



HAL
open science

Coupling between corrosion and biphasic transport in porous media: Application to the evolution of radioactive wastes disposal

Wissem Dridi

► **To cite this version:**

Wissem Dridi. Coupling between corrosion and biphasic transport in porous media: Application to the evolution of radioactive wastes disposal. Engineering Sciences [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2005. English. NNT: . pastel-00001422

HAL Id: pastel-00001422

<https://pastel.hal.science/pastel-00001422>

Submitted on 3 Oct 2005

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.



THÈSE

présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

DE

L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Wissem DRIDI

Sujet de la thèse :

Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux : Application à l'évolution d'un stockage des déchets radioactifs

Soutenue le 15 avril 2005

Devant le jury composé de :

G. Santarini	Rapporteur
C. Moyne	Rapporteur
G. Bonnet	Examineur
P. Toulhoat	Examineur
F. Foct	Examineur
P. Dangla	Directeur de thèse
T. Lassabatère	Codirecteur de thèse

A la mémoire de ma soeur Bahija,

Remerciements

Je souhaite remercier Monsieur Pierre TOULHOAT, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que Messieurs Christian MOYNE et Gérard SANTARINI, qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je tiens également à remercier Monsieur Guy BONNET d'avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Etant à l'origine de ce programme de recherche, Monsieur Thierry LASSABATERE a assuré la direction scientifique de ce travail à EDF R&D, toujours avec sa bonne humeur et son enthousiasme reconnu pour la science. Je tiens à lui témoigner de toute ma gratitude pour son aide et ses qualités humaines. Il était et il restera un exemple que je m'efforcerai de suivre tout au long de ma carrière scientifique.

Monsieur Patrick DANGLA fut mon directeur de thèse. Je me suis beaucoup inspiré de sa créativité et sa rigueur scientifique. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance d'avoir veillé à la cohérence et la clarté de ma démarche. Je lui dois beaucoup pour son soutien constant.

Je tiens également à remercier Monsieur François FOCT de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience dans le domaine de la corrosion métallique. Il était à l'origine du protocole expérimental de corrosion dans les argiles, qui était mené avec succès grâce à la participation active de Bernard, Patricia et Gilles que je tiens à les saluer au passage.

De la même façon, j'ai été particulièrement heureux d'avoir bénéficié du suivi scientifique de Messieurs Olivier COUSSY, Alexis COURTOIS, Jean Marie GRAS et Didier CRUSSET. J'ai beaucoup apprécié nos échanges scientifiques ainsi que leurs conseils fructueux. Sans oublier les encouragements de Claude GATABIN et Christophe IMBERT.

Au département de mécanique numérique AMA d'EDF R&D, Clément CHAVANT et Sylvie GRANET m'ont toujours témoigné leur soutien et leur intérêt pour mes travaux. Grâce à leur savoir-faire et leur maîtrise du Code Aster, j'ai pu mené avec succès mes simulations numériques. Je tiens à les saluer particulièrement.

Au sein du département Mécanique des Matériaux et des Composantes d'EDF R&D, j'ai bénéficié des conditions remarquables pour préparer cette thèse. Je profite de l'occasion pour saluer Ilie, Bruno, Yann, Patrick, Zoubir, Patrick, Méjido, Marc et les autres que je les ai peu être oublié.

Puisqu'ils étaient toujours à mes côtés, à chaque étape importante de ma vie, ma famille et mes proches méritent que je les dédie ce travail. Je n'oublie pas, évidemment, mes amis en France comme en Tunisie qui m'ont toujours supporté.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION A LA PROBLEMATIQUE DU STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS15

PREMIERE PARTIE :

ETUDE DE LA CORROSION ANOXIQUE DANS LES MILIEUX ARGILEUX

II. SYNTHESE DES RESULTATS D'ESSAIS SUR LA CORROSION EN FORMATIONS PROFONDES25

1. INTRODUCTION	27
2. ESSAIS PAR IMMERSION	27
3. ESSAIS DE CORROSION DANS LES SOLS	28
3.1 Essais de laboratoire	28
3.2 Essais in situ	30
4. LES ANALOGUES	31
4.1 Analogues industriels	31
4.2 Analogues archéologiques	32
5. AUTRES TYPES D'ESSAIS	32
6. BASE DE DONNEES EXPERIMENTALES	33
6.1 Effet de la température sur la cinétique de corrosion	34

III. OXYDATION ET CINETIQUE DE CORROSION37

1. INTRODUCTION	39
2. CINETIQUE DE LA REACTION D'INTERFACE	39
2.1 Les réactions élémentaires	39
2.3 Processus élémentaires	41
2.3 Identification de la vitesse de corrosion	41
2.3.1 Définition	41
2.3.2 Approche thermodynamique	42
2.3.3 Choix d'une loi cinétique d'interface	43
3. FORMATION DE LA COUCHE D'OXYDE	44
3.1 Morphologie	44
3.2 Impact sur la cinétique de corrosion	47
3.2.1 The solution-pore model	47
3.2.2 The grain-boundaries model	47
3.2.3 The solid state diffusion model	47
3.3 Etude de la solubilité de la magnétite	49
3.4 Choix du modèle et hypothèses	51
4. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CORROSION	52
4.1 Principe	52
4.2 Lois cinétiques	53
4.3 Transport dans la couche d'oxyde	54
4.4 Hypothèses du modèle	54
4.5 Couplage entre cinétique et transport dans l'oxyde	56
5. ANNEXE III.1 : RELATIONS LINEAIRES ENTRE LA VITESSE CINETIQUE ET L'AFFINITE D'UNE REACTION CHIMIQUE	58
6. ANNEXE III.2 : IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DANS LA COUCHE D'OXYDE	59

IV. ETUDE DU TRANSPORT DE MASSE DANS LES MILIEUX POREUX	61
1. INTRODUCTION	63
2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU MILIEU POREUX	63
2.1 Composition du milieu argileux	63
2.2 Propriétés thermodynamiques des constituants	65
2.2.1 Lois d'état des fluides	65
2.2.2 Lois de changement de phase	66
2.3 Thermodynamique macroscopique des milieux poreux	66
3. LOIS DE TRANSPORT DE MASSE	69
3.1 Lois microscopiques	69
3.2 Lois macroscopiques	71
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LE MILIEU ARGILEUX	73
4.1 Propriétés de l'argile FoCa	73
4.2 Propriétés de l'argile MX80	74
V. SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE DE CORROSION DANS UN ENVIRONNEMENT SATURE	77
1. PRINCIPE	79
2. INFLUENCE DU MILIEU ARGILEUX SUR LA CINETIQUE DE CORROSION	80
2.1 Equations du modèle simplifié	80
2.2 Modélisation de la corrosion en milieu saturé	81
2.3 conclusions et limites	84
3. INTRODUCTION DE L'EFFET DE LA COUCHE D'OXYDE	84
3.1 Intégration numérique	84
3.2 Validation du modèle en conditions saturées	87
3.3 Interaction entre le transport et la cinétique de corrosion	89
3.4 Modes de transport dans l'oxyde et la cinétique de corrosion	93
3.5 Lois paraboliques	95
VI. SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE DE CORROSION ANOXIQUE EN CONDITIONS NON SATUREES	99
1. INTRODUCTION	101
2. CAMPAGNE EXPERIMENTALE	103
2.1 Dispositif expérimental	103
2.2 Résultats	105
3. SIMULATION NUMERIQUE DES ESSAIS DE CORROSION DANS UNE ARGILE PARTIELLEMENT SATUREE	107
3.1 Procédure	107
3.2 Identification des paramètres de transport dans l'oxyde	108
3.3 Variation de la corrosion avec l'humidité relative	110
3.4 Mode du transport dans la couche d'oxyde	112
3.5 Concurrence entre le transport dans l'argile et celui dans l'oxyde	114
4. ROLE DE LA BARRIERE CAPILLAIRE	116
ANNEXE VI.1 : CHOIX DES C.L DANS LES EXPERIENCES DE CORROSION SOUS HR CONTROLEE	120

DEUXIEME PARTIE :

PRODUCTION DU GAZ ET SES CONSEQUENCES

HYDROMECHANIQUES DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE

VII. LA MIGRATION DU GAZ DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE : ETAT DE L'ART	123
---	------------

1. INTRODUCTION	125
2. ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES	127
2.1 Essai d'injection sous volume constant (essai oedométrique)	127
2.1.1 Injection du gaz dans différentes argiles (AECL)	127
2.1.2 Injection du gaz dans l'argile FoCa (CEA & JNC)	130
2.1.3 Injection du gaz dans l'argile de Boom (projet MEGAS)	132
2.2 L'essai triaxial MEGAS	136
3. MODELISATIONS EFFECTUEES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES ...	142
3.1 Modèle de transport darcéen	142
3.2 Modèle du transport multi-phasique	144
3.3 Modèle du transport dans un sol hétérogène	146
3.4 Modèle du paquet capillaire (capillary bundle model)	148
3.5 Modèles développés par le Gambit Club	150
4. CONCLUSIONS	153
5. ANNEXE VII.1 : MODE D'INJECTION DU GAZ HUMIDE DANS L'ESSAI TRIAXIAL	155
VIII. MODELISATION NUMERIQUE DES ESSAIS D'INJECTION DU GAZ DANS LES ARGILES	157
1. LE TRAITEMENT HYDROMECHANIQUE SOUS ASTER	159
2. SIMULATIONS DE L'ESSAI OEDOMETRIQUE	160
2.1 Conditions expérimentales	160
2.2 Propriétés HM de l'argile de boom	162
2.3 Résultats de la 1 ^{ère} approche	165
2.4 Résultats de la 2 ^{ème} approche	168
3. MODELISATION DE L'ESSAI TRIAXIAL	171
4. CONCLUSIONS	174
5. ANNEXE VIII.1 : VARIATION DU VOLUME TOTAL SUITE A UNE INJECTION DU GAZ DISSOUS	175
6. ANNEXE VII.2 : PROPRIETES DE L'ARGILE DE BOOM	176
IX. IMPACT DE LA PRODUCTION DU GAZ DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE	177
1. INTRODUCTION	179
2. MODELISATION DE LA CORROSION ANOXIQUE PAR CODE_ASTER	179
2.1 Principe	179
2.2 Validation de la démarche	180
3. SIMULATION DE LA PRODUCTION DU GAZ DANS LE STOCKAGE ET SES CONSEQUENCES HYDRO-MECANQUES	181
3.1 Concept et conditions du modèle	181
3.2 Résultats	182
3.2.1 Perturbations à l'interface métallique	182
3.2.2 Perturbations à l'interface BO-BG	184
3.2.3 Evolutions hydro-mécaniques dans le stockage	186
4. CONCLUSIONS	187
Conclusions et perspectives	197
Références bibliographiques	203

Principales Notations

Paramètres thermodynamiques

E, e	énergie interne
S, s	entropie
h_i	enthalpie spécifique du fluide i
Φ	dissipation thermodynamique
T	température absolue
R	constante des gaz parfaits
A	affinité chimique de la réaction
μ_i	potentiel chimique de l'espèce i
V_r	vitesse de la réaction chimique
V_c	vitesse de la corrosion
k_c	constante cinétique
k_0	constante d'Arrhenius
E_a	énergie d'activation thermique
P_i	pression partielle de l'espèce i
P_b, P_g	pressions des mélanges liquide et gazeux
P_c	pression capillaire
x_i	fraction molaire
C_i	concentration molaire réelle
M_i	masse molaire
ρ_i	masse volumique
k_H	constante de Henry

Paramètres de transport

w_i	flux molaire
u_i	vitesse cinématique
n_i	contenu molaire en espèce i
D_g	coefficient de diffusion macroscopique dans le mélange gazeux
D_l	coefficient de diffusion macroscopique dans le mélange liquide
k_{int}	perméabilité intrinsèque
k_l, k_g	perméabilité au liquide et au gaz
k_{rl}, k_{rg}	perméabilité relative au liquide et au gaz
μ_i	viscosité dynamique de la phase fluide i
HR	humidité relative
S_l	degré de saturation
ϕ	porosité lagrangienne
α	constante de transport dans la couche d'oxyde
e	épaisseur de la couche d'oxyde

Paramètres mécaniques

$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes totales
$\underline{\underline{\sigma}}^{eff}$	tenseur des contraintes effectives
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	tenseur des déformations
\underline{f}	vecteur des forces volumiques
π	pression de pore équivalente
λ_0, μ	coefficients de Lamé (drainé)
E_0	module élastique (drainé)
ν	coefficient de poisson
b	coefficient de Biot
K_i	module d'incompressibilité
ρ_d	densité sèche de l'argile

Liste des figures

Figure I.1 : Concepts de stockage des déchets HAVL {3}	19
Figure I.2 : Scénario d'évolution nominal d'un stockage géologique de déchets radioactifs	21
Figure II.1 : Essai de l'UK AEA	29
Figure II.2 : corrosion dans le sol - dispositif expérimental de la NAGRA {90}	29
Figure II.3 : Vitesses de corrosion d'objets archéologiques en fer {25}	32
Figure II.4 : Vitesses de corrosion de l'acier au carbone dans l'argile saturée	34
Figure II.7 : Loi semi-empirique EDF d'après {34}	35
Figure III. 1 : Interaction entre corrosion et transport dans l'argile	39
Figure III. 2 : Diagramme de Pourbaix du système eau / fer	40
Figure III. 3 : Schémas représentatifs des morphologies de la couche d'oxyde obtenues à haute température {16}	45
Figure III. 4 : Développement de la double couche d'oxyde de Potter et Mann {16}	46
Figure III. 5 : Modèles cinétiques de l'oxydation de l'acier dans l'eau à haute température {16}:	48
a) The solution-pores model	48
b) The solid state diffusion model	48
Figure III. 6 : Solubilité de la magnétite à $P_{H_2} = 1\text{bar}$ ($T = 90^\circ\text{C}$)	50
Figure III. 7 : Solubilité de la magnétite à $\text{pH} = 7$ ($T = 90^\circ\text{C}$)	51
Figure III. 8 : Mécanisme de la corrosion et de la formation de l'oxyde	52
Figure IV. 1 : Modélisation du champ proche sous différents échelles	64
Figure IV. 2 : Isothermes de sorption pour les argiles étudiées	75
Figure IV. 3 : Perméabilités relatives à l'eau liquide et au gaz	75
Figure V. 1: Principe du couplage entre corrosion et transport dans l'argile	79
Figure V. 2 : Séchage d'un mur d'une enceinte de confinement	81
Figure V. 3 : Corrosion en milieu saturé : conditions du problème	82
Figure V. 4 : Restitution numérique de la cinétique de corrosion anoxique : 1 ^{ère} approche	83
Figure V. 5 : Cinétique de corrosion anoxique et teneur en hydrogène dissous	83
Figure V. 6 : Discrétisation spatiale 1D par volumes finis	85
Figure V. 7 : Algorithme de calcul dans Bil	86
Figure V. 8 : Simulation numérique de la cinétique de corrosion dans une argile saturée	88
Figure V. 9 : Corrosion dans l'argile saturée : cinétique à long terme	89
Figure V. 10 : Evolution des pressions au niveau de l'interface argile/oxyde	91
Figure V. 11 : Variation de l'affinité $A^{(II)}$ au cours de la corrosion en régime saturé	92
Figure V. 12 : Taux de décroissance au cours de la corrosion en régime saturé	92
Figure V. 13 : Comparaison entre production et migration de l' H_2 à l'interface	93
Figure V. 14 : cinétique de corrosion selon le mode de transport dominant	94
Figure V. 15 : Comparaison de la modélisation avec les lois paraboliques	98
Figure VI. 1 : Expériences de corrosion aérée sous HR contrôlée {22}	101
Figure VI. 2 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 dans la MX80 compactée en fonction de l'humidité relative {35}	102

Figure VI. 3 : Evolution du courant de corrosion de l'acier dans le béton {81}	102
Figure VI. 4 : Interaction entre transport et corrosion aérée {22}	103
Figure VI. 5 : Fabrication des blocs argile-acier et conditionnement {23}	104
Figure VI. 6 : Conditionnement des ampoules dans une étuve à 90°C	104
Figure VI. 7 : Cinétique de la corrosion anoxique en fonction de l'humidité relative	106
Figure VI. 8 : Corrosion sous HR contrôlée : conditions du problème	107
Figure VI. 9 : Argile soumise à une corrosion constante : Variation de P_h en fonction de HR	108
Figure VI. 10 : Restitution numérique de V_c pour HR entre 30 et 80 % ($\alpha_0 = 0$)	109
Figure VI. 11 : Restitution numérique de V_c pour HR entre 80 et 100 % ($\alpha_1 = 0$)	110
Figure VI. 12 : Simulation numérique de l'effet de HR sur la corrosion anoxique après 9mois	111
Figure VI. 13 : Simulation numérique de l'effet de HR sur la corrosion anoxique après 5mois	112
Figure VI. 14 : Influence du transport de l'eau liquide dans la couche d'oxyde	113
Figure VI. 15 : Influence du transport de l'H ₂ dans la couche d'oxyde	114
Figure VI. 16 : Rôle du transport dans l'argile et dans l'oxyde sur la cinétique de corrosion anoxique sous conditions non saturées (t = 9mois)	115
Figure VI. 17 : Modèle de calcul de la corrosion dans l'argile avec la présence d'une barrière capillaire	116
Figure VI. 18 : Propriétés hydriques du grès des Vosges {78}	117
Figure VI. 19 : Evolution de la corrosion selon le type des géomatériaux	118
Figure VI. 20 : Evolution de la pression d'hydrogène au voisinage du métal	118
Figure VI. 21 : Profil de la pression d'hydrogène après 1000 ans	119
Figure VI. 22 : Profil de saturation après 1000 ans	119
Figure VII. 1 : Cellule et circuit d'injection et de collection du gaz de l'essai AECL {45}	128
Figure VII. 2 : Essai de breakthrough dans l'illite {45}	129
Figure VII. 3 : Essai de breakthrough dans la bentonite {42}	130
Figure VII. 4 : Essai d'injection du gaz dans l'argile FoCa {37}	132
Figure VII. 5 : Dispositif expérimental de l'essai oedométrique {87}	133
Figure VII. 6 : Evolution des flux de gaz sortant lors de l'essai oedométrique {87}	134
Figure VII. 7 : Profils de saturation dans l'argile après le breakthrough {87}	135
Figure VII. 8 : Cellule de l'essai triaxial {87}	137
Figure VII. 9 : Principe de l'essai triaxial	137
Figure VII. 10 : Test d'injection dans la cellule triaxiale de l'échantillon T2S3-G {87}	141
Figure VII. 11 : Test d'injection dans la cellule triaxiale de l'échantillon T3S1-G {87}	141
Figure VII. 12 : Modélisation TOPAZ de l'essai oedométrique {87}	144
Figure VII. 13 : Propriétés hétérogènes de l'argile de Boom {27}	147
Figure VII. 14 : Modélisation du breakthrough dans un sol hétérogène {27}	148
Figure VII. 15 : Distribution des rayons de pores dans l'argile : schéma idéalisé {67}	148
Figure VII. 16 : Modélisation des essais oedométriques par le modèle capillaire {67}	150
Figure VII. 17 : Simulation de l'essai triaxial BGS par le modèle du GAMBIT-Club {46}	152
Figure VII. 18 : Principe de l'injection et de la collection dans l'essai triaxial MEGAS	155
Figure VIII. 1 : Simulation de l'essai oedométrique : conditions du modèle	162

Figure VIII. 2 : Résultats de la 1 ^{ère} approche : évolution des flux gazeux sortants	165
Figure VIII. 3 : Résultats de la 1 ^{ère} approche : évolutions des variables HM.....	166
Figure VIII. 4 : Résultats de la 1 ^{ère} approche : rôle de la diffusion liquide	167
Figure VIII. 5 : Résultats de la 2 ^{ème} approche : Flux du gaz sortant pendant l'essai 23B4.5	169
Figure VIII. 6 : Résultats de la 2 ^{ème} approche : Volumes d'eau expulsée (essai 23B4.5)	169
Figure VIII. 7 : Résultats de la 2 ^{ème} approche : Profil de saturation en régime stationnaire (essai 23B4.5).....	170
Figure VIII. 8 : Résultats de la 2 ^{ème} approche : Influence des paramètres de transport.....	170
Figure VIII. 9 : Résultats de la 1 ^{ère} approche : Restitution de la cinétique expérimentale d'échappement du gaz	171
Figure VIII. 10 : Principe de la simulation de l'essai triaxial.....	172
Figure VIII. 11 : Evolution des flux dans l'essai T2S3-G.....	173
Figure VIII. 12 : Evolution des flux dans l'essai T3S1-G.....	173
Figure IX. 1 : Modélisation numérique de la corrosion anoxique par le Code_ASTER.....	180
Figure IX. 2 : Evolution de la pression d'hydrogène à l'interface métal-argile	181
Figure IX. 3 : Concept du stockage opté pour la modélisation	182
Figure IX. 4 : Evolution de la pression d'hydrogène à l'interface Conteneur-BO	183
Figure IX. 5 : Evolution de la saturation à l'interface Conteneur-BO.....	184
Figure IX. 6 : Flux d'hydrogène à l'interface BO-BG	185
Figure IX. 7 : Flux d'eau à l'interface BO-BG	186
Figure IX. 8 : Evolution de la pression capillaire dans le stockage (V_c est donnée par la loi cinétique)	188
Figure IX. 9 : Evolution de la pression capillaire dans le stockage ($V_c= 1\mu\text{m/an}$).....	189
Figure IX. 10 : Evolution de la pression d'hydrogène dans le stockage (V_c est donnée par la loi cinétique)	190
Figure IX. 11 : Evolution de la pression d'hydrogène dans le stockage ($V_c= 1\mu\text{m/an}$)	191
Figure IX. 12 : Evolution de la contrainte radiale effective (V_c est donnée par la loi cinétique).....	192
Figure IX. 13 : Evolution de la contrainte radiale effective ($V_c= 1\mu\text{m/an}$)	193
Figure IX. 14 : Evolution du déplacement radial (V_c est donnée par la loi cinétique).....	194
Figure IX. 15 : Evolution du déplacement radial ($V_c= 1\mu\text{m/an}$)	195

Chapitre I

INTRODUCTION A LA PROBLEMATIQUE DU STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS

Les déchets radioactifs sont issues d'un certain nombre d'activités industrielles comme la production électronucléaire, médicales comme la radiothérapie ou de recherche comme l'utilisation des traceurs. L'agence pour l'énergie nucléaire OCDE/AEN définit comme déchets radioactifs *"toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu"* {76}. Un déchet radioactif est donc distingué par deux propriétés : la nocivité et l'absence d'usage.

En France, près de 85% de déchets radioactifs proviennent du fonctionnement des centrales nucléaires civiles. Ils sont classés en trois catégories selon leurs activités et leurs durées de vie :

- Les déchets de type A : ils sont caractérisés par une radioactivité faible ou moyenne dont la durée dite "courte" n'excède pas 30 ans. Ils regroupent les gants, filtres, résines qui ont été en contact avec les matières radioactives. Ils constituent 90% du volume total des déchets radioactifs.
- Les déchets de type B : ces sont des déchets de moyenne activité, contenant des radionucléides à vie longue caractérisés par un faible dégagement thermique. Ils sont essentiellement constitués d'émetteurs α . Selon le modèle d'inventaire initial élaboré par l'ANDRA, trois grands types de déchets B ont été distingués : les déchets de type "coques et embouts", les déchets de type "boues bitumées" et les déchets "technologiques".
- Les déchets de type C : encore appelés déchets de haute activité, ils constituent principalement les solutions de produits de fission et actinides mineurs vitrifiés ainsi que les assemblages des combustibles usées UOX et MOX. Ces déchets sont caractérisés par un fort dégagement thermique.

La gestion des déchets A a fait l'objet d'une réglementation définitive. Le stockage dit de surface est l'option retenue en France où deux sites ont été créés : La Manche (fermé en 1995) et le centre de l'Aube (ouvert en 1993). Quant aux déchets à vie longue de type B et C, ils nécessitent une gestion adaptée à la longue durée du risque qu'ils peuvent présenter. Après leur récupération, ces déchets subissent une première action de traitement. Elle consiste à réduire au maximum le volume et la toxicité de ces déchets. Une deuxième phase dite de conditionnement est ensuite entamée dans le but de transformer les déchets en colis solides, stables et confinants afin de satisfaire les normes de manutention, de transport, d'entreposage et de stockage. La phase de conditionnement comprend également l'immobilisation par l'enrobage ou le blocage des déchets dans une matrice de verre en fusion. Ces opérations sont effectuées dans les usines de traitement de la COGEMA à Marcoule et à La Hague où sont entreposés les colis dans l'attente d'une solution définitive pour leur stockage. Cette solution aura pour objectif de prévenir la dispersion de la radioactivité de ces déchets dans l'environnement, et à les isoler de tout contact avec l'homme pendant des durées qui peuvent atteindre

un million d'années. La recherche de ces solutions sûres et à très long terme est l'objectif fixé par la loi du 30 décembre 1991, dite *loi Bataille*. Durant la période de 1991 à 2006, cette loi prévoit trois axes de recherche complémentaires concernant le devenir des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (déchets HAVL) :

- « la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation d'éléments à vie longue ;
 - l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
 - l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface. »
- (extraits de la loi du 30 décembre 1991)

L'ANDRA est chargée par cette loi de piloter les études de faisabilité du stockage géologique dont elle devra remettre son rapport au parlement fin 2005. Les autres axes de recherche sont confiés au CEA. EDF en tant que producteur des déchets HAVL du Parc REP participe au pilotage de l'ANDRA autour de l'axe 2, et contribue directement à la réalisation du projet.

LE STOCKAGE GEOLOGIQUE

Compte tenu du besoin d'isoler les déchets HAVL pendant de très longues périodes de temps, les recherches en France ainsi que dans les autres pays concernés ont été rapidement orientées vers le stockage en formations profondes. Ce choix a été appuyé par différentes raisons {29}, parmi lesquelles on peut citer : protéger ces déchets des "accidents" susceptibles de se produire en surface, garantir un environnement stable et favorable à l'intégrité, assurer une barrière naturelle capable de ralentir ou d'arrêter la migration des radioéléments...

Le confinement des déchets nucléaires en formations géologiques profondes repose sur un concept "multi-barrières". Ce dernier consiste à interposer entre les éléments radioactifs et la biosphère des barrières successives, en vue de minimiser le risque de relâchement des radionucléides en cas de défaillance de l'une de ces barrières (principe de redondance). Une deuxième fonctionnalité du concept multi-barrières est de compléter la protection entre les barrières (principe de complémentarité). Le concept de confinement comporte successivement, figure I.1 :

- La matrice dans laquelle sont incorporés les radioéléments. Elle correspond à un verre coulé pour les déchets C ou bien du béton dans le cas des colis B. C'est la première barrière de proximité permettant la fixation des radionucléides jusqu'à son altération par l'eau du site.
- Le conteneur métallique dans lequel est coulé le colis et qui a pour rôle majeur d'éviter la pénétration de l'eau dans les colis. Il est éventuellement prévu d'ajouter un surconteneur en

acier non allié pour diminuer le risque de corrosion et de confiner les radiations émises par le colis afin d'éviter la radiolyse externe de l'eau du site.

- La barrière ouvragée probablement de nature argileuse et compacte (bentonite), elle est chargée de ralentir l'arrivée d'eau au niveau du colis et d'empêcher la migration des radionucléides vers le site vu ses propriétés de fixation ionique ainsi que son auto-colmatage garantissant une barrière très imperméable à long terme.
- Le site géologique en lui-même est considérée comme la dernière barrière naturelle dans un stockage profond à condition qu'il satisfasse des propriétés hydrogéologiques stables et imperméables comme c'est le cas pour les argiles profondes (entre 350 et 700 m) choisies par la France pour accueillir le futur laboratoire souterrain.

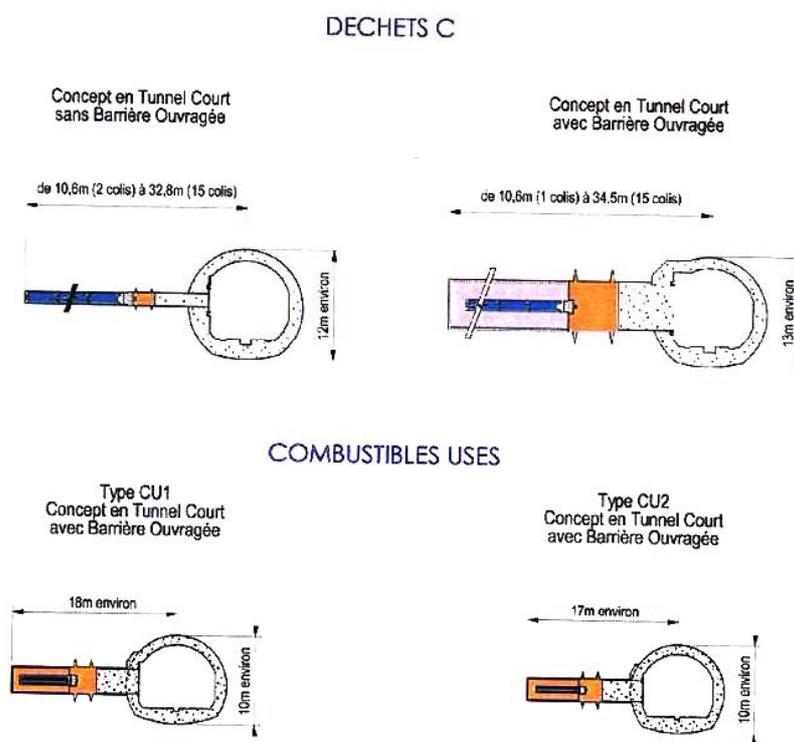


Figure I.1 : Concepts de stockage des déchets HAVL {3}

L'EVALUATION DE SÛRETE DU STOCKAGE PROFOND

L'objectif de l'analyse de sûreté (safety assessment) est de vérifier la capacité d'un stockage profond à remplir ses fonctionnalités pour lesquels il a été conçu, soit :

- Protéger les déchets contre l'altération par l'arrivée d'eau ainsi que l'intrusion humaine

- Limiter la migration des radionucléides vers la biosphère jusqu'à la décroissance à un niveau acceptable de la radioactivité

Ces fonctionnalités doivent être garanties durant toute les étapes de vie du stockage qui comprennent la phase de construction, de réversibilité et de post-fermeture.

L'analyse de sûreté repose sur l'évaluation des performances de chaque barrière. L'objectif est d'estimer la probabilité d'occurrence des événements et son impact sur la biosphère en terme de doses consommées. Dans cette démarche, on procède généralement par scénarios ou chaque scénario est considéré comme la succession des événements pendant la période d'évaluation fixée. Cette durée est généralement fixée par la loi qui exige des analyses précises pendant les premiers 10 000 ans puis plus indicatives au-delà {29}. En premier lieu on distingue le scénario d'évolution normale dans lequel le stockage évolue selon les conditions actuelles. D'autres scénarios dites « altérés » sont ensuite pris en compte. Ils sont basés sur des hypothèses d'occurrence de quelques événements accidentels comme l'intrusion humaine, les défauts de construction ou la création d'une faille géologique. Partant d'une évolution normale et prenant en compte quelques scénarios altérés, l'évaluation des performances consiste à prédire le comportement à long terme de chaque barrière en interaction avec son voisinage et à vérifier que les doses relâchées sont inférieures aux limites exigées par les normes de la radioprotection (CIPR – EURATOM 1996). Selon cette démarche, cette évaluation nécessitera donc :

- L'identification des matériaux utilisés ainsi que les concepts de mise en place pour chaque barrière
- La connaissance des comportements des différents éléments du stockage en interaction permanente selon le scénario concerné
- La disposition des outils numériques permettant la prédiction à long terme des ces comportements à partir des observations à court terme

Que le concept de stockage prévoit l'emploi ou non d'une barrière ouvragée, le (sur)conteneur métallique emballant les colis se retrouvera toujours en contact d'un milieu argileux totalement ou partiellement saturé. Sa corrosion au contact de l'eau liquide circulante est ainsi inévitable. Un scénario d'évolution nominal du champ proche pendant la durée de vie du stockage est décrit par la figure I.2. On observe sur ce scénario la succession de deux phases essentielles de la corrosion du métal :

- ✓ Une phase de corrosion aérée : elle aura lieu dès la fermeture du stockage suite à la resaturation de l'argile par les eaux du site géologique. La corrosion est limitée par la quantité d'oxygène initialement piégée où des calculs de bilan de masse ont permis d'estimer sa durée à une dizaine d'années {43}.

- ✓ Une phase de corrosion anaérobie : celle-ci concerne toute la durée de vie de l'ouvrage puisqu'elle n'est limitée que par la quantité d'eau disponible dans l'argile.

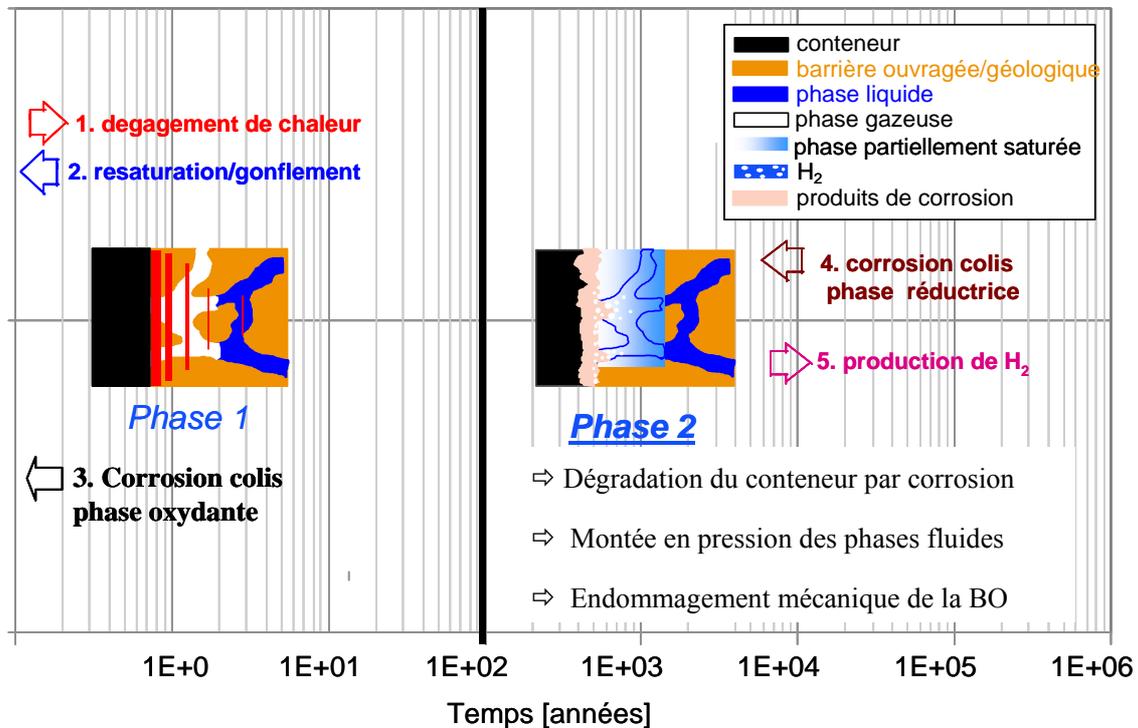


Figure I.2 : Scénario d'évolution nominal d'un stockage géologique de déchets radioactifs

La corrosion anoxique est en effet préjudiciable pour l'intégrité du stockage non seulement parce qu'elle affecte l'étanchéité du (sur)conteneur, mais aussi parce qu'elle perturbe le régime hydrique dans le champ proche en produisant de l'hydrogène. Cette production peut en effet donner lieu à la création d'une phase gazeuse pressurisée qui peut menacer la tenue mécanique et donc les fonctionnalités de la barrière argileuse.

⇒ **Deux objectifs majeurs sont ainsi traités par ce travail : prédire la corrosion anoxique à long terme du (sur)conteneur métallique en fonction de l'état hydrique du milieu argileux qui l'entoure et quantifier les risques hydromécaniques liés à la production du gaz par cette corrosion.**

La 1^{ère} partie de la thèse s'intéresse à l'étude de la durabilité du (sur)conteneur en acier au carbone vis-à-vis de la corrosion en phase anoxique. L'objectif est d'identifier et de hiérarchiser les mécanismes régissant cette corrosion afin de pouvoir proposer des modèles prédictifs de sa cinétique à long terme en fonctions des conditions environnementales. Pour cela, cette partie s'est organisée en cinq chapitres :

- Le **2^{ème} chapitre** propose une compilation des données disponibles dans la littérature concernant les essais et les modèles de la corrosion anoxique dans les argiles profondes.
- Le **3^{ème} chapitre** s'intéresse plus spécifiquement aux mécanismes élémentaires de cette corrosion regroupant les réactions d'interfaces, la formation des oxydes et les phénomènes de transport. Un modèle de couplage corrosion – transport est ainsi proposé.
- Dans le **4^{ème} chapitre** sont étudiés les mécanismes de transport de masse dans les milieux poreux non saturés. Les lois de transport des phases liquides et gazeuses sont ainsi identifiées selon l'approche phénoménologique.
- Le **5^{ème} chapitre** est consacré à la validation du modèle cinétique appliqué aux essais de corrosion anaérobie dans les argiles saturées. Les différents mécanismes contrôlant cette cinétique sont hiérarchisés à court et à long terme selon les paramètres cinétiques.
- Le **6^{ème} chapitre** évoque les essais de corrosion dans les argiles partiellement saturées effectués en laboratoire. Une deuxième application du modèle cinétique est présentée ainsi afin de compléter sa validation dans ces conditions hydriques.

La **2^{ème} partie** de ce travail de recherche est consacrée à l'évaluation du risque lié à la production du gaz par la corrosion anoxique dans le stockage géologique. Pendant cette partie, nous essayons de quantifier les conséquences hydromécaniques de cette production sur l'intégrité et l'étanchéité du système multi-barrières en se basant sur les modèles de transport et de corrosion développés lors de la première partie de la thèse. Cette section est ainsi organisée comme suit :

- Dans le **7^{ème} chapitre** nous essayons de décrire la réponse hydromécanique des argiles gonflantes suite à l'injection sous pression du gaz, à partir de l'examen des différents essais réalisés pendant la dernière décennie à travers le monde. Les modélisations réalisées sont brièvement résumées ainsi que leurs domaines de validité.
- Le **8^{ème} chapitre** est consacré aux modélisations effectuées par le Code_Aster concernant les essais d'injection du gaz dans l'argile de Boom.
- Finalement, le **9^{ème} chapitre** s'intéresse à la modélisation de l'évolution à long terme d'un concept de stockage profond sous l'action de la production du gaz par la corrosion du conteneur métallique. La maîtrise du terme source gaz avec l'utilisation du modèle cinétique développé est ainsi mise en valeur.

PREMIERE PARTIE :
ETUDE DE LA CORROSION ANOXIQUE DANS LES
MILIEUX ARGILEUX

Chapitre II

SYNTHESE DES RESULTATS D'ESSAIS SUR LA CORROSION EN FORMATIONS PROFONDES

1. INTRODUCTION	27
2. ESSAIS PAR IMMERSION	27
3. ESSAIS DE CORROSION DANS LES SOLS	28
3.1 Essais de laboratoire	28
3.2 Essais in situ	30
4. LES ANALOGUES	31
4.1 Analogues industriels	31
4.2 Analogues archéologiques	32
5. AUTRES TYPES D'ESSAIS	32
6. BASE DE DONNEES EXPERIMENTALES	33
6.1 Effet de la température sur la cinétique de corrosion	34

1. INTRODUCTION

Depuis les années 80, les études de sûreté du stockage en formations profondes se sont intéressées au comportement des aciers en contact des solutions souterraines. Un grand nombre de campagnes expérimentales sont menées par les organismes qui étudient la faisabilité du stockage en milieu granitique ou argileux, parmi lesquels on peut citer :

- UK AEA au Royaume-Uni
- NAGRA en Suisse
- SKB en Suède
- SCK CEN en Belgique
- JNC au Japon
- ANDRA - CEA - EDF en France...

Une sélection d'un certain nombre de ces essais est présentée dans ce qui suit, classés selon leurs protocoles et leurs degrés de représentativité des conditions réductrices du stockage profond. Un recueil bibliographique plus complet a été entrepris par Gras {43}.

2. ESSAIS PAR IMMERSION

Ces essais sont effectués dans des eaux souterraines neutres ou faiblement alcalines, désaérées (par barbotage d'azote) et en conditions statiques pendant des courtes durées (< 1 an). La vitesse de corrosion est déduite de la perte de métal mesurée en fin d'essai. Dans la majorité des cas, on a constaté une cinétique parabolique ou cubique, représentant ainsi une corrosion contrôlée par la croissance d'une couche protectrice composée essentiellement de la magnétite (Fe_3O_4). Une sélection des résultats de ces essais est présentée par le tableau II.1. Malgré la dispersion de ces résultats, due essentiellement à la variabilité de leurs conditions expérimentales, on a observé des vitesses de corrosion qui ne dépassent pas 10 à 20 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ à des températures allant de 80 à 100 °C.

Les eaux granitiques et les eaux de mer sont plus corrosives que les eaux pures dû essentiellement à la présence des espèces minérales mais aussi des espèces agressives comme les chlorures et les sulfures.

Milieu	Température (°C)	Durée de l'essai (jours)	Vitesse de corrosion (µm/an)	Cinétique
Eaux de chaudière				
Eaux pures (pH 7 à 10)	90	40	2.3	Parabolique
	100	-	1.8	Parabolique
	280-310	80	2.0	Cubique
	300	90	5.7	Parabolique
	300	-	2.6	-
Eaux granitiques				
Eau de Böttstein	80	258	10	Parabolique
	140	258	18	Parabolique
Eau de Säkingen	80	262	5	Parabolique
Eau UK AEA	90	218	0.1	Parabolique
Eau JNC	80	180	15	Parabolique
Eaux de mer synthétiques				
Eau UK AEA	90	208	8	Parabolique
		450	6	Parabolique
Eau JNC	80	180	2	Parabolique

Tableau II.1 Essais de corrosion par immersion des aciers au carbone d'après {43}

3. ESSAIS DE CORROSION DANS LES SOLS

3.1 Essais de laboratoire

Les essais de l'UK AEA, figure II.1, consistent à placer les éprouvettes d'acier dans un bac et recouvertes par un lit de bentonite immergée dans une eau souterraine avec une température qui peut atteindre 90°C. Les mesures du potentiel de corrosion des aciers sont proches de celui de l'électrode standard à l'hydrogène révélant l'existence des conditions réductrices induite par la faible perméabilité de la bentonite. Les mesures de la vitesse de corrosion, déduites par perte de masse après 5 ans d'exposition est inférieure à 4 µm/an à 50°C et à 15 µm/an à 90°C. Les éprouvettes d'aciers sont recouvertes d'une couche de magnétite et ne présentent pas de piqûres.

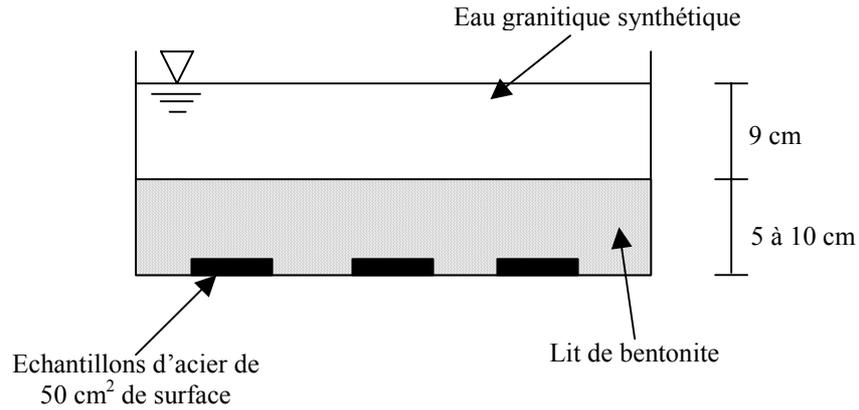


Figure II.1 : Essai de l'UK AEA

Les essais de la NAGRA ont pour objectif d'étudier l'influence de la barrière argileuse sur la cinétique de corrosion de l'acier GS40 {90}. Le dispositif expérimental schématisé par la figure II.2 consiste à placer les disques d'acier dans la bentonite (MX-80) préalablement séchée à 110°C puis compactée ($d = 1.63 \text{ g/cm}^3$) soumise à une resaturation par une eau granitique sous 90 bar. Ces essais sont de courte durée (816 et 2160 h). D'après les mesures de perte de masse en fin d'essai, la cinétique de corrosion généralisée présente une allure parabolique avec une vitesse comprise entre 15 et 30 $\mu\text{m/an}$ à 80°C suivant la teneur en eau à la saturation. A 140°C, la vitesse de corrosion varie de 8 à 14 $\mu\text{m/an}$ liée peut-être à une meilleure stabilité du film passif à haute température.

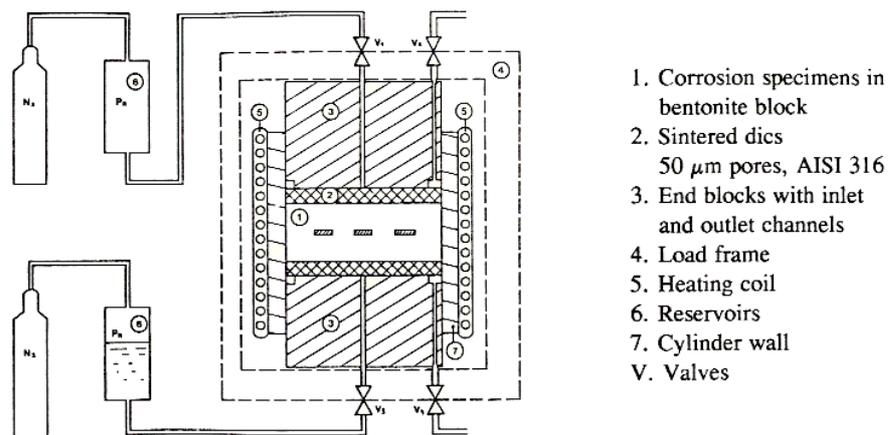


Figure II.2 : corrosion dans le sol - dispositif expérimental de la NAGRA {90}

Les essais du CEA {68} consistent à placer les plaques d'acier dans de l'argile compactée (FoCa 7) soumise à une resaturation par un flux d'eau permanent sous une température de 80°C. Les mesures de perte de masse effectuées sur les plaques prélevées après 8 mois correspondent à des vitesses de corrosion comprises entre 7.4 et 8.3 $\mu\text{m}/\text{an}$. Les auteurs ont noté essentiellement la forte réactivité de l'argile avec l'acier qui influençait la nature des produits de corrosion formés mais aussi l'apparition de la corrosion par piqûres sur l'acier.

Dans la même démarche, les essais de JNC {47} consistent à enrober des éprouvettes en acier dans de la bentonite compactée puis immergées dans de l'eau distillée à 80°C. La vitesse de corrosion atteint 10 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ après 180 jours et 8 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ après 398 jours {50}. La température n'a pas une influence significative et l'énergie d'activation est inférieure à 2500 cal/mol. Les essais réalisés avec l'eau de mer synthétique ont révélé l'influence de la densité de la bentonite sur la vitesse de corrosion. Après 180 jours d'exposition cette vitesse passe de 32 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour une densité de 0.69 g/cm^3 à 10 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour une densité de 1.32 g/cm^3 , ce qui permet d'identifier l'importance du mécanisme de transport de masse dans l'argile sur la cinétique de corrosion.

3.2 Essais in situ

Dans le cadre des études sur les propriétés des matériaux envisageables pour la fabrication des conteneurs des déchets radioactifs, l'IRSN a effectué des expériences de la corrosion d'un acier au carbone dans l'argilite du site de Tournemire {17,36}. L'expertise des échantillons après 2 ans d'enfouissement ont montré des vitesses de corrosion élevées pour les forages aérés (entre 15 et 40 $\mu\text{m}/\text{an}$). Dans l'argile saturée, l'oxygène occlus est rapidement consommé et le milieu devient réducteur, la vitesse de corrosion est proche de 5 $\mu\text{m}/\text{an}$.

La construction et l'exploitation du laboratoire souterrain de recherche dans l'argile du site de Mol du SCK.CEN a permis, depuis 1986, la conduite d'essais de corrosion in situ dans l'argile de Boom. Ces essais consistent en l'exposition des échantillons en acier à bas carbone (0.11%) montés sur support directement dans les parois de la galerie souterraine, avec un contrôle des conditions de température et de durée des essais (jusqu'à 7 ans). Ce montage a permis d'observer une succession des réactions en milieu aéré (pendant quelques mois) suivies des réactions en milieu anoxique. Les mesures de la vitesse de corrosion généralisée par perte de masse sont résumées dans le tableau II.2. En général, dans les conditions qui nous intéressent (milieu désaéré), la vitesse de corrosion généralisée n'a pas dépassé 10 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, les produits de corrosion sont constitués par un mélange de magnétite et d'oxyhydroxydes de Fe^{III} (leur coefficient de diffusion dans l'argile est évalué à 1.6 $10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) {43, 44, 83}.

Température (°C)	Durée de l'essai (années)	Vitesse de corrosion (µm/an)
16	4.8	1.8 ± 1.3
85 (irradiation γ)	8.5	3.8
90	2	7.7 ± 0.8
	7	4.7 ± 0.5
170	4.8	8.6 ± 0.9

Tableau II.2 Corrosion de l'acier au carbone dans le site de Mol {44}

L'UK AEA a effectué en 1988 des essais de 294 jours dans un site granitique (site de Troon, Cornwall). Les échantillons d'acier ont été enrobés dans un mélange de bentonite et de granite broyé de 2.5 cm d'épaisseur puis immergés dans un puits rempli d'eau à 30 m de profondeur (pH = 7.9). Un chauffage direct permettait de maintenir la température à 85°C. Les mesures du potentiel de corrosion ont montré l'établissement des conditions réductrices au bout de 100 h. L'examen des échantillons par perte de masse a fourni des vitesses de corrosion entre 7 et 13 µm/an.

4. LES ANALOGUES

4.1 Analogues industriels

Ils consistent à l'étude du comportement à la corrosion des objets industriels enterrés dans le but d'évaluer leur résistance sur une durée de quelques dizaines d'années. Certes, les conditions du milieu sont un peu différentes de celles du stockage profond (aération permanente).

Après une vaste enquête sur la corrosion des tuyauteries enterrées, la *Japan Gas Association* propose la loi empirique suivante :

$$X \text{ (mm)} = 0.015 t(\text{ans}) + 0.314 \quad (\text{II.1.})$$

Les Japonais ont caractérisé la corrosion de pieux en acier utilisées pour les fondations dans divers sols. Au dessous de 4 m, quelle que soit la nature du sol, la vitesse de corrosion est en moyenne de 14 µm.an⁻¹ et au maximum de 40 µm.an⁻¹ {65}.

Le LCPC prévoit la corrosion des ouvrages métalliques en remblai par les lois suivantes {69} :

$$\text{hors d'eau : } X \text{ (}\mu\text{m)} = 25 t(\text{ans})^{0.8} \quad (\text{II.2.})$$

$$\text{immergés en eau douce : } X \text{ (}\mu\text{m)} = 40 t(\text{ans})^{0.75} \quad (\text{II.3.})$$

4.2 Analogues archéologiques

Les objets archéologiques possèdent une dimension statistique de par leur grand nombre permettant ainsi de compenser dans une certaine mesure leur imprécision. Leur comportement sur une longue durée peut constituer un argument de prévision de la durabilité d'un conteneur de stockage.

Une estimation globale de la vitesse de corrosion est donnée dans la figure II.3, effectuée par Johnson et Francis cités dans {25}. Cette vitesse est comprise entre 0.1 et 10 $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Les vitesses de corrosion les plus élevées correspondent à des environnements oxydants. Les milieux secs, mais également les milieux réducteurs (eau ou sol exempt d'air ou d'oxygène), ainsi que la présence de produits de corrosion formant une gangue protectrice, correspondent aux vitesses de corrosion les plus faibles. Ainsi des observations sur des clous d'origine romaine trouvés sur le camp d'Inchtuthil en Ecosse (87 après J-C) enfouis sous 5 m de terre, ont révélé des vitesses de corrosion de 0.1 à 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans des conditions anaérobies.

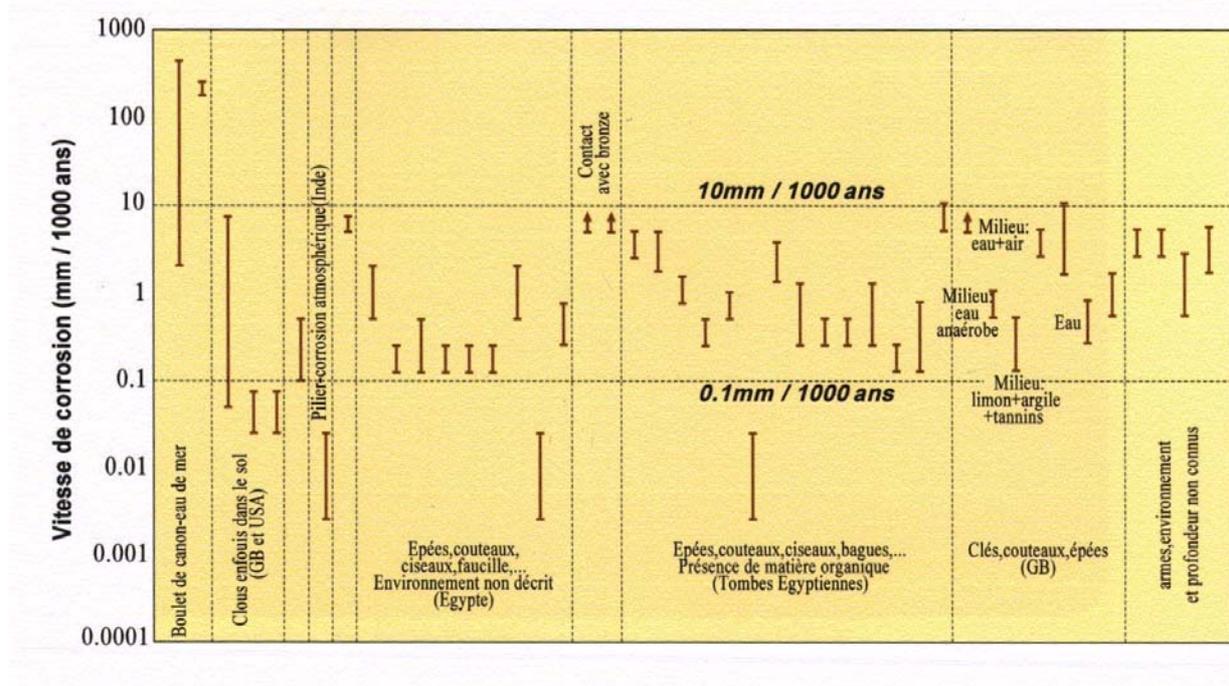


Figure II.3 : Vitesses de corrosion d'objets archéologiques en fer {25}

5. AUTRES TYPES D'ESSAIS

Les essais électrochimiques sont souvent considérés le moyen le plus fiable et le plus précis pour la détermination de la cinétique de corrosion dans un milieu aqueux. Dans le cadre d'étude d'évolution des stockages profonds, ces moyens sont utilisés afin de mieux comprendre les mécanismes surtout de

la corrosion par piqûres et par effet de crevasses : détermination des potentiels de passivation et d'amorçage des piqûres {63, 83}. Ils sont jugés moins fiables pour prédire la cinétique à long terme de la corrosion généralisée dans un stockage radioactif vu leurs courtes durées.

D'autres essais consistent à mesurer la quantité d'hydrogène produite pendant la phase réductrice de la réaction de corrosion {2, 79}. Ces types d'essais semblent minorer la vitesse de corrosion selon {44}.

6. BASE DE DONNEES EXPERIMENTALES

Malgré leurs courtes durées vis-à-vis de celle du stockage profond, les résultats expérimentaux cités ci-haut sont regroupés afin de cibler la tendance de la cinétique de corrosion généralisée en conditions réductrices de l'acier au carbone en contact avec l'argile saturée. Parmi ces données, on a retenu celles issues des essais de corrosion dans :

- les argiles compactées (bentonite MX80, FoCa)
- les argiles de site géologique (Tournemire, Mol)

La température de référence retenue pour cette étude est de 90°C. Seuls les essais effectués sous cette valeur sont retenus (entre 80 et 90°C). Les autres gammes de température ont servi à l'identification de l'énergie d'activation thermique de la réaction de corrosion {44}.

Les conditions de réalisation de ces essais sont très variées (saturation, compactage, surfaces d'acier, aération...) et beaucoup de données manquent concernant les propriétés de transport dans l'argile. Malgré cette diversité, la figure II.4 montre une cinétique de corrosion commune pendant une durée de 10 ans caractérisée par une vitesse de corrosion décroissante dans le temps (la cinétique de la perte du métal est de type parabolique). C'est sur la base de cette cinétique expérimentale que sera validée la démarche suivie par la présente étude.

Le comportement sur une durée millénaire des objets archéologiques constitue un argument de prévision de la durabilité du conteneur dans le stockage profond. Les valeurs de corrosion réductrices (entre 0.1 et 1µm/an) seront prises en compte pour validation de la modélisation à long terme. Notons que les analogues examinés ont été conservés dans des environnements plus « instables » que ceux du stockage (chimie variable dans le temps, aération) ce qui a normalement abouti à des vitesses de dégradation majorantes.

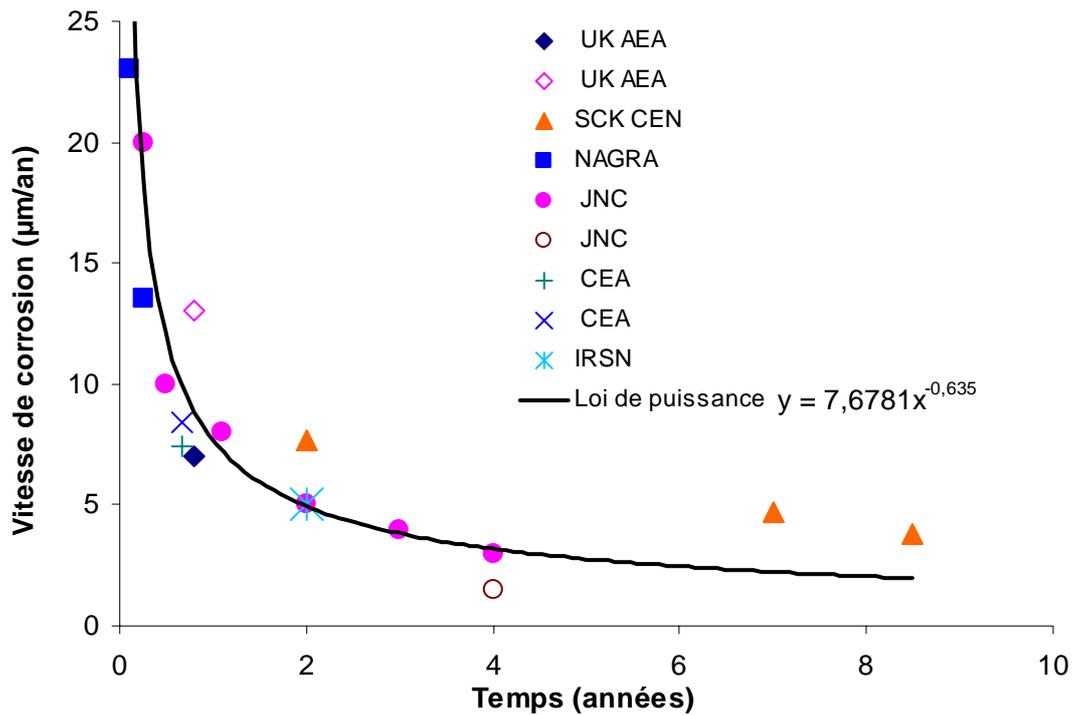


Figure II.4 : Vitesses de corrosion de l'acier au carbone dans l'argile saturée

6.1 Effet de la température sur la cinétique de corrosion

En général, la vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température. Très souvent la variation de la constante de vitesse k_c est donnée par la loi empirique d'Arrhenius {6, 21} :

$$k_c = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.4.})$$

où E : énergie d'activation et k_0 un facteur pré exponentiel.

Afin de déterminer ces constantes, on peut tracer un diagramme d'Arrhenius :

$$\text{Ln } k_c = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.5.})$$

Une façon plus moderne d'exprimer la variation de k_c avec la température résulte de la théorie du complexe activé qui conduit à :

$$k_c = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (\text{II.6.})$$

avec : $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$: constante de Boltzmann

$h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ J.s : constante de Planck

ΔS^* : entropie d'activation

ΔH^* : enthalpie d'activation.

Si le diagramme $\ln k_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ n'est pas linéaire et qu'il présente une courbure, alors on peut utiliser la loi d'Arrhenius - Kooij :

$$k_c = k_0 T^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.7.})$$

b : coefficient de Kooij.

L'activation thermique de la corrosion en milieu anoxique dans les conditions du stockage est décrite par la loi semi-empirique EDF proposée par {34} et {44}. Cette loi est développée sur la base des essais de corrosion dans les sols cités ci haut, sur une durée plus ou moins longue (6 mois à 5 ans) et avec une température allant jusqu'à 90°C.

Pendant la phase désaérée, et quand seule la corrosion généralisée est concernée, les vitesses moyennes de corrosion sont approchée par une loi d'Arrhenius :

– à court terme (< 10 ans) : $V_c = 0.364 \exp(-1300/T)$ (mm / an) (II.8.)

– à long terme (≥ 10 ans) : $V_c = 0.162 \exp(-1300/T)$ (mm / an) (II.9.)

La figure suivante illustre la position de ces vitesses moyennes par rapport aux valeurs expérimentales.

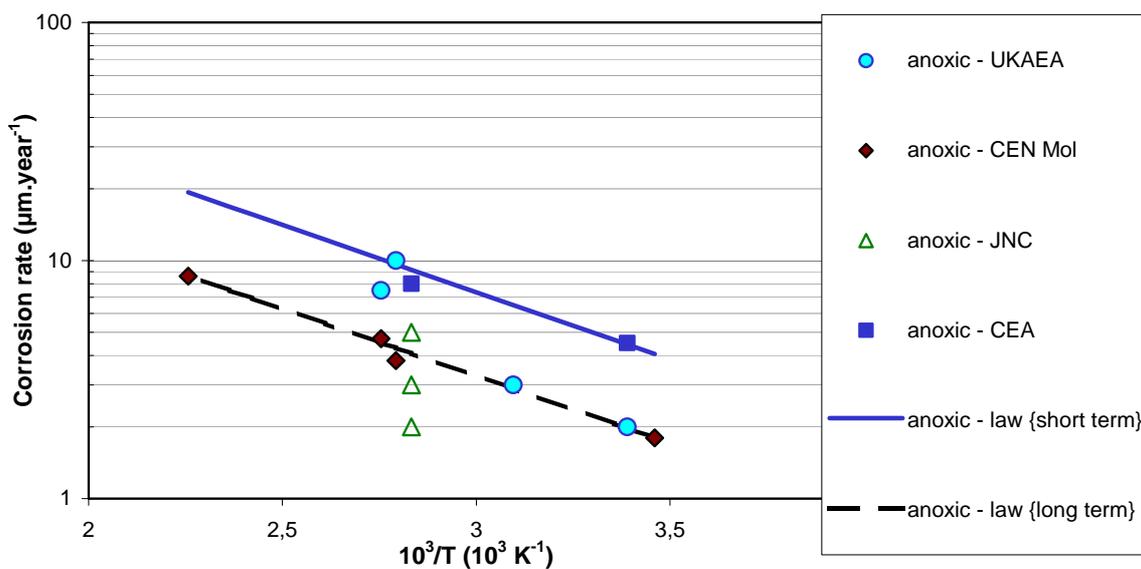


Figure II.7 : Loi semi-empirique EDF d'après {34}

Malgré son fondement sur des essais technologiques, l'approche semi-empirique devra être appuyée sur des bases théoriques plus solides. Cet appui est assuré par l'identification des mécanismes déterminants ainsi que par le choix du modèle cinétique approprié.

Chapitre III

OXYDATION ET CINÉTIQUE DE CORROSION

1. INTRODUCTION	39
2. CINÉTIQUE DE LA REACTION D'INTERFACE	39
2.1 Les réactions élémentaires	39
2.2 Processus élémentaires	41
2.3 Identification de la vitesse de corrosion	41
2.3.1 Définition	41
2.3.2 Approche thermodynamique	42
2.3.3 Choix d'une loi cinétique d'interface	43
3. FORMATION DE LA COUCHE D'OXYDE	44
3.1 Morphologie	44
3.2 Impact sur la cinétique de corrosion	47
3.2.1 The solution-pore model	47
3.2.2 The grain-boundaries model	47
3.2.3 The solid state diffusion model	47
3.3 Etude de la solubilité de la magnétite	49
3.4 Choix du modèle et hypothèses	51
4. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE CORROSION	52
4.1 Principe	52
4.2 Lois cinétiques	53
4.3 Transport dans la couche d'oxyde	54
4.4 Hypothèses du modèle	54
4.5 Couplage entre cinétique et transport dans l'oxyde	56
5. ANNEXE III.1 : RELATIONS LINEAIRES ENTRE LA VITESSE CINÉTIQUE ET L'AFFINITÉ D'UNE REACTION CHIMIQUE	58
6. ANNEXE III.2 : IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DANS LA COUCHE D'OXYDE	59

1. INTRODUCTION

Suite à son contact avec le milieu argileux humide, le conteneur métallique du stockage se corrode sous des conditions anoxiques pour produire de l'hydrogène ainsi que des oxydes de fer. En plus de la chimie du milieu, la cinétique de cette dégradation dépendra des vitesses de circulation des espèces réactantes dans la porosité de l'argile. D'un autre côté, le régime de transport dans le milieu argileux sera fortement influencé par cette cinétique étant donné que la corrosion va agir comme une source de consommation et de production des espèces transportées dans l'argile.

