008**).

[6] S. E. Moschopedis, J. C. Speight, "The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen", *J. Mater. Sci,* 12: 990-998 (**1977**).

[7] V. Meyer, J. Pilliez, J. Habas, F. Montel, P. Creux, "Rheological Evidence of the Diffusionnal Aggregation of Asphaltenes in Extra-Heavy Crude Oils", *Energy & Fuels,* 22: 3154–3159 (**2008**).

[8] ASTM Standard D 4124 - 09, Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (**2009**).

[9] A. Poulesquen, "Contribution à la modélisation de l'extrusion réactive en machine bivis", Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (**2001**).

[10] R. Traxler, "Bituminous materials, part 1", New York, Interscience (**1964**).

[11] D. Vanderhart, W. Manders, G. Campell, "Investigation of structural inhomogeneity and physical aging. Asphalts by solid NMR", Washington, D.C., (**1990**).

[12] F. Choquet, "Le Vieillissement du Bitume", *International Conference on Strategic Highway (SHRP) and Traffic Safety on Two Continents, The Hague, The Netherlands*, (**1993**).

[13] A. Pérez-Lepe, F. J. Martinez-Boza, C. Gallegos, O. Gonzalez, M. E. Munoz, A. Santamaria, "Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen", *Fuel,* 82: 1339-1348 (**2003**).

[14] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Colloid. Interface. Sci,* 145: 42-82 (**2009**).

[15] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres", *T. Soc. Rheol,* 3: 137 (**1959**).

[16] P. Luo, Y. Gu, "Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures", *Fuel,* 86: 1069-1078 (**2007**).

[17] D. A. Storm, E. Y. Sheu, "Rheological studies of Ratawi vaccum residue at 366 K", *Fuel,* 72: 233-237 (**1993**).

[18] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Inter. Sci. Colloid,* 145: 42-82 (**2009**).

[19] P. Cassagnau, "Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites", *Polymer,* 49: 2183-2196 (**2008**).

[20] A. Durmus, A. Kasgoz, C. W. Macosko, "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology", *Polymer,* 48: 4492-4502 (**2007**).

[21] J. Vermant, S. Ceccia, M. K. Dolgovskij, P. L. Maffettone, C. W. Macosko, "Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology ", *J. Rheol,* 51: 429-450 (**2007**).

[22] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, "Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite", *J. Rheol*, 49: 425-440 (**2005**).

[23] W. Lertwimolnun, B.Vergnes, "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix", *Polymer*, 46: 3462-3471 (**2005**).

[24] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, "Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials", *Macromolecules*, 34: 1864-1872 (**2001**).

[25] C. Carrot, J.-C. Majesté, B. Olalla, R. Fulchiron, "On the use of the model proposed by Leonov for the explanation of a secondary plateau of the loss modulus in heterogeneous polymer–filler systems with agglomerates", *Rheol. Acta*, 49: 513-527 (**2010**).

[26] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, "Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder", *Polym. Eng. Sci,* 46: 314-323 (**2006**).

[27] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, "Influence of Screw Profile and Extrusion Conditions on the Microstructure of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites", *Polym. Eng. Sci*, 47: 2100-2109 (**2007**).

[28] B. Vergnes, "The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites", *Int. Polym. Proc*, 2011: 229-232 (**2011**).

CHAPITRE 4

Chapitre 4 – Effet de l'irradiation γ sur le comportement du bitume pur et de l'enrobé STE3

Dans l'objectif d'évaluer l'influence des éléments radioactifs incorporés (émetteurs α, β et γ) sur le comportement des enrobés bitume, des irradiations γ externes ont été réalisées pour simuler les effets induits par les émetteurs β, γ. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de l'irradiation γ sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques du bitume et de l'enrobé STE3, ainsi qu'à l'estimation des distributions de taille des bulles suivant les conditions d'irradiation (dose, débit de dose,…).

Ce chapitre est divisé en trois parties : la première est dédiée à l'effet de l'irradiation sur les propriétés du bitume pur. Des modifications externes, telles que le gonflement, et internes (propriétés rhéologiques) ont été observées. Des caractérisations analytiques et spectrométriques ont été réalisées afin d'analyser plus finement les changements des propriétés rhéologiques.

La deuxième partie de ce chapitre présente les mêmes objectifs, mais l'étude sera effectuée sur l'enrobé industriel STE3 (60% en masse de bitume et 40% en sels).

Pour finir, ce chapitre utilise les données rhéologiques obtenues dans les deux premières parties afin de définir une loi permettant d'estimer la viscosité de l'enrobé industriel irradié à partir de celle du bitume pur irradié.

Table des matières – chapitre 4

Table des matières – chapitre 4 138
1. Comportement sous irradiation de la matrice bitume 140
1.1. Evolution du gonflement 141
1.1.1. Gonflement du bitume pur conditionné dans des conteneurs différents 141
1.1.1.1. Béchers en verre 141
1.1.1.2. Pots en aluminium 142
1.1.2. Effet du diamètre sur le taux de gonflement 143
1.1.3. Interprétation de l'effet de dose sur le gonflement par microtomographie X 145
1.2. Modifications des propriétés rhéologiques sous irradiation 147
1.2.1. Effet de l'oxygène 147
1.2.2. Effet de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques en absence d'oxygène 150
1.3. Modifications internes ou structurales 154
1.3.1. Variation sous irradiation γ de la teneur des fractions (séparation SARA) .. 154
1.3.2. Evolution des masses du bitume et de ses fractions en fonction de la dose (SEC) 156
1.3.2.1. Evolution des masses du bitume avec la dose d'irradiation 156
1.3.2.2. Evolution des masses des fractions sous irradiation 157
1.3.3. Evolution des indices d'aromaticité (I_c) et d'aliphaticité (I_a) en fonction de la dose 159
1.3.4. Confirmation de l'augmentation des masses d'asphaltènes par diffraction des rayons X 159
1.3.5. Variation de la teneur en résidu de carbone avec la dose d'irradiation 161
1.3.6. Conséquences des modifications structurales sur la température de transition vitreuse T_g 162
1.4. Bilan 164
2. Comportement sous irradiation de l'enrobé industriel (STE3) 165
2.1. Evolution du gonflement des enrobés STE3 en fonction de la dose 165
2.1.1. Gonflement de l'enrobé STE3 165
2.1.2. Comparaison du gonflement du bitume pur et du STE3 166
2.2. Effet de l'irradiation γ sur la population de bulles dans STE3 167
2.2.1. Effet de la dose d'irradiation 167

2.2.2. Effet du débit de dose 168
2.2.3. Effet de l'ajout de sels 170
2.3. Effet de l'irradiation γ sur la rhéologie du STE3 170
3. Détermination d'une loi de rhéo-vieillissement radiolytique pour STE3 à T = 22°C 174
4. Bilan de ce chapitre 179
5. A retenir du chapitre 4 180
6. Bibliographie du chapitre 4 181

Comme il a été signalé au début de ce manuscrit, les radioéléments contenus dans les enrobés bitume émettent des rayonnements α, β et γ qui interagissent principalement avec la matrice bitume. L'effet principal des interactions rayonnements/matière, dans le cas des enrobés bitume, est la production de gaz de radiolyse, majoritairement de l'hydrogène. Le rendement radiolytique β et γ en hydrogène des enrobés est égal à 0,33 molécules pour 100 eV, soit $3{,}3 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} dans le système international (S.I.) [1].
Pour estimer et quantifier les effets des radioéléments ainsi que leur influence sur les enrobés bitumes, des irradiations γ externes d'échantillons inactifs ont été réalisées dans un irradiateur au ^{60}Co.

1. Comportement sous irradiation de la matrice bitume

D'après la littérature, l'irradiation modifie la structure moléculaire du bitume et conduit à la production de gaz de radiolyse [2]. Généralement, la production de gaz est dépendante de plusieurs facteurs, en particulier le débit de dose ($\dot{D}$), la dose totale absorbée (D) ainsi que le grade du bitume [2, 3].
Le niveau du gonflement résulte de la compétition entre la génération de gaz et son évacuation. Le gonflement persiste quand l'accumulation de gaz de radiolyse dans la matrice est supérieur à la vitesse d'évacuation [2, 4]. Il est dépendant de plusieurs paramètres tels que la géométrie du fût, la dose totale et le grade du bitume.
Comme il a été mentionné dès le début de ce manuscrit, le bitume utilisé en France pour cette application se caractérise par un grade 70/100. Ce type de bitume possède un comportement viscoélastique, (chapitre 2 [5]). Ces caractéristiques minimisent la fissuration de ce bitume sous irradiation, alors que plusieurs cas de fissuration ont été observés avec un autre type de bitume (grade R85/40) utilisé dans plusieurs pays, y compris la Belgique [2, 6]. Par conséquent avec un bitume 70/100, l'évacuation de l'hydrogène ne peut pas s'évacuer au travers des fissures, ce qui entraîne un gonflement plus important.
Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature pour prédire le taux du gonflement. Phillips et al. [2] ont proposé deux modèles théoriques : dans le modèle IL^2, le taux de gonflement est estimé par le produit du débit de dose (I) par la hauteur du fût (L); ce modèle ne prend pas en compte les mécanismes de production de gaz. Le deuxième modèle est plus compliqué et il a été développé en considérant un état d'équilibre entre la production, la croissance des bulles et leur évacuation. Une bonne cohérence est obtenue entre les données expérimentales et le modèle théorique. Les études de Burnay en 1987 [3] sont basées sur le second modèle de Phillips et al [2]. Afin de bien ajuster le modèle théorique aux données expérimentales, il était nécessaire d'augmenter la valeur du taux de production de gaz de l'ordre de $1{,}3 \times 10^{17}$ au lieu de $1{,}5 \times 10^{16}$ molécules.kg^{-1}.Gy^{-1}. Par ailleurs, ce modèle exige également la connaissance de plusieurs paramètres tels que le coefficient de diffusion, de solubilité du gaz, la viscosité initiale, le coefficient du durcissement radiochimique de la matrice, le rayon de la cavité,… De plus, la forme des bulles dans ce modèle est limitée à la forme sphérique. Ce modèle montre toutefois une corrélation avec les observations réalisées sur des fûts industriels [3] mais avec de nombreux paramètres ajustables.

Dans l'objectif d'évaluer le taux de gonflement sur le bitume 70/100, plusieurs échantillons conditionnés dans différentes géométries ont été irradiés. Ces échantillons ont été irradiés à un débit de dose $\dot{D}$ proche de 5000 Gy/h et ils ont intégré des doses d'irradiation D allant de 1 à 7 MGy. Il est important de noter que le débit de dose utilisé ici est de 1000 à 5000 fois plus élevé que dans la réalité, le but étant d'accélérer les phénomènes radiolytiques.

1.1. Evolution du gonflement

Comme indiqué précédemment, le bitume 70/100 est un matériau viscoélastique, ce qui lui confère la propriété d'accommoder la déformation et par conséquent de gonfler, sans fissurer, sous irradiation.

Le gonflement des échantillons a été suivi en mesurant la hauteur (ou le volume) de l'échantillon, avant et après irradiation (mesuré en sortie d'irradiateur). La valeur de gonflement est obtenue par :

$$G(\%) = \frac{H_f - H_i}{H_i} \times 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

avec H_i la hauteur initiale (avant irradiation) et H_f la hauteur finale. Puisque le gonflement est de forme concave, la hauteur finale (H_f) a été calculée par :

$$H_f = \frac{H_s - H_p}{2} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

avec H_p la hauteur finale à la paroi et H_s la hauteur finale au sommet de la surface libre. La Figure IV.1 présente une schématisation de la méthode de mesure du gonflement.

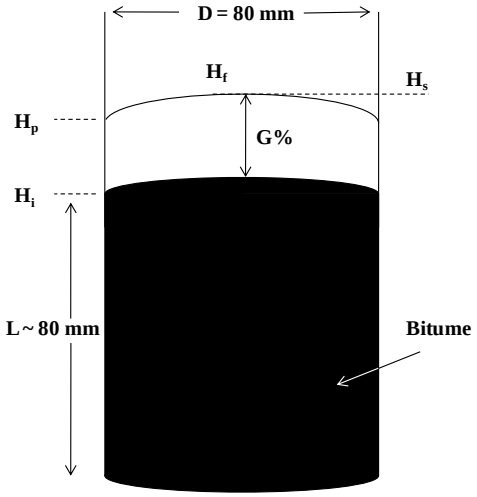


Figure IV.1 – Schéma de la méthode de mesure du gonflement.

1.1.1. Gonflement du bitume pur conditionné dans des conteneurs différents

1.1.1.1. Béchers en verre

Sept échantillons de bitume pur ont été irradiés à un débit de dose de l'ordre de 5000 Gy/h et ont intégré des doses d'irradiation allant de 1 à 7 MGy. La Figure IV.2 montre l'évolution du taux de gonflement en fonction de la dose d'irradiation. Nous observons une augmentation du

gonflement avec la dose totale d'irradiation, ce qui est en accord avec les données de la littérature.

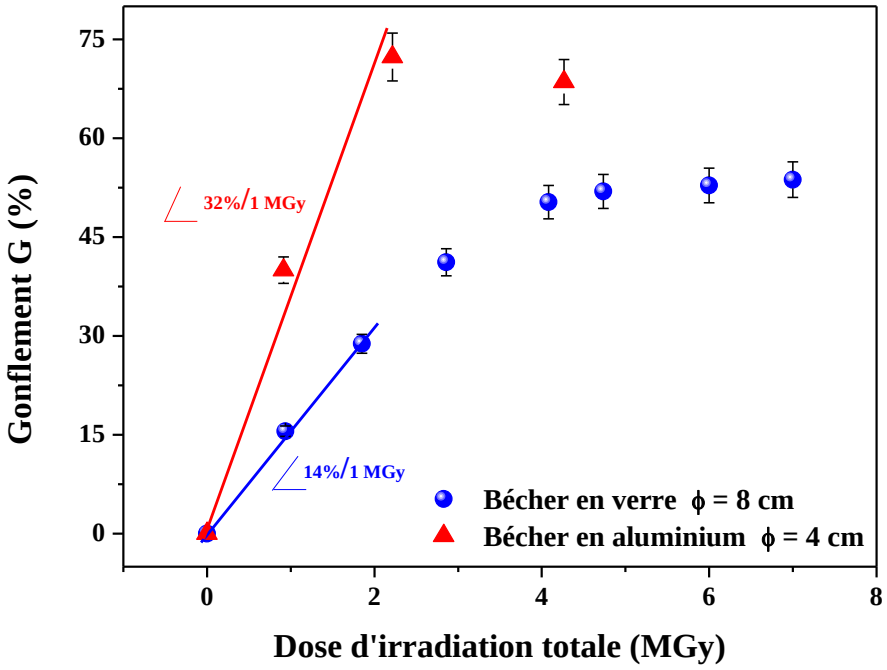


Figure IV.2 – Gonflement de bitume pur dans deux géométries différentes en fonction de la dose d'irradiation.

Une augmentation quasi-linéaire est observée jusqu'à 3 MGy, avec une vitesse initiale de gonflement (pente) de l'ordre de 14% par MGy. A partir de 3 MGy, le taux de gonflement se stabilise (≈ 50 – 55 %), ce qui signifie qu'un état d'équilibre entre la production et l'évacuation de gaz est atteint.

1.1.1.2. Pots en aluminium

Trois échantillons ont été irradiés à 1, 2 et 4 MGy à 5000 Gy/h, dans des pots en aluminium. L'objectif était d'une part d'évaluer le taux de gonflement des bitumes avec une surface (diamètre) plus faible (4 cm au lieu de 8 cm) et d'autre part de tester si la nature du container avait une influence sur le taux de gonflement (effet de paroi, glissement,...). La Figure IV.2 montre le même type d'évolution que celle observée avec le bécher en verre : une augmentation rapide du taux de gonflement jusqu'à 2 MGy, suivie par une stabilisation au-delà. Par ailleurs, nous observons que le gonflement est plus important avec des géométries dont le rapport surface/volume est plus faible. Une vitesse initiale de gonflement de l'ordre de 32% par MGy (2 fois plus importante) est obtenue.

Dans la littérature, il a été observé que plus la hauteur du bitume dans la géométrie est importante, plus le gonflement final est élevé [2]. En effet, plus la hauteur de la géométrie est importante, plus les bulles ont besoin de temps pour s'évacuer, d'où un taux de gonflement final plus important. Par contre, l'effet du diamètre n'a pas été développé dans la littérature.

Deux hypothèses peuvent être proposées afin d'expliquer l'observation d'un gonflement plus important avec les faibles diamètres :

- La taille des bulles est différente et dépendante de la géométrie (plus grande avec un diamètre plus important), ce qui conduit à une accélération du processus d'évacuation et un

taux de gonflement moins important. En effet, d'après la loi de Hadamard- Rybczynski corrigée par l'effet de paroi, utilisée par de nombreux auteurs [7] (Eq. 3), nous pouvons calculer la vitesse de migration d'une bulle gazeuse soumise à la poussée d'Archimède dans le bitume :

$$U = \frac{\Delta\rho.g.d_{bulle}^2}{12\eta} \times (1-\lambda)^{2,35} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

avec $\Delta\rho$ la différence de densité volumique entre la matrice et la bulle, d le diamètre de la géométrie, η la viscosité newtonienne de la matrice et λ le rapport du diamètre de la bulle (d_{bulle}) par le diamètre de la géométrie (d). L'effet de paroi est plus important dans le cas de géométries ayant un faible diamètre. En effet, avec un large diamètre, le rapport (d_{bulle}/d) sera faible, ce qui conduit à une vitesse de migration plus rapide.

- La surface d'évacuation de gaz et donc le flux d'hydrogène par diffusion est plus élevé avec un grand diamètre (d).

Actuellement, rien ne nous permet de trancher entre les deux hypothèses.

1.1.2. Effet du diamètre sur le taux de gonflement

Dans l'objectif de mieux comprendre l'effet du diamètre sur le taux de gonflement, quatre échantillons en verre avec différents diamètres allant de 2,5 à 10 cm ont été irradiés jusqu'à 1 MGy, (Figure IV.3). Une diminution régulière du taux de gonflement est observée avec l'augmentation du diamètre.

Il est également intéressant de noter la bonne reproductibilité du gonflement obtenu (15,6 et 17%) pour le diamètre de 8 cm. De plus, il semble que la matière du container (verre ou aluminium) n'a que peu d'influence sur le taux de gonflement. Ceci exclu les artefacts de glissement aux parois.

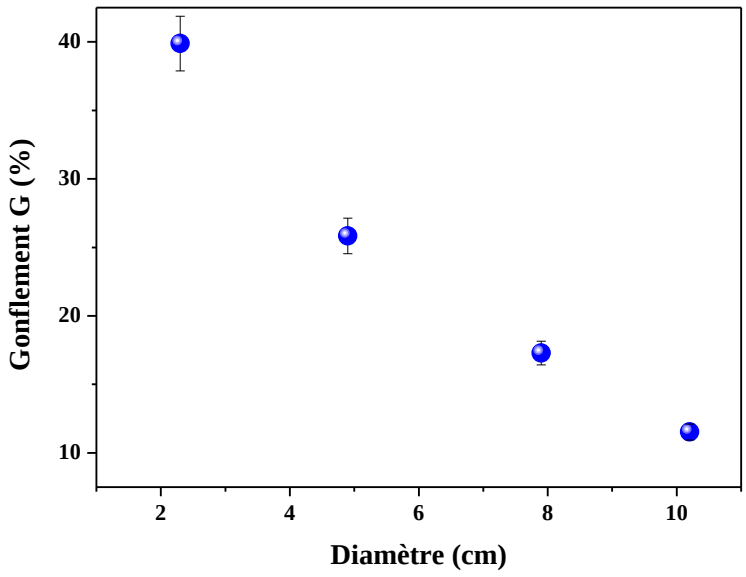


Figure IV.3 – Gonflement du bitume pur en fonction du diamètre du pot à *D* = 1 MGy.

Afin d'expliquer cette diminution du taux de gonflement, le flux de gaz (H_2) à travers la surface a été calculé. La quantité de gaz évacuée est donnée par la différence entre la quantité

de gaz de radiolyse totale générée par l'irradiation et le volume de gaz piégé dans le bitume (calculé à partir du gonflement).
Le volume de la quantité de gaz de radiolyse générée est donné par :

$$V_{(gaz)} = n_{(gaz)} \times V_m = G(H_2) \times D \times m \times V_m \qquad \text{(Eq. 4)}$$

avec n le nombre de moles créées, V_m le volume molaire du gaz en m^3/mol, $G(H_2)$ le rendement radiolytique en mol/J, m la masse du bitume en kg et D la dose d'irradiation en Gy (J/kg). Le volume du gaz piégé dans la matrice est la différence entre le volume de l'échantillon avant et après irradiation c.à.d le gonflement. Le Tableau 28 présente une synthèse des données.

Tableau 28 – Volume produit et évacué pour les échantillons de bitume pur irradiés à 1 MGy.

Géométrie		Dose	Volume de gaz produit	H_f	$V_{gonflement}$	Volume évacué	Vitesse d'évacuation
d (cm)	H_i (cm)	MGy	cm^3	cm	cm^3	cm^3	cm/s
2,3	**8,7**	**0,962**	26,2	12,1	14,3	**11,9**	**$4,2 \times 10^{-6}$**
4	**6,9**	**0,915**	60,1	10,6	46,5	**13,6**	**$1,6 \times 10^{-6}$**
4,9	**8,9**	**0,895**	114	11,2	43,3	**70,4**	**$5,5 \times 10^{-6}$**
8	**8,1**	**0,842**	260	9,5	70,4	**189**	**$5,5 \times 10^{-6}$**
8	**8,7**	**0,938**	310	10	67,9	**242**	**$7,1 \times 10^{-6}$**
10,2	**8,3**	**0,792**	404	9,2	77,6	**327**	**$5,9 \times 10^{-6}$**

La Figure IV.4 présente l'évolution du volume de gaz évacué en fonction du diamètre. Il est observé que ce volume est quasi-constant jusqu'à un diamètre de 4 cm, puis augmente quasi-linéairement avec le diamètre. Par conséquent, le gonflement sera moins important en augmentant le diamètre du container.

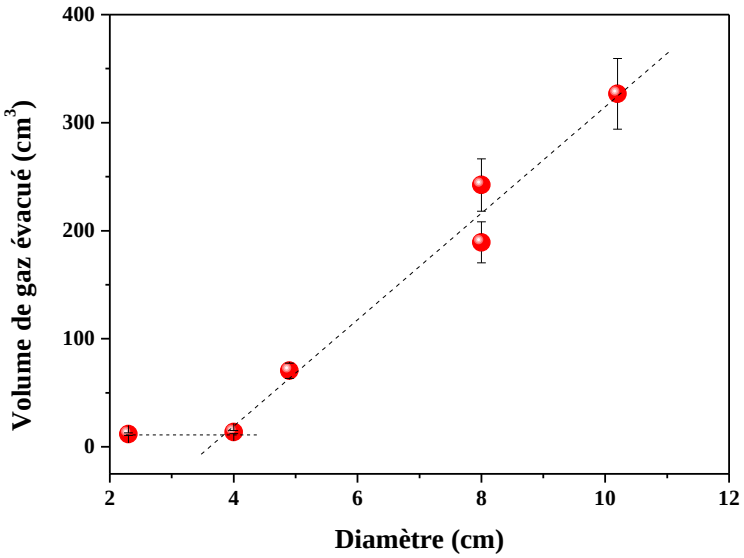


Figure IV.4 – Volume de gaz évacué en fonction du diamètre de la géométrie à 1 MGy.

