

DIHYDRATE DE CHLORURE DE SODIUM - ATTENTION, RISQUE DE CHAUSSÉE GLISSANTE!

Morten Mejlholm *, Kaj Thomsen **, Peter Rasmussen **, Jørgen Vergod, Freddy Knudsen****, Hugo Høyer *****.

* Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, DK-2800 Kongens Lyngby, Danemark, mtm@topsoe.dk

** IVC-SEP, Département de Génie Chimique, Université Technique du Danemark, DK-2800 Kongens Lyngby, Danemark, kth@kt.dtu.dk, pr@kt.dtu.dk.

*** Service technique de la commune de Copenhague, DK-2600 Glostrup, Danemark, jorver@tekniskforvaltning.kbhamt.dk

**** La Direction Routière Danoise, DK-1020 Copenhague K, Danemark, fek@vd.dk

***** Akzo-Nobel/Dansk Salt A/S DK-9550 Mariager, Danemark, Hugo.Hoyer@Dansk.Salt.dk

Resumé

Du point de vue thermodynamique, le dihydrate de chlorure de sodium peut se former sur la chaussée pour des températures inférieures à 0,1°C. Afin d'estimer l'influence de cette phase solide sur l'état de la route et comprendre si la formation de l'hydrohalite sur la chaussée inhibe l'action du sel de route sur la glace, une étude comparative de mesures d'indices de friction a été réalisée sur différents types de revêtements. Un appareil de mesure de type « Portable Skid-resistance Tester » a été utilisé pour mesurer les indices de friction.

Les surfaces étudiées présentent des hétérogénéités dues à la présence d'îlots de dihydrate de chlorure de sodium, leur conférant un caractère glissant. La formation de dihydrate de chlorure de sodium sur les revêtements routiers pourrait donc augmenter les risques d'accidents.

Le diagramme de phase pour le système NaCl-H₂O

Le diagramme de phase du système binaire NaCl-2H₂O est présenté figure 1. Les cercles représentent les mesures liquide-solide expérimentales effectuées à composition et température fixes, la solution de chlorure de sodium étant en équilibre avec une ou plusieurs phases solide (données disponibles dans la banque de données d'électrolyte IVC-SEP). Trois différentes phases solide peuvent exister pour ce système (glace, NaCl-2H₂O, et sel anhydre (NaCl)). Pour des concentrations comprises entre 0 et 23,2 % (% en masse de NaCl), seule la phase solide glace apparaît. Pour des concentrations supérieures à 23,2%, la phase hydrohalite ou la phase anhydre NaCl sont susceptibles de se former. La phase hydrohalite est stable pour des températures inférieures à 0,1 C et constitue, dans cette gamme de températures l'unique forme solide NaCl pouvant être en équilibre avec la phase liquide NaCl. Le diagramme de phases permet d'identifier, à partir de la composition et la température de la phase liquide, les phases solides en équilibre avec la solution aqueuse NaCl.

Cette approche thermodynamique dévoile que la phase cristalline observée sur la chaussée serait la phase solide hydrohalite. Sa forme cristalline étant très proche de la glace,

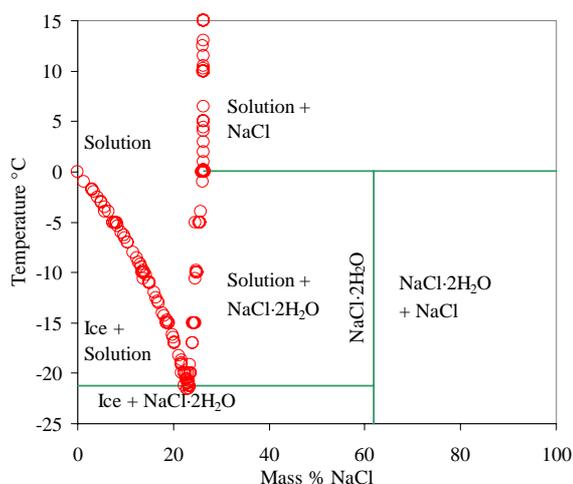


Figure 1: Diagramme de phase du système de NaCl-H₂O. NaCl·2H₂O est similaire au hydrohalite (le dihydrate de chlorure de sodium)

l'hydrohalite a été très peu étudiée dans le passé. L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'influence de la phase hydrohalite sur la chaussée.