Deux problématiques essentielles s'imposent donc, figure III.1 :

- comment décrire l'effet du transport sur la cinétique ?
- quel sera l'effet de la corrosion sur le transport dans l'argile ?

Le présent chapitre tente d'apporter des éléments de réponses à ces questions. Nous commençons par identifier une description de la cinétique pour la réaction d'interface. Ensuite nous essayons de décrire le transport dans la couche d'oxyde à partir des observations expérimentales et des modèles proposés dans la littérature. A l'issue de cette démarche, des hypothèses nous permettront d'identifier une loi cinétique macroscopique qui tient compte de l'effet de la couche d'oxyde et qui ne dépendra que des variables d'état dans le milieu argileux.

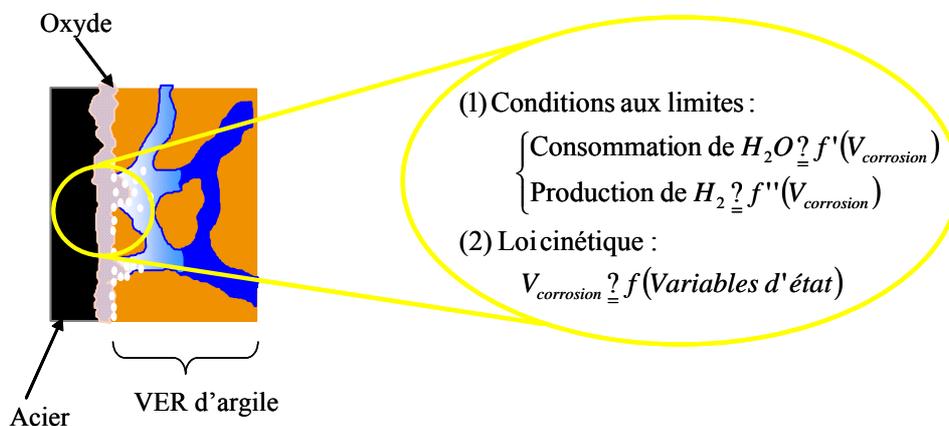


Figure III. 1 : Interaction entre corrosion et transport dans l'argile

2. CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'INTERFACE

2.1 Les réactions élémentaires

Pendant la phase désaérée (< 30 ppb d'oxygène) et en absence d'autres espèces oxydantes, le fer peut s'oxyder sous l'effet de la réaction de réduction de l'eau avec formation d'hydrogène. Dans ces

conditions du milieu, neutre à légèrement alcaline, avec un faible potentiel redox, la corrosion produit essentiellement de la magnétite (plus stable et peu soluble) d'après les diagrammes de Pourbaix, figure III.2.

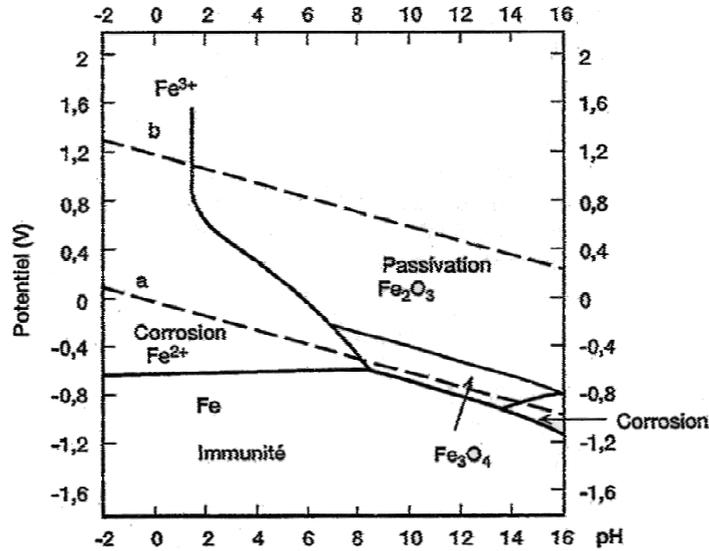


Figure III. 2 : Diagramme de Pourbaix du système eau / fer

La réaction globale de la corrosion anoxique en milieu réducteur s'écrit :



Cette corrosion est considérée comme la somme de deux processus simultanés :

L'oxydation du fer :



qui est le résultat de deux réactions électrochimiques couplées :

La réaction anodique d'oxydation :



Et la réduction cathodique de l'eau :



A ce mécanisme s'ajoute la réaction de formation de la magnétite à partir des hydroxydes ferreux suivant la réaction de Schikorr :



La magnétite est généralement considérée comme très peu soluble dans l'eau mais elle peut se réduire en présence d'hydrogène dissous pour donner des hydroxydes. Ce phénomène est détaillé dans le paragraphe 3.3.

2.2 Processus élémentaires

Afin de dégager la cinétique globale de la corrosion, il faut identifier le processus élémentaire le plus lent qui va nous renseigner sur cette cinétique. On distingue en général deux mécanismes :

- le transfert de charges : suite à son excitation par l'oxydant, le métal doit libérer son ion afin d'équilibrer ses charges, on dit que le métal tend à se dissoudre dans la solution. Ce processus se déroule au bout de la structure cristalline du métal appelée double couche (1 - 3 nm) et présente une activation thermique sous l'effet du potentiel de Galvani {6}. Ce mécanisme peut être limitant dans le cas de la corrosion aqueuse en milieu acide.
- le transport de masse : il concerne le transport de l'oxydant (H_2O) vers le lieu de la réaction cathodique, ainsi que le transport des produits de la corrosion. Ce mécanisme est le plus déterminant dans le cas d'une corrosion en milieu réducteur à faible circulation d'eau. Dans les conditions du stockage, l'hypothèse d'une couche de diffusion (couche de Nernst, souvent employée dans la corrosion aqueuse) n'est plus pertinente vu la modification des propriétés de transport par la présence d'une argile poreuse (les dimensions de cette couche sont de l'ordre du micromètre peuvent dépasser celles des pores).

La résistance à la corrosion des matériaux de conteneur dépend essentiellement du pH et du potentiel redox du milieu. Le domaine de pH des eaux souterraines caractérise des milieux neutres à faiblement alcalins. La disponibilité des ions mobiles présents dans le milieu (carbonates, chlorures, espèces soufrées...) influent généralement sur la cinétique, la corrosion sera limitée par la diffusion de ces ions, mais des études récentes (BWIP Hanford, JNC) citées dans {44} ont pu montrer que dans les conditions du stockage, la corrosion généralisée des aciers au carbone est pratiquement indépendante de la composition chimique des eaux souterraines. La cinétique sera donc limitée par la diffusion de l'eau ainsi que des produits de corrosion, plutôt que par une cinétique de transfert de charge.

2.3 Identification de la vitesse de corrosion

2.3.1 Définition

On considère la réaction :



A, B : réactifs ; X, Y : produits et α, β, γ et δ : coefficients stœchiométriques .

On définit la vitesse de la réaction comme : {6, 21, 31}

$$V_r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[Y]}{dt} \quad (\text{III.7})$$

$[A]$ représente la concentration de l'espèce A.

La vitesse de la réaction peut souvent s'exprimer par la relation :

$$V_r = k_r [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} \quad (\text{III.8})$$

avec k_r : constante de vitesse qui ne dépend pas des concentrations et qui ne peut être déterminée que par des mesures expérimentales.

Guldberg et Waage ont proposé la loi de Van't Hoff :

$$V_r = k' [A]^{\alpha} [B]^{\beta} - k'' [X]^{\gamma} [Y]^{\delta} \quad (\text{III.9})$$

dans ce cas on peut obtenir la loi d'équilibre à partir de la loi cinétique ($V_r = 0$) et on aura :

$$K_c = \frac{k'}{k''} : \text{constante d'équilibre.}$$

On définit la vitesse spécifique de consommation de A (ou de formation de X) comme le nombre de moles de A disparues (ou de X apparues) par unité de temps et d'extensité réactionnelle. Pour une réaction surfacique elle s'exprime en ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Une propriété importante des vitesses spécifiques, est que ce sont des grandeurs d'état, parfaitement déterminées dès lors que les valeurs des variables d'état définissent l'état de volume (ou de surface) réactionnel(le) sont connus. Une tâche primordiale de la cinétique consiste donc à expliciter les relations entre les vitesses spécifiques et les variables d'état, notamment concentrations et température.

2.3.2 Approche thermodynamique :

Le bilan entropique joue un rôle essentiel ; le processus irréversible entraîne une production d'entropie qui est toujours positive. Cette source d'entropie est la somme de termes dont chacun représente le produit d'un flux irréversible par une force thermodynamique et permet une description systématique des processus irréversibles {91}.

A partir d'une étude thermodynamique basée sur l'écriture du bilan énergétique ainsi que les hypothèses du découplage des dissipations, Coussy {24} a montré que la vitesse de la réaction V_r doit vérifier la non négativité de la dissipation liée à l'irréversibilité de la réaction chimique :

$$\Phi_{\rightarrow} = A V_r \geq 0 \quad (\text{III.10})$$

Pour satisfaire cette condition, il a proposé deux approximations:

Une loi linéaire :

$$A = \eta_d V_r \quad (\eta_d \geq 0) \quad (\text{III.11})$$

la loi d'Arrhenius :

$$A = \eta_d \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) V_r . \quad (\text{III.12})$$

Dans le cadre d'une application à la réaction d'hydratation du béton au jeune âge, Ulm et Coussy {82} ont adopté la loi d'Arrhenius (III.12).

2.3.3 Choix d'une loi cinétique d'interface

Dans le but de modéliser les interactions qui existent entre la réaction chimique de corrosion, à l'interface conteneur - argile, et le comportement thermo-hydrigue du milieu argileux, nous proposons d'utiliser une loi cinétique de la forme (III.12) :

$$V_c = k_c \cdot A \quad (\text{III.13})$$

et

$$k_c = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.14})$$

avec, $V_c = -\frac{dn_{Fe}}{dt}$: vitesse spécifique instantanée de la corrosion,

k_0 : constante cinétique ($\text{mol}^2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$),

E_a : énergie d'activation thermique,

A : l'affinité chimique de la réaction de corrosion (III.2) définie comme la différence des potentiels chimiques entre réactifs et produits :

$$A = \mu_{Fe} + 2\mu_{H_2O} - \mu_{Fe(OH)_2} - \mu_{H_2} \quad (\text{III.15})$$

La loi (III.13) permet de traduire la dépendance à tout instant de l'avancement de la réaction en fonction des variables d'état thermodynamique du champ proche (pressions ou concentrations). Ce choix permettra de mieux coupler la réaction d'interface avec les processus de transport de masse dans l'étude de la cinétique globale de corrosion. Pour argumenter ce choix, nous supposons que la réaction d'interface de corrosion est proche de son état d'équilibre.

Contrairement aux solutions aqueuses, considérées comme des milieux ouverts offrant une réserve infinie d'eau et où le renouvellement en produits de corrosion est immédiat, la solution qui circule dans une argile compactée peu perméable peut être vue comme un milieu fermé. Les flux d'eau en conditions de stockage sont qualifiés de stagnants et le dégagement des produits de la corrosion (hydrogène et oxydes) est généralement très lent en conditions saturées. La présence du milieu poreux argileux joue en effet le rôle d'une barrière "protectrice" du métal contre la corrosion en ralentissant le transport de la matière vers l'interface métallique mais aussi provenant de cette dernière. Cette protection est d'autant plus importante que l'argile est moins perméable. La corrosion est de plus en

plus ralentie et elle tend vers son état d'équilibre (vitesse nulle). Dans ces conditions, une loi linéaire entre l'affinité et la vitesse de corrosion est valable. Une démonstration est donnée en Annexe III.1 sur l'applicabilité de cette loi ainsi que ses limites de validité.

3. FORMATION DE LA COUCHE D'OXYDE

3.1 Morphologie

Selon le pH et la température de la solution aqueuse, différents types de produits de corrosion ont été observés. La figure III.3 représente quelques morphologies de la couche d'oxyde formées à haute température.

Dans les solutions acides, la couche d'oxyde forme un film épais multi-laminé qui se développe au cours du temps selon une loi linéaire (figure III.3.c).

Dans les solutions alcalines, plusieurs types d'oxydes ont été observés :

- Une couche unique d'oxyde formée par des cristaux denses de magnétite, *The Bloom film* (figure III.3.d). Des examens métallographiques ont révélé l'existence d'une couche poreuse irrégulière et fine sous les cristaux. Cette microstructure est observée dans des capsules en acier à des températures élevées de 300 à 350°C.
- Une couche poreuse peu protectrice formée par la magnétite en poudre est observée dans des solutions très alcalines (figure III.3.b). L'oxyde se développe selon une loi linéaire.
- Un double couche de magnétite ou *The Potter and Mann duplex film*, figure III.3.a. En 1961, Potter et Mann [72] ont montré l'existence de ce double film dans des solutions alcalines pressurisées à 300°C. Le film se développe selon une loi parabolique. Il est généralement admis que la couche interne occupait le même volume que le métal consommé, sa croissance s'effectue vers l'intérieur. Elle est constituée par des petits grains équiaux de taille de 0.05 à 0.2µm. Cette sous-couche est compacte, adhérente et continue. Différentes structures ont été reportées concernant cette sous-couche interne :
 - Structure poreuse : la porosité varie de 0.3 à 15 %
 - Structure microporeuse : la porosité est globalement occlue, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interconnexions entre les pores
 - Structure dense non poreuse

Concernant la sous-couche externe, elle est constituée de gros cristaux tétraédriques ou octaédriques (0.5 à 5µm). Elle se forme par redéposition des ions ferreux en solution. Puisqu'elle se développe en espace non confiné, cette sous-couche n'est pas forcément continue et uniforme et elle est peu adhérente. Sa croissance est contrôlée par la solubilité et la concentration du fer en

solution. La nucléation des premiers cristaux d'oxyde est influencée par l'état de surface initial de l'acier. Comme il est présenté dans la figure III.4, le film interne et externe se développent de deux côtés de la surface initiale du métal. Le volume d'oxyde est à peu près le double du métal consommé (facteur de Pilling-Bedworth ≈ 2.1).

Après Potter et Mann, Warzee et Berge {12, 89} ont montré que cette oxydation en double couche pouvait être généralisée pour tout types d'acier en solutions moins agressives et à des températures inférieures à 200°C.

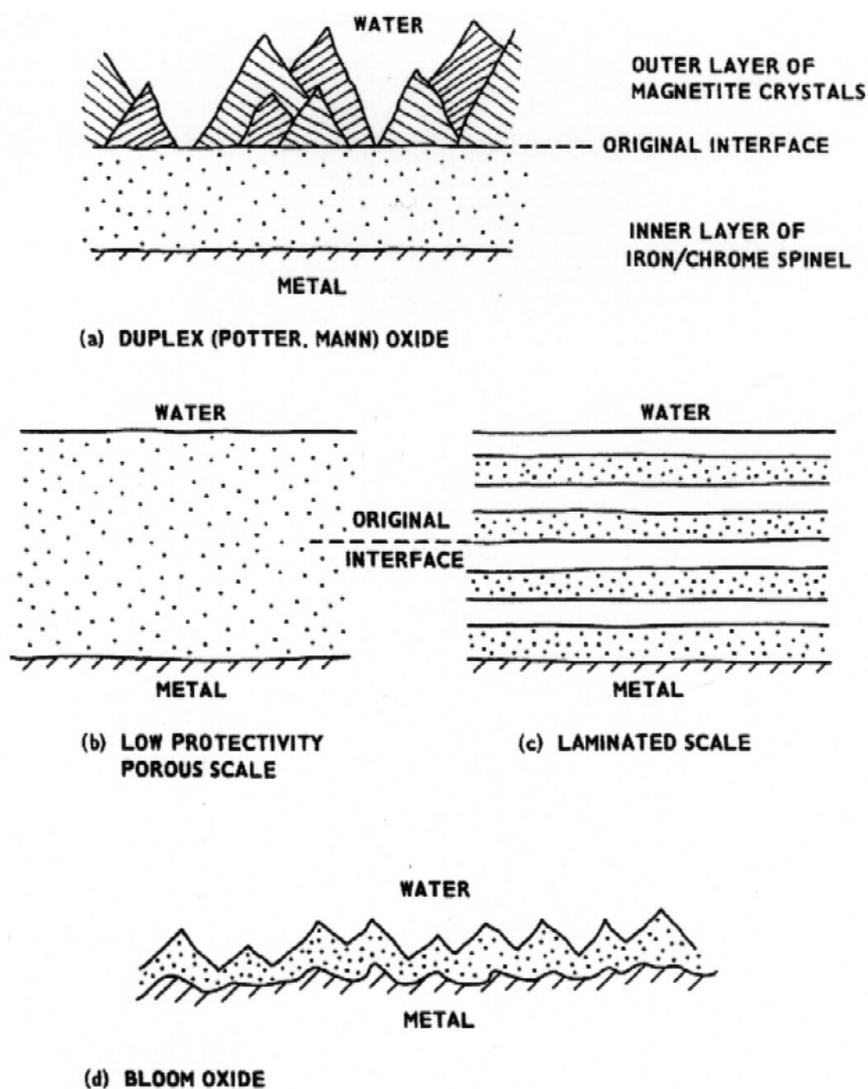
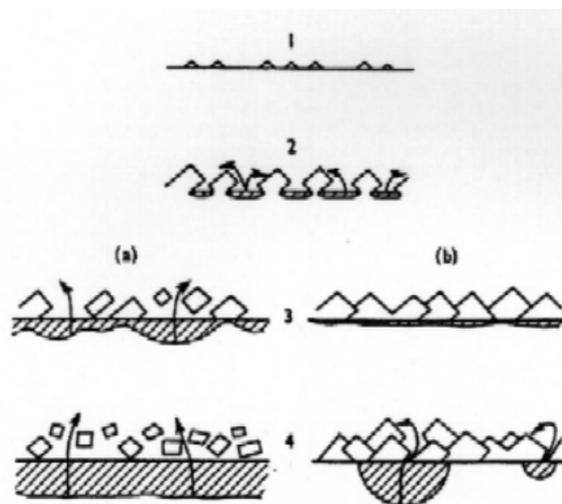


Figure III. 3 : Schémas représentatifs des morphologies de la couche d'oxyde obtenues à haute température {16}

Dans les solutions neutres ou faiblement alcalines désaérées, la formation et la croissance de la double couche sur le fer et les aciers au carbone résultent des étapes suivantes :

- Etape n°1 : Au contact de l'eau, le métal s'oxyde selon la réaction (III.2). A l'interface métal/oxyde, la forte concentration des hydroxydes et des espèces solubles favorise la formation de la magnétite selon le mécanisme de Schikorr. Il est généralement admis que la moitié du métal oxydé est transformée en magnétite.
- Etape n°2 : Le fer oxydé non transformé en magnétite diffuse à travers l'oxyde vers l'interface oxyde/solution. Il se transporte sous forme de Fe^{2+} ou bien d'autres espèces ferriques hydrolysées selon le pH de la solution. Simultanément, l'hydrogène produit par les réactions (III.2) et (III.5) peut diffuser à travers l'oxyde ou à travers le métal.
- Etape n°3 : Ayant atteint l'interface oxyde/solution, le fer dissous précipite en gros cristaux de magnétite pour former la sous-couche externe.



1. NUCLEI AT METAL SURFACE.
2. INITIAL GROWTH OF OXIDE CRYSTALS.
- 3a. GROWTH OF INNER LAYER (POTTER AND MANN SCALE).
- 3b. PROTECTIVE LAYER OF LARGE, DENSE CRYSTALS.
- 4a. FULLY DEVELOPED DOUBLE LAYER.
- 4b. BREAKDOWN OF BLOOM FILM WITH THE FORMATION OF INNER LAYER PITS.

Figure III. 4 : Développement de la double couche d'oxyde de Potter et Mann {16}

3.2 Impact sur la cinétique de corrosion

La cinétique de corrosion est souvent rattachée aux phénomènes de diffusion des espèces chimiques à travers la couche d'oxyde. Différents modèles sont proposés en s'intéressant au transport de l'eau, de l'hydrogène, des ions ferriques ou de O^{2-} . Parmi ces modèles on peut citer [16] :

3.2.1 The solution-pore model

Proposé par Castle-Masterson en 1966, ce modèle suppose que les deux sous-couches d'oxyde sont poreuses. L'eau accède à l'interface métal / oxyde à travers les pores. Pour former l'oxyde externe, le fer dissous diffuse à travers les pores vers l'extérieur pour précipiter, figure III.5.a. Il est souvent admis dans ce modèle que la diffusion du fer dissous est l'étape limitante de la cinétique de corrosion. Dans une étude plus récente [30], De Vito a introduit ce modèle en choisissant les cinétiques des réactions électrochimiques comme mécanisme limitant. Malgré la non prise en compte du transport de l'eau, cette étude a montré l'influence du pH et de la pression partielle d'hydrogène sur la cinétique de corrosion et la relative insensibilité de cette cinétique à la concentration des ions Fe^{2+} .

3.2.2 The grain-boundaries model

Il a été proposé par Robertson en 1975 pour la corrosion dans les solutions aqueuses à haute température. Dans ce modèle l'eau accède à l'interface métal / oxyde à travers les micropores (diamètre $< 1\text{nm}$). Après oxydation, un gradient de Fe^{++} se crée à travers l'oxyde (par la solution externe) engendrant la diffusion des ions Fe^{2+} via les joints des grains. Cette étape est supposée contrôler la cinétique de corrosion.

3.2.3 The solid state diffusion model

Ce modèle a été proposé par Effertz en 1972. Il postule que la cinétique de corrosion à haute température est contrôlée par la vitesse de diffusion de O^{2-} et de Fe^{2+} en sens opposés à travers les joints des grains dans la sous-couche d'oxyde interne. Dans ce modèle, la réduction de l'eau s'effectue à l'interface entre les deux sous-couches où tout l'hydrogène doit être généré à l'interface oxyde/solution par conduction d'électrons du métal via la couche d'oxyde, figure III.5.b.

Dans le cadre de l'étude de la corrosion en situation de stockage, Bataillon [8, 9] recommande une autre version de ce modèle : *The Point Defect Model*. Ce modèle fait intervenir en plus des réactions surfaciques, le transport des défauts ponctuels de type cationiques, anioniques ou électroniques à travers la sous-couche interne de l'oxyde supposée dense. Suite au nombre important de ses équations, plusieurs paramètres sont requis afin d'ajuster les données expérimentales.

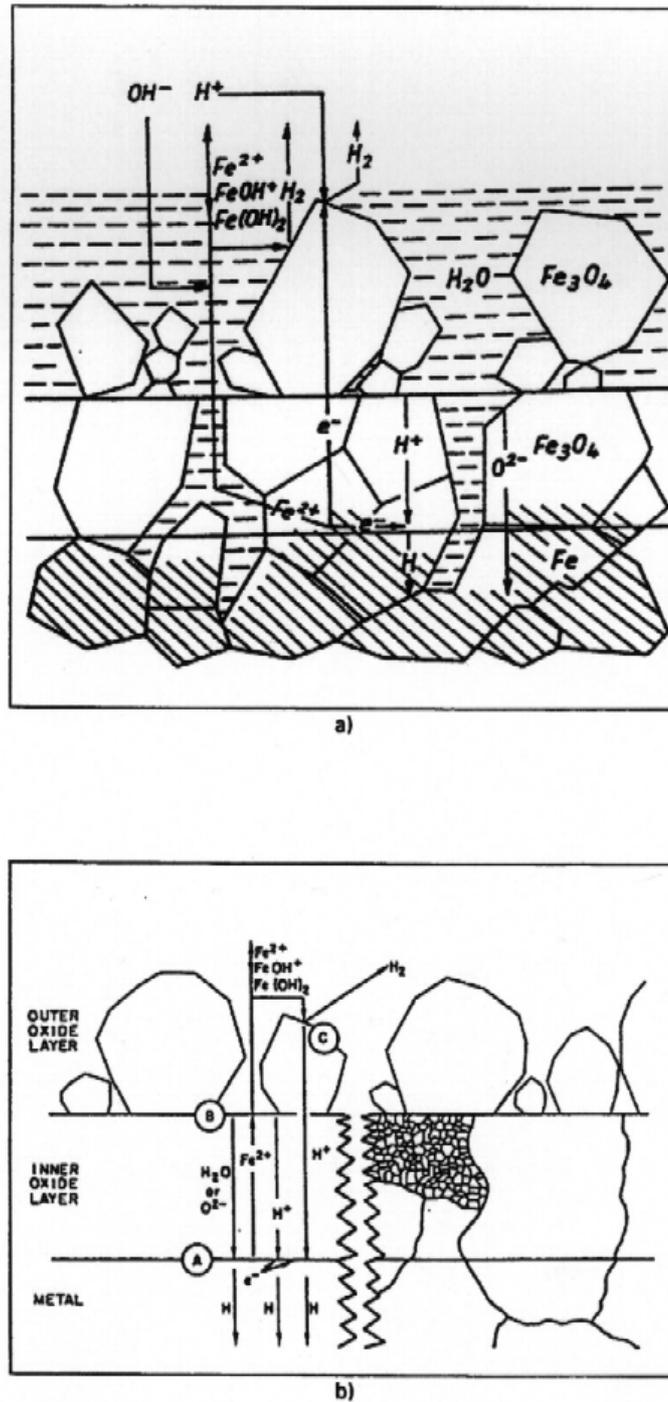


Figure III. 5 : Modèles cinétiques de l'oxydation de l'acier dans l'eau à haute température {16}:

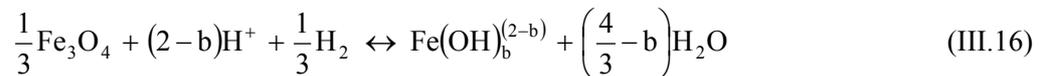
- a) The solution-pores model
- b) The solid state diffusion model.

3.3 Etude de la solubilité de la magnétite

Le mouvement des produits de corrosion dans les circuits secondaires constitue un problème important pour les centrales REP. Ces mouvements sont sensibles aux variations de solubilité des oxydes métalliques avec la température, pouvant entraîner des dépôts dans certaines zones, notamment lors de l'arrêt du réacteur. Parmi les différents produits de corrosion que l'on peut rencontrer, la magnétite Fe_3O_4 est la plus importante et elle a été de ce fait la première espèce considérée.

La solubilité des oxydes de fer à différentes températures est étudiée d'une part expérimentalement par Sweeton et Baes {80}, Kanert et al. {51}, Lambert et al. {53}, Kunig et al. {52}, d'autre part théoriquement par Beslu {14} et Lambert {54}, à partir des grandeurs thermodynamiques standard des différents espèces, extrapolées à la température considérée.

Sur la base des mesures expérimentales, Sweeton et Baes {80} ont supposé que les réactions de solubilisation de la magnétite pourrait être représentées par une équation de la forme :



avec $b = 0, 1, 2, 3$ selon le degré d'hydrolyse des ions ferreux.

Selon cette équation, la solubilité de la magnétite à l'équilibre C_{Fe} ne dépendra que de la température, du pH et de la pression partielle d'hydrogène selon l'équation :

$$C_{Fe} = P_{\text{H}_2}^{1/3} \left(K_1 [\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+] + K_3 + \frac{K_4}{[\text{H}^+]} \right) \quad (\text{III.17})$$

où K_1 , K_2 , K_3 et K_4 sont respectivement les constantes d'équilibre de Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$.

A partir des valeurs d'enthalpies libres spécifiques molaires standards, à 25°C, Beslu et Lalet {14} ont recalculé en fonction de la température ces valeurs pour toutes les espèces concernées par la réaction (III.1). Ainsi à 90°C, les valeurs suivantes ont été retenues :

Espèce	H^+	H_2O	Fe_3O_4	Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$
G_F^0 (kcal/mol)	0.14	-57.89	-244.88	-17.84	-64.68	-115.6	-152.28

Tableau III.1 : Enthalpies libres de formation à 90 °C

Les constantes d'équilibre pour chaque espèce dissoute du fer sont obtenues à partir de l'enthalpie libre ΔG_r^0 de chaque réaction (b = 0, 1, 2, 3) selon la relation :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \quad (\text{III.18})$$

ainsi on obtient :

K_1	K_2	K_3	K_4
$10^{7.82}$	$10^{1.08}$	$10^{-3.2}$	$10^{-15.89}$

Tableau III.2 : Constantes d'équilibre à 90 °C

Pour une pression partielle standard d'hydrogène de 1bar, cela nous a permis de calculer la solubilité de la magnétite en fonction du pH ainsi que les proportions de différentes espèces dissoutes. Selon la figure III.3, on observe que dans la zone de pH concernée par le stockage en formations profondes (pH = 6 à 8 à 90°C) l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ représente l'espèce dissoute dominante de la magnétite. Ainsi, toutes les autres espèces peuvent être ignorées.

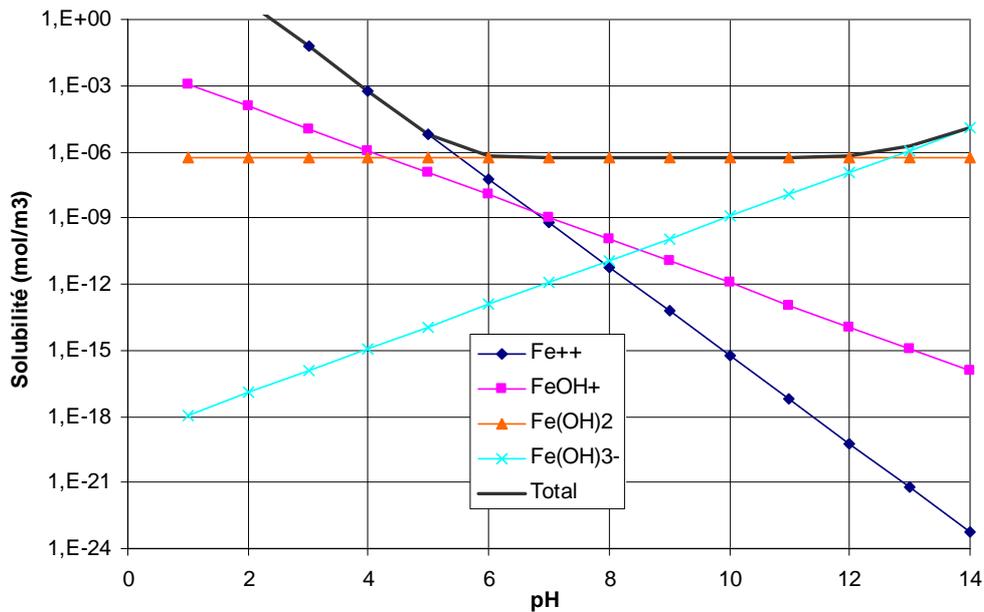


Figure III. 6 : Solubilité de la magnétite à $P_{H_2} = 1\text{bar}$ ($T = 90^\circ\text{C}$)

Remarque

Dans la gamme de pH considérée, la concentration à l'équilibre de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est si faible (de l'ordre de 10^{-6} mol/m³) que cela permet de supposer en un premier lieu, que la réaction de formation de la magnétite (III.5) est totale. La redissolution de la magnétite est improbable pour les faibles pressions d'hydrogène. La réversibilité de la réaction de Schikorr est assurée par les teneurs élevées en hydrogène.

3.4 Choix du modèle et hypothèses

Dans les conditions spécifiques du stockage en formation profondes et comme il est recommandé par les observations précédentes ainsi que par les investigations expérimentales {5}, le modèle proposé dans ce qui suit est basé sur le transport des espèces dissoutes dans les pores du film d'oxyde : *The solution – pore model*.

Dans ce modèle, un unique film poreux est considéré, résultant de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La faible diffusivité de ce film poreux jouera un rôle majeur dans la cinétique de corrosion. L'hypothèse du non blocage des pores par précipitation est appuyée par le rôle que jouait l'hydrogène dans la détermination de la porosité de l'oxyde ainsi que de la vitesse de corrosion comme il a été démontré par Berge et al {11, 12, 13}. En effet ces oxydes formés dans les solutions à haute température ont une faible perméabilité à l'hydrogène. Ce dernier affecte le processus de corrosion en contrôlant la solubilité locale de la magnétite à l'interface oxyde/solution, figure III.7. Selon l'équation globale de Sweeton et Baes (III.1), Berge et al ont montré que quand l'hydrogène ne peut pas diffuser facilement dans le métal, il sera forcé de passer par l'oxyde. Dans ce cas un film poreux est obtenu avec des vitesses de corrosion plus élevées. Sous ces conditions, le blocage des pores n'a pas eu lieu.

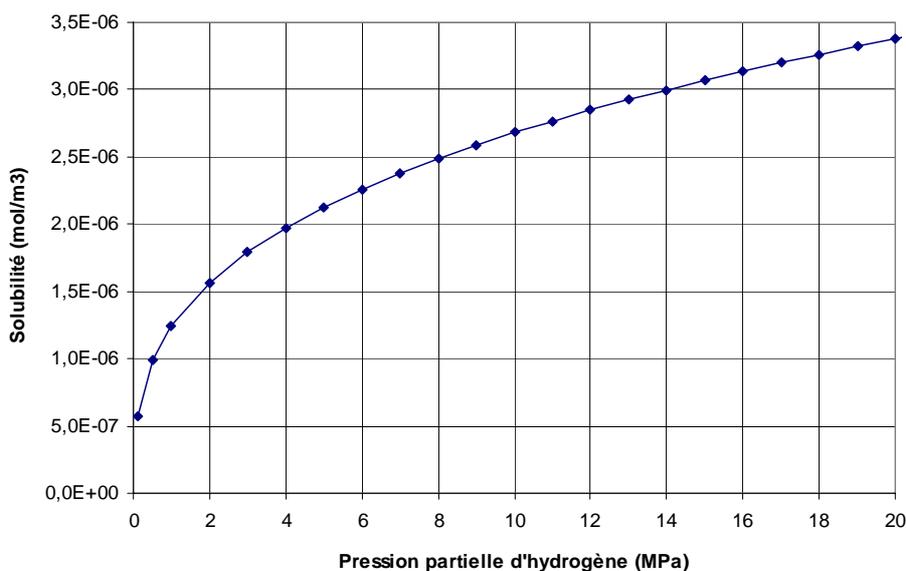


Figure III. 7 : Solubilité de la magnétite à pH = 7 ($T = 90^\circ\text{C}$)

4. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE CORROSION

4.1 Principe

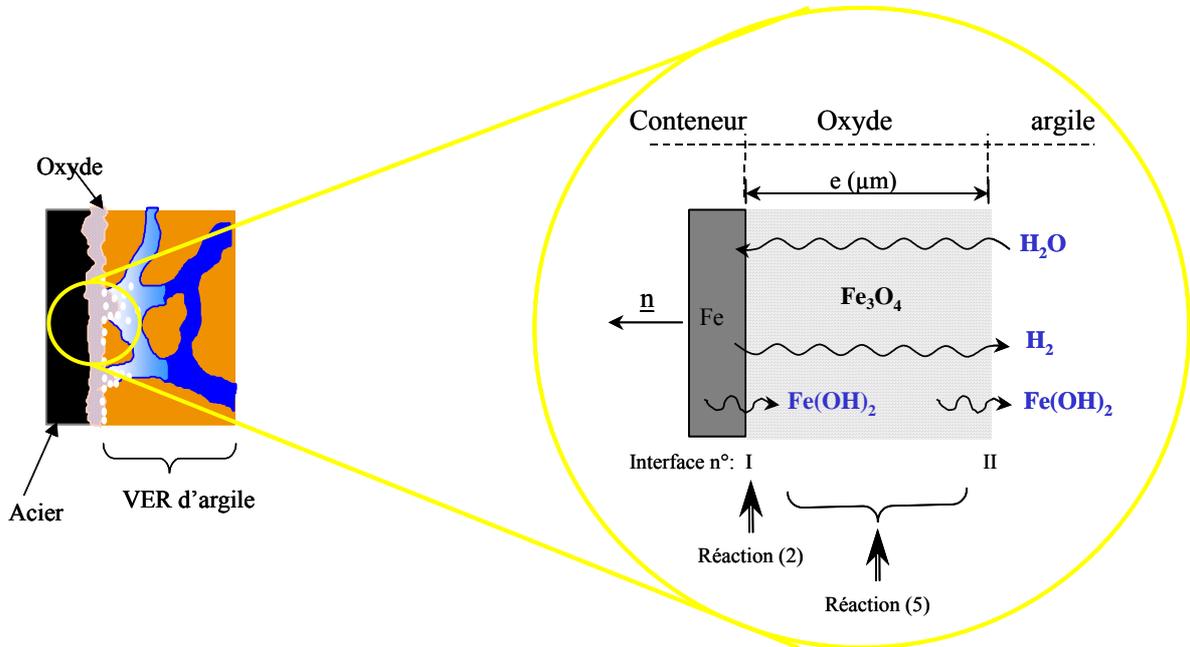


Figure III. 8 : Mécanisme de la corrosion et de la formation de l'oxyde

Sous la présence d'une couche d'oxyde poreuse, la loi cinétique (III.13) n'est plus rattachée aux variables d'état dans le milieu argileux mais aux valeurs de ces variables au niveau de l'interface métal/oxyde. La présence de ce film passif ralentit le transport vers la surface métallique modifiant ainsi les valeurs de ces variables. Prendre en compte ce ralentissement et essayer de mettre en équation son impact sur la cinétique de corrosion est l'objectif de cette démarche. Cette dernière est fondée sur une approche macroscopique des phénomènes de transport dans la porosité de l'oxyde tout en respectant la stœchiométrie et les processus chimiques mis en jeu.

Dans l'orientation d'une modélisation mécanistique, on commence tout d'abord par identifier les mécanismes réactionnels ainsi que leurs localisation au voisinage de l'interface métallique, figure III.8. Selon cette description, la réaction (III.2) est localisée à l'interface n°I, alors que la réaction (III.5) a eu lieu sur toute l'épaisseur de l'oxyde. Afin d'aboutir à une loi cinétique de la corrosion en présence d'une couche d'oxyde, notre démarche s'est organisée comme suit :

1. choix des lois cinétiques élémentaires
2. description macroscopique du transport de masse dans la couche d'oxyde

3. choix des hypothèses du modèle
4. couplage entre réaction et transport

4.2 Lois cinétiques

Notons par $V_c^{(1)}$ et $V_c^{(2)}$ les vitesses respectives des réactions (III.2) et (III.5). La combinaison du 1^{er} et 2^{ème} principe de la thermodynamique permet l'écriture de l'inégalité de Clausius-Duhem au niveau de l'interface métallique {24, 91} :

$$\Phi_{chem}^{(1)} = -V_c^{(1)}(\mu_{Fe(OH)_2} + \mu_{H_2} - \mu_{Fe} - 2\mu_{H_2O}) \geq 0 \quad (III.19)$$

où $V_c^{(1)}$ est une vitesse de réaction par unité de surface (mol/m²/s).

Dans un volume élémentaire de la couche d'oxyde poreuse, cette inégalité identifie une dissipation liée à la réaction chimique volumique (III.5) selon :

$$\Phi_{chem}^{(2)} = -V_c^{(2)}(\mu_{Fe_3O_4} + 2\mu_{H_2O} + \mu_{H_2} - 3\mu_{Fe(OH)_2}) \geq 0 \quad (III.20)$$

où $V_c^{(2)}$ est une vitesse de réaction par unité de volume (mol/m³/s),

μ_i représente le potentiel chimique du constituant i .

Selon le raisonnement décrit au paragraphe 2.3.3, la cinétique de la réaction (III.2) peut être caractérisée par la loi cinétique (III.13) réécrite sous la forme :

$$V_c^{(1)} = k_c^{(1)}(\mu_{Fe} + 2\mu_{H_2O} - \mu_{Fe(OH)_2} - \mu_{H_2}) \quad (III.21)$$

où $k_c^{(1)}$ est une constante cinétique qui tient en compte l'activation thermique de la réaction exprimée en (mol²m⁻²s⁻¹J⁻¹). Gras {44} proposait la valeur $E_a = 10.8$ kJ.mol⁻¹ pour l'énergie d'activation.

En ce qui concerne la réaction de précipitation-dissolution (III.5), elle est supposée être en équilibre permanent. On sous-entend par cet équilibre le fait que cette réaction est très rapide devant les autres processus comme le transport de masse dans la couche d'oxyde ou la réaction (III.2). Par conséquent, les potentiels chimiques correspondants doivent satisfaire la condition suivante :

$$\mu_{Fe_3O_4} + 2\mu_{H_2O} + \mu_{H_2} = 3\mu_{Fe(OH)_2} \quad (III.22)$$

où seul le potentiel chimique de la phase solide Fe₃O₄ est constant.

Ainsi, la loi cinétique (III.21) peut être réécrite sous la forme :

$$V_c^{(1)} = k_c^{(1)}\left(\frac{4}{3}\mu_{H_2O} - \frac{4}{3}\mu_{H_2} + \mu_{Fe} - \frac{1}{3}\mu_{Fe_3O_4}\right) \quad (III.23)$$

La définition de la réaction (III.2) montre que :

$$V_c^{(1)} = -\frac{dn_{Fe}}{dt} \quad (\text{III.24})$$

où n_{Fe} est le contenu molaire en fer. Cette vitesse de réaction est mieux connue sous le nom de *vitesse de corrosion* et elle sera notée par V_c dans ce qui suit. Elle est obtenue expérimentalement par mesures de la perte de masse de l'acier.

4.3 Transport dans la couche d'oxyde

Le transport à travers la porosité de l'oxyde est décrit par la figure III.8. L'épaisseur micrométrique du film passif est négligeable devant les longueurs caractéristiques du milieu argileux. Le transport de H_2O , H_2 et de $Fe(OH)_2$ est réduit à un problème unidimensionnel selon la direction x . Notons par w_{H_2O} , w_{H_2} et $w_{Fe(OH)_2}$ les flux molaires de ces espèces dans la direction x . Ces quantités dépendent en effet du contenu molaire n_i ainsi que de la vitesse de la particule V_i selon :

$$w_i = n_i V_i \quad (\text{III.25})$$

A l'interface métal / oxyde (interface n°I), ces flux molaires sont contrôlés par la réaction (III.2) selon :

$$\begin{cases} w_{H_2O}^{(I)} = -2V_c \\ w_{H_2}^{(I)} = V_c \\ w_{Fe(OH)_2}^{(I)} = V_c \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

Dans l'épaisseur du film d'oxyde (entre les deux interfaces n°I et II), la conservation de masse de H_2O , H_2 et de $Fe(OH)_2$ est décrite par :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{\partial w_{H_2O}}{\partial x} + 2V_c^{(2)} \\ \frac{\partial n_{H_2}}{\partial t} = -\frac{\partial w_{H_2}}{\partial x} + V_c^{(2)} \\ \frac{\partial n_{Fe(OH)_2}}{\partial t} = -\frac{\partial w_{Fe(OH)_2}}{\partial x} - 3V_c^{(2)} \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

Dans ce système d'équations, n_i représentent les contenus molaires par unité de volume du film poreux.

4.4 Hypothèses du modèle

Considérons maintenant les hypothèses suivantes :

1) L'épaisseur du film est très faible, le transport dans ce film est supposé en régime stationnaire. On déduit à partir des équations (III.27) et des conditions aux limites (III.26) que les flux molaires

$w_{H_2O} + \frac{2}{3}w_{Fe(OH)_2}$ et $w_{H_2} + \frac{1}{3}w_{Fe(OH)_2}$ sont constants dans l'épaisseur du film. Ils sont donnés par :

$$\begin{cases} w_{H_2O} + \frac{2}{3}w_{Fe(OH)_2} = -\frac{4}{3}V_c \\ w_{H_2} + \frac{1}{3}w_{Fe(OH)_2} = \frac{4}{3}V_c \end{cases} \quad (III.28)$$

2) La dissipation due au transport de masse de H_2O , H_2 et de $Fe(OH)_2$ à travers le film poreux est donnée par :

$$\Phi = -w_{H_2O} \frac{d\mu_{H_2O}}{dx} - w_{H_2} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} - w_{Fe(OH)_2} \frac{d\mu_{Fe(OH)_2}}{dx} \geq 0 \quad (III.29)$$

D'où les flux molaires peuvent être considérés comme linéairement reliés aux gradients des potentiels chimiques selon :

$$\begin{pmatrix} w_{H_2O} \\ w_{H_2} \\ w_{Fe(OH)_2} \end{pmatrix} = -\underline{\underline{K}} \cdot \begin{pmatrix} \frac{d\mu_{H_2O}}{dx} \\ \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \\ \frac{d\mu_{Fe(OH)_2}}{dx} \end{pmatrix} \quad (III.30)$$

où $\underline{\underline{K}}$ est une matrice 3×3 des propriétés diffusives de ce film. Les coefficients de cette matrice peuvent être considérés constants ou dépendants des variables d'état.

3) La précipitation de $Fe(OH)_2$ selon le mécanisme (III.5) est supposée être totale et instantanée dans l'épaisseur du film. En d'autres termes, le flux molaire de $Fe(OH)_2$ disparaît à l'interface n°II :

$$w_{Fe(OH)_2}^{(II)} = 0 \quad (III.31)$$

d'après (III.28), les conditions aux limites au niveau de l'interface argile/oxyde n°II s'écrivent alors :

$$\begin{cases} w_{H_2O}^{(II)} = -\frac{4}{3}V_c \\ w_{H_2}^{(II)} = \frac{4}{3}V_c \\ w_{Fe(OH)_2}^{(II)} = 0 \end{cases} \quad (III.32)$$

4) Les perturbations locales du pH sont ignorées et la gamme de température considérée est $90^\circ C$ en conditions isothermes.

4.5 Couplage entre cinétique et transport dans l'oxyde

L'affinité chimique de la réaction globale (III.1) est définie par :

$$A = \mu_{Fe} + \frac{4}{3}\mu_{H_2O} - \frac{1}{3}\mu_{Fe_3O_4} - \frac{4}{3}\mu_{H_2} \quad (III.33)$$

Vu la faible diffusivité du film poreux, la valeur de l'affinité A à l'interface n°I peut être différente de celle à l'interface n°II. Comme il sera détaillé ci-dessous, ce phénomène provoquera un ralentissement de la cinétique de corrosion.

L'introduction de la condition d'équilibre (III.22) dans (III.30) avec l'expression des flux dans le film (III.28) permet d'écrire :

$$V_c = k \frac{dA}{dx} \quad (III.34)$$

où k est un coefficient positif relié aux propriétés diffusives du film poreux ($\text{mol}^2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$). Les étapes de calculs sont détaillées dans l'annexe III.2.

Puisque l'épaisseur e du film est suffisamment faible, le gradient de l'affinité chimique est remplacé par $(A^{(II)} - A^{(I)})/e$ et la loi précédente s'écrit :

$$V_c = \frac{k}{e}(A^{(II)} - A^{(I)}) \quad (III.35)$$

La combinaison de la loi cinétique (III.23) avec (III.35) conduit à :

$$V_c = \frac{A^{(II)}}{\frac{1}{k_c} + \frac{e}{k}} \quad (III.36)$$

qui représente une nouvelle forme de la loi cinétique où la vitesse de corrosion dépendra non seulement des variables d'état dans l'argile mais aussi des paramètres de transport dans le film passif via son épaisseur e et son paramètre de transport k .

Le coefficient de transport du film d'oxyde k peut être considéré constant ou dépendant des variables d'état. Vu la faible épaisseur de ce film, ces variables d'état seront les pressions P_I et P_{H_2} en tout point du film, ou simplement au niveau de l'interface n°II puisqu'elles ne varient pas trop à travers ce film. Comme il sera présenté dans le chapitre suivant, un coefficient k constant est largement satisfaisant dans le cas d'un milieu argileux saturé. D'un autre côté, il s'est révélé que ce coefficient devrait dépendre de la pression partielle d'hydrogène afin de reproduire quelques expériences réalisées dans des conditions non saturées. L'expression suivante est donc adoptée :

$$\frac{1}{k} = \alpha(P_{H_2}) = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{P_{H_2}} \quad (\text{III.37})$$

avec α_0 et α_1 sont des constantes caractéristiques exprimées respectivement en $(\text{mol}^2\text{m.s.J})$ et en $(\text{mol}^2\text{m.s.J.Pa})$. Le sens physique de ces constantes ainsi que leurs unités standards peuvent être identifiés par une simple corrélation entre les lois classiques de transport dans le film d'oxyde et la forme généralisée (III.30). Une première tentative est donnée dans l'annexe III.2.

Concernant l'épaisseur e du film poreux, elle est déterminée comme suit : la perte de métal $\Delta n_{Fe} = -\int_0^t V_c dt$ réduit la quantité d'acier non corrodé d'une épaisseur $e_{Fe} = -\Delta n_{Fe} M_{Fe} / \rho_{Fe}$ où M_{Fe} et ρ_{Fe} sont respectivement la masse molaire et la densité du fer. Finalement le rapport de l'épaisseur du film de magnétite produit sur celui du fer corrodé est souvent proche de 2.3 {5}, d'où :

$$e = 2.3 \times \frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe}} \int_0^t V_c dt \quad (\text{III.38})$$

5. ANNEXE III.1 : RELATIONS LINEAIRES ENTRE LA VITESSE ET L’AFFINITE D’UNE REACTION CHIMIQUE

Cette démonstration est extraite de [91] :

On considère la réaction suivante :



Dans le cas des constituants ayant un comportement idéal, l’affinité chimique est donnée par :

$$A = \mu_M + \mu_O - \mu_{MO} = A_0 - RT \ln \left(\frac{x_{MO}}{x_M x_O} \right)$$

avec $A_0 = RT \ln K_e(T)$ où K_e : constante d’équilibre de la réaction, x est la fraction molaire et μ est le potentiel chimique.

On obtient donc :

$$\frac{x_{MO}}{x_M x_O} = K_e \exp \left(-\frac{A}{RT} \right)$$

La vitesse de la réaction est souvent donnée par :

$$v = \vec{v} - \bar{v} = \vec{k} x_M x_O - \bar{k} x_{MO} = \vec{k} x_M x_O \left(1 - \frac{\bar{k}}{\vec{k}} \frac{x_{MO}}{x_M x_O} \right)$$

(\vec{v}, \bar{v}) et (\vec{k}, \bar{k}) représentent les vitesses partielles et les constantes cinétiques dans les deux sens.

A l’équilibre, on a :

$$\frac{\bar{k}}{\vec{k}} = K_e(T) \Rightarrow v = \vec{v} \left[1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right]$$

- Pour des réactions proches de l’équilibre ($v \rightarrow 0$):

$$\left(\frac{A}{RT} \right) \ll 1 \text{ et } v \approx \frac{\vec{v}_e A}{RT}, \text{ avec } \vec{v}_e : \text{vitesse partielle à l'équilibre,}$$

on remarque que la vitesse de la réaction est proportionnelle à l’affinité chimique

- Dans le cas où $\left(\frac{A}{RT} \right) \rightarrow \infty$, $v \approx \vec{v}_e$ et la vitesse réactionnelle apparaît comme indépendante de l’affinité. Cela correspond toujours au stade initial de la réaction dans un système fermé.

6. ANNEXE III.2 : IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE TRANSPORT DANS LA COUCHE D'OXYDE

La dissipation liée au transport de masse dans le film poreux est donnée par :

$$\Phi = -w_{H_2O} \frac{d\mu_{H_2O}}{dx} - w_{H_2} \frac{d\mu_{H_2}}{dx} - w_{Fe(OH)_2} \frac{d\mu_{Fe(OH)_2}}{dx} \geq 0 \quad (A1)$$

pour satisfaire cette inégalité et par analogie avec les lois classiques de transport dans les milieux poreux qui seront présentés dans le chapitre VI, les lois suivants sont utilisés :

$$\begin{pmatrix} w_{H_2O} \\ w_{H_2} \\ w_{Fe(OH)_2} \end{pmatrix} = - \begin{bmatrix} K_l^{ox} (C_{H_2O})^2 & 0 & 0 \\ 0 & D_l^{ox} \frac{C_{H_2}}{RT} & 0 \\ 0 & 0 & D_l^{ox} \frac{C_{Fe(OH)_2}}{RT} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d\mu_{H_2O}}{dx} \\ \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \\ \frac{d\mu_{Fe(OH)_2}}{dx} \end{pmatrix} \quad (A2)$$

où le transport de l'eau liquide est gouverné par la convection et celui des espèces dissoutes par la diffusion liquide.

K_l^{ox} et D_l^{ox} sont respectivement la perméabilité et le coefficient de diffusion liquide à travers le film d'oxyde poreux.

La combinaison de (A2) avec la condition d'équilibre (III.22) permet d'écrire :

$$\begin{pmatrix} -\frac{4}{3}V_c \\ \frac{4}{3}V_c \end{pmatrix} = - \begin{bmatrix} K_l^{ox} (C_{H_2O})^2 + \frac{4}{9}D_l^{ox} \frac{C_{Fe(OH)_2}}{RT} & \frac{2}{9}D_l^{ox} \frac{C_{Fe(OH)_2}}{RT} \\ \frac{2}{9}D_l^{ox} \frac{C_{Fe(OH)_2}}{RT} & D_l^{ox} \frac{C_{H_2}}{RT} + \frac{1}{9}D_l^{ox} \frac{C_{Fe(OH)_2}}{RT} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d\mu_{H_2O}}{dx} \\ \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \end{pmatrix} \quad (A3)$$

Où on a utilisé l'expression des flux molaires dans la couche d'oxyde (III.28).

Puisque les potentiels chimiques des espèces solides ne varient pas, le gradient de l'affinité chimique entre les deux interfaces se simplifie en :

$$\frac{dA}{dx} = \frac{4}{3} \left(\frac{d\mu_{H_2O}}{dx} - \frac{d\mu_{H_2}}{dx} \right) \quad (A4)$$

L'inversion de (A3) combinée avec (A4) permet d'aboutir à la loi (III.34), où on arrive à identifier la fonction de transport k selon :

$$\frac{1}{k} = \frac{16}{9} \left(\frac{1}{k_l^{ox} C_{H_2O}^2} + \frac{RT}{D_l^{ox} C_{H_2}} \right) \quad (A5)$$

lorsque le transport de l'oxyde dissous est ignoré et en utilisant l'hypothèse du mélange liquide dilué.

Dès que les coefficients de fittage α_0 et α_1 sont connus, les paramètres de transport dans la couche d'oxyde sont déduits à partir de :

$$\begin{cases} K_l^{ox} = \frac{16}{9\alpha_0 C_{H_2O}^2} \\ D_l^{ox} = \frac{16RT}{9\alpha_1 K_H} \end{cases} \quad (A6)$$

Chapitre IV

ETUDE DU TRANSPORT DE MASSE DANS LES MILIEUX POREUX

1. INTRODUCTION	63
2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU MILIEU POREUX	63
2.1 Composition du milieu argileux	63
2.2 Propriétés thermodynamiques des constituants	65
2.2.1 Lois d'état des fluides	65
2.2.2 Lois de changement de phase	66
2.3 Thermodynamique macroscopique des milieux poreux	66
3. LOIS DE TRANSPORT DE MASSE	69
3.1 Lois microscopiques	69
3.2 Lois macroscopiques	71
4. PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LE MILIEU ARGILEUX	73
4.1 Propriétés de l'argile FoCa	73
4.2 Propriétés de l'argile MX80	74

1. INTRODUCTION

Le transport de la matière dans les milieux poreux a été souvent abordé dans différents champs d'application tels que la science de sol, le génie civil, l'agronomie, la filtration et la séparation dans les membranes, les réacteurs chimiques... L'écoulement des particules dans les milieux poreux se distingue généralement par un transport lent dû essentiellement à la structure poreuse du milieu. Dans plusieurs domaines d'activité, comme la durabilité des ouvrages en béton ou la dépollution des sols, le transfert de la matière est souvent couplé avec des réactions chimiques telles que la carbonatation, la lixiviation ou l'hydratation dans le béton sain. Le transport de masse est souvent considéré comme le mécanisme réactionnel qui contrôle la cinétique de ces réactions chimiques, on peut se référer aux travaux d'Adenot {1}, Gérard {41}, Ulm et Coussy {82}, Nassar et Horton {64}, Petre-Lazar {70}, Mainguy {61}...

Depuis plus d'un siècle, la description du transport dans les milieux poreux est menée par des approches phénoménologiques basées sur le concept des potentiels de transport, initiées par Darcy en 1856 puis par Buckingham en 1907. Pour décrire le mouvement des fluides dans un sol non saturé, on fait souvent appel à des lois empiriques de type Darcy – Fick, dérivés de l'observation expérimentale et ayant pour principe le suivant : le transport s'effectue sous l'effet des gradients des potentiels (capillaires, chimiques, osmotiques, ou thermiques). Depuis les années 80, des nouvelles approches sont proposées parallèlement au développement considérable de la thermodynamique des processus irréversibles. Elles ont l'avantage d'offrir un cadre théorique permettant l'explication et la validation des lois de transport d'origine expérimentales (Darcy – Fick). Parmi ces approches, on peut citer comme références les travaux de Bénét et Jouanna {10} ainsi que de Coussy {24}.

Après la description thermodynamique du milieu poreux ainsi que de ses constituants, la procédure commune consiste à identifier et à séparer les différentes sources d'entropie interne (dissipations) à partir de l'écriture des bilans énergétiques pour chaque constituant. L'identification des lois de transport macroscopiques s'obtient grâce à cette procédure tout en respectant l'écriture de ces lois à l'échelle microscopique. Il ne reste donc qu'à déterminer les paramètres de transport pour chaque constituant du milieu, souvent par des caractérisations expérimentales.

C'est selon cette chronologie commune que le présent chapitre est organisé.

2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU MILIEU POREUX

2.1 Composition du milieu argileux

La modélisation des phénomènes de transfert de la matière dans les milieux poreux fait intervenir plusieurs échelles d'espace concernant la composition du milieu mais aussi les phénomènes étudiés.

Une distinction claire entre ces échelles s'avère alors indispensable dès le premier stade de la modélisation. Tout au long de ce travail, on s'est référé à deux échelles de description, figure IV.1 :

- Echelle macroscopique : ou l'échelle de la modélisation. C'est à ce niveau que les différentes lois de comportement du milieu hétérogène sont formulés et c'est à cette échelle que sont menées les caractérisations expérimentales qui déterminent son évolution macroscopique telles que les propriétés mécaniques, perméabilités, courbe de sorption... Selon cette description, le milieu argileux est considéré comme un milieu continu polyphasique obtenu par la superposition de trois phases homogènes : le squelette (s) qui regroupe la matrice solide ainsi que l'espace poreux connecté, la phase liquide (l) constituée par l'eau liquide (w) et l'hydrogène dissous (d) et la phase gazeuse (g) constituée par un mélange d'hydrogène gazeux (h) et d'air sec (a). Aucun autre soluté que l'hydrogène n'est pris en considération dans cette modélisation. D'après les estimations du bilan molaire, la contribution de la vapeur d'eau au mélange gazeux a été négligée. A ce niveau de description, le transport de ces phases est considéré indépendant où toute interaction cinématique entre les phases est ignorée.
- Echelle microscopique : où on décrit les phénomènes qui se produisent à l'échelle du pore. Rappelons que dans le cas des argiles gonflantes la distribution de la porosité est non uniforme constituée par des micropores de diamètre nanométrique et par des macropores de diamètre micrométrique. L'échelle microscopique permet de décrire le comportement de chaque phase à partir des propriétés de ses constituants telles que les lois d'état, la mobilité ou la compressibilité. Dans le cas d'un milieu homogène, de telles propriétés sont généralement connues par les mesures traditionnelles. Au passage vers le milieu poreux hétérogène, on suppose la conservation des comportements de ces constituants à l'échelle macroscopique {24, 56}. Sous cette forte hypothèse, les mélanges formés sont considérés idéaux où chaque élément agit indépendamment des autres.

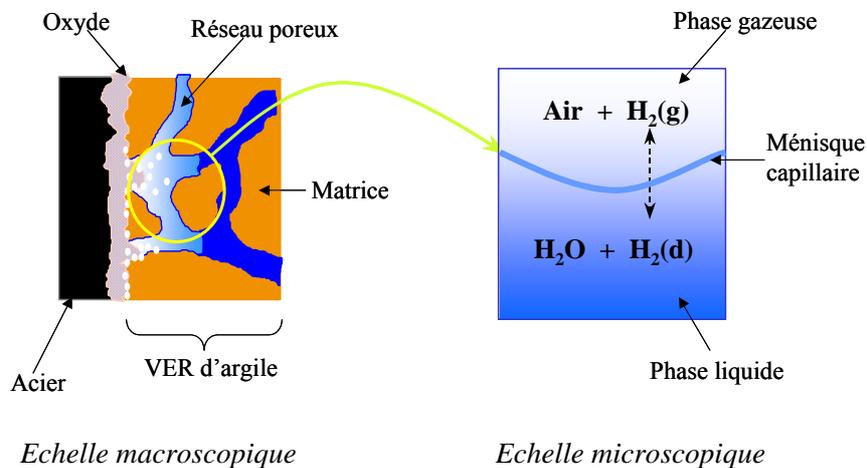


Figure IV. 1 : Modélisation du champ proche sous différentes échelles

2.2 Propriétés thermodynamiques des constituants

Afin d'aboutir à l'écriture des lois phénoménologiques qui gouvernent le transport au sein de ce milieu, on identifie les propriétés thermodynamiques (potentiels chimiques, pressions partielles) de chaque constituant fluide en tenant compte des éventuels changements de phase.

2.2.1 Lois d'état des fluides

Dans le cadre de cette description, il a été admis que la solution liquide se comporte comme un mélange idéal en négligeant les interactions entre les constituants de la même phase. Sous cette hypothèse, la loi d'équilibre de Raoult est applicable {6} pour l'eau, permettant de relier la pression partielle de vapeur d'un constituant i à sa fraction molaire dans la solution :

$$P_i = P_i^* x_i \quad (\text{IV.1})$$

où P_i^* désigne sa pression de vapeur saturante et x_i sa fraction molaire.

Combinée avec la loi d'état du corps pur {6, 31}, cette loi permet d'exprimer le potentiel chimique de l'eau liquide dans l'argile comme suit :

$$d\mu_{H_2O}^{(l)} = V_w (dP_l - RTdC_d) = \frac{M_w}{\rho_w} dP_w \quad (\text{IV.2})$$

où $V_w = \frac{M_w}{\rho_w}$ représente le volume molaire partiel de l'eau dans la solution et C_d la concentration molaire (réelle) de l'hydrogène dissous dans le mélange liquide. La pression partielle de l'eau liquide est définie par :

$$P_w = P_l - \Pi_d \quad (\text{IV.3})$$

où $\Pi_d = RTC_d$ représente la pression osmotique dans le mélange liquide.

En utilisant la relation d'équilibre thermodynamique de Gibbs-Duhem dans le mélange liquide, on arrive à exprimer le potentiel chimique de l'hydrogène dissous (soluté) comme suit :

$$d\mu_{H_2}^{(l)} = V_d dP_l + RT \frac{dx_d}{x_d} \quad (\text{IV.4})$$

où V_d désigne le volume molaire partiel de l'hydrogène dissous qui dépend généralement de la composition du milieu.

En outre, si cette solution est supposée infiniment diluée (hypothèse confirmée par le retour d'expériences de la corrosion en conditions du stockage), alors le potentiel du soluté peut être donné en fonction de sa concentration molaire :

$$d\mu_{H_2}^{(l)} = RT \frac{dC_d}{C_d} \quad (IV.5)$$

De même, le mélange gazeux est supposé idéal et les différents constituants sont considérés comme des gaz parfaits. Sous ces hypothèses, la pression totale du gaz est donnée par la somme des différentes pressions partielles :

$$P_g = P_h + P_a \quad (IV.6)$$

et les potentiels chimiques des constituants gazeux sont donnée par :

$$d\mu_{H_2}^{(g)} = RT \frac{dP_h}{P_h} \quad (IV.7)$$

$$d\mu_a = RT \frac{dP_a}{P_a} \quad (IV.8)$$

2.2.2 Lois de changement de phase

L'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et sa vapeur est décrit par la loi de Kelvin :

$$P_c = P_g - P_l = -\frac{\rho_w RT}{M_w} \ln HR \quad (IV.9)$$

où P_c représente la pression capillaire et HR l'humidité relative, ρ_w et M_w sont respectivement la masse volumique et la masse molaire de l'eau liquide. La loi de Kelvin doit être complétée par l'équation d'état $P_c = P_c(S_l)$ reliant la pression capillaire au degré de saturation dans les pores de l'argile. Couramment désignée par la courbe capillaire, elle décrit l'équilibre de l'interface liquide – vapeur. Elle est identifiée expérimentalement par les isothermes de sorption {7} comme étant une propriété du milieu poreux.

Sous l'hypothèse d'une solution idéalement diluée, l'équilibre liquide – vapeur du soluté est régi par la loi empirique d'Henry. Il permet de relier la pression de vapeur du soluté à sa composition en solution {31} :

$$P_h = \frac{C_d}{k_H} \quad (IV.10)$$

où k_H exprime la constante de Henry valant $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa mol m}^{-3}$ pour l'hydrogène {15}.