Il est important de signaler que la différence observée entre les deux valeurs à un diamètre de 8 cm, est due au fait que les deux échantillons ont intégré deux doses réelles d'irradiation différentes (0,842 et 0,938 MGy).
Le volume évacué peut s'écrire :

$$U_e = \frac{V_e}{S \times t} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

où U_e est la vitesse de sortie des bulles à l'interface, S la surface libre et t le temps de gonflement.
Comme la durée d'irradiation (≈ 189,7 heures) est identique pour tous les échantillons, on obtient les valeurs de vitesses indiquées au Tableau 28. Elles sont quasi-identiques entre 8 et 10 cm et plus faibles à 2,3 et 4 cm, ce qui met peut être en évidence l'effet de paroi évoqué précédemment, où les bulles s'accrochent aux parois en diminuant le rapport surface/volume.

1.1.3. Interprétation de l'effet de dose sur le gonflement par microtomographie X

Dans l'objectif d'évaluer l'effet de la dose totale d'irradiation, d'une part sur le gonflement et d'autre part sur la distribution et la quantité de bulles créées, des caractérisations par microtomographie X ont été réalisées.
Le résultat obtenu se compose de 700 images en utilisant le logiciel myVGL studio développé par la société Phoenix X-ray. Une reconstitution d'une vidéo en 2D par le logiciel imageJ a été réalisée, à partir des 700 coupes.
Afin de simplifier le traitement des résultats et de faire une première approche, nous nous limitons dans cette étude à une seule photo, numéro 350 (correspondant à une section au milieu de la géométrie). Par ailleurs, le traitement du volume entier (700 photos) nécessite le développement d'un modèle ou d'une méthode statistique. Ce point n'a pas été développé dans cette étude mais une prochaine thèse va permettre d'aborder toutes ces perspectives.
La méthode utilisée dans le traitement de ces images consiste tout d'abord à binariser la photo (noire et blanche), en se basant sur le contraste. Après avoir réglé l'échelle (700 pixels pour 8 cm), une étape d'analyse des bulles a été réalisée pour calculer leur nombre et leur taille moyenne.
Ces essais ont été effectués à la température ambiante (25 ± 3°C). Deux échantillons de bitume (1 et 4 MGy) ont été suivis par microtomographie X immédiatement après irradiation[iii]. Etant donné que la hauteur du bécher contenant le bitume est égale à 15 cm, et que le détecteur X fait 12 cm de hauteur. Les dimensions de l'échantillon analysé sont limitées. Par conséquent, la mesure de microtomographie X a été effectuée sur une partie seulement de ce bécher (partie haute choisie ≈ 10 cm). Une photo en 2D a été prise sur la partie basse du bécher et on trouve quasiment le même état.
La Figure IV.5 présente les deux photos (partie haute) obtenues suite à cette analyse de microtomographie X et l'on constate que les bulles sont plus nombreuses lorsque la dose

[iii] Les échantillons ont été récupérés la veille de la mesure de microtomographie X. Durant ce temps, les échantillons ont été placés au frigo puis transportés dans une glacière réglée à 0 – 4°C, afin de figer les bulles.

d'irradiation est plus élevée. Nous observons également l'apparition de trois grandes bulles qui couvrent la surface. Ces trois bulles possèdent un rayon moyen de l'ordre de 1 à 1,5 cm.

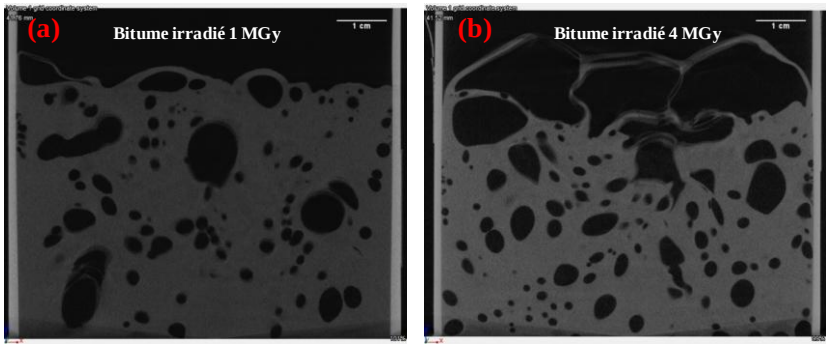


Figure IV.5 – Bulles de gaz en noire et matrice bitume en grise, (a) bitume pur irradié à 1 MGy et (b) bitume pur irradié à 4 MGy.

La binarisation ainsi que le traitement de ces photos sont proposés sur la Figure IV.6. Les résultats de traitement sont listés dans le Tableau 29. Une augmentation du nombre de bulles de 72 à 95 est obtenue en augmentant la dose de 1 à 4 MGy. Puisque les 3 bulles surfaciques présentent des tailles beaucoup plus importantes que celles des autres bulles, ces bulles ont été supprimées lors de l'étape de binarisation. La surface moyenne d'une bulle est alors de 0,118 et 0,109 cm^2, pour les échantillons de bitume irradiés à 1 et 4 MGy, respectivement.

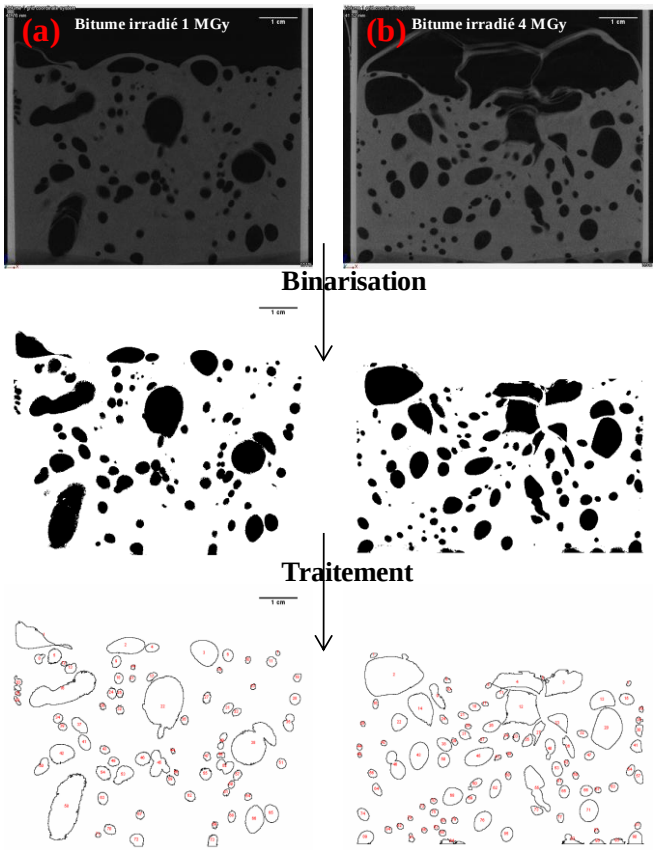


Figure IV.6 – Binarisation et traitement de bulles créées par irradiation dans le bitume en utilisant le logiciel ImageJ, (a) bitume pur irradié à 1 MGy et (b) bitume pur irradié à 4 MGy.

Tableau 29 – Nombre, taille et aire moyenne des bulles obtenues à différentes doses d'irradiation pour le bitume pur.

Composé	Dose totale (MGy)	Durée d'irradiation (heures)	Nombre	Taille moyenne (cm^2)	Aire totale (cm^2)	Aire bulles (%)
Bitume pur	1	200	72	0,12	8,65	15,8
	4	800	95	0,11	9,05	16,5

Par conséquent, l'augmentation du nombre de bulles peut expliquer pourquoi le gonflement est plus important avec une dose d'irradiation plus élevée. Par ailleurs, il est important de signaler que ce n'est pas seulement l'augmentation du nombre des bulles qui peut entraîner une augmentation du taux de gonflement. En fait, le temps d'irradiation pour 4 MGy est de l'ordre de 800 heures, face à 200 heures pour 1 MGy. Cette durée longue entraîne des modifications structurales du bitume, en particulier la viscosité, entrainant un emprisonnement des bulles dans la matrice. Sans oublier les événements qui peuvent se dérouler avec un temps plus long, tels que la migration des bulles, leur croissance…

1.2. Modifications des propriétés rhéologiques sous irradiation du bitume pur

1.2.1. Effet de l'oxygène

Puisque pendant les irradiations externes et dans le cas réel l'oxygène est présent à l'interface, il est important, avant d'étudier l'influence de l'irradiation sur les propriétés du bitume et de l'enrobé STE3, de mettre en évidence l'effet de l'oxygène sur ces propriétés.

D'après la littérature, il a été montré que l'oxygène entraîne un phénomène de durcissement de la croûte de l'échantillon de bitume irradié [8, 9]. Ce durcissement est limité à quelques millimètres puisque la diffusion de l'oxygène, à température ambiante, ne dépasse pas 1 cm [10]. C'est la raison pour laquelle trois échantillons de bitume placés dans des pots en aluminium ont été irradiés à 5000 Gy/h jusqu'à 1, 2 et 4 MGy. Le temps d'irradiation pour ces trois échantillons est estimé à 200, 400 et 800 heures. A la fin de l'irradiation, les pots ont été coupés en trois parties : haute (surfacique), moyenne et basse, afin d'évaluer les propriétés rhéologiques en fonction de la position. La Figure IV.7 présente un schéma de l'expérience.

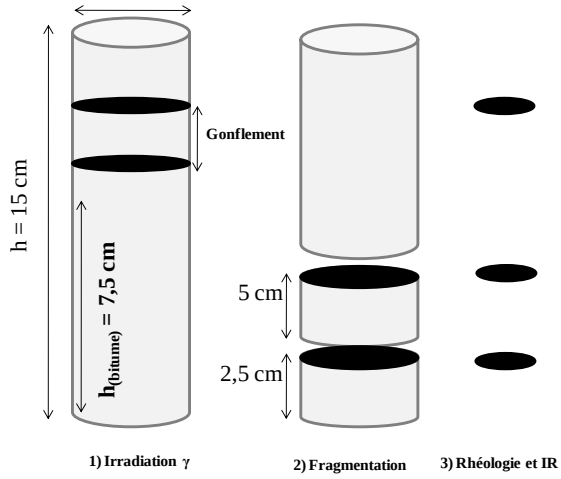


Figure IV.7 – Schématisation de la procédure utilisée pour évaluer l'influence de l'oxygène.

Sur la Figure IV.8 a, b et c, nous présentons l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons irradiés à 1, 2 et 4 MGy respectivement. Il est observé que plus on s'approche de la surface plus la viscosité est importante à partir de 2 MGy. Une superposition des viscosités de la partie basse et moyenne est observée, quelle que soit la dose d'irradiation. Nous constatons également que la viscosité surfacique est de 3,5 et 15 fois plus importante que celle de la partie moyenne et basse pour les échantillons irradiés à 2 et 4 MGy, respectivement.

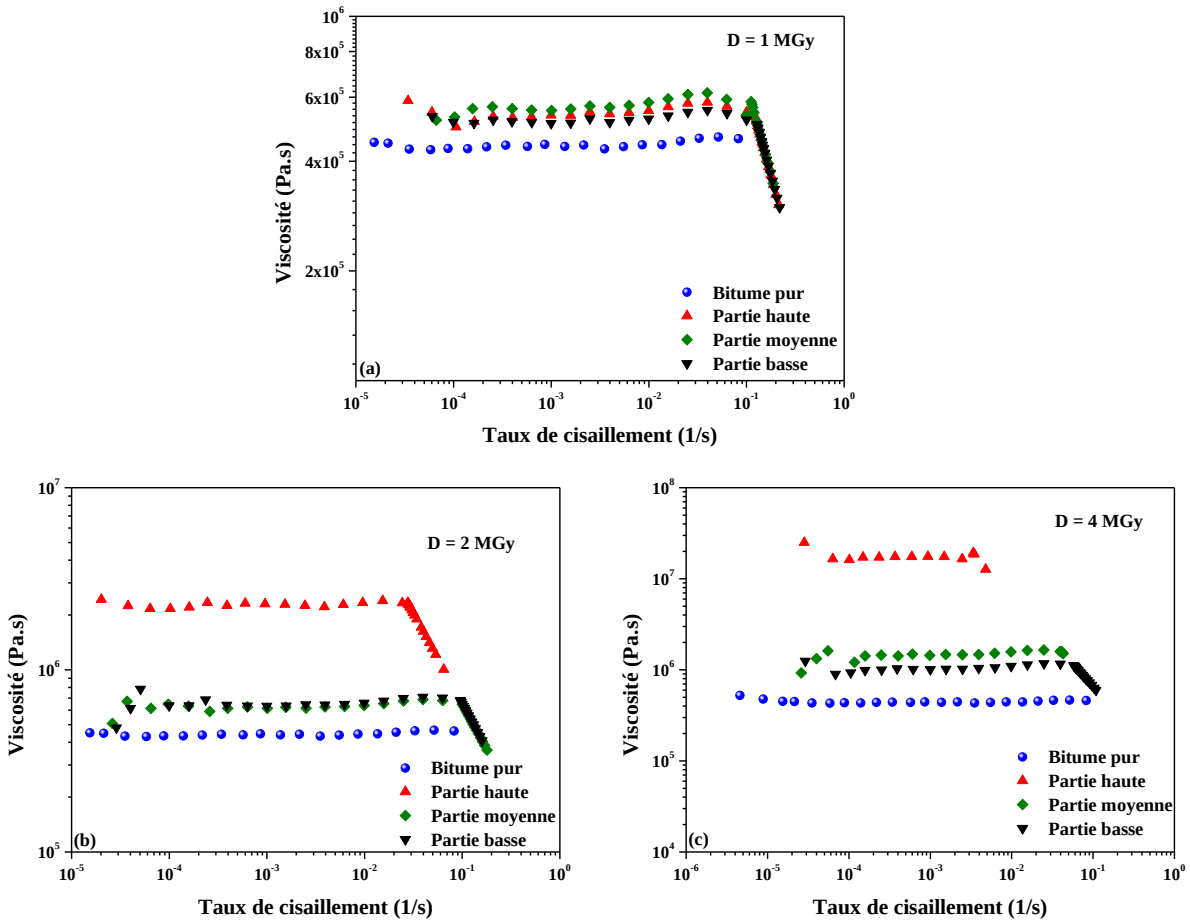


Figure IV.8 – Viscosité de la partie haute, moyenne et basse pour les échantillons de bitume pur irradiés à 1, 2 et 4 MGy.

Par conséquent, un durcissement du bitume par radio-oxydation a lieu, mais il est limité à la surface. Afin de déterminer les modifications structurales résultant de la présence de l'oxygène, des spectres infrarouges ont été réalisés sur les différentes parties irradiées à 1, 2 et 4 MGy. La Figure IV.9 présente les trois spectres infrarouges attribués aux parties irradiées à 2 MGy. L'apparition d'une bande à 1700 cm^{-1}, attribuée aux carbonyles (C=O), est observée dans la partie haute (surfacique). De plus, la bande localisée à 1030 cm^{-1}, attribuée aux sulfoxydes S=O, augmente en s'approchant de la surface (Tableau 30). La même tendance est observée aux autres doses d'irradiation (1 et 4 MGy).

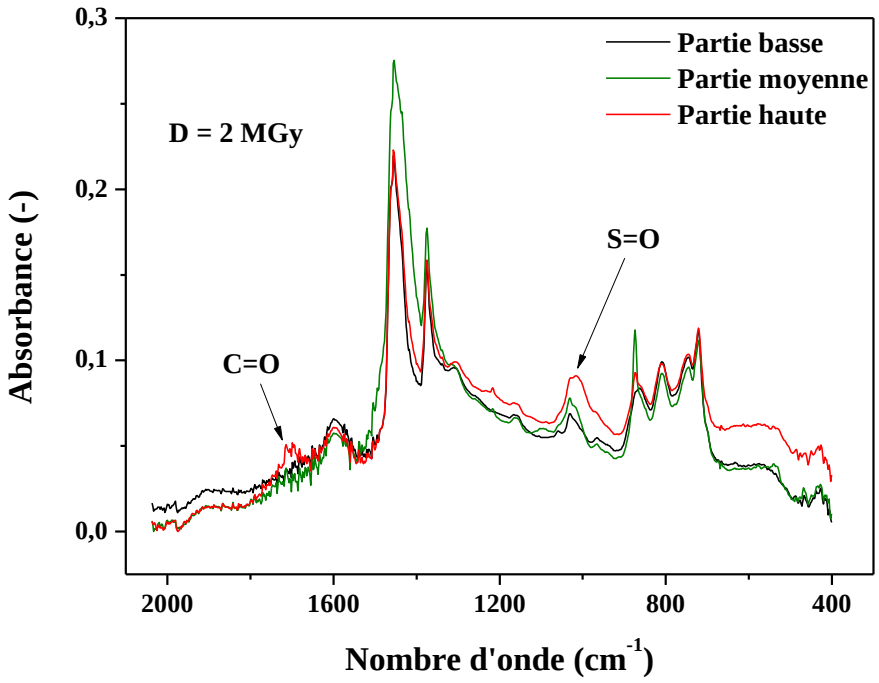


Figure IV.9 – Spectre FT-IR des parties haute, moyenne et basse irradiées à 2 MGy.

Par ailleurs, le calcul des indices d'aromaticité (I_c) et d'aliphaticité (I_a) montre une augmentation de I_c accompagnée d'une diminution de I_a en s'approchant de la surface. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 30.

Tableau 30 – Indices spectrométriques obtenus pour les parties irradiés à 1, 2 et 4 MGy.

Dose (MGy)	Parties	I_c	I_a	$I_{(S=O)}$	$I_{(C=O)}$
1	Partie basse	0,067	0,069	0,026	0
	Partie moyenne	0,065	0,066	0,024	0
	Partie haute	0,083	0,063	0,034	0
2	Partie basse	0,051	0,082	0,021	0
	Partie moyenne	0,052	0,066	0,033	0
	Partie haute	0,062	0,065	0,071	0,826
4	Partie basse	0,037	0,071	0,031	0
	Partie moyenne	0,041	0,062	0,029	0,166
	Partie haute	0,058	0,057	0,049	0,175

L'augmentation de la teneur en C=C a été expliquée dans la littérature par le rôle catalyseur de l'oxygène qui favorise la formation des liaisons insaturées [11].

Après avoir quantifié l'effet de l'oxygène, toutes les mesures qui seront effectuées par la suite ont été réalisées sur des échantillons de bitume prélevés au centre de la géométrie.

1.2.2. Effet de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques en absence d'oxygène du bitume pur

La Figure IV.10 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 7 MGy, à trois températures différentes (22, 50 et 70°C). Une augmentation de la viscosité newtonienne est observée avec la dose d'irradiation totale.

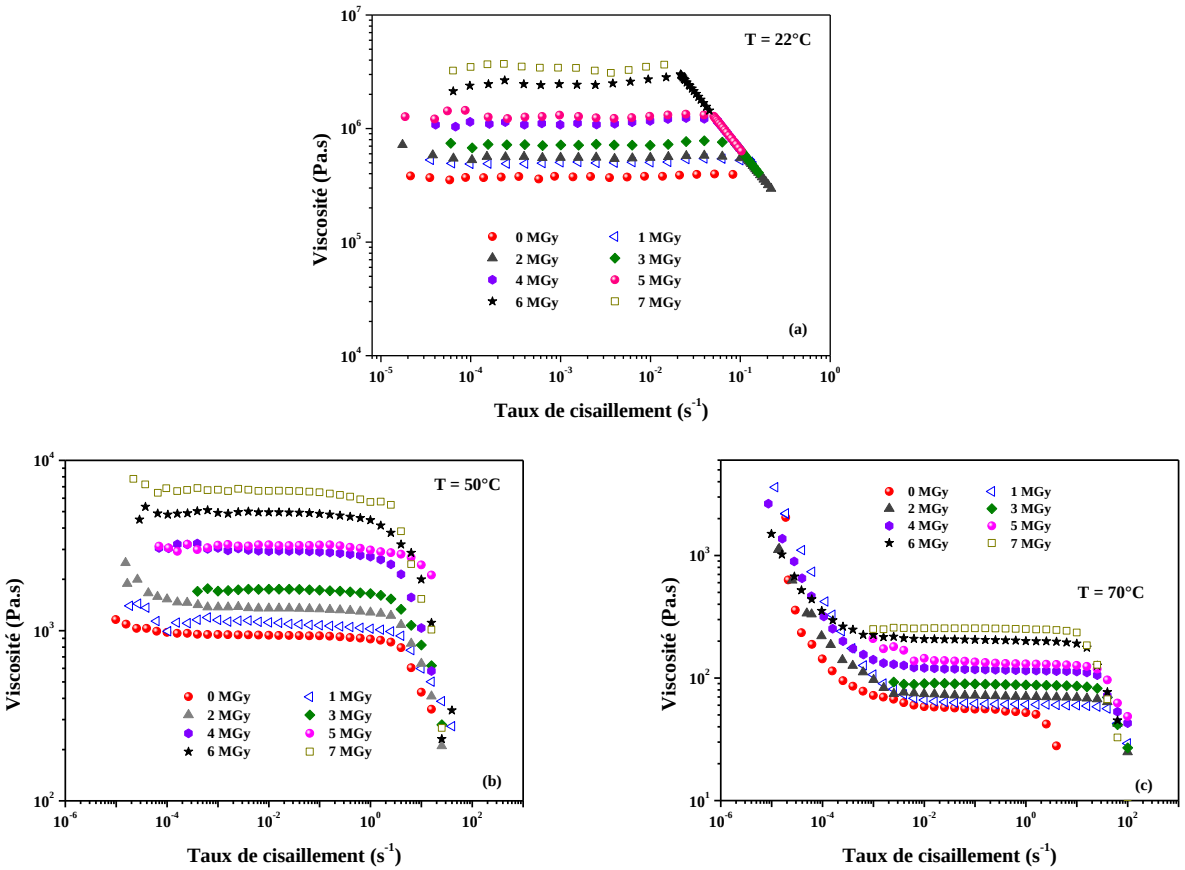


Figure IV.10 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des échantillons de bitume pur irradiés à différentes doses, allant de 0 à 7 MGy, à 22°C (a), 50°C (b) et 70°C (c).

Comme il a été mentionné dans le chapitre 2, la chute de la viscosité newtonienne aux forts cisaillements (au-delà de 1 s^{-1}) est due à la fracturation du bitume, ce que l'on voit sur la Figure IV.10 à 50 et 70°C. Par contre, la limitation du plateau newtonien à 22°C est due à la limitation du capteur du rhéomètre utilisé.

Le Tableau 31 présente les valeurs de la viscosité newtonienne à 22, 50 et 70°C pour tous les échantillons irradiés entre 0 et 7 MGy.

Tableau 31 – Valeurs de la viscosité newtonienne à 22, 50 et 70°C pour les échantillons irradiés à différentes doses.

Dose d'irradiation (MGy)	Viscosité (Pa.s) 22°C	Viscosité (Pa.s) 50°C	Viscosité (Pa.s) 70°C
0	$4{,}40 \times 10^5$	940	56
0,9384	$5{,}04 \times 10^5$	1100	60
1,8523	$5{,}56 \times 10^5$	1350	69
2,8586	$7{,}14 \times 10^5$	1750	86
4,0822	$1{,}10 \times 10^6$	2850	114
4,7367	$1{,}18 \times 10^6$	3075	128
6,2316	$2{,}64 \times 10^6$	4760	200
7,1948	$3{,}31 \times 10^6$	5760	250

Par ailleurs, l'évolution des modules élastique *G'* et visqueux *G''* en fonction de la pulsation ω montre une croissance de ces modules en fonction de la dose d'irradiation, quelle que soit la température de mesure (22, 50 ou 70°C). La Figure IV.11-a montre l'évolution de *G'*, *G''* en fonction de la fréquence à des doses différentes, à 22°C. À basse fréquence [0,1 – 0,01 rad/s], les modules évoluent en fonction de la pulsation avec une pente de l'ordre de 1,05 pour *G'* et 0,95 pour *G''*.