Mesures expérimentales

Les mesures d'indice de frottement ont été réalisées avec un appareil de contrôle portatif de type «skid-resistance», la procédure expérimentale ayant été définie par le laboratoire de recherche de l'équipement danois (Road Note no. 27, 1960). L'appareil appartient au service de la sécurité routière danoise, situé à Roskilde. Il permet d'obtenir des valeurs d'indices de friction, qui correspondent à des mesures relatives de coefficients de friction. La figure 2 présente l'appareil de mesure. Fixé sur un socle d'acier inoxydable, il est placé dans une chambre froide (WTI Binder modèle MK720, isotherme) où les mesures sont effectuées à -10°C , en un point localisé de l'échantillon.

L'appareil mesure le niveau de friction entre un glisseur en caoutchouc (monté sur l'extrémité d'un balancier) et le revêtement. Certaines modifications ont été réalisées pour son utilisation en laboratoire. Un piston à air comprimé a été installé sur l'appareil afin d'actionner le mécanisme du balancier sans l'ouverture de la chambre froide, évitant ainsi les perturbations de température. Une fenêtre (15 cm de diamètre) permet à l'expérimentateur de visualiser et de manipuler le balancier.

Le chlorure de sodium fourni par la commune de Copenhague a une teneur en eau de 2,8 % (% poids), la teneur de l'agent antisedimentation ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) étant de l'ordre de 100 ppm. Le diamètre des cristaux de sel (d50) est $380\ \mu\text{m}$. L'eau distillée a été utilisée pour préparer les solutions de chlorure de sodium et les surfaces de glace. Les revêtements étudiés, échantillons de chaussée routière, (diamètre 15 centimètres, type SMA (asphalte coulé en pierre) ont été fournis par la commune de Copenhague.



Figure 2: Appareil de mesure des indices de friction.



Figure 3: L'échantillon SMA+hydrohalite (c)

Résultats et commentaires

Une étude comparative des indices de frottement a été réalisée sur différents types de revêtement. Les indices de friction (FI) sont évalués de la manière suivante :

- Supérieur à 65 indique que le niveau de frottement entre la route et le pneu est bon.
- Inférieur à 45 indique des sites potentiellement glissants.

Cette classification est basée sur des valeurs minimales de mesures effectuées antérieurement. (Laboratoire de recherche de l'équipement, 1960).

Les mesures d'indice de frottement sont présentées dans le tableau 1. Les indices de frottement de la glace sèche et humide à $T = -10^{\circ}\text{C}$ sont respectivement 20,4 et 17,7. Des mesures sur un revêtement de type sec réalisées à $T = 20^{\circ}\text{C}$ (SMA, asphalte coulé en pierre) ont fourni un indice de frottement de l'ordre de 94,4. Pour des surfaces mouillées à l'eau distillée, il est égal à 60,2. Concernant les revêtements recouverts de glace, les valeurs d'indices de friction sont fonction de la quantité d'eau utilisée pour former la couche de glace. Les indices sont compris entre celui de la surface de glace et celui du revêtement « intrinsèque ».

Dans les premières expériences en présence de sel, la cristallisation de l'hydrohalite est réalisée à partir d'une solution de chlorure de sodium (saturée à 25°C) dans un récipient en verre. Les cristaux, une fois séchés, sont répartis sur un échantillon de revêtement à $T = -10^{\circ}\text{C}$, pendant 16 heures. Des expériences identiques ont aussi été effectuées pour un temps d'exposition égal à 30 heures. Les mesures d'indices de friction sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs des indices évoluant entre 55,6 à 58, ces surfaces ne sont pas potentiellement glissantes. Néanmoins, en rapport aux nombres d'accidents dus à une chaussée glissante, les échantillons étudiés ne semblent pas représentatifs de l'état réel de la route.

Afin d'approcher les conditions réelles liées à l'état de la route, la croissance de la phase cristalline l'hydrohalite est maintenant directement effectuée sur le revêtement. Les surfaces SMA+hydrohalite (c-f) présentées dans le tableau 1 ont été réalisées à partir de chlorure de sodium solide et de solution saturée/insaturée de chlorure de sodium. Les surfaces SMA+hydrohalite (g-i) (cf. tableau 1) ont été réalisées avec la même procédure, la solution de chlorure de sodium étant substituée par l'eau distillée.

Les surfaces SMA+hydrohalite (c) ont été préparées à partir de solutions saturées de chlorure de sodium ajoutées au sel de route couvrant préalablement le revêtement. Après un temps d'exposition de 14h à -10°C , le revêtement était recouvert d'une couche grisâtre et dure constituée d'îlots d'hydrohalite. La Figure 3 montre un exemple de ce type de surface. L'indice de friction mesuré était égal à 45,4, et à 46,2 après une heure. Cette valeur est proche du cas SMA+Glace. Ces surfaces peuvent donc être classées comme potentiellement glissantes.