2.3 Thermodynamique macroscopique des milieux poreux

Notons par $d\Omega_0$ le volume initial occupé par l'élément du milieu poreux. La porosité ϕ représente le volume de l'espace poreux connecté par unité de volume initial du squelette :

$\phi d\Omega_0 =$ volume de l'espace poreux contenu dans $d\Omega_t$

rappelons qu'à chaque instant, cet espace poreux est rempli par une phase liquide de volume $d\Omega_l$ et une phase gazeuse de volume $d\Omega_g$:

$$\phi d\Omega_0 = d\Omega_l + d\Omega_g$$

à ce stade, on introduit le contenu molaire en fluide par :

$$n_f d\Omega_0 = \text{nombre de mole de fluide contenu dans } d\Omega_t$$

il est relié aux concentrations molaires de chaque espèce via la porosité de la phase fluide selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_w = \phi_l C_w \\ n_d = \phi_l C_d \\ n_h = \phi_g \frac{P_h}{RT} \\ n_a = \phi_g \frac{P_a}{RT} \end{array} \right. \quad (\text{IV.11})$$

avec $\phi_l = \phi S_l$ et $\phi_g = \phi(1 - S_l)$.

Pour un constituant fluide f animé d'une vitesse \underline{u}_f par rapport au squelette, le flux molaire est défini par :

$$\underline{w}_f = n_f \underline{u}_f \quad (\text{IV.12})$$

où $\underline{w}_f \cdot \underline{n} da$ représente le nombre des moles, par unité de temps, de fluide traversant la surface matérielle élémentaire du squelette da orientée suivant la normale \underline{n} .

La conservation de la quantité molaire pour chaque fluide s'écrit alors :

$$\frac{\partial n_f}{\partial t} = \text{div} \underline{w}_f \quad (\text{IV.13})$$

A ce stade, on introduit les grandeurs spécifiques (molaires) qui caractérisent l'état thermodynamique de chaque fluide comme l'énergie interne spécifique e_f et l'entropie spécifique s_f de telle sorte que l'énergie interne volumique totale dans le milieu poreux est donnée par :

$$E = E_{sq} + n_f e_f \quad (\text{IV.14})$$

et l'entropie volumique totale par :

$$S = S_{sq} + n_f s_f \quad (\text{IV.15})$$

l'enthalpie spécifique du fluide est définie par :

$$h_f = e_f + \frac{P_f}{\rho_f} \quad (\text{IV.16})$$

en l'absence de forces volumiques et de sources externes de chaleur, la conservation de l'énergie interne dans le milieu poreux est décrite par le premier principe de la thermodynamique sous sa forme locale selon :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}{\partial t} - \text{div}(\underline{q} + h_f \underline{w}_f) \quad (\text{IV.17})$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation du squelette et \underline{q} est le flux de chaleur traversant le milieu poreux.

Le second principe de la thermodynamique s'explique sous la forme locale comme suit :

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq -\text{div}\left(\frac{\underline{q}}{T} + s_f \underline{w}_f\right) \quad (\text{IV.18})$$

il stipule l'existence d'une source interne de production d'entropie, non négative, notée $\frac{\Phi}{T}$ où Φ désigne la dissipation totale homogène à un taux d'énergie. La combinaison des équations de conservation de la quantité molaire avec le 1^{er} et le 2^{ème} principe nous ramène à l'inégalité fondamentale de Clausius – Duhem :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{\underline{q}}{T} + s_f \underline{w}_f\right) + \frac{\Phi}{T} \quad \Phi = \Phi_{\text{int}} + \Phi_{\text{th}} + \Phi_{\text{vis}} \geq 0 \quad (\text{IV.19})$$

où la dissipation totale est écrite comme la somme de trois termes :

- La dissipation intrinsèque Φ_{int} :

$$\Phi_{\text{int}} = \sigma : \frac{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}{\partial t} + \mu_f \frac{\partial n_f}{\partial t} + T \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\partial E}{\partial t} \quad (\text{IV.20})$$

où on introduit le potentiel chimique molaire μ_f souvent désigné par l'enthalpie libre spécifique du fluide donné par :

$$\mu_f = g_f = e_f + \frac{P_f}{\rho_f} - Ts_f \quad (\text{IV.21})$$

- La dissipation thermique Φ_{th} :

$$\Phi_{th} = -\frac{q}{T} \cdot \underline{grad}T \quad (IV.22)$$

- La dissipation visqueuse du au transport des fluides Φ_{vis} :

$$\Phi_{vis} = -\underline{w}_f \cdot (\underline{grad}\mu_f - s_f \underline{grad}T) \quad (IV.23)$$

Afin de formuler les lois de comportement du milieu poreux polyphasique, on se sert de l'inégalité fondamentale comme point de départ en émettant l'hypothèse de découplage des dissipations qui consiste à supposer que les trois termes sont séparément non négatifs :

$$\Phi_{int} \geq 0 \quad \Phi_{th} \geq 0 \quad \Phi_{vis} \geq 0 \quad (IV.24)_{a,b,c}$$

la positivité de la dissipation intrinsèque permettra l'identification des lois de comportement poromécanique (équations constitutives), celle de la dissipation thermique nous ramènera à l'écriture de la loi de conduction de la chaleur (loi de Fourier). C'est à partir de la condition de non négativité de la dissipation visqueuse que découleront les lois de transport au sein du milieu poreux.

3. LOIS DE TRANSPORT DE MASSE

3.1 Lois microscopiques

En général, la diffusion moléculaire dans un mélange quelconque est un phénomène physico-chimique due à l'agitation moléculaire et qui tend à uniformiser les concentrations dans ce mélange.

A l'échelle microscopique des pores dans le milieu argileux, la phase gazeuse est constituée par de l'hydrogène et de l'air sec, considérés comme des gaz parfaits. Pour décrire le mouvement du mélange gazeux, on choisit la vitesse molaire moyenne comme vitesse de référence, soit :

$$\underline{u}_g = x_h \underline{u}_h + x_a \underline{u}_a \quad (IV.25)$$

Dans ces conditions, les flux de diffusion des constituants par rapport à cette vitesse de référence sont donnés par {61} :

$$\begin{cases} \underline{J}_h = C_h (\underline{u}_h - \underline{u}_g) \\ \underline{J}_a = C_a (\underline{u}_a - \underline{u}_g) \end{cases} \quad (IV.26)$$

où C_i sont les concentrations molaires dans le mélange gazeux reliées aux pressions partielles par la loi des gaz parfait selon :

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (IV.27)$$

En général, pour un mélange binaire et une vitesse de référence molaire moyenne, la loi de diffusion de Fick est donnée par :

$$\underline{J}_i = D_i^0 C_g \underline{\text{grad}} x_i \quad (\text{IV.28})$$

avec C_g est la concentration molaire totale du mélange reliée à la pression du gaz par la loi (IV.27.)

$D_i^0 = D_g^0$ est le coefficient de diffusion dans le mélange gazeux ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

On retrouve cette forme de la loi de Fick dans nombreux ouvrages cités dans {61}.

Appliquée à notre mélange, cette loi s'écrit :

$$\underline{J}_h = -D_g^0 C_g \underline{\text{grad}} x_h \quad (\text{IV.29})$$

$$\underline{J}_a = -D_g^0 C_g \underline{\text{grad}} x_a \quad (\text{IV.30})$$

et on déduit

$$(\underline{u}_a - \underline{u}_h) = -\frac{D_g^0}{x_a x_h} \underline{\text{grad}} x_a \quad (\text{IV.31})$$

La diffusion dans les solutions est nettement moins rapide que dans les gaz. A température ambiante, les coefficients de diffusion dans l'eau des ions ou des molécules de taille courante sont de l'ordre de $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Dans les conditions du stockage qui nous intéresse, la solution qui circule dans le milieu argileux est constituée par le solvant (eau liquide) et le soluté (hydrogène dissous). Elle est supposée idéale et infiniment diluée.

Par analogie avec le mélange gazeux, on définit une vitesse de référence molaire de la solution selon :

$$\underline{u}_l = x_w \underline{u}_w + x_d \underline{u}_d \quad (\text{IV.32})$$

La loi de Fick appliquée au mélange liquide donne :

$$\begin{cases} \underline{J}_w = C_w (\underline{u}_w - \underline{u}_l) = -D_l^0 \underline{\text{grad}} C_w \\ \underline{J}_d = C_d (\underline{u}_d - \underline{u}_l) = -D_l^0 \underline{\text{grad}} C_d \end{cases} \quad (\text{IV.33})$$

où D_l est le coefficient de diffusion dans le mélange liquide ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

sous l'hypothèse d'une solution diluée on obtient

$$C_l = C_w + C_d \approx C_w \quad (\text{IV.34})$$

La vitesse molaire moyenne s'identifie alors à celle du solvant et la diffusion de l'eau liquide est alors négligée.

La loi de Fick permet de déduire

$$(\underline{u}_d - \underline{u}_w) = -\frac{D_l^0}{C_d} \underline{grad} C_d \quad (\text{IV.35})$$

3.2 Lois macroscopiques

En conditions isothermes, la dissipation liée au transport de masse s'écrit d'après (IV.23.) :

$$\Phi_{vis} = -\underline{w}_f \cdot \underline{grad} \mu_f \quad (\text{IV.36})$$

où on identifie le gradient de potentiel chimique comme étant la force thermodynamique responsable du mouvement des fluides.

A partir des lois d'état de chaque fluide donnant les expressions des potentiels chimiques (IV.4-8.), cette dissipation paraît finalement comme la somme de deux termes :

$$\Phi_{vis} = \Phi_{vis}^D + \Phi_{vis}^F \geq 0 \quad (\text{IV.37})$$

où,

$$\Phi_{vis}^D = -\phi_l \underline{u}_w \cdot \underline{grad} P_l - \phi_g \underline{u}_g \cdot \underline{grad} P_g \quad (\text{IV.38})$$

$$\Phi_{vis}^F = -\phi_l RT (\underline{u}_d - \underline{u}_w) \cdot \underline{grad} C_d - \phi_g P_g (\underline{u}_a - \underline{u}_h) \cdot \underline{grad} x_a \quad (\text{IV.39})$$

avec,

Φ_{vis}^D : dissipation liée au mouvement convectif des mélanges

Φ_{vis}^F : dissipation liée à la diffusion dans les mélanges

Le transport s'effectue donc sous deux formes différentes où les forces motrices sont de nature différentes. La convection s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression du mélange alors que la diffusion est issue de l'agitation de la composition du mélange. Ainsi, ces deux modes de transport sont souvent découplés et la condition (IV.37.) devient :

$$\Phi_{vis}^D \geq 0 \quad \text{et} \quad \Phi_{vis}^F \geq 0 \quad (\text{IV.40})_{a,b}$$

Pour satisfaire (IV.40.)_a dans les conditions d'un milieu isotrope, on adopte une loi linéaire qui prend la forme de la loi de Darcy :

$$\phi_l \underline{u}_w = -k_l \underline{grad} P_l \quad (\text{IV.41})$$

$$\phi_g \underline{u}_g = -k_g \underline{\text{grad}} P_g \quad (\text{IV.42})$$

où on a négligé l'interaction entre les mouvements convectifs des mélanges liquides et gazeux, jugée très faible vu le rapport entre les viscosités dynamiques de chaque phase {61}.

La loi de Darcy introduit la définition de la perméabilité k_i qui caractérise à la fois la structure du réseau poreux ainsi que les propriétés de transport du fluide circulant. Pour séparer ces fonctionnalités, la perméabilité est écrite sous la forme :

$$k_i = \frac{k_{\text{int}}}{\mu_i} k_{ri}(S_l) \quad \text{exprimée en } \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

avec,

k_{int} : perméabilité intrinsèque propriété du milieu poreux (m^2)

μ_i : viscosité dynamique de la phase fluide i (Pa.s)

$k_{ri}(S_l)$ est la perméabilité relative au fluide i qui dépend de la proportion de ce mélange dans le réseau poreux.

Concernant le mouvement diffusif dans les mélanges, l'identification de la forme appropriée est conditionnée par la condition (IV.40.)_b mais aussi par le respect de la forme de cette loi à l'échelle microscopique. Pour cela, et à partir des expressions (IV.31.) et (IV.35.) on adopte la loi linéaire de Fick selon :

$$\phi_l (\underline{u}_d - \underline{u}_w) = -\frac{D_l}{C_d} \underline{\text{grad}} C_d \quad (\text{IV.43})$$

$$\phi_g (\underline{u}_a - \underline{u}_h) = -\frac{D_g}{x_a x_h} \underline{\text{grad}} x_a \quad (\text{IV.44})$$

avec,

D_l : coefficient de diffusion macroscopique dans la solution du milieu argileux

D_g : coefficient de diffusion macroscopique dans le mélange gazeux.

Ces coefficients prennent en compte, l'effet de la réduction d'espace ainsi que de celui de la tortuosité dans le milieu poreux. Cette dépendance est souvent identifiée par des techniques de changement d'échelle {60}.

La combinaison des lois de transport (IV.41 - 44.), permet d'exprimer les flux molaires de chaque constituant fluide en fonction des variables d'état qui caractérisent l'évolution hydrique du milieu argileux ,

$$\underline{w}_w = -\frac{\rho_w}{M_w} k_l \underline{\text{grad}} P_l \quad (\text{IV.45})$$

$$\underline{w}_d = -C_d k_l \underline{\text{grad}} P_l - D_l \underline{\text{grad}} C_d \quad (\text{IV.46})$$

$$\underline{w}_h = -\frac{P_h}{RT} k_g \underline{\text{grad}} P_g - \frac{P_g D_g}{RT} \underline{\text{grad}} x_h \quad (\text{IV.47})$$

$$\underline{w}_a = -\frac{P_a}{RT} k_g \underline{\text{grad}} P_g - \frac{P_g D_g}{RT} \underline{\text{grad}} x_a \quad (\text{IV.48})$$

4. PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LE MILIEU ARGILEUX

On essayera dans ce qui suit de présenter les paramètres de transport nécessaires pour la simulation du transport de masse dans les argiles. Tout au long de ce travail, deux types d'argile gonflantes ont été utilisées : l'argile FoCa pour la simulation des expériences de corrosion en milieu saturé (Chapitre V), et la bentonite MX80 pour les expériences de corrosion en conditions non saturées (Chapitre VI). Les références bibliographiques sont ainsi indiquées pour chaque paramètre identifié.

4.1 Propriétés de l'argile FoCa

- Compactage et porosité {40}

$$\text{Densité : } \rho_d = 1.60 \text{ g / cm}^3$$

$$\text{Porosité : } \phi = 40\%$$

- Courbe capillaire {40} , voir figure IV.2

$$S_l = \left(1 + \left(\frac{P_c}{1.810^7} \right)^{1.613} \right)^{-0.38}$$

- Perméabilités {40, 66}, voir figure IV.3

$$k_{\text{int}} = 6.10^{-21} \text{ m}^2$$

$$k_{rl} = \left(1 + \left(\frac{P_c}{3.10^6} \right)^2 \right)^{-0.5}$$

$$k_{rg} = (1 - S_l)^2 (1 - S_l^{5/3})$$

- Coefficient de diffusion

$$D_g = D_g^0 \phi^{\frac{1}{3}} (1 - S_l)^{\frac{7}{3}} \frac{P_{am}}{P_g} \quad \{61\}$$

avec $D_g^0 = 10^{-7} m^2 s^{-1}$

$$D_l = 10^{-11} m^2 s^{-1} \quad \{15\}$$

4.2 Propriétés de l'argile MX80

Les données sont issues des caractérisation réalisées par l'ANDRA {20}.

- Compactage et porosité

Densité : $\rho_d = 1.70 g / cm^3$

Porosité : $\phi = 36.3\%$

- Courbe capillaire, voir figure IV.2

$$S_l = 0.99 \left(0.99 \left(1 + \left(\frac{P_c}{1.7710^7} \right)^{1.61} \right)^{-0.3788} + 0.01 \right)$$

- Perméabilités, voir figure IV.3

$$k_{int} = 2.510^{-21} m^2 \quad \{4\}$$

$$k_{rl} = \left(\frac{S_l - 0.01}{0.99} \right)^{0.5} \left(1 - \left(1 - \left(\frac{S_l - 0.01}{0.99} \right)^{2.639} \right)^{-0.3788} \right)^2$$

$$k_{rg} = \left(\frac{1 - S_l}{0.99} \right)^{0.5} \left(1 - \left(1 - \left(\frac{1 - S_l}{0.99} \right)^{2.639} \right)^{-0.3788} \right)^2$$

- Coefficients de diffusion

$$D_g = D_g^0 \phi^{\frac{1}{3}} (1 - S_l)^{\frac{7}{3}} \frac{P_{am}}{P_g} \quad \{61\}$$

avec $D_g^0 = 10^{-7} m^2 s^{-1}$

$$D_l = 8.2210^{-11} m^2 s^{-1}$$

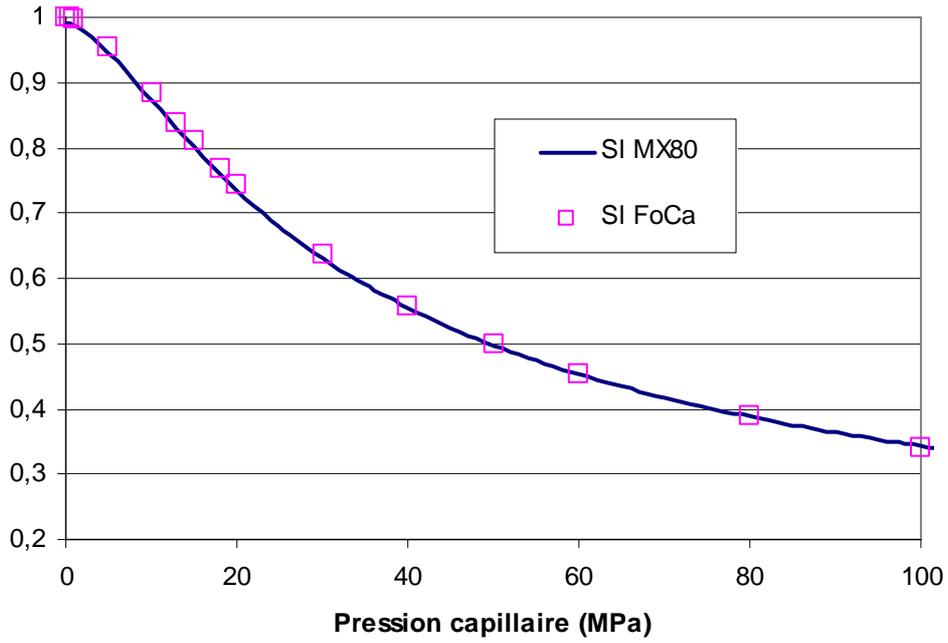


Figure IV. 2 : Isothermes de sorption pour les argiles étudiées

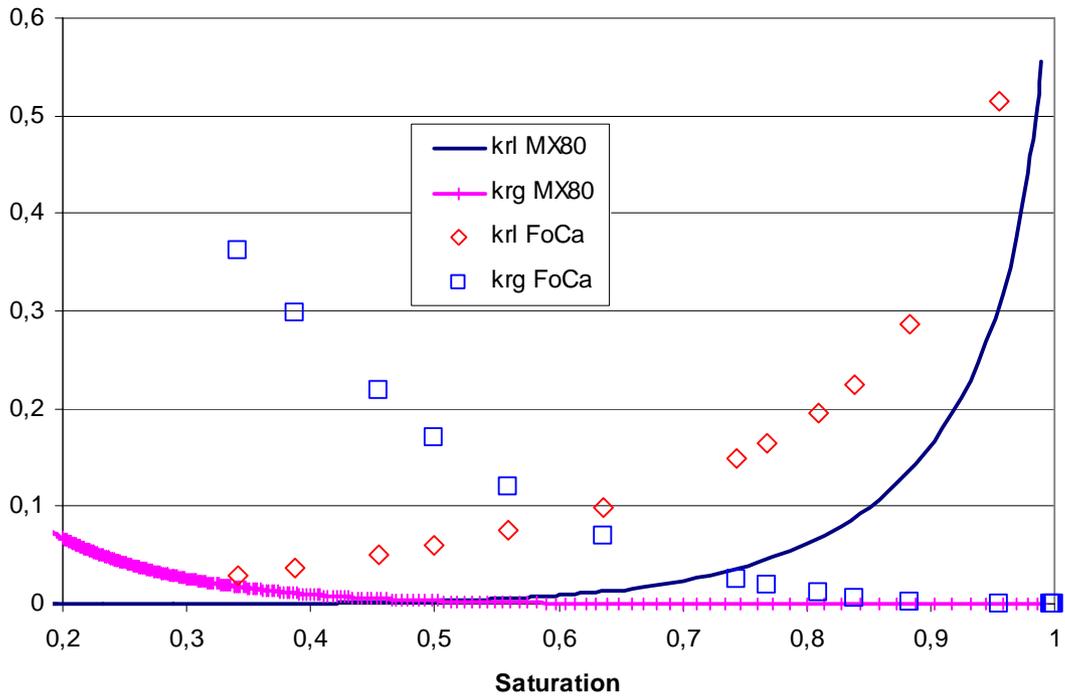


Figure IV. 3 : Perméabilités relatives à l'eau liquide et au gaz

Chapitre V

SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE DE CORROSION DANS UN ENVIRONNEMENT SATURE

1. PRINCIPE	79
2. INFLUENCE DU MILIEU ARGILEUX SUR LA CINETIQUE DE CORROSION	80
2.1 Equations du modèle simplifié	80
2.2 Modélisation de la corrosion en milieu saturé	81
2.3 conclusions et limites	84
3. INTRODUCTION DE L'EFFET DE LA COUCHE D'OXYDE	84
3.1 Intégration numérique	84
3.2 Validation du modèle en conditions saturées	87
3.3 Interaction entre le transport et la cinétique de corrosion	89
3.4 Modes de transport dans l'oxyde et la cinétique de corrosion	93
3.5 Lois paraboliques	95

1. PRINCIPE

Le couplage entre la corrosion et l'évolution hydrique dans l'argile est exprimé par l'introduction au niveau de l'interface d'une condition aux limites imposant les flux molaires, consommés de l'eau liquide et produits de l'hydrogène dissous, suivant l'avancement et la stoechiométrie de la réaction. Une description des différentes étapes de la modélisation est détaillée par l'organigramme suivant :

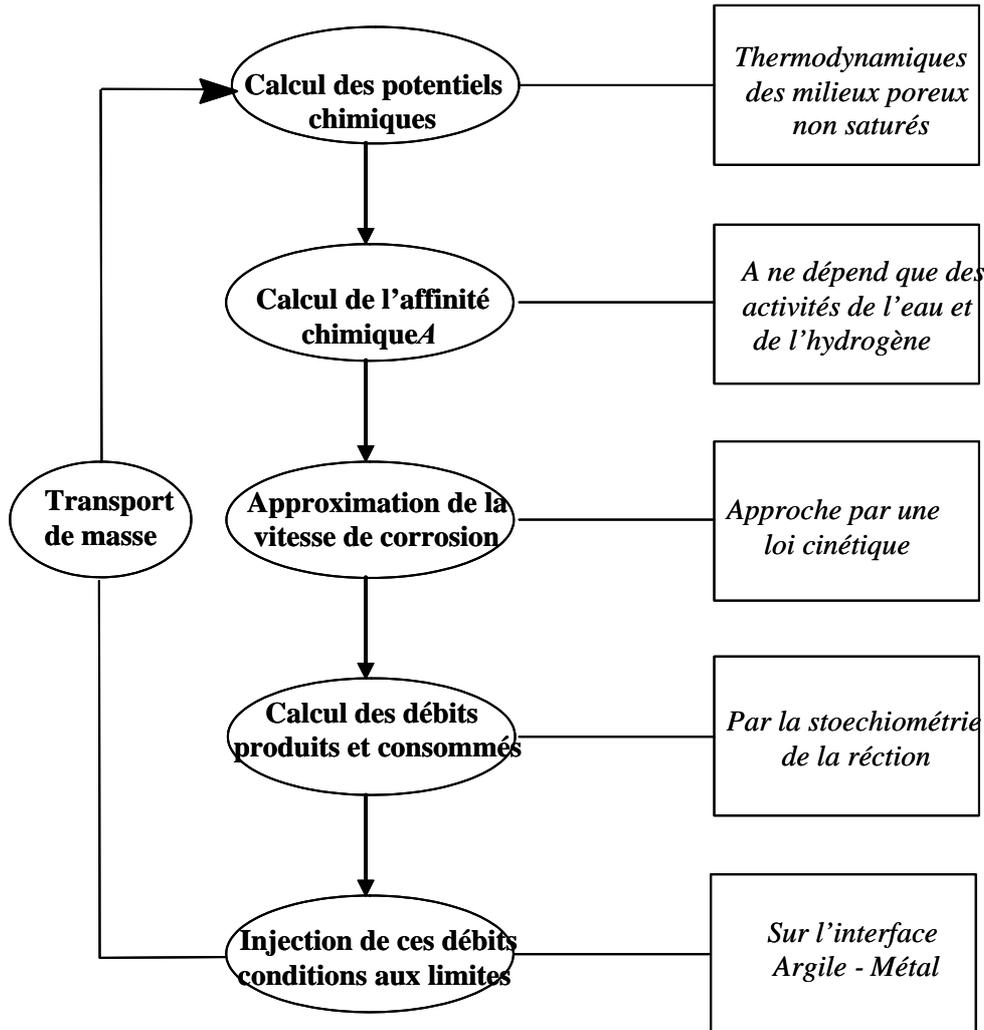


Figure V. 1: Principe du couplage entre corrosion et transport dans l'argile

Une première application de cette démarche est présentée dans le paragraphe suivant, où on essaiera de dégager l'influence du milieu argileux saturé sur la cinétique de corrosion. La modélisation est ensuite complétée par l'introduction de l'effet de la couche d'oxyde suivant les résultats du chapitre IV.

2. INFLUENCE DU MILIEU ARGILEUX SUR LA CINÉTIQUE DE CORROSION

2.1 Equations du modèle simplifié

Dans cette première approche, l'effet de la couche d'oxyde sur la cinétique de corrosion est ignoré. La modélisation est basée sur le transport de masse dans l'argile sous forme liquide uniquement (eau + H₂ dissous). En conditions saturées permanentes telles que celle du stockage profond, la migration des constituants s'effectue en grande partie dans la phase liquide. Le transport de la matière à travers le milieu poreux est régi par les équations de conservation de masse combinées avec les loi de transport de l'eau liquide (IV.45) et de l'hydrogène dissous (IV.46) selon :

$$\frac{\partial S_l}{\partial t} = \frac{K_{\text{int}}}{\mu_l \phi} \frac{\partial}{\partial x} \left(P_c'(S_l) k_{rl}(S_l) \frac{\partial S_l}{\partial x} \right) \quad (\text{V.1})$$

$$\frac{\partial (C_d S_l)}{\partial t} = \frac{K_{\text{int}}}{\mu_l \phi} \frac{\partial}{\partial x} \left(C_d P_c'(S_l) k_{rl}(S_l) \frac{\partial S_l}{\partial x} \right) + \frac{D_l}{\phi} \frac{\partial^2 C_d}{\partial x^2} \quad (\text{V.2})$$

Ces équations sont ensuite complétées par la loi cinétique (III.23) :

$$V_c = k_c \left(\mu_{Fe} + \frac{4}{3} \mu_{H_2O} - \frac{1}{3} \mu_{Fe_3O_4} - \frac{4}{3} \mu_{H_2} \right) \quad (\text{V.3})$$

qui permet l'évaluation explicite à chaque instant de calcul de la vitesse de corrosion en fonction des inconnues du problème : la concentration de l'hydrogène dissous C_d et le degré de saturation S_l .

Le couplage est ensuite assuré par l'introduction au niveau de l'interface métallique de deux conditions aux limites (III.32) :

$$\begin{cases} w_{H_2O}^{(II)} = -\frac{4}{3} V_c \\ w_{H_2}^{(II)} = \frac{4}{3} V_c \end{cases} \quad (\text{V.4})$$

Les équations du modèle (V.1) et (V.2) ont été discrétisées par un schéma explicite de différences finies. Afin de s'assurer de la pertinence de ce modèle simplifié ainsi que de sa stabilité numérique, une étude comparative a été menée portant sur la modélisation du séchage d'une paroi en béton de 120 cm d'épaisseur. Les résultats de ce calcul seront confrontés aux ceux issus d'une modélisation antérieure effectuée par le module THHM du code Aster dans le cadre d'une étude d'étanchéité dans les enceintes de confinement. Les caractéristiques hydriques du matériau sont détaillées dans {32}. Initialement le mur est à 76% d'humidité, il est supposé mis instantanément en contact avec l'air extérieur dont l'humidité relative est estimée à 60%. Les conditions aux limites sont appliquées de façon symétrique sur les deux faces de la paroi.

A partir des profils de saturation, figure V.2, on constate une grande homogénéité entre les deux résultats. L'écart entre les deux calculs n'a pas dépassé 1%. La pertinence de ce modèle simplifié ainsi que du schémas numérique adopté a été validée.

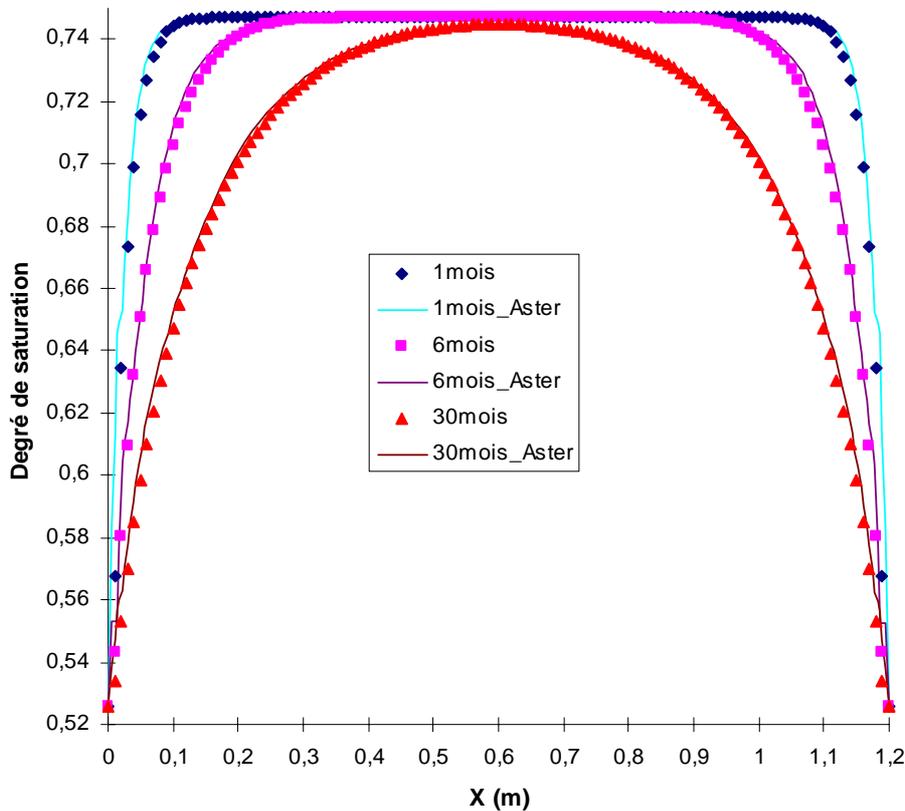


Figure V. 2 : Séchage d'un mur d'une enceinte de confinement

2.2 Modélisation de la corrosion en milieu saturé

Le but est de restituer les cinétiques de la corrosion en milieu réducteur mesurées lors des expériences de durée plus ou moins longue (jusqu'à 10 ans), afin de valider le modèle de couplage entre le transport de masse et l'avancement réactionnel. La première étude réalisée par ce modèle est la modélisation des essais de corrosion en milieu désaéré dans une argile saturée. Les valeurs expérimentales sont celles issues de la base de données bibliographique du chapitre II. Le modèle considère un échantillon d'argile de 10 cm d'épaisseur initialement saturé (à 100%) dont nous imposons à une extrémité une saturation totale et une très faible concentration en hydrogène (liée à la pression de gaz par la loi d'Henry), et de l'autre côté nous introduisons une condition limite de

consommation d'eau et de production d'hydrogène suivant l'avancement de la corrosion en conditions isothermes.

L'argile étudiée est de type FoCa dont les propriétés sont indiquées dans le chapitre précédent et les conditions du problème sont présentées par la figure V.3.

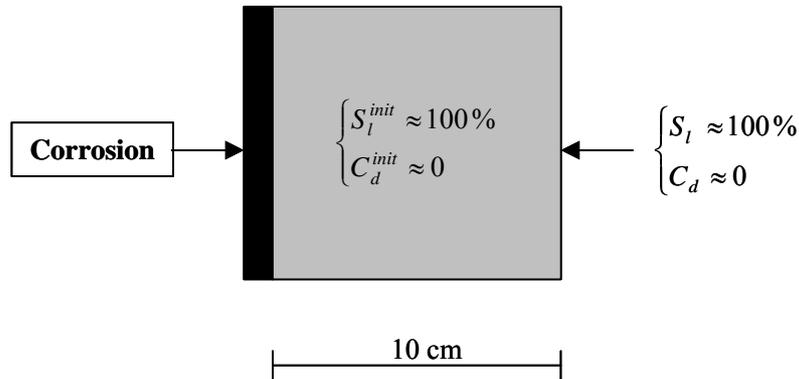


Figure V. 3 : Corrosion en milieu saturé : conditions du problème

Le seul paramètre inconnu dans cette modélisation est la constante cinétique k_c qu'on fait varier afin de restituer les cinétiques expérimentales. Comme le montre la figure V.4, on arrive à cadrer les valeurs expérimentales sans pouvoir reproduire une décroissance suffisante. En effet, les cinétiques issues de cette modélisation montrent une décroissance rapide de 50% au bout de 2 ans suivi d'un régime stationnaire à vitesse de corrosion constante (entre 3 et 6 $\mu\text{m}/\text{an}$). Cette décroissance s'explique par le rôle du milieu argileux qui agit sur la cinétique en ralentissant le transport de masse au voisinage de l'interface métallique contrairement à la corrosion par immersion. Ce ralentissement se manifeste par une désaturation locale en eau malgré la condition de resaturation permanente et par une concentration importante en hydrogène à ce niveau qui diffuse lentement à travers cette argile. Après une certaine période transitoire, un pseudo-équilibre s'établit entre la condition aux limites de corrosion et la condition de renouvellement de la solution. Les propriétés du transport dans l'argile permettent ainsi d'instaurer un régime de transport stationnaire et de ce fait une vitesse de corrosion constante. Le suivi de l'évolution de la vitesse instantanée de la corrosion à long terme (figure V.5) illustre bien ce phénomène où on atteint le régime stationnaire après 15 ans caractérisé par une vitesse constante mais aussi par une concentration en hydrogène dissous constante. Notons que la durée du régime transitoire est totalement contrôlée par les caractéristiques de transport du milieu argileux (pas de régime stationnaire pour une BO de 1m d'épaisseur avant 100 ans).

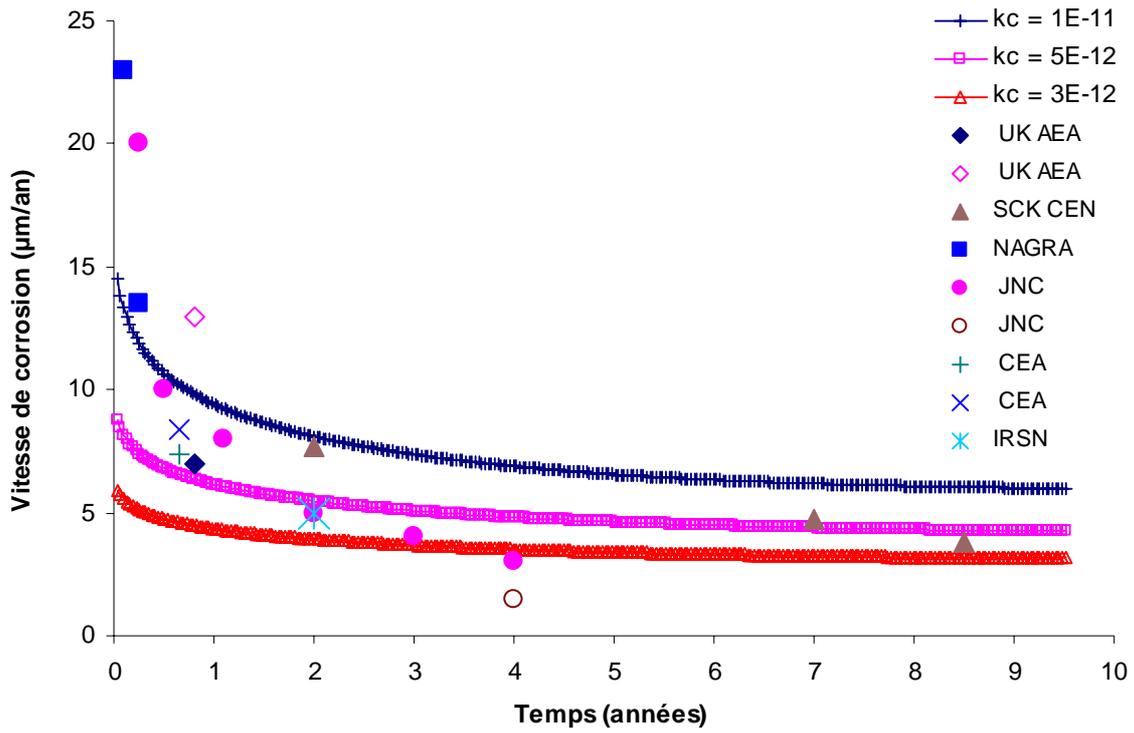


Figure V. 4 : Restitution numérique de la cinétique de corrosion anoxique : 1^{ère} approche

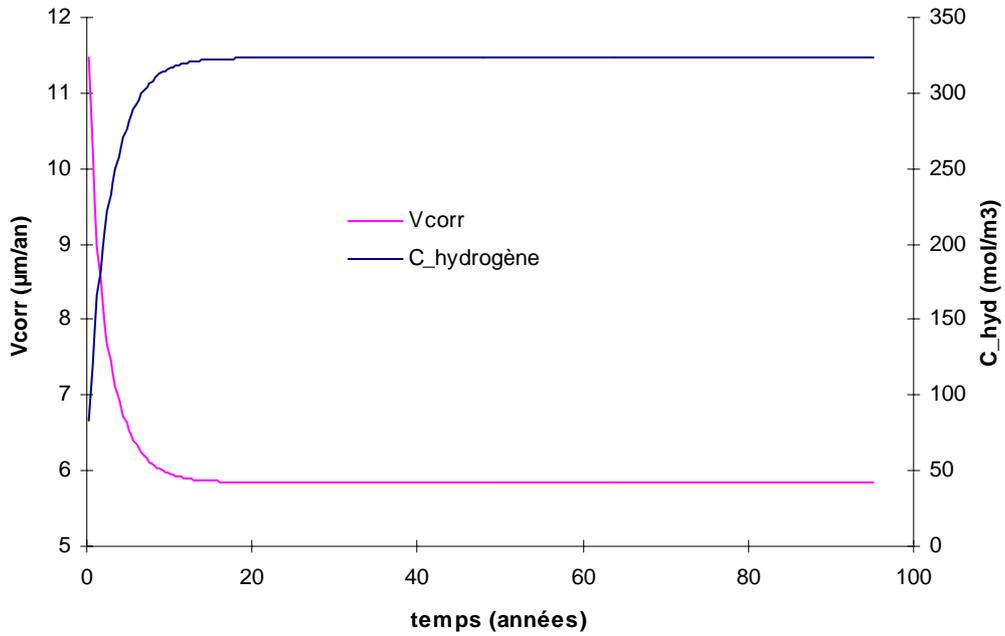


Figure V. 5 : Cinétique de corrosion anoxique et teneur en hydrogène dissous

2.3 Conclusions et limites

A l'issu de cette démarche, le couplage entre la réaction de corrosion et le transport de masse au sein du milieu argileux est introduit via une loi cinétique d'interface issue de la thermodynamique phénoménologique. Malgré son échec de reproduire la cinétique expérimentale de la corrosion en milieu anoxique dans l'argile compactée, la modélisation retenue a permis de dégager l'influence du milieu argileux sur cette cinétique. Cette influence consiste en un confinement de la matière au voisinage du métal donnant lieu à un ralentissement de la cinétique de corrosion, certes non suffisant, mais qui n'est pas négligeable. En d'autres termes, et au moins pendant une courte période transitoire, l'argile a joué le rôle d'une barrière "protectrice" du métal contre la corrosion. Au delà de cette période, un régime stationnaire s'est installé et la vitesse de corrosion est devenue constante, l'argile ne joue plus le rôle d'une barrière et la modélisation s'éloigne de la réalité expérimentale. Ceci ne peut être attribué qu'au rôle important que joue la couche de passivation et son impact sur la cinétique de cette corrosion. En effet, la corrosion des aciers au carbone dans les solutions neutres ou légèrement alcalines peut être décrit par deux comportements extrêmes {43} :

- 1) Dans la solution liquide qui circule dans la porosité de l'oxyde, le fer dissous est essentiellement transformé en film protecteur de magnétite qui se développe dans le temps. La vitesse de corrosion décroît et la perte de masse évolue selon une loi parabolique ou cubique.
- 2) Le fer dissous diffuse rapidement à travers l'oxyde et les ions ferreux ne permettent pas la formation de la magnétite. La perte de métal augmente linéairement avec le temps.

Au fur et à mesure de son avancement, la corrosion produit des oxydes qui se déposent rapidement pour former un film passif constitué essentiellement par la magnétite (Fe_3O_4) selon le diagramme de Pourbaix. Cette couche est caractérisée par sa faible perméation engendrant un ralentissement de flux liquide et provoquant un double effet sur la cinétique de corrosion : empêcher l'arrivée d'eau (réactif majeur) au niveau de l'interface métallique siège de la réaction cathodique et ralentir le renouvellement de la solution en hydrogène dissous (produit majeur) à cet endroit. Ces deux effets engendrent une décroissance plus rapide de la vitesse suivant la croissance de cette couche. Prendre en compte ces effets dans la modélisation de la cinétique de corrosion est l'objectif du paragraphe suivant.

3. INTRODUCTION DE L'EFFET DE LA COUCHE D'OXYDE

3.1 Intégration numérique

La modélisation du transport dans la barrière argileuse est effectuée par le module numérique *Transport*. Ce module regroupe les équations de conservation de masse de l'eau liquide, de l'hydrogène dissous et gazeux et de l'air sec comme suit :

$$\frac{\partial n_{H_2O}}{\partial t} = -\text{div} \underline{w}_{H_2O} \quad (\text{V.5})$$

$$\frac{\partial (n_{H_2}^{(l)} + n_{H_2}^{(g)})}{\partial t} = -\text{div} (\underline{w}_{H_2}^{(l)} + \underline{w}_{H_2}^{(g)}) \quad (\text{V.6})$$

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = -\text{div} \underline{w}_a \quad (\text{V.7})$$

avec la définition des apports molaires et les lois de transport présentés dans le chapitre IV.

Appliquées dans un contexte unidimensionnel, ces équations de transport ont été discrétisées par un schéma semi-implicite de volumes finis. Cette méthode a été choisie puisqu'elle s'adapte bien aux problèmes de conservation non linéaires, en garantissant la conservativité des flux entre deux éléments voisins d'un maillage $\{61\}$. Le domaine de calcul unidimensionnel V est divisé en un nombre fini de volumes de contrôle (segments V_i) dont les centres x_i sont les point où sont localisées les inconnues du problème, figure V.6.

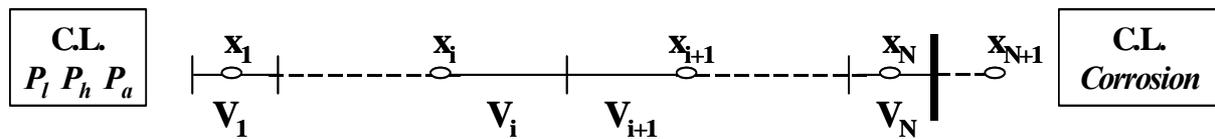


Figure V. 6 : Discrétisation spatiale 1D par volumes finis

Les dérivées temporelles sont approchées par un schéma d'Euler classique entre les instants t^n et $t^{n+1} = t^n + \Delta t$. Une discrétisation de type volumes finis est utilisée pour les dérivées spatiales. Cette discrétisation correspond à l'intégration sur un volume de contrôle des termes en divergence et à l'approximation implicite des dérivées normales. Les termes en facteur de ces dérivées sont approchés explicitement à l'interface entre deux éléments voisin par une expression centrée conduisant à un schéma numérique conservatif. Les flux sont donc discrétisés par une approximation semi-implicite afin d'obtenir une meilleure stabilité. Un exemple d'équation discrétisée est donné par (V.8) concernant la conservation de masse de l'eau liquide.

$$H_2O : \begin{cases} \frac{V_i}{2} \frac{(n_i^{n+1} - n_i^n)}{dt} - S_i k_l (Pc_{i,i+1}^n) \frac{Pl_{i+1}^{n+1} - Pl_i^{n+1}}{d_i} = 0 \\ \frac{V_{i+1}}{2} \frac{(n_{i+1}^{n+1} - n_{i+1}^n)}{dt} - S_{i+1} k_l (Pc_{i,i+1}^n) \frac{Pl_{i+1}^{n+1} - Pl_i^{n+1}}{d_{i+1}} = 0 \end{cases} \quad (V.8)$$

La modélisation du mécanisme de corrosion au niveau de l'interface argile/métal est effectuée par le module numérique *Corrosion*. Ce dernier permet la connaissance à chaque instant de la vitesse selon la loi (III.36), où l'épaisseur de la couche d'oxyde est identifiée explicitement par la relation (III.38). Ainsi, les conditions aux limites reliées à la corrosion sont introduites au niveau du dernier nœud fictif x_{N+1} sous forme discrétisée. A titre d'exemple, la relation (V.9) montre la discrétisation de l'équation de consommation de l'eau liquide par la corrosion.

$$\begin{cases} V_c^n = f(Pl_N^n, Ph_N^n) \text{ selon la loi III.36} \\ S_N K_l (Pc_{i,i+1}^n) \frac{Pl_{N+1}^{n+1} - Pl_N^{n+1}}{d_N} + S_N dt V_c^n (Pl_N^n, Ph_N^n) = 0 \end{cases} \quad (V.9)$$

Ces modules numériques ont été programmées en *langage C* et introduites dans le logiciel libre BIL (URL <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick>). Dans cet outil de calcul THM 1D, l'algorithme général est organisé comme suit :

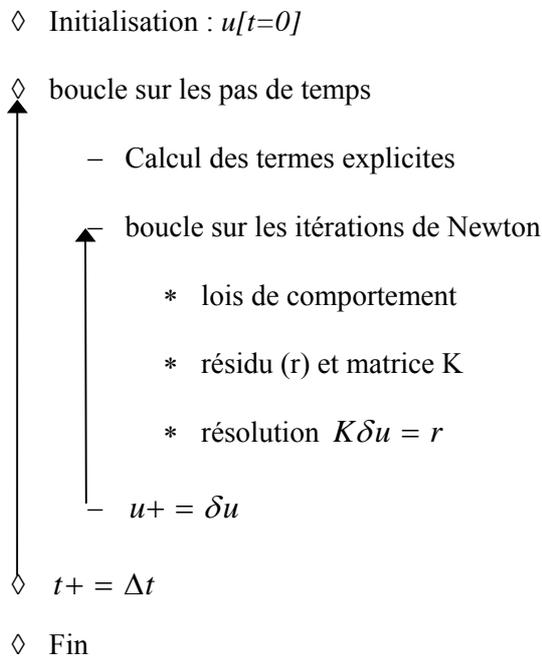


Figure V. 7 : Algorithme de calcul dans Bil

3.2 Validation du modèle en conditions saturées

On présente ci-après les résultats issus de la simulation numérique des expériences de corrosion anoxique dans les argiles saturées. Le modèle considère un échantillon d'argile de 10 cm d'épaisseur initialement saturé dont nous imposons à une extrémité une saturation totale et une très faible concentration en hydrogène (liée à la pression de gaz par la loi d'Henry), et de l'autre côté nous introduisons une condition limite de consommation d'eau et de production d'hydrogène suivant l'avancement de la corrosion en conditions isothermes, figure V.3. Le contenu molaire en air sec est supposé nul dans le milieu poreux. Les propriétés de l'argile FoCa sont rappelées au chapitre IV.

Deux paramètres inconnus sont utilisés pour la restitution numérique de la cinétique de corrosion anoxique dans les argiles saturées :

- La constante cinétique k_c : L'approche simplifiée de la section précédente a identifié $k_c = 10^{-11} \text{ mol}^2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}$ comme la valeur qui permet le mieux de cadrer les vitesses expérimentales tout en tenant compte de l'activation thermique de la corrosion. Cette valeur a été reprise dans la présente modélisation. D'après figure V.4, quand on varie k_c , la décroissance dans le temps de V_c ne change pas.
- Les paramètres de transport dans la couche d'oxyde α_0 et α_1 décrivant respectivement le mouvement de l'eau liquide et de l'hydrogène dissous à travers la porosité de l'oxyde. Rappelons que la fonction du transport dans la couche d'oxyde est donnée par :

$$\alpha(P_h) = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{P_h} \quad (\text{V.10})$$

Afin de minimiser le nombre d'inconnues de ce problème, on suppose en premier lieu que la fonction de transport est constante sur l'échelle de temps des expériences de corrosion (10 ans) :

$$\alpha(P_h) \approx \alpha \quad (\text{V.11})$$

cette hypothèse consiste à négliger la variation de la pression partielle d'hydrogène au voisinage du métal pendant la durée d'étude (10 ans).

La simulation numérique de la cinétique de corrosion anoxique dans une argile saturée est présentée par la figure V.8. Contrairement à l'approche précédente, le présent calcul permet de reproduire parfaitement les cinétiques expérimentales de la corrosion dans l'argile. Deux valeurs du paramètre de transport α ont été identifiés : la cinétique de corrosion calculée avec $\alpha = 510^{16} \text{ mol}^{-2}\text{m.s.J}$ permet de représenter les vitesses de corrosion supérieures (expériences SCK CEN) alors que celle calculée avec $\alpha = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-2}\text{m.s.J}$ colle parfaitement avec les vitesses inférieures (expériences JNC).

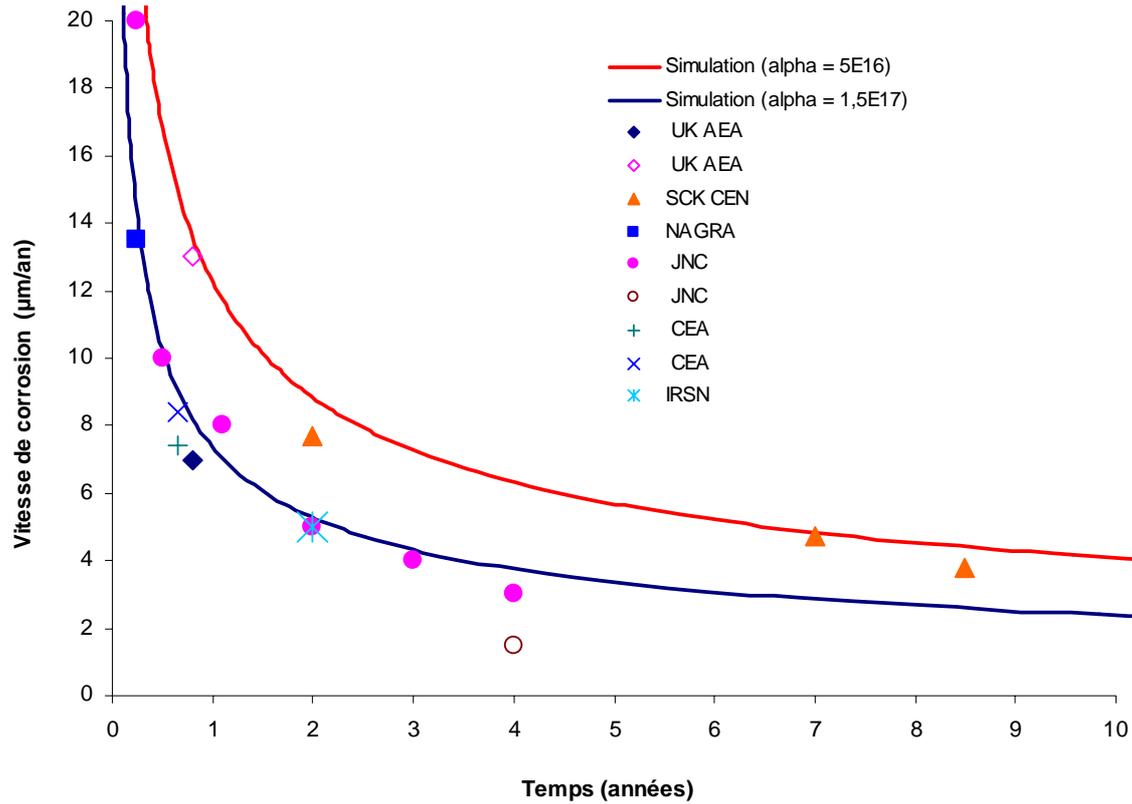


Figure V. 8 : Simulation numérique de la cinétique de corrosion dans une argile saturée

Dès l'amorçage de la corrosion et sa décroissance suite à la production instantanée d'hydrogène (loi d'action de masse), une couche d'oxyde se forme et le transport vers l'interface métallique est de plus en plus ralenti selon la valeur de la fonction de transport dans ce film α . Ce ralentissement est d'autant plus important que la valeur de α est plus grande. A long terme, l'épaisseur de l'oxyde est plus importante et sa protection du métal est plus sensible au paramètre de transport. Après 1000 ans, les deux simulations prévoient une vitesse de perte de masse moyenne de 0.25 à 0.42 $\mu\text{m}/\text{an}$, figure V.9. Ces vitesses moyennes concordent avec les prévisions issues de l'étude de corrosion des analogues archéologiques cités dans le chapitre II (donnant des vitesses moyennes entre 0.1 et 1 $\mu\text{m}/\text{an}$).

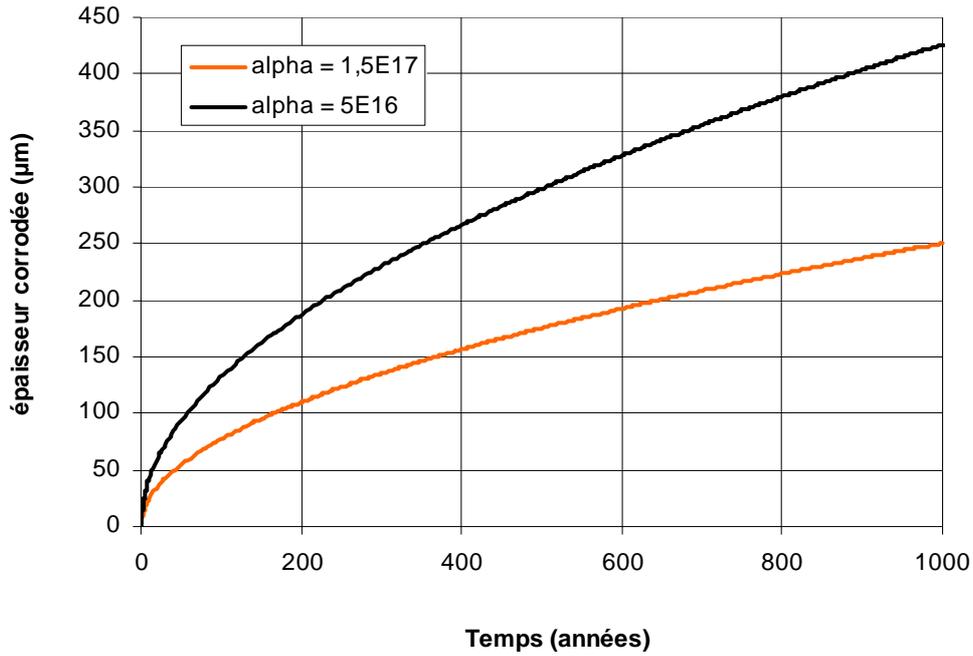


Figure V. 9 : Corrosion dans l'argile saturée : cinétique à long terme

3.3 Interaction entre le transport et la cinétique de corrosion

Afin de dégager l'influence du transport de masse sur la cinétique de corrosion, on commence par rappeler la loi cinétique de la corrosion utilisée dans les simulations numériques et qui prend en compte le retard du transport à travers la couche d'oxyde poreuse selon :

$$V_c = \frac{k_c A}{f(e)} \quad (\text{V.12})$$

où $A = A^{(II)}$ désigne l'affinité chimique au niveau de l'interface argile/oxyde,

et $f(e) = 1 + \alpha k_c e$ est une fonction qui décrit le transport de masse dans le film d'oxyde.

L'affinité A ne dépend que de l'évolution des pressions dans cette argile à travers son écriture en fonction des potentiels chimiques :

$$A = \mu_{Fe} + \frac{4}{3} \mu_{H_2O} - \frac{1}{3} \mu_{Fe_3O_4} - \frac{4}{3} \mu_{H_2} \quad (\text{V.13})$$

Selon l'évolution des pressions présentée par la figure V.10, quand on calcule les potentiels μ_{H_2O} et μ_{H_2} , on vérifie la faible contribution du potentiel chimique de l'eau liquide à cette affinité. Ce qui permet de postuler que cette dernière ne dépendra que de la pression partielle d'hydrogène :

$$A = A(P_h) \quad (V.14)$$

Comme le montre la figure V.11, l'évolution de cette affinité est directement liée à celle de la pression partielle d'hydrogène (figure V.10).

Selon la loi cinétique (V.1.), deux types de transport de masse vont contribuer à la décroissance de la vitesse instantanée de corrosion : le transport dans l'argile et celui dans la couche d'oxyde. Ces deux types sont différenciés par la structure et les propriétés des milieux poreux concernés. Pour distinguer le rôle de chacun de ces types, on essaiera dans ce qui suit de comparer les variations de l'affinité et de la fonction $f(e)$ par rapport à celle de V_c . Pour cela on considère la vitesse de la corrosion initiale (1^{ère} corrosion) qui s'écrit :

$$V_{c0} = k_c A_0 \quad (V.15)$$

où A_0 est l'expression de l'affinité initiale (avant l'amorçage de la corrosion).

Couplée avec la loi cinétique (V.12.), cette expression permet de définir le taux de décroissance de la vitesse instantanée par rapport à sa valeur initiale (maximale) selon :

$$\left(\frac{V_c}{V_{c0}} \right) = \left(\frac{A}{A_0} \right) \times \left(\frac{1}{f(e)} \right) \quad (V.16)$$

Au cours d'une expérience de corrosion dans l'argile saturée, l'évolution de ce taux de décroissance est comparée avec celui de l'affinité et de la fonction de transport dans l'oxyde, figure V.12. Pendant toute la durée de l'essai (1000 ans), on a distingué 3 phases de comportements différents :

- Phase 1 : elle correspond au stade initial de la corrosion (jusqu'à 18 heures). Pendant cette période, la vitesse de corrosion est assez élevée au point que le flux de production de l'hydrogène dépasse son flux d'échappement dans l'argile, figure V.13. L'argile n'a pas le temps suffisant pour dégager cet hydrogène. Malgré la création d'une poche gazeuse (par désaturation progressive d'après figure V.10), l'hydrogène se transporte essentiellement en phase dissoute plus lente. Au fur et à mesure de l'avancement de la corrosion, le gaz s'accumule près de l'interface, son potentiel chimique croît et l'affinité A entame une décroissance rapide. Cette décroissance contribue majoritairement à celle de la vitesse de corrosion. La cinétique est essentiellement contrôlée par le transport dans l'argile mais le transport dans l'oxyde ralentit et commence à participer lui aussi.
- Phase 2 : (jusqu'à 10 ans), au cours de cette période, la vitesse de corrosion est moins élevée (2.4 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 10 ans) et la désaturation locale ralentit, figure V.10. Ceci permet de maintenir un équilibre entre le flux de production de H_2 et son flux d'échappement à travers l'argile comme le montre la figure V.13. Un régime stationnaire s'installe donc donnant lieu à une pression d'hydrogène quasi-constante au voisinage de l'interface ($P_h = 6 \text{ MPa}$) et donc à

une affinité A constante (réduite à 60 % par rapport à sa valeur initiale). Suite à la croissance du film passif, le transport vers le métal est de plus en plus ralenti où son taux de décroissance passe de 60 % au début de cette période à 1.2 % après 10 ans. La cinétique de la corrosion est majoritairement pénalisée par le transport dans l'oxyde.

- **Phase 3** : c'est la phase de comportement à long terme (>10 ans). Le flux d'évacuation de l'hydrogène dépasse légèrement son flux de production par la corrosion, figure V.13, et la pression d'hydrogène entame une décroissance très lente conditionnée par la différence entre ces deux flux. D'un autre côté, la variation de la pression liquide est très faible (régime stationnaire pour l'eau liquide). Par conséquent, la désaturation au voisinage de l'interface s'arrête et l'argile commence à se resaturer par les eaux externes, figure V.10.

Suite à cette chute de la pression P_h , l'affinité augmente lentement et le taux de sa décroissance n'est plus que de 70 % après 1000 ans. Le ralentissement du transport vers le métal est très important (réduit à 0.07 % après 1000 ans) et la vitesse de la corrosion devient très faible et toujours décroissante d'après la figure V.12. La contribution de l'affinité est négligeable et la cinétique de corrosion est totalement contrôlée par le transport à travers l'oxyde.