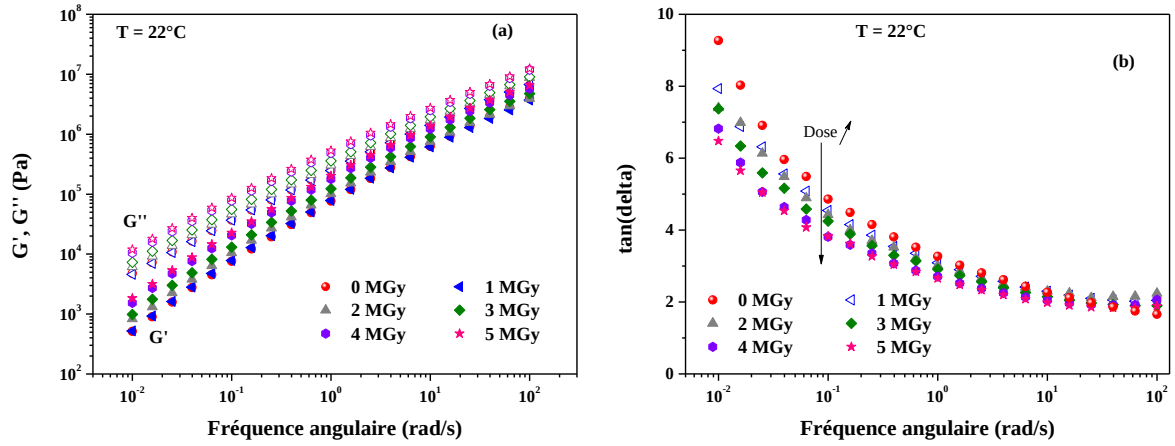


Figure IV.11 – Module élastique *G'*, module visqueux *G''* (a) et tan delta (b) en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 22°C.

D'autre part, une diminution de l'angle de phase (*tan delta* = *G''/G'*) est remarquée en augmentant la dose d'irradiation (Figure IV.11 – b). Cette diminution signifie que le module élastique est plus sensible à l'irradiation que le module visqueux. D'autre part, quelle que soit la dose d'irradiation, le module visqueux reste plus important que celui d'élasticité.

A basse fréquence, et à plus haute température (50 et 70°C), un plateau apparaît sur *G'*, qui est attribué à des interactions entre les agrégats d'asphaltènes [5] (Figure IV.12). Par contre, aucune déviation n'est remarquée sur le module visqueux *G''*. Une augmentation de la valeur de *G'* au plateau est obtenue sous irradiation, ces valeurs sont très proches.

Les courbes à 3 et 4 MGy à 70°C montrent une valeur légèrement plus faible que celle obtenue avec 1 et 2 MGy, ce qui est difficilement explicable.

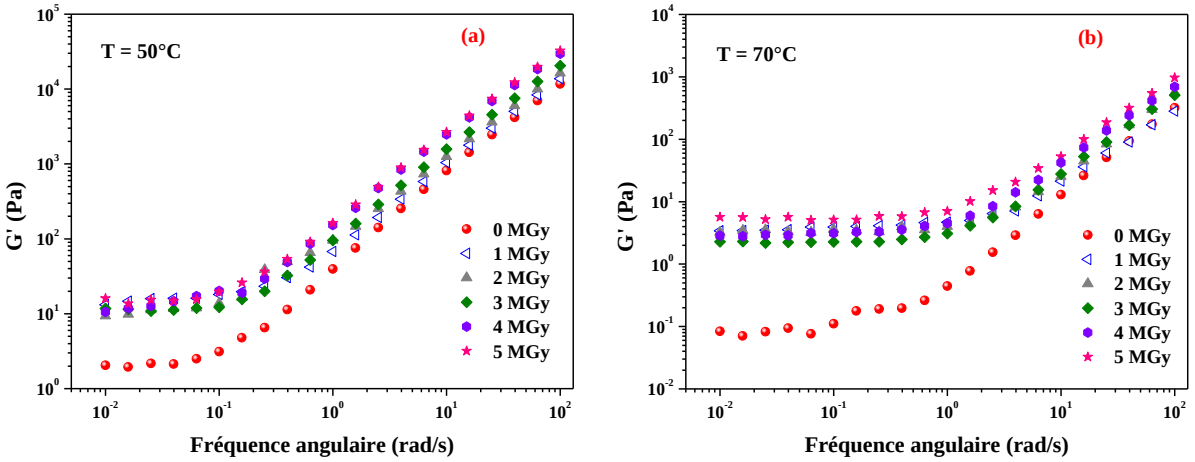


Figure IV.12 – Module élastique *G'* en fonction de la fréquence angulaire *ω* pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 50°C (a) et 70°C (b).

De plus, la représentation des modules *G'* et *G''* sur le même graphique montre un croisement entre ces deux modules à basse fréquence (Figure IV.13) et à fortes doses pour *G'* à 50 et 70.°C

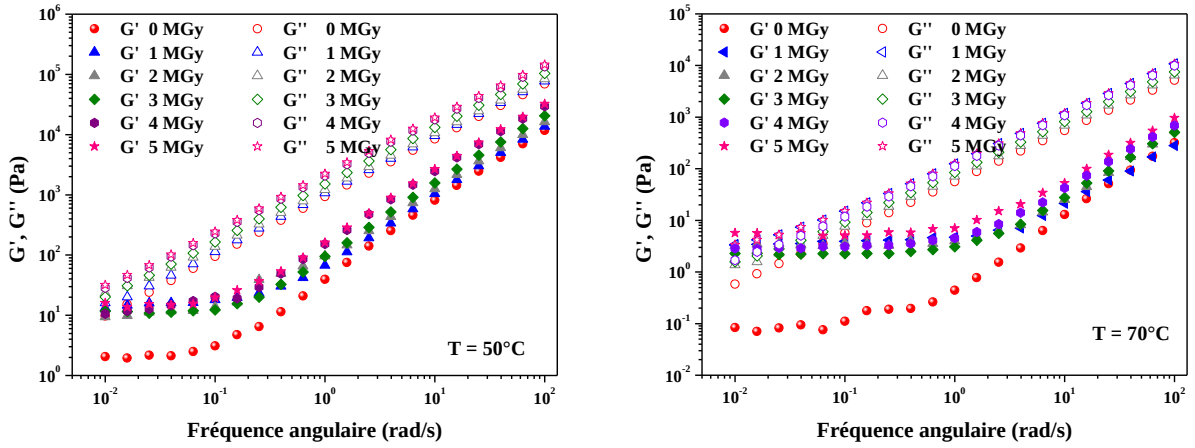


Figure IV.13 – *G', G''* en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 50°C (a) et 70°C (b), apparition d'un point de croisement à basse fréquence.

Ce dernier effet se traduit par une forte augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence (Figure IV.14).

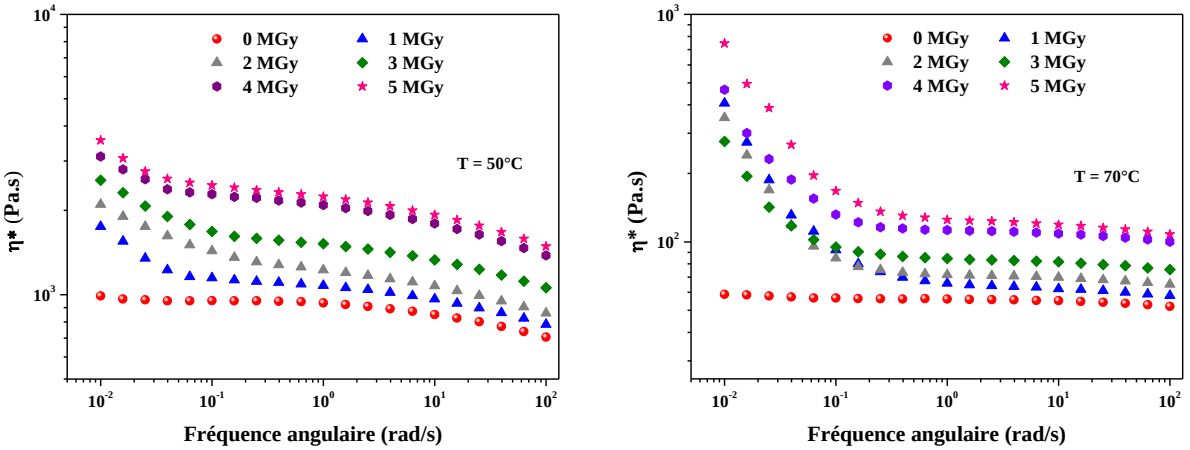


Figure IV.14 – Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence angulaire ω pour des échantillons de bitume irradiés à 50°C (a) et 70°C (b).

Il est important de rappeler l'absence de point de croisement à basse fréquence, dans cette gamme d'observation, pour l'échantillon de bitume pur non irradié. Cette apparition avec l'irradiation peut être expliquée par des modifications structurales. Ce dernier point sera abordé dans la partie 1.3.

L'apparition du plateau sur *G'* ainsi que la déviation de la viscosité complexe à faible pulsation rend le principe d'équivalence temps-température (PETT) non applicable, quelle que soit la dose d'irradiation, ce que l'on voit sur la Figure IV.15-a, c, qui montre le PETT pour les doses de 2 et 5 MGy. La même tendance est observée aux autres doses d'irradiation.

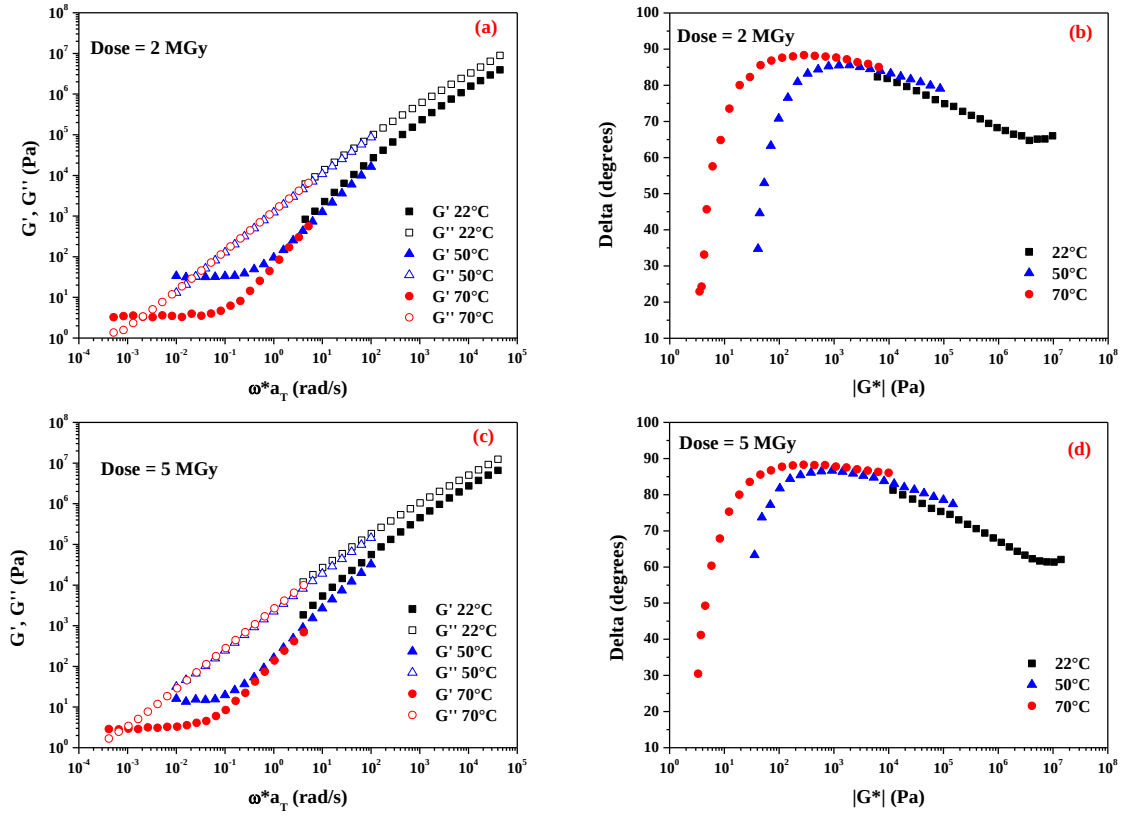


Figure IV.15 – Principe d'équivalence temps-température à D = 2 MGy (a), 5 MGy (c), diagramme de Black (angle de phase en fonction du module complexe) à D = 2 MGy (b), 5 MGy (d).

De même, la représentation sous forme de diagramme de Black montre aussi la non-applicabilité du PETT sur les bitumes irradiés (Figure IV.15-b, d). Ce résultat n'est pas surprenant puisque le PETT ne s'applique déjà pas dans le cas du bitume pur.
D'après les résultats observés avec l'augmentation de la dose d'irradiation, la question qui se pose maintenant est celle de l'origine des changements de propriétés rhéologiques. C'est la raison pour laquelle des techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées.

1.3. Modifications internes ou structurales

1.3.1. Variation sous irradiation γ de la teneur des fractions (séparation SARA)

La séparation des molécules contenues dans les bitumes en fonction de leur polarité est une technique très souvent utilisée grâce à sa facilité de mise en œuvre. Néanmoins le choix des solvants d'élution, est un sujet controversé dans la littérature [12-14]. Les études de Pierre et al. [15] montrent que la teneur en asphaltènes diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne du solvant. A titre d'exemple, la teneur en asphaltènes est beaucoup plus faible avec le nonane (C9) qu'avec le pentane (C5). Ce fait est interprété par la dissolution plus prononcée de la couche de la résine qui entoure les particules d'asphaltènes, en augmentant la formule brute (nombre de carbone) du solvant [12, 15].
La procédure de séparation présentée dans le chapitre 1 a été utilisée pour tous les bitumes irradiés. Les valeurs présentent des barres d'erreurs de ± 5 %.
Le fractionnement SARA a été effectué sur les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 7 MGy afin d'évaluer l'impact de l'irradiation sur ces familles génériques. Le Tableau 32 et la Figure IV.16 présentent le récapitulatif de ces séparations ainsi que, pour rappel, la composition du bitume non irradié (0 MGy).

Tableau 32 – Pourcentages des fractions de bitume à différentes doses d'irradiation, issues de la séparation SARA.

Dose	Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes	Total
MGy	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
0	30,4	31,9	13,5	23,6	99,4
1	28,8	32,8	15	23,3	99,9
2	20,1	37,7	18,6	23,8	100,2
3	18	44,2	14,9	23	100,1
4	16,1	44,6	17,3	23,1	101,1
5	14,6	45,8	17,2	22,5	100,1
6	10,9	48,6	18,8	23	101,3
7	8,6	49,9	19,3	23,2	101

D'après ce tableau, une augmentation de la teneur en aromatiques et résines est obSERV2E vec l'augmentation de la dose d'irradiation. Par contre, le pourcentage en chaînes aliphatiques (saturés) diminue de 30 % (échantillon non irradié) à 9 % pour le bitume irradié à 7 MGy.

D'autre part, la teneur en asphaltènes est indépendante de la dose d'irradiation. Ces valeurs sont schématisées à la Figure IV.16.

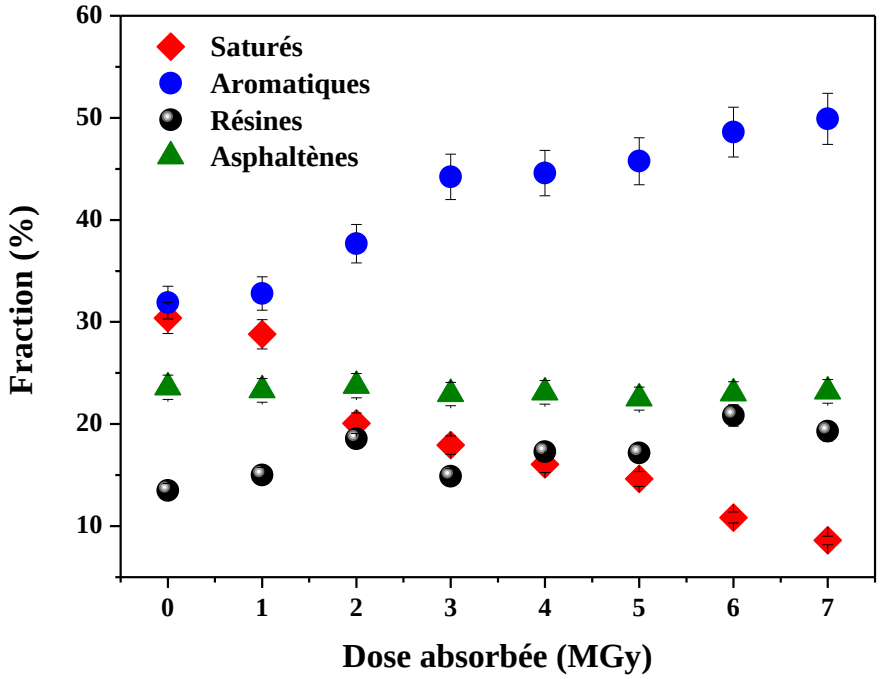


Figure IV.16 – Evolution de la teneur en fractions du bitume en fonction de la dose d'irradiation.

Le changement de la phase mobile (solvant d'élution) se fait au moment où le produit à la sortie de la colonne sera incolore. Les saturés, les aromatiques et les résines montrent des couleurs jaunes, rouges et noires respectivement (Figure IV.17). La couleur des fractions saturées devient de plus en plus incolore en augmentant la dose d'irradiation. Par contre, la couleur des aromatiques tend vers le noir.

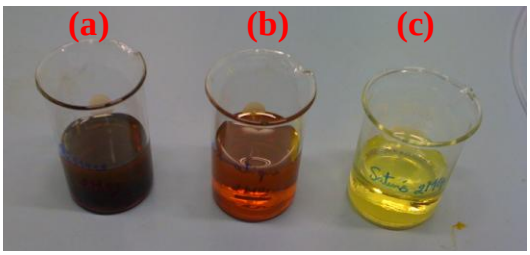


Figure IV.17 – Fractions du bitume issues de la séparation SARA : résines (a), aromatiques (b) et saturés (c).

La teneur en saturés diminue du fait des coupures des chaînes et de la formation des gaz de radiolyse (dihydrogène et faibles alcanes), due à l'interaction entre le rayonnement γ et les aliphatiques. Par conséquent, l'irradiation entraine la création de défauts tels que les insaturations (doubles et/ou triples liaisons C≡C), ou encore la formation de cycles aromatiques. La présence de liaisons insaturées favorise la formation d'un cycle aromatique suite à la forte délocalisation des électrons. Ce sont les réactions de *cycloaddition.* On peut citer parmi celles-ci les réactions de *Diels–Alder* [16], la trimérisation des alcynes ou une cyclisation [2+2+2] de trois alcynes.

Les fractions aromatique et résine augmentent suite à la diminution du pourcentage des aliphatiques. Par conséquent, une aromatisation du bitume se produit sous irradiation γ.

1.3.2. Evolution des masses du bitume et de ses fractions en fonction de la dose (SEC)

La détermination de la masse moléculaire moyenne de toutes les fractions a été réalisée par une SEC (chromatographie exclusion stérique) couplée avec un réfractomètre différentiel (RI) qui produit un signal proportionnel à la masse et donc à la concentration. Le détecteur mesure une différence d'indice de réfraction entre une cellule étalon qui contient de l'éluant pur (THF) et une cellule de détection où s'écoule l'échantillon élué. La concentration de l'échantillon doit être inférieure à 5 g/L.

1.3.2.1. Evolution des masses du bitume avec la dose d'irradiation

La Figure IV.18 montre que les échantillons de bitume présentent trois distributions de masse assez différentes, nommées 1, 2 et 3. Les pourcentages de ces distributions sont respectivement 15, 79 et 6 %.

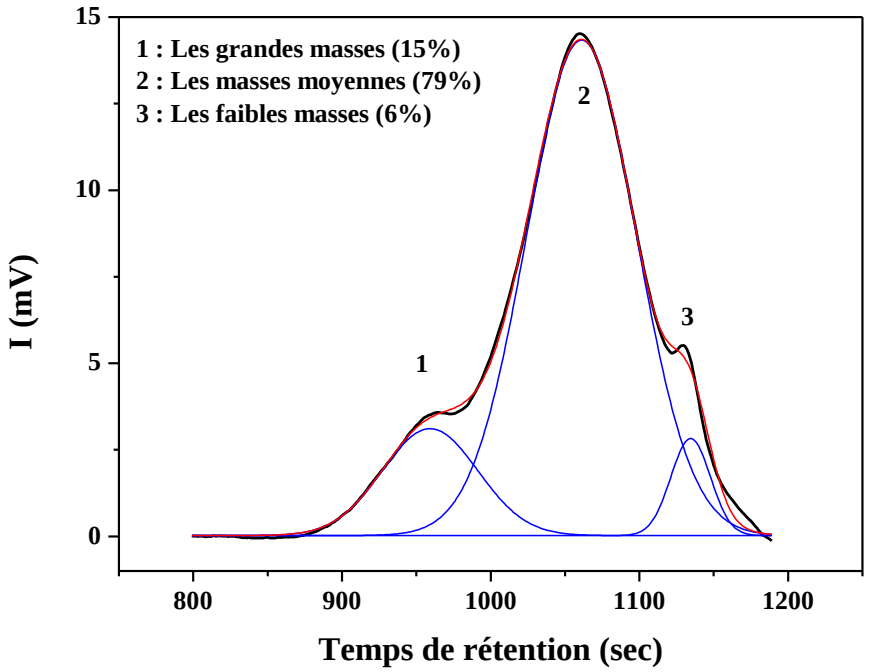


Figure IV.18 – Elugramme obtenu pour l'échantillon de bitume non irradié (en noir) et déconvolutions gaussiennes (en bleu).

Puisque la 2ème distribution massique présente plus de 75%, tous les calculs se sont basés sur ce pic. Il est important de noter que les calculs ont également été réalisés sur les 1er et 3ème pic et la même tendance est observée. Le Tableau 33 présente les distributions en nombre (M_n), en masse moyenne (M_w) ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) pour les échantillons de bitume irradiés de 0 à 7 MGy.

Tableau 33 – Masses moléculaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et indice de polymolécularité (I_p) pour les échantillons de bitume pur irradiés entre 0 et 7 MGy.

Dose d'irradiation	M_n	M_w	I_p
MGy	g/mol	g/mol	
0	1216	1970	1,62
1	1307	2078	1,60
2	1369	2358	1,72
3	1403	2551	1,82
4	1434	2640	1,84
5	1450	2743	1,89
6	1460	2766	1,90
7	1468	2776	1,91

Une augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_w) en fonction de la dose est effectivement observée (Figure IV.19) jusqu'à une dose de 4-5 MGy. Au-delà de 5 MGy, la masse moléculaire tend à saturer à 1470 g/mol (M_n) et 2780 g/mol (M_w).