L'échantillon SMA+hydrohalite (e) préparé en ajoutant une solution de sel insaturée sur le revêtement préalablement salé, a été lui aussi placé 16 heures à -10°C . Il présente alors une surface recouverte d'îlots d'hydrohalite. L'indice de friction est égal à 49,4 et n'est pas modifié en tournant horizontalement l'échantillon de 90° (f).

Tableau 1. Incréments de frottement (FI) pour différentes surfaces.

Échantillon	FI	Remarques
Glace	20.4	-10°C, Sec
Glace	17.7	-10°C, Humide
SMA	94.4	20°C, Sec
SMA	60.2	20°C, Humide
SMA + Glace	45.0	-10°C
SMA + Glace	66.0	-10°C
SMA+hydrohalite	58.0	-10°C, Cristaux développés dans un récipient en verre et placés sur un échantillon de trottoir pendant 16 heures
SMA+hydrohalite (a)	56.4	Mêmes, après 17 heures
SMA+hydrohalite (b)	55.6	-10°C, Cristaux développés dans un récipient en verre et placés sur un échantillon de trottoir pendant 30 heures
SMA+hydrohalite (c)	45.4	-10°C, Cristaux développés aléatoirement du sel et solution de sel saturée sur un échantillon de trottoir pendant 14 heures
SMA+hydrohalite (d)	46.2	Mêmes, après 15 heures
SMA+hydrohalite (e)	49.4	-10°C, Cristaux développés aléatoirement du sel et une solution de sel insaturée sur un échantillon de trottoir pendant 14 heures
SMA+hydrohalite (f)	50.2	Échantillon (e), tourné 90°
SMA+hydrohalite (g)	67.0	-10°C, Cristaux développés du sel et eau distillée sur un échantillon de trottoir pendant 20 heures
SMA+hydrohalite (h)	66.8	L'échantillon (g) tourné 90°. La mesure a exécuté 30 minutes après (g)
SMA+hydrohalite (i)	68.4	Échantillon (h) tourné 90°
SMA+hydrohalite (j)	66.4	-10°C, 100 g sel et 100 mL 20 % de masse solution de sel
SMA+hydrohalite (k)	59.2	-10°C, 50 g salt and 100 mL 20 % de masse solution de sel
SMA+hydrohalite (l)	65.0	-10°C, 25 g salt and 100 mL 20 % de masse solution de sel
SMA+hydrohalite (m)	68.2	-10°C, 10 g salt and 100 mL 20 % de masse solution de sel
SMA+hydrohalite (n)	65.4	-10°C, Composition correspondant à NaCl·2H ₂ O
SMA+hydrohalite (o)	65.6	L'échantillon SMA+hydrohalite (n) a ajouté le sel supplémentaire de route. Mesure de fi 30 minutes après ajout de sel

Pour les expériences SMA+hydrohalite (g-h-i), l'échantillon a été couvert par une couche homogène d'hydrohalite. Cette couche mince, grise et dure (fig. 4) présente un indice de friction de l'ordre de 67-68, sensiblement supérieur à la surface couverte d'îlots (45-50). Les mesures (g-h-i) confirment que l'orientation de l'échantillon est sans influence.

Il a été aussi étudié l'influence de la quantité de sel sur la valeur de l'indice de friction. Différentes quantités de sel de route ont été réparties sur des échantillons (j-k-l-m) auxquels sont ajoutés 100 ml d'une solution de sel 20 % en poids. L'indice de friction été mesuré à T= -10°C après un temps d'exposition de 14 heures. Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent d'une part que ces surfaces ne peuvent être caractérisées comme potentiellement glissantes, d'autre part la quantité de sel a peu d'influence sur l'indice de friction.

Les concentrations en sel pour ces quatre expériences sont 27, 36, 47 et 60 % en poids de sel. A T=-10 °C, pour ces compositions, nous pouvons prévoir les solutions saturées en équilibre avec l'hydrohalite (fig. 1). Nous obtenons, en fait, des surfaces d'aspect sec, l'excès d'eau étant situé dans des inclusions liquides. Bien que l'hydrohalite ait une densité de 1,61 et la solution de sel saturée de 1,2 , l'hydrohalite aurait tendance à former une enveloppe dure à la surface, plutôt que de précipiter comme la plupart des autres sels.