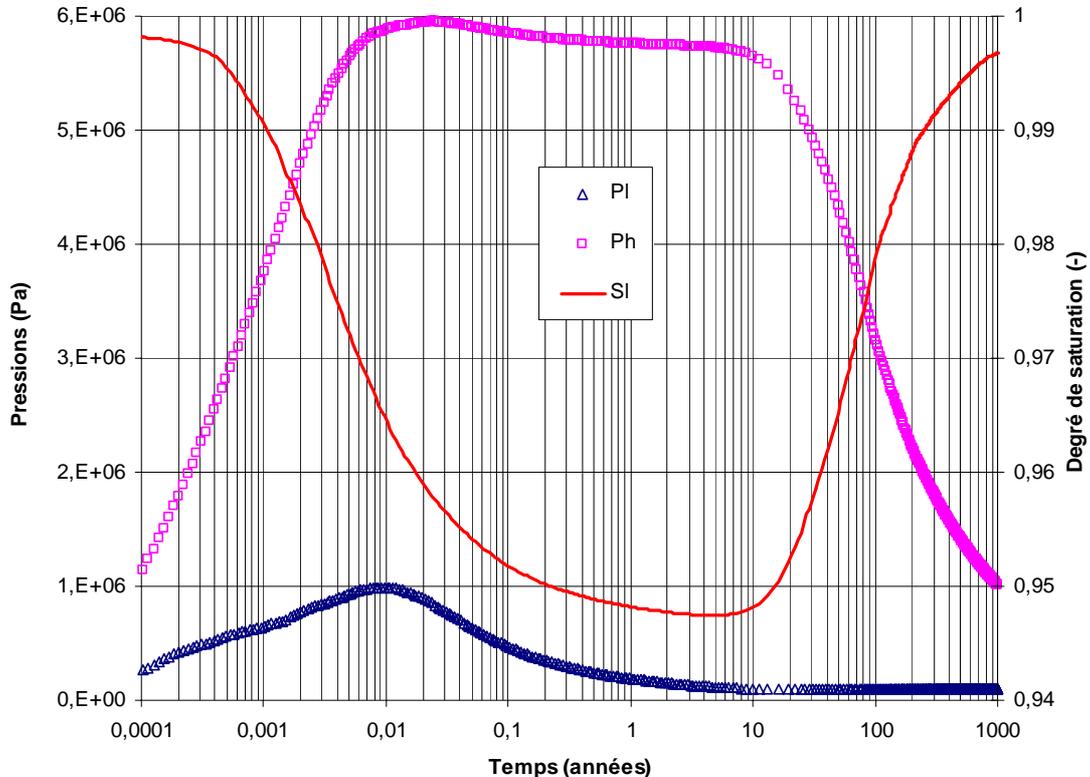


Figure V. 10 : Evolution des pressions au niveau de l'interface argile/oxyde

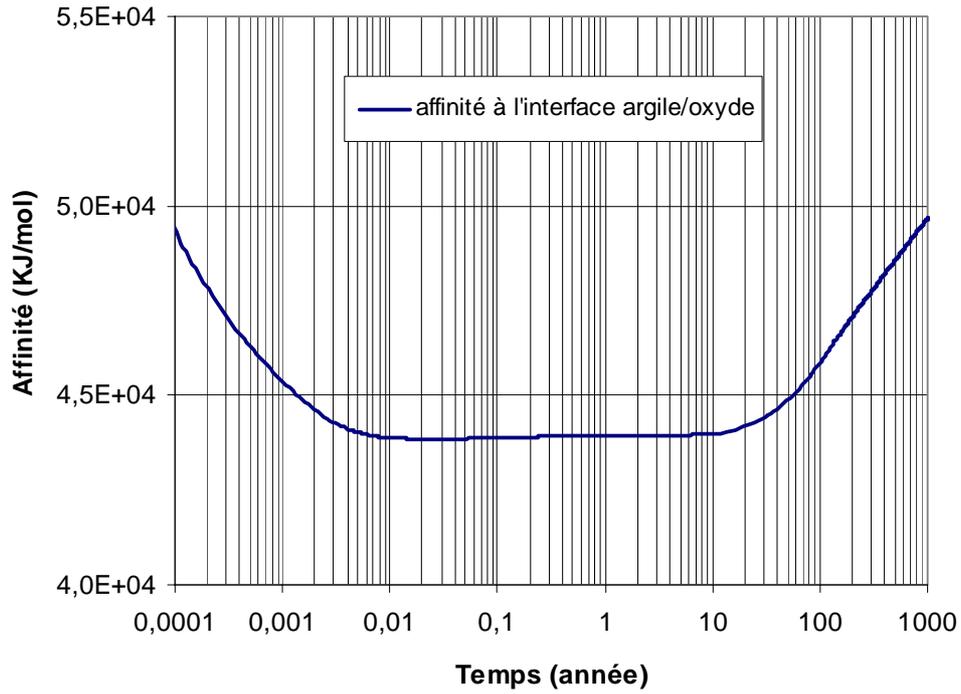


Figure V. 11 : Variation de l'affinité $A^{(III)}$ au cours de la corrosion en régime saturé

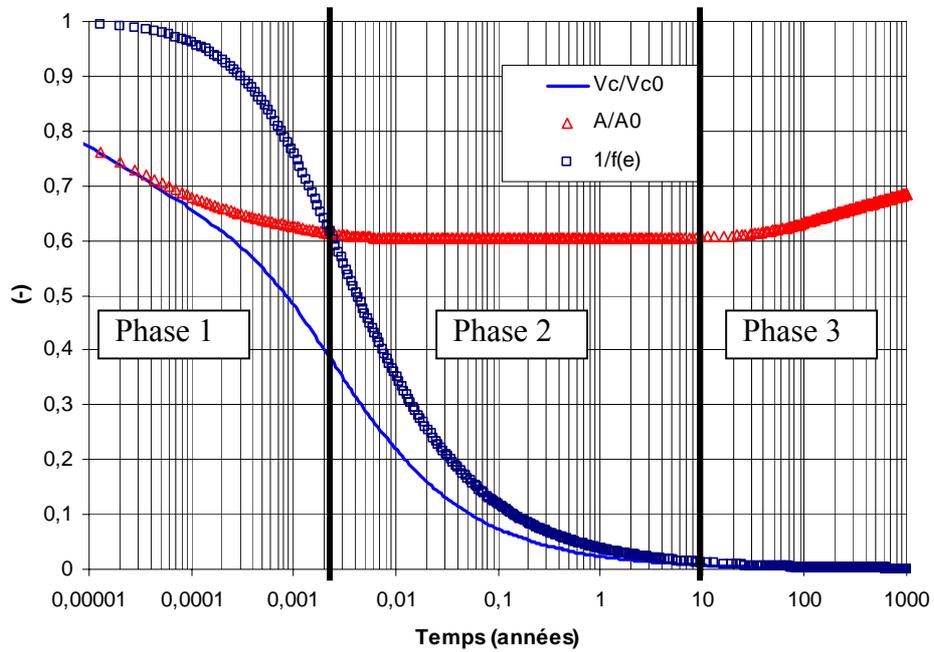


Figure V. 12 : Taux de décroissance au cours de la corrosion en régime saturé

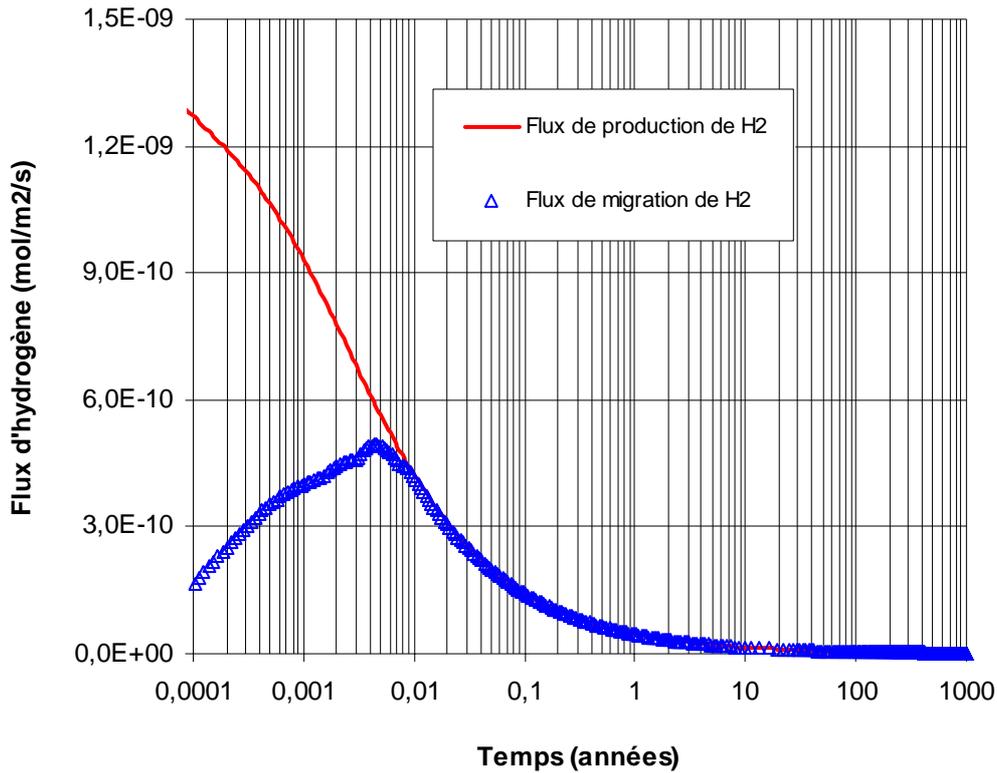


Figure V. 13 : Comparaison entre production et migration de l'H₂ à l'interface

3.4 Modes de transport dans l'oxyde et la cinétique de corrosion

D'après la figure V.10, la pression partielle d'hydrogène diminue considérablement à long terme et l'hypothèse d'une fonction α constante n'est plus valable. La présente étude paramétrique a pour but d'étudier le rôle de transport dans la cinétique de corrosion à long terme selon le choix des paramètres de transport dans la couche d'oxyde α_0 et α_1 . Selon les valeurs de ces paramètres, la cinétique de corrosion peut être contrôlée par le :

- Transport de l'eau liquide : $\alpha_0 \gg \frac{\alpha_1}{P_h}$ (pour l'exemple on a pris $\alpha_0 = 1.5 \times 10^{17} \text{ mol}^{-2} \text{ m.s.J}$ et $\alpha_1 = 0$)
- Transport de l'hydrogène dissous : $\alpha_0 \ll \frac{\alpha_1}{P_h}$ ($\alpha_0 = 0$ et $\alpha_1 = 8 \times 10^{23} \text{ mol}^{-2} \text{ m.s.J.Pa}$)
- Transport de l'eau et de l'hydrogène : $\alpha_0 \approx \frac{\alpha_1}{P_h}$ ($\alpha_0 = 1.5 \times 10^{17} \text{ mol}^{-2} \text{ m.s.J}$ et $\alpha_1 = 5 \times 10^{22} \text{ mol}^{-2} \text{ m.s.J.Pa}$)

Notons qu'avec ces calculs différents on a obtenu la même cinétique de corrosion pendant la période de 10 ans restituant parfaitement les valeurs expérimentales inférieures.

La cinétique de perte de masse à long terme, figure V.14, montre une divergence entre ces simulations dès que la variation de la pression d'hydrogène est devenue non négligeable. Si le processus de corrosion est dominé uniquement par le transport de l'eau liquide, la cinétique de perte de masse à long terme est de nature parabolique parfaite. La vitesse de corrosion est contrôlée uniquement par la croissance du film passif. Une corrélation analytique est donnée dans la section suivante. Sous l'hypothèse d'un contrôle total par le transport de l'hydrogène, la vitesse de corrosion décroît plus rapidement et devient quasi-nulle au delà de 100 ans. Sous ces conditions, cette vitesse est doublement pénalisée par la croissance du film passif d'un côté, et par la décroissance de la pression partielle de l'hydrogène de l'autre côté pénalisant en même temps l'évacuation de cet hydrogène au voisinage de l'interface argile/métal. La simulation de cette corrosion sous l'hypothèse d'un contrôle mixte montre une cinétique bornée par ces deux comportements extrêmes (parabolique et vitesse nulle), et qui penche vers l'un ou l'autre selon le type de transport qui l'emporte.

En se basant uniquement sur les essais technologiques de courte durée vis-à-vis de la période de vie millénaire du stockage, on est incapable de prédire la cinétique exacte de la corrosion anaérobie à long terme avant d'identifier le mécanisme de transport qui contrôlera cette cinétique. A ce stade, on ne peut que fixer les limites de cette cinétique entre une corrosion parabolique et une vitesse quasi-nulle, telles qu'elles sont présentées par la figure V.14. Un prolongement de cette démarche vers les conditions partiellement saturées nous permettra d'identifier le type de transport qui contrôlera cette cinétique à court et à long terme selon les propriétés du film d'oxyde ainsi que les conditions de saturation.

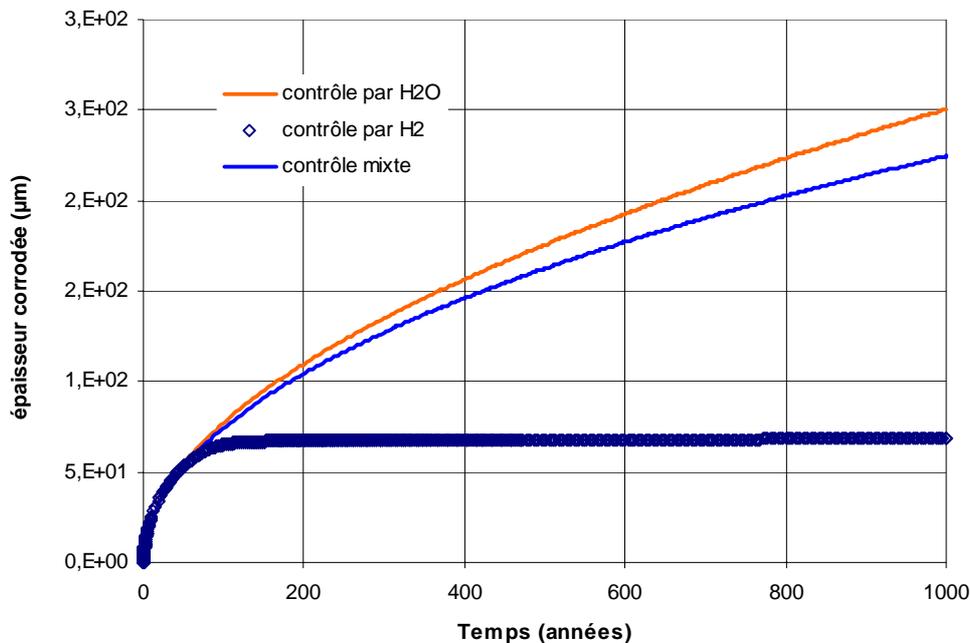


Figure V. 14 : cinétique de corrosion selon le mode de transport dominant

3.5 Lois paraboliques

Les processus interfaciaux comme l'oxydation ou la germination ont été souvent étudiés en interaction permanente avec les phénomènes de diffusion dans les films minces ou dans les solutions au voisinage du métal, {5, 55 62, 72}. L'allure globale de ces réactions lorsque ces diffusions interviennent est généralement de nature parabolique où l'évolution de l'épaisseur du film produit est donnée par:

$$e(t) = \sqrt{\gamma t} \quad (\text{V.17})$$

Proposée initialement par Wagner pour étudier la cinétique d'oxydation des métaux, la loi parabolique est généralisée par Delmon {28} à "tous les cas où, un produit solide se formant pendant la réaction, la diffusion s'en trouve inhibée. Elle s'appliquerait, en particulier, à une couche de produit non plus compacte mais poreuse, à condition que la diffusion du fluide y suive les mêmes lois. Le coefficient de diffusion D qui interviendrait alors serait une constante macroscopique qui tiendrait compte du coefficient de diffusion dans le fluide et de des dimensions des pores du produit solide." Une démonstration de cette loi est donnée dans cet ouvrage basée sur une loi cinétique d'interface de degré un, qui s'écrit sous la forme :

$$V_{\text{int}} = k_1 (C_{\text{int}} - C_{\text{éq}}) \quad (\text{V.18})$$

où V_{int} est la vitesse cinétique de la réaction d'interface, k_1 est la constante cinétique et C_{int} et $C_{\text{éq}}$ sont respectivement les concentrations à l'interface et la concentration correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Sous l'hypothèse de quasi-stationnarité, le flux de diffusion des espèces réagissantes est égal à la vitesse de réaction selon :

$$D \frac{C - C_{\text{int}}}{x} = k_1 (C_{\text{int}} - C_{\text{éq}}) \quad (\text{V.19})$$

qui après réarrangement s'écrit sous la forme :

$$(C_{\text{int}} - C_{\text{éq}}) = \frac{D}{D + k_1 x} (C - C_{\text{éq}}) \quad (\text{V.20})$$

avec C est la concentration dans la phase fluide (supposée constante sous l'hypothèse d'un renouvellement et une disponibilité infinie de la solution) et x est l'épaisseur de la couche de produit relié directement à la vitesse de la réaction selon :

$$V_{\text{int}} = \frac{1}{v_{MS}} \frac{dx}{dt} \quad (\text{V.21})$$

où v_{MS} est le volume molaire du produit.

La combinaison de la loi cinétique (V.18) et celle du transport (V.20) avec (V.21) permet d'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 v_{MS}}{1 + \frac{k_1}{D} x} (C - C_{\text{éq}}) \quad (\text{V.22})$$

et qui s'intègre pour donner la cinétique d'attaque de la surface plane selon :

$$x \left(1 + \frac{k_1}{2D} x \right) = k_1 v_{MS} (C - C_{\text{éq}}) t \quad (\text{V.23})$$

cette équation admet en effet deux formes limites :

- Si la diffusion est rapide (le coefficient de diffusion est grand) alors :

$$1 + \frac{k_1}{2D} x \approx 1 \quad (\text{V.24})$$

et la vitesse de la réaction devient constante puisque la cinétique d'attaque est linéaire :

$$x(t) = k_1 v_{MS} (C - C_{\text{éq}}) t \quad (\text{V.25})$$

on dit que la vitesse de la réaction correspond à la vitesse interfaciale spécifique vraie.

- Si au contraire la diffusion est lente alors :

$$1 + \frac{k_1}{2D} x \approx \frac{k_1}{2D} x \quad (\text{V.26})$$

et la cinétique d'attaque suit la loi parabolique (V.17) selon :

$$x^2 = 2D v_{MS} (C - C_{\text{éq}}) t \quad (\text{V.27})$$

et on dit que la diffusion seule limite la vitesse globale du phénomène, comme c'est généralement le cas pour les processus d'oxydation des métaux.

Ces raisonnements simplistes liés à une loi cinétique (de degré un) peuvent être projetés à notre modélisation de la cinétique de corrosion anoxique dans les argiles saturées malgré sa complexité liée essentiellement au choix de la loi cinétique (dépendant à la fois de la concentration du produit et du réactif) mais aussi à la description plus précise du transport de masse. Pour cet objectif, l'expression de la vitesse de corrosion (III.36) couplée avec la définition de l'épaisseur du métal corrodé (III.38) permet d'écrire :

$$\frac{de_c}{dt} = v_{Fe} \frac{A^{(II)}}{\frac{1}{k_c} + 2.3 \alpha_0 e_c} \quad (\text{V.28})$$

où $\alpha_0 = 1.5 \times 10^{17}$ est la constante de transport dans la couche d'oxyde sous l'hypothèse d'un contrôle total par le mouvement de l'eau liquide et $v_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe}}$ est le volume molaire du métal.

Au delà de la phase d'amorçage de la corrosion, les observations de la section précédente ont montré la faible contribution de l'affinité $A^{(II)}$ sur la cinétique de corrosion anoxique dans l'argile saturée. Ceci nous permet de négliger la variation de cette affinité et d'intégrer (V.28) selon :

$$e_c \left(\frac{1}{k_c} + \frac{2.3}{2} \alpha_0 e_c \right) = v_{Fe} A^{(II)} t \quad (V.29)$$

permettant ainsi de retrouver le résultat de Delmon (V.23) lorsque le transport de masse dans le film d'oxyde est prépondérant $\left(\frac{1}{k_c} \ll \frac{2.3}{2} \alpha_0 e_c \right)$. On obtient la cinétique parabolique d'oxydation selon :

$$e_c = \sqrt{\frac{2 v_{Fe} A^{(II)}}{2.3 \alpha_0} t} \quad (V.30)$$

Afin de valider cette démarche, une comparaison a été effectuée avec les résultats issus de la modélisation numérique présentés au paragraphe précédent. Selon l'estimation de l'affinité chimique $A^{(II)}$, deux évolutions possibles ont été distinguées :

- Evolution à court terme ($t = 10$ ans) : $A^{(II)} = -44000$ kJ/mol,
- Evolution à long terme ($t = 1000$ ans) : $A^{(II)} = -49000$ kJ/mol,

Cette comparaison est donnée par la figure V.15 où on note la cohérence entre la cinétique d'attaque issue de la modélisation et celles approchée par la loi parabolique (V.30) à court et à long terme.

Remarque :

Pendant la phase d'amorçage de la corrosion, l'épaisseur du film passif est très faible et selon (V.29) on obtient une cinétique d'attaque contrôlée uniquement par la réaction d'interface :

$$e_c = v_{Fe} k_c A^{(II)} t \text{ et } A^{(II)} \approx A^{(I)} \quad (V.31)$$

Ceci montre l'existence d'une épaisseur limite du film d'oxyde au delà duquel la corrosion devient limitée par le transport. Cette épaisseur limite est donnée par :

$$e_{ox} > \frac{2}{\alpha_0 k_c} \quad (V.32)$$

Selon les paramètres utilisés par la modélisation on retrouve la valeur suivante pour cette épaisseur limite : $e_{ox}^l = 1.33 \mu m$ obtenue après 50 h de l'amorçage de la corrosion. C'est qui confirme les

interprétations du paragraphe 3.2 sur la durée du contrôle de la corrosion par le mécanisme de surface uniquement (18 h).

En effet, au-delà de cette épaisseur la cinétique de la réaction d'interface est devenue très rapide devant le processus de transport dans la couche d'oxyde. A partir de cet instant, cette réaction peut être considérée en équilibre et le choix de la loi cinétique reliant la vitesse de corrosion à son affinité chimique est alors confortée selon les restrictions du chapitre III.

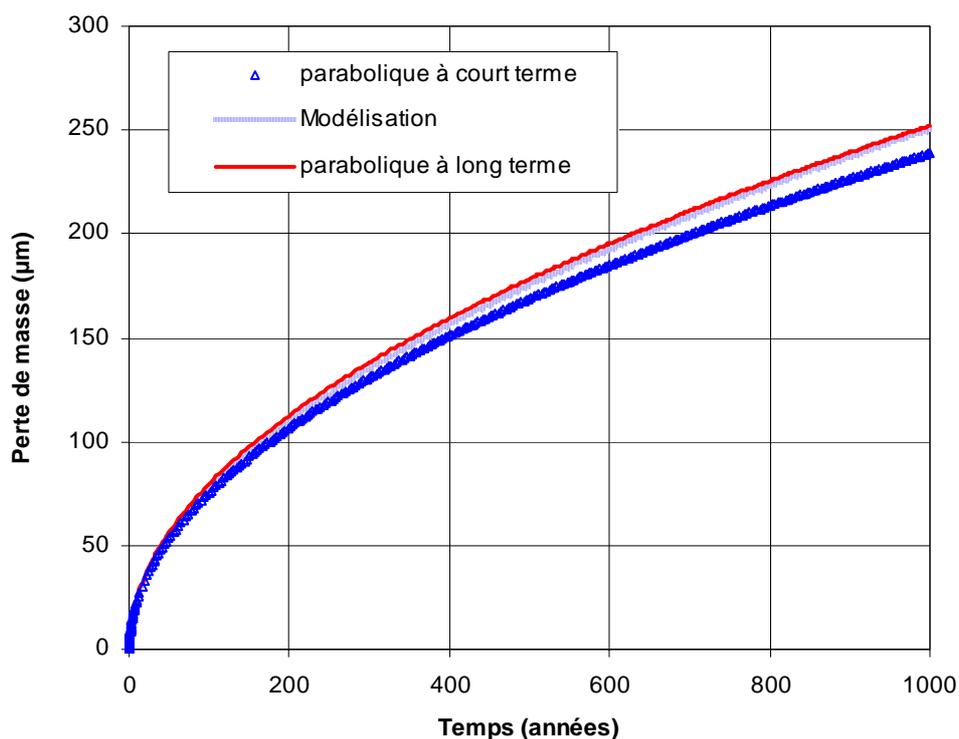


Figure V. 15 : Comparaison de la modélisation avec les lois paraboliques

Chapitre VI

SIMULATION NUMERIQUE DE LA CINETIQUE DE CORROSION ANOXIQUE EN CONDITIONS NON SATUREES

1. INTRODUCTION	101
2. CAMPAGNE EXPERIMENTALE	103
2.1 Dispositif expérimental	103
2.2 Résultats	105
3. SIMULATION NUMERIQUE DES ESSAIS DE CORROSION DANS UNE ARGILE PARTIELLEMENT SATUREE	107
3.1 Procédure	107
3.2 Identification des paramètres de transport dans l'oxyde	108
3.3 Variation de la corrosion avec l'humidité relative	110
3.4 Mode du transport dans la couche d'oxyde	112
3.5 Concurrence entre le transport dans l'argile et celui dans l'oxyde	114
4. ROLE DE LA BARRIERE CAPILLAIRE	116
ANNEXE VI.1 : CHOIX DES C.L DANS LES EXPERIENCES DE CORROSION SOUS HR CONTROLEE	120

1. INTRODUCTION

L'amorçage de la corrosion dans des environnements non saturés a été confirmé dans des conditions aérées, on peut se référer aux travaux de Tutti {81} et Petre-Lazar {70} sur les bétons ainsi qu'aux essais actuels menés par EDF-MMC sur les argiles {35}. Ces derniers consistent à placer des blocs d'argile compactée contenant des pièces d'aciers, dans un dessiccateur en présence des différentes solutions salines qui imposent l'humidité relative dans les pores de l'argile à l'équilibre entre 6 % et 97 % et à 25 et 90°C, figure VI.1.

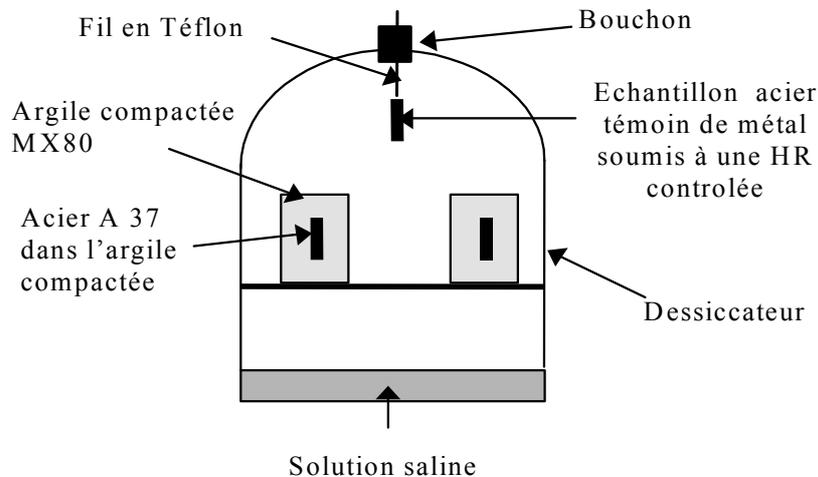


Figure VI. 1 : Expériences de corrosion aérée sous HR contrôlée {22}

Les vitesses moyennes de corrosion sont mesurées par perte de masse après des essais de 5 mois à 24 mois. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure VI.2, où on observe une croissance de la vitesse de corrosion avec l'humidité relative. Cette croissance est plus marquée lorsque HR dépasse un seuil proche de 50 à 60 %. Un maximum (pic) est observé pour des HR voisines de 90 % où la vitesse de corrosion a dépassé les valeurs mesurées lors des expériences de corrosion en milieu saturé.

Des comportements similaires sont observés dans le cadre d'étude de la corrosion en milieux cimentaires tel que le béton {81}. Comme le montre la figure VI.3, la corrosion atteint son maximum pour des HR proches de 95 %.

La croissance de la vitesse de corrosion avec l'humidité relative et l'existence d'un maximum pour des HR proches de la saturation peuvent être expliquées par la concurrence entre la saturation liquide (disponibilité de l'eau) et le transport de l'oxygène en phase gazeuse (plus rapide qu'en phase liquide), figure VI.4.

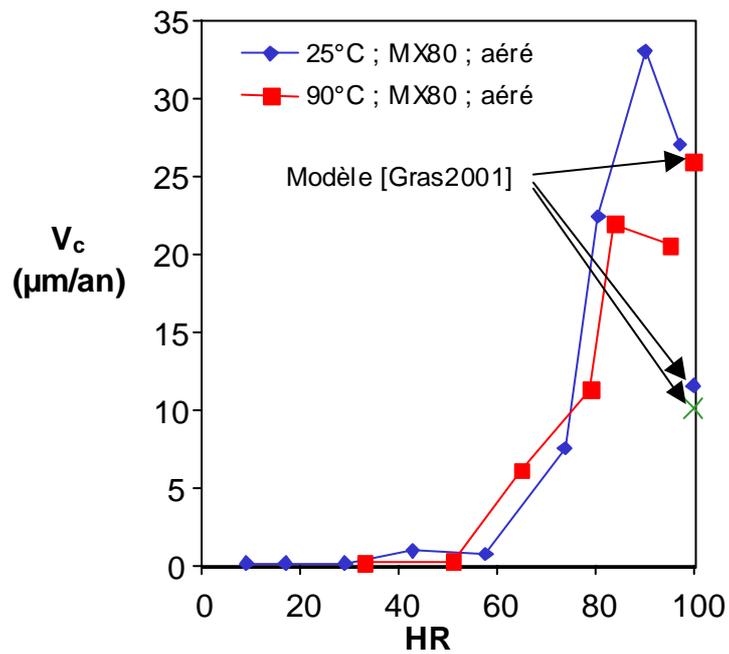


Figure VI. 2 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 dans la MX80 compactée en fonction de l'humidité relative {35}

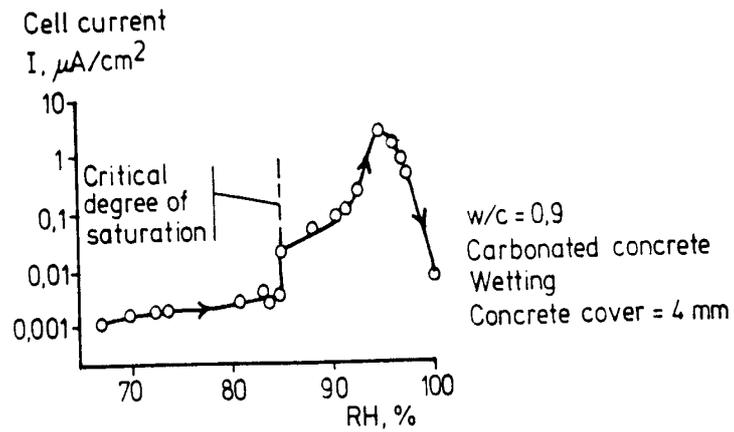


Figure VI. 3 : Evolution du courant de corrosion de l'acier dans le béton {81}

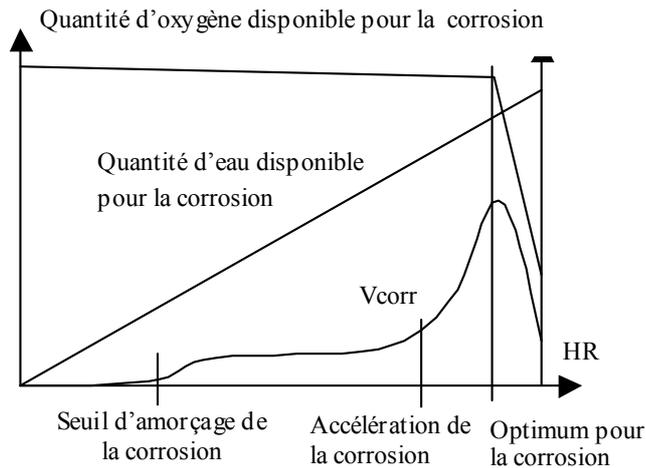


Figure VI. 4 : Interaction entre transport et corrosion aérée {22}

2. CAMPAGNE EXPERIMENTALE

Afin d'identifier la cinétique de la corrosion anoxique dans les environnements partiellement saturés, une campagne expérimentale est menée au sein du département MMC. Le principe consiste à reproduire les expériences citées ci-dessus mais dans des conditions désaérées.

2.1 Dispositif expérimental

L'essai consiste à introduire une rondelle d'acier au carbone A37 (diamètre 42 mm, épaisseur 3mm) dans une poudre d'argile (MX80) préalablement équilibrée à l'humidité relative souhaitée. L'ensemble est ensuite compacté jusqu'à une densité sèche de 1.7g/cm^3 (valeur suggérée par l'ANDRA) dans une moule cylindrique (le diamètre interne est de 57 mm) placée dans une presse de 10 tonnes, figure VI.5. A la fin du compactage, l'épaisseur des blocs fabriqués est de 20 mm.

Le conditionnement des échantillons s'effectue dans des ampoules en verre étanche qui contiennent des solutions salines saturées permettant ainsi de maintenir une humidité relative constante dans ces ampoules mais aussi dans la porosité de l'argile. Avant la fermeture finale, une chasse d'air est effectuée par injection d'un gaz inerte (argon) sous une pression déterminée permettant de compenser l'absence d'oxygène et d'imposer avec la vapeur d'eau une pression atmosphérique dans le mélange gazeux. Finalement, l'étanchéité de ces ampoules est assurée après la fermeture par soudage, figure VI.5. les ampoules sont ensuite conditionnées dans une étuve afin de maintenir la température d'essai constante à 90°C , figure VI.6.

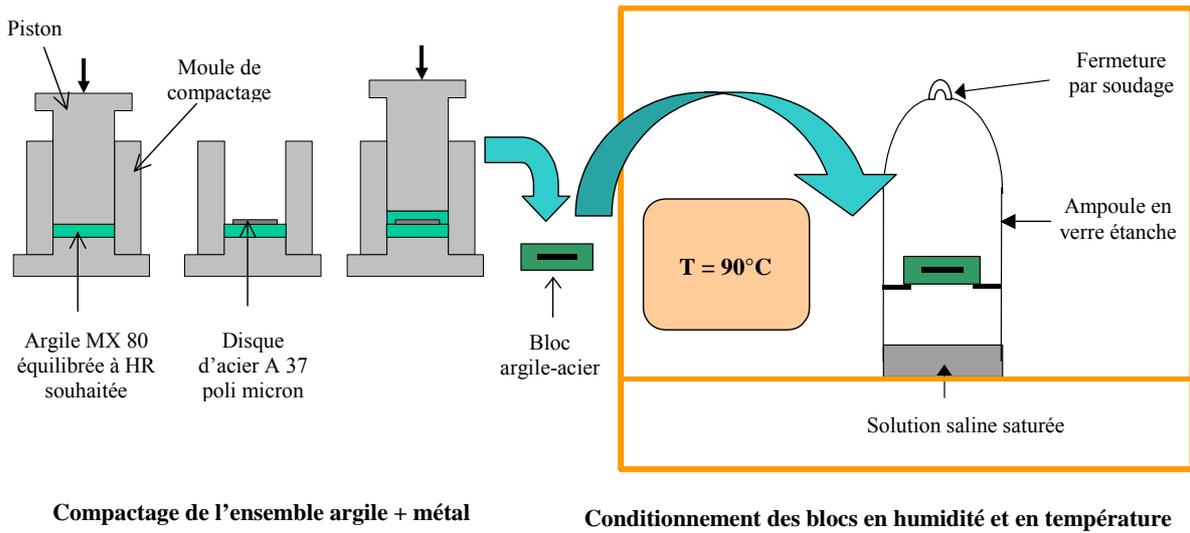


Figure VI. 5 : Fabrication des blocs argile-acier et conditionnement {23}

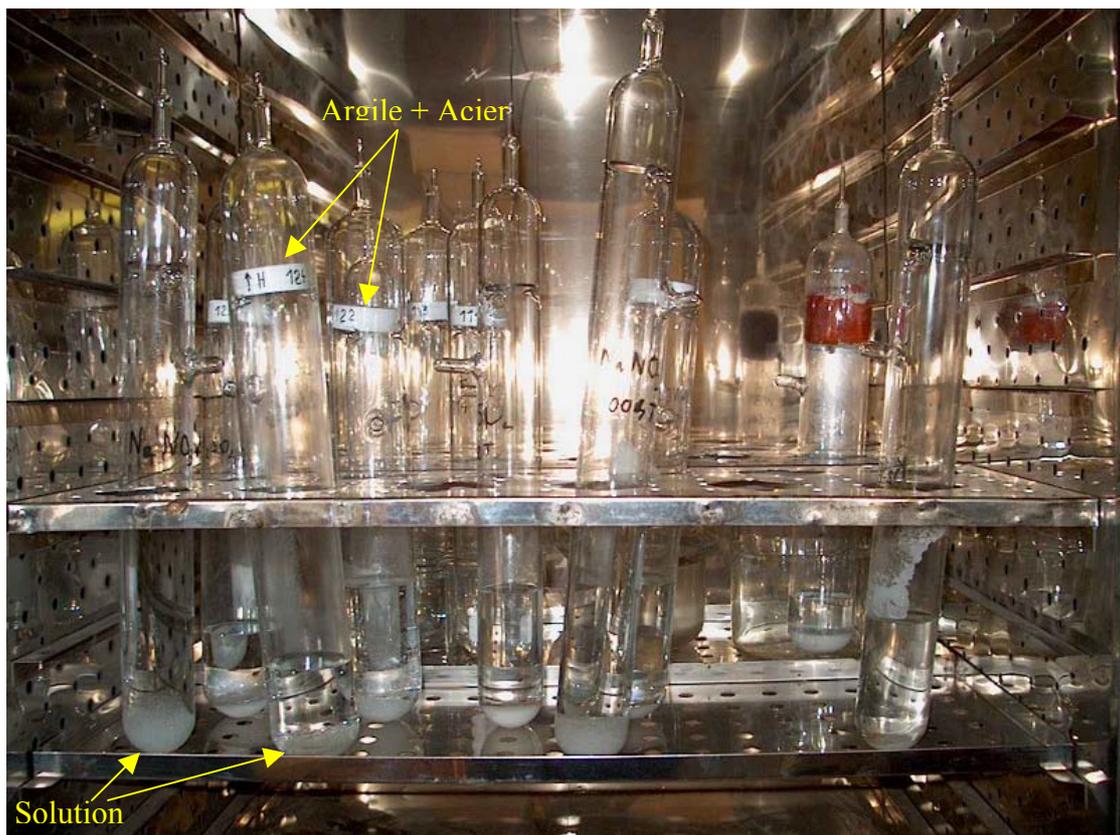


Figure VI. 6 : Conditionnement des ampoules dans une étuve à 90°C

Les solutions salines utilisées ainsi que la plage d'humidité relative correspondante sont détaillées dans le tableau VI.1. A chaque prélèvement, une quantité d'argile est récupérée afin de mesurer la teneur en eau massique par perte au feu. Une comparaison entre les données expérimentales et théoriques sur le degré de saturation est présentée, l'erreur sur cette donnée est jugée satisfaisante (n'excédant pas 25 %).

Solution saline	Humidité relative (%)	Pression capillaire (MPa)	SI (théorique) (%)	SI (expérimental) (%)	Erreur sur SI (%)
K ₂ CO ₃	33,38	183,96	24,30	32,70	-25,70
NaNO ₃	65,00	72,22	41,00	46,50	-11,75
KCL	78,50	40,58	55,00	67,90	-18,88
K ₂ SO ₄	95,22	8,21	89,90	88,50	+1,67

Tableau VI.1 : Comparaison entre données théoriques et expérimentales pour l'argile MX80

Les prélèvements sont effectués après 5 et 9 mois d'exposition. A la sortie des ampoules, les rondelles d'acier sont récupérées. La détermination de la vitesse moyenne de corrosion est effectuée par mesure de la variation de masse des éprouvettes métalliques après desquamation chimique des oxydes présents à leur surface. Les éprouvettes sont immergées dans une solution acide en agitation constante pendant 1 à 2 minutes puis elles sont nettoyées aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée avant d'être séchées puis pesées. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que la variation de masse se stabilise, indiquant que tout les oxydes ont été éliminés. La perte de masse totale correspond à la masse d'acier consommée par la corrosion [35].

2.2 Résultats

L'évolution de la vitesse moyenne (issue des mesures de la perte de masse) de corrosion en fonction de l'humidité relative est présentée par la figure VI.7. Deux prélèvements ont été effectués à 5 et à 9 mois d'exposition. Ils ont révélé une légère croissance de la vitesse de corrosion avec des HR inférieures à 65 %. Au-delà de cette HR, cette vitesse croît fortement ($\times 5$) entre 65 et 95 % d'humidité relative. Globalement, le comportement de la corrosion anoxique en fonction de l'HR est similaire à celui de la corrosion aérée, figure VI.2.

D'un autre coté, on constate que pour toute la gamme d'HR étudiées, la vitesse de corrosion n'a pas excédé 1 $\mu\text{m}/\text{an}$. Ces valeurs sont jugées trop faibles par rapport aux mesures effectuées lors des

expériences in situ présentées au chapitre II (à 1 an, la vitesse de corrosion était de 7 à 8 $\mu\text{m}/\text{an}$). Cette divergence peut être expliquée par :

- L'absence d'une phase de corrosion aérée dans nos expériences actuelles. Contrairement aux essais in situ où une phase aérée était toujours présente au début des expériences qui durait 100 h (essais UKAEA) et jusqu'à 4 mois (essais CEN).
- L'absence du gaz carbonique CO_2 dans l'eau qui circule à travers les blocs argileux. Ce gaz se trouve en général sous forme dissoute dans les eaux souterraines et qui en interaction avec l'acier peut favoriser la formation d'autres produits de corrosion comme le carbonate de fer (sidérite) selon le mécanisme :



- La différence de mécanismes de corrosion en l'absence de circulation d'eau. Contrairement aux essais in situ, où la saturation de l'argile s'effectue par ruissellement de l'eau souterraine, l'apport en eau dans les expériences MMC s'effectue par invasion de la vapeur d'eau et sa condensation dans les pores des blocs argileux.

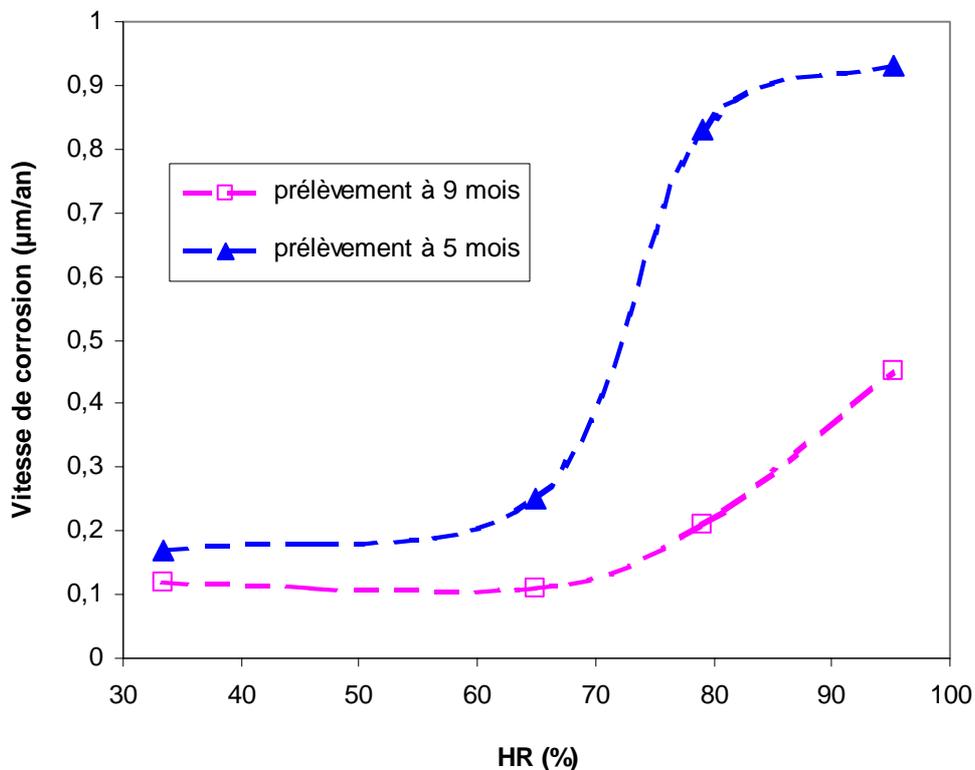


Figure VI. 7 : Cinétique de la corrosion anoxique en fonction de l'humidité relative

3. SIMULATION NUMERIQUE DES ESSAIS DE CORROSION DANS UNE ARGILE PARTIELLEMENT SATUREE

3.1 Procédure

La modélisation considère un échantillon d'argile de 1 cm d'épaisseur, initialement conditionné à l'humidité relative concernée. Les propriétés de l'argile sont celles de la MX80 présentées au chapitre IV. Les conditions du problème sont rappelées par la figure VI.8.

Après la fermeture des ampoules, le mélange gazeux est soumis à une pression atmosphérique. Il est supposé constitué uniquement par l'argon (la contribution de la vapeur d'eau est négligée). Au fur et à mesure de l'avancement de la corrosion, l'hydrogène se produit et s'évacue dans le mélange gazeux. Cependant, sa contribution reste négligeable vue les faibles vitesses de corrosion attendues. Une justification est donnée par l'annexe VI.1.

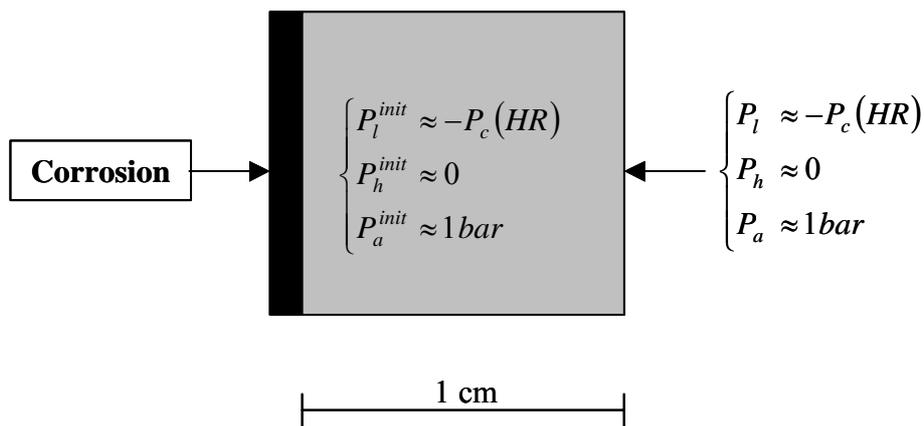


Figure VI. 8 : Corrosion sous HR contrôlée : conditions du problème

La simulation numérique de ces expériences consiste à identifier la vitesse de corrosion après 9 mois d'exposition pour chaque humidité relative concernée.

Trois paramètres inconnus sont utilisés pour la restitution numérique de la cinétique de corrosion anoxique dans les argiles partiellement saturées :

- La constante cinétique k_c : on a retenu la valeur restituée lors de la modélisation en milieu saturé ($k_c = 10^{-11} \text{mol}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{J}^{-1}$) du chapitre précédent.
- Les paramètres de transport dans la couche d'oxyde α_0 et α_1 décrivant respectivement le mouvement de l'eau liquide et de l'hydrogène dissous à travers la porosité de l'oxyde. Rappelons que la fonction du transport dans la couche d'oxyde est donnée par :

$$\alpha(P_h) = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{P_h} \quad (\text{VI.1})$$

3.2 Identification des paramètres de transport dans l'oxyde

Selon la variation de la pression d'hydrogène, la contribution de l'un de deux paramètres de transport dans l'oxyde pouvait être négligée. En effet, cette variation dépend fortement des conditions hydriques dans la porosité de l'argile (donc de HR).

Pour illustrer cette dépendance, nous avons effectué l'exercice suivant : nous imposons une vitesse de corrosion constante ($V_c = 6 \mu\text{m/an}$) à notre échantillon d'argile sous différentes HR. Pour chaque HR, nous prélevons la pression partielle d'hydrogène au niveau de l'interface oxyde-argile après 9 mois. Les résultats sont illustrés par la figure VI.9.

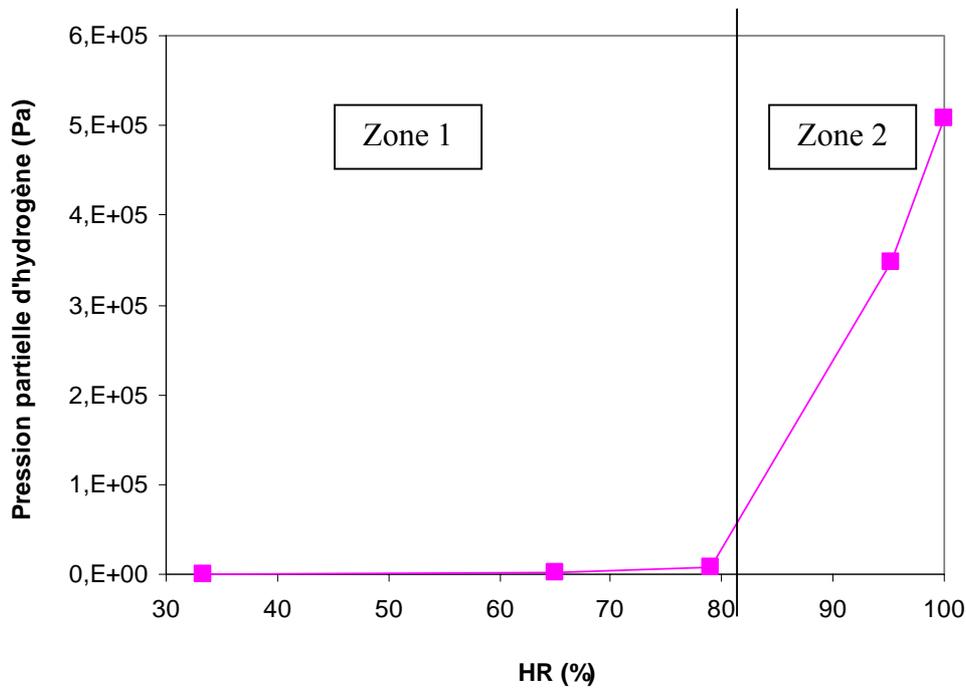


Figure VI. 9 : Argile soumise à une corrosion constante : Variation de P_h en fonction de HR

L'examen des résultats révèle l'existence de deux zones de variation de P_h en fonction de l'humidité relative :

- Pour des HR entre 0 et 80 %, la pression d'hydrogène engendrée par la corrosion est très faible (comprise entre 300 à 7000 Pa). Le gaz a plus d'espace disponible et il remplit facilement les pores. Sous ces conditions, on peut supposer que :

$$\alpha(P_h) \approx \frac{\alpha_1}{P_h}$$

- Pour des HR entre 80 et 100 %, la pression d'hydrogène produit est plus importante vu le manque d'espace disponible dans les pores de l'argile. Cela nous permet de postuler que :

$$\alpha(P_h) \approx \alpha_0$$

Ainsi, la démarche entretenue pour la restitution de la variation de la corrosion en fonction de l'humidité relative est décomposée en deux étapes :

- Pour HR = 33 - 65 et 79 %, on essaiera de restituer les données expérimentales sur la vitesse de corrosion après 9 mois d'exposition. En supposant $\alpha_0 = 0$, ceci nous permettra d'identifier les ordres de grandeur de α_1 .
- Pour HR = 95 %, on effectue la même manœuvre mais en supposant cette fois-ci $\alpha_1 = 0$. Ce qui nous permettra d'identifier les ordres de grandeur de α_0 .

La restitution finale des résultats expérimentaux s'effectuera avec la considération de deux paramètres α_0 et α_1 déjà identifiés.

Comme le présente la figure VI.10, la restitution numérique de la vitesse de corrosion sous des humidités comprises entre 30 et 80 % a permis d'identifier $210^{22} \leq \alpha_1 \leq 510^{22}$.

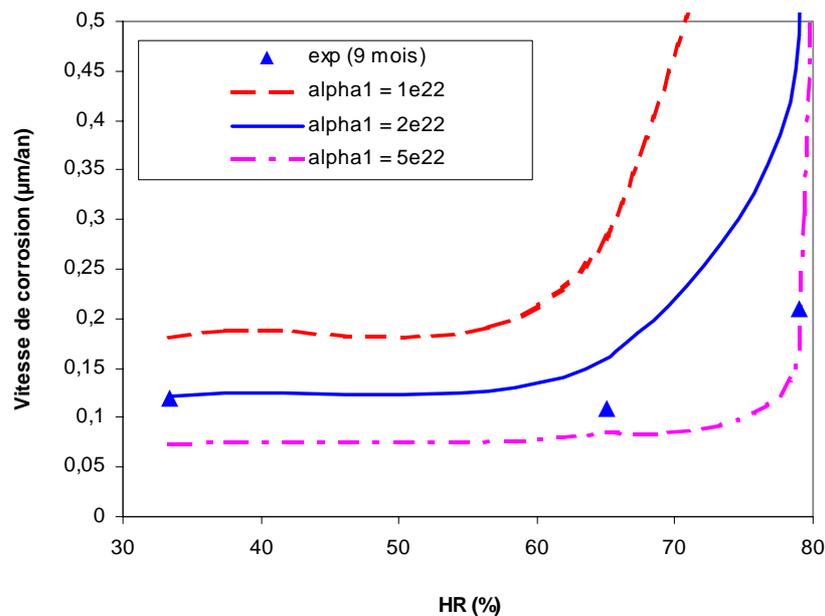


Figure VI. 10 : Restitution numérique de V_c pour HR entre 30 et 80 % ($\alpha_0 = 0$)

Pour les HR entre 80 et 100 %, la restitution numérique identifie $\alpha_0 = 810^{19} \text{ mol}^{-2}\text{m.s.J}$ comme le montre la figure VI.11. On remarque que sous cette hypothèse, la vitesse de corrosion semble être indépendante de l'HR. Cette représentation s'écarte du comportement réel de la corrosion anoxique qui est une fonction croissante de l'HR, comme le montre les expériences, figure VI.7.

On rappelle donc que la présente démarche a pour but de préciser l'ordre de grandeur des paramètres α_0 et α_1 et que seul la combinaison de ces deux paramètres permettra de restituer les valeurs expérimentales.

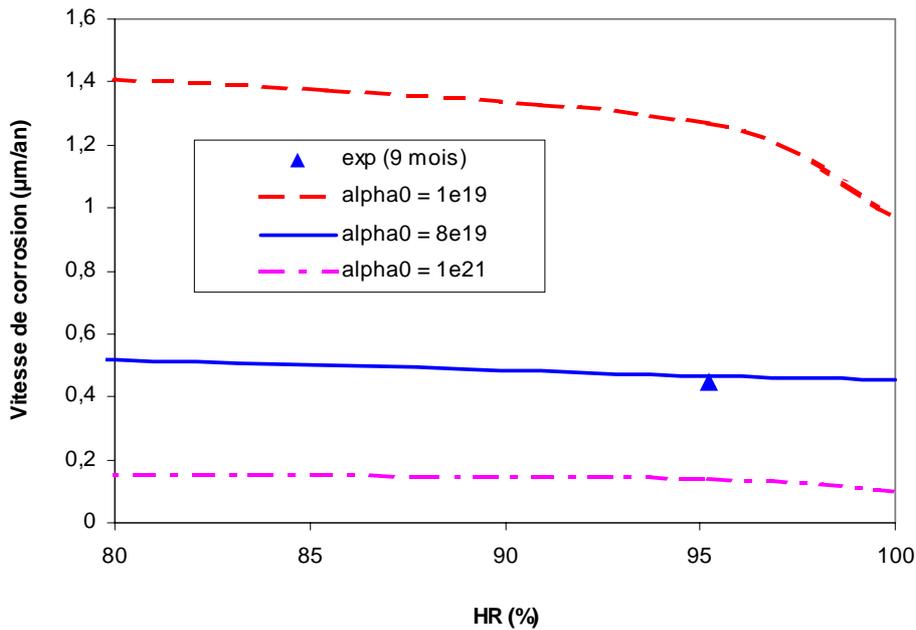


Figure VI. 11 : Restitution numérique de V_c pour HR entre 80 et 100 % ($\alpha_1 = 0$)

3.3 Variation de la corrosion avec l'humidité relative

A l'aide des paramètres de transport identifiés par la démarche précédente, la simulation numérique restitue parfaitement les résultats expérimentaux concernant la variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'humidité relative après 9 mois d'exposition, figure VI.12.

Après 5 mois d'exposition, cette simulation est en cohérence avec les vitesses expérimentales pour les faibles HR (33 et 65 %) mais elle sous-estime celles pour les fortes HR (79 et 95 %). Cette incohérence peut être expliquée par :

- Les incertitudes sur les données expérimentales (saturation),

- La non-adaptation du modèle cinétique pour les courtes durées (la loi cinétique suppose la corrosion proche de son équilibre),
- L'hypothèse d'une précipitation instantanée et totale de la magnétite peut être mise en cause (l'oxyde peut migrer dans l'argile sous forme dissoute),
- L'hypothèse d'un transport de l'eau dans la couche d'oxyde identique pour toutes les HR. Comme c'est le cas pour la plupart des milieux poreux, la perméabilité à l'eau dépend généralement du degré de saturation via le concept des perméabilités relatives. Par manque d'informations, cette dépendance a été ignorée puisqu'on considère $\alpha_0 = C^{te}$.

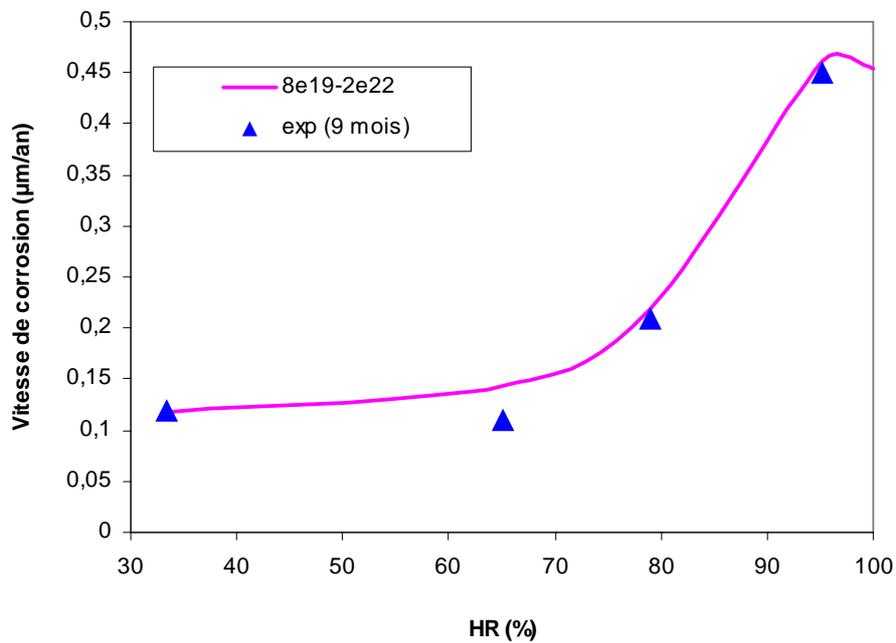


Figure VI. 12 : Simulation numérique de l'effet de HR sur la corrosion anoxique après 9mois

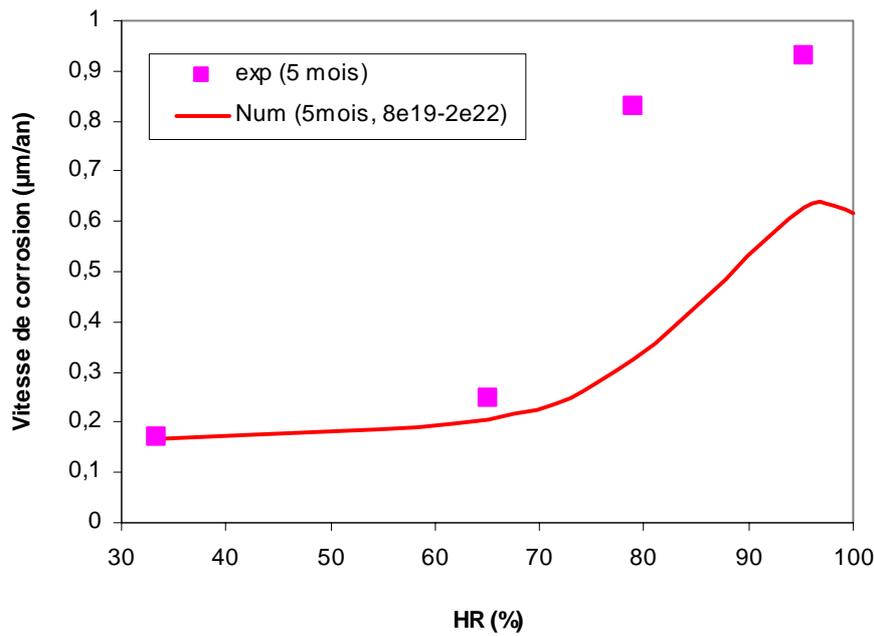


Figure VI. 13 : Simulation numérique de l'effet de HR sur la corrosion anoxique après 5mois

3.4 Mode du transport dans la couche d'oxyde

D'après les résultats de la section précédente, la cinétique de corrosion sous différentes humidités relatives dépend fortement des propriétés de transport dans la couche d'oxyde. Sous l'hypothèse d'un transport de l'eau liquide identique pour toutes les HR, ce dernier est totalement décrit par la constante α_0 . Comme le montre la figure VI.14, son effet est très remarquable pour les fortes HR (entre 80 et 100%).

- Dès que la perméabilité à l'eau est plus grande (α_0 est plus faible) la corrosion est plus sensible à l'HR (elle croît avec l'HR). Sous ces conditions, le transport de l' H_2 est devenu le processus le plus lent. Ainsi, il impose sa cinétique sur celle de la corrosion puisqu'il est accéléré par l'HR.
- Quand cette perméabilité est plus faible (α_0 est plus grand), la corrosion est de moins en moins sensible à l'HR. le transport de l'eau devient le processus le plus lent. La cinétique de corrosion est ainsi contrôlée par le transport de l'eau qui est identique pour toutes les HR. Ce qui explique l'insensibilité de la corrosion avec l'HR.

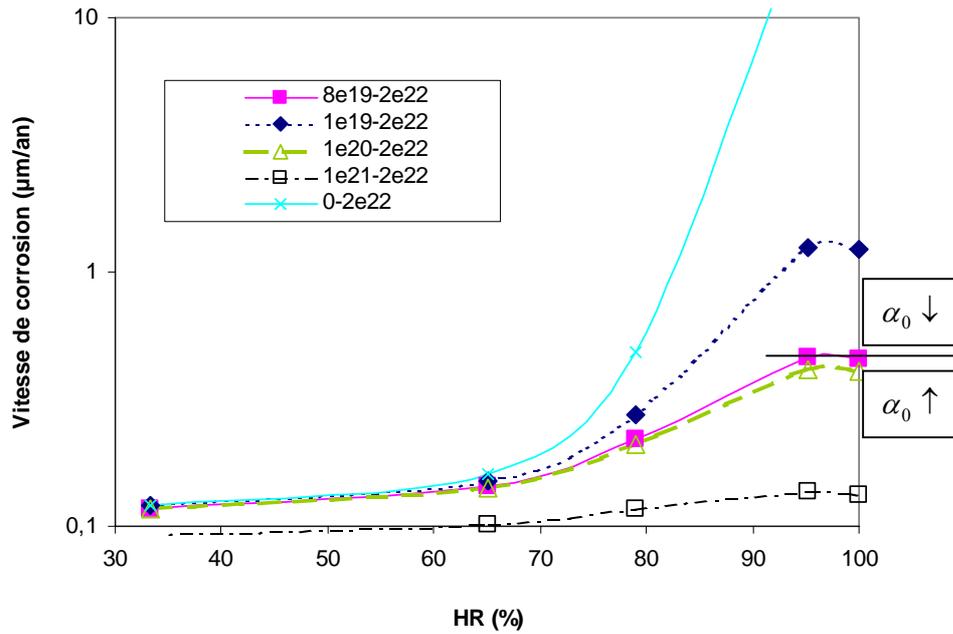


Figure VI. 14 : Influence du transport de l'eau liquide dans la couche d'oxyde

L'effet du transport de l'hydrogène dans la couche d'oxyde est très remarquable pour les faibles HR ($\leq 80\%$), comme le montre la figure VI.15.

- Quand la diffusion de celui-ci est grande (α_1 est plus faible), le transport de l'eau devient le processus le plus lent. La corrosion est ainsi insensible à l'humidité relative et sa vitesse rejoint celle des fortes HR.
- Plus cette diffusion est faible (α_1 est plus grand), plus le transport de l'hydrogène est ralenti. La corrosion est ainsi pénalisée et sa vitesse est de plus en plus faible par rapport aux fortes HR. Dans ces conditions, la diffusion liquide de l'hydrogène est prépondérante et elle est accélérée par l'HR. La corrosion croît légèrement avec l'HR.

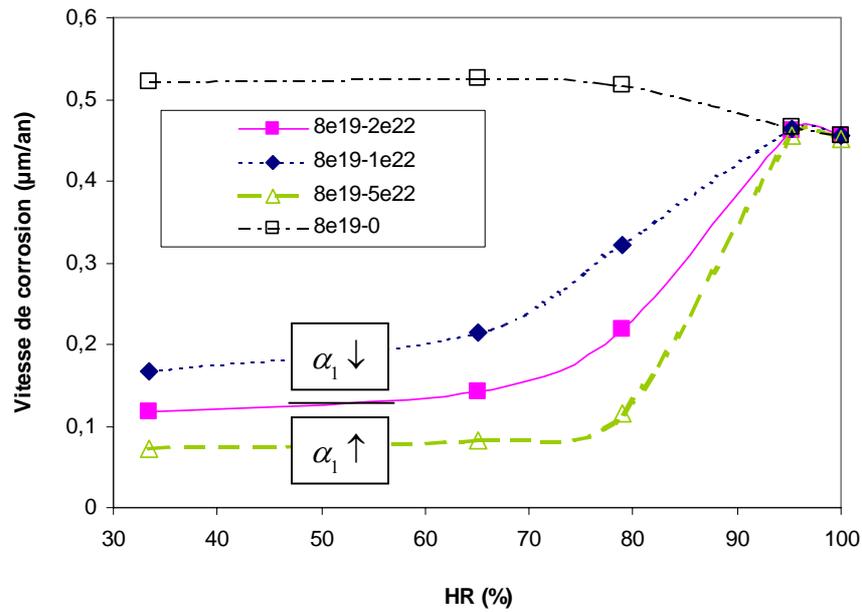


Figure VI. 15 : Influence du transport de l'H2 dans la couche d'oxyde

3.5 Concurrence entre le transport dans l'argile et celui dans l'oxyde

Par analogie avec la démarche du chapitre V, on essaiera dans ce qui suit de différencier l'influence du transport dans le film d'oxyde et celui dans l'argile sur la cinétique de corrosion dans les conditions partiellement saturées.

D'après (V.12), l'effet du transport dans l'argile est introduit via l'affinité chimique A et celui dans l'oxyde via la fonction du transport $f(e)$.

Partant d'une valeur de référence (celle de la plus faible HR), on essaiera d'examiner l'écart par rapport à cette valeur de A , $f(e)$ et par conséquent de $V_c = A/f(e)$.

Selon la figure VI.16, on observe la séparation de deux zones d'HR déjà identifiées.

- Pour les faibles HR (moins de 80 %), l'affinité est quasi constante pour toutes les HR et la corrosion est totalement gouvernée par le transport dans le film d'oxyde.
- Au-delà de 80 % d'humidité, l'affinité dans l'argile décroît avec l'HR pénalisée par la décroissance du potentiel chimique de l'hydrogène. Cette décroissance contribue légèrement à la cinétique de corrosion qui reste majoritairement gouvernée par le transport dans la couche d'oxyde.