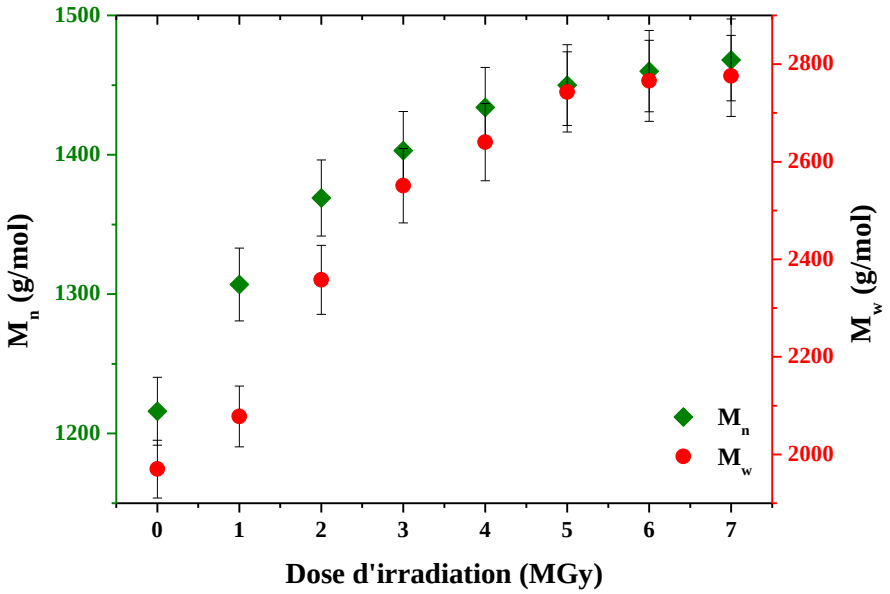


Figure IV.19 – Masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) en fonction de la dose d'irradiation.

1.3.2.2. Evolution des masses des fractions sous irradiation

La Figure IV.20 présente l'évolution de la masse moléculaire en nombre des différentes fractions en fonction de la dose d'irradiation. Une augmentation de cette masse moléculaire avec la dose est observée pour les aromatiques, résines et asphaltènes. Par contre, les masses de fractions aliphatiques n'évoluent pas avec la dose jusqu'à 5 MGy. Au-delà de 5 MGy, une diminution de masse des aliphatiques est obtenue.

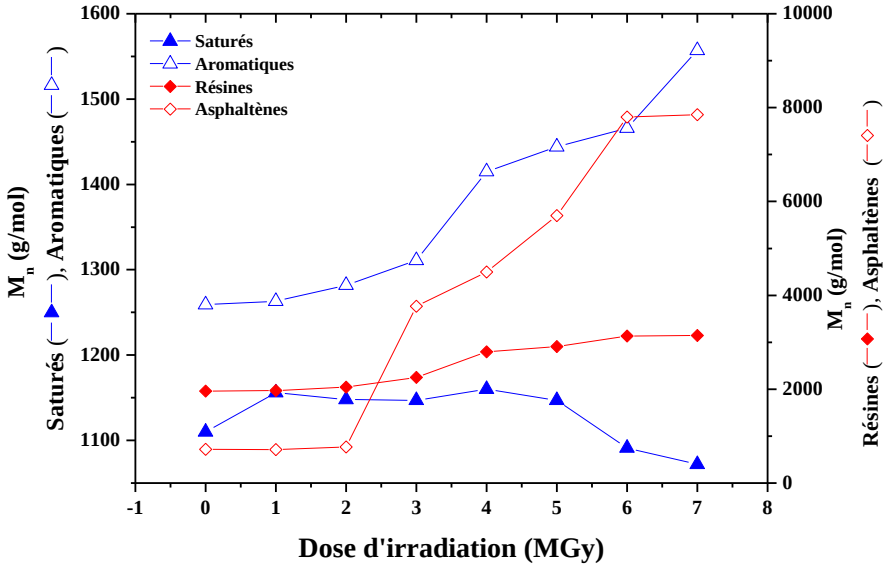


Figure IV.20 – Evolution de la masse moléculaire en nombre des fractions de bitume en fonction de la dose d'irradiation.

En outre, un saut de masse est observé sur la Figure IV.20 pour les trois fractions (aromatiques, résines et asphaltènes) entre 2 et 4 MGy. Afin d'expliquer ce dernier effet, l'évolution de l'intensité en fonction du temps de rétention a été tracée pour chacune de ces fractions. La Figure IV.21 montre un effet intéressant qui apparait à partir d'une dose de 4 MGy. Cet effet se traduit par l'apparition de nouvelles contributions à faible temps de rétention (forte masse moléculaire), ce qui entraine un déplacement de la bande 1 vers la masse la plus élevée (temps de rétention le plus faible) (Figure IV.21).

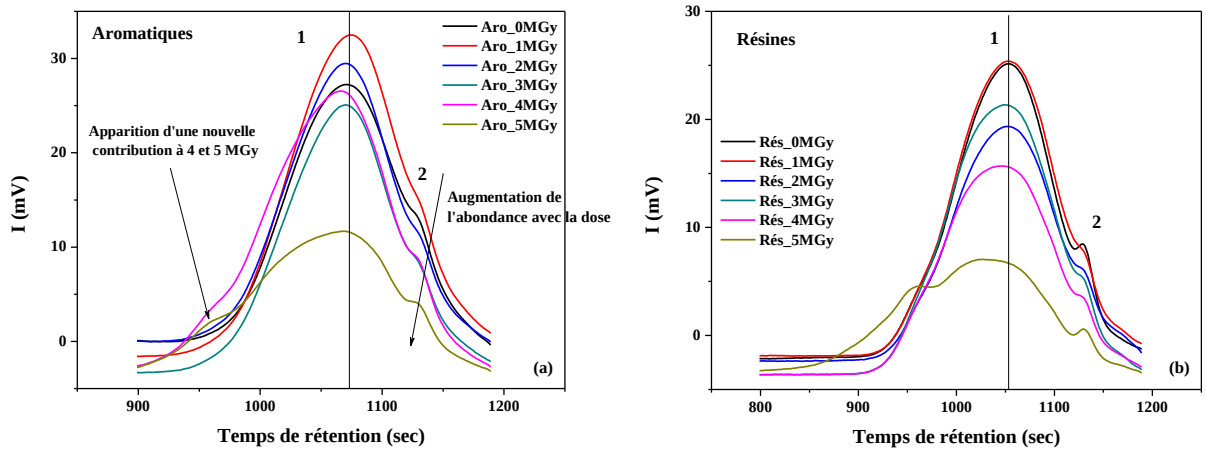


Figure IV.21 – Elugrammes obtenus pour les aromatiques et les résines irradiés entre 0 et 5 MGy.

D'après ces résultats, l'augmentation de la teneur en aromatiques et la diminution des aliphatiques dans le bitume, ainsi que l'augmentation des masses des fractions insaturées (aromatiques, résines et asphaltènes), expliquent les variations rhéologiques (viscosité) avec la dose d'irradiation, observées dans la partie 1.2. De plus, l'augmentation des masses des asphaltènes avec la dose pourrait expliquer l'augmentation du plateau observé sur *G'* à 50 et 70°C, ainsi que le point de croisement entre *G'* et *G''*.

Afin d'aller plus loin en terme d'exploitation des résultats obtenus ci-dessus, trois techniques ont été utilisées permettant de confirmer ces changements de masses. Ces techniques sont la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse gravimétrique et thermique ATD/ATG.

1.3.3. Evolution des indices d'aromaticité (I_c) et d'aliphaticité (I_a) en fonction de la dose

Les indices d'aromaticité (I_c) et d'aliphaticité (I_a) pour les échantillons irradiés ont été calculés selon la méthode déjà introduite dans le premier chapitre. Ils sont présentés sur la Figure IV.22.

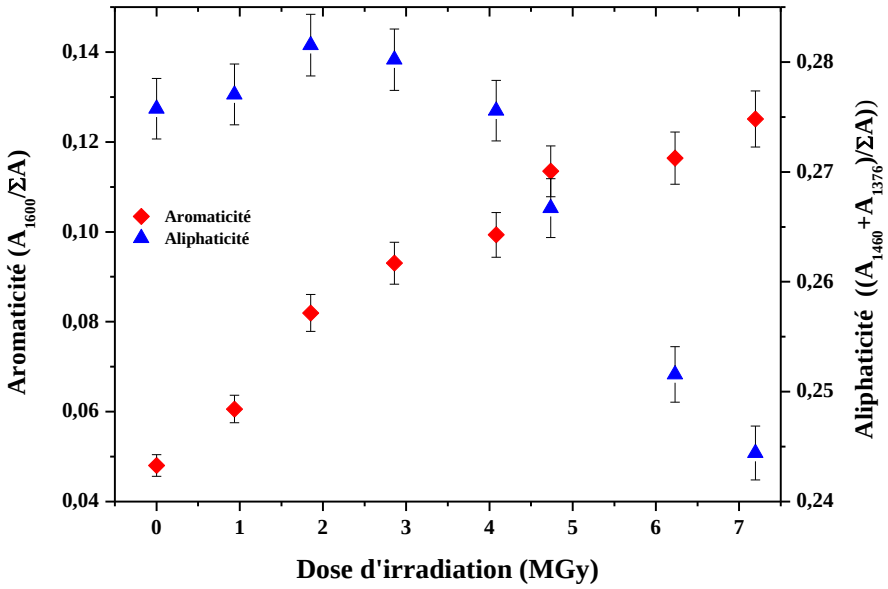


Figure IV.22 – Indice d'aromaticité (en rouge) et d'aliphaticité (en bleu) en fonction de la dose d'irradiation du bitume pur.

Une augmentation de l'indice d'aromaticité, concomitante avec une diminution de l'indice d'aliphaticité à partir de 3 – 4 MGy, est observée en augmentant la dose d'irradiation. Ces résultats confirment les teneurs et les masses des fractions obtenues suite aux séparations analytiques présentées ci-dessus.

1.3.4. Confirmation de l'augmentation des masses d'asphaltènes par diffraction des rayons X

Comme introduit dans le premier chapitre, la DRX a été utilisée dans la littérature [17] afin de déterminer la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) et le nombre d'empilements (M) dans un cluster d'asphaltènes.

Deux échantillons (non irradié et irradié à 5 MGy) ont été suivis par DRX. La Figure IV.23 présente les deux diffractogrammes associés à ces deux échantillons.

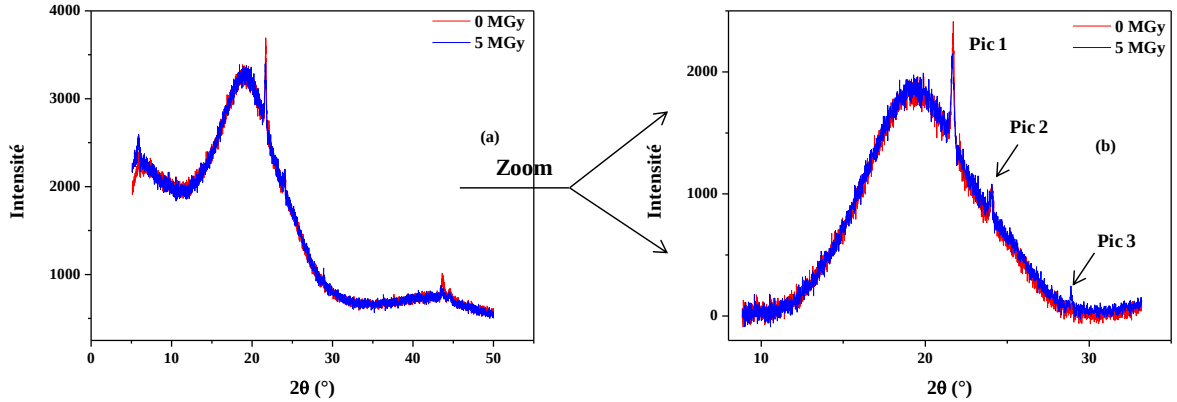


Figure IV.23 – Diffractogrammes pour les échantillons de bitume non irradié et irradié à 5 MGy, (a) spectres à pleine échelle et (b) spectres zoomés.

Le profil comporte une large bande amorphe caractérisant le caractère quasi-amorphe du bitume. De plus, ces profils contiennent deux pics de cristallinité, placés à 22 et 24° en *2θ*. Dans la littérature, ces pics sont attribués aux distances entre les feuillets aromatiques composants les asphaltènes [18-20].

Il est important de noter que le pic observé à 43° dans la Figure IV.23-a est attribué à l'alliage de Fe-C utilisé dans les porte-échantillons.

Des changements dans les diffractogrammes sont observés en augmentant la dose d'irradiation. Un nouveau pic apparaît à 28° après irradiation, produit par les portions aromatiques (pic 3).

Afin de déterminer les paramètres des cristallites, la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) a été tout d'abord estimée à partir du maximum du pic, en utilisant la relation de Bragg ($n\lambda = 2.d_m.\sin\theta$). La Figure IV.24 donne une explication des termes (d_m et L_c).

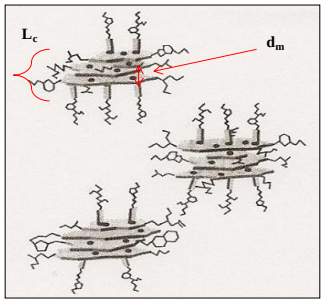


Figure IV.24 – Les paramètres de cristallites (d_m et L_c) du bitume.

Les paramètres des cristallites tirés de la Figure IV.23 pour les deux échantillons de bitume sont résumés dans le Tableau 34.

Tableau 34 – Paramètres des cristallites du bitume non irradié et irradié à 5 MGy.

	Bitume 0 MGy				**Bitume 5 MGy**			
	2θ (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	*M* (-)	*2θ* (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	*M* (-)
Pic 1	21,7	4,1	7,8	2,9	21,7	4,1	7,38	2,80
Pic 2	24,1	3,7	7	2,9	24,1	3,7	12,78	4,45
Pic 3	-	-	-	-	28,9	3,1	22,75	8,35

L'augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la hauteur moyenne de la pile de feuillets aromatiques perpendiculaire au plan (L_c), de 7 à 13, au même angle de diffraction (2θ = 24,1°), indiquant l'augmentation du nombre de feuillets d'asphaltènes M dans un cluster de 3 à 5. En outre, la distance d_m diminue avec l'irradiation, ce qui signifie un compactage des feuillets d'asphaltènes.

Par ailleurs, le nouveau pic qui apparaît à 29° avec l'irradiation possède également la distance d_m la plus faible (3,1), ce qui indique la présence d'une structure plus compacte. De plus, cette structure dense apparait clairement dans le terme M où le nombre de feuillets d'asphaltènes dans un cluster est de 8,35 en moyenne par rapport à 2,9 avant irradiation.

Par conséquent, l'irradiation conduit à la création et/ou à la fusion de cycles aromatiques, ce qui entraine surtout une augmentation de la taille des asphaltènes et l'obtention d'une entité plus compacte (d_m plus faible).

1.3.5. Variation de la teneur en résidu de carbone avec la dose d'irradiation

Dans l'objectif de compléter et de vérifier le phénomène de réticulation du bitume sous irradiation, nous avons utilisé une analyse thermogravimétrie (ATG) couplée avec une analyse thermique différentielle (ATD). La Figure IV.25-a montre la courbe d'ATD/ATG obtenue pour l'échantillon de bitume non irradié. L'échantillon non irradié commence à perdre de la masse à partir d'une température de l'ordre de 200°C. La perte de masse localisée dans la zone 200 – 350 °C est attribuée dans la littérature à l'émission des gaz tels que H_2, CH_4, CO/CO_2 [21]. La perte de masse attribuée à ces gaz est relativement faible (< 3%). A partir de 350°C, une décomposition du matériau a lieu. La première dérivée (Figure IV.25-b) pour la courbe d'ATD/ATG montre une décomposition maximale à 484°C. Après dégradation, l'échantillon de bitume laisse un résidu de carbone d'environ 16,3% de sa masse initiale à 800°C.

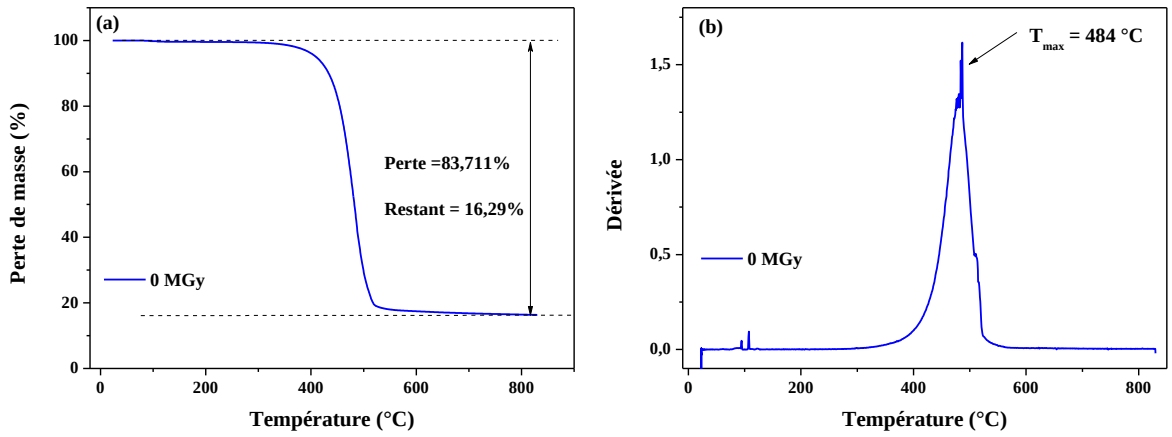


Figure IV.25 – Perte de masse (a) et sa première dérivée (b) en fonction de la température pour le bitume non irradié.

De la même façon, le résidu de carbone d'échantillons irradiés, entre 1 et 7 MGy, a été déterminé. Il est observé d'après la Figure IV.26 que ce résidu devient plus important avec l'irradiation. Un résidu de 23% est obtenu à 7 MGy. Cette augmentation de la teneur en résidu de carbone sous irradiation est une indication de la réaction de réticulation produite dans le matériau.

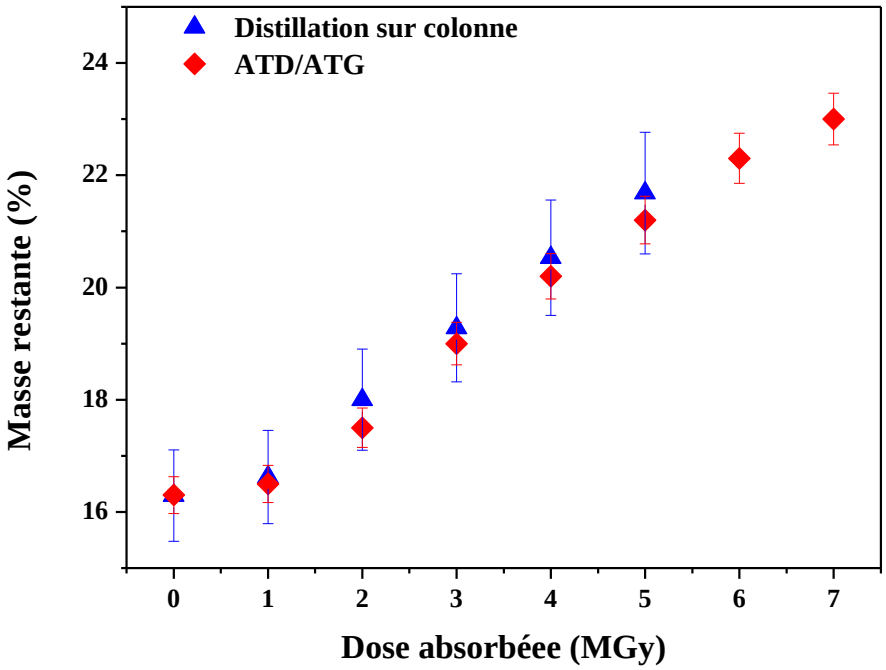


Figure IV.26 – Masse restante en fonction de la dose d'irradiation issue de la mesure d'ATD/ATG (en rouge) et de l'extraction sur colonne (en bleu).

Une deuxième méthode, utilisant la distillation sur colonne, publiée dans la littérature [21], a été utilisée afin de vérifier les résultats obtenus par ATD/ATG. Cette méthode est présentée en annexe A. Une très bonne cohérence entre les deux méthodes est obtenue (Figure IV.26).

1.3.6. Conséquences des modifications structurales sur la température de transition vitreuse T_g

Les bitumes, comme les polymères amorphes, présentent un certain nombre de propriétés communes à tous les systèmes désordonnés, telle que la présence d'une transition vitreuse T_g [22].

La transition vitreuse dépend de cinq facteurs :

- *Le volume libre du polymère (v_f) :* c'est le volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes. Il est donné par l'expression suivante : $v_f = v - v_s$, avec v le volume spécifique du polymère (cm^3/g) et v_s le volume spécifique des molécules compactées (cm^3/g). Plus v_f est grand, plus les molécules peuvent bouger et plus la T_g est basse [23].
- *Les forces d'attraction entre les molécules* : plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée, ce qui se traduit par une T_g très élevée. Dans certains cas, la T_g est plus élevée que la température de dégradation thermique du polymère, c'est le cas par exemple du polyacrylonitrile.
- *La mobilité interne des chaînes :* la réticulation limite la mobilité des chaînes, ce qui conduit à une légère augmentation de la T_g [22].
- *La rigidité des chaînes* : les chaînes ayant des difficultés à se tordre ou bouger entrainent des T_g plus élevées. A titre d'exemple, les chaînes qui ont des doubles liaisons (C=C) dans la chaîne principale, ou sont principalement des chaînes aromatiques, ont une très grande rigidité de chaîne, ce qui induit une T_g élevée [23].

- *La longueur des chaînes :* T_g varie en fonction de la longueur des chaînes suivant la relation : $T_g = T_g^{\infty} - C/x$ [23], où T_g^{∞} est la valeur asymptotique de T_g pour une longueur de chaîne infinie, C une constante pour un polymère donné et x la longueur de la chaîne. Par conséquent, plus les chaînes sont courtes, plus leur mobilité est grande, ce qui conduit à une diminution de T_g.

D'après les résultats obtenus précédemment, une augmentation de la teneur en aromatiques accompagnée par une augmentation de la masse moléculaire moyenne des chaînes est observée avec la dose d'irradiation entrainant une augmentation de la viscosité et donc la rigidité du bitume. Par conséquent, et en se basant sur les définitions des paramètres qui peuvent influencer sur la valeur de T_g , majoritairement la rigidité, la longueur ainsi que la mobilité des chaînes, nous nous attendons à une augmentation de cette valeur avec l'irradiation.

Pour confirmer ce point, des essais par DSC modulée ont été effectués sur les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 5 MGy. Comme expliqué dans le deuxième chapitre, la transition vitreuse a été calculée au moyen de la courbe du composant réversible (*Rev. ΔH*). Sur la Figure IV.27, nous présentons une courbe de DSC modulée de l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy. Une valeur de T_g de l'ordre de -14°C est obtenue.

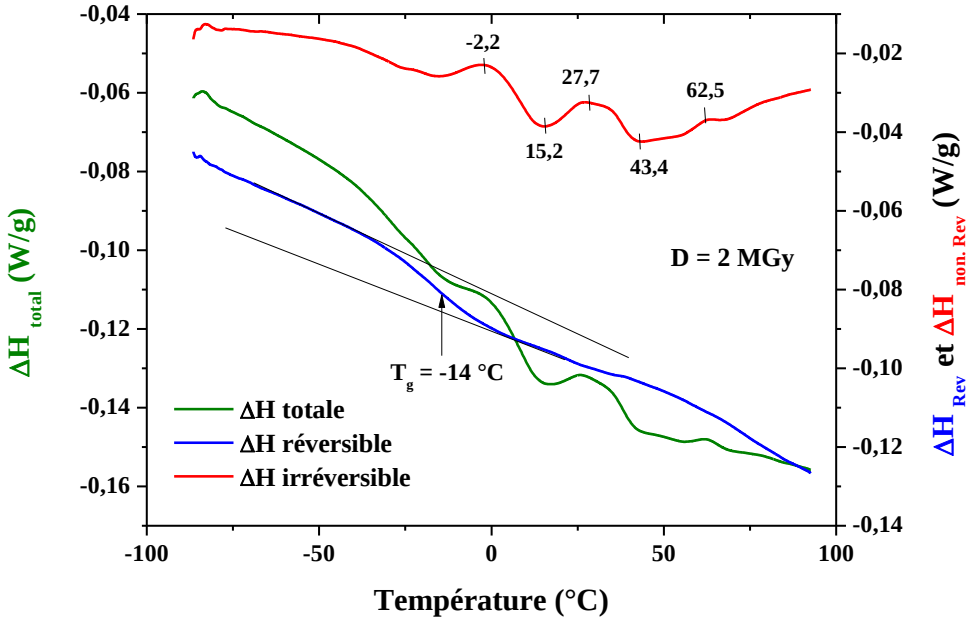


Figure IV.27 – Evolution de l'enthalpie massique total, réversible et non-réversible en fonction de la température par DSC modulée pour l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy.