Pour l'expérience SMA+hydrohalite (n) une solution contenant 61,9 % en poids de chlorure de sodium, composition de l'hydrohalite (NaCl·2H₂O),est répartie sur la surface échantillon, maintenue



Figure 4: Couche extérieure continue d'hydrohalite sur un revêtement, SMA+Hydrohalite (g)

freinage du véhicule, la vitesse, la charge du véhicule, la température, l'épaisseur du film d'eau, la présence de boues, l'état de la route, la conduite du véhicule, le tracé de la route, l'intensité du trafic, l'aspect de la surface du revêtement, l'inclinaison, la dureté, la densité, la gradation et la taille.

Conclusions

Une étude comparative de mesures d'indice de friction a été réalisée. Cette étude met en exergue, outre des paramètres étudiés antérieurement, l'influence de la formation de la phase hydrohalite quant à la qualité d'adhérence entre le pneu et la route.

Les indices de friction, paramètre caractéristique de la qualité d'adhérence, ont été mesurés sur différents types de surface : glace de type sec et humide, revêtement de chaussée de type sec et humide (SMA, l'asphalte coulé en pierre), revêtement de chaussée recouvert de différentes quantités d'hydrohalite préalablement formées, revêtements de chaussée recouverts de glace directement formée sur la surface, revêtement de chaussée recouvert de différentes quantités d'hydrohalite directement formées sur la surface. Les mesures d'indices de friction ont été effectuées dans une chambre froide à température constante.

Les indices mesurés sur les surfaces recouvertes de glace pour différentes teneurs en eau sont compris entre celui de revêtement de chaussée « intrinsèque » et celui d'une surface de glace. Concernant les échantillons de chaussée recouverts par l'hydrohalite formée à partir de solutions de sel et de sel solide, les indices de friction sont inférieurs à ceux obtenus pour un revêtement de chaussée « intrinsèque » et d'une surface de pure hydrohalite. Ces surfaces discontinues constituées de petits îlots d'hydrohalite peuvent être considérées comme potentiellement glissantes. La présence d'hydrohalite générerait une chaussée glissante.

L'hydrohalite apparaît à basse température, pour des concentrations élevées en sel, son aspect et sa structure étant très proche de celui de la glace. La présence de glace sur les routes malgré le sel, à basse température et faible humidité, peut donc s'expliquer par la formation d'hydrohalite sur le revêtement de la chaussée. La concentration en sel exigée pour la formation de hydrohalite peut être réalisée par évaporation de l'eau.

Remerciements

Les auteurs apprécient le financement de cette recherche par Akzo Nobel/Dansk Salt A/S, Commune de Copenhague (service technique), et la Direction Routière Danoise.

Références

- IVC-SEP Electrolyte Data Bank, (2001), Unpublished. IVC-SEP, Department of Chemical Engineering, Building 229, Technical University of Denmark, DK-2800 Kongens Lyngby, Denmark.
- Panagouli, O. K. og A. G. Kokkalis, "Skid Resistance and Fractal Structure of Pavement Surface", *Chaos, Solutions and Fractals*, vol. 9., no. 3, pp. 493-505, 1998.
- Road Note no. 27, "Instructions for using the portable skid-resistance tester", second edition, Road Research Laboratory - Ministry of Transport, London, 1960.

Davantage De Lecture

- Blomqvist, G., "Air-borne transport of de-icing salt and damage to pine and spruce trees in a roadside environment", Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1999.
- Brown, John, "The cost of jack frost", *Highways*, p. 28-29, July 1999.
- Daily report for December 13 1996, Copenhagen County
- Hagiwara, T., Onodera, Y., Fujiwara, T., Nakatsuji, T., og Kaku, T., "Road Conditions and Accidents in Winter", ASTM Special Technical Publication, issue 1031, p. 442-453, 1990,
- Kaufmann, D. W., "Sodium Chloride – the production and properties of Salt and Brine", ACS, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.
- Leggett, T. S., "Temperature and humidity effects on the coefficient of friction value after application of liquid anti-icing chemicals", Final Report, Forensic Dynamics Inc., 1999.
- Miner, M., "Ottawa tests low-cost salt pre-wetting system", *Better Roads*, vol. 65, Dec. 1995,37-40
- Young, J. F., "Humidity control in the laboratory using salt solutions – a review", *Journal of Applied Chemistry*, vol. 17, 1967, 241-245.