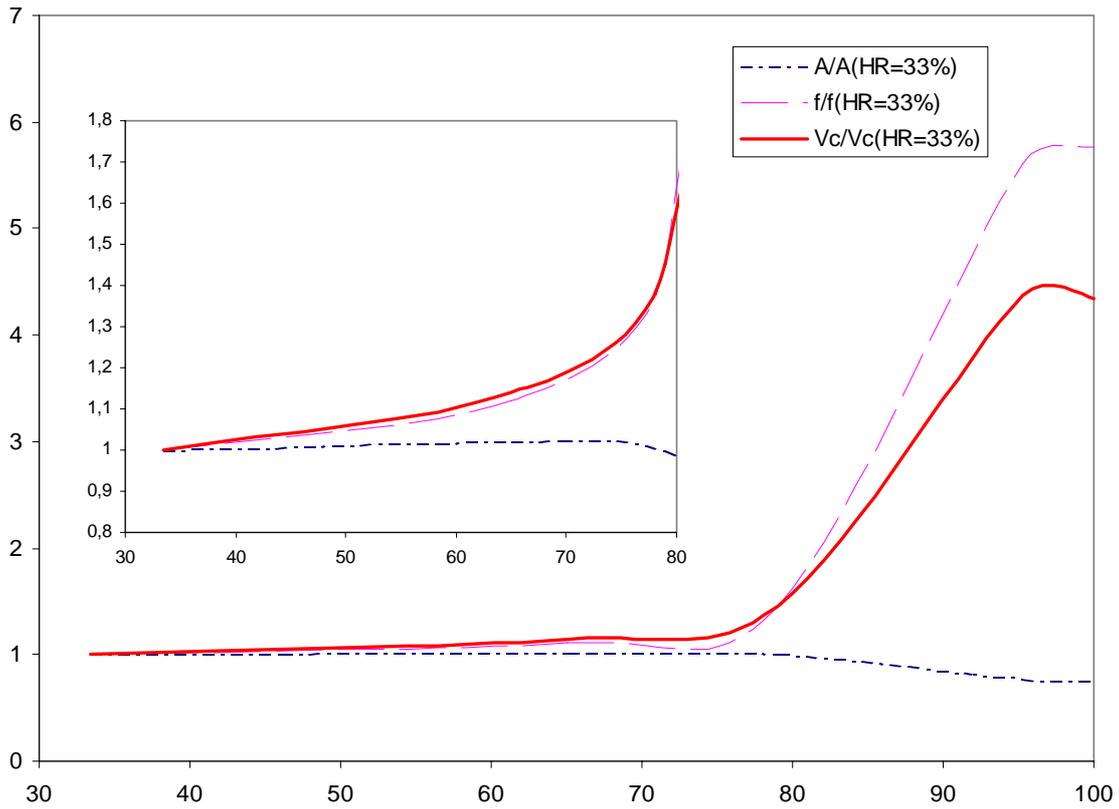


Figure VI. 16 : Rôle du transport dans l'argile et dans l'oxyde sur la cinétique de corrosion anoxique sous conditions non saturées (t = 9mois)

Remarque

On montre ainsi que l'effet de l'HR sur la cinétique de corrosion est du en grande partie au transport dans la couche d'oxyde et non à celui dans l'argile. Ce résultat a été observé pour la corrosion atmosphérique (acier en contact direct avec l'air humide) où on a remarqué la même croissance de la vitesse de corrosion avec l'HR {5, 39, 55, 59}.

4. ROLE DE LA BARRIERE CAPILLAIRE

Dans les pays qui étudient la faisabilité du stockage des déchets radioactifs dans les formations argileuses profondes, le concept de référence considère un conteneur en acier mis en contact direct avec le milieu argileux (avec ou sans BO). Pendant la phase désaérée, la corrosion anoxique consomme de l'eau liquide et produit essentiellement de l'hydrogène. Ceci engendra une désaturation locale au niveau du métal avec des surpressions gazeuses qui peuvent être nuisibles. L'une des solutions proposées pour minimiser cette nuisance consiste à intercaler entre l'acier et l'argile un milieu poreux « grossier » (barrière capillaire). L'objectif est d'offrir plus d'espace au gaz en accélérant la désaturation locale ce qui permettra de diminuer les surpressions gazeuses d'un côté et de ralentir la corrosion d'un autre côté {84, 57}.

Afin de vérifier l'utilité de cette solution, on tentera dans ce qui suit de décrire le comportement du champ proche (métal + argile FoCa) en présence d'une barrière capillaire. Les conditions du problème sont présentées par la figure VI.17. Le matériau choisi pour la barrière capillaire est le grès de Vosges {78}, ses propriétés hydriques sont présentées par la figure VI.18. C'est un matériau plus perméable ($k_{int} \approx 10^{-14} m^2$, $D_l = 10^{-9} m^2 s^{-1}$) qui se désature plus facilement que l'argile compactée.

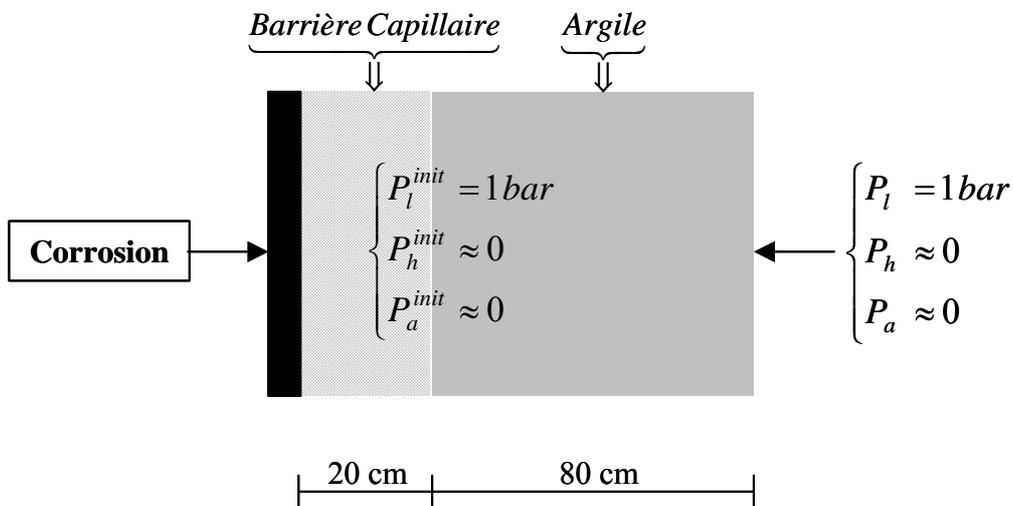


Figure VI. 17 : Modèle de calcul de la corrosion dans l'argile avec la présence d'une barrière capillaire

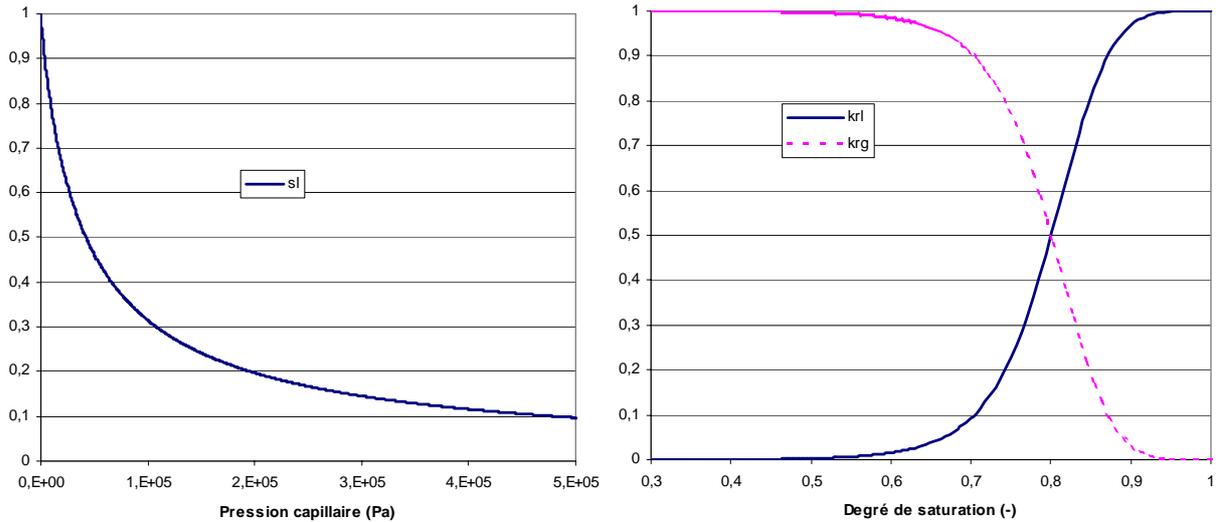


Figure VI. 18 : Propriétés hydriques du grès des Vosges {78}

L'évolution à long terme de la cinétique de corrosion anoxique est présentée par la figure VI.19 selon la conception des barrières en contact avec le métal. Le rôle de la barrière capillaire n'est remarquable que lorsqu'elle est utilisée seule (la vitesse de corrosion est 3 fois moins faible après 1000 ans). Lorsque le grès (d'épaisseur 20 ou 80 cm) est associé à une barrière argileuse, son effet sur la cinétique de corrosion est de moins en moins remarquable selon que son épaisseur diminue. Le ralentissement de la corrosion n'est que de quelques dizaines de microns après 1000 ans. Certes, le gaz s'évacue plus aisément dans le grès que dans l'argile mais cette évacuation reste limitée par la présence de cette argile. Au voisinage du métal, la surpression gazeuse est de l'ordre de 1 MPa, figure VI.20. Elle est de 10 à 100 fois plus importante que celle induite par la corrosion dans le grès tout seul. Ce qui explique le faible ralentissement de la corrosion engendré par la présence de cette barrière capillaire.

D'un autre côté, la présence du grès permet de minimiser cette surpression gazeuse en accélérant la désaturation au voisinage du métal, figure VI.21 et VI.22. Ceci est lié en grande partie à la porosité grossière du grès qui joue le rôle d'un filtre hydraulique. Dès que la pression du gaz atteint un seuil assez faible, la porosité de ce milieu se désature plus rapidement. Ce qui offre au gaz un volume d'expansion plus important.

Elle permet ainsi de minimiser les efforts mécaniques exercés sur le milieu argileux qui peuvent nuire à son étanchéité et mettre en cause ses fonctionnalités. L'impact hydromécanique de ces différentes perturbations liées à la corrosion sera examiné par la seconde partie de ce travail.

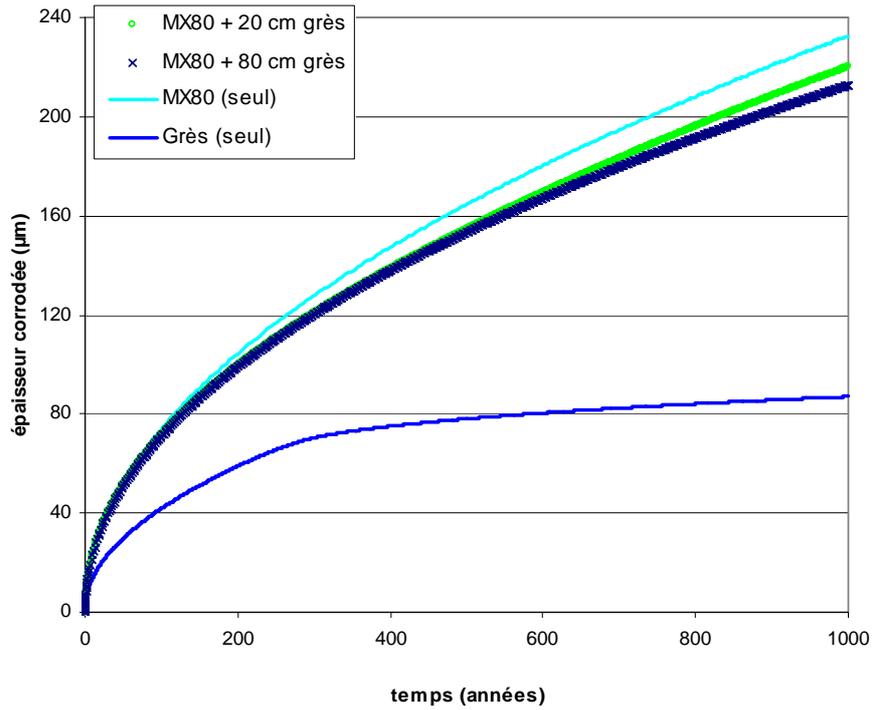


Figure VI. 19 : Evolution de la corrosion selon le type des géomatériaux

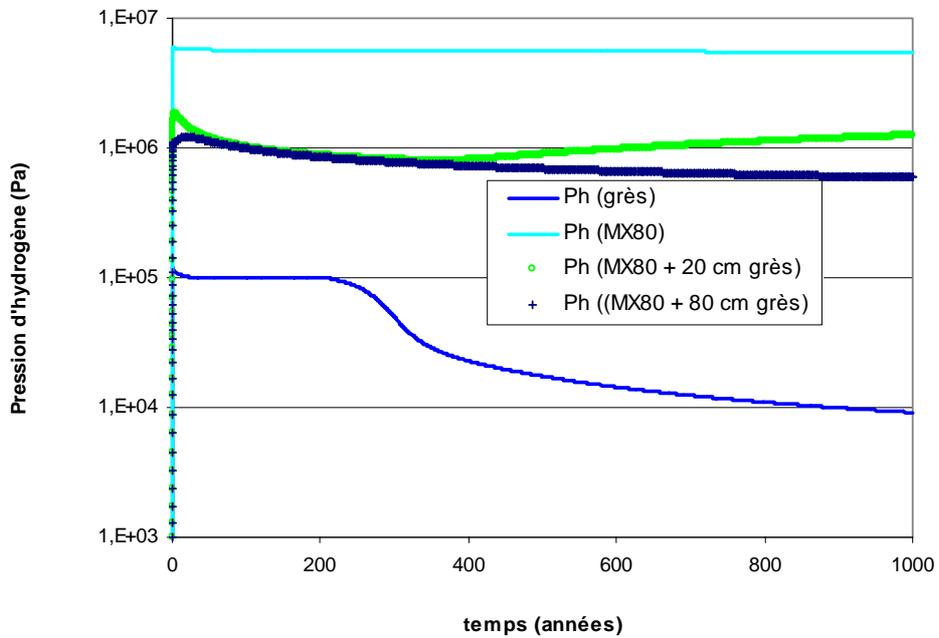


Figure VI. 20 : Evolution de la pression d'hydrogène au voisinage du métal

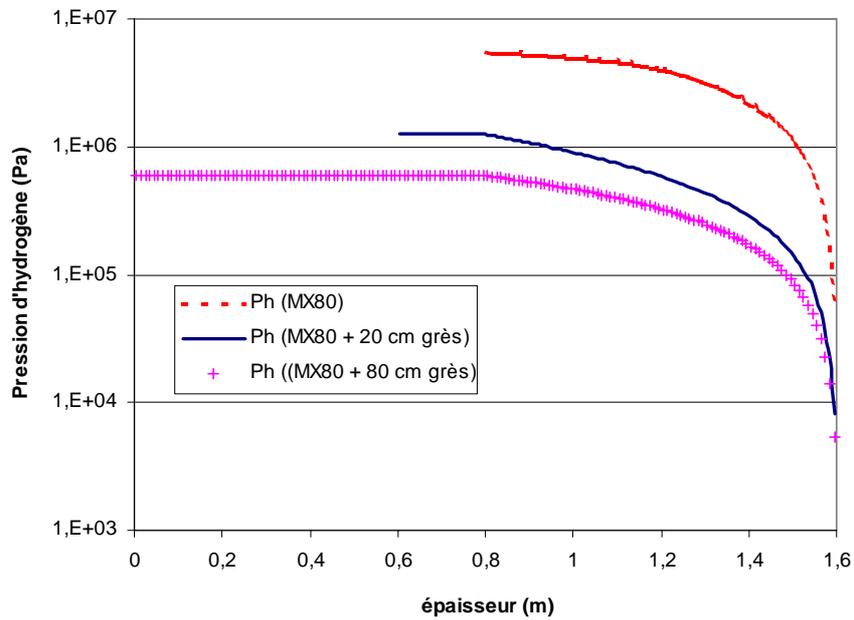


Figure VI. 21 : Profil de la pression d'hydrogène après 1000 ans

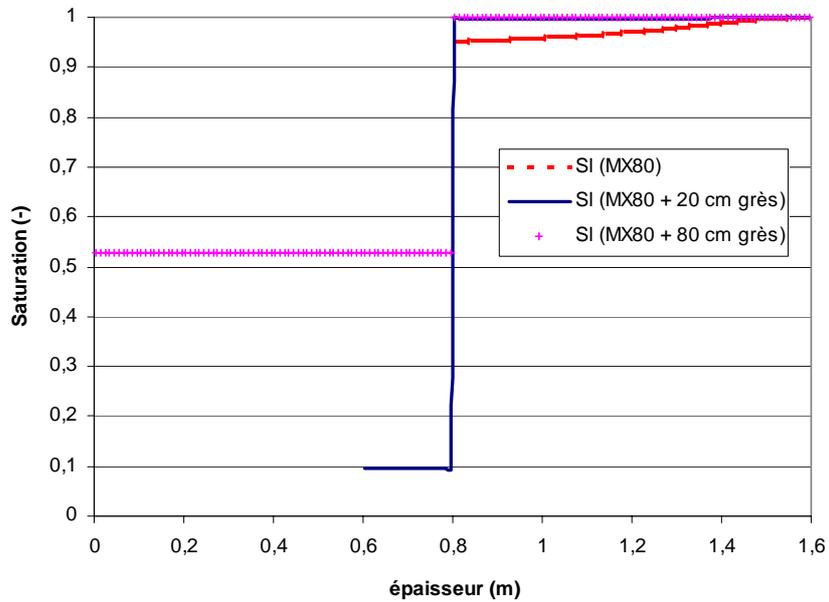
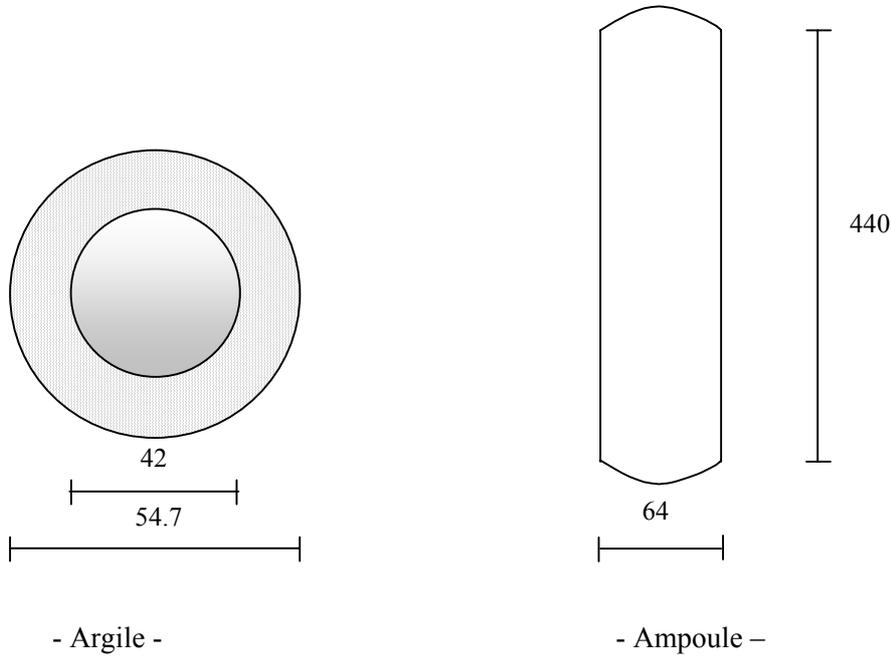


Figure VI. 22 : Profil de saturation après 1000 ans

ANNEXE VI.1 : CHOIX DES C.L DANS LES EXPERIENCES DE CORROSION SOUS HR CONTROLEE



En supposant que la vitesse moyenne de corrosion est de $6 \mu\text{m}/\text{an}/\text{m}^2$ (hypothèse conservatrice), et vu les dimensions de l'échantillon d'acier utilisé dans ces expériences, ceci nous ramène à un flux de production d' H_2 de $5.779 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{an}$ pour les deux faces corrodées.

D'autre part, dans l'ampoule du verre, le volume total est de $1.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (mélange argon et vapeur d'eau, $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 90^\circ\text{C}$).

Si on suppose que ce mélange est idéal, alors le nombre de mole total est donné par :

$$n_T = PV/RT = 0.046 \text{ mol} \quad .$$

On voit donc qu'après un an : $n_{\text{H}_2} / n_T = 1.25 \cdot 10^{-4}$

donc l'hydrogène restera très minoritaire pendant ces expériences et les C.L à imposer seront

$$\text{donc : } \begin{cases} P_l = P_g - P_c(S_l) \\ P_g \approx P_a \leq 1 \text{ atm} \\ P_h \approx 0 \end{cases}$$

DEUXIEME PARTIE :

PRODUCTION DU GAZ ET SES CONSEQUENCES
HYDROMECHANIQUES DANS LE STOCKAGE
GEOLOGIQUE

Chapitre VII

LA MIGRATION DU GAZ DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE : ETAT DE L'ART

1. INTRODUCTION	125
2. ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES	127
2.1 Essai d'injection sous volume constant (essai oedométrique)	127
2.1.1 Injection du gaz dans différentes argiles (AECL)	127
2.1.2 Injection du gaz dans l'argile FoCa (CEA & JNC)	130
2.1.3 Injection du gaz dans l'argile de Boom (projet MEGAS)	132
2.2 L'essai triaxial MEGAS	136
3. MODELISATIONS EFFECTUEES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES ...	142
3.1 Modèle de transport darcéen	142
3.2 Modèle du transport multi-phasique	144
3.3 Modèle du transport dans un sol hétérogène	146
3.4 Modèle du paquet capillaire (capillary bundle model)	148
3.5 Modèles développés par le Gambit Club	150
4. CONCLUSIONS	153
5. ANNEXE VII.1 : MODE D'INJECTION DU GAZ HUMIDE DANS L'ESSAI TRIAXIAL	155

1. INTRODUCTION

La production du gaz dans le champ proche pendant la phase post-fermeture a été longtemps intégrée dans les études de sûreté des concepts de stockage dans plusieurs pays du monde (Japon, Canada, Suède, Suisse, Belgique, France ...).

Dans la plupart des concepts proposés, plusieurs mécanismes sont identifiés comme des sources potentielles de production du gaz :

- La corrosion anaérobie : comme il est signalé dans les chapitres précédents, la corrosion anoxique du conteneur mais aussi de tous les éléments en acier présents dans les alvéoles du stockage (boulonnage, rails de transport, manutention ...) produit essentiellement de l'hydrogène sous forme dissoute au début puis sous forme gazeuse. Cette production est contrôlée par la cinétique de corrosion souvent considérée constante dans les calculs de sûreté. En se référant aux essais de corrosion à court terme (SKB, Nirex, CEN, WIPP), le rapport GASNET {73} a recensé des vitesses allant de 0.1 à 10 $\mu\text{m}/\text{an}$. Selon le concept standard des déchets C (OIC 98), ces vitesses correspondent à une production d'hydrogène de 0.05 à 5.3 mol/an/colis, (Sous $T = 90^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$, cette production génère un débit d'hydrogène de 1.24 à 124 l/an/colis).
- La radiolyse externe : elle concerne la décomposition de l'eau dans l'argile sous l'effet des radiations γ en produisant de l'oxygène et de l'hydrogène. La cinétique de production est contrôlée par la décroissance radioactive du césium 137 (30 ans) présents dans les colis {85, 77}. Les débits d'hydrogène engendrés correspondent à 1 mol/an/colis pour les déchets C et 0.001 mol/an/colis pour les déchets B. Rappelons qu'il est prévu selon les OIC d'ajouter un colisage épais (centimétrique) pour ces colis qui permettra de ralentir ces radiations.
- La radiolyse interne : qui se produit à l'intérieur du colis. Dans les colis C, cette radiolyse concerne l'eau liquide après sa pénétration dans le conteneur (corrosion totale). Pour les colis B (boues bitumées), l'irradiation des espèces organiques présentes dans les enrobés bitumineux conduit à la production du gaz (majoritairement de l' H_2 mais aussi du CO_2 , CH_4 , N_2O ...). Les débits de gaz générés sont de l'ordre de 0.8 à 0.03 mol/an/colis, {85, 86}.

D'autres mécanismes sont susceptibles de produire du gaz en quantités inférieures dans le stockage profond comme la décroissance alpha qui génère de l'hélium ou l'activité bactérienne qui produisent essentiellement du CO_2 , N_2 , CH_4 et H_2S .

Selon le concept concerné, ainsi que la cinétique de sa production, le gaz dans le stockage géologique peut donner lieu à des conséquences nocives vis-à-vis de l'intégrité fonctionnelle du confinement multi-barrières. Dans les analyses de sûreté qui se sont intéressées à la « problématique gaz »,

plusieurs rapports ont évoqué les risques potentiels de cette production liés à des scénarios d'évolution normaux ou accidentels : {73, 74}

- Le risque d'un claquage mécanique du milieu argileux au voisinage du conteneur sous l'effet des surpressions gazeuses. Dans un environnement saturé, le gaz est produit essentiellement sous forme dissoute qui se transporte en grande partie à travers la phase liquide par diffusion et par convection. L'échappement du gaz est probablement plus lent, ne le permettant pas de se volatiliser dans le milieu géologique. Une phase gazeuse se crée donc au voisinage des colis et sa pression augmente selon la cinétique de production du gaz. Si elle atteint un seuil suffisant, cette surpression peut initier la micro-fissuration de l'argile mettant ainsi en cause son étanchéité et sa capacité de rétention.
- Le risque d'accélérer le transport des radionucléides en provenance des colis vers le biosphère. La présence d'une phase gazeuse progressant dans l'argile peut :
 - o Entraîner (par effet capillaire) la phase d'eau liquide contaminée vers l'extérieur,
 - o Accélérer le transport de la vapeur d'eau contaminée dans les bulles de gaz formées,
 - o Fixer les radioéléments libérés sur l'interface liquide-gaz qui progresse dans l'argile augmentant ainsi le risque de contamination externe,
 - o Accélérer l'échappement probable de quelques isotopes radioactifs « volatiles » sous forme gazeuse tel que le ^{14}C , ^3H ou ^{129}I qui peuvent être libérés dans certains colis (mais en faibles quantités).
- L'échappement des gaz inflammables comme l'hydrogène ou le méthane constitue un risque d'explosion lors du contact avec l'atmosphère (à la surface pour un scénario d'évolution normal ou lors d'une intrusion humaine par forage pour un scénario accidentel).

Faces à des éventuels risques que peut constituer la production du gaz dans les stockages profonds, des efforts considérables ont été menés depuis une vingtaine d'années afin de comprendre et de décrire la migration des gaz dans les milieux poreux gonflants tels que les argiles. Ces investigations sont essentiellement constituées des expériences d'injection du gaz dans les argiles afin de comprendre les mécanismes de transport dominants, les propriétés de transfert dans l'argile et l'évolution de ses propriétés hydromécaniques sous l'effet de ce type de sollicitations.

L'objectif du présent chapitre est de donner un état d'art sur la migration du gaz dans les argiles et son impact hydromécanique à l'issue des résultats de ces expériences. On essayera ensuite de présenter les interprétations de ces résultats, données par leurs expérimentateurs, portant essentiellement sur les mécanismes spécifiques de transport qui dominent la migration du gaz dans les argiles gonflantes. Finalement seront brièvement évoquées les quelques tentatives de modélisation de ces expériences

effectuées par ces équipes suivies de notre avis critique portant sur le fondement de ces modèles et leurs limites d'applicabilité.

2. ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES

2.1 Essai d'injection sous volume constant (essai oedométrique)

2.1.1 Injection du gaz dans différentes argiles (AECL)

Le concept canadien du stockage géologique consiste à enfouir les colis des déchets radioactifs sous une profondeur de 500 à 1000 m dans un site granitique saturé caractérisé par une faible perméabilité. Les conteneurs en titane ou en cuivre (résistant à la corrosion) sont séparés de la roche par un tampon d'argile. Plusieurs matériaux candidats sont proposés pour ce tampon : illite, bentonite ou un mélange bentonite + sable (buffer). Ces derniers ont fait l'objet d'un certain nombre d'essais d'injection du gaz afin d'évaluer la pression minimale du gaz qui permet son échappement à travers l'argile couramment désignée par la « *pression du breakthrough*. » {45, 42}

L'objectif de ces essais consiste à identifier l'influence de la fabrication (densité, saturation) et de la minéralogie de l'argile sur la pression de breakthrough. Le principe commun est constitué par les étapes suivantes :

- Mélanger la poudre d'argile avec une quantité d'eau distillée afin d'obtenir la teneur en eau visée par l'essai.
- Compactage de ce mélange dans une moule cylindrique jusqu'à la densité attendue. A la sortie, les échantillons ont un diamètre de 50 mm et une hauteur de 24 mm. La densité sèche varie de 1.8 à 2.15 g/cm³ (0.6 à 1.45 pour la bentonite) et la teneur en eau de 10 à 17 % (30 à 63.5 % pour la bentonite), ceci correspond à un degré de saturation qui se situe entre 55 et 100 %.
- Placement de l'échantillon dans la cellule d'injection sous volume constant, figure VII.1. Afin d'obtenir la saturation complète pour certains échantillons, une injection d'eau liquide est effectuée sous pression contrôlée (0.2 MPa) pendant 24 heures.
- Injection du gaz (argon) sous une pression de 0.2 MPa qui augmente par incrément de 0.2 MPa tous les 5 minutes (au niveau de la face inférieure, voir figure). La collection du gaz à la sortie de l'échantillon se fait au niveau de la face supérieure (voir figure). Celle-ci s'effectue dans un accumulateur de gaz sous une pression de 0.2 MPa. Lorsqu'un flux continu du gaz est détecté à la sortie (la pression du gaz dans l'accumulateur augmente), on dit qu'on a atteint le *breakthrough* et le test est arrêté.

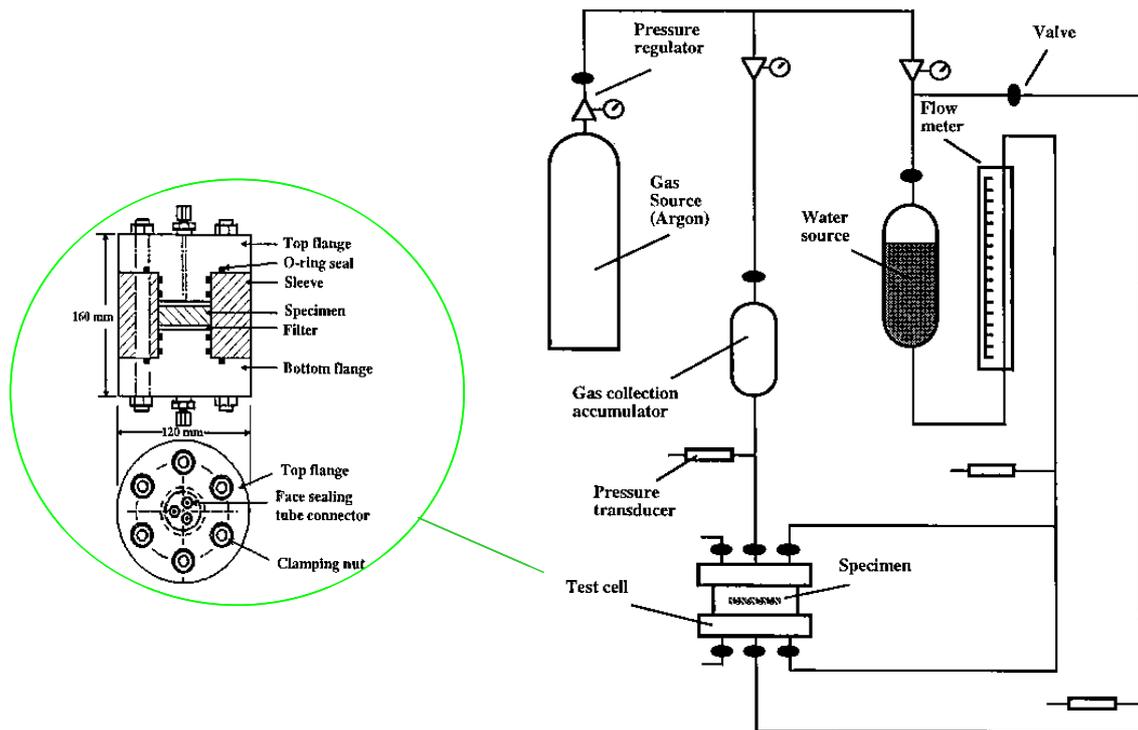


Figure VII. 1 : Cellule et circuit d'injection et de collection du gaz de l'essai AECL {45}

Concernant l'illite, le breakthrough est atteint après 1 heure pour une pression d'injection proche de 2.5 MPa, figure VII.2.a. Les résultats de ces essais pour différentes densités sèches ont montré que la pression de breakthrough P_{bk} croît de façon curviligne lorsqu'on augmente ρ_d . Pour les fortes densités, la porosité est faible et les pores sont de plus en plus petites. La pression capillaire est ainsi élevée selon l'équation de Young-Laplace. Afin de pousser l'eau liquide initialement présente dans les pores, le gaz devra développer des fortes pressions. Le breakthrough est ainsi contrôlée par les effets capillaires.

En fonction de la saturation de l'illite, la pression de breakthrough varie de 1 à 6 MPa, figure VII.2.b. L'examen de ces résultats montre que P_{bk} est une fonction faiblement croissante du degré de saturation entre 100 et 80 % pour les fortes densités. Au deçà de 80 % de saturation, cette pression devient fortement croissante de S_l . Ce seuil critique est en effet relié à l'absence d'un chemin continu pour le gaz et il a été mis en valeur lors de l'identification des perméabilités au gaz dans les milieux poreux (Corey, Van Genuchten cités dans {33}).

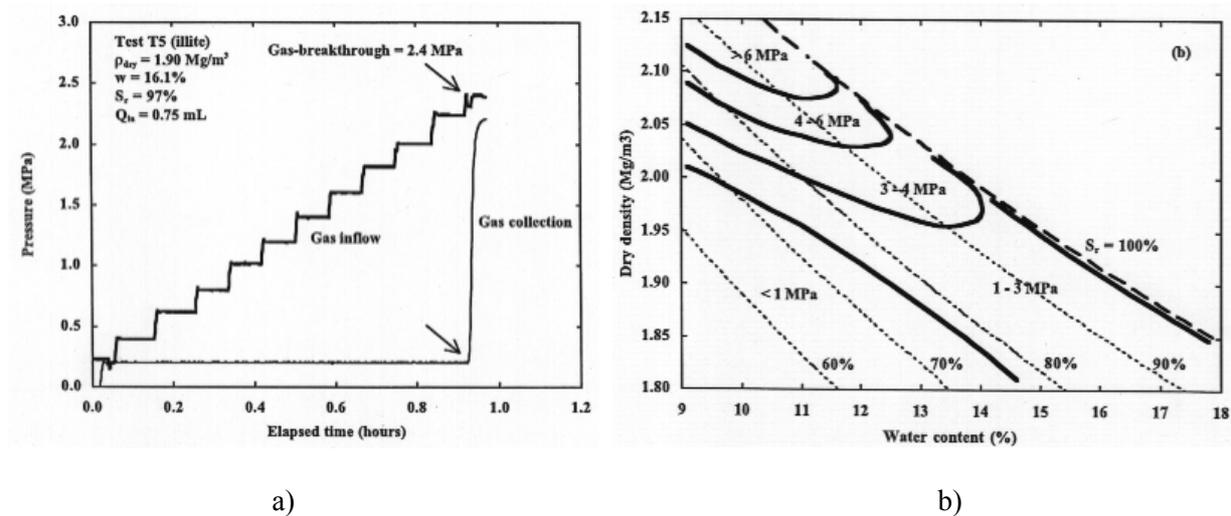


Figure VII. 2 : Essai de breakthrough dans l'illite {45}

Pour le mélange bentonite + sable (buffer), le breakthrough n'est obtenu que pour les faibles densités et pour des faibles S_r avec des pressions élevées (9.4 MPa). Ce résultat contredit les estimations de Push et al, qui estiment la pression de breakthrough de 50 à 90 % de la pression de gonflement (elle est de 2 MPa pour ce mélange saturé). D'un autre côté, la distribution des pores dans ce mélange est bi-modale (deux concentrations de rayon dominantes : 0.003 à 0.007 μm et 5 à 50 μm) contrairement à celle de l'illite qui est uni-modale (concentration dominante entre 0.005 et 1 μm). Puisque l'entrée du gaz par le déplacement de l'eau s'effectue en priorité dans les gros pores, ceci prévoit une pression d'entrée de 6.4 à 0.2 MPa pour l'illite ce qui concorde avec les résultats expérimentaux. Pour le mélange bentonite + sable, ceci s'écarte de la réalité expérimentale puisqu'il prédit une pression d'entrée du gaz beaucoup plus faible. Dans ce mélange, c'est l'importance de l'eau liée qui joue le rôle primordial dans le processus de migration du gaz comme il sera ensuite confirmé.

Concernant la bentonite, malgré la procédure de resaturation sous pression, la saturation complète n'est jamais atteinte et le degré de saturation pour les échantillons concernés est un peu supérieur à 98 %. Le breakthrough n'a été détecté que lorsque la pression d'injection a atteint 50 MPa (pression limite de l'appareillage) et après un temps d'attente d'une heure. La densité sèche de cet échantillon n'est pas précisée. Pour les échantillons non saturés (sans la phase de resaturation), la pression de breakthrough est reportée en fonction du degré de saturation, figure VII.3.b. Il est apparu qu'au-delà de 93 % de saturation, l'augmentation de la pression du breakthrough de la bentonite est liée à l'absence d'un espace continu pour le déplacement du gaz.

Dans le circuit de collection, la pression du gaz augmente rapidement pendant le breakthrough. C'est du en grande partie au fait que dans la bentonite, l'eau liquide dans l'espace intra-foliaire (micropores) est essentiellement liée aux particules minérales. C'est une argile très active qui utilise les ions H^+ pour équilibrer le déficit des charges dans les feuillets minérales. Quant à l'eau libre qui circule

dans les macro-pores, elle contient des espèces colloïdales (gel) ce qui augmente sa viscosité et rend son déplacement par le gaz plus difficile. Un essai complémentaire a été réalisé en utilisant un liquide non polaire à la place de l'eau distillée (paraffine). Les tests d'injection ont révélé des pressions de breakthrough beaucoup plus faibles (0.2 MPa).

Des tests d'injection sous pression constante ont été effectués sur des échantillons de bentonite saturés, figure VII.3.a. Cette fois-ci le breakthrough est atteint pour des pressions plus faibles mais après des périodes plus longues que les essais d'injection par incrément. Il est apparu que le temps de breakthrough est inversement proportionnel à la pression d'injection {42}.

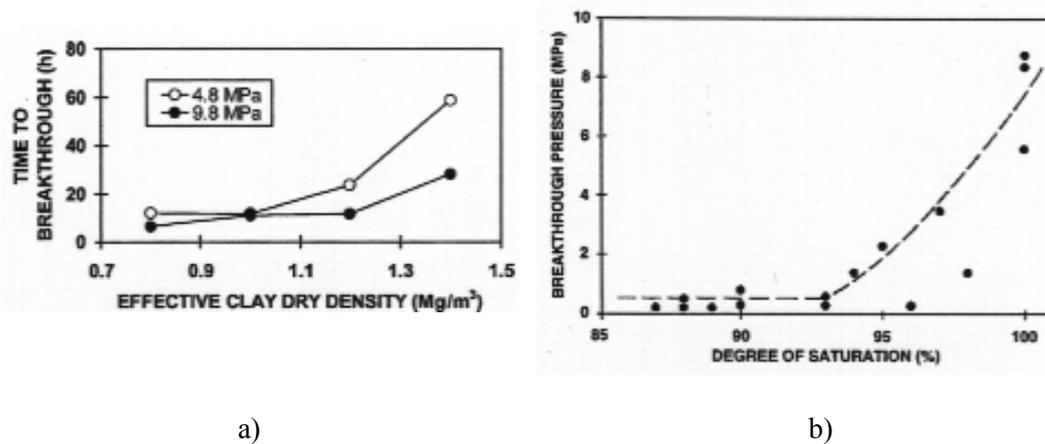


Figure VII. 3 : Essai de breakthrough dans la bentonite {42}

2.1.2 Injection du gaz dans l'argile FoCa (CEA & JNC)

Les travaux de C. Gallé {37, 38} se sont concentrés sur l'étude expérimentale de la migration d'hydrogène dans l'argile FoCa, qui était pendant un certain temps considérée comme le matériau de référence pour la barrière ouvragée dans le concept de stockage français.

La procédure expérimentale de ces essais est analogue à celle des expériences AECL : partant d'une teneur en eau voulue, l'argile est compactée à la densité précise puis installée dans la cellule oedométrique où elle subira une injection de gaz sous pression croissante (par paliers). Sur la face inférieure, les flux gazeux sont mesurés à l'aide de débitmètres à bulle de différents calibres.

Trois paramètres sont mesurés pendant ces essais :

- La pression critique P_c : c'est la pression du gaz injecté à partir de laquelle les premiers débits gazeux sont observés sur la face aval de l'échantillon.
- La pression de rupture P_R : ou la pression de breakthrough, elle correspond à la pression d'injection pour laquelle il se produit l'ouverture de larges passages dans l'échantillon

(chemins préférentiels). Elle est enregistrée lorsque le débit gazeux en bas augmente brutalement.

- La perméabilité intrinsèque au gaz hydrogène.

L'examen des résultats concernant la perméabilité à l'hydrogène montre que celle-ci est une fonction décroissante du degré de saturation et de la densité sèche. Cette perméabilité passe de 10^{-15} m^2 pour une saturation de 70 % à 10^{-18} m^2 pour une argile proche de la saturation compactée à 1.6 g/cm^2 . Il est apparu aussi que cette perméabilité dépend de la pression d'injection et qu'elle diminue quand cette pression augmente conformément à la loi de Klinkenberg.

Concernant l'identification de la pression de rupture, un essai typique est décrit par la figure VII.4. Pendant cet essai, le premier débit détecté correspondait à la pression critique $P_c=1.3 \text{ MPa}$. Lorsque la pression d'injection atteint $P_R=2.8 \text{ MPa}$, le débit d'injection est passé brutalement de quelque cm^3/s à une valeur voisine de $1000 \text{ cm}^3/\text{s}$ et le débit à la sortie est à ce moment également très important.

Si la pression critique peut être approchée à la pression d'entrée du gaz dans les milieux argileux, un concept déjà connu pour les milieux poreux, la pression de rupture est quant à elle difficile à expliquer. Cependant l'auteur se réfère à d'autres explications comme celles de Neretnieks (il estimait P_R entre 20 à 90 % de la pression de gonflement) ou celles de Pusch (P_R est capable de déplacer les agrégats d'argiles créant ainsi un fort passage pour le gaz, elle est de même ordre de grandeur que la pression de gonflement de la bentonite).

Pour les autres essais à différents teneurs en eau initiales, il est apparu que la pression de rupture est une fonction croissante de la saturation.

Finalement, l'auteur a constaté que les résultats de ces essais dépendent de la durée de chaque palier d'injection mais aussi de la taille de ses échantillons. Si la pression de rupture est atteinte pour un échantillon de 1 cm, elle ne l'est pas pour l'échantillon de 4 cm même en augmentant la pression d'injection jusqu'à 9.3 MPa.

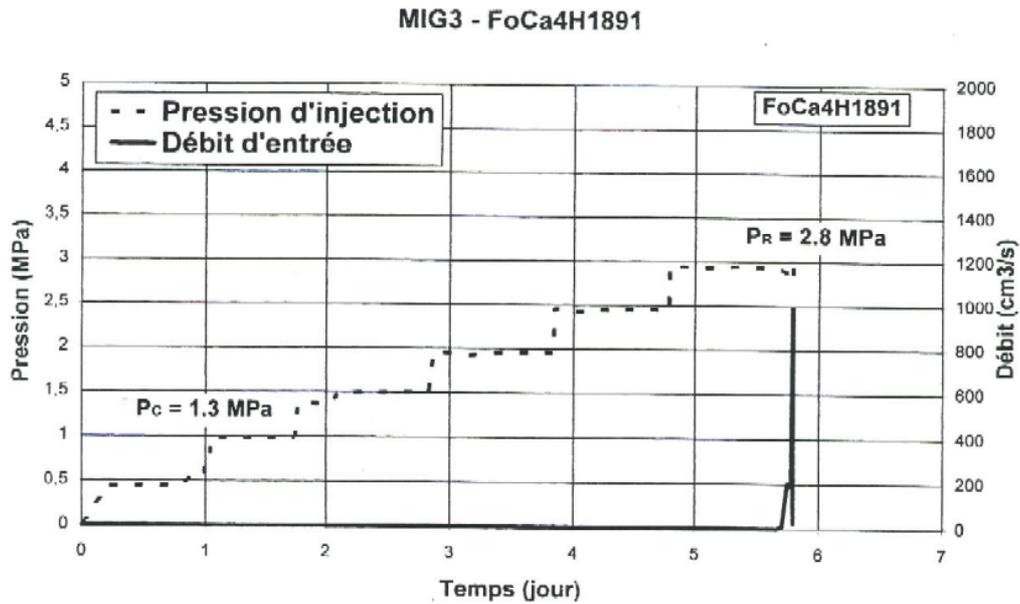


Figure VII. 4 : Essai d'injection du gaz dans l'argile FoCa {37}

2.1.3 Injection du gaz dans l'argile de Boom (projet MEGAS)

Ces essais sont effectués dans le laboratoire souterrain du site argileux de Mol en Belgique. Ils s'inscrivent dans le cadre du projet européen MEGAS (pour **M**odelling and **E**xperiments on **G**AS migration in repository host rocks), {87}. Dans la première série d'essais, les échantillons cylindriques de 3.8 cm de diamètre et de hauteur variant de 2.7 à 10 cm sont directement placés dans un perméamètre connecté sur ses faces inférieure et supérieure à deux systèmes de contrôle de flux de l'eau liquide ainsi que du gaz (hélium) d'une précision de l'ordre de 3 μL (sous pression constante), figure VII.5. La procédure commune pour ces essais préliminaires consiste à injecter l'eau liquide sur la face inférieure tout en suivant son flux à l'entrée et à la sortie de l'échantillon. Lorsque ces deux flux s'égalisent ou au moins 50 mL d'eau a traversé l'échantillon d'argile, ce dernier est considéré comme totalement saturé. Pendant cette phase de resaturation, la perméabilité liquide est mesurée et l'essai n'est poursuivi que lorsque la valeur de celle-ci est $< 10^{-11}$ m/s. Le gaz est ensuite injecté sur la face supérieure. Au début on observe un flux d'eau à la sortie. Lorsqu'il s'arrête, on dit que l'eau a été éliminée dans le circuit d'injection et que le gaz a atteint la face supérieure de l'argile. L'injection du gaz peut ainsi commencer en augmentant graduellement sa pression de 0.1 MPa (chaque palier de chargement dure au moins 2 jours) tout en maintenant une contrepression d'eau liquide sur la face inférieure (1.7 MPa). Les flux sortants sont quantifiés par la mesure du déplacement du piston et la distinction entre flux gazeux et liquide s'effectue par la mesure de la compressibilité du fluide dans ce circuit. Quand un flux gazeux est détecté, la pression du gaz enregistrée correspond à la pression du breakthrough et le flux du gaz est ensuite mesuré.

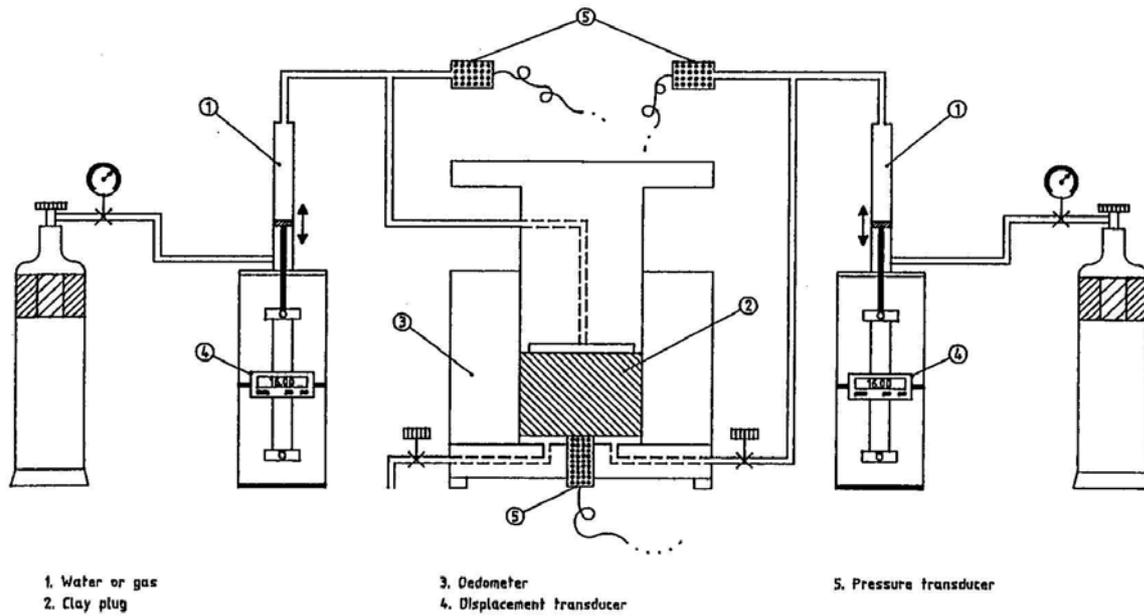


Figure VII. 5 : Dispositif expérimental de l'essai oedométrique {87}

Les résultats de ces essais préliminaires (sur 9 échantillons) ont montré l'existence d'une corrélation entre les pressions de breakthrough (variant de 0.9 à 2.9 MPa) et la perméabilité liquide (variant de 1.5 à $7.5 \cdot 10^{12} \text{ m s}^{-1}$). Selon la terminologie de ces auteurs, la pression du breakthrough correspond à la différence entre la pression d'injection du gaz et la contrepression liquide. Une fois le breakthrough atteint, la pression du gaz est augmentée par incrément pour certains échantillons. Le flux à la sortie semble dépendre de la pression appliquée selon une loi exponentielle, ce qui montre que la perméabilité au gaz est une fonction (croissante) de la pression appliquée. Ensuite, des cycles de resaturation-breakthrough ont été appliqués à quelques échantillons confirmant une stabilité des résultats en ce qui concerne la perméabilité liquide et la pression de breakthrough. Le flux de gaz sortant obtenu pendant ces cycles n'a pas été conservé confirmant sa sensibilité à la pression d'injection.

Une seconde série d'essais est menée (sur 7 échantillons) dans le but de clarifier la corrélation entre perméabilité et breakthrough, le temps exact de ce breakthrough ainsi que l'évolution du profil de saturation après le breakthrough.

Une relation empirique est proposée permettant de relier la pression du breakthrough (allant de 1.1 à 3.14 MPa) à la perméabilité liquide (allant de 1.04 à $4.4 \cdot 10^{12} \text{ m s}^{-1}$) selon :

$$P_{bk} = 4.71 \cdot 10^{-4} k_l^{-0.312} \quad (\text{VII.1})$$

permettant de conforter les résultats obtenus par Davies et al cités dans {87} concernant les roches consolidées.

Le suivi du flux gazeux à la sortie a révélé l'existence de types de comportement différents. Pour certains échantillons comme le 23B5.5K2, le flux du gaz monte brutalement juste après le breakthrough, figure VII.6.a. Selon les auteurs, ce comportement confirme que le transport du gaz s'effectue à travers des chemins préférentiels (preferential pathway) créée par la surpression gazeuse qui engendre une dilatation des pores ou une poussée des grains solides dans les régions faiblement concentrés en ces grains. Ces chemins préférentiels sont directement observés sur la facette d'injection d'un échantillon après son démantèlement de la cellule (des brèches concentrées au milieu). Pour certains échantillons comme le 23B4.5, le flux du gaz après le breakthrough est 10 fois plus petit. Il augmente graduellement pendant quelques jours en étant plus ou moins stable, figure VII.6.b. Ce comportement est typique d'un transport biphasique dans un milieu poreux non saturé. Les auteurs concluent que l'échappement du gaz a travers l'argile de Boom semble être comme une compétition entre ces deux mécanismes très voisins permettant d'expliquer la forte sensibilité du flux du gaz au breakthrough à des faibles incréments de la pression d'injection.

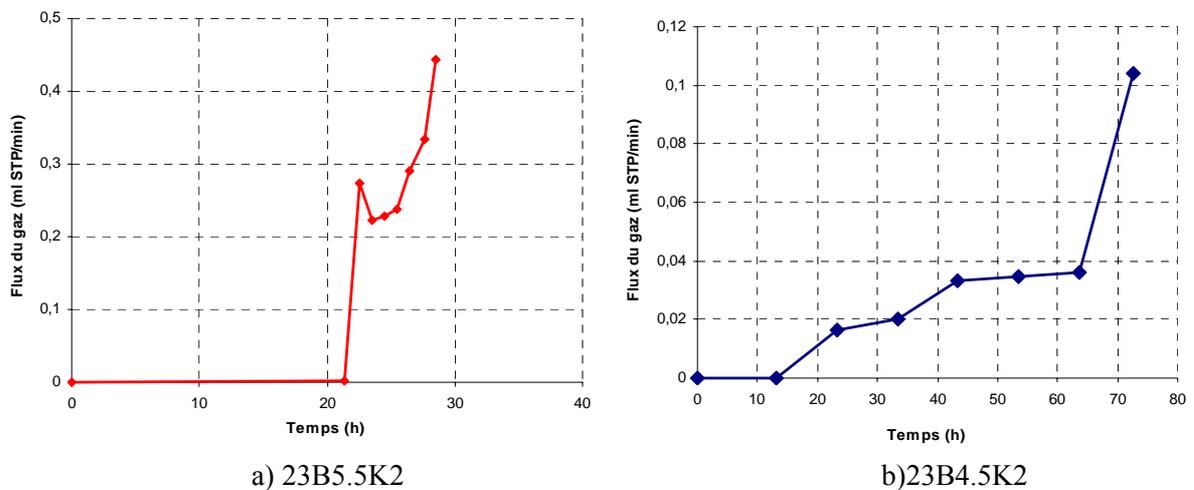


Figure VII. 6 : Evolution des flux de gaz sortant lors de l'essai oedométrique {87}

A la fin de chaque essai, l'échantillon d'argile est coupé en une dizaine de disques fins qui sont instantanément pesés. Leurs teneurs en eau sont ensuite identifiées par perte au feu à 110°C. Ceci permet d'identifier une approximation des profils de saturation sur toute la hauteur des échantillons après le breakthrough. Malgré les fluctuations observées sur ces profils, l'injection du gaz a induit le séchage des échantillons à partir de la face d'entrée du gaz (86 %), figure VII.7. Ce séchage s'étend progressivement sur toute la hauteur pour l'échantillon 23B5.5K2 alors qu'il est moins régulier pour l'échantillon 23B4.5K2. L'espace poreux disponible pour le gaz est moins important pour le premier

échantillon que le deuxième, ce qui est en contradiction avec la disproportion entre leurs flux gazeux au moment du breakthrough. Finalement, on observe sur la face de sortie (supérieure) que malgré l'application permanente d'une contrepression liquide pendant l'essai, la saturation complète n'est jamais atteinte (98.6 % pour 23B5.5K2 et 93 % pour 23B4.5K2). Ceci peut mettre en cause la fiabilité de la méthode de perte au feu pour l'identification des profils de saturation surtout pour les fortes humidités (possibilité de séchage rapide des disques d'argile pendant la manipulation).

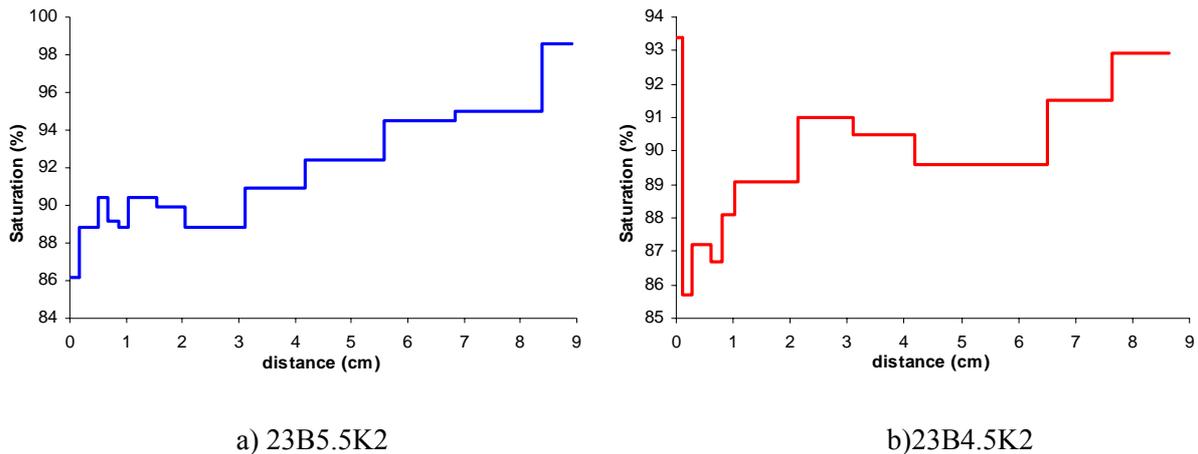


Figure VII. 7 : Profils de saturation dans l'argile après le breakthrough {87}

La troisième campagne expérimentale est menée dans une cellule oedométrique où les échantillons resaturés sont soumis à une contrainte verticale de 4.4 MPa et une contrepression liquide de 2.2 MPa afin de reproduire la contrainte totale et la pression hydrostatique à la profondeur du laboratoire souterrain de Mol. Tout d'abord, la hauteur de consolidation est mesurée ainsi que la perméabilité liquide qui est comparée avec sa mesure avant consolidation. Une fois l'échantillon équilibré (la consolidation est $< 2\mu\text{m}/\text{jour}$) le gaz (He) est ensuite injecté sous une pression de 2.4 à 2.5 MPa. La pression d'entrée du gaz correspond à la détection d'un flux d'eau sortant. La pression d'injection est ensuite incrémentée de 0.1 à 0.2 MPa chaque semaine jusqu'au breakthrough. Les résultats de cette campagne ont montré une variabilité concernant la consolidation de deux échantillons provenant du même forage distants seulement de 5 m dans la profondeur du laboratoire souterrain. La variation de hauteur après consolidation atteint 3.4 % (14 % pour l'autre) suivi d'une décroissance de la perméabilité liquide de 18.8 % (330 % pour l'autre). Ceci permet de confirmer le comportement hétérogène de l'argile de Boom. La pression d'entrée du gaz est identifiée à 2.47 MPa et le breakthrough est atteint à une pression d'injection de 4.32 MPa. La pression de breakthrough correspondante est de 2.3 MPa qui d'après les auteurs se ramène à la contrainte effective dans l'argile

($\sigma_{eff} = \sigma_v - P_l^{out} = 4.4 - 2.2 = 2.2 \text{ MPa}$). Selon les auteurs, le breakthrough est ainsi contrôlé par le comportement géomécanique de l'argile. Finalement, l'évolution du flux de gaz sortant après le breakthrough exhibe une forte croissance après 8 jours indiquant la création des nouveaux chemins préférentiels pour le gaz.

2.2 L'essai triaxial MEGAS

L'objectif de l'essai triaxial MEGAS est d'effectuer des tests d'injection du gaz dans l'argile de Boom soumis à la contrainte effective in situ. Dans la cellule de l'essai, figure VII.8, l'échantillon d'argile est plongé dans un fluide sous une pression de confinement isostatique. Il est connecté par ses deux faces à deux circuits de collection et d'injection de l'eau (distillée ou argileuse) et de l'hélium humide. Le principe de l'essai consiste à mener successivement les étapes suivantes, figure VII.9:

- Resaturation et consolidation sous les contraintes effectives du site (2.2 MPa) : elle s'effectue par l'injection de l'eau liquide à travers les deux faces jusqu'à l'annulation des flux rentrants (en général ça prend 4 jours).
- L'injection de l'eau liquide sous flux constant avec le suivi des pressions liquides sur les deux faces permet d'identifier les paramètres de transport liquide en régime stationnaire (perméabilité et coefficient d'emmagasinement).
- Rééquilibrage de l'échantillon : les pressions liquides en haut et en bas sont identiques (2.2 MPa).
- Injection du gaz en haut sous flux constant en maintenant une contre-pression liquide en bas : on enregistre l'évolution de la pression du gaz en haut et du flux liquide et gazeux à la sortie.

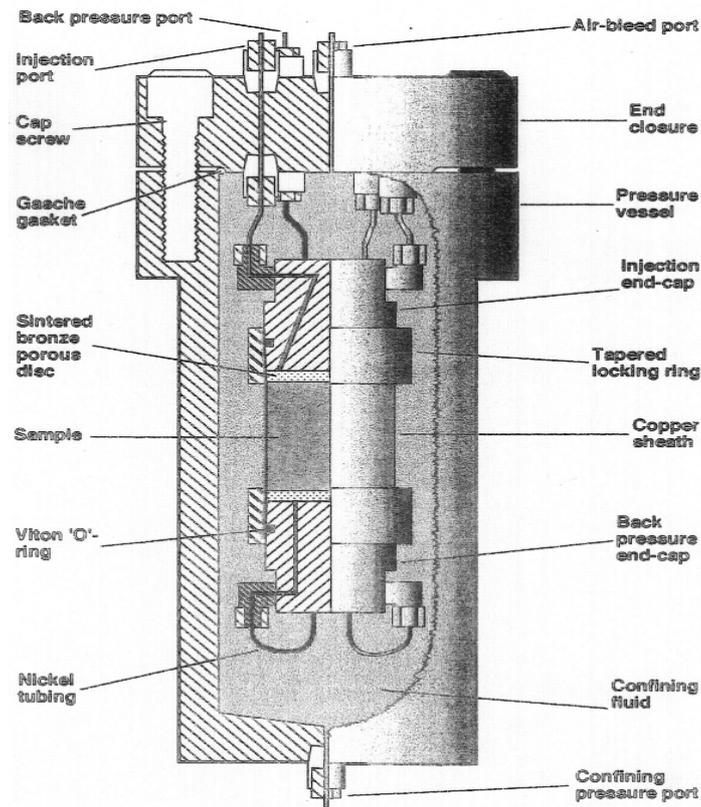


Figure VII. 8 : Cellule de l'essai triaxial {87}

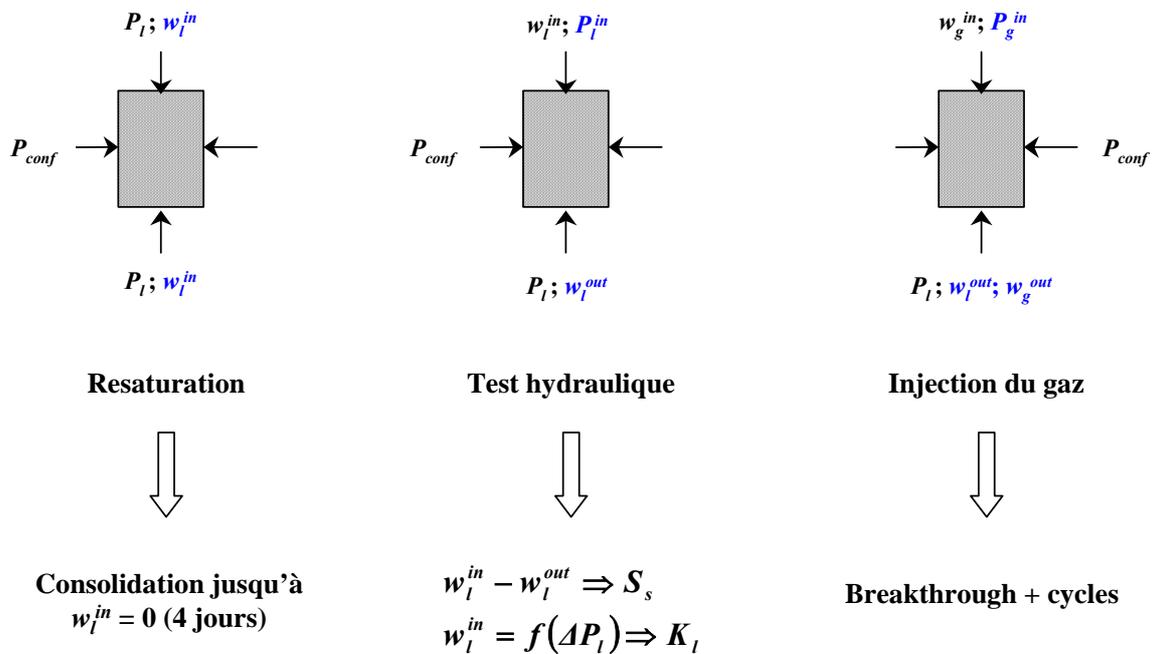


Figure VII. 9 : Principe de l'essai triaxial

Pendant le test hydraulique, les paramètres de transport dans l'argile saturé sont obtenus par fittage numérique après la résolution de l'équation d'écoulement en milieu saturé donnée par :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = \frac{S_s}{k_l} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{VII.2})$$

avec : $h = \frac{P_l}{\rho_w g}$ est la charge hydraulique (m),

$k_l = \frac{\rho_w g k_{\text{int}}}{\mu_w}$ est la conductivité hydraulique en régime saturé ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),

$S_s = \rho_w g \left(\frac{\phi}{K_w} + \frac{1}{K_{sk}} \right)$ est le coefficient d'emmagasinement (m^{-1}), défini comme la somme de

la contribution de l'élasticité de l'eau liquide et de celle de la squelette du milieu poreux,

K_w et K_{sk} sont respectivement les modules de compressibilité de l'eau liquide et de la squelette solide (drainé).

Le suivi de l'évolution de la pression liquide en haut et en bas montre des non-linéarités par rapport au flux liquide injecté (constant). Pour les auteurs, la loi d'écoulement de Darcy n'est plus valable dans ces conditions. Ceci est attribué à une modification des propriétés de transport sous l'effet du chargement mécanique isotrope. Cette dépendance est à prendre en compte dans l'expression du coefficient d'emmagasinement puisque le module d'incompressibilité drainé K_{sk} est sensible aux contraintes effectives.

La meilleure estimation du coefficient d'emmagasinement est de l'ordre de 10^{-4} m^{-1} . Ce qui ramène à un module d'incompressibilité drainé de 103 MPa qui semble être en concordance avec les valeurs typiques pour l'argile de Boom (de l'ordre de 90 MPa selon {71}).