De la même façon, toutes les T_g des échantillons irradiés ont été déterminées par DSC modulée. La Figure IV.28 présente l'évolution de T_g de la matrice en fonction de la dose d'irradiation.

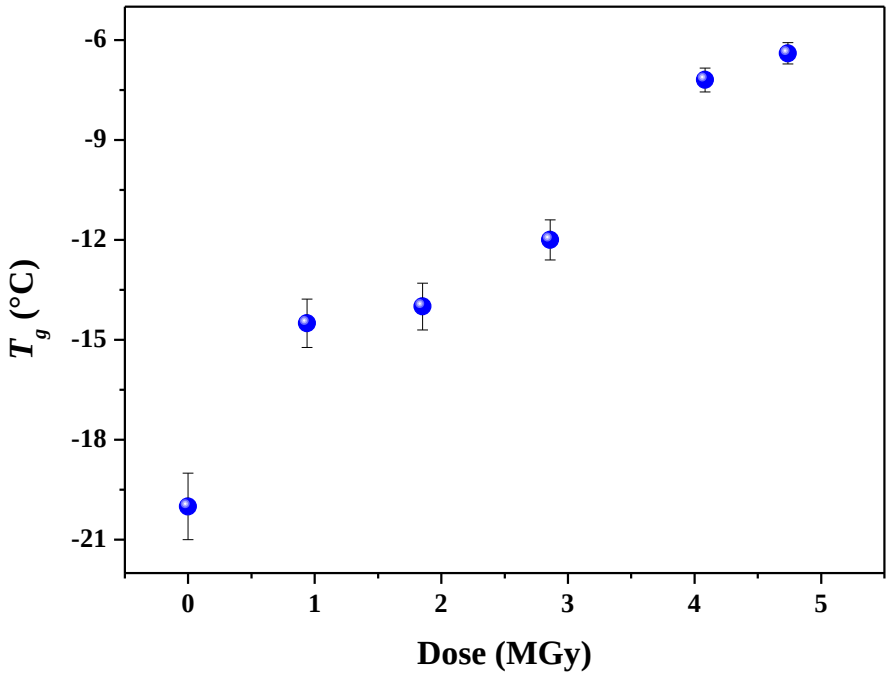


Figure IV.28 – Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la dose d'irradiation.

Une augmentation de la valeur de T_g est observée, ce qui confirme les suggestions proposées précédemment. L'augmentation de T_g est accompagnée par une croissance de la capacité calorifique C_p. En effet, la capacité calorifique à pression constante (C_p) est liée à l'énergie qui doit être fournie pour dilater le corps en présence d'une pression externe. Il s'agit donc de l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter de 1°C la température de 1g de bitume. Avec l'irradiation, le taux de réticulation augmente et un durcissement du système est observé, entrainant une augmentation de la C_p afin de dilater le système. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus. Le Tableau 35 résume les valeurs de T_g et C_p obtenues.

Tableau 35 – Valeurs de T_g et C_p obtenues en fonction de l'irradiation.

Dose	T_g	C_p
MGy	°C	J/g.°C
0	-20	0,16
1	-14,5	0,35
2	-14	0,38
3	-12	0,46
4	-7,2	0,45
5	-6,4	0,49

1.4. Bilan

A la fin de cette partie, nous avons réussi à comprendre les changements observés sous irradiation au niveau des propriétés rhéologiques grâce à l'utilisation des différentes techniques physico-chimiques. Une aromatisation du bitume (augmentation de la teneur en

chaînes insaturés et cycles aromatiques, accompagnée par une diminution des chaînes aliphatiques) a lieu sous irradiation, induisant une rigidité de la structure interne du bitume et par conséquent une augmentation de sa viscosité. En outre, cette aromatisation du bitume est accompagnée par une augmentation des masses des aromatiques, des résines et des asphaltènes, ce qui entraîne une structure des asphaltènes plus compacte et plus dense sous irradiation.

Après avoir décrit l'influence de l'irradiation sur le bitume pur, des irradiations γ ont également été effectuées sur les échantillons de l'enrobé industriel STE3.

2. Comportement sous irradiation de l'enrobé industriel (STE3)

Six échantillons d'enrobé STE3 ont été extrudés à N = 70 tr/min et Q = 583 g/h. Cinq échantillons parmi ces six ont été irradiés, à la température ambiante, et ils ont intégré des doses d'irradiation D allant de 1 à 5 MGy. Le sixième échantillon a été conservé comme référence non irradiée.

2.1. Evolution du gonflement des enrobés STE3 en fonction de la dose

2.1.1. Gonflement de l'enrobé STE3

Deux séries de STE3 ont été irradiées. La 1ère série, contenant 7 béchers en verre (contenant 8 × 8 cm du bitume), a été irradiée avec un débit de dose de l'ordre de 5000 Gy/h. Le gonflement de ces échantillons a été mesuré à la fin de l'irradiation. La 2ème série est limitée à un seul échantillon irradié à 1 MGy avec un débit de dose de l'ordre de 400 Gy/h. La mesure du gonflement de cet échantillon a été effectuée à différentes échéances durant l'irradiation. Le Tableau 36 résume les conditions d'irradiation.

Tableau 36 – Résumé des conditions d'irradiations utilisées pour les enrobés STE3.

Enrobés bitume (STE3)		
Débit de dose (Gy/h)	400	5000
Dose totale (MGy)	1	1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7

La Figure IV.29 montre l'évolution du taux de gonflement du STE3 en fonction de la dose d'irradiation pour les deux débits de dose. Nous observons la même évolution du gonflement que celui du bitume pur, avec une vitesse initiale de gonflement de l'ordre de 26 – 29 % par MGy, contrairement à 14% pour le bitume pur. Cette vitesse ne semble pas être considérablement affectée par le débit de dose, ce qui est cohérent avec les études de Bernat [1]. De plus, un état d'équilibre estimé à 65 – 70 % de gonflement semble s'installer à forte dose vers le 5 MGy, comme dans le cas du bitume pur.

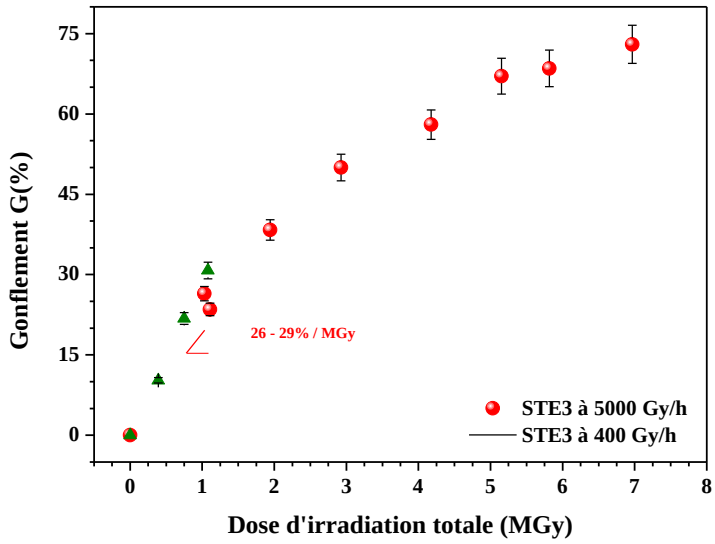


Figure IV.29 – Gonflement du STE3 en fonction de la dose à différents débits de dose.

2.1.2. Comparaison du gonflement du bitume pur et du STE3

La Figure IV.30 montre le gonflement obtenu pour les deux composés bitume pur et STE3. Nous observons que le gonflement du STE3 est plus important que celui du bitume pur, avec un facteur de l'ordre de 1,3 à 1,5, quelle que soit la dose d'irradiation. Deux points peuvent expliquer ces résultats :

- L'introduction de sels dans la matrice bitume gêne le mouvement des bulles en raison de l'augmentation de l'élasticité de la matrice ainsi que de la viscosité newtonienne. Nous verrons plus tard que la viscosité du STE3 est plus importante que celle du bitume pur. Or, d'après la relation de Hadamard- Rybczynski (Eq. 3), la vitesse de migration est d'autant plus faible que la valeur de la viscosité de la matrice est plus élevée. Par conséquent, une augmentation de la viscosité de STE3 conduit à une vitesse de migration plus lente des bulles d'H_2, ce qui entraîne un taux de gonflement plus important.
- Le nombre des bulles crée dans le STE3 est beaucoup plus important, certainement dû à une augmentation du nombre de sites de nucléation (plus d'interfaces). Ce point sera confirmé plus tard par microtomographie X.

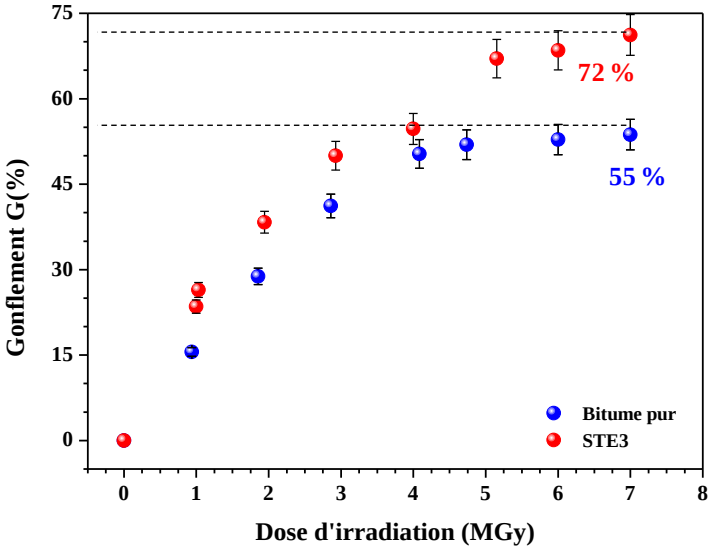


Figure IV.30 – Comparaison du gonflement du bitume pur et du STE3 à 5000 Gy/h.

Enfin, il est important de noter que la Figure IV.30 représente les gonflements réels et non ramenés à une masse de bitume irradié. En effet, le STE3 contient 40% en masse de moins de bitume, donc la quantité d'H_2 produite est 40% plus faible. Il en résulte que l'effet des sels sur le gonflement est donc d'autant plus important.

2.2. Effet de l'irradiation γ sur la population de bulles dans STE3

L'effet de la dose totale d'irradiation, du débit de dose et de l'ajout de sels sur la distribution et la quantité de bulles créées a été évalué par des caractérisations en microtomographie X.

2.2.1. Effet de la dose d'irradiation

Une augmentation du nombre et de la taille des bulles a été observée avec l'augmentation de la dose d'irradiation, similaire au cas du bitume pur, mais avec des proportions (nombre de bulles) plus importantes. En effet, l'augmentation de la dose d'irradiation de 1 à 4 MGy conduit à une augmentation du nombre de bulles moyen de 90 à 200 bulles (Figure IV.31). Des bulles avec des tailles plus petites ont été observées avec une dose de 1 MGy (0,104 cm^2 au lieu de 0,153 cm^2 dans le cas de 4 MGy). Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 37.

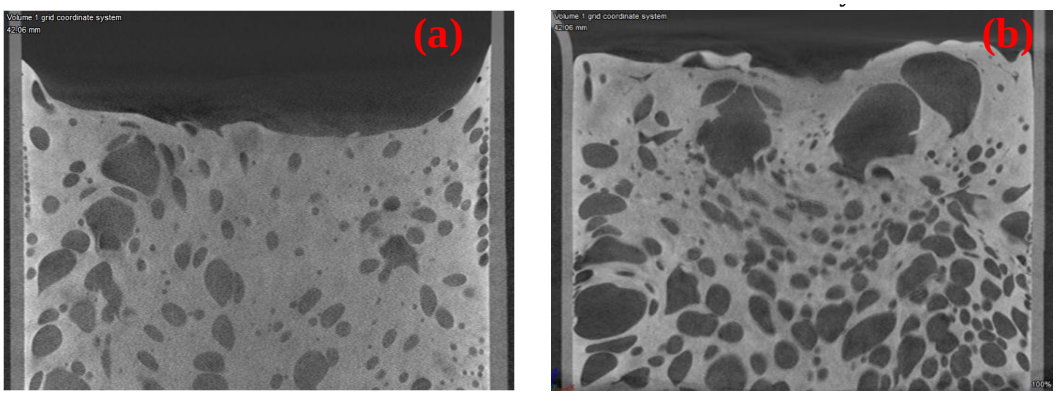


Figure IV.31 – Augmentation du nombre de bulles avec la dose d'irradiation, (a) STE3 à 1 MGy et (b) STE3 à 4 MGy.

Tableau 37 – Nombre, taille et surface moyenne des bulles obtenues à différentes doses d'irradiation dans STE3.

Dose Totale (MGy)	Nombre	Taille moyenne (cm^2)	Aire totale [iv] (cm^2)
1	90	0,104	9,38
4	200	0,153	31,3

2.2.2. Effet du débit de dose[v]

L'effet du débit de dose a également été visualisé par microtomographie X pour les échantillons de STE3. La Figure IV.32 montre l'état du STE3 irradié à la même dose d'irradiation (1 MGy) mais avec deux débits de dose (400 et 5000 Gy/h).

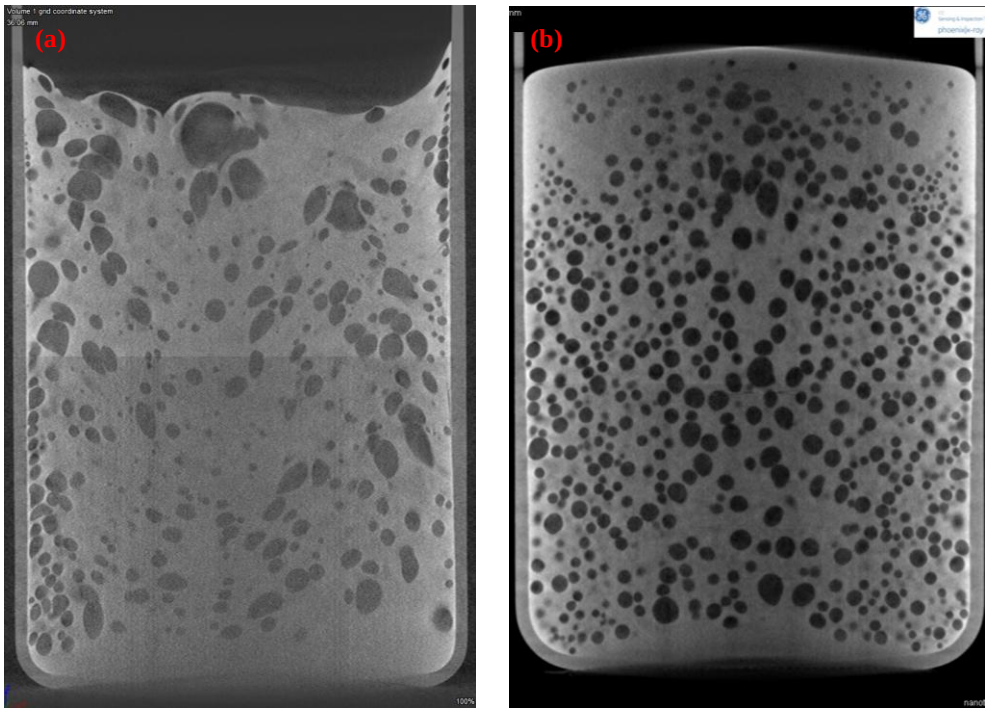


Figure IV.32 – Effet du débit de dose sur la forme, la taille et le nombre des bulles créées, (a) STE3 à 5000 Gy/h et (b) STE3 à 400 Gy/h.

L'effet du débit de dose est clairement marqué. Une diminution du débit de dose conduit à des bulles plus uniformes (quasi monodisperses), de forme sphériques et de petites tailles, tandis qu'à 5000 Gy/h, une large distribution de taille de bulles est observée, accompagnée d'une forme aléatoire.

Le traitement de ces images est présenté à la Figure IV.33 : une augmentation du nombre de bulles de 216 à 418 (environ 2 fois plus), concomitante avec une diminution de la taille de 0,067 à 0,048 cm^2 (1,5 fois plus faible), est remarquée avec la diminution du débit de dose de 5000 à 400 Gy/h.

[iv] Aire totale des bulles dispersées dans la matrice bitume

[v] Ces mesures ont été effectuées sur les deux parties du bécher (basse et haute) et, au moyen du logiciel VGStudio Max (GE inspection), ces deux parties ont été couplées afin de reconstruire le bécher entier.

Le Tableau 38 présente les valeurs obtenues après traitement. En multipliant le nombre de bulles par leur volume moyen, calculé en supposant que la forme des bulles est sphérique pour les deux débits de dose (5000 et 400 Gy/h), nous obtenons quasiment la même valeur (2,8 et 3,3 cm^3, respectivement), ce qui nous permet d'expliquer l'obtention du même taux de gonflement dans les deux cas (environ 26 – 29 %/MGy).

Tableau 38 – Données obtenues suite au traitement des images par le logiciel ImageJ.

Débit de dose	Nombre des bulles (*nb*)	Surface moyenne (*S*)	Rayon moyen (*R*)	Volume moyen (*V*)	$V \times nb$
Gy/h	-	**cm^2**	**cm**	**cm^3**	**cm^3**
400	414	0,048	0,123	$7{,}91 \times 10^{-3}$	2,81
5000	216	0,067	0,146	0,013	3,30

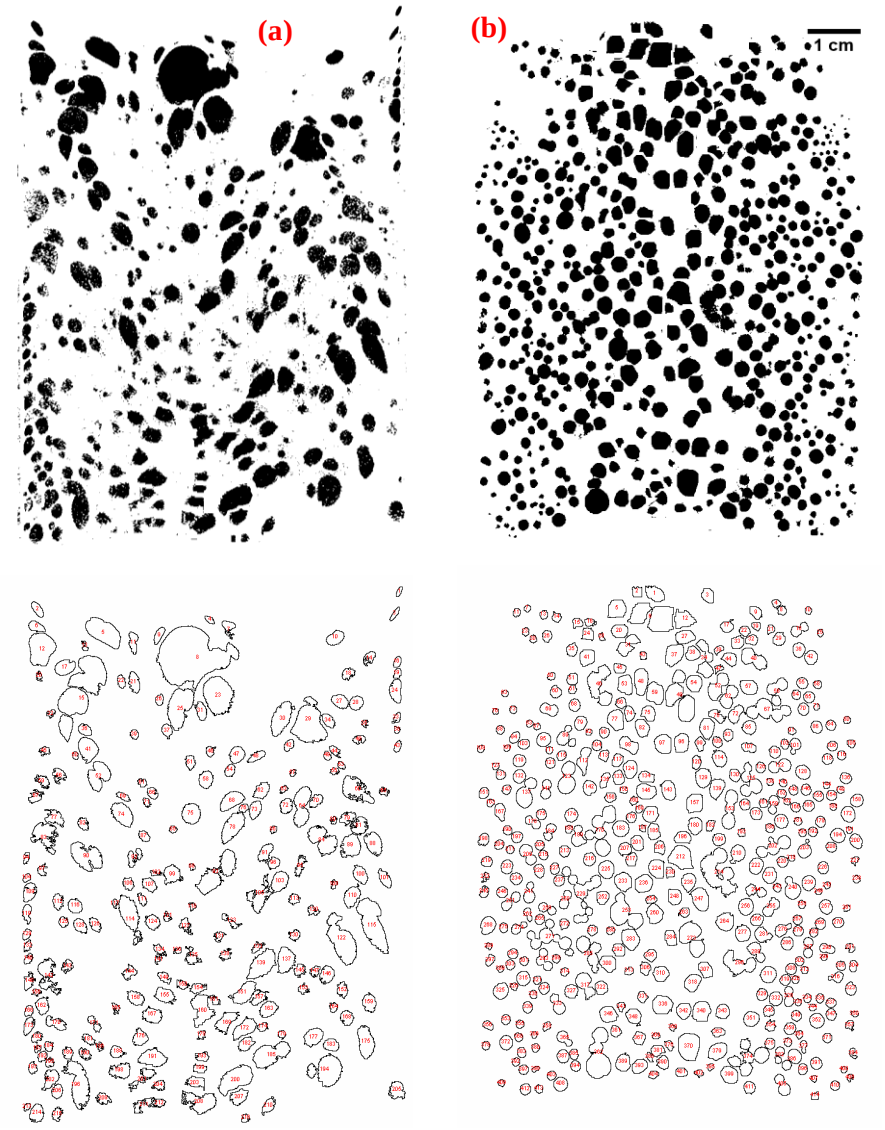


Figure IV.33 – Binarisation et traitement des bulles à différents débits de dose dans l'enrobé STE3 à 1MGy, (a) 5000 Gy/h et (b) 400 Gy/h.

Dans le cas des fûts de STE3 réels, le débit de dose est beaucoup plus faible que les valeurs utilisées (5000 ou 400 Gy/h), il est de l'ordre de 0,5 à 5 Gy/h. D'après les résultats obtenus par microtomographie X, nous nous attendons donc à un nombre de bulles beaucoup plus important, mais avec une taille plus faible (en approximation 4 à 5 fois plus faible). Cette diminution de taille pourrait induire un temps plus important pour que ces bulles soient relâchées hors le fût du STE3 à travers la surface à dose équivalente impliquant un gonflement plus important en fonction du temps.

2.2.3. Effet de l'ajout de sels

L'effet de l'ajout de sels a été évalué en comparant les photos obtenues avec 1 et 4 MGy pour les deux composés bitume pur (Figure IV.5) et STE3 (Figure IV.31). Un nombre de bulles plus élevé est observé dans l'enrobé STE3 quelle que soit la dose : 90 bulles pour STE3 contre 72 pour le bitume pur à 1 MGy. A 4 MGy, l'augmentation va de 95 (bitume pur) à 200 bulles (STE3).

Par contre, une taille moyenne de bulles plus faible est observée dans le cas de STE3. Cette diminution de taille de bulles pourrait être expliquée par la présence de sels dans la matrice bitume, qui tend à limiter les phénomènes de croissance de bulles, soit par mûrissement d'Ostwald, soit par coalescence. Ce dernier phénomène a été visualisé par la reconstitution des images en 3D sous forme de vidéo (Figure IV.34).

Sur la Figure IV.34-a, cas du bitume pur, nous observons la présence de bulles avec différentes tailles. Une grande bulle en 3D est sélectionnée. Cette croissance de bulles peut résulter du phénomène de coalescence, visualisé sur la Figure IV.34-b, cas de l'enrobé STE3. Trois visions différentes (dessus, droite et avant) confirment la présence de ce phénomène de coalescence.

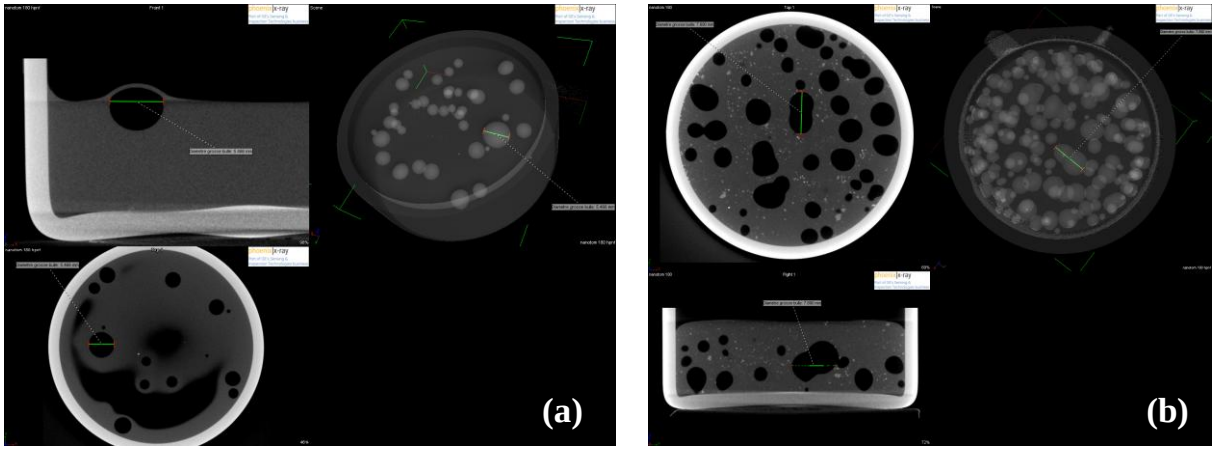


Figure IV.34 – Visualisation des bulles en 3D par microtomographie X, (a) dans le bitume et (b) dans STE3 à 3 MGy.

2.3. Effet de l'irradiation γ sur la rhéologie du STE3

Dans l'objectif d'évaluer l'effet de l'irradiation γ sur les propriétés physiques (viscosité et élasticité), des mesures rhéologiques sur les échantillons ont été effectuées à trois températures 22, 50 et 70°C.

Les courbes en écoulement (viscosité en fonction du taux de cisaillement) pour les échantillons de STE3 irradiés entre 1 et 5 MGy à un débit de 5000 Gy/h sont présentées sur la Figure IV.35.

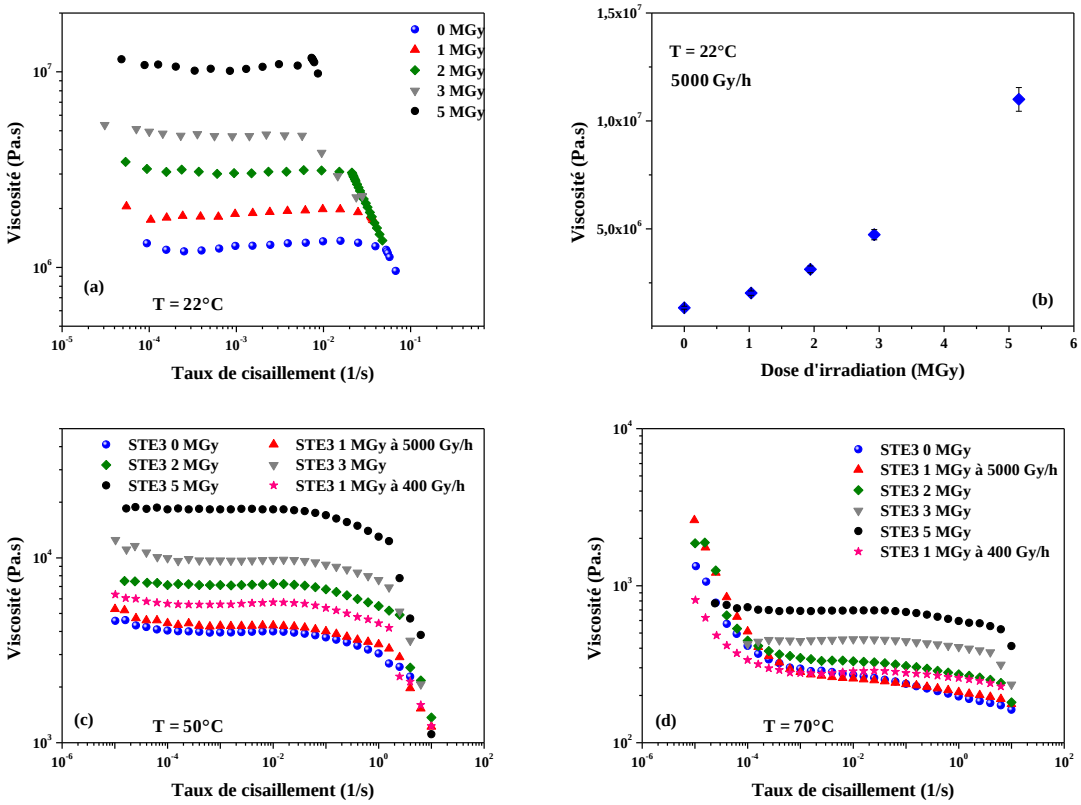


Figure IV.35 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des échantillons de STE3 irradiés à différentes doses allant de 0 à 5 MGy, à 22°C (a), 50°C (c) et 70°C (d), et viscosité newtonienne en fonction de la dose à 22°C (b).

Une augmentation de la viscosité newtonienne est clairement observée en augmentant la dose d'irradiation. Les valeurs de la viscosité newtonienne pour tous les échantillons à 22, 50 et 70°C sont classées dans le Tableau 39. De plus, une influence du débit de dose sur la viscosité est remarquée pour les échantillons irradiés à 1MGy. Une viscosité légèrement plus élevée avec un débit de dose plus faible (400 Gy/h) est obtenue. Ceci peut être dû à un effet de réticulation du STE3 sous irradiation. En effet, l'obtention d'une dose de 1 MGy avec un débit de dose de 400 Gy/h nécessite un temps d'irradiation de l'ordre de 100 jours, contre 8 jours d'irradiation avec 5000 Gy/h, c'est-à-dire une durée d'interaction rayonnement-matière plus longue, ce qui pourrait entrainer un taux de réticulation plus important. En effet, les chaînes carbonées ont plus de temps pour interagir entre elles afin d'obtenir un état thermodynamique plus stable.

Par ailleurs, quelle que soit la dose d'irradiation ou le débit de dose, les viscosités newtoniennes des enrobés STE3 restent très importantes devant celles du bitume pur. Le rapport des viscosités STE3/bitume pur est égal à 3,1 pour une dose nulle. Une comparaison entre les viscosités de STE3 et bitume pur sera présentée dans la partie 3.

Tableau 39 – Valeurs de la viscosité newtonienne du STE3 à différentes températures sous dose et débit de dose différents.

Dose d'irradiation (MGy)	Débit de dose (Gy/h)	Viscosité (Pa.s) 22°C	Viscosité (Pa.s) 50°C	Viscosité (Pa.s) 70°C
0	**-**	$1{,}35 \times 10^6$	3670	220
1,082	**400**	$2{,}80 \times 10^6$	6040	290
1,029	**5000**	$2{,}03 \times 10^6$	4040	235
1,942	**5000**	$3{,}13 \times 10^6$	6610	310
2,927	**5000**	$4{,}73 \times 10^6$	8870	435
5,152	**5000**	$1{,}10 \times 10^7$	18230	695

De la même façon, les modules élastiques et visqueux ont également augmenté avec la dose d'irradiation. La Figure IV.36 montre l'évolution de *G'* et *G''* en fonction de la fréquence angulaire à 22°C. A basse fréquence, les modules *G'* et *G''* évoluent avec la fréquence avec une pente de 1 et 0,8 respectivement.
Comme pour la viscosité newtonienne, les modules *G'* et *G''* sont plus élevés avec un débit de dose de 400 Gy/h, quelle que soit la température.

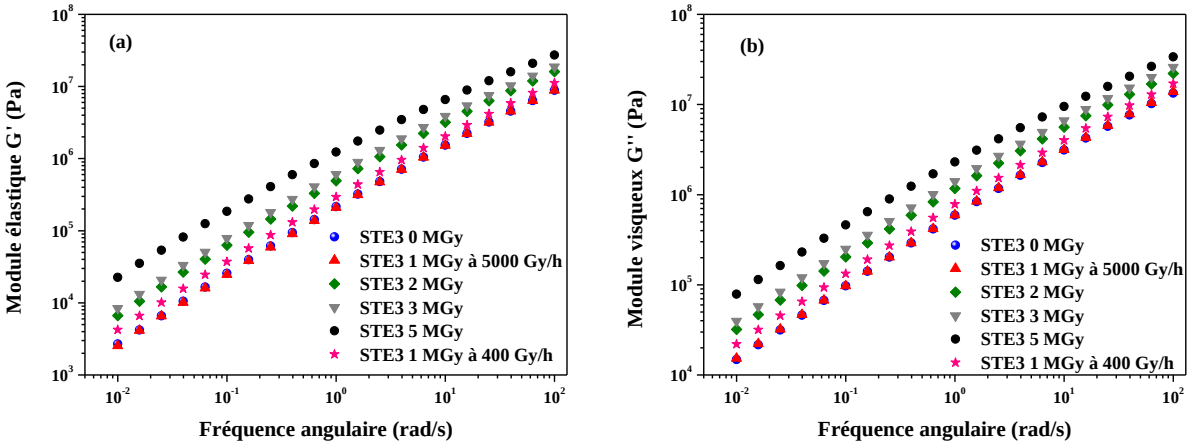


Figure IV.36 – Module élastique (a), module visqueux (b) en fonction de la fréquence angulaire pour les échantillons de STE3 irradiés, à 22°C.

De plus, comme observé dans le cas du bitume pur, une diminution de la tangente delta, traduisant une élasticité plus sensible à l'irradiation, est obtenue (Figure IV.37).

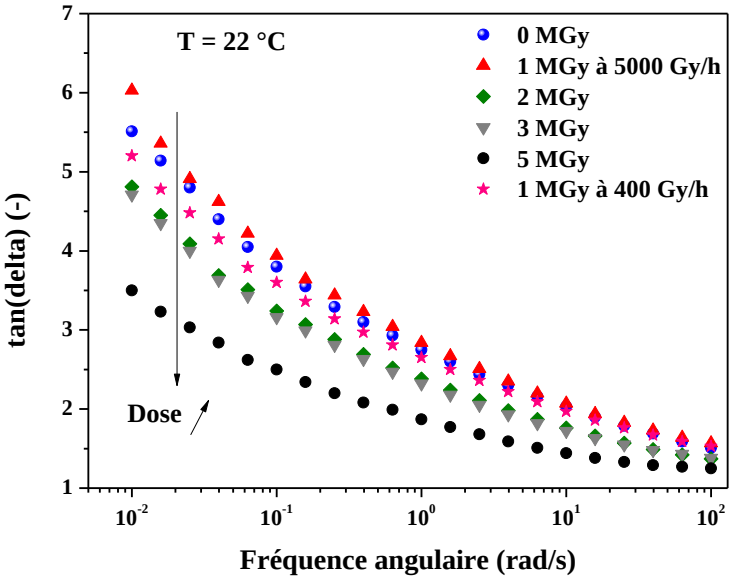


Figure IV.37 – tan (delta) en fonction de la pulsation pour les échantillons de STE3 irradiés.

En augmentant la température, une déviation sur *G'* commence à apparaître à 50°C, jusqu'à l'obtention d'un plateau à 70°C (Figure IV.38). Contrairement au cas du bitume pur, ce plateau pseudo-solide est dû aux interactions entre les charges (sels) [24, 25].

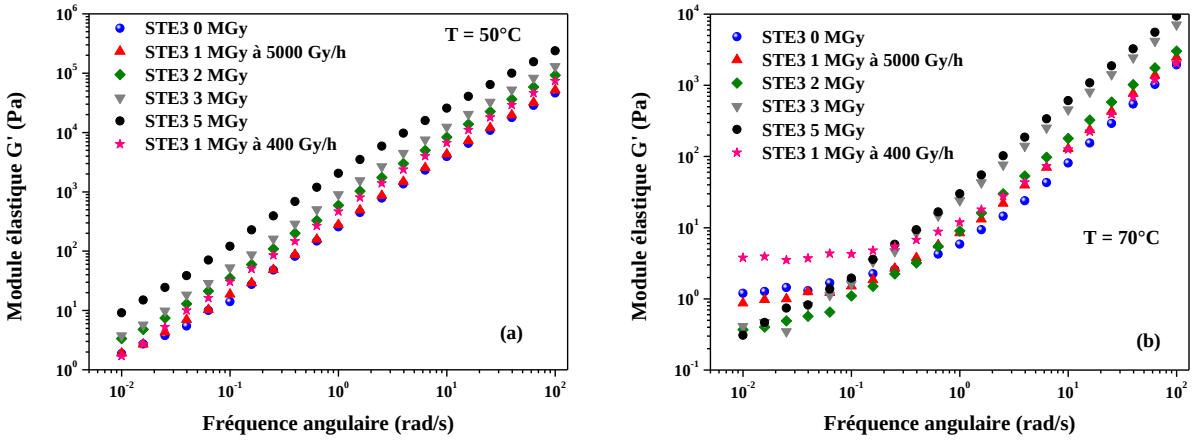


Figure IV.38 – Module élastique en fonction de la pulsation à 50°C (a) et 70°C (b) pour les échantillons de STE3 irradiés.

A basse fréquence, une évolution inattendue du plateau sur *G'* est observée. Ce plateau, large à 0 MGy, tend à disparaitre lorsque la dose d'irradiation augmente, à l'exception de l'échantillon irradié à 1 MGy avec un débit de dose de 400 Gy/h, où il présente un plateau large avec une valeur de *G'* plus élevée à 10^{-2} rad/s, environ 3,8 Pa.

Cette disparition du plateau avec l'irradiation pourrait être due à l'augmentation de la viscosité de la matrice bitume qui limite les interactions entre les sels. Cet effet est effectivement clair sur la viscosité complexe à 70°C, où l'augmentation de la dose d'irradiation conduit à la disparition de la déviation de la viscosité complexe à basse fréquence (Figure IV.39).

Par contre, on note la forte déviation de la viscosité complexe avec l'échantillon de STE3 irradié avec 400 Gy/h à 1 MGy.

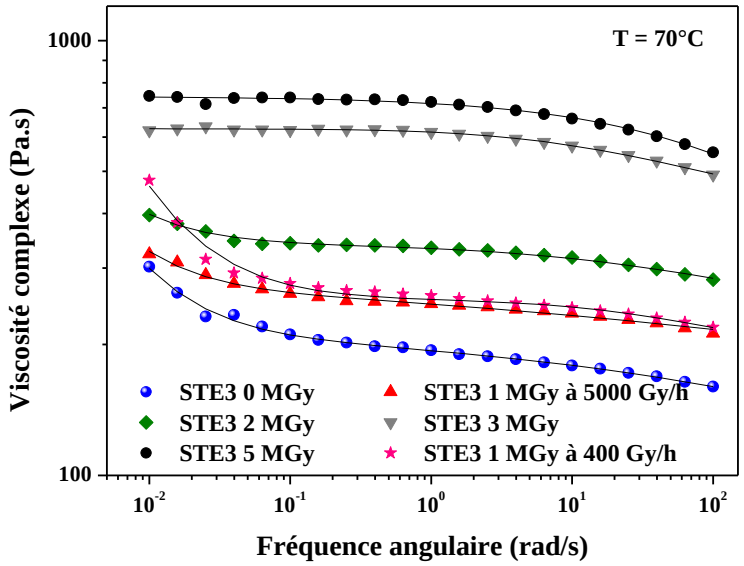


Figure IV.39 – Viscosité complexe en fonction de la pulsation pour les échantillons de STE3 irradiés : valeurs expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

L'estimation de la contrainte seuil par la loi de Carreau-Yasuda à seuil à 70°C, représentée sur le graphe par le trait plein, montre une diminution de cette contrainte en augmentant la dose d'irradiation. Le Tableau 40 résume les valeurs des viscosités et contraintes obtenues.

Tableau 40 – Valeurs des contraintes seuil et viscosités newtoniennes issues de la loi de Carreau-Yasuda à seuil pour les échantillons de STE3 irradiés.

Dose d'irradiation MGy	Débit de dose Gy/h	η_0 Pa.s	σ_0 Pa
0	-	210	0,94
1,082	**400**	267	2,1
1,029	**5000**	273	0,65
1,942	**5000**	339	0,6
2,927	**5000**	627	0
5,152	**5000**	744	0

3. Détermination d'une loi de rhéo-vieillissement radiolytique pour l'enrobé bitume type STE3 à T = 22°C

Tout d'abord, nous avons établi l'influence de la présence de sels sur la viscosité du bitume non irradié. Le rapport de viscosité entre STE3 et bitume pur est de 3,1 à 22°C à dose nulle. La viscosité du bitume pur et du STE3 augmente avec la dose totale d'irradiation, avec un effet beaucoup plus marqué pour l'enrobé STE3 (Figure IV.40).

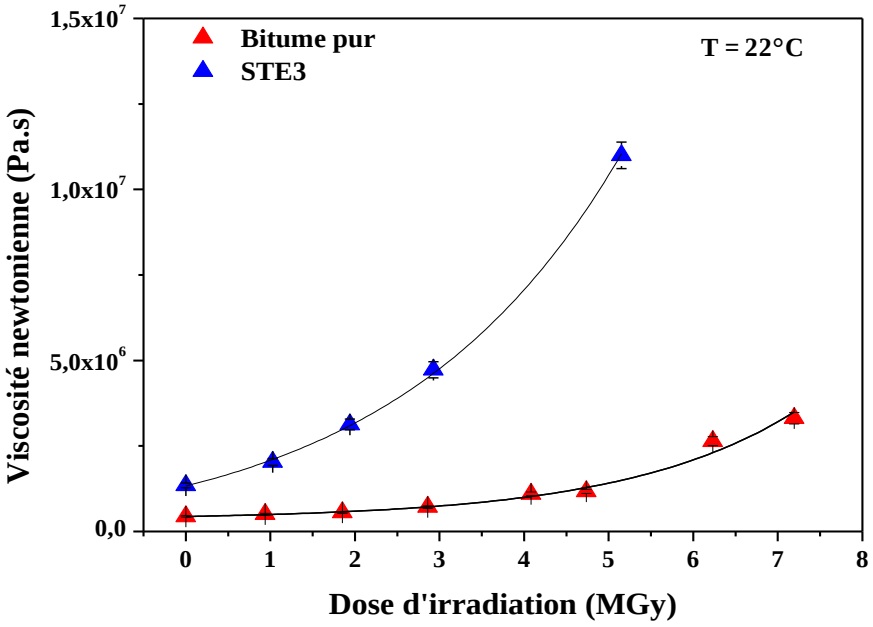


Figure IV.40 – Viscosité newtonienne du bitume pur et de l'enrobé type STE3 en fonction de la dose d'irradiation. Les symboles sont les valeurs expérimentales et les lignes représentent les ajustements par des fonctions exponentielles.

Une faible augmentation de la viscosité du bitume pur est observée dans la zone (0–2 MGy) ; à partir de 3 MGy, la viscosité augmente plus rapidement. La viscosité newtonienne du bitume pur évolue avec la dose totale d'irradiation selon une loi exponentielle :

$$\eta_{Bitume\ pur}(D) = 8{,}98\times10^{4}\ \exp\left(\frac{D}{2{,}023}\right) + 3{,}49\times10^{5} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

où D est exprimée en MGy et η en Pa.s.

La Figure IV.40 présente l'ajustement par la loi exponentielle ci-dessus de la viscosité newtonienne du bitume pur en fonction de la dose d'irradiation.

La viscosité d'un matériau chargé par des particules peut être estimée selon un modèle théorique de type Krieger-Dougherty [26]. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\eta_{STE3} = \eta_{bitume\ pur} \times \left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{\max}}\right)^{-[\eta].\varphi_{\max}} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

où φ_{eff} est la fraction volumique effective de particules, φ_{max} est la fraction d'empilement maximale, par exemple elle est égale à 0,637 pour un empilement compact aléatoire et à 0,74 pour cubique à faces centrées ; $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque. La viscosité intrinsèque est définie par la valeur limite du rapport viscosité spécifique/concentration à une dilution infinie (concentration nulle) :

$$[\eta] = \left(\eta_{sp}/C\right)_{c\to0} = \left[\frac{(\eta_r - 1)}{C}\right]_{c\to0} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

avec C la concentration du polymère en gramme par 100 mL de solution et η_{sp} la viscosité spécifique. En général, la viscosité intrinsèque des macromolécules linéaires est liée à la masse moléculaire en poids M_w et au degré de polymérisation. La loi de Mark-Houwink-

Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque [η] à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v par la relation suivante [27]:

$$[\eta] = K \times M_v^{\alpha} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Il s'agit d'une relation semi-empirique dans laquelle les coefficients K et α varient avec le couple solvant/polymère considéré et la température de la solution et ils sont indépendants de la masse du polymère.

Le paramètre α, qui est fonction de la rigidité de la chaîne en solution [28], varie habituellement entre 0,5 et 0,8 pour les polymères linéaires flexibles (pelote statistique souple) [29]. Cette valeur est généralement plus élevée (0,8 – 1,1) pour les polymères ayant un squelette rigide (structure bâtonnet) ou des propriétés de drainage particulièrement élevées en solution [30]. Cependant, cette valeur est proche de 2 pour les polymères ayant une rigidité absolue (sous forme d'une tige rigide).

Dans le modèle de Krieger-Dougherty, le produit [η]. φ_{max} est souvent symbolisé par un facteur q qui est le facteur de forme avec une valeur de [η] = 2,5 attribuée à des particules solides sphériques monodispersées [26]. Par contre, cette valeur est souvent plus élevée lorsque la forme de l'objet est plutôt ellipsoïdale polydispersée. D'après la littérature, il a été observé que la valeur de la viscosité intrinsèque dans le cas du bitume chargé est souvent dans la gamme 2,4 - 4,9 [12].

Dans notre cas, la viscosité du bitume pur et du STE3 à 22°C est connue. De plus, le rapport de viscosité (STE3/bitume pur) à 22°C est égal à 3,1 à dose nulle. Par conséquent, le facteur $(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{max}})^{-[\eta].\varphi_{max}}$ est égal à 3,1. En supposant que la fraction maximale est 0,637 (empilement compact aléatoire) et le facteur de forme est égal à 2 (équation du Quemada [31]), nous pouvons calculer la viscosité intrinsèque qui est égale à 3,2 g/l. La fraction volumique effective est alors égale à 0,27. Cette dernière valeur est proche de la valeur de la fraction volumique réelle de sels introduite dans le STE3 (φ_v = 0,22).