Quant à la conductivité hydraulique, il est apparu qu'elle dépend fortement du flux injecté ainsi que du gradient hydraulique résultant. La non-validité de la loi de Darcy liée à des non-linéarités et à l'existence des seuils de gradients est un phénomène très connu pour les argiles. Il a été longtemps attribué à la forte viscosité de l'eau interstitielle (eau liée), aux effets électrocinétiques et à la fermeture des pores par les minéraux d'argile. Les valeurs typiques de cette conductivité se situent entre $5 \cdot 10^{-13}$ et $3.3 \cdot 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ pour les échantillons issues des forages verticaux et entre $3.2 \cdot 10^{-12}$ et $4.6 \cdot 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ pour les forages horizontaux, mettant en œuvre l'anisotropie de l'argile de Boom. D'après le test hydraulique dans la cellule triaxiale, cette conductivité est très sensible à ces contraintes et les relations suivantes sont proposées, valables uniquement pour les argiles surconsolidées :

$$\log(k_l^V) = -1.877 \sigma_{\text{eff}} - 8.442 : \text{Vertical} \quad (\text{VII.3})$$

$$\log(k_l^H) = -0.553\sigma_{eff} - 10.304 : \text{Horizontal} \quad (\text{VII.4})$$

Où la contrainte effective s'identifie à la différence entre la contrainte totale appliquée (4.4 MPa) et la moyenne de la pression liquide sur toute la hauteur de l'argile.

Cinq essais d'injection sont réalisés dans la cellule triaxiale : 3 sur des échantillons issus du forage vertical et 2 issus du forage horizontal (T2S3-G et T3S1-G). Différents scénarios de chargement sont appliqués par pilotage du flux injecté. Pour chaque essai, la pression d'injection du gaz est enregistrée ainsi que les flux sortants liquide et gazeux. Les figures VII.10 et VII.11 montrent les résultats de ces essais pour 2 échantillons issus du forage horizontal où sont représentés le flux du gaz entrant et sortant ainsi que la différence entre la pression du gaz injecté en haut et la contre-pression liquide appliquée en bas (P_d). Le flux de gaz entrant représenté ici correspond en effet au flux fourni par le circuit d'injection Q_p qui est totalement différent du flux pénétrant dans l'argile Q_i qui lui dépend en plus de l'évolution de la pression du gaz dans ce circuit d'injection. La procédure d'injection et de collection du gaz dans cet essai est détaillée dans l'annexe VII.1 où sont présentées les équations d'évolution de la pression et du flux du gaz dans le circuit d'injection.

Au démarrage de chaque essai, le gaz est injecté sous un flux constant. Pendant cette période, la pression du gaz dans la chambre d'injection entame une croissance monotone et aucun flux n'est détecté à la sortie. Il est probable, comme le préconise l'annexe VII.1, que pendant cette phase aucun flux gazeux n'a réussi à pénétrer dans l'argile. A partir d'une certaine valeur de P_d (0.47 MPa pour le premier et 1.02 MPa pour le second), une apparition brutale du gaz est détectée à la sortie avec un flux plus important que le flux injecté et qui décroît rapidement afin de l'égaliser. Pendant cette phase, l'écoulement du gaz s'effectue sous un régime stationnaire. Après un faible transitoire négatif, l'évolution de la pression du gaz injecté suit cette stationnarité.

On notera que le dépouillement du flux du gaz sortant pour ces deux essais présente souvent des fluctuations. Les auteurs s'orientent vers un dégagement du gaz par rafales liées à la création des nouveaux chemins préférentiels pour le gaz et non à une vidange des pores par déplacement de l'eau liquide.

Pour le deuxième échantillon, figure VII.11, une fermeture du port d'injection est ensuite effectuée. Le flux du gaz sortant s'arrête par conséquent et la pression d'injection se stabilise sur une valeur seuil non nulle ($P_d = 0.64$ MPa). Un deuxième cycle de réouverture-fermeture est ensuite enchaîné donnant lieu à un comportement similaire que pendant le premier cycle : croissance de P_d , le pic de breakthrough (légèrement plus faible que le premier), un transitoire négatif, une stationnarité (avec une pression plus importante que la première) puis un seuil constant pendant la refermeture. L'évolution de la pression P_d pendant le deuxième cycle est un peu différente de celle du premier cycle. Les auteurs expliquent cette différence par une hystérésis liée à l'ouverture et à la fermeture des chemins préférentiels créés pour le transport gazeux dans l'argile. Vu la faible distinction entre ces deux cycles,

nous pensons que cette hystérésis n'est pas confirmée. En effet, la réponse de l'argile pendant le deuxième cycle est logiquement différente du premier puisqu'il contient encore du gaz résiduel contrairement au début de l'essai où l'argile est complètement saturée. En effet, si une deuxième resaturation a été appliquée juste avant le deuxième cycle, il est fort probable qu'on retrouve un comportement similaire au premier cycle comme il a été mis en évidence par l'essai oedométrique.

Pendant la phase de fermeture lors du second essai, figure VII.11, le flux du gaz sortant s'arrête et la pression du gaz se stabilise ainsi sur une valeur non nulle. Selon ces auteurs, cet arrêt (*shut-in*) est lié à un effondrement des chemins gazeux créés lorsque la pression du gaz descend au-dessous d'un seuil dénommé seuil capillaire :

$$P_g^{in} - P_l^{out} \leq P_{c0}$$

Enfin, pendant la phase stationnaire pour ces deux essais mais aussi pour les 3 autres, une comparaison est effectuée entre le flux entrant (idem que le flux sortant) et le gradient de pression gazeux entre les deux faces de l'échantillon a permis de dégager les constatations suivantes :

- L'identification de la perméabilité au gaz pendant cette phase et la perméabilité liquide déduite du test hydraulique a permis de retrouver des perméabilités relatives au gaz supérieures à 1 alors que la saturation en gaz est très faible. Les auteurs penchent vers un mouvement du gaz dans l'argile différent de celui de l'eau liquide mettant ainsi en cause le concept de la perméabilité intrinsèque.
- La perméabilité relative au gaz déterminée selon cette méthode dépend fortement de la pression du gaz appliquée P_g^{in} . Cette pression influence fortement la dilatation des chemins gazeux créés. On assiste ainsi à un écartement du domaine de validité du flux darcéen classique.
- La perméabilité relative au gaz dépend de l'ouverture, la largeur et le nombre des chemins préférentiels créés. Selon les auteurs, une variable clé permet de contrôler la tendance de ces chemins à l'ouverture ou à la fermeture appelée contrainte moyenne nette (*net mean stress*) définie

selon :

$$\sigma_{net} = \sigma_{totale} - \left(\frac{P_g^{in} + P_g^{out}}{2} \right)$$

Avec l'hypothèse que le gaz sortant est soumis à la contrepression liquide ($P_g^{out} = P_l^{out}$), qui reste une hypothèse contestable.

Par analogie avec le test hydraulique, une relation empirique est proposée (reliée à la phase post-breakthrough) permettant de relier la perméabilité au gaz à cette contrainte moyenne selon :

$$\log(k_g^V) = -3.807\sigma_{net} - 15.381 : \text{Vertical} \quad (\text{VII.5})$$

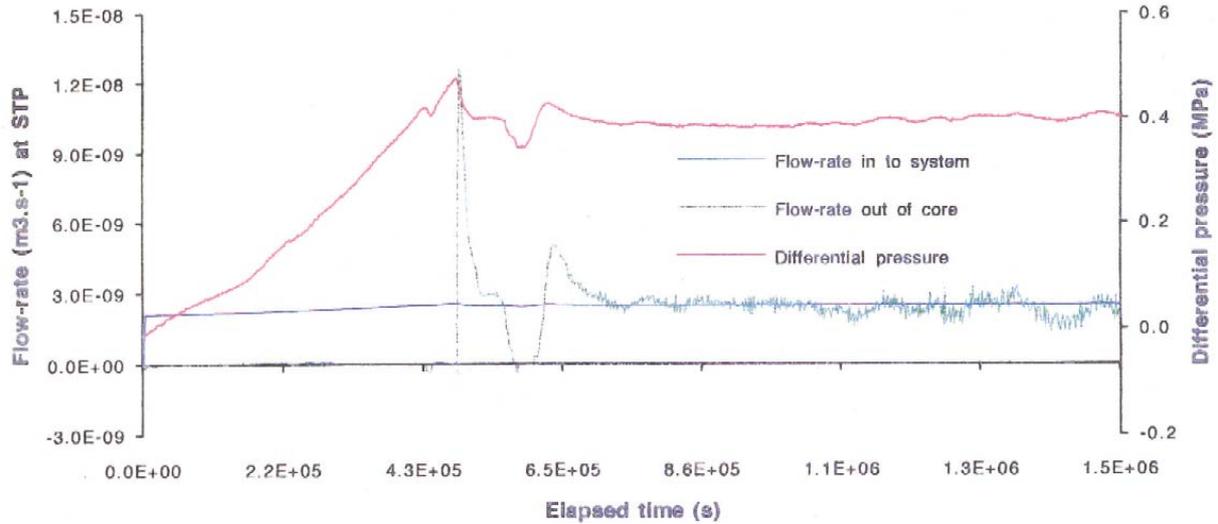


Figure VII. 10 : Test d'injection dans la cellule triaxiale de l'échantillon T2S3-G {87}

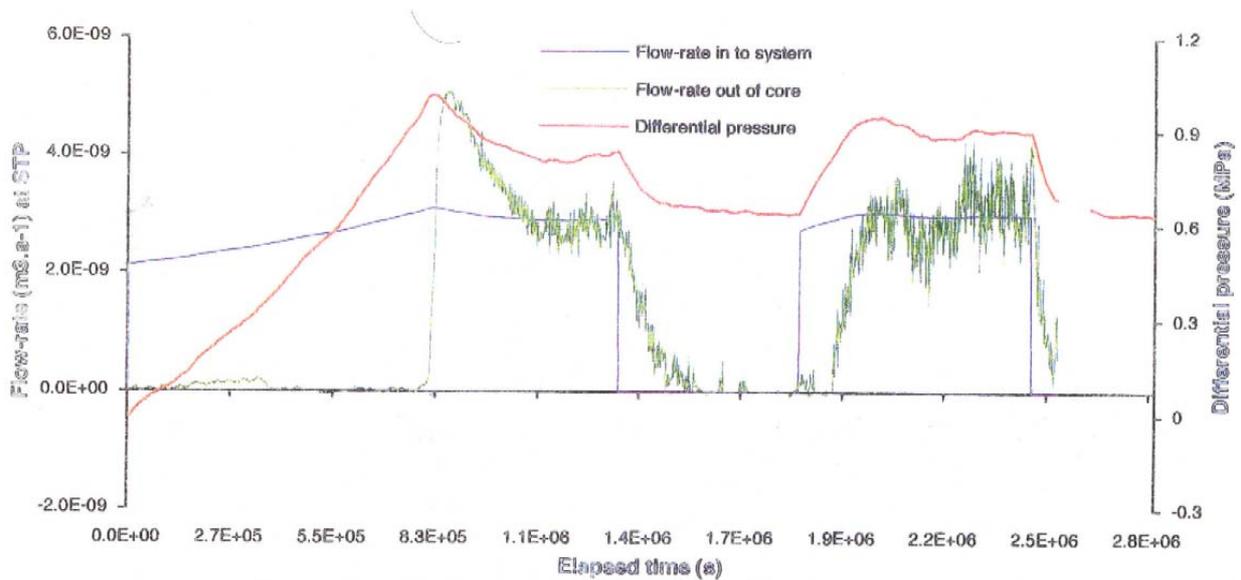


Figure VII. 11 : Test d'injection dans la cellule triaxiale de l'échantillon T3S1-G {87}

On rappelle que des essais similaires sur la bentonite compactée (MX80) sont réalisés selon la même procédure, {48}. Ils ont montré un comportement similaire lors des cycles injection-fermeture avec des pressions de breakthrough allant de 7 à 15 MPa sous des pressions de confinement de 8 à 22 MPa. La perméabilité au gaz identifiée est souvent proche de la perméabilité intrinsèque identifiée par le test hydraulique. Vu la faible saturation en gaz dans l'échantillon, les valeurs de la perméabilité relative déduites ne sont plus raisonnables.

3. MODELISATIONS EFFECTUEES SUR LA MIGRATION DU GAZ DANS LES ARGILES

3.1 Modèle de transport Darcéen

Dans le cadre du projet européen MEGAS {87}, l'INTERA était chargée d'effectuer les simulations numériques sur la migration du gaz dans les expériences d'injection oedométrique. Les premières simulations sont effectuées par le code de transport diphasique TOPAZ. Ce dernier prend en charge le transport convectif des phases liquides et gazeuses selon la loi de Darcy. La dissolution du gaz et sa diffusion en phase liquide ou vapeur sont négligées. Les paramètres de transport sont identifiés d'après les caractérisations expérimentales de l'argile de Boom réalisées par le SCK-CEN. Les conditions aux limites sont approchées d'après les conditions expérimentales de l'essai oedométrique rappelées ci haut. Sur la face d'injection, une pression du gaz constante est appliquée avec une saturation en gaz complète. Sur la face de collection, une contre-pression liquide est appliquée avec une saturation en eau totale. On note que sur cette face, la pression du gaz est inconnue. Cependant, les auteurs l'ont ramené égale à la pression liquide.

Les simulations effectuées concernent les essais d'injection 23B5.5 et 23B4.5, dont les résultats expérimentaux sont rappelés ci-dessus. En ce qui concerne l'échantillon 23B5.5, la modélisation a montré que le breakthrough a lieu après 10 heures où le flux de gaz sortant augmente progressivement jusqu'à l'état stationnaire où il se stabilise autour de 0.024 ml/min (STP) après 1000 heures. Rappelons que lors de cet essai, le breakthrough est atteint après 28 heures avec un flux de gaz sortant de 0.44 ml/min (STP). La modélisation semble minorer le flux de gaz sortant. D'un autre côté, en s'appuyant sur l'expression analytique du flux stationnaire du gaz sortant, les auteurs identifient ce dernier entre 0.006 et 0.033 ml/min (STP). Ce n'est donc pas la modélisation qui est mise en cause mais plutôt la capacité du flux darcéen à reproduire la migration du gaz dans une argile saturée. Concernant l'essai 23B4.5, la modélisation a révélé un breakthrough après 50 heures avec un flux stationnaire de 0.002 ml/min (STP) après 1000 heures. Le flux expérimental est de l'ordre de 0.036 ml/min (STP) stabilisé après 63 heures seulement. A l'issue de ces simulations préliminaires, trois remarques sont constatées : d'abord, le profil de la saturation à l'état stationnaire est toujours plus haut que le profil mesuré à la fin de chaque essai. Ensuite, le flux de gaz stationnaire est souvent plus faible que le flux mesuré. Enfin, le transitoire hydrique prédit dure plus longtemps que celui observé pendant les essais.

Afin de restituer les résultats expérimentaux, une étude de sensibilité est menée portant sur la variation de la courbe capillaire. Vu que les essais d'injection s'effectuent dans le sens de drainage, une estimation inférieure de cette courbe est utilisée (en retranchant 0.34MPa). Concernant l'échantillon 23B4.5, ceci a permis d'augmenter la désaturation dans l'argile pendant la phase stationnaire augmentant ainsi le flux de gaz sortant jusqu'à 0.028 ml/min (STP), se rapprochant au mieux du flux

expérimental. Cependant, le flux prédit pour l'échantillon 23B5.5 selon cette démarche est toujours inférieur au résultat expérimental.

L'échec de l'approche peut selon les auteurs être attribué à la non-considération de deux effets physiques pourtant identifiés par ces expériences :

- La perméabilité intrinsèque dépend du fluide circulant dans l'argile. Il est apparu que cette perméabilité identifiée par injection du gaz est largement supérieure à celle déterminée d'après le test hydraulique par injection d'eau liquide. Afin de tenir en compte de cet effet, la perméabilité au gaz est multipliée par un facteur d'échelle.
- Sous l'effet d'un chargement mécanique par pressions, l'argile de Boom peut avoir une réponse dynamique. Ceci peut correspondre à des variations de la perméabilité intrinsèque et de la porosité sous l'effet de la pression du gaz. Pour cela, les auteurs ont proposé les relations suivantes :

$$k_{\text{int}} = k_0 [1 + \alpha (P_g - (P_0 - P_w))] \quad (\text{VII.6})$$

$$\phi = \phi_0 [1 + \beta (P_g - (P_0 - P_w))] \quad (\text{VII.7})$$

où k_0 est la perméabilité intrinsèque de l'argile saturée en eau liquide sous la pression lithostatique P_0 (4MPa), ϕ_0 est sa porosité initiale et (α, β) sont des facteurs de compressibilité (Pa^{-1}).

Introduite dans la simulation de l'essai 23B4.5, la duplication de la perméabilité au gaz a pour effet d'augmenter linéairement le flux du gaz sortant mais en conservant la même durée de la phase transitoire. La prise en compte de cet effet est donc insuffisante pour reproduire le breakthrough.

L'introduction de la réponse dynamique de l'argile de Boom permet d'augmenter le flux du gaz sortant tout en diminuant le temps transitoire. Ceci permet de se rapprocher du résultat expérimental. Il est apparu que le facteur β joue essentiellement sur la durée du transitoire hydrique. Le calcul réalisé avec $\alpha = 7.8 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$, $\beta = 2.34 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ et $a = 1.18$ restitue parfaitement les résultats de l'essai 23B4.5, figure VII.12.a. L'examen de ces résultats montre que le breakthrough a lieu au moment où le front de désaturation arrive à la face inférieure de l'échantillon, figure VII.12.b. D'un autre côté, le profil de la porosité dans l'échantillon montre des variations allant jusqu'à 20 % sur la face d'injection, figure VII.12.d. Selon les auteurs, cette dilatation des pores est liée à la création des nouveaux chemins préférentiels sous l'effet de la pression appliquée. Seul cette dilatation permet d'expliquer le breakthrough expérimental caractérisé par un transitoire court et par un flux sortant important.

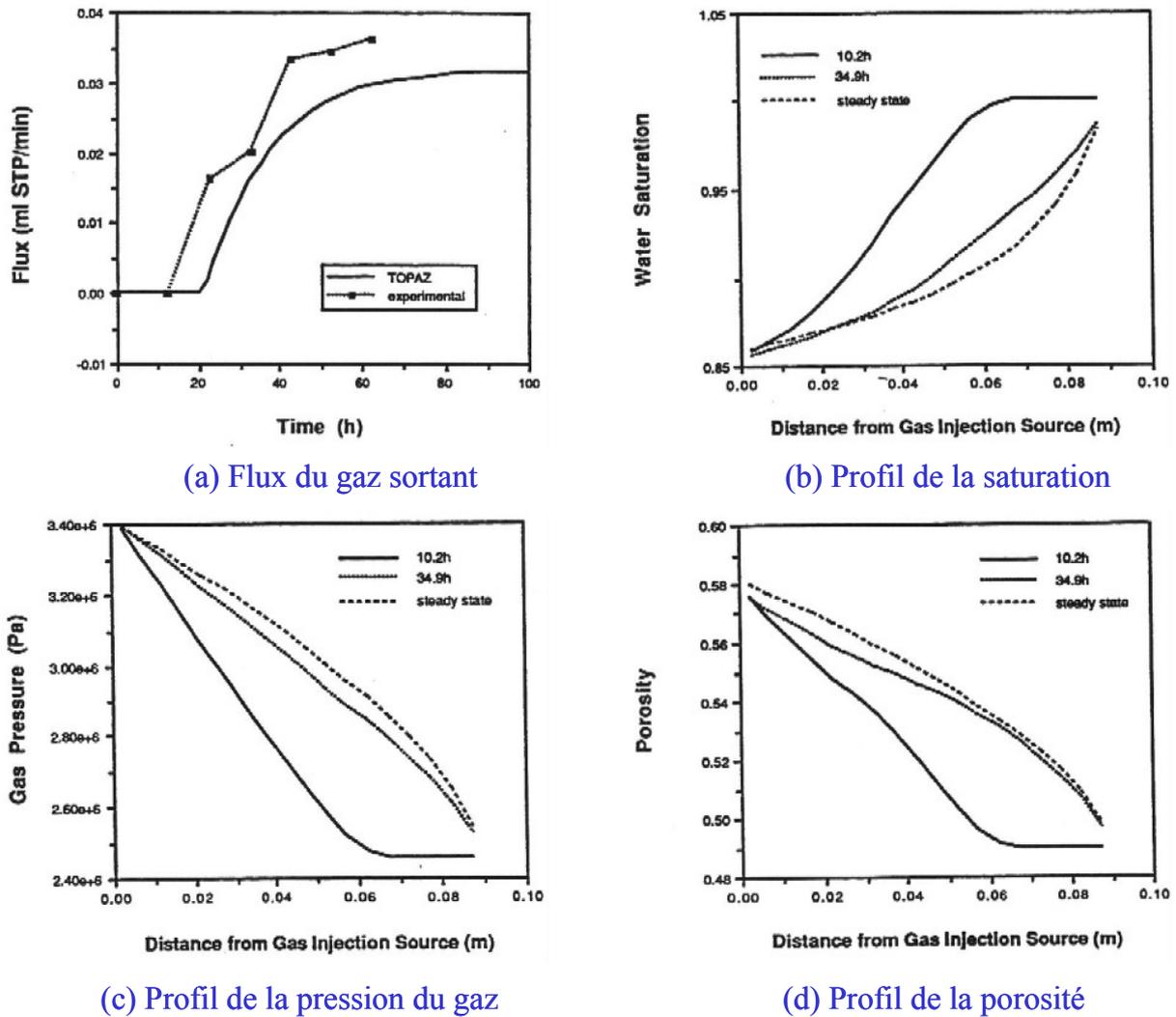


Figure VII. 12 : Modélisation TOPAZ de l'essai oedométrique {87}

3.2 Modèle du transport multi-phasique

Dans la même démarche, les travaux de l'UPC {26} ont pour objectif de tester la capacité de l'approche classique THM à reproduire le comportement des argiles non saturées, essentiellement sous l'effet d'injection du gaz. Les simulations ont porté sur les essais oedométriques du projet MEGAS et elles sont menées par le CODE-BRIGHT développé à l'UPC de Barcelone. Ce dernier prend en charge la modélisation hydro-mécanique des sols non saturés qui se déforment sous l'effet des variations des contraintes appliquées, de la pression du gaz et de la pression liquide. Plusieurs modèles mécaniques sont intégrés dans ce code : élastique (linéaire ou non) et élastoplastique. Les mécanismes de transport concernés sont la convection et la diffusion en phase gazeuse et liquide avec la prise en charge des équilibres de phases pour chaque constituant. Le couplage hydro-mécanique est pris en charge par

l'introduction de la dépendance de la perméabilité intrinsèque avec la porosité selon une relation de type Kozney-Carman.

Les résultats de ces simulations pour l'essai oedométrique 23B5.5K2 (cité plus haut) montrent une sur-estimation du temps de breakthrough (2720 h au lieu de 165 h) et une sous estimation nette du flux du gaz au moment du breakthrough ($0.3 \cdot 10^{-4}$ au lieu de 0.44 ml/min). Une étude de sensibilité est menée qui a permis de dégager l'influence des paramètres de transport comme le coefficient de diffusion liquide ou la perméabilité intrinsèque. En augmentant ces paramètres, on arrive à diminuer le temps de breakthrough tout en augmentant le flux de breakthrough mais qui reste toujours très faible par rapport aux valeurs expérimentales. D'après ces simulations, la migration du gaz entame un régime stationnaire après une durée de 8000 h. Une seule réussite peut être mentionnée concernant la reproduction du profil de saturation à la fin de l'essai. Cependant, les conditions aux limites imposées dans cet essai ne sont pas mentionnées concernant le degré de saturation sur la face d'injection.

Pour l'essai 23B4.5, le modèle a réussi à retrouver le temps de breakthrough expérimental de 13.2 h mais en multipliant la perméabilité intrinsèque par 6.5 et en utilisant d'autres équations alternatives pour la courbe de rétention capillaire et les perméabilités relatives. Le flux du gaz sortant est quant à lui deux fois plus faible que le flux expérimental (0.054 au lieu de 0.104 ml/min STP). La diminution de la pression du gaz initiale dans l'argile (0 au lieu de 2.3 MPa) n'a pas d'effet considérable sur le résultat à part retarder le breakthrough (34 h). Dans les deux cas, le régime stationnaire est atteint après 300 h et le profil de saturation expérimental est plus au moins retrouvé.

Le troisième essai modélisé concerne l'échantillon 23B10.5K1 soumis à l'essai oedométrique avec une contrainte verticale de 4.4 MPa. L'objectif est d'identifier l'influence du comportement mécanique de l'argile sur la migration du gaz. On rappelle que le flux du gaz mesuré présente un pic au moment du breakthrough suivi d'une décroissance rapide. Les résultats de calcul pour l'échantillon de référence ($E = 340$ MPa) montre un comportement similaire aux calculs précédents. En revanche, dès que le module élastique est réduit (jusqu'à $E = 3.4$ MPa), les pores de l'argile se dilatent rapidement sous l'effet de la pression du gaz. Le gaz passe rapidement à travers ces pores et la désaturation est plus importante : le flux du gaz atteint donc son pic. Cette désaturation est ensuite réduite par l'apport d'eau venant de la face inférieure et la perméabilité au gaz diminue par conséquent. Le flux du gaz entame donc une décroissance. Le modèle a permis de retrouver la cinétique d'échappement du gaz en diminuant sa rigidité mécanique jusqu'à des valeurs irréelles. Par contre les valeurs des flux calculés restent en dessous des mesures.

Selon les auteurs, l'approche continue classique du transport biphasique est incapable de reproduire la migration du gaz dans les essais MEGAS. Cette migration s'est en effet concentrée à travers des chemins singuliers où la désaturation est maximale offrant ainsi plus de mobilité pour le gaz. Après ce

constat, ces auteurs ont essayé d'introduire l'effet de la présence de ces chemins préférentiels sur l'échappement du gaz à travers l'argile saturée.

3.3 Modèle du transport dans un sol hétérogène

L'objectif de ce modèle est d'introduire l'effet de l'hétérogénéité du sol en terme de perméabilité (et de porosité) sur la migration du gaz dans une argile initialement saturée {27}. D'après le retour d'expériences, il est apparu que le gaz s'échappe à travers des chéneaux préférentiels. Ces derniers sont en général initialement présents dans l'argile dus à sa forte hétérogénéité ou bien ils sont induits par l'ouverture des fractures sous l'effet de la pression du gaz injecté. Ce modèle s'intéresse en effet au premier cas où ces chéneaux sont déjà présents dans l'argile.

Dans cette modélisation, l'échantillon d'argile est discrétisé en un nombre fini de domaines (carrés) caractérisés par une distribution aléatoire de la perméabilité (et de la porosité). La perméabilité est décrite par un champ aléatoire stationnaire avec une moyenne constante correspondante à la perméabilité intrinsèque mesurée ($4.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$). La densité de probabilité de ce champ est décrite par une distribution logarithmique normale. L'anisotropie verticale est introduite en diminuant l'intervalle de corrélation selon la direction z . A ce stade, les chemins préférentiels verticaux sont créés par ces quelques domaines connectés qui ont une perméabilité plus forte, figure VII.13.a.

Une fois les propriétés du transport de l'échantillon sont définies, elles sont projetées sur le domaine discrétisé sous forme homogène ou non. Les simulations numériques sont ensuite enchaînées par l'outil de modélisation THM Code-BRIGHT. Celles-ci concernent l'essai d'injection triaxiale sur l'argile de Boom réalisé par Horsemann et al {49}. Cet essai consiste à imposer un flux d'injection du gaz constant (1.3 kg/s) sur la face supérieure et d'appliquer une pression liquide sur la face inférieure (2.21 MPa). Six modèles de calculs sont définis pendant cette campagne portant sur l'effet des paramètres de transport et du couplage hydro-mécanique :

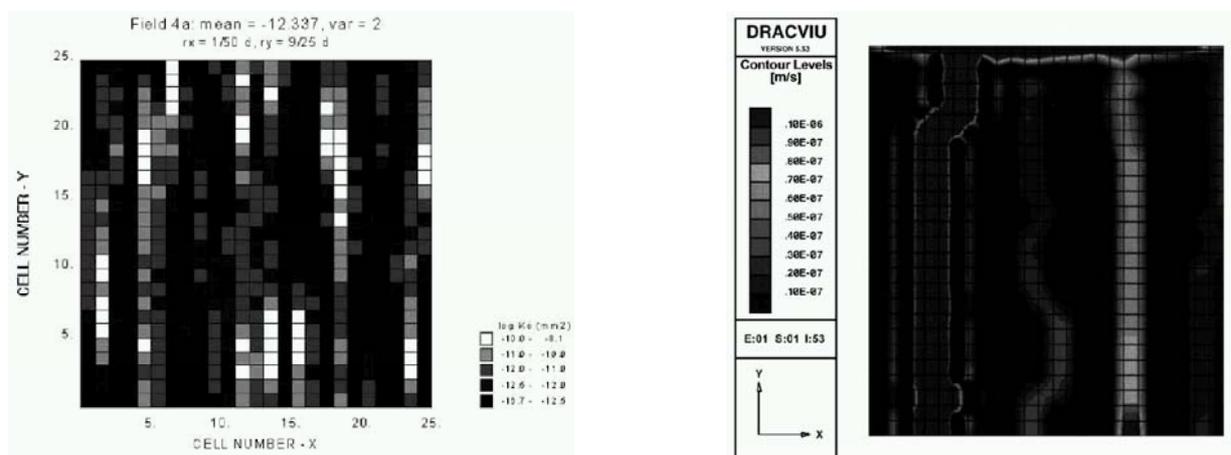
- Configuration 1 : elle correspond au modèle homogène de référence caractérisé par des paramètres de transport définis lors des expériences MEGAS. Ici le calcul est mené sans couplage hydro-mécanique.
- Configuration 2 : ici on introduit le champ de perméabilité hétérogène.
- Configuration 3 : en plus du champ de perméabilité hétérogène, la porosité suit la distribution de la perméabilité selon la loi cubique de Kozney-Carman.
- Configuration 4 : par rapport au cas 2 et 3, la courbe de rétention capillaire devient hétérogène puisqu'elle est reliée à la porosité.
- Configuration 5 : par rapport au cas 2 et 3 on introduit le couplage hydro-mécanique via un modèle de comportement élastique linéaire ($E = 75 \text{ MPa}$, $\nu = 0.333$).

- Configuration 6 : par rapport au cas 4 on introduit le couplage hydro-mécanique via un modèle de comportement élastoplastique (modèle de Barcelone de l'UPC).

Les résultats du calcul pour la configuration 4, où l'hétérogénéité du sol est maximale, montrent la création des chéneaux préférentiels pour la migration du gaz. Dans les domaines connectés à forte perméabilité, la désaturation du sol est la plus importante et la perméabilité au gaz est maximale. La migration du gaz se concentre donc à travers ces chéneaux préférentiels comme le montre la distribution de la vitesse du gaz dans l'argile, figure VII.13.b. Sur la face inférieure, le flux du gaz sortant est majoritairement concentré sur les nœuds où se situent ces chemins préférentiels.

Pour ces différentes configurations, les résultats du calcul sont résumés par la figure VII.14 concernant l'historique d'échappement du gaz au niveau de la face inférieure. On remarque que l'introduction de l'hétérogénéité du sol permet de diminuer considérablement le temps de breakthrough. La prise en compte du couplage hydro-mécanique montre la création des nouveaux chemins préférentiels permettant ainsi de diminuer le temps de breakthrough et d'accélérer le flux du gaz sortant. Cet effet est constaté surtout lorsque le modèle de comportement élastoplastique est utilisé (cas 6). L'examen de l'historique du flux d'eau sortant montre que ce dernier exhibe un pic au moment du breakthrough puis entame une décroissance. Le mouvement du gaz s'effectue donc en grande partie par le déplacement de l'eau par l'avancement de la phase gazeuse. Un comportement similaire est constaté concernant l'évolution de la pression différentielle (différence entre la pression d'injection du gaz et la contre-pression liquide).

Basé sur une représentation aléatoire simple de quelques paramètres de l'argile, ce travail a permis de dégager l'influence de l'hétérogénéité du sol sur la migration du gaz par l'introduction des chéneaux préférentiels préexistants. Il devra être appuyé sur des calculs probabilistes plus performants (Monte Carlo) portant sur la variation d'autres paramètres impliqués dans le transport du gaz dans les argiles.



a) Champ de perméabilité aléatoire 4a (anisotrope)

b) Distribution de la vitesse du gaz (cas 4 – champ 4a)

Figure VII. 13 : Propriétés hétérogènes de l'argile de Boom {27}

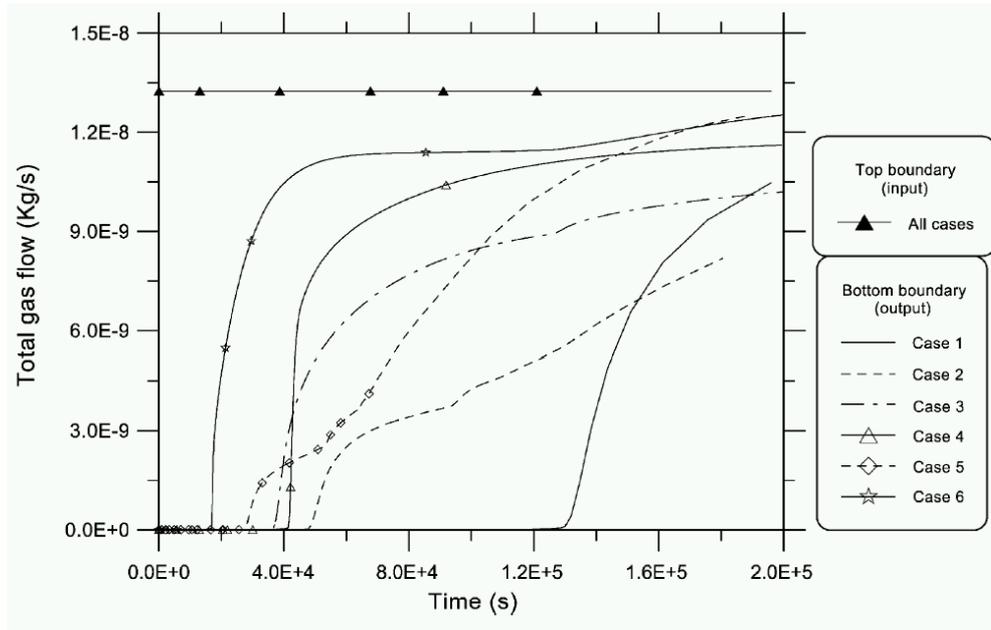


Figure VII. 14 : Modélisation du breakthrough dans un sol hétérogène {27}

3.4 Modèle du paquet capillaire (capillary bundle model)

Dans ce modèle développé par l'INTERA dans le cadre du projet MEGAS-2 {67}, la structure poreuse de l'argile est décrite par un réseau des capillaires cylindriques indépendants de rayon r et de longueur τL (τ est la tortuosité et L est la longueur de l'échantillon). La distribution non-uniforme des rayons des pores dans l'argile est introduite via une fonction de distribution :

$$g(r) = \pi r^2 N(r) \tag{VII.8}$$

qui désigne la surface totale (transversale) des pores de rayon r . $N(r)$ est le nombre des capillaires de rayon r .

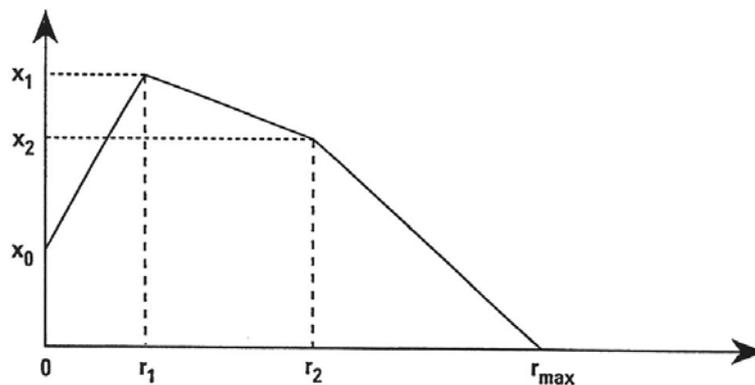


Figure VII. 15 : Distribution des rayons de pores dans l'argile : schéma idéalisé {67}

On suppose que la longueur de remplissage du capillaire par l'eau est $R(r,t)$. Ceci mesure en effet la position de l'interface eau-gaz par rapport à la face inférieure à l'instant t . Selon l'équation de Navier-Stokes, le flux d'eau est identifié par :

$$\Phi_w(r,t) = \frac{(P_c - P_g + P_w)\pi r^4}{8\mu_w R(r,t)} \quad (\text{VII.9})$$

où P_c est la pression capillaire donnée par : $P_c = \frac{2\sigma \cos \alpha}{r}$

P_g et P_w sont les pressions du gaz et de l'eau,

σ est la tension superficielle et α est l'angle de contact $\approx \pi/4$,

μ_w est la viscosité dynamique de l'eau liquide.

L'interface liquide-gaz se déplace selon une vitesse donnée par :

$$\frac{dR(r,t)}{dt} = \frac{1}{R(r,t)} \left(\frac{r\sqrt{2}\sigma + r^2(P_w - P_g)}{8\mu_w} \right) \quad (\text{VII.10})$$

Au moment du breakthrough, cette interface arrive au fond de l'échantillon à l'instant $t_b(r)$, le flux gazeux sera ainsi donné par :

$$\Phi_g(r,t) = \frac{\pi r^4}{8\mu_g} \left(\frac{\partial P}{\partial R} \right)_{R=0} (t) \quad (\text{VII.11})$$

La distribution de la pression du gaz est gouvernée par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial P(R,t)}{\partial \bar{t}} = D_g \frac{\partial^2 P(R,t)}{\partial R^2} \quad (\text{VII.12})$$

où $\bar{t} = t - t_b(r)$ est le temps après le breakthrough et D_g est le coefficient de diffusion du gaz dans le capillaire.

L'application de ce modèle aux expériences d'injection oedométriques MEGAS est décrite par la figure VII.16. La concordance avec le flux expérimental est contrôlée par le choix du coefficient de diffusion du gaz dans le tube capillaire.

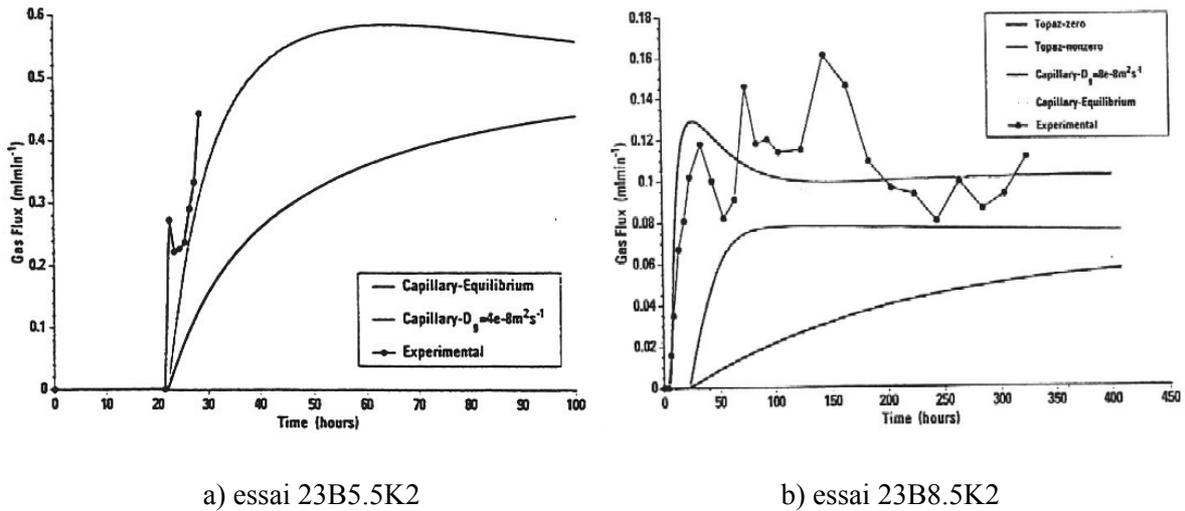


Figure VII. 16 : Modélisation des essais oedométriques par le modèle capillaire {67}

3.5 Modèles développés par le GAMBIT Club

Le GAMBIT Club avait la charge de développer un modèle numérique capable de reproduire la migration du gaz dans la bentonite compactée et saturée {46}. En se basant sur les différentes expériences d'injection effectuées essentiellement par l'équipe de S. Horsemann à la BGS, les membres de ce club se sont focalisés sur trois mécanismes possibles pour le déplacement du gaz dans la bentonite :

- Avancement du gaz par le déplacement de l'eau liquide dans les pores : c'est le transport diphasique conventionnel ;
- Migration du gaz à travers les chéneaux préférentiels créés par la microfissuration ;
- Migration à travers les macrofissures ;

Depuis sa création, les travaux de ce club sont organisés en trois étapes chronologiques où un modèle opérationnel était fourni à chaque phase :

- ✓ Phase 1 (1998) : le modèle fourni s'est consacré à la création des pathways par la propagation des microfissures. Ces derniers sont initiés dès que la pression du gaz atteint une valeur critique. Les largeurs de ces pathways créés dépendent directement de la pression du gaz appliquée. La perméabilité au gaz est une fonction de ces largeurs. Le déplacement de l'eau et les propriétés de gonflement de l'argile sont ignorés dans ce modèle. Le comportement mécanique du sol est réduit à ses propriétés de résistance à la fracturation.
- ✓ Phase 2 (2001) : au terme de cette phase, le modèle fourni est analogue à celui de la 1^{ère} phase à l'exception qu'il a ignoré la propagation des pathways. D'un autre côté, ce modèle prend en charge le gonflement de l'argile, le transport diphasique de l'eau et du gaz et le colmatage des

pathways lors d'un nouveau passage de l'eau liquide à travers. L'idée de base de ce modèle est basée sur la création de ces pathways par la compression de l'argile saturée en eau et par le dégagement de cette eau de l'argile. La contrainte moyenne dans le sol est liée à la teneur en eau via ses propriétés de gonflement. Le gaz entre dans l'argile quand sa pression égalise la contrainte moyenne dans celui-ci et lorsqu'il sera présent, la contrainte moyenne est ramenée à cette pression du gaz.

Les équations constitutives de ce modèle sont donc :

- la conservation de la masse de l'eau et du gaz : avec un transport darcéen uniquement ;
 - sous l'hypothèse que la pression du gaz est égale à la contrainte moyenne, la pression de gonflement est alors ramenée à $\Pi_s = P_g - P_w$ et elle est liée à la teneur en eau via une loi empirique. La teneur en gaz peut alors être directement liée à cette pression.
 - La perméabilité à l'eau est supposée constante ;
 - La perméabilité au gaz dépend de la teneur en gaz
- ✓ Phase 3 (2004) : l'objectif des développements réalisés pendant cette étape est d'introduire la réponse mécanique locale en chaque point du sol selon un modèle de comportement conventionnel. Le choix des auteurs est orienté vers une généralisation du modèle poromécanique de Biot pour les sols non saturés. Les équations constitutives de ce modèle sont alors données par :

- La loi de Hooke généralisée :

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \Delta \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \Delta \sigma_{ll} \delta_{ij} + \frac{1}{3K} (S_l \Delta P_l + S_g \Delta P_g) \quad (\text{VII.13})$$

- L'évolution du volume gazeux selon le changement de la succion :

$$\phi \Delta S_g = \frac{1}{R_m} \Delta (P_g - P_l) \quad (\text{VII.14})$$

où R_m est un module élastique donné par : (1^{ère} hypothèse)

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{R_1} \sum_{i=1}^3 \theta [P_g - (-\sigma_i - P_l + \tau_s) - \Sigma \kappa] + \frac{1}{R_2} \theta (S_g - S_{gi}) S_g \quad (\text{VII.15})$$

où θ est la fonction de Heaviside,

σ_i est la 1^{ème} contrainte principale,

τ_s est la résistance à la traction de la bentonite (*tensile strength*),

Le critère de l'entrée du gaz est gouverné par la condition :

$$P_g > \Gamma = \min(-\sigma_i - P_l + \tau_s) \quad (\text{VII.16})$$

$\Sigma\kappa$ est introduit afin de stabiliser la propagation du pathway dans l'argile (il est pris nul dans la modélisation), κ est la courbure de l'interface liquide-gaz,

Le deuxième terme est introduit afin de prendre en compte une saturation irréductible en gaz S_{gi} . Il a été multiplié par S_g pour reproduire une dépendance exponentielle de la saturation en gaz en fonction de la succion.

R_1 et R_2 sont des paramètres caractéristiques de la bentonite et ils ont été utilisés pour le fittage numérique des expériences.

Le choix arbitraire du paramètre R_m est essentiellement motivé par les constatations expérimentales.

Les équations de transport dans ce modèle sont enrichies par la prise en compte du gaz dissous. La perméabilité au gaz est une fonction directe de S_g (2^{ème} hypothèse). Une perméabilité initiale est introduite et utilisée comme paramètre de fittage

Ce modèle est appliqué dans le cadre de la simulation des expériences d'injection du gaz dans la bentonite MX80 confinée dans une cellule triaxiale. Sur la face d'injection, une condition aux limites particulière est introduite afin de modéliser l'évolution de la pression du gaz dans le circuit d'injection, comme il est expliqué par l'annexe VII.1 éq. VII.17. Le résultat de la figure VII.17 montre la cinétique de cette évolution suite à un cycle injection-fermeture-injection. Avec trois paramètres de fittage, la modélisation semble être cohérente avec les expériences.

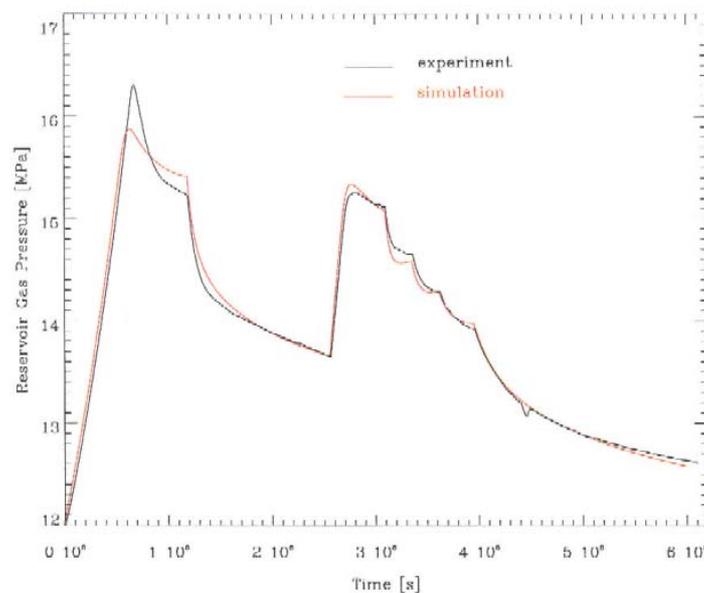


Figure VII. 17 : Simulation de l'essai triaxial BGS par le modèle du GAMBIT-Club {46}

4. CONCLUSIONS

Depuis une vingtaine d'année, des efforts considérables sont menés afin de clarifier les mécanismes régissant le transport du gaz dans les milieux argileux saturés. Même si certains phénomènes ne sont pas encore totalement maîtrisés, la majorité des chercheurs concernés estiment que la migration du gaz dans ces milieux est en effet une combinaison entre trois mécanismes fondamentaux :

- Le transport diphasique dans la porosité de l'argile,
- La migration à travers des chemins préférentiels créés sous l'effet de la pression mécanique,
- Le transport par fracturation mécanique.

Si le premier mécanisme est connu depuis longtemps et concerne tout les milieux poreux, le deuxième est plutôt spécifique aux expériences d'injection dans l'argile saturée réalisées dans le cadre des recherches sur la sûreté du stockage géologique. Au stade actuel, ce mécanisme n'a jamais été observé directement lors de ces expériences et nécessitera donc un peu plus d'approfondissement (hormis une photo effectuée sur la face aval d'un échantillon soumis à l'essai oedométrique MEGAS où on observait la création de deux orifices). Des divergences sur l'origine de ce mécanisme sont constatées où certains l'attribuent à la microfissuration, d'autres se penchent vers l'hétérogénéité initiale du sol ou vers le déplacement des agrégats sous l'action de la pression du gaz. Quant à la fracturation de l'argile, il est probable qu'elle ne concerne que les essais d'injection sur la bentonite où les pressions appliquées sont de l'ordre de 20 MPa.

En ce qui concerne les essais effectués, les points suivants doivent être clarifiés :

- L'effet d'échelle et de la durée du chargement (surtout la durée des paliers),
- L'humidité du gaz injecté doit être précisée et son effet sur la désaturation de l'échantillon doit être quantifiée. Dans la plupart des essais on s'est contenté d'indiquer que le gaz est humide ou sec,
- Dans certains essais, on indiquait que le gaz est injecté sous flux constant. La plupart de ces essais sont effectués par l'équipe de Horsemann de la BGS. En effet c'est le flux injecté dans le réservoir qui est mesuré et non celui qui entre dans l'argile. Ceci rend la simulation de ces essais plus délicate,
- La procédure expérimentale pour la collection du gaz est mal expliquée dans la plupart des rapports. On suppose souvent qu'une phase gazeuse est créée dans le circuit de collection et que la pression du gaz doit être au moins égale à celle de l'eau liquide. Ce phénomène doit être confirmé,
- Si c'est possible, la pression du gaz à la sortie doit être mesurée,
- Une amélioration est nécessaire en ce qui concerne la reproductibilité des essais. Il n'est pas logique que deux échantillons provenant de la même origine et qui ont les mêmes propriétés HM

exhibent deux comportements différents lors de ces essais, un exemple est donnée par l'essai oedométrique MEGAS décrit ci-haut.

Même si on est arrivé à reproduire certains phénomènes observés pendant les expériences, il est clair que la plupart des modèles développés sont basés sur des choix et des hypothèses plus ou moins contestables concernant les mécanismes de transports. Des validations additionnelles sont nécessaires afin de sortir ces modèles de leur champ d'application restreint aux essais pour lesquels ils sont conçus. Plusieurs caractérisations doivent être effectuées afin d'identifier les paramètres constitutifs de ces modèles.

5. ANNEXE VII.1 : MODE D'INJECTION DU GAZ HUMIDE DANS L'ESSAI TRIAXIAL

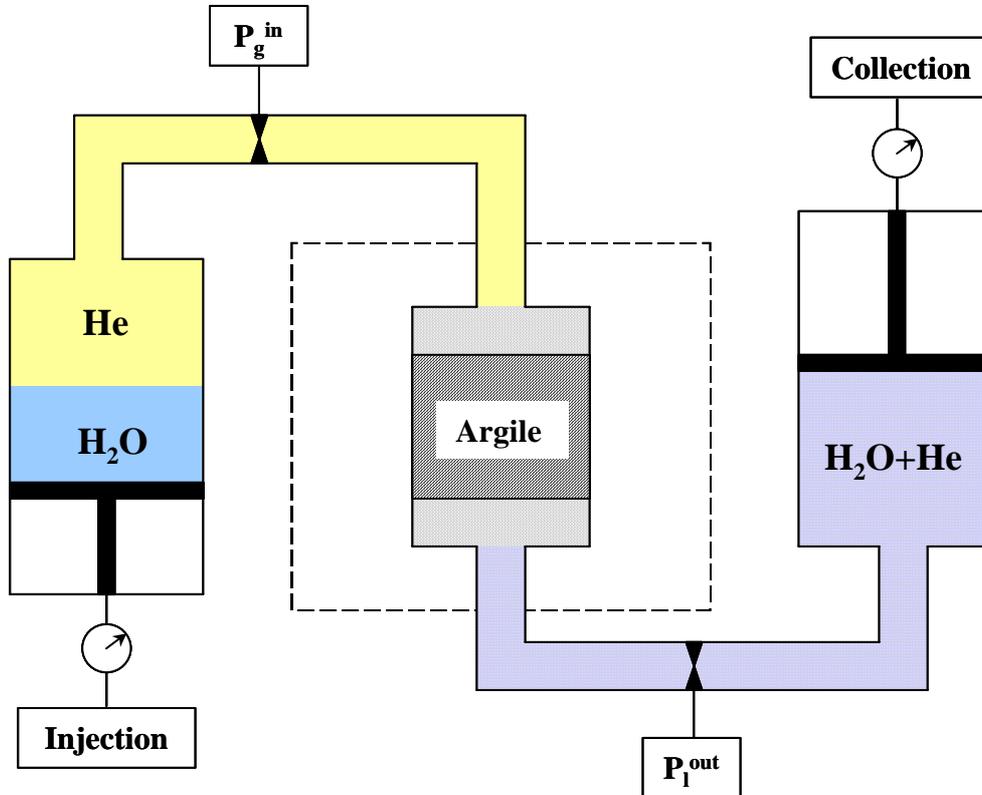


Figure VII. 18 : Principe de l'injection et de la collection dans l'essai triaxial MEGAS

Le mode d'injection et de collection de l'hélium dans l'essai triaxial est détaillé par la figure VII.18. Le circuit d'injection est constitué par une enceinte remplie d'eau et de gaz permettant de fournir le gaz injecté par son port de sortie. Le port d'entrée est quant à lui relié à une pompe d'eau liquide permettant de générer un débit d'eau constant Q_p par le déplacement constant d'un piston. Suite à cette injection de l'eau, le gaz se met en pression et se voit forcé de s'échapper à travers l'argile avec un débit d'entrée (Q_i). Dans le circuit d'injection, l'hélium occupe le volume V_{sys} et la conservation de la masse fournit l'évolution de sa pression selon l'équation :

$$\frac{\partial P_g^i}{\partial t} = \frac{M_{He} RT}{V_{sys}} \rho_{He}^{STP} (Q_p^{STP} - Q_i^{STP}) \quad (VII.17)$$

où ρ_{He}^{STP} désigne la densité de l'hélium sous les conditions standards de température et de pression,

Q_p^{STP} est le débit d'entrée de l'eau liquide dans le circuit d'injection sous les conditions standards de température et de pression, exprimés en m^3s^{-1} ,

Q_i^{STP} est le débit du gaz sortant du circuit d'injection (entrant dans l'argile) sous les conditions standards de température et de pression, exprimés en m^3s^{-1} ,

Si C désigne le débit d'eau pompée (m^3/s), alors Q_p^{STP} est simplement identifié par :

$$Q_p^{STP} = \frac{\rho_{He}}{\rho_{He}^{STP}} C \quad (VII.18)$$

et le volume occupé par le gaz sera donné par :

$$V_{sys} = V_{init} - Ct \quad (VII.19)$$

On observe donc que pendant l'essai d'injection sous flux constant, le débit d'entrée du gaz dans l'argile Q_i n'est pas constant et qu'il dépend fortement de l'évolution de la pression du gaz dans le circuit d'injection. Tant que le gaz n'a pas réussi à pénétrer dans l'argile ($Q_i=0$), sa pression dans le circuit augmente progressivement selon :

$$P_g^i(t) = \frac{P_{init} V_{init}}{(V_{init} - Ct)} \quad (VII.20)$$

et elle ne se stabilise que lorsque le gaz s'échappe à travers l'argile avec un débit égal à celui de l'eau injectée dans le circuit ($Q_i = Q_p$).

Chapitre VIII

MODELISATION NUMERIQUE DES ESSAIS D'INJECTION DU GAZ DANS LES ARGILES

1. LE TRAITEMENT HYDROMECHANIQUE SOUS ASTER	159
2. SIMULATIONS DE L'ESSAI OEDOMETRIQUE	160
2.1 Conditions expérimentales	160
2.2 Propriétés HM de l'argile de boom	162
2.3 Résultats de la 1 ^{ère} approche	165
2.4 Résultats de la 2 ^{ème} approche	168
3. MODELISATION DE L'ESSAI TRIAXIAL	171
4. CONCLUSIONS	174
5. ANNEXE VIII.1 : VARIATION DU VOLUME TOTAL SUITE A UNE INJECTION DU GAZ DISSOUS	175
6. ANNEXE VII.2 : PROPRIETES DE L'ARGILE DE BOOM	176

1. LE TRAITEMENT HYDROMECHANIQUE SOUS ASTER

Le couplage hydromécanique est prise en charge dans le Code_ASTER par le module de comportement THM {18, 19}. Le transport de la phase liquide et gazeuse est décrit par les lois classiques de convection et de diffusion. La prise en compte de la dissolution du gaz et son éventuel transport dans le mélange liquide est introduit récemment selon la formulation décrite dans le chapitre 4. Le comportement mécanique est caractérisé par le principe fondamental de la mécanique :

$$\text{div } \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{f}} = 0$$

complétée par une loi d'évolution poroélastique linéaire :

$$d\underline{\underline{\sigma}} = d\underline{\underline{\sigma}}^{\text{eff}} - b d\underline{\underline{\pi}}$$

$$d\underline{\underline{\sigma}}^{\text{eff}} = \lambda_0 d\underline{\underline{\varepsilon}} + 2\mu d\underline{\underline{\varepsilon}} \text{ est la contrainte effective,}$$

$$\varepsilon = \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \text{ est la déformation volumique}$$

$$d\underline{\underline{\pi}} = dP_g - S_l dP_c \text{ est la pression équivalente dans les pores partiellement saturés,}$$

$$b = 1 - \frac{K_0}{K_s} \text{ est le coefficient de Biot,}$$

K_0 et K_s sont les modules d'incompressibilité respectivement de l'argile et des grains solides,

λ_0, μ sont les coefficients de Lamé,

l'indice $_0$ se réfère aux paramètres drainés.

On notera que selon la convention utilisée dans ASTER, les contraintes sont positives en traction.

La déformation mécanique de l'argile induit une variation de sa porosité selon :

$$d\phi = (b - \phi) \left(d\varepsilon + \frac{d\underline{\underline{\pi}}}{K_s} \right) = (b - \phi) d\varepsilon \text{ si } K_s \rightarrow \infty$$

L'impact de cette déformation sur les propriétés de transport dans l'argile est introduit via l'évolution de la perméabilité intrinsèque avec la porosité selon une loi de type Cozney-Carmen.

Deux essais sont concernés par les modélisations effectués par le Code_ASTER : l'essai oedométrique et l'essai triaxial. L'objectif est d'essayer de reproduire la cinétique d'échappement du gaz lors de ces expériences en identifiant les mécanismes de transport responsables. On essaiera ainsi de tester la capacité de l'approche continue de type THM à décrire la réponse du milieu argileux soumis à ce type des sollicitations.

2. SIMULATIONS DE L'ESSAI OEDOMETRIQUE

L'essai oedométrique est décrit dans le chapitre précédent. Deux essais caractéristiques sont sélectionnés pour la modélisation : l'essai 23B5.5K2 et l'essai 23B45. Ces deux échantillons ont manifesté deux réponses différentes lors de ces essais caractérisées par un échappement brutal du gaz pour le premier échantillon et par un dégagement progressive pour le deuxième.

2.1 Conditions expérimentales

Le choix des conditions aux limites à injecter dans la modélisation est contrôlé par les mesures effectuées lors de ces essais. Il est à rappeler que seules la pression d'injection du gaz sur la face supérieure et la pression liquide sur la face inférieure sont suivies lors de ces expériences. De ce fait, nous sommes ramenés à faire des choix en ce qui concerne les valeurs d'autres paramètres afin de rapprocher la simulation de plus en plus vers la réalité expérimentale. Ces choix portent en effet sur les conditions suivantes :

□ La pression du gaz sur la face inférieure : dans la chambre de collection du gaz, seul l'eau liquide pressurisée est initialement présente. La contre-pression liquide est en effet contrôlée par le déplacement d'un piston. Lorsqu'il arrive à cette chambre, le gaz dissous va diffuser dans cette phase liquide jusqu'à atteindre sa saturation gouvernée par sa constante de Henry. Deux possibilités peuvent se présenter selon les dimensions de cette chambre et de la durée d'essai :

- Le volume de la chambre d'eau liquide est très petit : le gaz dissous arrivé va atteindre rapidement sa saturation et une phase gazeuse est alors créée dans cette chambre. La pression de cette phase gazeuse est au moins égale à la pression de la phase liquide et elle est reliée à la concentration du gaz dissous via la loi de Henry dans les limites de sa validité (solution diluée). Dans ces conditions, la pression du gaz dans cette chambre augmente progressivement en fonction de l'échappement du gaz. La simulation dans ces conditions ne peut être menée qu'à travers la modélisation de la migration du gaz dans l'échantillon et dans la chambre de collection initialement remplie d'eau liquide soumise à la pression du piston.

⇒ cette possibilité est abandonnée par manque d'informations sur le volume de cette chambre ainsi que sur la position du piston.

- Le volume de la chambre de collection est très grand devant celui de l'échantillon : dans ces conditions, la solution liquide dans cette chambre reste toujours infiniment diluée en gaz dissous. Cela veut dire qu'une phase gazeuse ne peut en aucun cas être créée dans ce circuit et que la concentration en gaz dissous de la phase liquide est toujours faible.

⇒ pour modéliser ces conditions, il suffit de maintenir la pression du gaz constante et infiniment petite pendant la durée l'essai (la valeur de 0.1 bar est suffisante pour reproduire cette situation et par conséquent elle a été adoptée dans ce qui suit).

- Conditions de mesure du volume du gaz sortant : la mesure du volume de gaz sortant dans les expériences MEGAS s'effectue par le suivi du déplacement du piston dans la chambre de collection. Selon les auteurs du rapport MEGAS {87}, le volume de gaz ainsi mesuré correspond à celui de la phase gazeuse crée dans ce circuit. Pour quantifier ce débit volumique dans les conditions standard de température et de pression, ils ont utilisé la formule suivante :

$$Q_{STP} = \frac{\rho_g^{out} Q_{mesuré}}{\rho_{STP}} \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

où $\rho_g^{out} = \frac{M_g P_l^{out}}{RT}$ est calculée en supposant que la phase gazeuse est soumise à la même pression que la phase liquide (P_l^{out}) et ρ_{STP} est la densité du gaz dans les conditions standards.

A ce stade, on rappelle que le Code_ASTER fournit à chaque instant le flux massique de chaque fluide en (kg/m²/s) et que pour pouvoir identifier le débit volumique en (m³/s), il faut connaître la densité de ce fluide. Ici on se ramène au même « dilemme » évoqué dans le paragraphe précédent : quelle pression du gaz doit-on choisir dans la chambre de collection ?

Selon notre choix d'une pression de gaz infinitésimale, le volume de gaz sortant sera donc celui d'un gaz dissous. Comme l'explique l'annexe VIII.1, le flux massique du gaz dissous sortant engendre une légère variation du volume liquide total contrôlée par la compressibilité de l'eau. Comme il sera présenté ci-après, les volumes de gaz ainsi quantifiés sont quasiment négligeables devant ceux reportés dans le rapport MEGAS. Cette hypothèse peut donc être écartée : les volumes de gaz enregistrés dans les expériences MEGAS ne correspondent pas à ceux du gaz dissous.

Afin de pouvoir comparer les débits mesurés à ceux issus de la modélisation, il faut "convertir" les flux massiques calculés qui correspondent à un gaz dissous en volumes gazeux selon l'opération suivante :

$$Q_{STP}^{calculé} = \frac{w_g^{calculé} \times S}{\rho_{STP}} \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

où S est la surface de l'échantillon d'argile.

- L'humidité relative du gaz injecté : dans la description du protocole expérimental, les auteurs ont bien précisé que l'injection du gaz dans l'argile n'a commencé qu'après avoir expulsé tout l'eau liquide présent dans le circuit d'injection. Selon cette logique, le gaz injecté est totalement sec et l'humidité relative à introduire dans la simulation est nulle. Cependant, l'examen des échantillons à la fin des essais (perte de masse au feu) a montré que sur la face d'injection le degré de saturation est toujours proche de 86 % (voir chapitre VII). Cette valeur peut être attribuée en premier lieu à l'humidité relative propre au gaz injecté. Dans une première approche, elle a été adoptée comme une condition aux limites dans la chambre d'injection. En second lieu, cette HR peut résulter de la désaturation liée à l'avancement d'une phase gazeuse sous pression qui essaye de pousser la phase liquide initialement présente. Dans la deuxième approche, on essaiera de retrouver cette désaturation en appliquant la condition d'un flux d'eau liquide nul sur cette face. L'eau liquide se retrouve ainsi forcée de suivre l'avancement du gaz dans l'argile.

Les différents choix effectués afin de reproduire les conditions expérimentales sont résumés par la figure VIII.1 pour les deux approches menées.