Afin de déterminer une relation entre la viscosité du STE3 et du bitume pur en fonction de la dose, il nous faut vérifier si le rapport entre STE3 et bitume pur à toute dose est constant. Puisque ce rapport n'est pas constant, il faut prendre en compte l'évolution de la viscosité intrinsèque avec la dose. Comme nous l'avons vu précédemment, l'irradiation a induit des modifications structurales, en particulier des réticulations conduisant à l'augmentation de la masse moléculaire moyenne du bitume. Dans l'objectif de vérifier ce point, des mesures de masse ont été effectuées par SEC. La Figure IV.19, présentée dans la 1ère partie de ce chapitre, a montré une augmentation de la masse moléculaire moyenne avec la dose d'irradiation. Nous pouvons alors supposer que la viscosité intrinsèque est fonction de la dose d'irradiation. En réécrivant l'équation (7), nous obtenons :

$$[\eta] = -\frac{1}{\varphi_{\max}} \frac{Log(\eta_{STE3} / \eta_{bitumepur})}{Log\left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{\max}}\right)} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Nous pouvons maintenant calculer la viscosité intrinsèque en fonction de la dose totale d'irradiation (i.e. le rapport $\eta_{STE3}/\eta_{bitume\ pur}$). La viscosité intrinsèque augmente avec la dose

d'irradiation (Figure IV.41-a) et varie avec la masse moléculaire selon l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Figure IV.41-b). Les valeurs obtenues pour les constantes α et K de l'équation de MHS du bitume sont de 1,64 et 1,37× 10^{-5} dL/g, respectivement. Le coefficient de corrélation de la droite tracée à la Figure IV.41-b est de 0,977, ce qui démontre l'excellente linéarité de la relation obtenue :

$$[\eta] = 1{,}4 \times 10^{-5} M_v^{1{,}64} \qquad \text{(Eq. 11)}$$

avec M_v la masse moléculaire viscosimétrique moyenne.
D'après cette équation, l'obtention d'une pente supérieure à 1 (1,64) démontre la rigidité de la structure du bitume. De plus, cette valeur traduit la présence d'une structure bâtonnet-tige, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par diffusion des rayons X aux petits angles (voir annexe B).

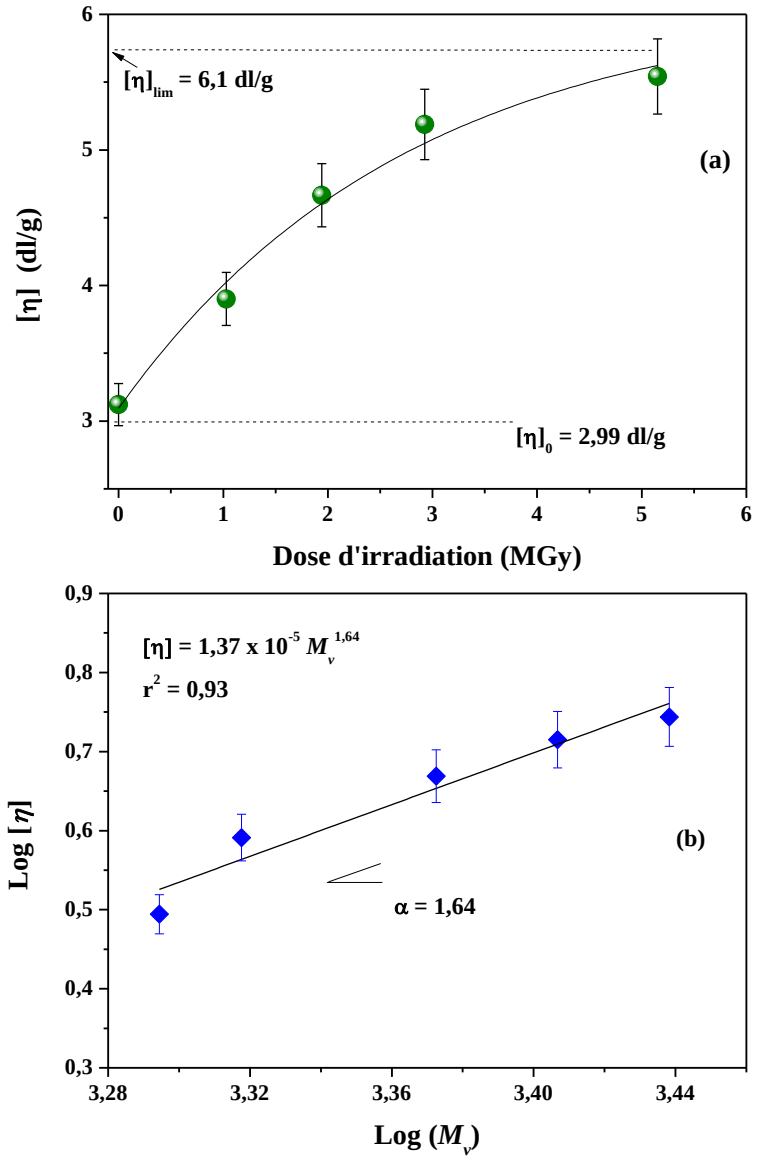


Figure IV.41 – Viscosité intrinsèque [η] en fonction de (a) la dose d'irradiation (valeurs expérimentales en symbole, ajustement par l'équation (12) en trait plein) et (b) masse moléculaire viscosimétrique moyenne (en échelle log – log).

Sur la Figure IV.41-a nous pouvons remarquer que la viscosité intrinsèque tend à saturer à 6,1 dL/g au-delà de 5 MGy. Nous pouvons ainsi proposer une loi permettant de décrire l'évolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ avec la dose (D) :

$$[\eta](D) = [\eta]_0 + ([\eta]_{\lim} - [\eta]_0)\,(1 - \exp(-\alpha D)) \qquad \text{(Eq. 12)}$$

où $[\eta]_0$ est la viscosité intrinsèque à dose nulle, $[\eta]_{lim}$ la valeur limite à dose élevée et a une constante. Pour $[\eta]_0$ = 2,99 dL/g et $[\eta]_{lim}$ = 6,1 dL/g, nous obtenons α = 0,36 MGy^{-1}.
Nous pouvons maintenant relier la viscosité newtonienne du STE3 irradié à celle du bitume irradié en utilisant l'équation de Krieger-Dougherty, dans laquelle la viscosité intrinsèque et la viscosité de la matrice bitume sont dépendantes de la dose d'irradiation :

$$\eta_{0\ STE3}(D) = \eta_{0\ bitumepur}(D) \times \left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{\max}}\right)^{-[\eta](D).\varphi_{\max}} \qquad \text{(Eq.13)}$$

où $\eta_{0\ bitume\ pur}(D)$ et $[\eta](D)$ sont données par les équations (6) et (12), respectivement.
Une comparaison entre les valeurs expérimentales de la viscosité newtonienne du STE3 et l'équation (13) est donnée sur la Figure IV.42. Nous constatons une excellente superposition entre le modèle proposé et l'expérience soulignant la robustesse du modèle et de l'approche adoptés.

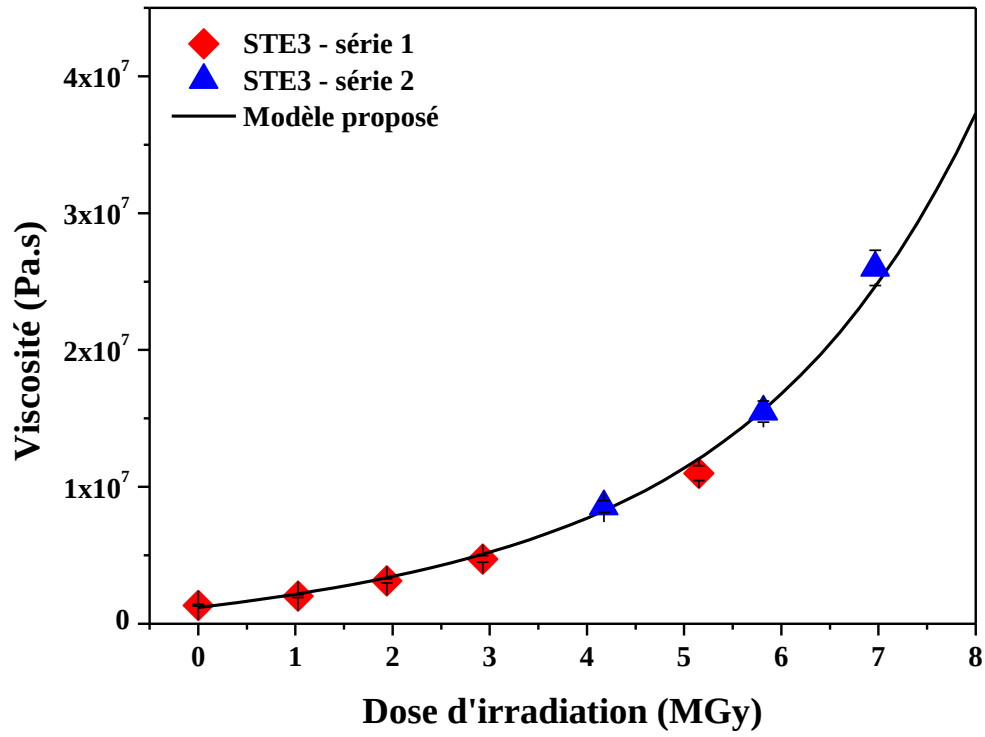


Figure IV.42 – Valeurs expérimentales de la viscosité newtonienne du STE3 (symboles) et relation théorique proposée (trait plein).

Afin de vérifier la validité de cette loi, une deuxième série d'irradiation des échantillons de STE3 a été refait à des doses de 4, 6 et 7 MGy. La mesure de la viscosité de ces échantillons (symboles bleus) montre une très bonne corrélation avec le modèle proposé (Figure IV.42).

4. Bilan de ce chapitre

L'effet de l'irradiation γ sur le comportement du bitume pur et d'un enrobé bitume de composition industrielle (STE3) a été évalué dans ce chapitre. Le gonflement des composés bitumineux dépend de la dose totale d'irradiation, de la géométrie utilisée, de la teneur en sels et du comportement rhéologique.

Une augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation du taux de gonflement avec une pente initiale de 14%/MGy pour le bitume pur, pour lequel un plateau apparaît aux alentours de 4 – 5 MGy, signifiant qu'un état d'équilibre entre la production et l'évacuation de bulles est atteint. Pour les débits de dose considérés dans cette étude (400 à 5000 Gy/h) un gonflement constant de l'ordre de 50 – 55 % est obtenu pour une dose supérieure à 4 MGy dans le cas du bitume pur.

Par ailleurs, l'ajout de sels conduit à un gonflement plus important que celui d'un bitume pur. Un gonflement maximal est observé à partir de 5 MGy, avec une valeur de l'ordre de 70%.

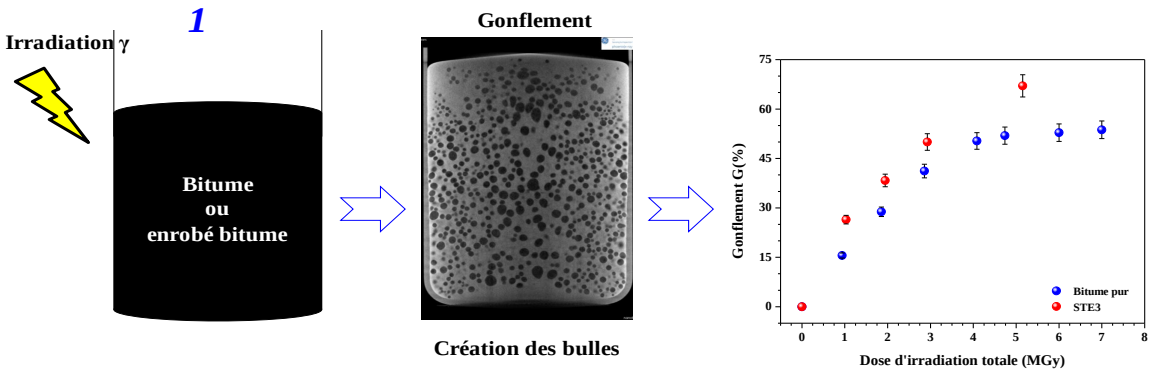
Par contre, un taux de gonflement du bitume pur plus important est observé lorsque le rapport surface/volume du conteneur est plus faible, du fait d'un volume moins important de bulles de H_2 évacuées.

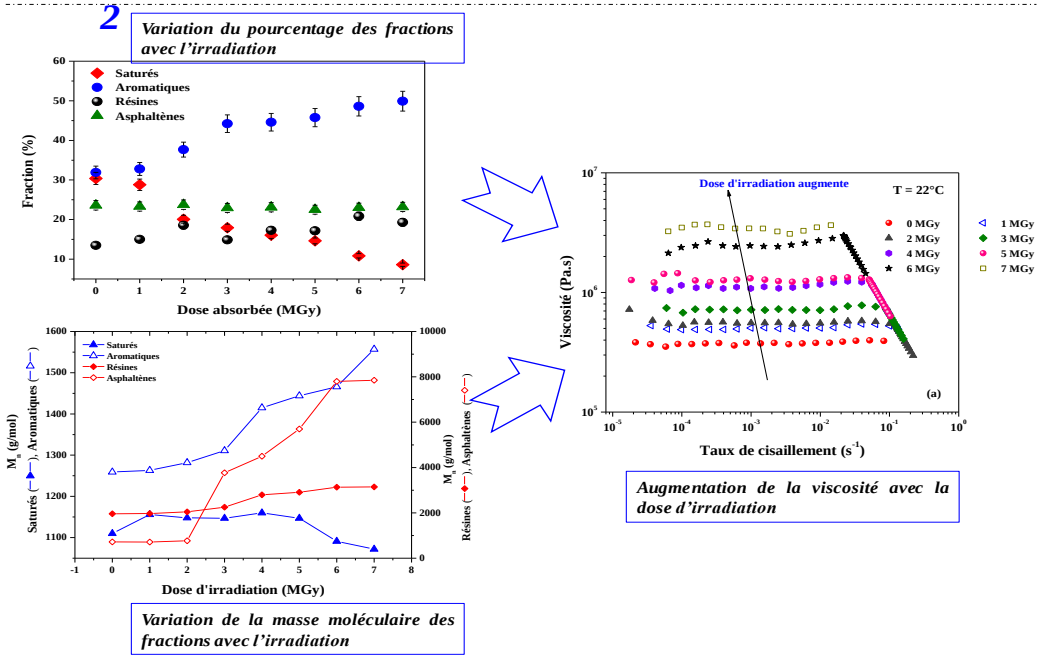
Le nombre, la taille et la forme des bulles de gaz créées par irradiation sont fortement dépendants des conditions d'irradiation.

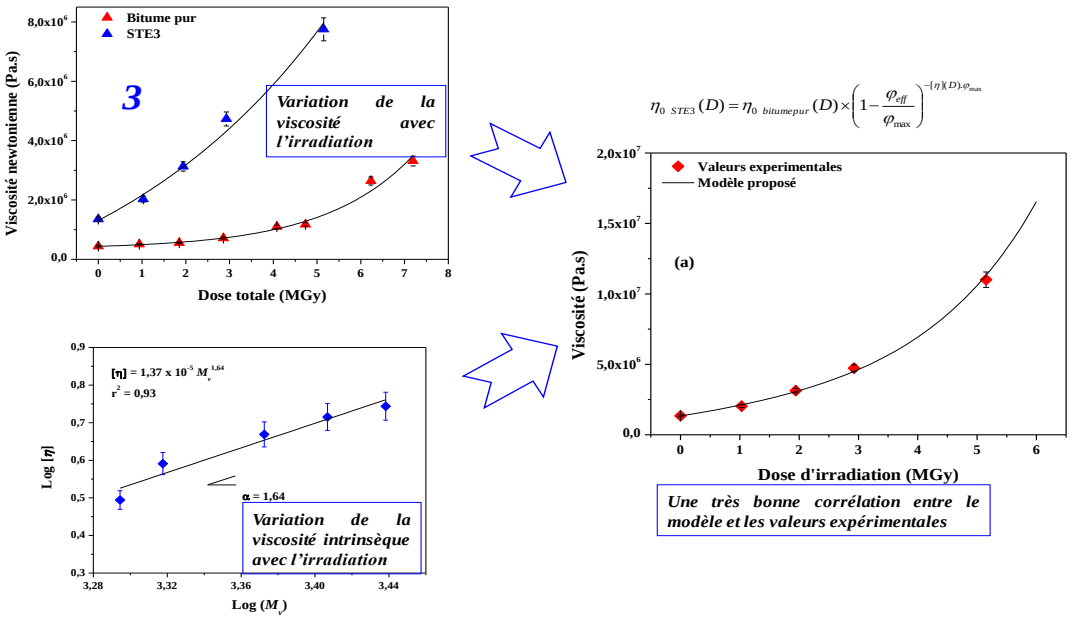
En effet, une augmentation du nombre et de la taille des bulles est observée en augmentant la dose d'irradiation de 1 à 4 MGy. Par ailleurs, des bulles plus petites et plus uniformes sont obtenues avec un débit de dose faible (400 Gy/h) dans le cas du STE3.

Un effet prononcé de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques du bitume est mise en évidence dans ce chapitre. Une augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la viscosité newtonienne du bitume pur selon une loi exponentielle. Cette augmentation de la viscosité avec l'irradiation est due à des changements structuraux. Une aromatisation du bitume, accompagnée par une augmentation des masses, prend place sous irradiation corrélativement à la production d'H_2. De plus, l'irradiation modifie la valeur de la viscosité intrinsèque. L'évolution de cette viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse moléculaire du bitume, selon la loi de Mark-Houwink-Sakurada, avec une pente de l'ordre de 1,64 valide le modèle théorique proposé, reliant la viscosité newtonienne de l'enrobé STE3 avec celle du bitume pur selon une loi de type Krieger-Dougherty qui dépend de la dose d'irradiation.

5. A retenir du chapitre 4







6. Bibliographie du chapitre 4

[1] P. Bernat, "Eude du comportement des enrobés bitumineux sous irradiation gamma ", Thèse de Doctorat, Université Réné Descartes-Paris 6 (**1994**).

[2] D. C. Philipps, J. W. Hitchon, D. I. Johnson, "The Radiation Swelling of Bitumens and Bituminised Wastes ", *J. Nucl. Mater,* 125: 202-218 (**1984**).

[3] S. G. Burnay, "Comparative evaluation of α and β radiation effects in a bitumenisate", *Nucl. Chem. Waste. Manage,* 7: 107-127 (**1987**).

[4] C. Tiffreau, M. F. Libert, P. P. Vistoli, J. Sercombe, "Dossiers de synthèse sur le comportement à long terme des colis : Dossier opérationnel "bitume"," CEA CadaracheN°= DEN/DTN/SMTM/LMTE/ 2004- n°69 (**2004**).

[5] M. Mouazen, A. Poulesquen, B. Vergnes, "Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen ", *Rheol. Acta,* 50: 169-178 (**2011**).

[6] W. Kluge, W. Hild, R. Köster, G. Meier, H. Krause, "Bitumenisation of radioactive waste concentrates from reprocessing, nuclear research establishments and nuclear power plants," N°= KFK 2975 (**1980**).

[7] P. Attané, L. Palade, "Rhéologie d'enrobés bitumineux," CEA - Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, Rapport confidentiel, N°= 2011 210 6B039770 (**1997**).

[8] X. A. Vargas, N. Afanasjeva, M. Alvarez, P. H. Marchal, L. Choplin, "Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in rheo-reactor", *Fuel,* 87: 3018-3023 (**2008**).

[9] ASTM Standard D 6521-08, Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV) (**2008**).

[10] E. Valcke, F. Rorif, S. Smets, "Ageing of EUROBITUM bituminised radioactive waste: An ATR-FTIR spectroscopy study ", *J. Nucl. Mater,* 393: 175-185 (**2009**).

[11] S. E. Moschopedis, J. C. Speight, "The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen", *J. Mater. Sci,* 12: 990-998 (**1977**).

[12] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", *Adv. Colloid. Interface. Sci,* 145: 42-82 (**2009**).

[13] L. Raki, J.-F. Masson, P. Collins, "Rapid Bulk Fractionation of Maltenes into Saturates, Aromatics, and Resins by Flash Chromatography", *Energy & Fuels,* 14: 160-163 (**2000**).

[14] ASTM Standard D 4124 - 09, Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (**2009**).

[15] C. Pierre, L. Barre, A. Pina, M. Moan, "Composition and Heavy Oil Rheology", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP,* 59: 489-501 (**2004**).

[16] O. Diels, K. Alder, "Diels-Alder Reaction", *Ann,* 98: 460 (**1928**).

[17] R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, "Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering", *Energy & Fuels,* 18: 1118-1125 (**2004**).

[18] D. Espinat, E. Rosenberg, M. Scarsella, L. Barre, D. Fenistein, D. Broseta, "Colloidal structural evolution from stable to floculated state of asphaltene solutions and heavy crudes", in *Structure and Dynamics of Asphaltenes,* O. C. Mullins and E. Y. Sheu., New York: Plenum Press, 145-202 (**1998**).

[19] T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack, "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by XRD", *Anal. Chem,* 33: 1587-1594 (**1961**).

[20] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model", *Energy & Fuels,* 24: 2179-2207 (**2010**).

[21] F. Cataldo, Y. Keheyan, S. Baccaro, "The effect of gamma-irradiation of anthracite coal and oil bitumen", *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 262: 443-450 (**2004**).
[22] E. Munch, "Impact de la déformation sur la mobilité moléculaire des polymères amorphes", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (**2006**).
[23] J. Lecomte-Beckers, "Cours de Physique des Matériaux", Université de Liège (**2010**).
[24] T. Aubry, T. Razafinimaro, P. Médéric, "Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite", *J. Rheol*, 49: 425-440 (**2005**).
[25] A. Durmus, A. Kasgoz, C. W. Macosko, "Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology", *Polymer*, 48: 4492-4502 (**2007**).
[26] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres", *Trans. Soc. Rheol*, 3: 137-152 (**1959**).
[27] C. P. Hiemenz, P. T. Lodge, "Polymer Chemistry", 2nd ed., Boca Raton, CRC Press (**2004**).
[28] M. Poirier, "Fractionnement et caractérisation de la chitine dans le système N,N-Diméthylacétamide/Chlorure de Lithium", Thèse de Doctorat, Université Laval, Faculté des Sciences et de Génie (**2000**).
[29] C. Joly-Duhamel, "Cours de Caractérisation des Polymères et Matières Plastiques", Ecole de Chimie de Montpellier (**2011**).
[30] H. G. Elias, "Macromolecules1- Structure and properties", New York, Plenum Press (**1977**).
[31] D. Quemada, "Rheology of Concentrated disoerse systems and minimum energy dissipation principle", *Rheol. Acta*, 16: 82-94 (**1977**).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude du comportement mécanique et physico-chimique de déchets bitumineux de faible et moyenne activité. Le but de cette thèse est donc d'acquérir les données expérimentales rhéologiques et leur évolution sous irradiation pour in fine prédire l'évolution dans le temps des colis de bitume en terme de gonflement en situation de stockage. Les enrobés de bitume sont synthétisés par extrusion bi-vis et sont composés de 60% en masse de bitume et de 40% en masse de sels. Dans ces sels sont présents les radioéléments (émetteurs α, β et γ) qui vont irradier la matrice organique jusqu'à décroissance totale des éléments radioactifs en générant in situ des bulles de gaz d'H_2 majoritairement. Par conséquent, l'influence des conditions opératoires d'extrusion et des conditions d'irradiation γ ont été abordées dans ce travail de thèse avec, comme « fil rouge », la description du comportement rhéologique.

Pour cela il a été nécessaire de comprendre finement la physico-chimie de la matrice elle-même : le bitume. C'est la raison pour laquelle nous avons mené une étude expérimentale portant à la fois sur ses propriétés rhéologiques et sur ses propriétés thermiques et structurales. La corrélation entre ces mesures nous a permis de formuler plusieurs conclusions importantes. Le bitume est un matériau organique fortement thermodépendant ($E_a \approx 150$ kJ/mol) et présente un seuil d'écoulement, lui aussi thermodépendant mais à des températures inférieures à 50°C. La présence de ce seuil d'écoulement est principalement due aux interactions entre les agrégats d'asphaltènes et aux fractions cristallisées dans le bitume qui disparaissent par fusion aux alentours de 50°C et dont les agrégats sont soumis à l'agitation thermique au-delà (présence d'une T_g vers 50°C). Pour ces raisons, le PETT n'est pas strictement applicable mais il est toutefois possible d'obtenir et d'ajuster par une loi de Carreau-Yasuda à seuil l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur 11 décades.