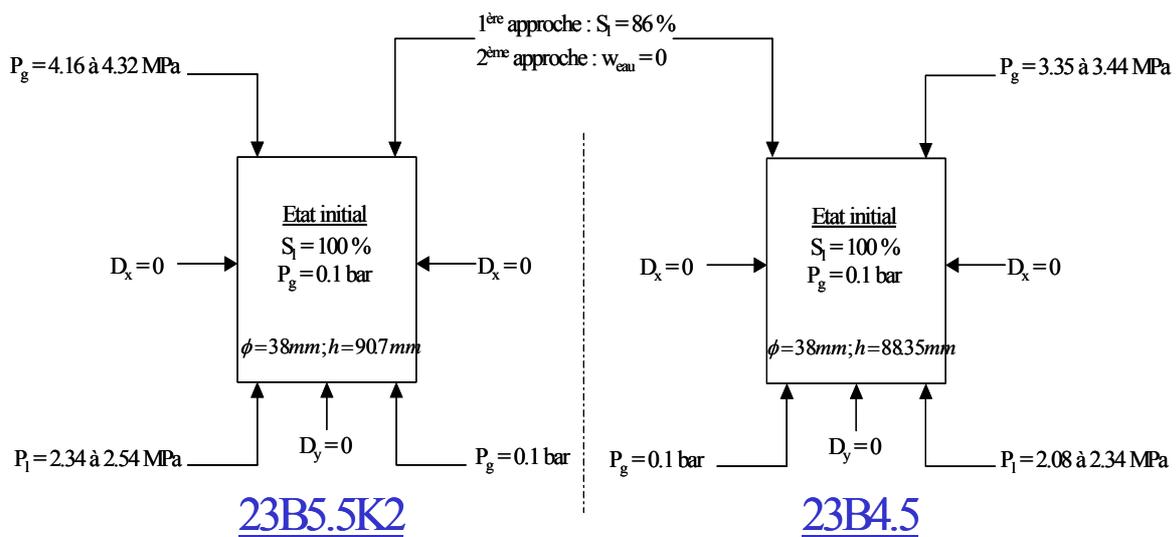


Figure VIII. 1 : Simulation de l'essai oedométrique : conditions du modèle

2.2 Propriétés HM de l'argile de Boom

- Paramètres de transport

- La courbe capillaire est décrite par une loi de type Van Genuchten {88}:

$$S_l = \left(1 + \left(\frac{P_c}{2.10^7} \right)^{2.5} \right)^{-0.6}$$

Dans la deuxième approche, deux autres courbes sont utilisées pour l'étude de sensibilité. Elles sont extraites des modélisations effectuées par Delahaye et Alonso {26}. La première sera désignée par Alonso_A et elle est donnée par :

$$S_l = \left(1 + \left(\frac{P_c}{3.44310^6} \right)^{1.49} \right)^{-0.329}$$

La seconde est désignée par Alonso_B et elle est donnée par :

$$S_l = \left(1 + \left(\frac{P_c}{1.721510^6} \right)^{1.49} \right)^{-0.329}$$

- Les courbes de perméabilités relatives sont décrites par des lois polynomiales issues des essais en laboratoire {87} :

$$\text{MEGAS : } \begin{cases} k_{rl} = (0.0325 + 1.0054S_l)^3 \\ k_{rg} = (1.261 - 1.222S_l)^3 \end{cases}$$

Dans la deuxième approche, les autres courbes alternatives sont données par :

$$\text{Alonso_A et Alonso_B : } \begin{cases} k_{rl} = \sqrt{\left(\frac{S_l - 0.17}{0.83} \right)} \left(1 - \left(1 - \left(\frac{S_l - 0.17}{0.83} \right)^{0.769} \right)^{1.3} \right)^2 \\ k_{rg} = 1.15 \left(1 - \left(\frac{S_l - 0.17}{0.83} \right) \right)^{1.4} \end{cases}$$

Les courbes de rétention capillaire ainsi que celles des perméabilités relatives sont présentées dans l'annexe VIII.2.

- Le coefficient de diffusion de l'hélium dissous dans la phase liquide est ramené à celui de l'hydrogène. Ce dernier a été identifié par les expériences de diffusion dans l'argile de Boom {87}. La valeur moyenne sur 6 échantillons donne :

$$D_l = 4.510^{-10} m^2 s^{-1}$$

La dépendance de ce coefficient en fonction de la saturation et de la porosité est ignorée.

□ Paramètres mécaniques

La modélisation effectuée s'est limitée au simple modèle de comportement élastique linéaire. Les paramètres mécaniques sont tirés de la thèse de Picard {71}, on distingue les coefficients drainés ou non :

- Coefficients drainés : $E_0 = 180 \text{ MPa}$; $\nu = 0.17$
- Coefficients non drainés : $E = 230 \text{ MPa}$; $\nu = 0.493$

Dans les conditions de l'essai oedométrique, seuls les paramètres drainés sont utilisés.

□ Paramètres hydromécaniques

- La perméabilité intrinsèque est une propriété du réseau poreux. Elle est supposée dépendre de la porosité selon une loi de type Kozeny-Carman :

$$k = k_0 \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \frac{(1-\phi_0)^2}{\phi_0^3}$$

où ϕ_0 est la porosité de référence et k_0 est la perméabilité intrinsèque correspondante.

La perméabilité intrinsèque initiale est identifiée lors de l'essai hydraulique dans la cellule oedométrique {87} à $1.5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour l'échantillon 23B5.5K2 et à $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour l'échantillon 23B45.

- Les densités sèches et les porosités correspondantes sont données par :

$$\begin{cases} \rho_d = 2.031 \text{ t/m}^3 \\ \phi_0 = 0.394 \end{cases} \text{ pour 23B5.5K2 et } \begin{cases} \rho_d = 1.993 \text{ t/m}^3 \\ \phi_0 = 0.416 \end{cases} \text{ pour 23B4.5.}$$

- Le comportement de la matrice solide est décrit par celui d'un matériau incompressible. Le coefficient de Biot est alors ramené à l'unité.

□ Paramètres physiques de l'eau et de l'hélium

L'eau liquide :

- Masse molaire : $M_w = 18 \text{ g mol}^{-1}$
- Viscosité dynamique : $\mu_w = 10^{-3} \text{ Pa.s}$

Hélium :

- Masse molaire : $M_{\text{He}} = 4 \text{ g mol}^{-1}$
- Viscosité dynamique : $\mu_{\text{He}} = 1.94 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$
- Constante d'Henry : $k_H = 4.41 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$

2.3 Résultats de la 1^{ère} approche

La cinétique d'échappement du gaz sur la face inférieure est décrite par la figure VIII.2 pour les deux échantillons modélisés. Sont aussi présentés les cinétiques expérimentales. On notera la présence d'un écart important entre la modélisation et les résultats expérimentaux : les flux sont largement sous-estimés et les temps de breakthrough sont nettement supérieurs.

Le mécanisme de transport du gaz s'effectue par l'avancement du front gazeux puis sa dissolution dans les régions saturées. Les figures VIII.3.a et VIII.3.b illustrent les profils des flux du gaz dans l'échantillon 23B5.5K2. Sur la face inférieure, le gaz sortant est majoritairement dissous. Les profils de saturation de la figure VIII.3.d montrent l'arrêt du front gazeux à mi-hauteur de la face avale.

La désaturation, liée à la pression du gaz, a développé des contraintes de compression sur la face d'injection donnant lieu à un tassement vertical de 1 mm, figure VIII.3.f. La face inférieure est une zone de traction sous l'effet de la pression liquide. La variation de la porosité apparaît très faible sous l'effet de ces sollicitations (-1.5 % en haut et +0.7 % en bas), figure VIII.3.e.

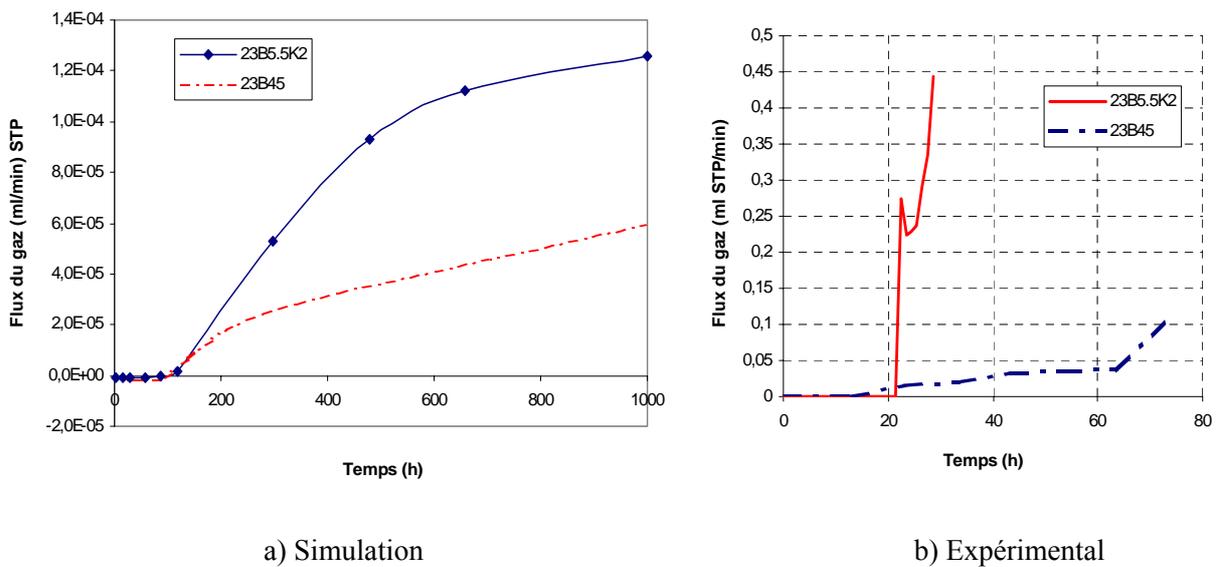


Figure VIII. 2 : Résultats de la 1^{ère} approche : évolution des flux gazeux sortants

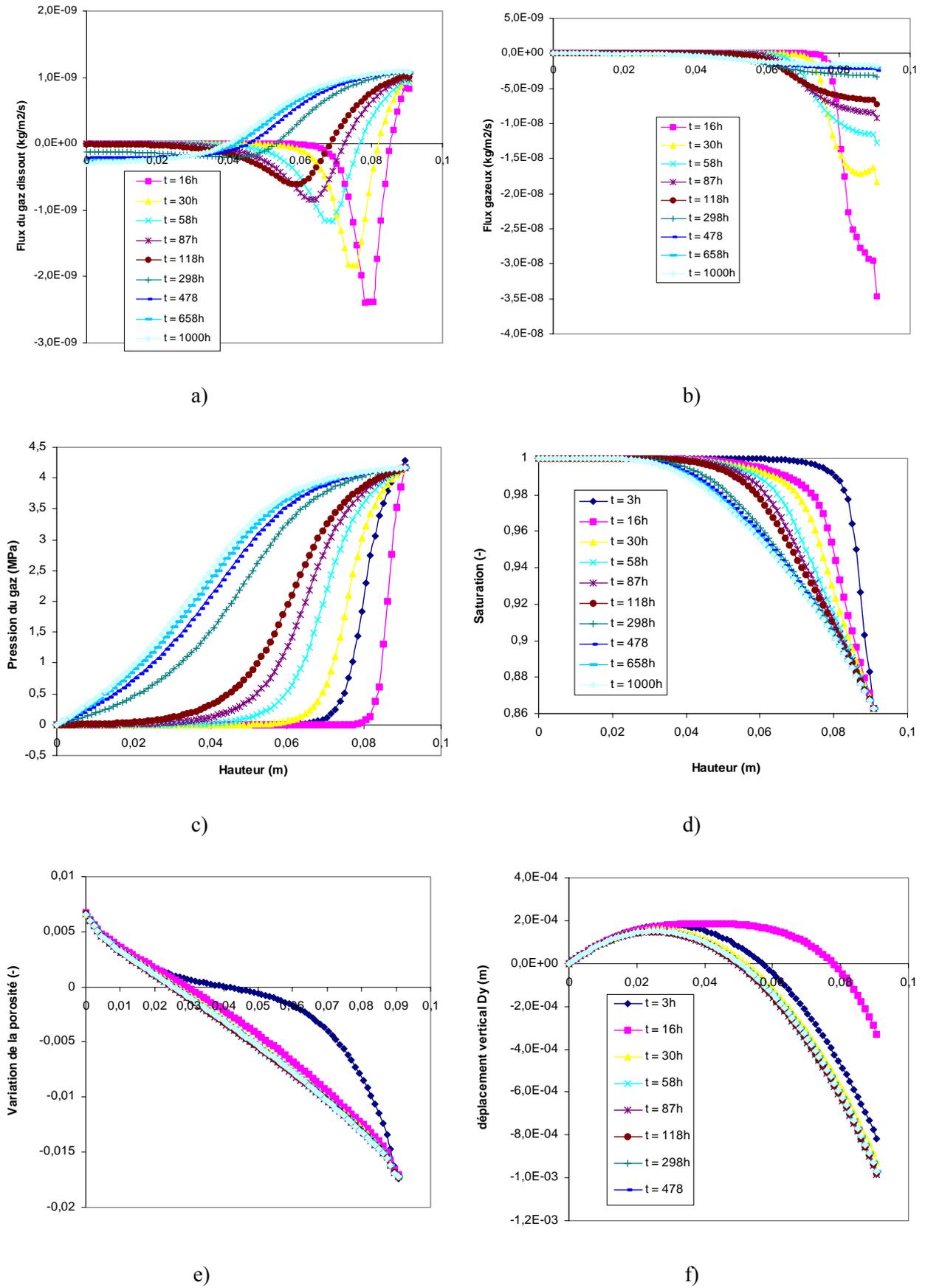


Figure VIII. 3 : Résultats de la 1^{ère} approche : évolutions des variables HM

Les résultats de cette première approche montrent des faibles déformations mécaniques liées à l'historique de chargement dans l'essai oedométrique. Ces déformations modifient faiblement les propriétés de transport dans l'argile et ne permettent pas d'expliquer les importants flux de gaz sortants enregistrés lors de ces essais. La diminution du module élastique n'a pas d'effet considérable sur l'évolution des flux sortant. Ce qui confirme la faible contribution des déformations élastiques sur les propriétés de transport selon cette approche. La faiblesse de cette réponse mécanique est liée d'une part à la forte rigidité de l'argile et à la restriction de son comportement au seul domaine poroélastique. Une extension vers un comportement poroplastique plus réaliste peut engendrer des déformations plus importantes. Une telle extension n'a pas été retenue vu le manque de fiabilité des modèles actuels dans ce domaine de comportement et la non disponibilité d'un tel modèle dans le Code_ASTER.

Une étude de sensibilité est menée consistant à multiplier par 10 le coefficient de diffusion dans la solution liquide. Les résultats de la figure VIII.4 montrent un temps de breakthrough plus faible qui coïncide avec le temps expérimental (16 heures). Les flux sont augmentés mais reste nettement inférieurs aux flux expérimentaux. Le diffusion du gaz dans la phase liquide est donc le mécanisme de transport dominant selon cette 1^{ère} approche.

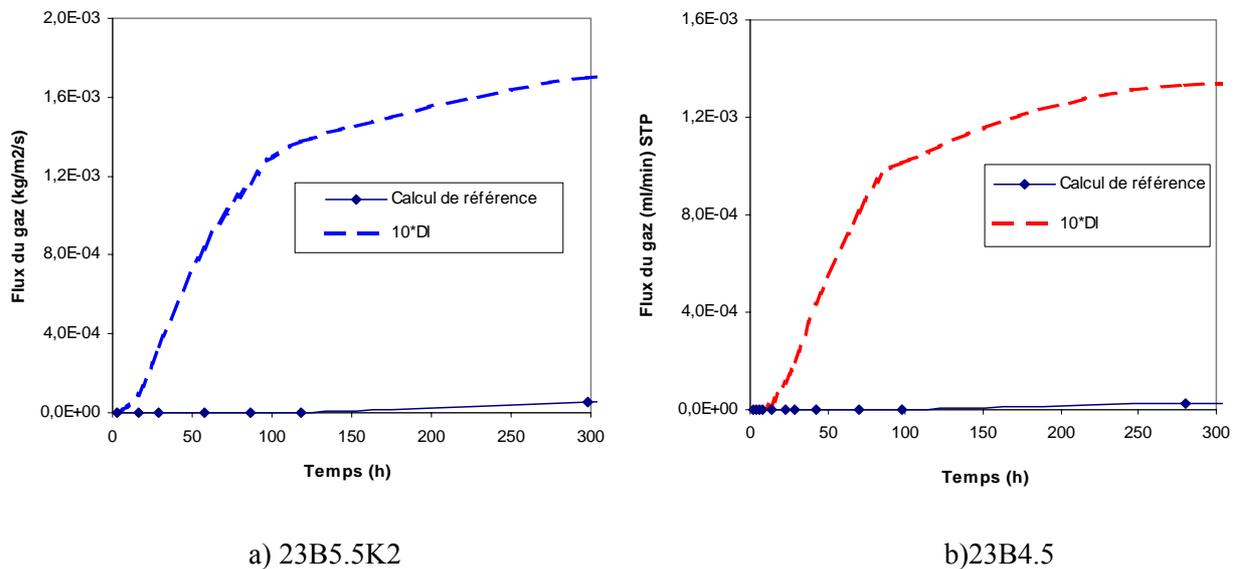


Figure VIII. 4 : Résultats de la 1^{ère} approche : rôle de la diffusion liquide

2.4 Résultats de la 2^{ème} approche

Le principe de cette approche consiste à décrire le déplacement de la phase liquide par l'avancement du front gazeux. La cinétique d'échappement du gaz issue de cette modélisation est présentée par la figure VIII.5 concernant l'essai 23B4.5. Lorsque l'argile de Boom est caractérisée par les courbes de rétention et de perméabilité MEGAS, le flux gazeux résultant est toujours sous-estimé comme dans le cas de la 1^{ère} approche. Il est 100 fois plus faible que le flux expérimental. La quantité d'eau liquide expulsée sur la face inférieure est négligeable, figure VIII.6 et la désaturation qui en résulte ne dépasse pas 1 %, figure VIII.7.

Les courbes de rétention capillaire issues des travaux d'Alonso (voir annexe VIII.2) sont plus "raides" que celle utilisée dans la première approche (courbe MEGAS). Ces courbes caractérisent une entrée du gaz plus facile où la pression d'entrée d'air est très faible (elle est supérieure à 1 MPa pour la courbe MEGAS). La comparaison des résultats issus des simulations effectuées avec ces trois courbes montrent que lorsque la courbe capillaire est plus raide, le flux du gaz sortant devient plus important, figure VIII.5. Le temps de breakthrough semble être indépendant de la courbe capillaire. L'augmentation de ce flux gazeux est expliquée par une désaturation plus importante de l'argile sous l'effet de l'avancement du gaz suite à l'expulsion d'une grande quantité d'eau liquide, figure VIII.6 et VIII.7. Le gaz a plus d'espace libre pour diffuser dans la porosité de l'argile. Son transport s'effectue majoritairement par la convection de la phase gazeuse. Les profils de saturation semblent être en bonne concordance avec le profil expérimental si on utilise les paramètres de transport Alonso_B, figure VIII.7.

L'étude de sensibilité porte sur l'influence de la diffusion liquide caractérisée par le coefficient D_l et la convection gazeuse pilotée par la perméabilité intrinsèque k_{int} . Les résultats sont décrits par la figure VIII.8. La diffusion liquide semble contrôler le temps de breakthrough qui diminue considérablement lorsque ce coefficient augmente d'un facteur 10. Le breakthrough coïncide avec l'arrivée des premières particules de gaz sur la face aval. Cette arrivée s'effectue par diffusion dans le mélange liquide avant l'arrivée du front de désaturation sur cette face. Le débit du gaz sortant est quant à lui insensible à cette variation pendant le régime stationnaire. Cependant, ce débit augmente linéairement avec la perméabilité intrinsèque. Pendant le régime stationnaire. Le front de désaturation est arrivé à la face inférieure et le transport du gaz s'effectue majoritairement par la convection de cette phase gazeuse encore plus rapide que la diffusion fickéenne dans le mélange liquide.

Finalement, une restitution de l'échappement du gaz lors de l'essai 23B4.5 est effectuée en faisant varier les trois paramètres fondamentaux de transport dans le milieu argileux : courbe capillaire, perméabilité intrinsèque et coefficient de diffusion liquide. Les résultats numériques semblent être en concordance avec la cinétique expérimentale surtout pendant les premières heures qui succèdent le breakthrough.

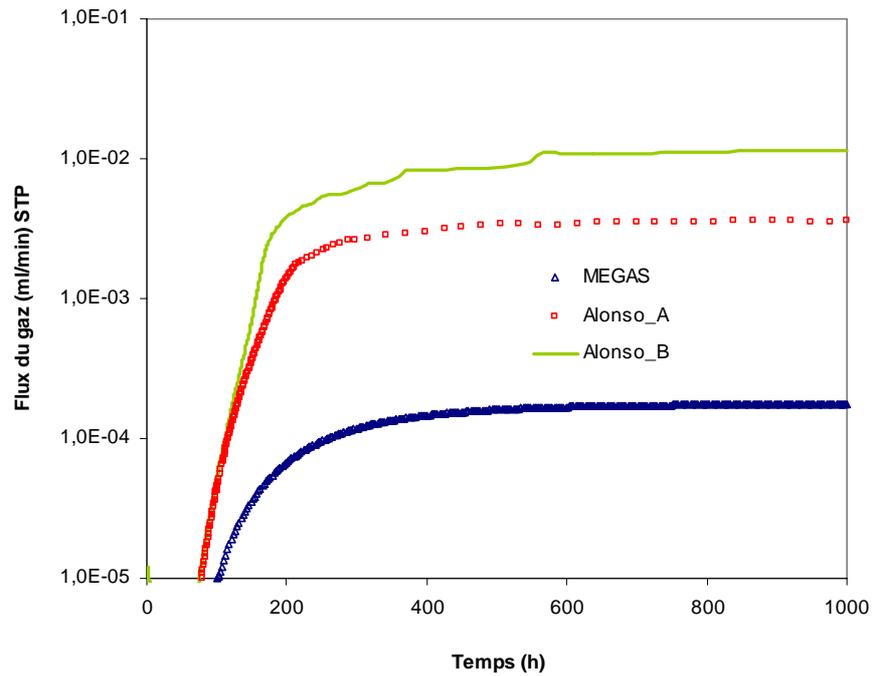


Figure VIII. 5 : Résultats de la 2^{ème} approche : Flux du gaz sortant pendant l'essai 23B4.5

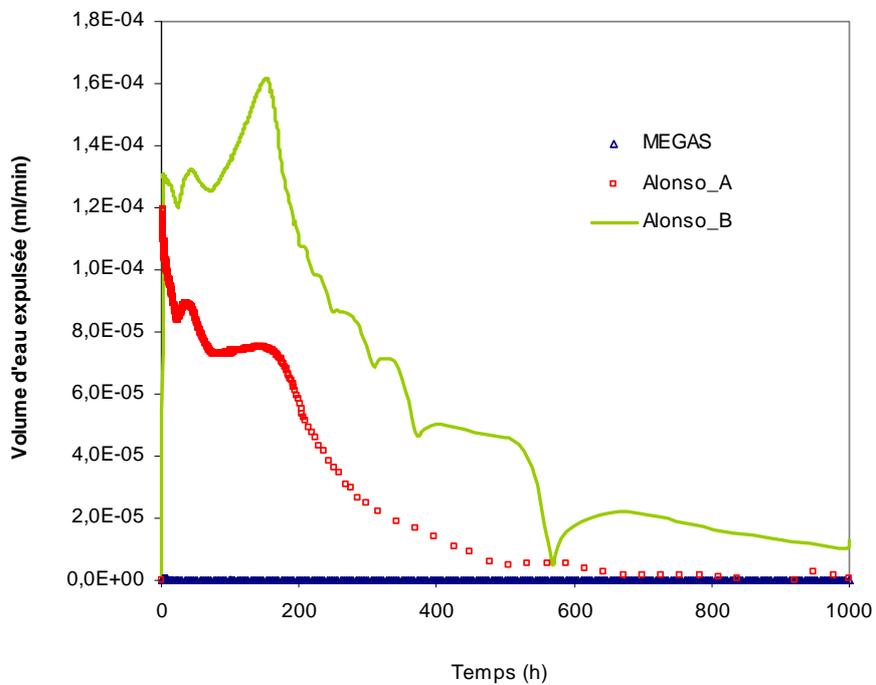


Figure VIII. 6 : Résultats de la 2^{ème} approche : Volumes d'eau expulsée (essai 23B4.5)

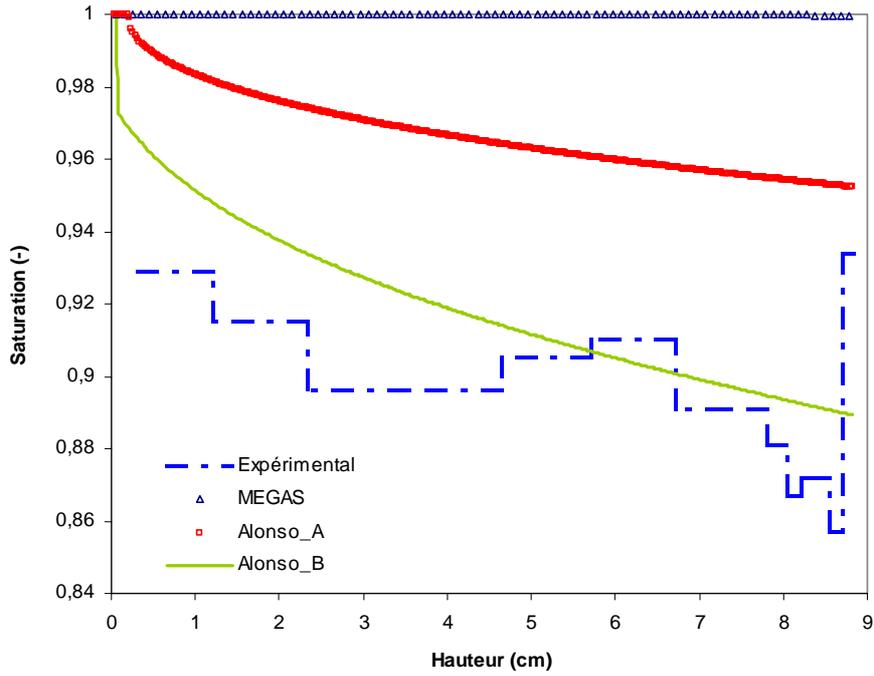


Figure VIII. 7 : Résultats de la 2^{ème} approche : Profil de saturation en régime stationnaire (essai 23B4.5)

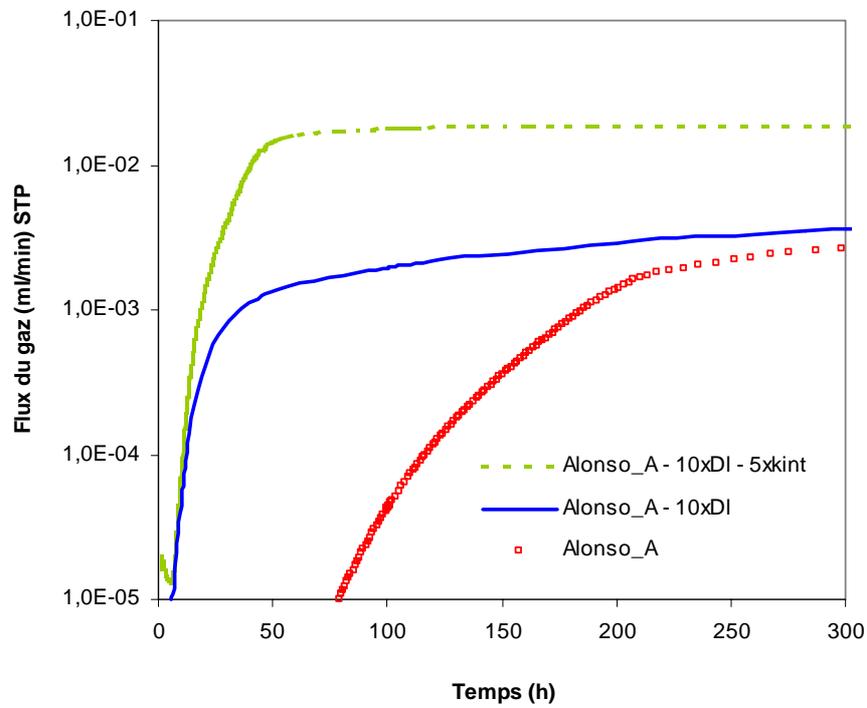


Figure VIII. 8 : Résultats de la 2^{ème} approche : Influence des paramètres de transport

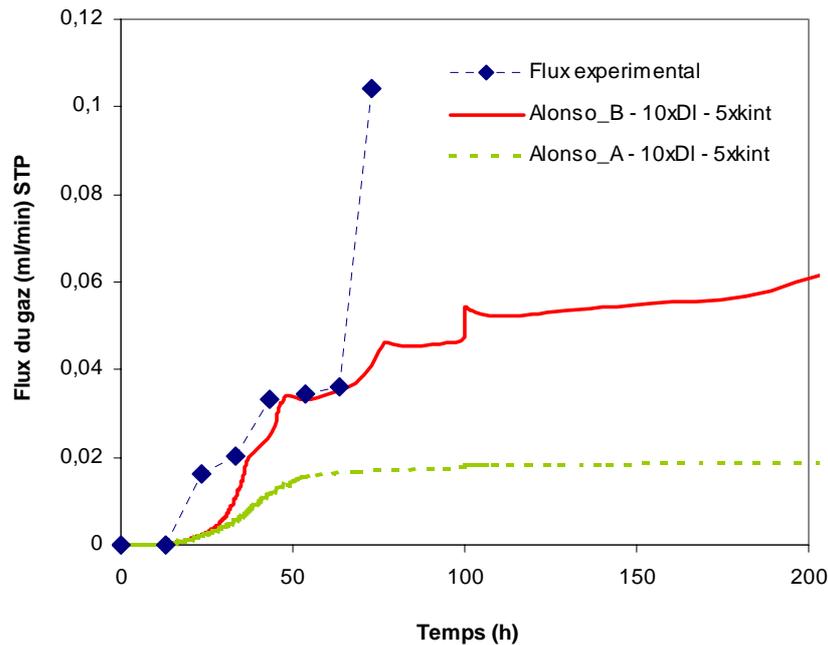


Figure VIII. 9 : Résultats de la 1^{ère} approche : Restitution de la cinétique expérimentale d'échappement du gaz

3. MODELISATION DE L'ESSAI TRIAXIAL

Les expériences d'injection MEGAS dans la cellule triaxiale consistent à appliquer une contrainte de confinement de 4.4 MPa afin de reproduire les conditions mécaniques dans la profondeur du site géologique. Deux essais sont modélisés dans ce qui suit : l'essai T2S3-G dont l'historique de chargement consiste à appliquer un flux de gaz constant est décrit par la figure VII.11 et l'essai T3S1-G décrit par la figure VII.12 qui consiste à appliquer un cycle d'injection – fermeture – injection.

La procédure d'injection dans ces expériences est détaillée dans le chapitre précédent. La reproduction de ces conditions dans la modélisation est devenue délicate en l'absence d'informations sur le circuit d'injection : le flux du gaz injecté directement dans l'argile est différent de celui introduit dans ce circuit. L'évolution de la pression du gaz, qui pour certains est considérée comme un résultat de l'essai, est introduite dans la modélisation comme une condition aux limites sur la face d'injection. L'objectif est d'évaluer les flux entrant et sortant dans l'argile par rapport au flux injecté dans le circuit. La conversion des flux volumiques en flux massique dans ce circuit s'effectue par la connaissance à chaque instant de la pression du gaz amont. Selon le protocole expérimental, le gaz injecté est humide et aucune désaturation n'a été observé après les essais. Cette condition est

reproduite dans la modélisation. Le gaz pénètre dans l'argile sous sa forme dissoute uniquement. Le principe de la modélisation et les paramètres du matériau sont résumés par la figure VIII.10.

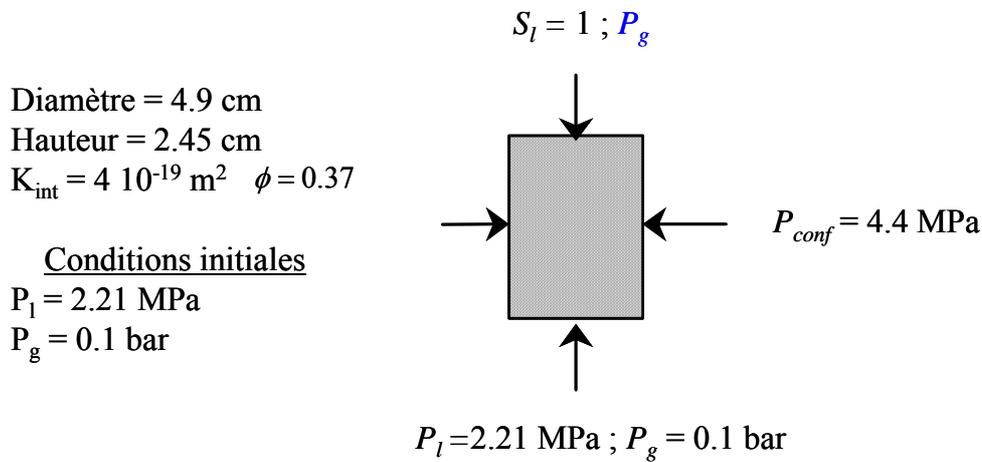


Figure VIII. 10 : Principe de la simulation de l'essai triaxial

Les résultats de la simulation des essais T2S3-G et T3S1-G sont présentés par les figures VIII.11 et VIII.12 respectivement. Le flux injecté est déduit à partir du volume injecté multiplié par la densité du gaz dissous à l'entrée de l'échantillon. Les résultats de la modélisation montrent l'historique du flux à l'entrée et à la sortie de l'argile. La cohérence entre ces deux flux prouve que le transport du gaz s'est effectué en régime stationnaire. Ces flux sont aussi cohérent avec la cinétique d'injection pour le premier échantillon (injection à vitesse constante). En ce qui concerne le deuxième échantillon, on observe que pendant la phase de fermeture, le flux continue à pénétrer dans l'argile.

Les volumes de gaz sortant qui sont mesurés par l'équipe MEGAS ne sont pas présentés ici puisque ceux-ci sont difficile à convertir en flux massique en l'absence d'information sur l'état du gaz à sa sortie et son entrée dans le circuit de collection.

Si on avance l'hypothèse que les volumes de gaz sortant mesurés sont de nature gazeuse soumis à la même pression que le liquide, alors les flux massiques qui en résultent seront 100 fois plus grands que ceux issus de la modélisation et celui injecté. Ceci est contradictoire avec les lois de conservation de la masse.

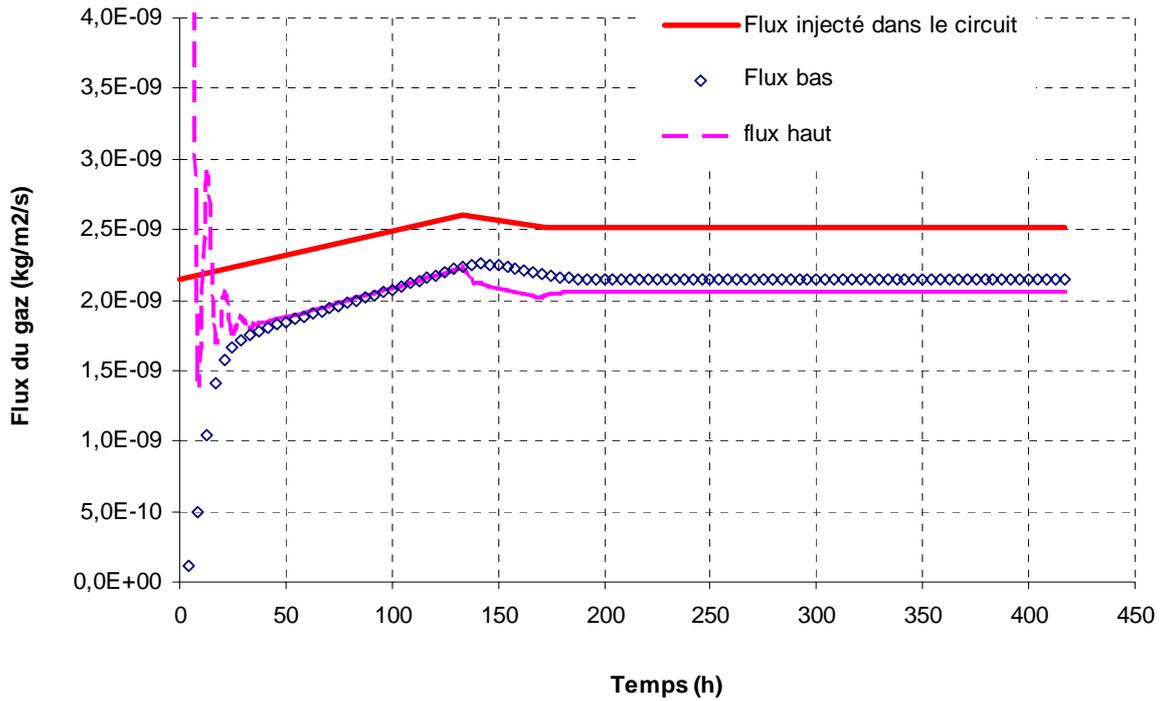


Figure VIII. 11 : Evolution des flux dans l'essai T2S3-G

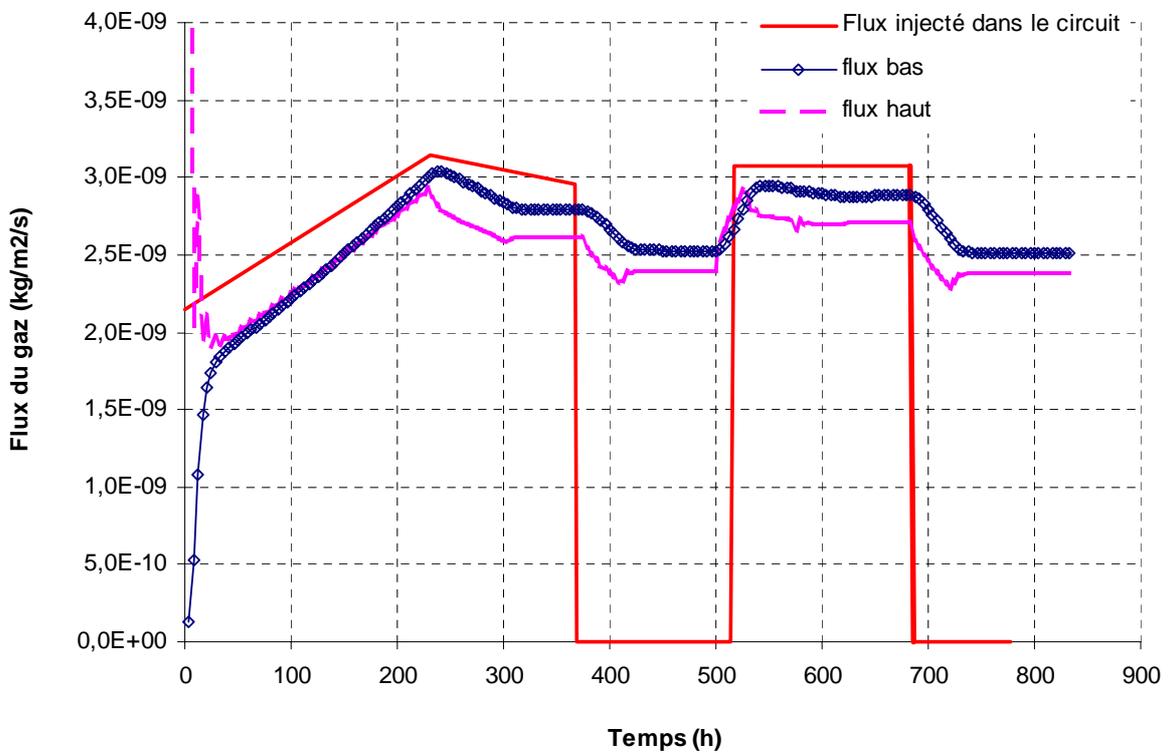


Figure VIII. 12 : Evolution des flux dans l'essai T3S1-G

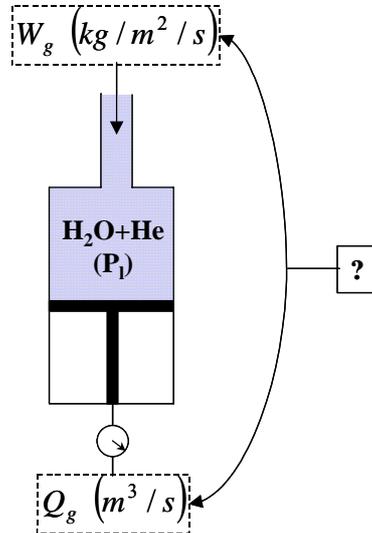
4. CONCLUSIONS

Tout au long de ce chapitre, on a essayé de tester la capacité de l'approche continue de type transport diphasique dans les milieux poreux à reproduire les résultats issues des essais MEGAS concernant l'injection du gaz dans l'argile de Boom. En l'absence d'informations nécessaires sur les conditions expérimentales et vue la spécificité des protocoles utilisés, les modélisations effectuées se sont appuyées sur différents choix arbitraires concernant l'état du gaz dans les circuits d'injection et de collection. Cependant, ces modélisations ont permis de dégager des ordres de grandeurs des flux comparables aux valeurs expérimentales. Deux mécanismes essentiels sont identifiés concernant le transport de gaz dans les argiles :

- Quand la désaturation est permise, le gaz se transporte majoritairement par convection gazeuse. Deux paramètres fondamentaux contrôlent ce mécanisme : la courbe capillaire fixe la désaturation selon la pression d'injection du gaz et la perméabilité au gaz gouverne son déplacement par convection.
- Lorsque la désaturation est empêchée, le gaz ne peut que diffuser dans la phase liquide. Les flux résultants sont souvent très faibles. Ce mécanisme semble contrôler le transport du gaz pendant l'essai triaxial.

Quand ces deux modes de transport sont associés dans le cas de l'essai oedométrique, il est apparu que le flux du gaz sortant est gouverné par le premier mécanisme. Le temps de breakthrough est quant à lui fixé par la diffusion liquide.

5. ANNEXE VIII.1 : VARIATION DU VOLUME TOTAL SUITE A UNE INJECTION DU GAZ DISSOUS



Notons par V_l le volume total du mélange liquide dans la chambre de collection. Sous l'hypothèse d'une solution diluée, ce volume se ramène à celui de l'eau liquide V_w . On rappelle que la pression liquide reste constante pendant la durée de l'essai. Ainsi, l'équation d'état de l'eau liquide s'écrit :

$$\frac{d\rho_w}{\rho_w} = \frac{dP_w}{K_w}$$

où K_w est le module d'incompressibilité de l'eau liquide.

Si on introduit la définition de la pression osmotique du gaz dissous, on obtient :

$$-\frac{\Delta V_l}{V_l} = \frac{\Delta(P_l - RTC_g)}{K_w} = -\frac{RT\Delta C_g}{K_w}$$

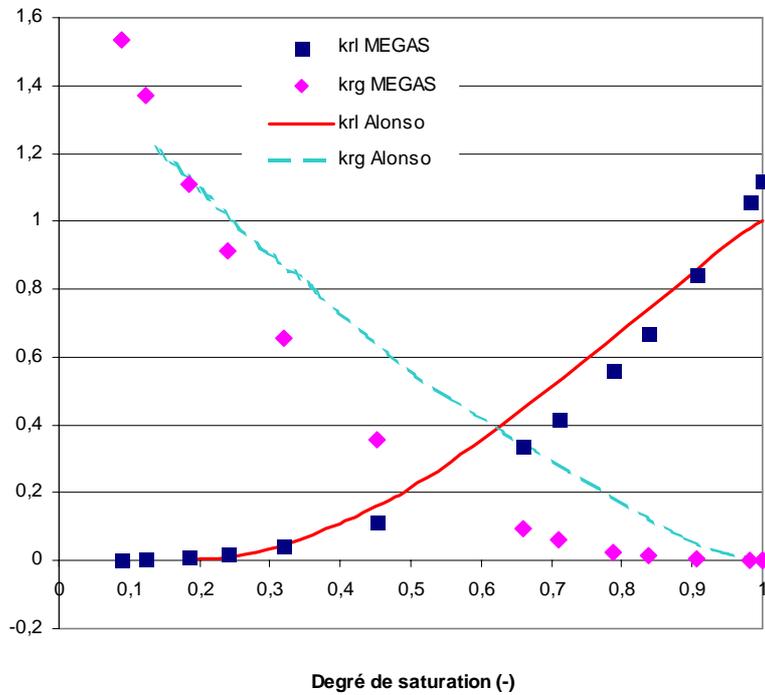
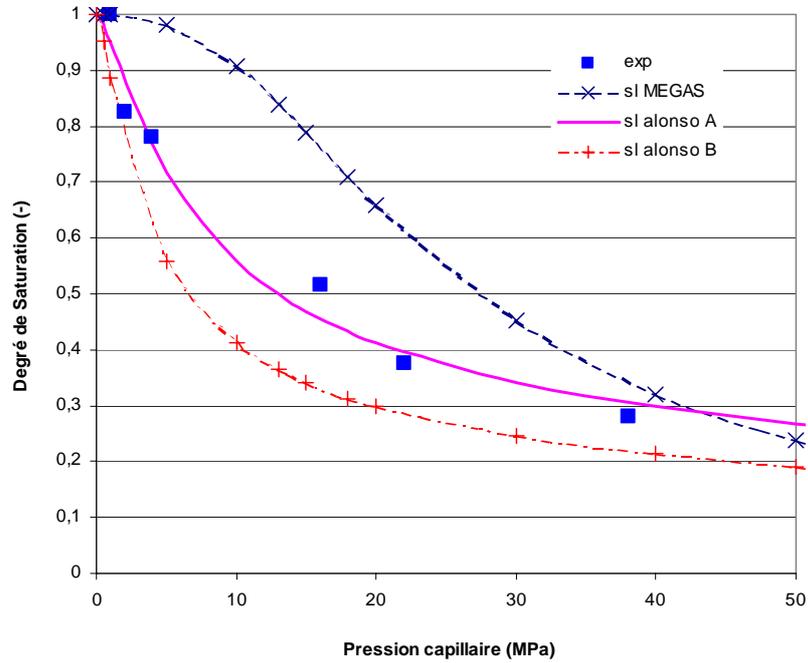
en ramenant la variation du contenu molaire à celle du contenu massique $\Delta C_g \approx \frac{\Delta m_g}{M_g V_l}$, on aura :

$$Q_g = \frac{RT}{M_g K_w} W_g S$$

Dans les conditions de l'essai oedométrique, le débit volumique est alors relié au flux massique par :

$$Q_g = 3.51410^{-7} \times W_g \text{ (m}^3\text{/s)}$$

6. ANNEXE VII.2 : PROPRIETES DE L'ARGILE DE BOOM



Chapitre IX

IMPACT DE LA PRODUCTION DU GAZ DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE

1. INTRODUCTION	179
2. MODELISATION DE LA CORROSION ANOXIQUE PAR CODE_ASTER	179
2.1 Principe	179
2.2 Validation de la démarche	180
3. SIMULATION DE LA PRODUCTION DU GAZ DANS LE STOCKAGE ET SES CONSEQUENCES HYDRO-MECANIQUES	181
3.1 Concept et conditions du modèle	181
3.2 Résultats	182
3.2.1 Perturbations à l'interface métallique	182
3.2.2 Perturbations à l'interface BO-BG	184
3.2.3 Evolutions hydro-mécaniques dans le stockage	186
4. CONCLUSIONS	187

1. INTRODUCTION

La production du gaz par la corrosion du conteneur a longtemps été intégrée dans les calculs de sûreté des sites de stockage des déchets radioactifs {2, 15, 38}. Le principe commun de ces travaux consiste à imposer un flux de production du gaz et/ou de consommation de l'eau selon une vitesse de corrosion constante choisie sur la base d'une valeur moyenne issue des essais de corrosion à court et moyen terme. L'objectif est d'identifier l'impact de ce chargement sur la tenue HM de l'ouvrage en suivant l'évolution des pressions fluides par exemple ou même celle des contraintes mécaniques induites par ce chargement.

Il est évident que les résultats de ces travaux dépendent en majorité du choix primordial de la vitesse de corrosion. L'introduction d'une cinétique de corrosion qui dépend de l'état hydrique du champ proche permettra d'affiner ces prédictions : c'est l'objectif du présent chapitre.

2. MODELISATION DE LA CORROSION ANOXIQUE PAR CODE_ASTER

2.1 Principe

L'objectif est d'introduire le modèle de prédiction de la cinétique de corrosion anoxique dans l'argile dans la modélisation hydromécanique menée par le Code_Aster. Comme il est décrit dans la première partie de ce rapport, la cinétique de corrosion anoxique dépend des variables d'état dans l'argile selon une loi d'évolution thermodynamique et qui intègre en plus le transport dans la couche d'oxyde formée. Afin d'assurer cette implémentation, deux possibilités sont offertes : la création d'un nouveau module numérique dans le catalogue des modèles de comportement du Code_Aster ou l'introduction directe des conditions aux limites variables suivant la cinétique de corrosion dans le fichier de commande principal d'un calcul HM classique. La deuxième solution est préférée par sa simplicité et sa maniabilité et elle a été adoptée dans cette démarche. La structuration du fichier de commande en langage PYTHON nous permet d'effectuer des opérations sur les champs de variables extraits ou injectés comme conditions du modèle. Notre démarche est organisée comme suit :

- Introduction des données du problème dans le fichier de commande concernant : le maillage, les données matériaux et les conditions aux limites sauf celles liées à la corrosion du conteneur.
- A l'instant t_0 , la vitesse de corrosion est calculée à partir des pressions initiales et avec une épaisseur d'oxyde nulle. Elle est ensuite injectée comme condition aux limites sous forme d'un flux d'eau consommée et un flux d'hydrogène produit. Le calcul pour le premier pas de temps peut ainsi être lancé.

- Pour $t > t_0$ et à chaque pas de temps on extrait les valeurs de pression de l'eau et de l'hydrogène au niveau de l'interface métallique. L'épaisseur de la couche d'oxyde est calculée à partir de la vitesse de corrosion à l'instant précédent. La vitesse de corrosion peut donc être explicitement identifiée en fonction de ces données.
- Cette vitesse instantanée de la corrosion est ensuite injectée sous forme d'une condition aux limites pour l'instant suivant portant sur les flux d'eau et de l'hydrogène.

2.2 Validation de la démarche

Cette démarche est appliquée dans le cadre de la modélisation de la cinétique de corrosion anoxique dans une argile saturée (FoCa). Les conditions du problème sont celles décrites dans le chapitre V. Les résultats peuvent ainsi être comparés à ceux obtenus par le code de transport BIL.

Comme le montre la figure IX.1, la prédiction de la cinétique de corrosion anoxique selon ASTER est parfaitement cohérente avec celle issue du calcul BIL. Ceci permet de valider la méthode explicite réalisée avec ASTER renforçant ainsi sa capacité à mener des simulations hydromécaniques avec une cinétique de corrosion variable qui dépend de l'évolution des variables d'état.

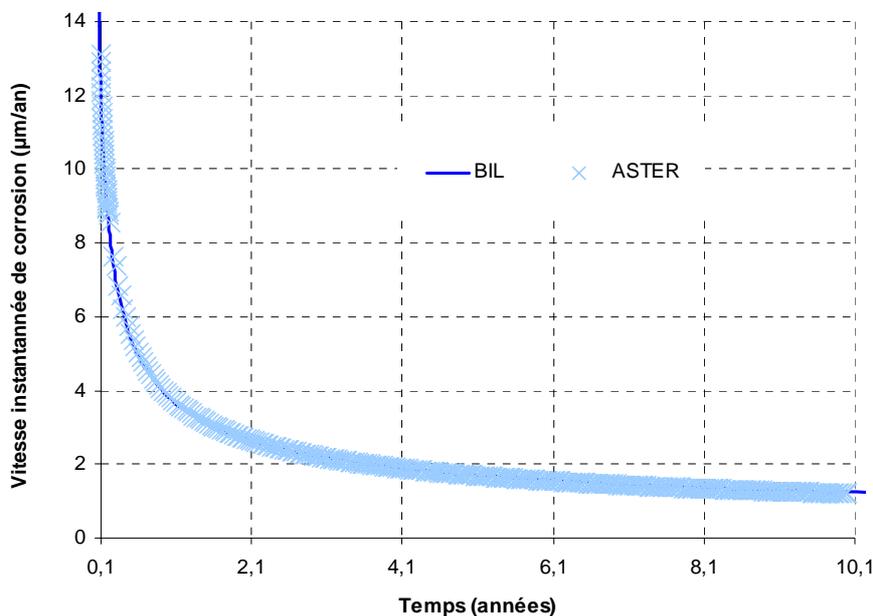


Figure IX. 1 : Modélisation numérique de la corrosion anoxique par le Code_ASTER

La modélisation du transport de masse dans le Code_ASTER est aussi validée par rapport à celle intégrée dans le code BIL et décrite par les lois de transfert développés au chapitre IV. L'évolution de la pression d'hydrogène au niveau de l'interface métallique selon ASTER concorde avec les résultats du calcul BIL, figure IX.2.

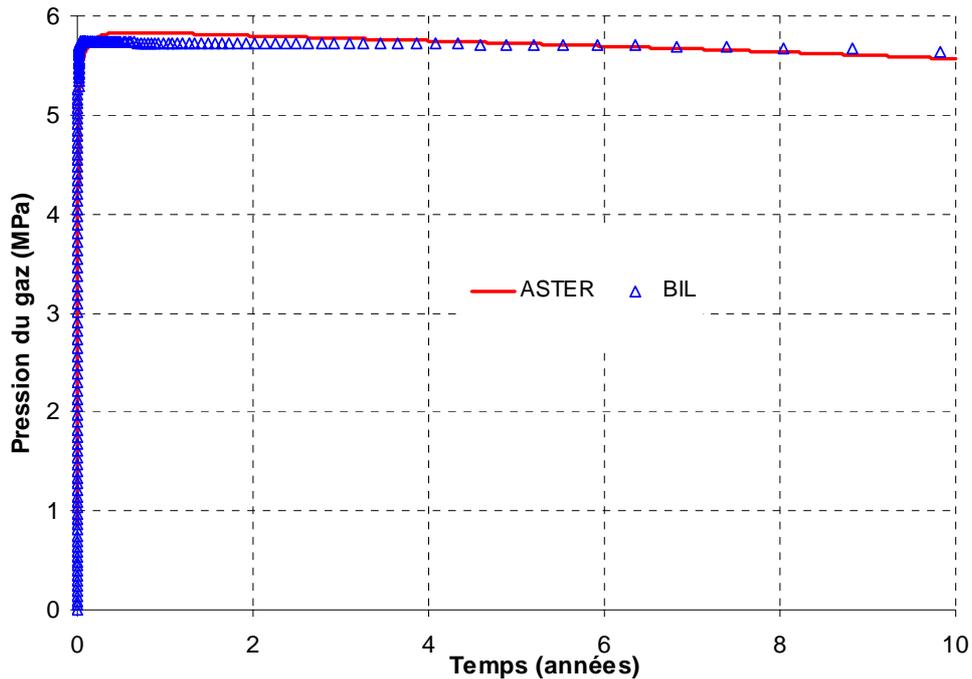


Figure IX. 2 : Evolution de la pression d'hydrogène à l'interface métal-argile

3. SIMULATION DE LA PRODUCTION DU GAZ DANS LE STOCKAGE ET SES CONSEQUENCES HYDRO-MECANIQUES

3.1 Concept et conditions du modèle

L'objectif de la présente modélisation est de prédire l'évolution hydro-mécanique du champ proche (BO et BG) dans le stockage géologique sous l'effet de la production d'hydrogène par la corrosion anoxique. Le concept du stockage choisi est constitué par une barrière ouvragée (FoCa) d'un mètre d'épaisseur entourée par l'argile de site (argile de Boom) de 50 m de longueur, figure IX.3. Les propriétés hydromécaniques de ces matériaux ont été rappelées dans les chapitres précédents. La modélisation réalisée est de type axisymétrique unidimensionnel selon la direction horizontale (radiale).

Afin de distinguer la réponse HM du stockage liée uniquement à la corrosion, on a choisi dans la présente simulation de ne pas considérer les actions externes exercées par le site géologique comme les contraintes lithostatiques et la pression hydrostatique. Les conditions du modèle sont ainsi données par :

- Conditions initiales : $\begin{cases} P_l(0, x) = 1 \text{ bar} \\ P_g(0, x) \approx 0 \end{cases}$
- Conditions aux limites : $\begin{cases} w_{H_2O}(t, 0) \text{ et } w_{H_2O}(t, \infty) \text{ dépendent de } V_c \\ \varepsilon(t, 0) = 0 \\ P_l(t, \infty) = 1 \text{ bar} \\ P_g(t, \infty) \approx 0 \\ \varepsilon(t, \infty) = 0 \end{cases}$

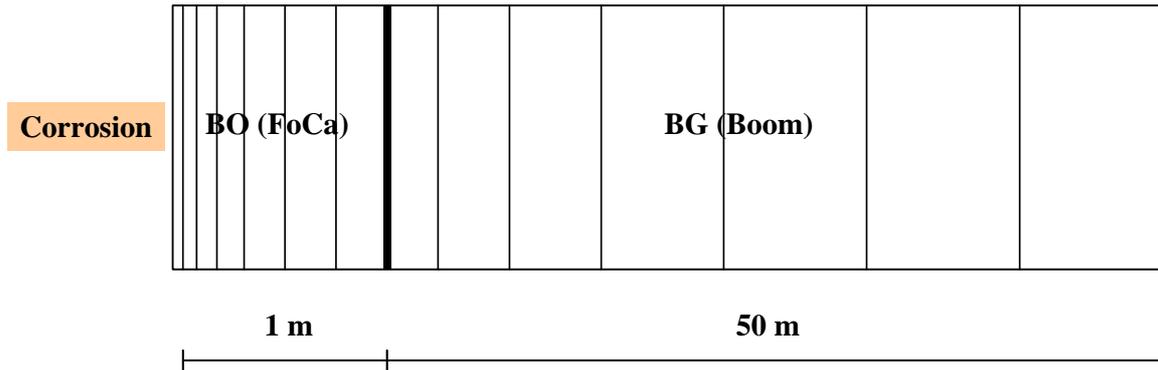


Figure IX. 3 : Concept du stockage opté pour la modélisation

Afin d’identifier l’apport de la modélisation cinétique effectuée dans la première partie de ce travail, on a effectué deux types de simulations : la première est réalisée avec une vitesse de corrosion variable donnée par la loi cinétique et la deuxième avec une vitesse de corrosion constante de $1 \mu\text{m}/\text{an}$.

3.2 Résultats

3.2.1 Perturbations à l’interface métallique

Elles sont schématisées par les figures IX.4 et IX.5 concernant l’évolution de la pression d’hydrogène et du degré de saturation.

Lorsque la vitesse de corrosion suit la loi cinétique, on retrouve les résultats présentés dans le chapitre V concernant la corrosion anoxique dans une argile saturée. Au départ, la corrosion est maximale liée à l’absence d’une couche d’oxyde protectrice. Les flux d’hydrogène produit et celui de l’eau liquide consommée sont largement supérieurs aux flux transportés dans l’argile. Ceci se traduit par une montée rapide de la pression d’hydrogène ($\approx 6 \text{ MPa}$) et une désaturation maximale de 2 %. Rapidement, la couche d’oxyde se développe et la corrosion commence à se ralentir. Les flux générés par la corrosion s’égalisent avec les flux transportés et une période de quasi-stationnarité s’installe pendant à peu près 10 ans. Après cette période, la couche d’oxyde devient importante et la corrosion

est de plus en plus atténuée. A partir de ce temps, le transport dans l'argile devient prépondérant par rapport à la cinétique de corrosion et un retour vers les conditions initiales commence. Ce retour est confirmé par la resaturation progressive de l'argile et par la disparition lente de l'hydrogène dans le champ proche.

Sous l'hypothèse d'une vitesse de corrosion constante, la réponse hydro-mécanique du sol est plutôt monotone. Au départ, la corrosion est moins importante que dans le cas précédent : le transport dans l'argile est prépondérant. Après un an, une phase gazeuse commence à apparaître et la corrosion devient dominante. La pression gazeuse est toujours croissante atteignant 8 MPa après 1000 ans avec une désaturation de 6 %. Un régime pseudo-stationnaire apparaît au-delà de 5000 ans qui est probablement liée à la dimension finie de la barrière géologique qu'on a utilisée dans cette simulation (50 m). Si la longueur du site géologique était vraiment infinie, ce régime pseudo-stationnaire n'aurait pas lieu.

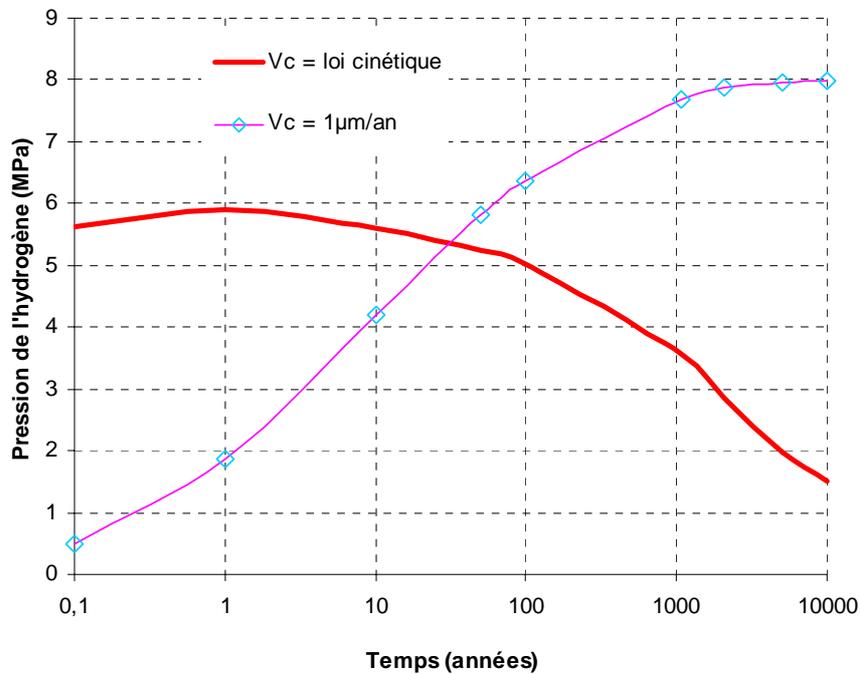


Figure IX. 4 : Evolution de la pression d'hydrogène à l'interface Conteneur-BO

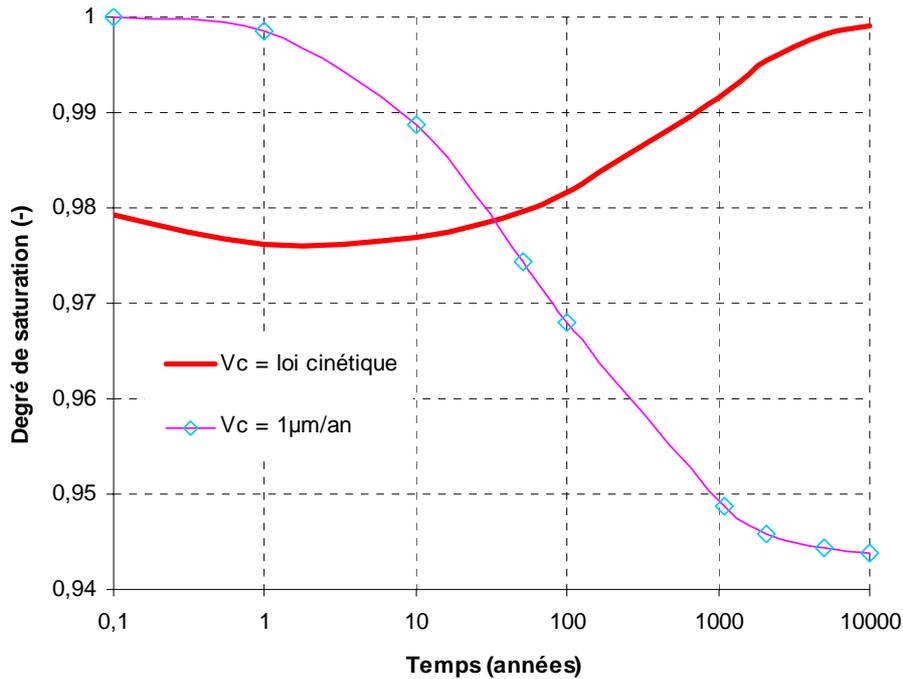


Figure IX. 5 : Evolution de la saturation à l'interface Conteneur-BO

3.2.2 Perturbations à l'interface BO-BG

L'évolution du flux gazeux à la sortie de la barrière ouvragée est décrit par la figure IX.6. On observe une montée nette de ce flux après 100 ans caractérisant un breakthrough hydrique comme il a été expliqué dans le chapitre précédent. Dans les expériences MEGAS, le front gazeux ne peut pas atteindre la face inférieure à cause de la contre-pression liquide appliquée. Le breakthrough dans ces conditions ne peut être liée qu'à la diffusion liquide ou la création d'un chemin de gaz continu sur la hauteur de l'échantillon (chéneau préférentiel). Dans les conditions du stockage profond, le breakthrough à travers la barrière ouvragée est plutôt liée à l'arrivée du front gazeux à cette interface comme le montre les profils de la pression capillaire détaillés ci-après.

Après avoir atteint la barrière géologique, le flux gazeux entame un pic puis une décroissance dans le cas d'une vitesse de corrosion variable. Cette décroissance est logiquement attribuée à celle de la corrosion à long terme. Quand cette vitesse est plutôt constante, ce flux est continuellement croissant jusqu'au régime pseudo-stationnaire évoqué dans la section précédente.

Le suivi des flux gazeux partant du conteneur métallique permettra de quantifier le risque de transport des gaz radioactifs volatils qui sont susceptibles d'être produit dans certaine catégorie de colis de déchets C.

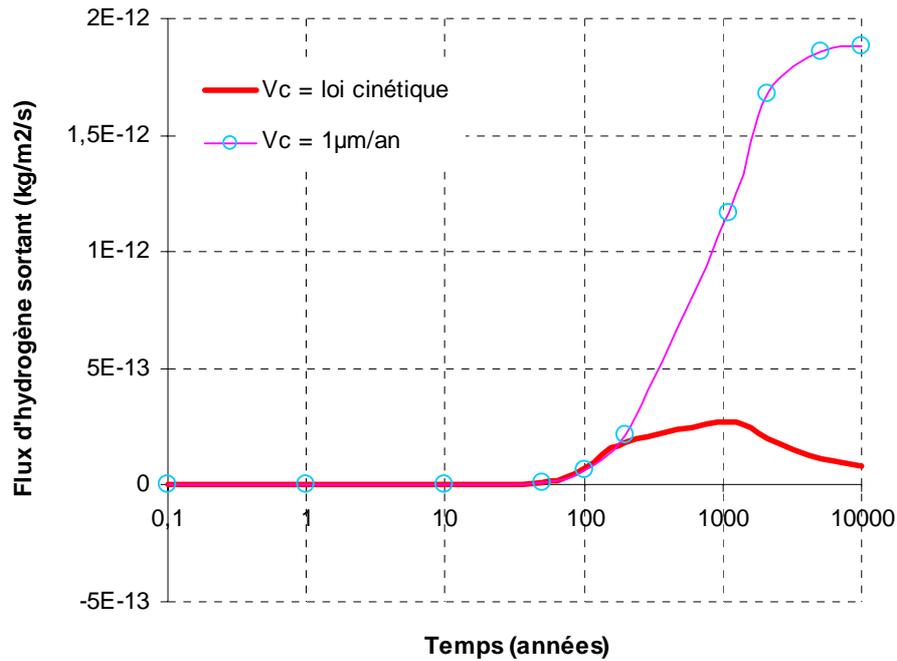


Figure IX. 6 : Flux d'hydrogène à l'interface BO-BG

Le transport de l'eau liquide au niveau de l'interface BO-BG est présenté par la figure IX.7. La cinétique du flux liquide manifeste un comportement commun dans les deux simulations. Le flux d'eau augmente progressivement au début lié à la poussée de la phase gazeuse. Après avoir atteint un pic après un an pour le cas d'une vitesse de corrosion variable, ce flux entame une décroissance. Celle-ci est due vraisemblablement à l'effet du renouvellement en eau apporté par le site géologique. A partir de ce temps, le renouvellement est prépondérant jusqu'à inverser ce flux d'eau liquide. Dans le cas d'une vitesse de corrosion constante, ce pic est atteint plus tardivement (entre 10 et 100 ans) puisque la poussée de la phase gazeuse est plus importante. A la fin on retrouve la même décroissance et le renouvellement l'emporte au-delà de 1000 ans.

L'évolution des flux d'eau dans le stockage liée à la corrosion du conteneur doit être intégrée dans les calculs de sûreté portant sur le relâchement des radionucléides dans le milieu argileux qui peuvent être accélérés sous l'effet de ces perturbations augmentant ainsi le risque de contamination. Cependant, le relâchement des ces RN s'effectue probablement à la fin de la durée de vie du conteneur et où ces perturbations sont déjà estompées par le renouvellement en eau issue du site géologique.

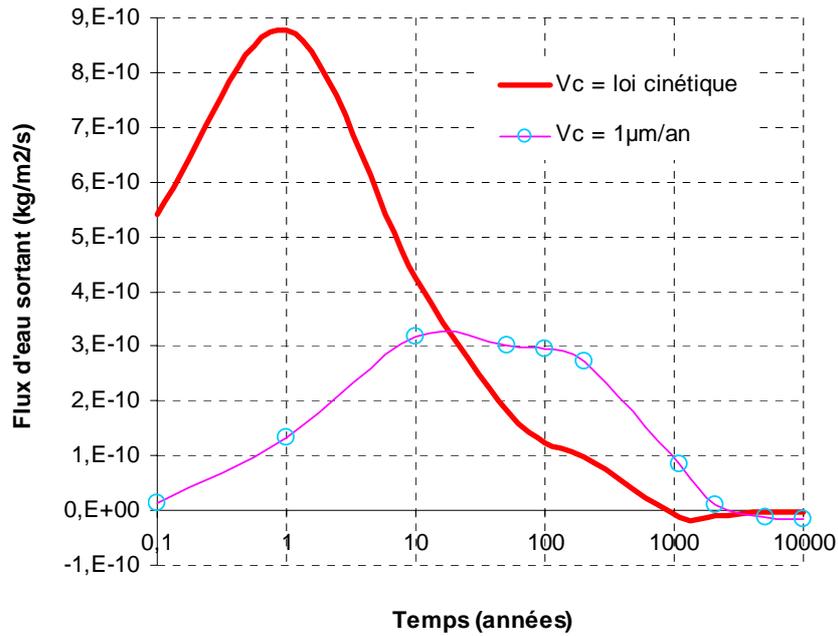


Figure IX. 7 : Flux d'eau à l'interface BO-BG

3.2.3 Evolutions hydro-mécaniques dans le stockage

On essaiera dans cette section de commenter l'impact de la corrosion sur l'évolution des variables HM dans le stockage géologique. Les profils de ces variables dans le stockage et leurs évolutions sont présentés par les figures IX.8 à IX.15.

Dans le cas d'une vitesse de corrosion variable, le profil de la pression capillaire présenté par la figure IX.8 montre que le front de désaturation s'arrête au niveau de la barrière géologique (la pression d'entrée du gaz de l'argile de Boom est de l'ordre de 1MPa). La resaturation de la BO est aussi confirmée par ces profils liée à la décroissance de la corrosion et au renouvellement du site en eau liquide. La simulation effectuée avec une vitesse de corrosion de 1µm/an montre quant à elle un front de désaturation qui progresse dans la BG affectant une région longue de 8 m, figure IX.9. Jusqu'à la fin de cet essai, la resaturation n'a pas eu lieu.

Les profils de la pression d'hydrogène dans le stockage sont décrits par les figures IX.10 et IX.11 pour les deux simulations. Là aussi on retrouve le résultat exposé ci haut : dans le premier cas, la pression d'hydrogène progresse dans la BO (sous forme gazeuse) et la BG (sous forme dissoute) mais sa valeur décroît dans ces régions avec la vitesse de corrosion. Dans le deuxième cas par contre, cette pression ne cesse d'augmenter affectant de plus en plus de région jusqu'à 8 m en phase gazeuse et 12 m en phase dissoute. A noter que dans les deux calculs, le flux gazeux disparaît au-delà de 12 m.

On notera que l'évolution de la pression du mélange liquide déduite à partir des profils de la pression d'hydrogène et de la pression capillaire montre qu'elle n'évolue pas au cours du temps. Ce résultat détaillé dans {58} a noté que l'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène dissous est compensée par la diminution de la pression partielle de l'eau liquide. Cela permet de maintenir la pression totale du mélange liquide constante, contrairement aux études antérieures de Bonin {15} qui a préconisé une croissance continue de cette pression avec la production du gaz dissous.

Finalement sont présentés les profils de la contrainte effective radiale σ'_{xx} par les figures IX.12 et IX.13 où on notera que ces contraintes sont supérieures dans le cas d'une corrosion variable (0.5 MPa) que dans le cas d'une corrosion constante (0.2 MPa) alors que les pressions du gaz résultantes sont supérieures dans ce dernier cas. Ce paradoxe est expliqué par la désaturation qui est plus importante dans le second cas où l'action de la pression capillaire vient contrer celle de la pression du gaz selon la définition de la pression fluide équivalente :

$$d\pi = dP_g - S_l dP_c$$

En ce qui concerne l'évolution à long terme de ces contraintes, on notera que pour le premier cas on observe un retour vers l'état initial lié à la décroissance de la corrosion. Dans le second cas, ces contraintes mécaniques persistent et atteignent leur maximum à 10000 ans au niveau de l'interface BO-BG donnant lieu à un déplacement radial plus important à cet endroit supérieur à celui dans le cas d'une corrosion variable, comme le montrent les figures IX.14 et IX.15.

4. CONCLUSIONS

La procédure proposée consiste à prendre en compte la cinétique décroissante de la corrosion anoxique sur le comportement hydro-mécanique dans le site du stockage géologique. Cette démarche permet d'un autre côté de considérer l'impact de ces évolutions sur la cinétique de corrosion elle-même. Les résultats réalisés par le Code_ASTER concernant la cinétique de corrosion et du transport dans les milieux argileux sont cohérents avec la modélisation entretenue dans la première partie de la thèse.

L'étude de l'impact de la corrosion sur la tenue HM du stockage a montré que celui-ci est fortement lié à la vitesse de corrosion imposée. La considération conservatrice d'une corrosion constante a donné lieu à des perturbations persistantes pendant toute la durée de vie de l'ouvrage. L'introduction de la loi cinétique dans cette étude a montré un estompement de ces perturbations à long terme lié en grande partie à la décroissance de la corrosion mais aussi au renouvellement apporté par le site géologique.

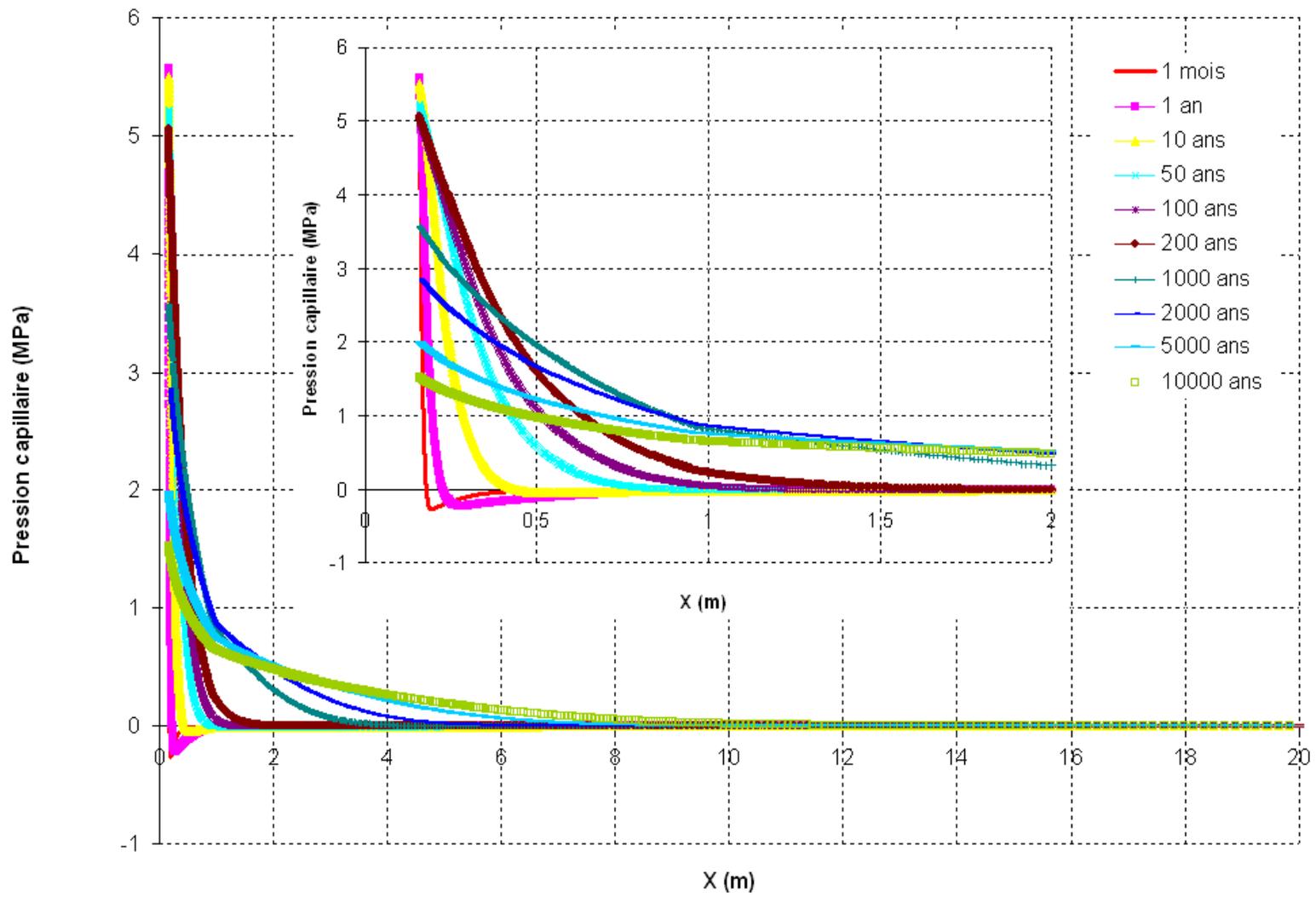


Figure IX. 8 : Evolution de la pression capillaire dans le stockage (V_c est donnée par la loi cinétique)

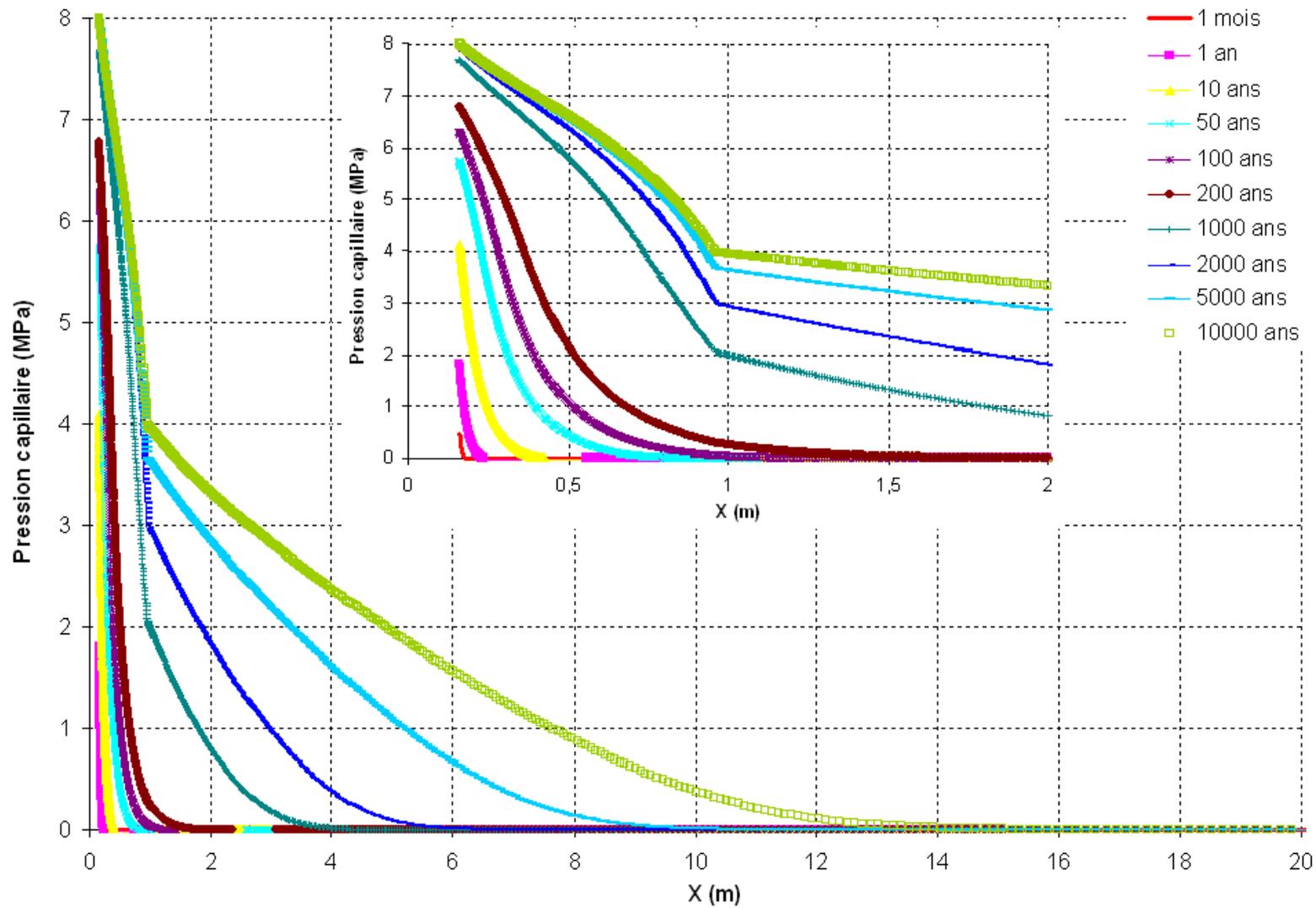


Figure IX. 9 : Evolution de la pression capillaire dans le stockage ($V_c = 1 \mu\text{m}/\text{an}$)

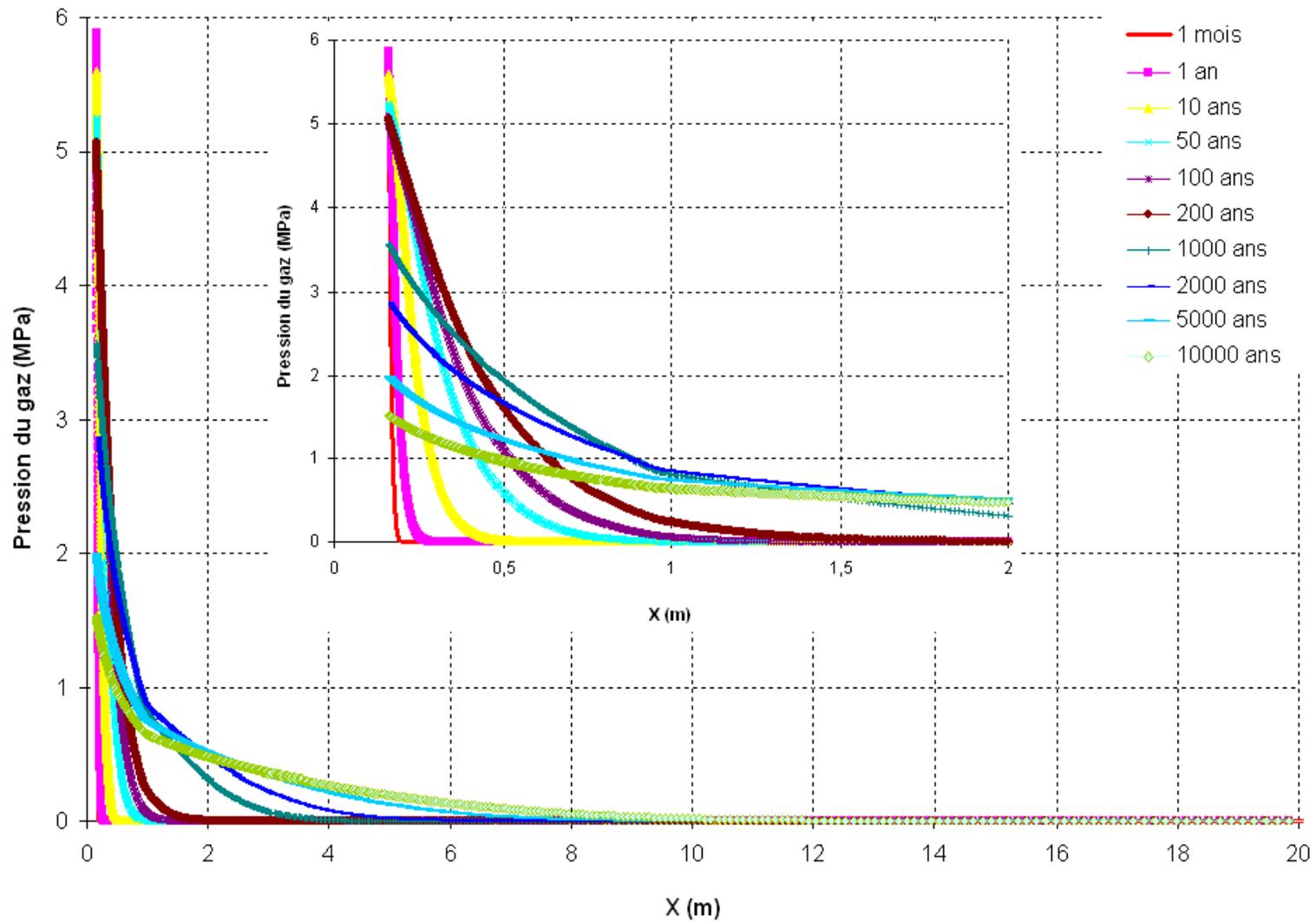


Figure IX. 10 : Evolution de la pression d'hydrogène dans le stockage (V_c est donnée par la loi cinétique)

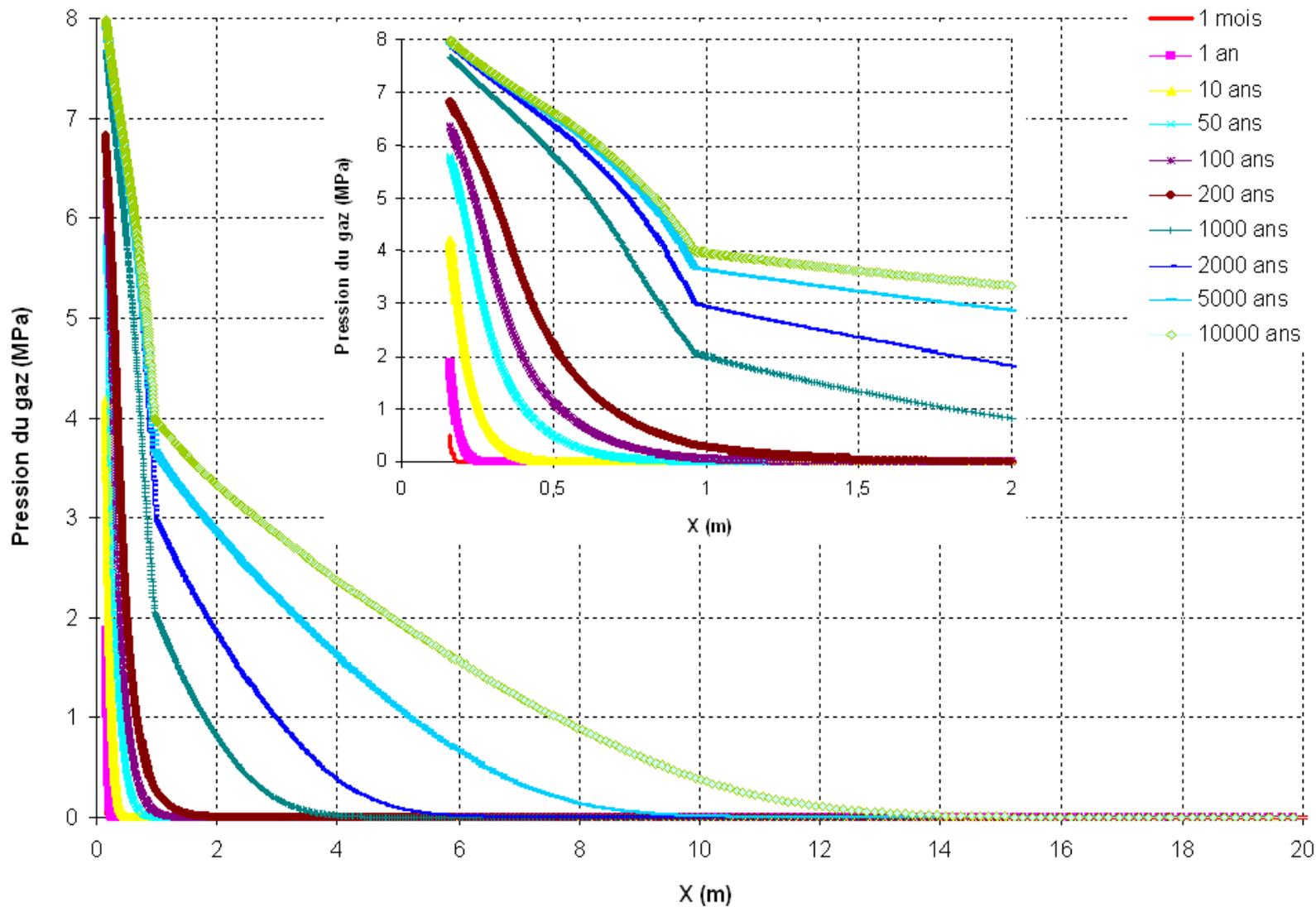


Figure IX. 11 : Evolution de la pression d'hydrogène dans le stockage ($V_c = 1 \mu\text{m}/\text{an}$)

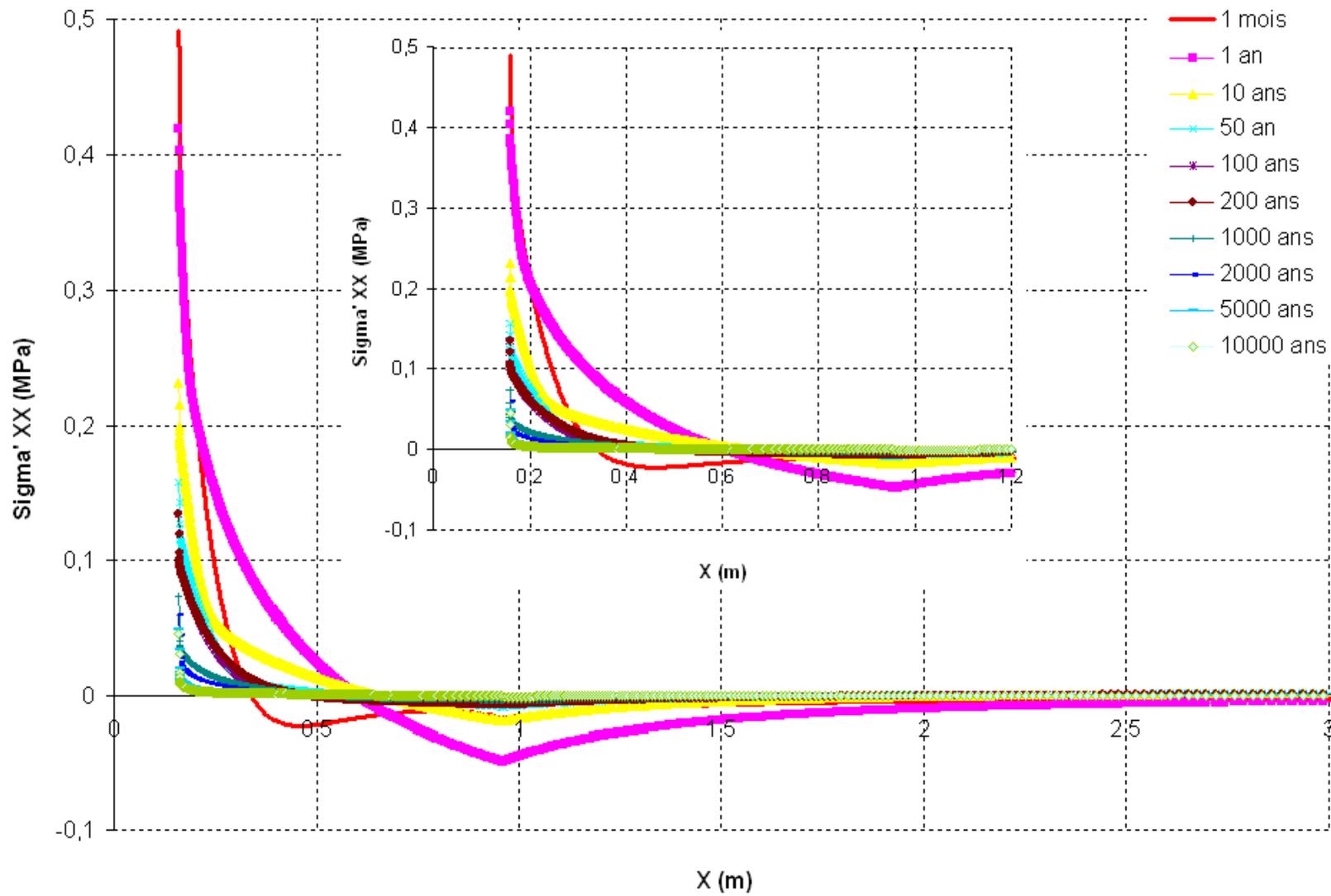


Figure IX. 12 : Evolution de la contrainte radiale effective (V_c est donnée par la loi cinétique)

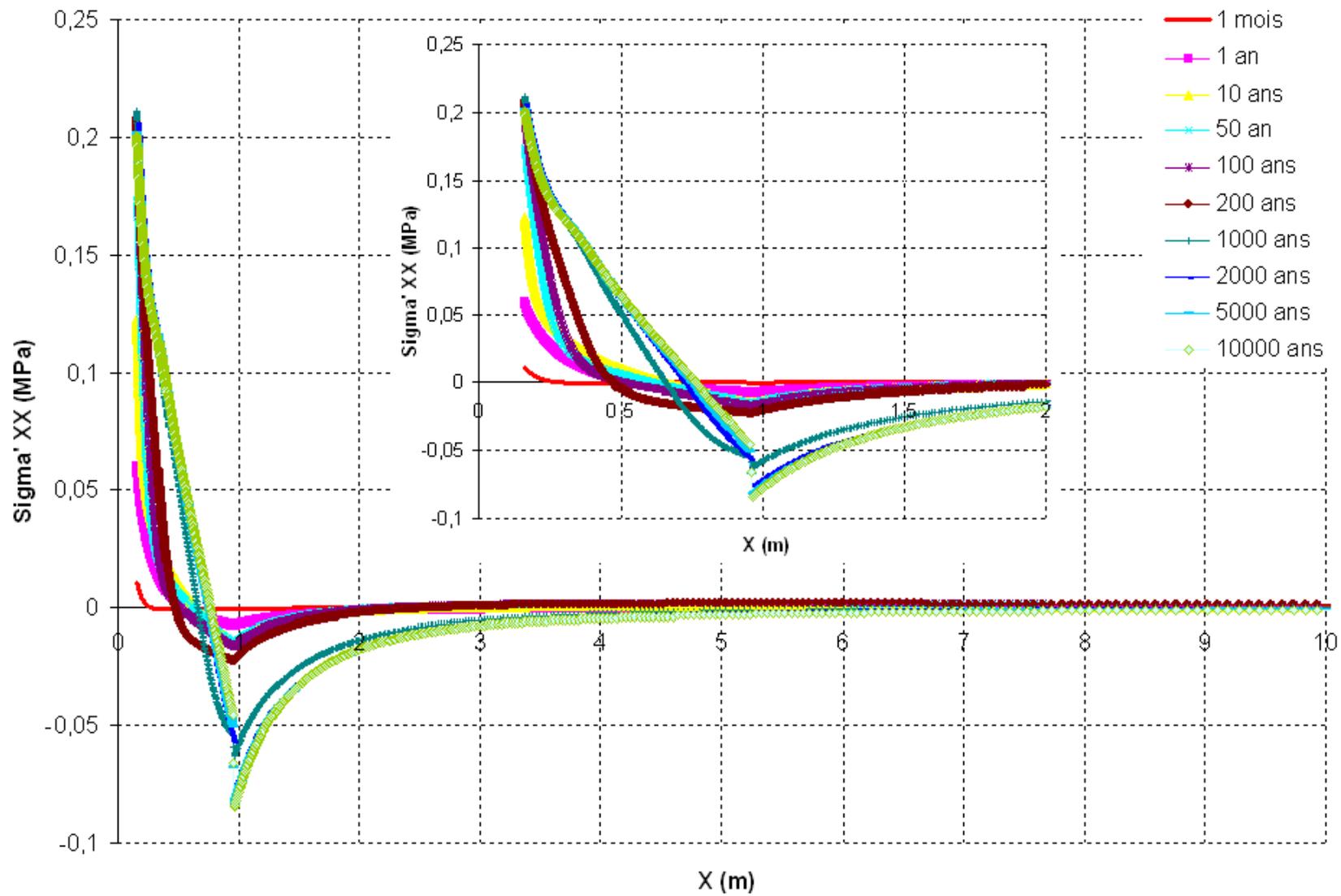


Figure IX. 13 : Evolution de la contrainte radiale effective ($V_c= 1\mu\text{m/an}$)

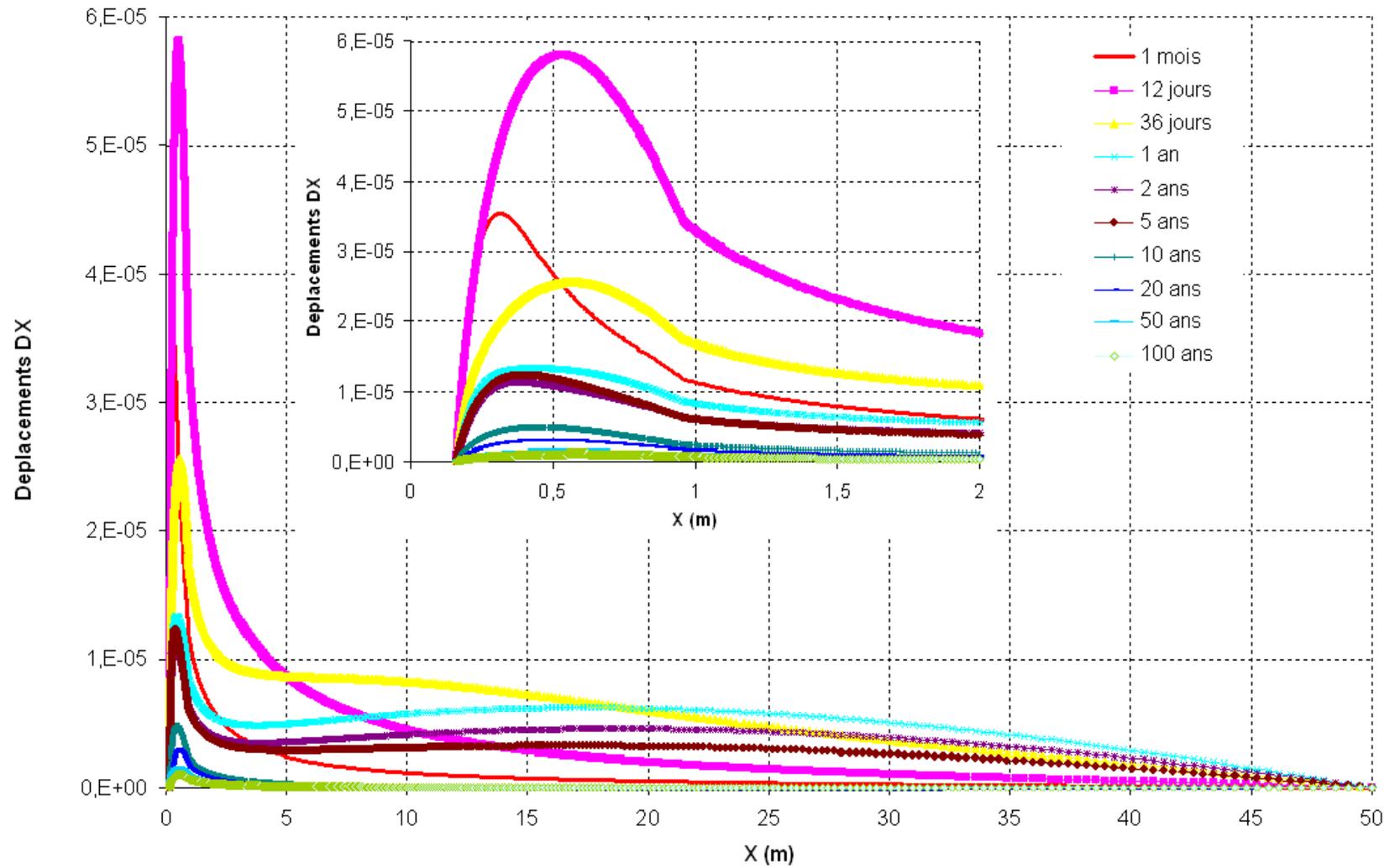


Figure IX. 14 : Evolution du déplacement radial (V_c est donnée par la loi cinétique)

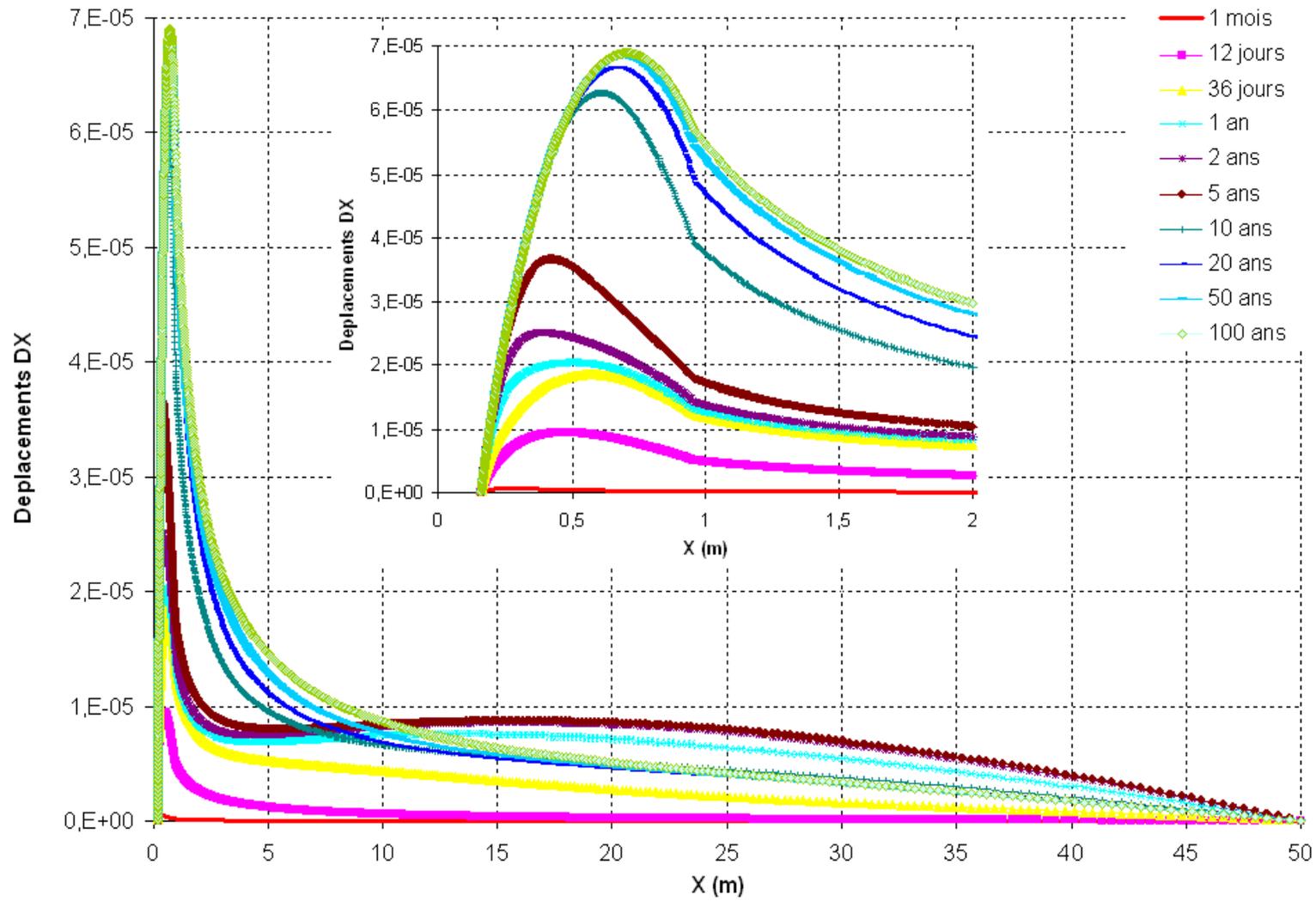


Figure IX. 15 : Evolution du déplacement radial ($V_c = 1\mu\text{m/an}$)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Tout au long de ce mémoire, nous nous sommes concentrés sur le couplage bi-univoque entre la réaction de corrosion anoxique du conteneur métallique et l'évolution hydromécanique du milieu argileux qui l'enveloppe. Par rapport aux analyses classiques souvent basées sur l'observation expérimentale à court terme, notre démarche s'est appuyée sur une description thermodynamique plus au moins fine de différents mécanismes allant de la réaction d'interface et d'oxydation jusqu'au transport de masse dans les milieux poreux non saturés. L'apport de cette approche phénoménologique réside dans sa capacité à modéliser les différents couplages possibles entre ces mécanismes élémentaires. Les principaux résultats de ce travail sont rappelés ici :

La 1^{ère} partie, consacrée à la problématique de corrosion anoxique, a permis d'identifier les mécanismes majeurs qui contrôlent cette cinétique dans les conditions du stockage géologique. Ces mécanismes se limitent à la croissance de la couche d'oxyde et au transport de masse à travers la porosité de ce film. Une première description macroscopique de ces mécanismes, couplée avec une loi cinétique d'interface, a permis de proposer une modélisation mécanistique de la corrosion en milieu anoxique du métal en contact avec un milieu poreux partiellement saturé. Cette démarche est ensuite validée à partir des essais réalisés dans des argiles saturées sur une durée décennale mais aussi par confrontation avec des données archéologiques sur des durées centenaires. L'examen des prévisions numériques de la cinétique de corrosion a montré que le transport des réactifs dans le film d'oxyde contrôle cette cinétique pendant toute sa durée. Selon les propriétés de transfert dans ce film (diffusion ou convection), la cinétique de corrosion à long terme tend vers une vitesse nulle ou une perte d'épaisseur parabolique. La réaction d'interface ainsi que le transport dans l'argile interviennent peu dans cette cinétique et cela pendant les premières heures de cette corrosion.

Dans les environnements non saturés, les essais réalisés en laboratoire ont confirmé la croissance de la vitesse de corrosion anoxique avec l'humidité relative comme dans le cas de la corrosion aérée et atmosphérique. Malgré des vitesses de perte de masse inférieure à $1 \mu\text{m}/\text{an}$, jugées très faibles par rapport aux essais réalisés dans les argiles saturées, la validation du modèle précédent est étendue dans ces conditions. Une méthode d'identification indirecte des paramètres de transport dans l'oxyde est ainsi développée, basée sur la restitution des vitesses expérimentales par le modèle cinétique. La variation de la perte de masse avec l'humidité relative semble être liée au transport de l'eau liquide et de l'hydrogène selon les paramètres de transfert dans la porosité de l'oxyde.

La 2^{ème} partie de ce travail s'est intéressée à la production du gaz dans le stockage géologique et ses conséquences hydromécaniques dans l'argile de voisinage. Dans un premier temps, un examen de la bibliographie a permis de comprendre la réponse HM de l'argile saturée lors des essais d'injection du

gaz malgré la difficulté des interprétations liée à la spécificité des protocoles expérimentaux utilisés. Des améliorations possibles de ces protocoles sont ainsi proposées afin de mieux cibler la réponse de l'argile suite à ce type de sollicitations. En second lieu, des modélisations sont effectuées concernant l'essai oedométrique et l'essai triaxial réalisés dans le cadre du projet européen MEGAS. La plupart des prévisions numériques concordent bien avec les résultats expérimentales moyennant des choix ciblés sur des paramètres de transport comme la courbe capillaire, la perméabilité intrinsèque et la diffusion liquide. D'autres comportements comme les conditions de « shut-in » ou le fort dégagement gazeux dans un de deux essais oedométriques n'ont pas pu être reproduits par ces simulations. Certes, il est possible que les modèles de transport diphasique soient incapables de reproduire ces comportements spécifiques, mais il est probable que ces comportements singuliers soient plutôt liés à la spécificité du protocole expérimental. Finalement, l'évaluation de l'impact de la corrosion en terme de production du gaz est effectuée dans un concept de stockage géologique avec une barrière ouvragée. La maîtrise du terme source gaz est liée aux prévisions plus réalistes effectuées par le modèle cinétique proposé. Une comparaison avec les simulations réalisées avec une vitesse de corrosion constante a permis de minimiser le risque de désaturation, de surpression gazeuse et des déformations mécaniques à long terme.

La capacité de l'approche continue à reproduire les phénomènes de transfert dans les milieux fortement imperméables comme les films d'oxydes ou les argiles compactées s'est avérée parfois limitée. Des examens approfondis sur la validité des lois classiques de type Fick ou Darcy sont alors indispensables dans ces types de matériaux. Elles permettront entre autre de fournir des données expérimentales plus fiables, essentiels pour la bonne conduite des modélisations.

Liés aux différents choix effectués par notre démarche, plusieurs extensions possibles peuvent être proposées :

- ✓ En ce qui concerne la modélisation cinétique de la corrosion, on notera la possibilité d'introduire le rôle de la migration de l'oxyde dissous dans l'argile. Ceci peut donner lieu à une réduction de l'épaisseur de ce film par dissolution affectant ainsi son rôle de protecteur du métal. La deuxième extension est liée à la présence probable d'une couche d'oxyde interne plus compacte qui peut ralentir le transfert électronique entre le lieu de la réaction cathodique et celui de la réaction anodique. Il sera intéressant d'enchaîner dans la même description les effets retardateurs de ces deux couches d'oxyde.
- ✓ Pour la problématique gaz, plusieurs améliorations sont avérées nécessaires concernant les essais d'injections du gaz réalisés dans les argiles. Des expériences plus ciblées doivent être menées afin d'identifier les paramètres de transport comme les perméabilités ou la diffusion

liquide selon la pression appliquée, la nature des fluides circulants et selon les propriétés HM de l'argile. En ce qui concerne les modélisations, des efforts additionnels doivent être menés afin de mieux cerner la réponse HM de l'argile selon le type de sollicitation : injection du gaz, désaturation, gonflement,... Une attention plus particulière doit s'intéresser aux modèles de comportement anélastiques et les risques d'endommagement associés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- {1} F. ADENOT (1992). Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des procédés physiques et chimiques de dégradation du ciment. *Thèse de l'université d'Orléans, France.*
- {2} P. S. AGG (1994). Modelling gas generation in radioactive waste repositories. In *Corrosion and Gas generation in Radioactive Waste Repositories*, ed. F. H. WITTMANN, Verlag.
- {3} ANDRA (1998). Synthèse des options initiales de conception d'un stockage de déchets HAVL. *Rapport C RP A HVL 98-003.*
- {4} ANDRA (2001). Référentiel Matériaux, Tome 2 : Les matériaux argileux. *Rapport ANDRA C.RP.AMAT.01.060.*
- {5} ANDRA (2001). Référentiel Matériaux, Tome 4 : La corrosion des matériaux métalliques. *Rapport ANDRA C.RP.AMAT.01.060.*
- {6} P. W. ATKINS (1998). Physical chemistry, *Oxford.*
- {7} V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, T. LASSABATERE, O.COUSSY (1999). Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research* (29), p.1225-1238.
- {8} C. BATAILLON (1999). La modélisation de la corrosion des aciers non alliés dans les conditions de stockage. *Actes des journées scientifiques de l'ANDRA, Nancy 7-9 Décembre 1999.*
- {9} C. BATAILLON (2002). Modélisation de la corrosion des surconteneurs des déchets. *Rapport CEA NT-SCCME 182-A.*
- {10} J. C. BENET, P. JOUANA (1983). Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase. *Int. J. Heat Mass Transfer* (26), p.
- {11} PH. BERGE, P. SAINT PAUL (1977). Etude théorique du phénomène de l'érosion – corrosion des aciers dans l'eau ou la vapeur humide. *Rapport EDF HC PV D 389 MAT/T.42.*
- {12} PH. BERGE, C. RIBON, P. SAINT PAUL (1976). Effect of hydrogen on the corrosion of steels in high temperature water. *Corrosion, NACE, vol 32 n°6, p.223-228.*
- {13} PH. BERGE (1972). Chimie et corrosion dans les générateurs de vapeur. *Cycle de conférence ERMENONVILLE 13-17 mars 1972. Rapport EDF HC 000 72-2.*
- {14} P. BESLU, A. LALET (1974). Etude thermochimique de la stabilisation des produits de corrosion du fer et du nickel Code POTHY. *Rapport CEA SERMA-T 182.*

- {15} B. BONIN, M. COLLIN, A. DUTFOY (2000). Pressure building during early stages of gas production in a radioactive waste repository. *Journal of Nuclear Materials* (281), p.1-14.
- {16} M. BOUCHACOURT (1993). Principe de base du phénomène de corrosion - érosion. *Rapport EDF HT-45/COM 1520-A*.
- {17} J. CABRERA NUNEZ et al (2001). Projet Tournemire : synthèse des programmes de recherches 1995-1999. *Rapport IRSN DPRE/SERGD 01-19*.
- {18} C. CHAVANT (2001). Modélisations THHM. Manuel de référence du Code_Aster, *document R7.01.10-A*.
- {19} C. CHAVANT (2001). Modèles de comportement THHM. *Manuel de référence du Code_Aster, document R7.01.11-A*.
- {20} C. CHAVANT (2004). *Communication personnelle*.
- {21} G. M. COME (1995). Cinétique chimique expérimentale. *Collection Techniques de l'Ingénieur, traité génie des procédés, vol J1100*.
- {22} A. COURTOIS, T. LASSABATERE (2001). Etude théorique et expérimentale de la corrosion en milieu poreux non saturé : application à l'interaction resaturation-corrosion en stockage. *Rapport EDF HT-25/01/021/A*.
- {23} A. COURTOIS, F. FOCT, T. LASSABATERE (2003). Influence de la teneur en eau de l'argile MX80 sur la corrosion en phase aérée de l'acier au carbone A37. *Bilan des études et travaux de l'ANDRA*.
- {24} O. COUSSY (1995). *Mechanics of porous continua, John Wiley & sons*.
- {25} D. DAVID (2001). Analogues archéologiques et corrosion. *Collection Sciences et Techniques, ANDRA*.
- {26} C. H. DELAHAYE, E. E. ALONSO (1998). Modelling laboratory gas migration experiments. *Proceeding of a progress meeting of the PEGASUS project 28-29 May 1997, Mol Belgium. Rapport EUR 18167 EN, compiled by B. HAIJTINK and W. RODWELL*.
- {27} C. H. DELAHAYE, E. E. ALONSO (2002). Soil heterogeneity and preferential paths for gas migration. *Engineered geology* (64) p.251-271.
- {28} B. DELMON (1969). Introduction à la cinétique hétérogène. *Publication de l'institut français de pétrole, Technip*.
- {29} G. DE MARSILY (1997). Enfouissement des déchets nucléaires en formation géologique. *In les déchets nucléaires, éd R. TURLAY, les éditions de physique*.

- {30} A. DE VITO (1997). Modélisation de la corrosion des conteneurs pour le stockage profond des déchets nucléaires. *Rapport CEA RT-SCECF 428*.
- {31} R. DIDIER (1986). Chimie générale, *Lavoisier*.
- {32} W. DRIDI (2001). Transfert diphasique dans un milieu poreux non saturé: application aux enceintes de confinement. *Mémoire de DEA S3M de l'ENPC, France*.
- {33} F. A. L. DULLIEN (1991). Porous media : fluid transport and pore structure. 2nd edition, *Academic press*.
- {34} F. FOCT, J. M. GRAS (2001). Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear wastes disposal. *Proceeding of the Int Workshop on prediction of long term corrosion in nuclear waste systems, Cadarache, France*.
- {35} F. FOCT, P. VIGNE, A. COURTOIS (2002). Influence de la teneur en eau de l'argile MX80 sur la corrosion en phase aérée de l'acier au carbone. *Rapport EDF HT-29/02/019/A*.
- {36} F. FOCT, W. DRIDI, J. CABRERA, S. SAVOYE (2004). Corrosion de l'acier au carbone dans l'argile de Tournemire. *EUROCORR, Nice 13-17 Septembre 2004*.
- {37} C. GALLE (1995). Etude de la migration du gaz hydrogène dans l'argile FoCa: étude préliminaire. *Rapport CEA R.T.DESD/95.135*.
- {38} C. GALLE (2000). Gas breakthrough pressure in compacted FoCa clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Applied clay science (17) p.85-97*.
- {39} G. E. GDOWSKI, J. C. ESTILL (1995). The effect of water vapor on the corrosion of carbon steel at 65°C. *In scientific basis for nuclear waste management XIX, eds W. M. MURPHY & D. A. KNECHT, Boston, Massachusetts*.
- {40} A. GENS, S. OLIVELLA, P. BUXO (1998). Modelling of the THM behavior of a clay based engineered barrier : C waste canisters. *Rapport ANDRA C RP OUPC 98-001*.
- {41} B. GERARD (1996). Contribution des couplages mécanique-chimie-transport dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs. *Thèse de doctorat de l'ENS de Cachan, France*.
- {42} J. GRAHAM, K. GELMICH HALAYAKO, H. HUME, T. L. KIRKHAM, M. N. GRAY, D. OSCARSON (2002). A capillarity-advective model for gas break-through in clays. *Engineered geology (64) p.273-286*.
- {43} J. M. GRAS (1996). Résistance à la corrosion des matériaux de conteneur envisagés pour le stockage des déchets nucléaires – 1^{ère} partie : acier non ou faiblement alliés, fontes. *Rapport EDF HT-40/96/002/A*.

- {44} J. M. GRAS (2001). Modélisation semi-empirique de la corrosion des aciers non alliés en situation de stockage : actualisation du modèle EDF. *Rapport EDF HT-40/01/004/A*.
- {45} M. N. GRAY, T. L. KIRKHAM, A. W. L. WAN, J. GRAHAM (1996). On the gas-breakthrough resistance of engineered clay barrier materials proposed for use in nuclear fuel waste disposal. *Int. conf on deep geological disposal for radioactive waste, Winnipeg-Manitoba, Canada*.
- {46} A. R. HOCH, K. A. CLIFFE, B. T. SWIFT, W. R. RODWELL (2004). Modelling gas migration in compacted bentonite: GAMBIT Club phase 3, final report. *Rapport Serco Assurance SA/ENV-0481, UK*.
- {47} A. HONDA, T. TESHIMA, K. TSURUDOME, Y. YUSA, N. SASAKI (1991). Effect of compacted bentonite on the corrosion behavior of carbon steel as geological isolation overpack material. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 212, p 287-294*.
- {48} S. T. HORSEMAN, J. F. HARRINGTON, P. SELLIN (1999). Gas migration in clay barriers. *Engineered geology (54) p.139-149*.
- {49} S. T. HORSEMAN, J. F. HARRINGTON (1998). Gas migration in clay. *Proceeding of a progress meeting of the PEGASUS project 28-29 May 1997, Mol Belgium. Rapport EUR 18167 EN, compiled by B. HAIJTINK and W. RODWELL*.
- {50} H. ISHIKAWA, A. HONDA, N. SASAKI (1991). Long life prediction of carbon steel overpack for geological isolation of high level radioactive waste. *Life prediction of corrodible structures, NACE, Kauai, Hawaii, 5-8 Novembre 1991*.
- {51} G. A. KANERT, G. W. GRAY, W. G. BALDWIN (1976). The solubility of magnetite in basic solutions at elevated temperatures. *Rapport AECL-5528, Canada*.
- {52} R. H. KUNIG, Y. L. SANDLER (1986). The solubility of simulated PWR primary circuit corrosion products. *Rapport EPRI NP-4248, USA*.
- {53} I. LAMBERT, J. LECOMTE, P. BESLU, F. JOYER (1986). Corrosion products solubility in the PWR primary coolant. *Water chemistry for nuclear reactor systems 4, BNES, London*.
- {54} I. LAMBERT (1975). Solubilité du fer dans l'eau : étude bibliographique des grandeurs thermodynamiques standards du fer au degré d'oxydation II. *Rapport CEA-BIB-215*.
- {55} D. LANDOLT (1993). Traité de matériaux vol 12 : Corrosion et chimie des surfaces des métaux. *Presses universitaires et polytechniques romaines*.
- {56} T. LASSABATERE (1995). Hydratation et séchage des structures en béton – modélisation poromécanique. *Rapport CEA-LAMS*.

- {57} T. LASSABATERE (2000). Bilan des études THM menées par l'ANDRA sur la barrière ouvragée argileuse. *Rapport EDF HT-25/00/055/A*.
- {58} T. LASSABATERE, W. DRIDI, G. SERVANT (2004). Gas transfer and mechanical incidence on storage barriers. *Applied clay science (26) p.511-520*.
- {59} J. H. LEE, J. E. ATKINS, R. W. ANDREWS (1995). Humid-air and aqueous corrosion models for corrosion allowance barrier material. *In scientific basis for nuclear waste management XIX, eds W. M. MURPHY & D. A. KNECHT, Boston, Massachusetts*.
- {60} E. LEMARCHAND (2001). Contribution de la micromécanique à l'étude des phénomènes de transport et de couplage poromécanique dans les milieux poreux. *Thèse de doctorat de l'ENPC, France*.
- {61} M. MAINGUY (2000). Modèles de diffusion non-linéaires en milieux poreux : application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires. *Thèse de doctorat de l'ENPC, France*.
- {62} R. E. MELCHERS (2003). Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. *Corrosion science (45), p.923-940*.
- {63} C. C. NAISH, S. M. SHARLAND (1994). Corrosion aspect of the storage of raw and conditioned radioactive wastes. *Proceeding of the International low level wastes conference*.
- {64} I. N. NASSER, R. HORTON (1999). Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated non isothermal salty porous media:1. theoretical developments. *Journal of Hazardous Materials (369)*.
- {65} Y. OHSAKI (1972). Corrosion of steel piles driven in soil deposits. *Proceeding of the 5th Int congress on metallic corrosion, NACE, Tokyo, p.830-836*.
- {66} E. OLCCHITZKY (2001). Couplage hydromécanique et perméabilité d'une argile gonflante non saturée sous sollicitations hydriques et thermiques : courbes de sorption et perméabilité à l'eau. *Thèse de doctorat de l'ENPC, France*.
- {67} L. ORTIZ, G. VOLCKAERT, P. DE CANNIERE, S. HORSEMAN, J. HARRINGTON, M. IMPEY, J. EINHCOMB (1995). MEGAS: modelling and experiments on gas migration in repository host rock. *Proceeding of a progress meeting of the PEGASUS project 14-15 June 1995, Italy. Rapport EUR 16746 EN, compiled by B. HAIJTINK*.
- {68} F. PAPILLON et al (2000). Expériences « corrosion à 80 °C » : synthèse et analyses des résultats en Juin 2000. *Rapport CEA N.T.SESD.00-13*.

- {69} J. P. PERSY (1993). Les ouvrages métalliques enterrés: durabilité et surveillance. *Matériaux & Techniques n° 10-11, p.14.*
- {70} I. PETR-LAZAR (2000). Evaluation du comportement en service des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers. *Thèse de doctorat de l'université de Laval, Canada.*
- {71} J. M. PICARD (1994). Ecroûissage thermique des argiles saturées: application au stockage de déchets radioactifs. *Thèse de doctorat de l'ENPC, France.*
- {72} E. C. POTTER, G. M. W. MANN (1961). Oxidation of mild steel in high temperature aqueous systems. *Proceeding of the 1st Int Congress on Metallic Corrosion, London, Butterworks, p.417.*
- {73} W. R. RODWELL (2003). GASNET : final report on the treatment in safety assessments of issues arising from gas generation.
- {74} W. R. RODWELL, A.W. HARRIS, S. T. HORSEMAN, P. LALIEUX, W. MÜLLER, L. ORTIZ-AMAYA, K. PRUESS (1999). Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste. *A joint EC/NEA report EUR 19/22 EN.*
- {75} S. R. J. SAUNDERS (1976). Oxidation of metals. *Sci. prog (63), p.163-185, Oxford.*
- {76} J. P. SCHAPIRA (1997). Le dossier des déchets nucléaires. *In les déchets nucléaires, éd R. TURLAY, les éditions de physique.*
- {77} G. SERVANT (2000). Modélisation poromécanique de la dissolution et la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux saturé. *Mémoire de DEA MAISE de l'ENS de Cachan, France.*
- {78} F. SKOCKZYLAS (2001). Bases expérimentales sur le comportement des sols non saturés. *In comportement des sols non saturés, éd. O. COUSSY & J. M. FLEUREAU, Hermès.*
- {79} N. R. SMART, D. J. BLACKWOOD, L. WERME (2001). The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. *Rapport SKB TR-01-22, Suède.*
- {80} F. H. SWEETON, C. F. BAES (1970). The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *Journal of chemical thermodynamics, vol.2, p.479-500.*
- {81} K. TUUTTI (1982). Corrosion of steel in concrete. *Swedish cement and concrete research institute.*
- {82} F. J. ULM, O. COUSSY (1998). Coupling in early-age concrete: from material modelling to structural design. *Int. J. of Solids Structures (35).*

- {83} P. VAN ISEGHEM, B. KURSTEN, F. DRUYTS (1999). Experimental methodology in corrosion testing of container materials: from concept to interpretation. *Actes des journées scientifiques de l'ANDRA, Nancy 7-9 Décembre 1999.*
- {84} G. VERCOUTERE (1998). Phénomènes susceptibles de limiter l'accumulation de gaz dans les alvéoles d'un stockage de déchets radioactifs : synthèses. *Rapport ANDRA C NT AMAT 98-069.*
- {85} G. VERCOUTERE (1998). Termes sources gaz : synthèse des études 97-98. *Rapport ANDRA C NT AMAT 98-067.*
- {86} G. VERCOUTERE (1999). Problématique des gaz au sein d'un stockage de déchets radioactifs. *Rapport ANDRA C RP AMAT 99-002 et 99-057.*
- {87} G. VOLCKAERT, L. ORTIZ, P. DE CANNIERE, M. PUT, S. T. HORSEMAN, J. F. HARRINGTON, J. F. FLORAVANTE, M. IMPEY (1995). MEGAS: modelling and experiments on gas migration in repository host rock. *Final report – phase 1, EUR 16235, European commission nuclear science and technology, Brussels, Luxembourg.*
- {88} G. VOLCKAERT et al (1995). Model development and validation of the thermal-hydraulic-mechanical and geochemical behaviour of the clay barrier. *Final report SCK-CEN, 95/C072051/GV/mvo/P-33.*
- {89} M. WARZEE, PH. BERGE (1967). *Proceedings of the 3rd Int. Cong. on Metallic Corrosion, Moscow, vol 4, p.391.*
- {90} J. WEBER, M. HAGEN (1994). Steel as a container material for nuclear waste disposal. *In Corrosion and Gas generation in Radioactive Waste Repositories, ed. F. H. WITTMANN, Verlag, p. 37-48.*
- {91} A. M. ZAHRA, J. C. MATHIEU (1989). Thermodynamique des processus irréversibles. *Collection Techniques de l'Ingénieur, vol A228.*

RESUME

Dans les concepts actuels de stockage des déchets radioactifs en formations géologiques, le conteneur métallique emballant les colis se retrouvera en contact d'un milieu argileux totalement ou partiellement saturé. Après consommation totale de l'oxygène piégée, la corrosion du conteneur entame une phase anoxique en produisant de l'hydrogène. Dans la logique d'une évaluation des performances du stockage, deux problématiques essentielles sont abordées par la présente étude : la prédiction de la cinétique de corrosion anoxique à long terme en fonction de l'état hydrique de l'argile de voisinage et l'évaluation du risque d'endommagement hydro-mécanique de l'argile lié à la production d'hydrogène. Les mécanismes qui contrôlent la cinétique de la corrosion se limitent à la croissance de la couche d'oxyde et au transport à travers la porosité de ce film. Une description macroscopique de ces mécanismes couplée avec une loi d'interface a permis de proposer un modèle mécanistique de la corrosion anoxique dans un milieu poreux non saturé. Cette démarche est validée à partir des essais réalisés dans des argiles saturées sur une durée décennale. La validation est ensuite étendue vers les argiles partiellement saturées à partir des essais réalisés en laboratoire. Ces derniers ont confirmé la croissance de la vitesse de corrosion anoxique avec l'humidité relative comme dans le cas de la corrosion aérée ou atmosphérique. Concernant la problématique gaz, des simulations de l'essai oedométrique et triaxial MEGAS sont menées moyennant des choix ciblés sur les paramètres de transport dans l'argile. Une évaluation de l'impact de la corrosion est ensuite appliquée à un concept de stockage géologique. La maîtrise du terme source gaz a permis de minimiser le risque de surpressions gazeuses, de désaturation locale et des déformations mécaniques à long terme.

Mots clés : argile / corrosion anoxique / transport / oxyde / milieu poreux partiellement saturé / gaz / comportement hydro-mécanique / humidité relative / gaz dissous / stockage géologique/ acier / breakthrough / pression.

ABSTRACT

In the actual concepts of geological disposal, high level radioactive wastes are packed in metallic containers surrounded by a partially or totally saturated clay media. In contact with the interstitial water, anoxic corrosion of this container will start producing hydrogen. In the scope of safety assessment, the present study deals with two main topics: prediction of the long-term corrosion of carbon steel with respect to clay water content and evaluation of the risk of damage of the clay barrier related to gas production. Elementary processes controlling the kinetics of corrosion are limited to oxide growth and mass transfer through the porosity of this film. Thanks to a macroscopic description of these processes, followed by an interfacial kinetic law, a mechanistic modeling of the anoxic corrosion in partially saturated porous media is proposed. This approach is validated when confronted to the long-term corrosion tests performed in saturated clay. Both modeling and laboratory experiments have confirmed that kinetics of anoxic corrosion in partially saturated clay is mainly controlled by the surrounding relative humidity as in the case of aerated or atmospheric corrosion. In the gas generation topic, some numerical simulations are performed concerning the oedometric and triaxial test dealing with gas migration in saturated clay. Finally, long-term calculations are conducted concerning hydromechanical impact of corrosion in deep geological repositories. Due to a more realistic prediction of the long-term corrosion, the risks of gas overpressures, local desaturation and mechanical damage are reduced.

Key words: clay / anoxic corrosion / mass transport / oxide / partially saturated porous media / gas / hydromechanical behavior / relative humidity / dissolved gas / geological disposal / carbon steel / breakthrough / pressure.