A partir de cette loi, la détermination du seuil d'écoulement a permis d'estimer la taille minimale des bulles de H_2 formées par radiolyse à partir de laquelle elles peuvent être soumises à la migration par poussée d'Archimède.

Afin de déterminer le comportement de l'enrobé industriel simulé, des enrobés modèles ont été synthétisés dans différentes conditions opératoires d'extrusion (N et Q). L'objectif était d'une part d'estimer l'influence de l'histoire thermomécanique sur le matériau final, et ainsi de faire le lien entre ces enrobés de synthèse et l'enrobé industriel, et d'autre part d'évaluer l'effet des conditions opératoires ainsi que l'influence du type de sel sur le comportement rhéologique du matériau.

Il a été constaté que la réponse rhéologique d'un enrobé bitume varie différemment selon la nature du sel incorporé (soluble, insoluble) et selon les conditions opératoires (N et Q). En effet, l'état de dispersion de sels insolubles ($BaSO_4$) est amélioré lorsque la vitesse de vis est élevée alors que, dans le cas des sels solubles $NaNO_3$, c'est plutôt un fort débit qui améliore la dispersion des sels. Par ailleurs, un modèle de type Krieger-Dougherty permet de rendre compte de l'évolution de la fraction volumique de sels (influence de la composition de l'enrobé). De plus, la loi de Carreau-Yasuda à seuil permet d'ajuster l'évolution de la

viscosité en fonction du taux de cisaillement, quelle que soit la nature de l'enrobé. Cette loi permet de caractériser quantitativement l'état de dispersion via la valeur de la contrainte seuil σ_0, qui est un indicateur des interactions entre les particules dans un composé chargé.

La dépendance des valeurs de σ_0 en fonction des conditions opératoires (rapport N/Q), révèle l'obtention d'un profil commun pour tous les enrobés extrudés. Ce profil se traduit par deux comportements différents ; le premier se localise entre une valeur N/Q entre 7 et 20 tr/g et se caractérise par un seuil d'écoulement relativement faible. Le second comportement prend place lorsque $N/Q < 7$ et > 20 tr/g, et s'exprime par une contrainte seuil élevée. Ce seuil d'écoulement élevé a un impact important sur la taille minimale de bulle soumise à la migration.

Grâce à l'utilisation de la technique de microtomographie X, nous avons réussi, pour la première fois dans le cadre des études effectuées sur les enrobés bitume, à visualiser clairement la population des bulles de gaz générées sous irradiation au sein de la matrice bitume. Leur nombre, leur taille et leur forme, sont fortement dépendants des conditions d'irradiation et de la présence ou non de sels. Une augmentation du nombre et de la taille de bulles est observée en augmentant la dose d'irradiation de 1 à 4 MGy. Par ailleurs, des bulles plus petites et plus uniformes sont obtenues avec un débit de dose faible (400 Gy/h) dans le cas d'un enrobé de type STE3.

Durant cette thèse, nous avons en outre évalué l'effet de l'irradiation γ sur le comportement du bitume pur et d'un enrobé bitume (STE3). Le gonflement des composés bitumineux dépend de la dose d'irradiation, de la géométrie utilisée (surface/volume), de la teneur en sels et du comportement rhéologique. L'introduction de sels dans la matrice augmente le nombre de bulles par une augmentation des sites de nucléation et empêche les bulles de s'évacuer à cause du seuil d'écoulement plus élevé, conduisant ainsi à un gonflement plus important avec les enrobés bitumes.

De plus, nous avons quantifié l'influence de l'irradiation sur les propriétés physico-chimiques du bitume et des enrobés, grâce à l'utilisation de diverses techniques de caractérisation physico-chimiques.

En effet, une augmentation de la viscosité et de l'élasticité du bitume et des enrobés est observée sous irradiation. La viscosité newtonienne du bitume pur et des enrobés de type STE3 augmente avec la dose d'irradiation, selon une loi exponentielle. Ces modifications sont e dues à des changements structuraux. Une aromatisation du bitume, accompagnée par une augmentation des masses, prend place sous irradiation.

Afin de faire le lien entre les enrobés irradiés à l'échelle du laboratoire et l'enrobé réel produit industriellement, un modèle théorique, basé sur l'expression de Krieger-Dougherty, a été établi (Eq. 1).

$$\eta_{STE3} = \eta_{bitume\ pur} \times \left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{\max}}\right)^{-[\eta].\varphi_{\max}} \qquad (Eq.\ 1)$$

Ce modèle présente une relation entre la viscosité d'enrobé bitume irradié et celle du bitume pur irradié pour toutes les doses d'irradiation entre 0 et 7 MGy (Eq. 2), tout en prenant en compte l'évolution de la viscosité intrinsèque avec la dose d'irradiation (Eq. 3).

$$\eta_{Bitume\ pur}(D) = 8{,}98 \times 10^4 \exp\left(\frac{D}{2{,}023}\right) + 3{,}49 \times 10^5 \qquad (Eq.\ 2)$$

$$[\eta](D) = 2{,}99 + 3{,}11 \times \left(1 - \exp(-0{,}36\, D)\right) \qquad (Eq.\,3)$$

Pour finir, grâce aux mesures chromatographiques, l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire, selon la loi de Mark-Houwink-Sakurada, valide le modèle théorique proposé.

Perspectives

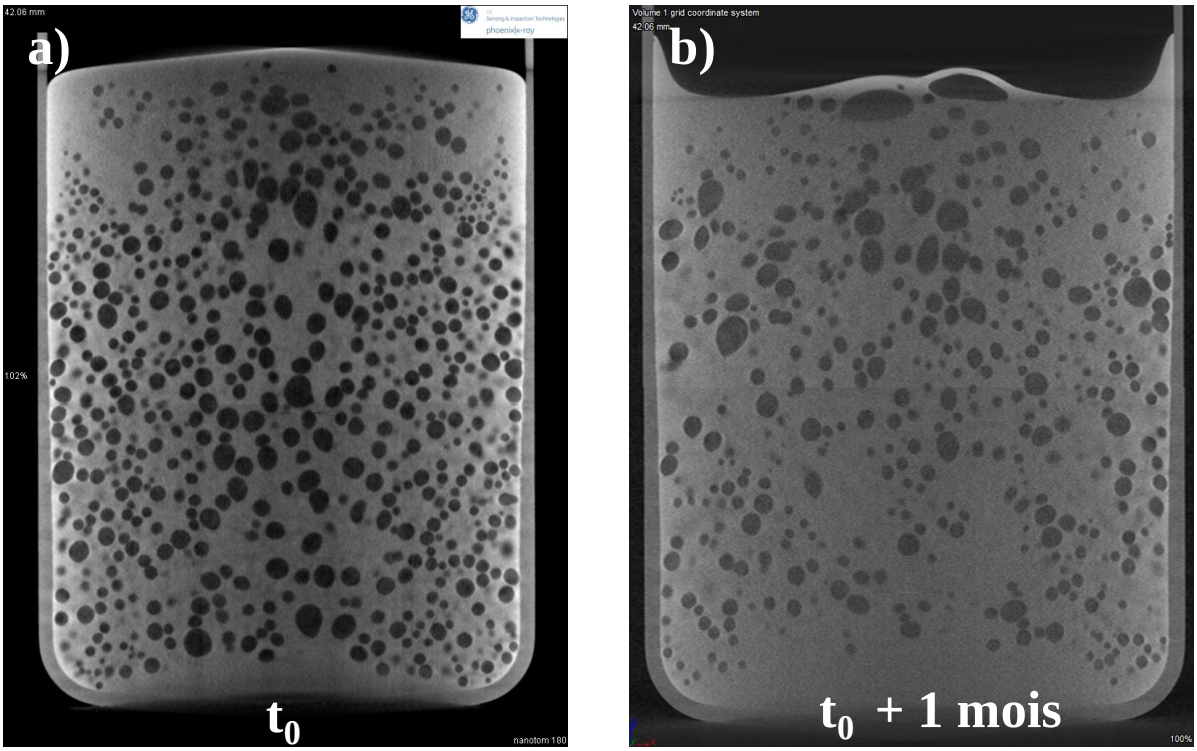
Plusieurs points restent cependant à aborder et approfondir.

Dans cette étude, le traitement des données issues de la microtomographie X a été limité à une seule coupe. Pour obtenir des informations statistiques, il est à présent nécessaire de développer un modèle qui permette de traiter le volume entier (700 coupes). De plus, des microtomographies X ont été réalisées à différentes échéances de temps après l'irradiation. Il serait donc intéressant de traiter plus finement ces données cinétiques, tout en sachant qu'elles ne sont pas représentatives du cas réel où l'auto-irradiation est un phénomène continu et que, par conséquent, le matériau est à saturation en H_2. En effet, puisque l'émission des rayonnements et donc l'endommagement de la matrice (création de bulles H_2,…) se fait continuement, un travail important reste à accomplir afin d'estimer l'état des bulles en fonction du temps. Pour cela, un matériau modèle transparent et de rhéologie comparable à celle du bitume permettrait de visualiser les phénomènes. Un dispositif expérimental (infusion H_2 ou hélium) permettant de garantir la saturation en H_2 du matériau nous donnerait de précieuses informations et permettrait de nous rapprocher des cas réels.

Dans cette optique l'utilisation d'un irradiateur γ (échelle du laboratoire) possédant un débit de dose faible (< 100 Gy/h) pendant plusieurs dizaines de mois permettra de prendre en compte les aspects cinétiques et la réponse rhéologique du matériau à ces faibles débits de dose.

Enfin, il est important d'intégrer les nouvelles données de base obtenues lors de cette thèse dans un code de calcul prédictif qu'il reste à développer. Ce développement nécessitera en parallèle des expériences complémentaires et de validation sur un échantillon modèle et réel dans la mesure de possible.

Diminution du nombre des bulles et dégonflement après l'arrêt de l'irradiation



Microtomographie X d'enrobé bitume de type STE3 en fonction du temps, (a) toute de suite après l'irradiation et (b) après 1 mois d'arrêt d'irradiation.

Par contre, l'auto-irradiation (cas réel des enrobés bitume) est un phénomène en continu

Recherche d'un matériau modèle transparent semblable au bitume

+

Garder le matériau à saturation en gaz: expérience de perméation ou d'infusion

ANNEXES

Annexe A – Extraction du bitume sur colonne

Cette méthode consiste à dissoudre 0,85 g du bitume dans 100 mL d'éthyle acétate (solvant d'extraction). Après avoir dissous le bitume, une étape de chauffage à 77°C pendant 1 heure a été réalisée [1]. Après refroidissement, l'extrait a été filtré via un filtre de porosité 3,3 µm. La fraction insoluble restante sur le filtre a été rincée par l'acétone et séchée à l'air pendant une journée. Cette méthode est schématisée par la Figure A.1.

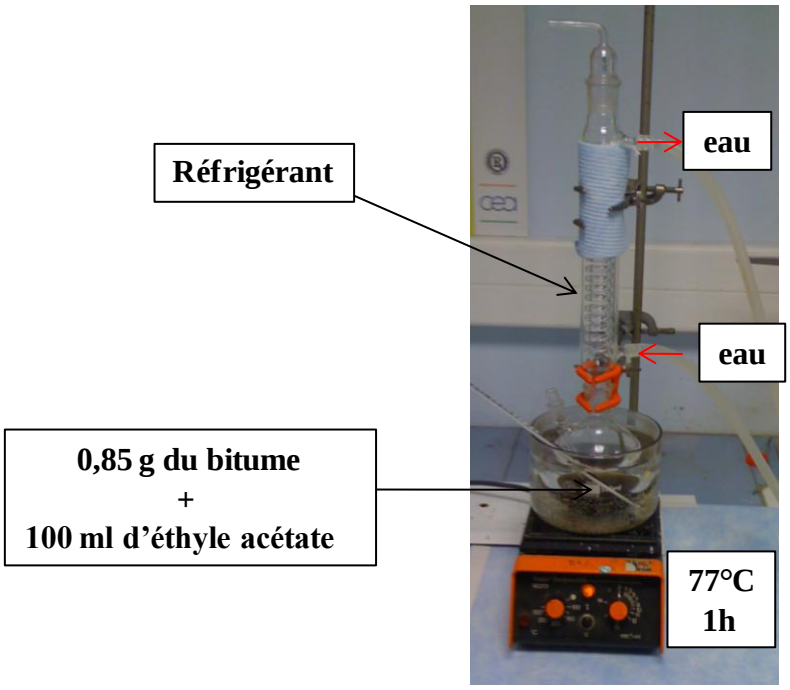


Figure A.1 – Méthode d'extraction du bitume sur colonne.

Les valeurs des masses obtenues sont présentées sur la Figure A.2. Il est remarqué que la fraction insoluble dans l'éthyle acétate augmente avec la dose d'irradiation. Cette augmentation signifie l'augmentation du taux de réticulation et de carbonisation du bitume sous irradiation [1]. Cette fraction insoluble est produite par une réaction de réticulation des résines qui entourent les particules d'asphaltènes [1].

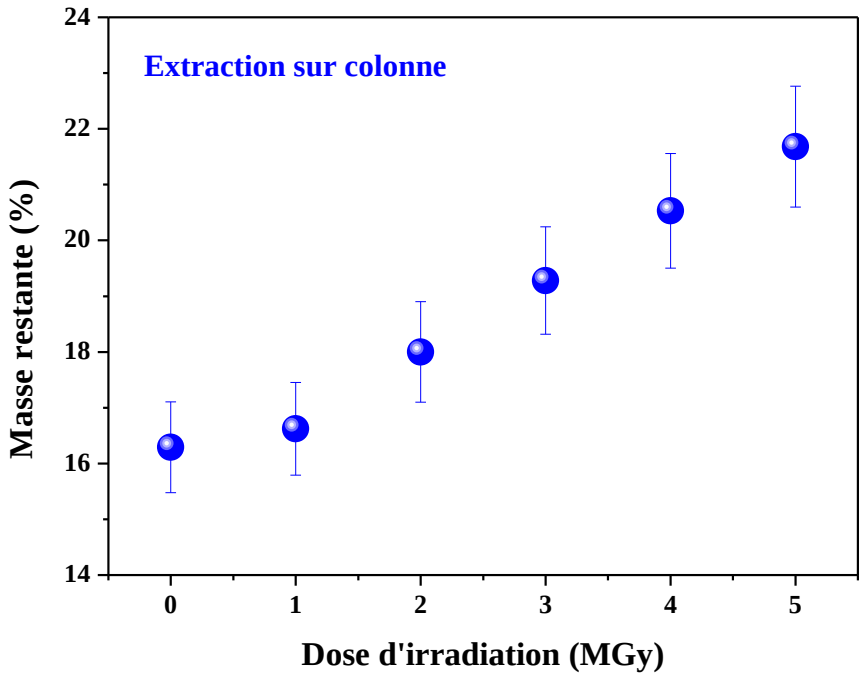


Figure A.2 – Evolution de la masse du résidu de carbone restante en fonction de la dose d'irradiation.

Annexe B – Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

L'utilisation de la technique de diffusion de rayons X (SAXS) nous permet d'accéder à des valeurs de *q* faibles (Figure B.1). Dans cette gamme, la dimension fractale à faible *q* a été calculée. Cette dimension vaut 1 quelle que soit la dose d'irradiation, et les asphaltènes présentent des structures unidimensionnelles indépendamment de la dose d'irradiation.

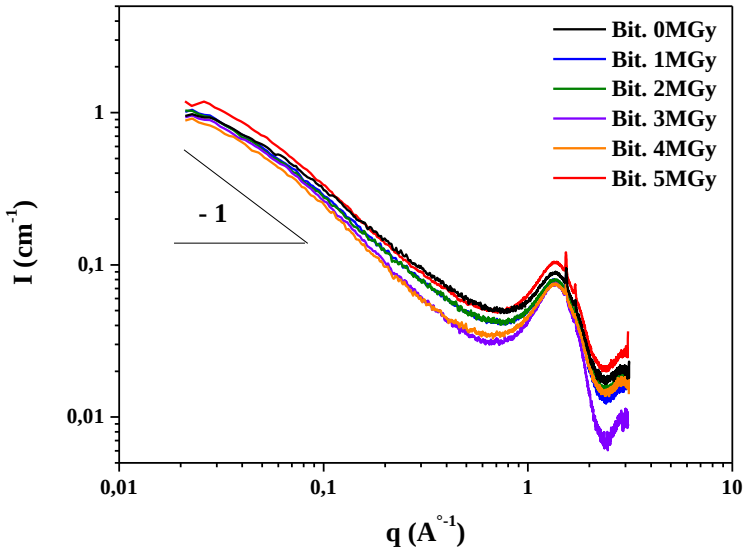


Figure B.1 – Les données de SAXS obtenues (I en fonction du q) pour les échantillons de bitume irradiés jusqu'à 5 MGy.

D'autre part, on peut avoir une première idée de la taille des « disques » formés par les feuillets en traçant la fonction représentant le facteur de forme, fonction de *q* et de la géométrie. Si l'on considère le modèle le plus simple qui est celui de sphères de rayon *R*, on utilise la fonction de facteur de frome [2] ci-dessous :

$$F(q,R) = \left(\frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2$$

avec *R* le rayon des sphères uniformes. La courbe en pointillés sur la Figure B.2 représente cette fonction (après l'avoir ajustée à l'aide d'un coefficient permettant de la faire glisser de façon verticale). Le rayon *R* qui permet de faire correspondre au mieux la courbure de cette courbe modèle à celle des données obtenues est de **40 Å**, ce qui peut correspondre au rayon approximatif des feuillets d'asphaltènes. Cette valeur est incluse dans la gamme des dimensions proposée dans littérature (entre 2 et 8 nm) [3].

D'autre part, on note que la courbe représentant les données présente une courbure plus arrondie, signe d'une géométrie oblate des feuillets, ce qui tend à correspondre à une géométrie de type disque – bâtonnet [4].

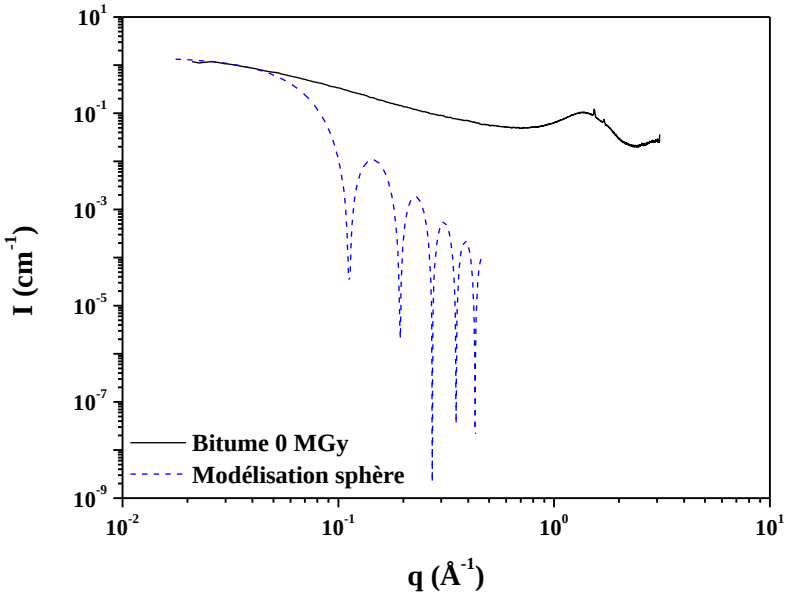


Figure B.2 – I en fonction du q pour les données de SAXS obtenues (trait plein) et le modèle théorique sphérique (pointillés).

Bibliographie des annexes

[1] F. Cataldo, Y. Keheyan, S. Baccaro, "The effect of gamma-irradiation of anthracite coal and oil bitumen," *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 262: 443-450 (2004).

[2] J. S. Pedersen, "Analysis of Small-angle Scattering Data from Polymeric and Colloidal Systems: Modelling and Least-squares Fitting," *Adv. Colloid Interface Sci*, 70: 171-201 (1997).

[3] D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification," *Adv. Colloid. Interface. Sci*, 145: 42-82 (2009).

[4] C. Cailleteau, "Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium," Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (2008).

Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité

RESUME : Cette thèse est un apport à la compréhension de l'évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume soumis à l'irradiation γ. La prédiction du gonflement en fonction de l'activité des enrobés est nécessaire pour garantir l'intégrité des colis, en particulier durant la phase de réversibilité du stockage (durée séculaire). Le but de cette thèse est donc d'acquérir les données expérimentales rhéologiques et leur évolution sous irradiation pour prédire in fine l'évolution dans le temps des colis de bitume en terme de gonflement.

Dans un premier temps, le comportement du bitume pur a été caractérisé par des mesures rhéologiques et thermiques. Ensuite, pour se rapprocher du cas réel, des enrobés modèles et industriels ont été préparés selon différentes conditions opératoires en extrudeuse bivis. Non seulement la fraction volumique de sels influe sur la viscosité, mais aussi leur état de dispersion, leur granulométrie et leur morphologie.

Des irradiations γ, à un débit de dose de 5000 Gy/h, du bitume pur et des enrobés de type STE3 ont été menées afin de simuler l'effet des éléments radioactifs. L'irradiation entraîne un phénomène de gonflement dû à la création de bulles de gaz d'hydrogène et apporte des modifications rhéologiques, expliquées par des modifications structurales.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus, une loi de rhéo-vieillissement radiolytique basée sur le modèle de Krieger-Dougherty couvrant toute la période de réversibilité a été proposée. Cette loi prend en compte la dose d'irradiation, la fraction volumique de sels incorporée dans le bitume et la température.

Mots clés : bitume, enrobé bitume, rhéologie, extrusion, irradiation γ, gonflement, viscosité.

Evolution of rheological properties of Nuclear Bituminized Waste Products, towards an ageing/viscosity law

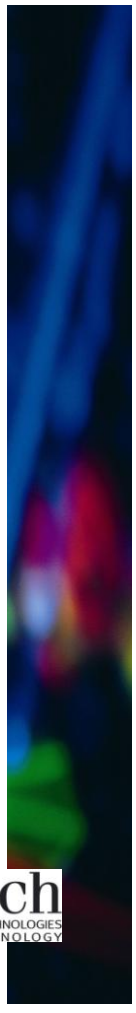
ABSTRACT : This work is a contribution to the understanding of rheological properties of bitumen and their evolution under γ irradiation. The prediction of swelling rate is necessary to evaluate the integrity of the containers, particularly during the reversibility phase of the storage. The objective of this work is thus to acquire the rheological data and its evolution under irradiation in order to predict the container swelling with time.

In a first part of this work, the rheological and thermal characterizations of pure bitumen have been assessed. Then, to approach the real case, a series of extrusion trials has been carried out at different extrusion conditions on a laboratory scale co-rotating twin screw extruder.

γ irradiation, at dose rate of 5000 Gy/h, of pure bitumen and simulated BWP compounds were carried out in order to estimate the effect of radioactive elements. Irradiation on pure bitumen and BWP compounds entail swelling phenomenon due to the creation of hydrogen gas bubbles and rheological modifications, explained by structural modifications.

From the overall results, a radiolytic rheo-ageing law, based on a Krieger-Dougherty model, covering the reversibility phase has been proposed. This law takes into account the irradiation dose, the salts volume fraction incorporated into the bitumen matrix and the temperature.

Keywords : bitumen, bituminized waste products, rheology, extrusion, γ irradiation, swelling, viscosity.



MINES ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY