



**HAL**  
open science

# Modélisation poromécanique du gonflement d'enrobés bitumineux par reprise d'eau

Geoffroy Mélot

► **To cite this version:**

Geoffroy Mélot. Modélisation poromécanique du gonflement d'enrobés bitumineux par reprise d'eau. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC1041 . tel-02917456

**HAL Id: tel-02917456**

**<https://pastel.hal.science/tel-02917456>**

Submitted on 19 Aug 2020

**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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST  
LABORATOIRE NAVIER - ÉCOLE DES PONTS ParisTech  
ÉLECTRICITÉ DE FRANCE

# THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris-Est

par

Geoffroy MÉLOT

---

## MODÉLISATION POROMÉCANIQUE DU GONFLEMENT D'ENROBÉ BITUMINEUX PAR REPRISE D'EAU

---

Thèse soutenue le 24 octobre 2019 devant le jury composé de :

M. Jean VAUNAT	Université Polytechnique de Catalogne	(Rapporteur)
M. Albert GIRAUD	Université de Lorraine	(Rapporteur)
M. Patrick DANGLA	Université Paris-Est	(Directeur de thèse)
Mme. Nadia MOKNI	IRSN	(Examineur)
M. Jean-Baptiste CHAMPENOIS	CEA	(Examineur)
M. Hervé DI BENEDETTO	Université de Lyon	(Examineur)
Mme Sylvie GRANET	EDF	(Invitée)
Mme Sofia M'JAHAD	EDF	(Invitée)



*À ma mère*



## Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Sylvie Granet, Sofia M'Jahad et Patrick Dangla qui ont constitué mon comité d'encadrement pendant cette thèse. Ils ont su m'orienter et être à mon écoute pour m'aider à avancer efficacement. J'ai énormément appris à leur contact. Ce fût un réel plaisir de travailler ensemble pendant ces trois ans.

Je remercie les membres du CEA Marcoule et Saclay avec qui nous avons travaillé sur la partie expérimentale. J'ai une pensée particulière pour Jean Baptiste Champenois et Arnaud Poulesquen que je remercie plus particulièrement pour leur accueil lors de mes visites à Marcoule et pour la richesse de nos échanges.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de consacrer du temps à la lecture et à l'analyse de mon travail. C'est en partie grâce à eux que la soutenance a été pour moi un excellent moment de la thèse.

Je remercie l'ensemble de mes collègues du département ERMES de la R&D d'EDF pour leur accueil et leur gentillesse. J'ai une pensée particulière pour mes différents co-bureau aux cours de ces trois années de thèse pour leur bonne humeur quotidienne.

Je remercie les sportifs et grimpeurs de la R&D ainsi que les badistes des clubs de Chatillon et de Montrouge avec qui j'ai passé de très bon moments sportif. Cela m'a permis de garder un bon équilibre au cours de ces trois belles années.

Je remercie toute ma famille pour leur soutien, j'ai une pensée particulière pour ma mère qui a toujours su me motiver à vouloir faire mieux.



PLAN

CHAPITRE 1	Introduction.....	10
CHAPITRE 2	Présentation du matériau et état de l'art.....	13
2.1	Les déchets bitumineux.....	15
2.1.1	La matrice bitumineuse .....	15
2.1.2	Les enrobés bitumineux français .....	15
2.1.3	La composition en sels .....	16
2.1.4	Homogénéité de l'enrobé .....	19
2.1.5	Comparaison avec les enrobés bitumineux belges et japonais .....	19
2.2	Les phénomènes physiques de la lixiviation .....	20
2.2.1	La diffusion .....	20
2.2.2	Le transport darcéen .....	22
2.2.3	L'osmose.....	22
2.2.4	La dissolution/précipitation des cristaux de sel.....	24
2.3	Les campagnes expérimentales .....	25
2.3.1	Campagnes expérimentales traitant de la lixiviation en milieu non confiné (gonflement libre) 26	
2.3.2	Campagne expérimentale traitant de la lixiviation en milieu confiné .....	34
2.4	Les modèles numériques existants .....	40
2.4.1	Le modèle COLONBO.....	40
2.4.2	Modèle CHM (UPC) .....	41
2.4.3	Conclusion .....	46
CHAPITRE 3	Le modèle de comportement.....	47
3.1	Les constituants : hypothèses et notations .....	48
3.1.1	Hypothèses .....	48
3.1.2	Notions de porosités Eulérienne et Lagrangienne .....	49
3.2	Les mécanismes de transport .....	51
3.2.1	Le transport darcéen .....	51
3.2.2	L'osmose.....	52
3.2.3	La diffusion fickienne .....	53
3.2.4	Les flux de la phase liquide et de sel dissous .....	54
3.3	Les équations de conservation .....	54
3.4	Les lois complémentaires.....	55
3.4.1	La dissolution/précipitation des sels.....	55
3.4.2	L'évolution de la porosité .....	55
3.4.3	Loi d'évolution de la masse volumique de la phase liquide.....	56
3.4.4	Les lois d'évolution des paramètres de transport .....	56
3.5	Le modèle mécanique .....	59



3.5.1	Contraintes effectives de Terzaghi .....	59
3.5.2	Loi de conservation mécanique.....	59
3.5.3	Modèle mécanique viscoélastique de Maxwell.....	60
3.5.4	Méthode d'homogénéisation : l'approche Mori-Tanaka .....	60
3.6	Implémentation numérique .....	61
3.7	Conclusion .....	62
CHAPITRE 4 Présentation des résultats expérimentaux et des paramètres matériaux .....		64
4.1	Description du cadre d'obtention des résultats expérimentaux.....	65
4.2	Éssais de lixiviation en milieu non confiné.....	65
4.2.1	Les matériaux testés .....	65
4.2.2	Protocole expérimental.....	66
4.2.3	Les mesures de masse de sel lixivié et de masse d'eau absorbées .....	67
4.2.4	Mesures de gonflement .....	71
4.3	Mesures expérimentales complémentaires.....	71
4.3.1	Mesures de porosité.....	71
4.3.2	Paramètres mécaniques élastiques.....	72
4.3.3	Mesures des paramètres mécaniques de viscosité .....	73
4.4	Données expérimentales tirées de la littérature.....	74
4.4.1	Mesures de coefficient de diffusion .....	74
4.4.2	Paramètres de la loi de dissolution .....	77
4.5	Conclusion .....	77
CHAPITRE 5 Résultats numériques .....		78
5.1	Hypothèse de modélisation de l'essai de référence.....	79
5.2	Recalage N°1 (porosité initiale négligeable).....	81
5.2.1	Hypothèses de modélisation – Paramètres matériaux .....	81
5.2.2	Etude paramétrique et stratégie de recalage .....	82
5.2.3	Recalage final et analyse des résultats.....	88
5.3	Nouvelles hypothèse de modélisation.....	93
5.4	Recalage n°2 et prise en compte d'une porosité initiale .....	94
5.4.1	Hypothèses de modélisation.....	94
5.4.2	Prise en compte des quantités d'eau et de sel liées à l'hydratation de l'échantillon.....	95
5.4.3	Résultats .....	97
5.4.4	Validation sur d'autres échantillons .....	101
5.4.5	Analyse à long terme et conclusion.....	102
5.5	Sels insolubles.....	106
5.5.1	Mesures expérimentales de reprise en eau et de sel relargué .....	106
5.5.2	Point sur le rôle moteur des sels insolubles.....	108
5.5.3	Interprétation du rôle joué par les sels insolubles.....	109

5.6	Conclusions et perspectives .....	109
CHAPITRE 6	Conclusions et perspectives .....	111
	Références .....	116
	Annexes .....	121
Annexe 1.	Processus de traitements des effluents de la Hague [2] .....	121
Annexe 2.	Résultats des essais œdométrique.....	122
Annexe 3.	Composition des enrobés STEL et STE3 .....	122
Annexe 4.	Mesures expérimentales des propriétés de la phase aqueuse.....	123
Annexe 5.	Etude de sensibilité au paramètre de viscosité déviatorique .....	126
Annexe 6.	Discretisation temporelle et écriture par rapport à un état initiale pour la résolution numérique	128

# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

## Contexte industriel

La gestion des déchets radioactifs est une problématique importante pour la filière nucléaire, notamment depuis la promulgation en 1991 de la loi Bataille (Loi n° 91-1381) concernant la gestion des combustibles usés, des déchets dits « ultimes », et autres déchets à vie longue. Cette loi concerne l'ensemble des déchets radioactifs issus des différentes industries, nucléaire civile, militaire et médicale.

Les déchets radioactifs sont classés et gérés en fonction de leur niveau d'activité et de la durée de cette activité. Ainsi les déchets TFA (Très Faible Activité) et les déchets FAMA-vc (Faible et Moyenne Activité à vie courte), qui représentent 90% du volume des déchets, sont gérés dans des centres de stockage en surface. Les 10% restants sont séparés en deux groupes : les déchets de Hautes Activité à vie longue (HA-VL) et les déchets de Moyenne Activité à vie longue (MA-VL).

Les déchets HA-VL sont essentiellement composés du produit du retraitement du combustible usé dans l'usine de la Hague (actinides mineurs et produits de fission vitrifiés). Ils représentent la majorité de la radioactivité des déchets radioactifs produits en France, soit environ 96%, pour un volume de 2700 m<sup>3</sup> soit 0.2% du volume total des déchets radioactifs déjà produits. Les déchets MA-VL (4% de la radioactivité et 3% du volume total) sont eux pour partie également composés de produits issus du retraitement des assemblages combustibles (parties métalliques, coques, embouts ...), mais aussi de déchets « historiques » constitués de résidus générés notamment de l'ancienne installation de retraitement des combustibles de Marcoule. Pour ces derniers, un procédé de conditionnement basé sur l'enrobage dans une matrice bitumineuse avait été retenu.

Les colis d'enrobés bitumineux ainsi produits sont issus du bitumage, procédé industriel de traitement et de conditionnement de boues issues du traitement chimique d'effluents radioactifs. Dans le procédé, celles-ci sont séchées puis enrobées dans une matrice bitumineuse réputée stable et dont les propriétés permettent le confinement des radionucléides. Le matériau obtenu est ensuite coulé dans des fûts métalliques pour un entreposage dans l'attente de leur stockage définitif [1]. Ce procédé de conditionnement a été déployé de manière industrielle de 1966 à 2007 sur le site de La Hague (Normandie) par Areva, avec les usines STE2 et STE3 (Station de Traitements de Effluents 2 et 3), et sur le site de Marcoule (Occitanie) par le CEA, avec l'usine STEL (Station de Traitements des Effluents Liquides). Les cadences de production sont aujourd'hui largement réduites : actuellement, seules quelques dizaines de fûts par an sont encore produits (contre environ 75 000 déjà entreposés), et le bitume a vocation à être remplacé par des matrices cimentaires.

En 2006, le parlement choisit comme solution de référence le stockage géologique pour les déchets HA-VL et MA-VL et charge l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) de la conception, de la réalisation et de l'exploitation du centre de stockage au moyen du projet Cigéo (Centre Industriel de stockage Géologique). Ce centre sera implanté à 500 mètres de profondeur dans une couche d'argilite, dite du Callovo-Oxfordien, de 150 mètres d'épaisseur et âgée de 160 millions d'années.

Le stockage géologique est donc actuellement la solution de référence pour la gestion de ces déchets (enrobés bitumineux relevant de la catégorie MA-VL).

Dans ce cadre, après une période de l'ordre de la centaine de milliers d'années, l'eau provenant de la roche hôte va complètement resaturer l'alvéole de stockage contenant ces colis. L'eau alors au contact de l'enrobé bitumineux pourrait provoquer son gonflement libre dans un premier temps jusqu'au remplissage des différents jeux disponibles dans l'alvéole (vide dans le colis primaire, vide au sein du conteneur de stockage en béton, jeux dans l'alvéole) puis éventuellement sous contrainte au contact de la roche hôte.

L'objet de cette thèse est de mieux comprendre et modéliser la reprise d'eau par un enrobé bitumineux. Ces travaux doivent contribuer à pouvoir *in fine* évaluer les éventuelles contraintes mécaniques exercées sur la roche, et participer ainsi de la démonstration de leur acceptabilité en stockage.

La problématique du phénomène de reprise d'eau par des enrobés bitumineux est étudiée par différents pays, détenteurs du même type de déchets radioactifs. Parmi ces pays, on retrouve la France, la Belgique et le Japon. La nature des enrobés bitumineux diffère selon les pays, la nature du bitume et le procédé de fabrication. Selon le traitement de coprécipitation mis en œuvre dans les stations de traitement des effluents, à La Hague ou à Marcoule, des boues de compositions chimiques variées ont été produites, conduisant à des enrobés bitumineux incorporant des sels de nature et de concentration diverses. Notamment, pour les enrobés bitumineux produits le plus récemment, les quantités en sels solubles, tels que le nitrate et le sulfate de sodium peuvent varier significativement, typiquement de 2 à 15 % en masse d'enrobés. De plus, la particularité des enrobés industriels français réside dans la présence en sels très faiblement solubles tel que le sulfate de baryum, présents en quantité pouvant atteindre les 30 % en masse d'enrobé. Ces sels, malgré leur faible solubilité, ont un impact significatif sur la cinétique et l'amplitude du phénomène de gonflement lors de la reprise d'eau. Ces enrobés bitumineux sont actuellement entreposés sur leur site de production, ils devraient être stockés à CIGEO.

#### Contexte scientifique

Les différents pays producteurs d'enrobés bitumineux, la France, la Belgique et le Japon ont mené des campagnes expérimentales pour caractériser les mécanismes de la lixiviation, du gonflement et de la montée en contrainte d'enrobés bitumineux au contact de l'eau. Les travaux évoqués ci-dessous seront détaillés dans la section 2.3 de ce document.

Le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives) s'est intéressé à la lixiviation des différents enrobés français en milieu non confiné avec pour objectif de décrire la phénoménologie liée au relargage des sels dans la solution d'altération et à l'absorption d'eau par l'enrobés bitumineux [2], [3] et [4].

Des travaux expérimentaux ont été réalisés par une équipe japonaise en 2003. Ils ont consisté en la réalisation d'essais de lixiviation à volume libre. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le document en référence [5]. Ont été mesurées, pour différents types d'enrobés, la quantité d'eau absorbée et la quantité de sels relargués en solution.

Le SCK-CEN, Centre d'études pour l'Énergie Nucléaire, mène également depuis plus de dix ans des études sur le comportement de « l'Eurobitume » (enrobé bituminé belge). Le SCK-CEN est un centre de recherche pour les applications pacifiques de la radioactivité. Certains de ces travaux sont présentés dans [6], [7], [8] et [9]. Les essais menés ont la particularité d'être réalisés à en milieu confiné, à volume constant ou à contrainte de confinement constante, tout en mesurant certaines grandeurs mécaniques.

Des travaux de modélisation numérique existent également dans la littérature et sont détaillés dans la section 2.4. Ainsi, des équipes au CEA ont développé le modèle constitutif COLONBO [3] dont l'objectif est de décrire les mécanismes chimique et de transport lors de la lixiviation en milieu non confiné dans les enrobés français. La mécanique n'est pas traitée dans ce modèle.

Pour ce qui est du comportement lors de la reprise d'eau à volume constant ou à contrainte constante, l'UPC (Universitat Politècnica de Catalunya) a développé un modèle couplé Chimico-Hydro-Mécanique (CHM) en collaboration avec le SCK-CEN ([8], [9], [10] et [11]). Les travaux entrepris depuis le début de la thèse s'appuient sur le modèle constitutif CHM de l'UPC avec une volonté de simplification et d'adaptation aux spécificités du bitume français. L'enjeu principal de la thèse reste en effet le développement d'un modèle

adapté aux enrobés bitumineux français, i.e. avec la prise en compte de leurs spécificités, notamment en terme de composition chimique.

### Organisation de la thèse

Dans la première partie de ce travail (CHAPITRE 2) est présenté un support bibliographique concernant les enrobés bitumineux et les phénomènes physiques principaux qui entrent en jeu lors de la lixiviation. Les principaux résultats expérimentaux concernant la problématique de lixiviation des enrobés bitumineux sont également présentés et un état de l'art des modèles existant est dressé. Cette partie est un préalable nécessaire pour décrire au mieux les enjeux auxquels nous sommes confrontés et permettre ensuite leur modélisation.

Le modèle proposé dans ce travail de thèse est présenté en détails dans le CHAPITRE 3 : sont détaillées les hypothèses de modélisation, les équations régissant les phénomènes physiques qui rentrent en jeu dans la lixiviation et les équations constitutives du modèle (i.e. les équations de conservation et la loi de comportement). Les grandes lignes de l'implémentation numérique de ce modèle dans les codes de calculs éléments finis code bil et *Code\_Aster* sont également présentées.

Les résultats expérimentaux qui sont utilisés pour le paramétrage et le recalage du modèle numérique sont présentés dans le CHAPITRE 4. Les mesures utilisées pour le recalage du modèle ont été réalisées au CEA de Marcoule en lien étroit avec cette thèse. Un certain nombre de paramètres du modèle sont tirés de mesures réalisées par l'UPC et le SCK/CEN dans le cadre de campagnes expérimentales sur les enrobés bitumineux belges « Eurobitume ».

Enfin, les résultats obtenus avec le modèle numérique sont présentés et discutés dans le CHAPITRE 5. La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation du travail de recalage du modèle numérique sur des essais de lixiviation en milieu non confiné sur des durées d'environ 1000 jours. Une simulation à plus long terme (15 000 jours soit environ 41 ans) est présentée et permet d'étudier les tendances du processus de lixiviation des enrobés bitumineux sur des échelles de temps compliquées à mettre en œuvre expérimentalement. Des résultats expérimentaux concernant des enrobés bitumineux simplifiés de compositions différentes de celles utilisées pour le recalage sont mis à contribution pour valider le jeu de paramètres retenu. L'influence de la présence de sels dits « insolubles » dans les enrobés bitumineux industriels français est étudiée en dernière partie de ce chapitre.

## CHAPITRE 2

# PRESENTATION DU MATERIAU ET ETAT DE L'ART

Comme indiqué en introduction, dans le cadre du stockage géologique, les enrobés bitumineux seront à long terme directement au contact de la roche hôte saturée en eau et donc sollicités hydriquement. L'objectif principal de ce travail est de comprendre le comportement sous eau des enrobés bitumineux contenant des cristaux de sels. Ce chapitre dresse un état de l'art sur cette problématique et se décompose en quatre parties :

- Une description détaillée des déchets bitumineux.
- La définition des mécanismes principaux de la reprise en eau.
- Un inventaire des campagnes expérimentales - disponibles dans la littérature - portant sur l'étude de la reprise en eau des enrobés bitumineux belges et français.
- Les modèles numériques existants modélisant la reprise en eau et la lixiviation de ces matériaux.

L'utilisation la plus courante du bitume est la réalisation d'enrobé routier. De nombreuses publications s'intéressent au comportement des enrobés routiers pour des questions de mise en œuvre, de comportement mécanique, de durabilité, de résistance à la fatigue, d'étude sous chargement cyclique [12], [13], [14]. Les résultats de ces études sont difficilement transposables au cadre qui nous intéresse. Les durées caractéristiques des sollicitations mécaniques sont en effet fortement différentes car adaptées aux chargements routiers. Pour ce qui est des mécanismes de reprise en eau, les bitumes routiers ne sont pas concernés : ils ne contiennent pas les cristaux de sel qui sont à l'origine de ce phénomène (cf. section 2.2). Les données exploitables pour cette thèse se limitent donc à la littérature traitant spécifiquement de l'utilisation du bitume comme matrice d'enrobage des boues de coprécipitation, issues du traitement des effluents produits lors du retraitement de combustibles nucléaires usés.

Les caractéristiques mécaniques et poromécaniques des enrobés bitumineux, sont déterminantes pour comprendre le comportement sous eau [15], [2]. Un autre facteur clé dans la reprise d'eau est la nature et les ratios des cristaux de sel qui sont enrobés dans la matrice bitumineuse. Les procédés de fabrication ont également un impact sur la nature des enrobés, et conditionnent leur comportement à long terme. Aussi, la fabrication d'échantillons à des fins expérimentales, suit un protocole spécifiquement étudié, permettant d'obtenir une structure microscopique la plus proche possible des enrobés industriels. L'observation de cette microstructure permet de vérifier ce dernier point et permet également de conclure sur les choix d'hypothèses de modélisation.

Des campagnes expérimentales s'intéressant au comportement des enrobés (belges et français) lors de reprise en eau ont été menées et sont recensées dans la troisième partie de ce chapitre [2], [16], [17], [8], [6]. Elles consistent en priorité en l'étude des cinétiques de reprise en eau et de relargage des différents sels. Néanmoins, d'autres grandeurs sont également surveillées notamment celles liées au comportement mécanique comme les déformations et la montée en contrainte en milieu confiné. Des mesures

complémentaires ont été réalisées en marge de ces campagnes expérimentales pour permettre le recalage des modèles de comportement.

La dernière partie de ce chapitre recense les modèles numériques traitant du comportement sous eau de ces enrobés bitumineux et de quelle manière ils ont été appliqués.

## 2.1 LES DECHETS BITUMINEUX

Le terme de déchets bitumineux correspond à des déchets radioactifs enrobés dans une matrice bitumineuse. Les déchets radioactifs considérés au cours de ces travaux de thèse sont des boues de coprécipitation issues du traitement des effluents provenant des opérations mises en œuvre en lien avec le procédé de retraitement des combustibles usagés. Après fabrication, le déchet bitumineux se compose d'une matrice bitumineuse contenant une quantité importante de cristaux de sels, solubles et non-solubles, constitutifs de la boue de coprécipitation élaborée en amont. Le rôle du bitume est d'empêcher la dispersion de ces sels dans l'environnement. Sa faible solubilité et son fort pouvoir confinant, lié à son imperméabilité, sont les principales raisons de la sélection du bitume pour l'enrobage des déchets radioactifs.

L'utilisation du bitume comme matrice d'enrobage n'est pas propre à la France. La Belgique et le Japon ont par exemple également fait ce choix pour l'enrobage de déchets radioactif, avec comme solution de référence pour le long terme le stockage géologique [18], [19], [20]. La comparaison entre ces différents bitumes sera détaillée dans la section 2.1.5. Toutefois l'utilisation d'une matrice bitumineuse pour le conditionnement des déchets a été peu à peu abandonnée, et la cimentation est aujourd'hui déployée pour enrober ces boues de coprécipitation, car offrant davantage de stabilité et une mise en œuvre industrielle simplifiée.

### 2.1.1 La matrice bitumineuse

Le bitume est utilisé dans le procédé industriel d'enrobage des boues de coprécipitation. Il s'agit d'un bitume de distillation directe. Ses caractéristiques dépendent de sa provenance puisqu'elles sont notamment liées au procédé de raffinage.

Un bitume est caractérisé par son grade, qui est lié à ses caractéristiques physiques. Il s'agit d'un indice de pénétrabilité, qui est obtenu au moyen de tests normalisés de pénétrabilité d'une aiguille [15]. Les valeurs retenues correspondent à l'intervalle de l'enfoncement d'une l'aiguille, exprimé en  $1/10^{ième}$  de millimètre, au bout de 5 secondes, sous une charge de 100 g et à une température de 25°C. Les grades usuels des bitumes industriels sont 40/50, 70/100, 180/220... [15]. Ces valeurs sont liées à la viscosité du bitume. Plus le grade est élevé, plus le bitume est fluide, et plus sa viscosité est faible. Compte tenu de son comportement visqueux, le comportement élastique du bitume est le plus souvent négligeable devant le comportement visqueux. La rigidité du bitume n'est donc pas le paramètre prépondérant. Le bitume utilisé industriellement pour la fabrication des enrobés bitumineux français est le Viatotal 70/100. Son analyse chimique est donnée dans le Tableau 2.1 [21]. Les bitumes utilisés pour la fabrication des enrobés belges et japonais sont différents. Il s'agit respectivement du Mexphalt R85/40 [22] et du Straight Bitumen 60/80 [5]. Les indices de pénétrabilité de ces bitumes traduisent un comportement moins fluide par rapport au bitume utilisé pour la fabrication des déchets bitumineux français.

Tableau 2.1 - Composition élémentaire du bitume Viatotal 70/100 (en % massique) [21]

Eléments	C	H	Z	N	S	Autres composés présent
Teneur (%)	84,5	10,2	<0,3	0,99	4	Ca, K, Ni, V, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Pt, Ti, Zn et Zr

### 2.1.2 Les enrobés bitumineux français

Pour rappel, le bitume est utilisé pour immobiliser/enrober des boues de coprécipitation. Ces boues proviennent du traitement d'effluents issus d'opérations associées au retraitement des combustibles usés, ainsi qu'à des opérations de démantèlement. Ces boues sont principalement issues des usines de



retraitement de La Hague (STE3 : Station de Traitement des Effluents n°3) et de Marcoule (STEL : Station de Traitements de Effluents Liquide). Le processus d'obtention des boues STE3 est donné en Annexe 1. En fin de procédé, la boue STE3 produite est formée essentiellement de trois sels sensiblement insolubles le sulfate de baryum  $BaSO_4$  (majoritaire), le sulfure de cobalt  $CoS$  et le précipité préformé de ferrocyanure de nickel  $PPFeNi$  et de deux sels solubles  $NaNO_3$  (majoritaire) et  $Na_2SO_4$ . Ces sels ont des capacités d'absorption des radionucléides présents dans les combustibles usés [15] : le sulfate de baryum est un absorbant du strontium 90, le précipité préformé de ferrocyanure de nickel est un absorbant du césium 137 tandis que le sulfure de cobalt absorbe le ruthénium 103. En plus de cette capacité d'absorption, les sels de cobalt ont des capacités de piégeage de l'hydrogène produit du fait de l'activité radiologique (phénomène de radiolyse). Ils conduisent ainsi à une diminution significative de la production apparente d'hydrogène et au gonflement qui en résulte. Les compositions des boues issues de l'usine STEL sont sensiblement différentes, et dépendent notamment de la période de production. Les compositions de ces boues jouent un rôle important dans le comportement des enrobés bitumineux au contact de l'eau. Elles sont détaillées dans la partie suivante.

La suite du procédé industriel est le mélange des boues avec du bitume par co-extrusion. Le système utilisé est présenté dans [2]. Il s'agit d'une extrudeuse, un système composé de plusieurs vis sans fin (cf. Figure 2.1). Le bitume et la boue sont introduits en tête de procédé. La température du mélange est portée progressivement de 90 à 160°C. La température de la coulée finale est d'environ 130°C. L'eau présente dans les boues s'évapore au cours du processus, tandis que les bitumes et les sels sont mélangés. Ce procédé de fabrication garantit une répartition homogène des sels dans la matrice bitumineuse (cf. section 2.1.4 et la Figure 2.4).

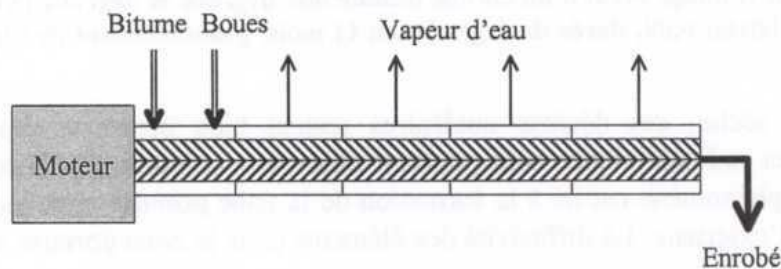


Figure 2.1 - Schéma de principe d'une extrudeuse, utilisée pour la fabrication d'enrobés bitumineux. [2]

### 2.1.3 La composition en sels

Les boues qui sont incorporées dans le bitume sont des solutions aqueuses contenant divers sels dissous ou en suspension. Selon le traitement de coprécipitation mis en œuvre dans les stations de traitement des effluents, à La Hague (STE3 : Station de Traitement des Effluents n°3) ou à Marcoule (STEL : Station de Traitement des Effluents Liquides), des boues de compositions chimiques variées ont été produites, conduisant à des enrobés bitumineux incorporant des sels de nature et de concentration très diverses. Notamment, pour les enrobés bitumineux produits le plus récemment, les quantités en sels solubles, tels que le nitrate et le sulfate de sodium peuvent varier significativement, typiquement de 2 à 15 % en masse d'enrobés. De plus, la particularité de ces enrobés français réside dans la présence en sels très faiblement solubles tel que le sulfate de baryum pour les derniers enrobés produits, présents en quantité pouvant atteindre les 30 % en masse d'enrobé. Le taux d'incorporation moyen des sels dans la matrice bitumineuse reste compris entre 40 et 50 % [2].

Afin d'étudier l'impact spécifique de certains sels, des enrobés simplifiés contenant un sel unique, dits « monosels » ont été produits dans le cadre de campagnes expérimentales spécifiques. Pour cela, un bitume identique à ceux des enrobés industriels est utilisé et les compositions des boues qui leur sont incorporées

sont simplifiées. Les principaux types de boues simplifiées utilisées dans les campagnes expérimentales sont listés dans le Tableau 2.2. Les sels solubles majoritaires, à savoir le nitrate de sodium et le sulfate de sodium, et un sel insoluble majoritaire, le sulfate de baryum, ont été sélectionnés. Ces enrobés sont très utiles pour comprendre les mécanismes de la reprise en eau, en s'affranchissant des couplages qui ont lieu pour les enrobés bitumineux industriels. Le recalage et la validation des modèles numériques existants, se concentrent également sur ce type d'enrobés bitumineux simplifiés.

Tableau 2.2 - Boues simplifiées

Type de boues	Densité des sels
Boue monosel Nitrate de Sodium : $NaNO_3$	~2,26
Boues monosel Sulfate de Sodium : $Na_2SO_4$	~2,66
Boue monosel Sulfate de Baryum : $BaSO_4$	~4,5
Boue bi-sel : $2/3 BaSO_4 + 1/3 NaNO_3$	~3,75

Les grandeurs physiques utiles se rapportant à ces trois sels, sont données dans le Tableau 2.3. La densité et la masse molaire sont des données présentes dans la littérature [23]. Pour le volume massique des sels dissous, les valeurs fournies ci-dessous sont déduites de mesures expérimentales de la densité de solution contenant des concentrations en sel variables. Les mesures expérimentales qui sont exploitées pour ce calcul sont issues de [23]. La méthode de calcul du volume massique des sels dissous est détaillée en Annexe 4.

Tableau 2.3 - Grandeurs physiques propre à la nature du sel [23].

	$NaNO_3$	$Na_2SO_4$	$BaSO_4$
Masse volumique du sel cristal ( $kg \cdot mol^{-1}$ )	2260	2660	4500
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	85	142	233.4
Volume massique du sel dissous ( $m^3 \cdot kg^{-1}$ )	$1,689 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	
Solubilité dans l'eau à 20°C ( $g \cdot kg^{-1}$ )	876	195	0.0023
Fraction massique du sel dissous à saturation à 20°C (-)	0,47	0,17	$2,3 \cdot 10^{-6}$

Entre les deux sels solubles, le nitrate de sodium est celui qui a la solubilité dans l'eau la plus importante (cf. Tableau 2.3). De plus, il s'agit d'un des sels majoritaire dans la composition des enrobés industriels. Pour ces raisons, il s'agit du sel soluble le plus étudié lors des campagnes expérimentales. Pour le travail de modélisation, l'enrobé incorporant du nitrate de sodium est donc utilisé comme enrobé bitumineux de référence.

On s'intéresse donc plus particulièrement aux sels majoritaires respectivement soluble et insoluble, dans les enrobés bitumineux industriels, qui sont le nitrate de sodium (soluble), et le sulfate de baryum (insoluble). Le sulfate de sodium se présente sous forme de cristaux de taille de l'ordre de  $32 \pm 13 \mu m$ . Le sulfate de baryum e présente sous la forme de poudre blanche, dont les grains ont une taille élémentaire de 300 à 500 nm, et sous forme d'agglomérats de taille de l'ordre de  $5 \pm 3 \mu m$ . Ces dimensions de particules ont été obtenues en réalisant une étude granulométrique des boues utilisées pour la fabrication d'enrobés bitumineux monosels fabriqués à des fins expérimentales [15]. La Figure 2.2 présente les courbes de répartitions granulométriques de ces boues monosels, ainsi qu'un cliché au Microscope Electronique à Balayage environnemental (MEBE) de l'enrobé bitumineux correspondant.

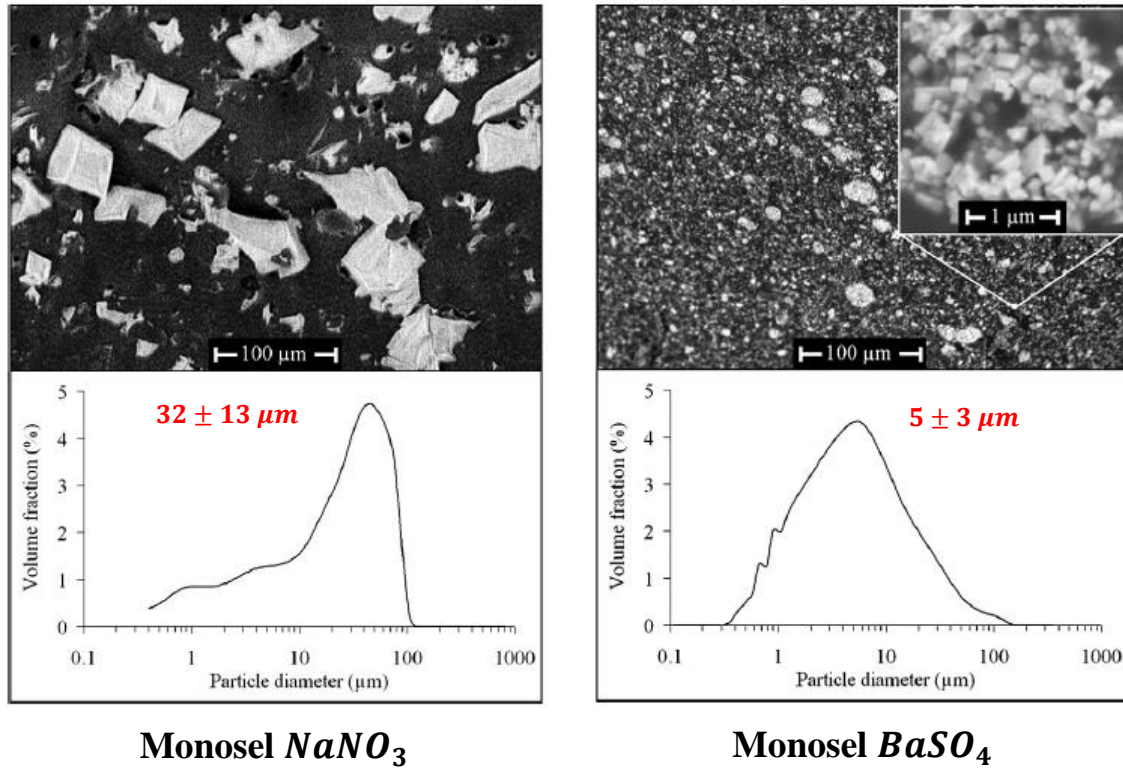


Figure 2.2 – Répartition granulométrique des sels présents dans les boues monosels nitrate de sodium et sulfate de baryum. [15], [24]

La taille des agglomérats de sulfate de baryum est d'un ordre de grandeur plus faible que celle des cristaux de nitrate de sodium. En dehors de ces agglomérats, les cristaux de sulfate de baryum sont répartis de manière homogène dans la matrice bitumineuse (cf. Figure 2.3 (a)). L'image Figure 2.3 (b) montre un agrandissement plus important au cœur d'un agglomérat. Les particules de sulfate de baryum sont bien visibles.

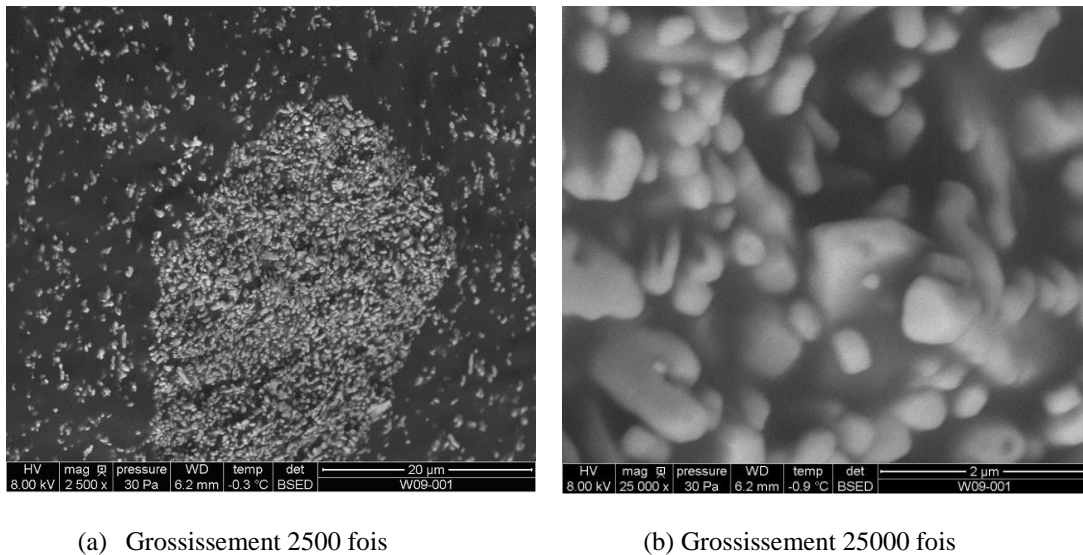


Figure 2.3 - Images de la répartition des cristaux de sulfate de baryum dans la matrice bitumineuse, obtenues au MEBE. [25]

#### 2.1.4 Homogénéité de l'enrobé

L'observation au MEB en mode environnemental d'un échantillon d'enrobé bitumineux permet d'évaluer l'homogénéité du matériau. Une vue au MEB est donnée Figure 2.4. Il s'agit d'un enrobé de type STE3 0,5 Werner [2]. Les composants majoritaires sont la matrice bitumineuse, le nitrate de sodium et le sulfate de baryum. Ils ressortent respectivement en noir, gris clair et blanc sur la photo. Le matériau apparaît homogène à cette échelle. Aucune organisation spatiale spécifique n'apparaît. Ces observations conduisent naturellement à utiliser des modèles homogénéisés pour reproduire le comportement de ces matériaux. Le matériau peut être considéré comme isotrope.

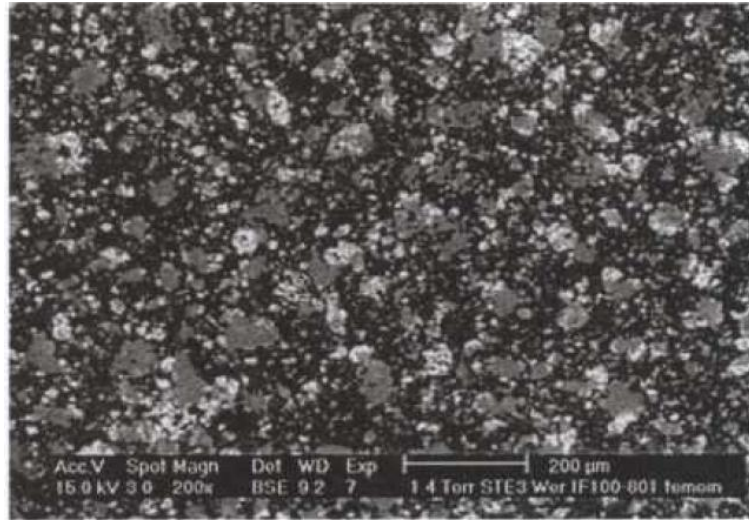


Figure 2.4 - Observation au MEB environnemental de la surface d'un enrobé non dégradé de type STE3 0,5 Werner [2].

#### 2.1.5 Comparaison avec les enrobés bitumineux belges et japonais

Les enrobés bitumineux japonais sont produits à partir du bitume Straight Bitumen de grade 60/80 [5]. Ces enrobés contiennent 17.5% massiques de nitrate de sodium et 20% massiques de sulfate de baryum. Une des spécificités des enrobés bitumineux japonais est leur procédé de fabrication. Contrairement aux enrobés belges et français qui sont produits par extrusion, les enrobés bitumineux japonais sont produits par mélange. En 2003, une équipe japonaise a réalisé une étude sur la lixiviation à volume libre de ce type d'enrobés [5].

Les enrobés bitumineux belges sont appelés « Eurobitum » [22]. Leur méthode de fabrication est identique à la méthode française. Ils sont constitués d'une matrice bitumineuse à base de Mexphalt R85/70. Comme l'indique la valeur du grade, le bitume utilisé pour l'Eurobitum est plus visqueux, i.e. moins mou, que le bitume utilisé pour les enrobés français. La réponse mécanique des enrobés bitumineux belges est donc, *a priori*, différente de celle des enrobés bitumineux français. En outre, les enrobés Eurobitum contiennent plus de sels solubles que les enrobés bitumineux français, de 25 à 30% pour les Eurobitum, contre une concentration inférieure à la vingtaine de pour cent pour les enrobés bitumineux industriels français les plus concentrés en sels solubles. Pour les Eurobitum l'intégralité des sels solubles sont des nitrates de sodium, alors que les enrobés bitumineux français contiennent également des sulfates de sodiums. La fraction massique de sels insolubles varie elle de 8 à 16%, moins que pour les enrobés bitumineux français (de l'ordre de 20 à 35%). La nature des sels insolubles est également variable entre l'Eurobitum et les enrobés bitumineux français. Cependant pour chacun d'entre eux le sel insoluble majoritaire est le sulfate de baryum. Le SCK-CEN mène des études expérimentales sur ces enrobés bitumineux en collaboration avec l'UPC [6], [7].

Tableau 2.4 - Différences de composition entre les enrobés belges [22], japonais [5] et français [6].

	Enrobés belges	Enrobés japonais	Enrobés industriels français
<b>Bitume</b>	Mexphalt R85/40	Straight Bitumen 60/80	Viatotal 70/100
<b>Teneurs en sels solubles (%)</b>	25 – 30 ( $NaNO_3$ )	17,5 ( $NaNO_3$ )	1 – 20 ( $NaNO_3$ et $Na_2SO_4$ )
<b>Teneurs en sels insolubles (%)</b>	8 – 16 (majoritairement $CaSO_4$ )	20 ( $BaSO_4$ )	20 – 35 (majoritairement $BaSO_4$ )

## 2.2 LES PHENOMENES PHYSIQUES DE LA LIXIVIATION

Cette partie décrit les phénomènes principaux de la lixiviation des enrobés bitumineux : la diffusion, le transport darcéen, l'osmose et la dissolution des cristaux de sels. Lors de la lixiviation des enrobés bitumineux, ces phénomènes seront en outre couplés. Bien comprendre ces phénomènes, leurs causes, leurs conséquences est un préalable indispensable à la construction d'un modèle adapté à simulation de la lixiviation.

En premier lieu, il convient de donner quelques définitions :

- Un solvant est une substance liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans être modifié. Ici le solvant est l'eau.
- Un soluté est une espèce dissoute dans un solvant. Ici il s'agit des sels qui pourront être dissous dans l'eau. Le principale sel étudié est le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ).
- La diffusion est le transfert d'un composé chimique dans un milieu sous l'influence d'un gradient de concentration. (*Le transfert se fait de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée*).
- Le transport darcéen est le transfert d'un fluide incompressible filtrant au travers d'un milieu poreux sous l'influence d'un gradient de pression. (*Le transfert se fait de la zone de forte pression vers la zone de plus faible pression*).
- L'osmose est le transfert d'un solvant à travers une membrane semi-perméable séparant deux solutions et sous l'influence d'un gradient de concentration en soluté. (*Le transfert de solvant se fait de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée*).
- Une membrane semi-perméable est une membrane qui ne laisse passer que les solvants, (ici l'eau) et non les substances en solution. Son efficacité est quantifiée par le coefficient d'efficacité osmotique.

### 2.2.1 La diffusion

La diffusion est un phénomène physique qui consiste au mouvement de molécules d'une région de forte concentration vers une région de plus faible concentration (cf. Figure 2.5). Le composant qui diffuse peut être solide, liquide ou gazeux. De la même manière, le milieu dans lequel la diffusion se déroule peut être dans un des trois états de la matière. La cinétique de diffusion dépend de la nature des interactions entre le milieu et le matériau qui diffuse.

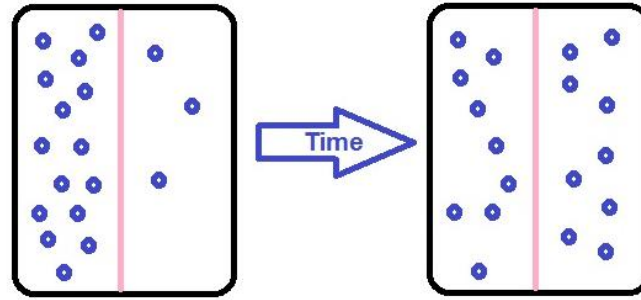


Figure 2.5 – Schéma explicatif du phénomène diffusif<sup>1</sup>

Dans le contexte de la reprise en eau par les enrobés bitumineux les diffusions qui vont se produire vont être de types différents :

- Diffusion de l'eau dans la matrice bitumineuse
- Diffusion des sels dissous dans l'eau
- Diffusion des sels dans la matrice bitumineuse

Si d'un point de vue « macroscopique », les bitumes peuvent être considérés comme homogène, notamment du point de vue de la distribution des sels au sein de la matrice, à plus petite échelle, les enrobés bitumineux sont hétérogènes : composés de bitume, de cristaux de sels et de pores. Lorsque l'on effectue une mesure de coefficient de diffusion sur un tel matériau, on parle de coefficient de diffusion effectif. Il s'agit du coefficient de diffusion d'une espèce dans le matériau dans sa globalité. Le coefficient de diffusion effectif dans un enrobé bitumineux va dépendre du coefficient de diffusion de l'espèce dans chacun des composants de l'enrobé et de la fraction volumique de ces composants. Par exemple, le coefficient de diffusion effectif d'un ion dans l'enrobé bitumineux va dépendre du coefficient de diffusion dans la porosité remplie d'eau et dans la matrice bitumineuse. La diffusion étant plus rapide dans l'eau que dans la matrice bitumineuse, plus la porosité est importante et plus le coefficient de diffusion effectif de l'ion dans l'enrobé sera grand.

Pour mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans un solide (ici les échantillons d'enrobés bitumineux), il est courant d'utiliser de l'eau tritiée, notée HTO, dont la radioactivité facilite l'observation d'un front de diffusion.

Par cette méthode, des mesures de coefficient de diffusion effectifs ont été effectuées pour des enrobés bitumineux français et pour le bitume pur utilisé pour la fabrication de ces enrobés [2], [4]. Ces mesures sont récapitulées dans le Tableau 2.5. Les valeurs de coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans l'eau sont issues de la littérature. Ces grandeurs seront analysées dans la section 4.4.

Tableau 2.5 – Coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée (HTO), du césium et du sodium dans l'eau, le bitume pur et un enrobé bitumineux non lixivié. Données issues de [26], [2], [4].

Espèce	Coefficient de diffusion dans l'eau [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	Coefficient de diffusion effectif dans le bitume pur [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	Coefficient de diffusion effectif dans un enrobé non lixivié [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
Eau tritiée (HTO)	$1,93 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$
Césium	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$< 1 \cdot 10^{-18}$	
Sodium	$\cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-16}$

La relation entre le flux diffusif (dit flux fickien) et le coefficient de diffusion est donné par la seconde loi de Fick (2.1).

<sup>1</sup> <https://biologydictionary.net/wp-content/uploads/2017/04/Simple-Diffusion.jpg>



$$w_{\text{Fick}} = -D_{\text{eff}} \nabla \omega_s \quad (2.1)$$

Avec  $w_{\text{Fick}}$  le flux fickien par unité de surface,  $D_{\text{eff}}$  le coefficient de diffusion effectif et  $\omega_s(-)$  la fraction massique de sel dissous en solution.

### 2.2.2 Le transport darcéen

Le transport darcéen est régi par la loi de Darcy [27], [28]. Elle permet d'exprimer le débit d'un fluide incompressible qui s'écoule en régime stationnaire au travers d'un milieu poreux. La loi telle qu'elle a été formulée par Henry Darcy s'intéresse au débit volumique  $Q$  dans un milieu poreux de section  $A$  et d'une longueur  $L$  sous l'effet d'une différence de charge  $\Delta H$  :

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L} \quad (2.2)$$

Avec  $K$  le coefficient de perméabilité du milieu poreux. Cette formule peut être écrite localement et généralisée à des écoulements tridimensionnels.

$$W_{\text{darcy}} = -\rho_l \frac{k}{\mu} \nabla p \quad (2.3)$$

Avec  $W_{\text{darcy}}$  est le flux massique de Darcy,  $k$  la perméabilité du matériau,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide et  $p$  la pression interstitielle. Cette loi est valable pour des écoulements suffisamment lents (écoulement de Stokes ou écoulement rampant) i.e. à des nombres de Reynolds faibles ( $Re \ll 1$ ). Cette condition est largement remplie pour les écoulements dans les enrobés bitumineux, compte tenu de la très faible perméabilité du matériau.

### 2.2.3 L'osmose

L'osmose est la diffusion des molécules d'un solvant au travers d'une membrane semi-perméable séparant deux solutions dont les concentrations en soluté sont différentes. En d'autres termes, le transport se fait sous l'influence d'un gradient de concentration chimique. Comme le montre le schéma présenté en Figure 2.6, le transfert de solvant s'opère pour équilibrer les concentrations, i.e. de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. Cela conduit à une surpression (dite surpression osmotique) du côté de la membrane où la solution est la plus concentrée initialement. Théoriquement, cette pression osmotique, dans le cas d'une membrane semi-perméable parfaite, est donnée par la relation (2.4) [29].

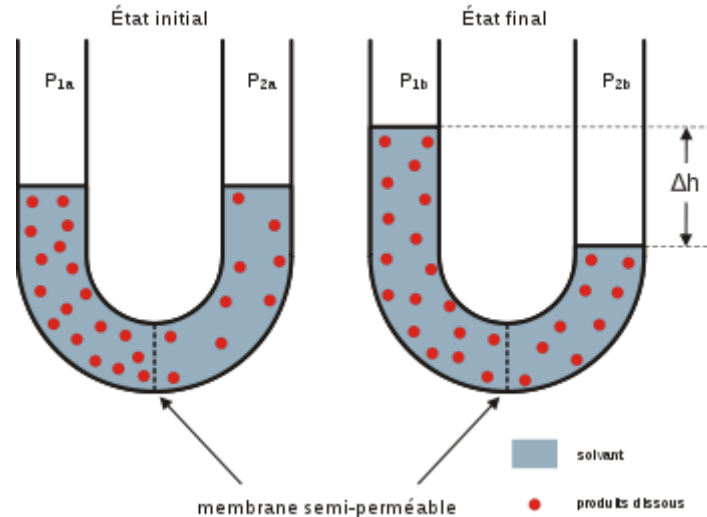


Figure 2.6 - Schéma explicatif du phénomène osmotique. <sup>2</sup>

$$\Pi = \frac{RT\rho}{M_w} \ln(a_w) \quad (2.4)$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $\rho$  la masse volumique de l'eau liquide,  $M_w$  la masse molaire de l'eau et  $a_w$  l'activité de l'eau. L'activité de l'eau est un paramètre adimensionnel qui représente la disponibilité de l'eau. Plus l'activité de l'eau est grande, plus la quantité d'eau libre est grande, 1 étant le maximum. Plus l'eau contient de soluté, plus son activité diminue. Il est possible de relier l'activité de l'eau et la fraction massique de sel dissous dans l'eau ( $\omega_s$ ) par la relation suivante :

$$a_w = 1 - \omega_s^2 \quad (2.5)$$

En remplaçant le terme d'activité dans l'équation (2.4) on obtient l'équation suivante :

$$\Pi = \frac{RT\rho}{M_w} \ln(1 - \omega_s^2) \quad (2.6)$$

A partir de ces équations il est possible de tracer la pression osmotique théorique en fonction de la fraction massique de sel dissous (cf. Figure 2.7). En chimie des solutions, la saturation est la concentration à partir de laquelle une substance ne peut plus se dissoudre dans un solvant. Ce point de saturation dépend de la température, de la nature du solvant et du soluté. Dans le cas de la dissolution du nitrate de sodium dans de l'eau, la fraction massique à saturation est de 0.47 à 20°C.

<sup>2</sup> [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/07/Osmose\\_fr.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/07/Osmose_fr.svg)



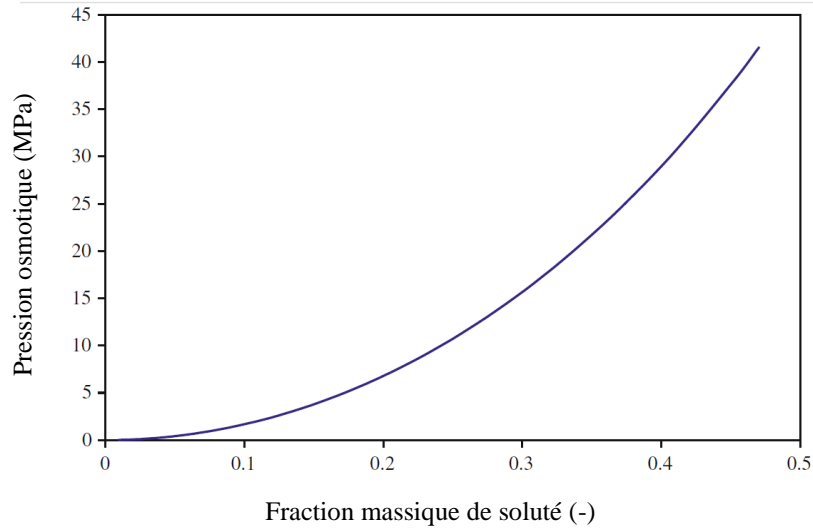


Figure 2.7 - Pression osmotique en fonction de la fraction massique de sel dissous pour une membrane semi-perméable parfaite à 20°C.

Dans le cas des déchets bitumineux, c'est la matrice bitumineuse qui joue le rôle de membrane semi-perméable [7]. La présence des cristaux de sels solubles qui sont hygroscopiques (tendance à absorber l'eau) dans la matrice bitumineuse conduit à l'apparition d'un fort gradient de concentration. L'eau poreuse est saturée en sel tant que l'intégralité des cristaux de sel n'est pas dissous, alors que l'eau de site est peu chargée en sel.

Le nitrate de sodium est un sel fortement soluble. Sa fraction massique à saturation est de 0.47. En se référant au graphique de la Figure 2.7 et à l'équation (2.4), on trouve une surpression osmotique théorique maximale de 42,8 MPa. Pour rappel, il s'agit d'un calcul pour une membrane semi-perméable parfaite.

La matrice bitumineuse n'est pas une membrane semi-perméable parfaite, il est nécessaire d'adapter le calcul. Un paramètre supplémentaire, appelé coefficient d'efficacité osmotique et noté  $\tau$ , permet de tenir compte de l'imperfection de la membrane semi-perméable. Ce paramètre est compris entre 0 et 1 et dépend de la nature du soluté. Il vaut 1 pour une membrane semi-perméable parfaite, lorsque le soluté ne peut pas passer au travers de la membrane, et diminue avec la capacité de la membrane à empêcher le passage des molécules de soluté pour atteindre 0 lorsque la membrane n'a plus aucune efficacité. La prise en compte de ce paramètre modifie l'équation (2.6) qui devient alors :

$$\Pi = \tau \frac{RT\rho}{M_w} \ln(a_w) \quad (2.7)$$

#### 2.2.4 La dissolution/précipitation des cristaux de sel

Les cristaux de sel inclus dans la matrice bitumineuse sont susceptibles de rentrer en contact avec l'eau interstitielle au cours de la lixiviation. Si l'eau n'est pas saturée en sel, alors les cristaux de sels vont se dissoudre et l'eau va se charger en sel dissous, ce qui va conduire à l'augmentation de la fraction massique de sel dissous. Une fois que l'eau est saturée, elle ne peut - par définition - pas contenir plus de sels dissous. Tout apport supplémentaire de sel, conduirait à la précipitation de ce sel. La loi suivante est classiquement utilisée dans la littérature, notamment dans le modèle de l'UPC [11].

$$\frac{d\phi_c}{dt} \rho_c = \frac{dm}{dt} = \phi_c \sigma_c \beta \xi \left| \left( \frac{\omega_s}{(\omega_s)_{sat}} \right)^\theta - 1 \right|^\eta \quad (2.8)$$

Avec  $m$  la masse de sel cristal,  $\phi_c$  sa fraction volumique,  $\rho_c$  sa masse volumique,  $\sigma_c$  la surface spécifique des cristaux de sels,  $\beta$  la constante de vitesse de dissolution,  $\xi$  le signe de la réaction (dissolution ou précipitation),  $\omega_s$  la fraction massique de sel en solution,  $(\omega_s)_{sat}$  la fraction massique de sel en solution à saturation et  $\theta$  et  $\eta$  des paramètres de calage.

Les réactions chimiques de dissolution et précipitation ont des vitesses supérieures devant les mécanismes de transport de la reprise en eau – la diffusion, le transport darcién et le flux osmotique. Ainsi, la dissolution n'est pas un facteur limitant dans la cinétique de la reprise en eau. La simplification de l'équation précédente, avec les paramètres  $\theta$  et  $\eta$  pris égaux à 1, permet de s'affranchir d'une complexité qui n'a pas d'utilité dans le cas présent. La variable donnant le signe de la réaction, noté  $\xi$ , n'est plus nécessaire. La loi de dissolution/précipitation peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{d\phi_c}{dt} \rho_c = \frac{dm}{dt} = \phi_c \sigma_c \beta \left[ \frac{\omega_s}{(\omega_s)_{sat}} - 1 \right] \quad (2.9)$$

## 2.3 LES CAMPAGNES EXPERIMENTALES

Les campagnes expérimentales issues de la littérature et présentées dans cette partie traitent du comportement à la lixiviation d'enrobés bitumineux belges et français, qui se différencient par leur composition en sels et la nature des bitumes mis en œuvre (cf. 2.1). Trois conditions de lixiviation en eau sont étudiées : la lixiviation en eau en milieu non confiné, la lixiviation en eau en milieu confiné à contre pression constante et la lixiviation en milieu confiné à volume constant. Dans le contexte industriel du stockage géologique, on peut considérer que les colis seront d'abord soumis à une lixiviation en milieu non confiné (il existe des vides entre le colis et la roche) puis éventuellement en milieu confiné une fois que les vides seront comblés (par gonflement de l'enrobé bitumineux et/ou fluage de la roche).

Les essais de lixiviation en milieu non confiné sont les plus simples à mettre en œuvre. Elles permettent de quantifier le gonflement des enrobés bitumineux et d'étudier les cinétiques d'absorption d'eau et de relargage des sels. Des études en milieu non confiné ont été réalisées par le CEA sur des enrobés bitumineux français simplifiés et seront décrits en section 2.3.1. Ces expérimentations ont été modélisées par le code COLONBO (cf. 2.4.1). Des études ont également été menées par une équipe japonaise sur la reprise en eau en volume libre, sur des enrobés bitumineux STE 3 [5].

La lixiviation en milieu confiné est étudiée pour rendre compte d'une éventuelle interaction entre la roche hôte et le déchet bitumineux. Si l'enrobé vient au contact de la roche au cours de la reprise en eau alors le gonflement sera confiné, et une montée en contrainte pourrait potentiellement se produire. Le cas à contrainte constante est plus représentatif de la réponse mécanique de la roche hôte, le cas à volume constant est conservatif du point de vue de la montée en contrainte. Le SCK-CEN a réalisé ce type d'études sur les enrobés bitumineux belges (Eurobitume). L'interaction entre les travaux de modélisation et la réalisation de tests faits par l'équipe du CEA Marcoule constitue un apport à cette thèse. Les résultats de ces tests seront décrits en section 2.3.2. Un travail de modélisation pour les cas confinés à contrainte constante et à volume constant a été réalisé à l'UPC (Université Polytechnique de Catalogne). Pour cela, un modèle Chemo-Hydro-Mécanique (CHM) a été implémenté sous Code Bright [17]. Les hypothèses de modélisation ainsi que les principaux résultats sont présentés dans la partie 2.4.2. Des essais en milieux confinés sur les enrobés bitumineux français sont par ailleurs en cours actuellement au CEA (Marcoule) en parallèle de cette thèse.

### 2.3.1 Campagnes expérimentales traitant de la lixiviation en milieu non confiné (gonflement libre)

Des campagnes d'essais sur la reprise en eau des enrobés bitumineux français à gonflement libre ont été réalisées par le CEA Marcoule [2], [4], [3], [24], [30].

Une campagne expérimentale a également été lancée en 2003 par une équipe japonaise [5]. L'enrobé bitumineux étudié est le STE3 produit à La Hague. Cette campagne a notamment porté sur la reprise en eau et le suivi de la quantité de sel relarguée pour des conditions de gonflements libre.

#### 2.3.1.1 Dispositif expérimental

Un échantillon d'enrobé bitumineux est placé au fond d'un récipient cylindrique de diamètre intérieur de 50 mm. L'échantillon est étalonné en masse à 20 g. La solution de lixiviation est introduite dans le récipient. La reprise en eau s'effectue uniquement par la surface supérieure de l'échantillon. Régulièrement l'échantillon est pesé, permettant ainsi de connaître l'évolution de la masse d'eau absorbée. Le lixiviat est également renouvelé régulièrement, afin de simuler un réservoir de solution de lixiviation infini, son activité est ainsi peu variable. Lors de ce renouvellement, la composition du lixiviat est déterminée pour suivre l'évolution des quantités de sels relargués par l'échantillon. Globalement, la composition de la solution de lixiviation reste inchangée au cours de toute la reprise en eau pour ces échantillons, celle-ci étant renouvelée à échéances suffisamment proches.

Un schéma du dispositif expérimental est présenté Figure 2.8.

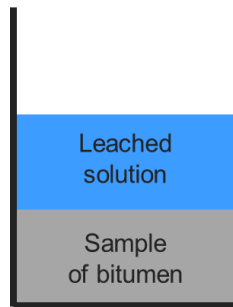


Figure 2.8 - Schéma du dispositif expérimental de reprise d'eau à volume libre.

En parallèle, une autre série d'échantillons, préparée selon un protocole expérimental identique, est destinée aux observations au Microscope Electronique à Balayage en mode Environnemental (MEBE, ou « ESEM » pour « Environmental Scanning Electron Microscopy »). Ces observations permettent de suivre l'évolution de la porosité au sein des échantillons. Ce sont des informations clés pour la compréhension des mécanismes de la lixiviation en milieu non confiné. Il s'agit de mesures destructives, consommant un échantillon différent à chaque mesure.

#### 2.3.1.2 Principaux résultats des expérimentations du CEA

La Figure 2.9 présente une vue au MEBE d'une coupe d'un échantillon d'enrobé bitumineux après 11 mois de lixiviation. Deux types d'échantillons ont été utilisés : les STE3 0.5N dont la composition reproduit celle des enrobés STE3 industriels (cf. Annexe 3), et les STE3 1N dont la principale particularité est de contenir deux fois plus de sels solubles,  $17.3 \pm 0.8\%$  massique au lieu de  $8.6 \pm 0.3\%$  massique [4]. Sur la vue au MEBE, la matrice bitumineuse et les cristaux de sel apparaissent en noir et les pores en blanc. Le bord gauche est au contact de la solution de lixiviation. La porosité a fortement augmenté dans cette zone. Une limite clairement visible sur cette image sépare la zone lixiviée de la zone non lixiviée.

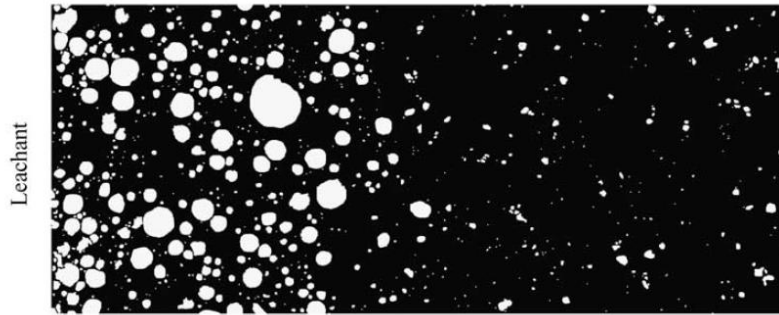


Figure 2.9 - Vue MEBE d'un échantillon de STE3 1N sous eau pure après 11 mois. [4]

En estimant le nombre de pixels blancs et en le rapportant au nombre de pixels total, il est possible d'estimer le profil de porosité dans l'échantillon à partir de l'image obtenu au MEBE [4]. Le profil de porosité obtenu à partir de l'image MEBE de la Figure 2.9 est donné sur le graphe présenté Figure 2.10. Cette méthode permet d'apprécier de manière quantitative les évolutions de la porosité, contrairement à l'image MEBE dont l'exploitation ne peut être que qualitative. Les profils de porosité ainsi obtenus seront utilisables pour le recalage et la validation d'un modèle numérique.

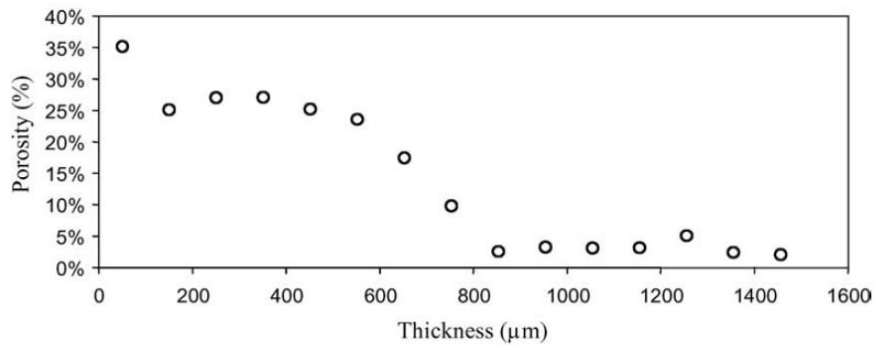


Figure 2.10 - Profils de porosité correspondant à l'échantillon STE3 1N sous eau pure après 11 mois. [4]

Pour mettre en évidence la cinétique de lixiviation des enrobés bitumineux, des analyses par MEBE ont été réalisées sur des échantillons de même nature après différentes échéances de lixiviation. Les clichés MEBE correspondant à ces essais sont présentés Figure 2.11. Il s'agit d'échantillons de STE3 0.5N, qui ont été au contact d'une solution de lixiviation d'eau pure durant 2, 6, 12, 25 et 37 mois. Les estimations des profils de porosités correspondant à ces images sont données Figure 2.12. Ces résultats permettent d'apprécier la cinétique de la reprise en eau de manière précise.

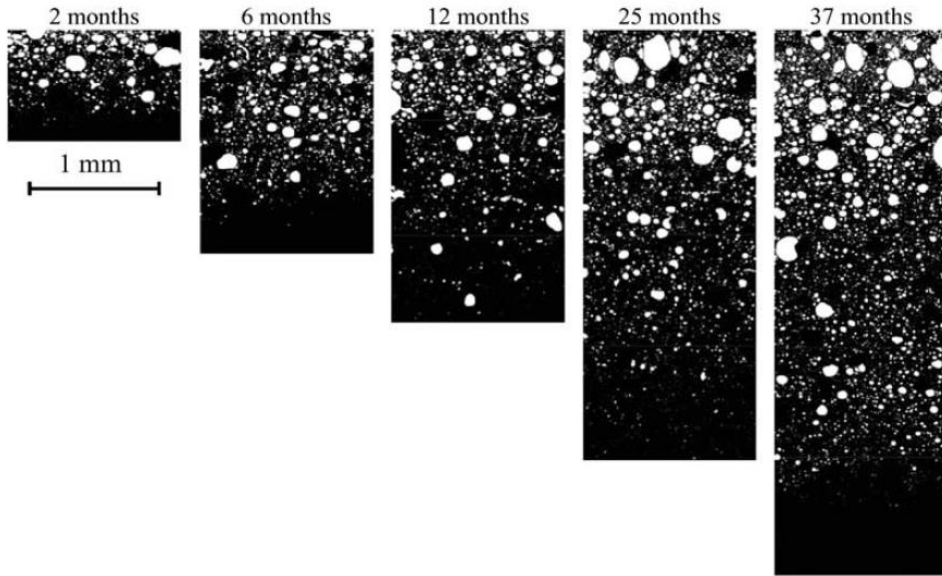


Figure 2.11 - Vue au MEBE environnemental d'un échantillon STE3 0.5N sous eau pure après 2, 6, 12, 25 et 37 mois. [4]

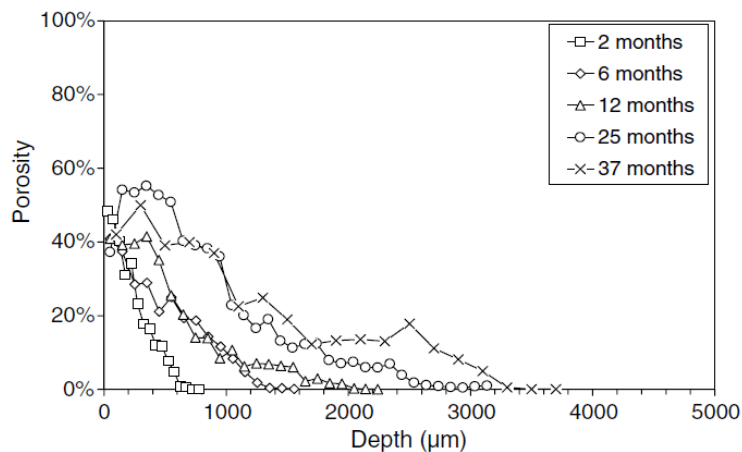


Figure 2.12 - Profils de porosité correspondants aux échantillons STE3 0.5N sous eau pure après 2, 6, 12, 25 et 37 mois. [4]

L'évolution de la quantité de la masse d'eau absorbée et de la masse de nitrate de sodium lixivié par les échantillons, est donnée pour les deux types d'enrobés bitumineux étudiés : Figure 2.13 pour le STE3 0.5N et Figure 2.14 pour le STE3 1N [4]. Pour chaque type d'enrobé, cinq solutions de lixiviations différentes sont utilisées, avec des activités de l'eau s'échelonnant de 0.9 à 1. Les résultats montrent que la cinétique de la reprise en eau augmente avec l'activité de l'eau. Cela s'explique par le fait que le gradient chimique est plus important lorsque l'activité de la solution de lixiviation est plus grande. Les résultats montrent également que la fraction massique initiale de cristaux de sels a un impact sur la reprise en eau : plus elle est élevée et plus la reprise en eau est forte. Les cinétiques de relargage de nitrate de sodium suivent les mêmes tendances que celles de la reprise en eau.

La cinétique de prise en eau et la cinétique de relargage de sel sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Cela suggère une prédominance de la diffusion dans les mécanismes de transport [31], [32], [33]. Il est important de noter que la quantité de sel relargué est environ deux ordres de grandeur plus faible que la quantité d'eau absorbée. Cette observation montre que le taux de diffusion du nitrate de sodium dans la couche lixiviée, ou couche perméable, est environ 100 fois plus faible que celui de l'eau.

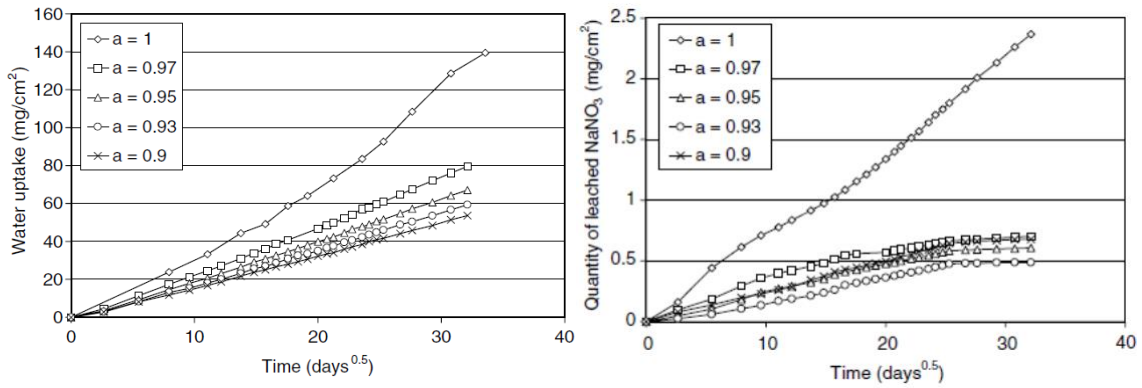


Figure 2.13 – Quantité d'eau absorbé et de nitrate de sodium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons STE3 0.5N (8.6% massique de sel soluble). [4]

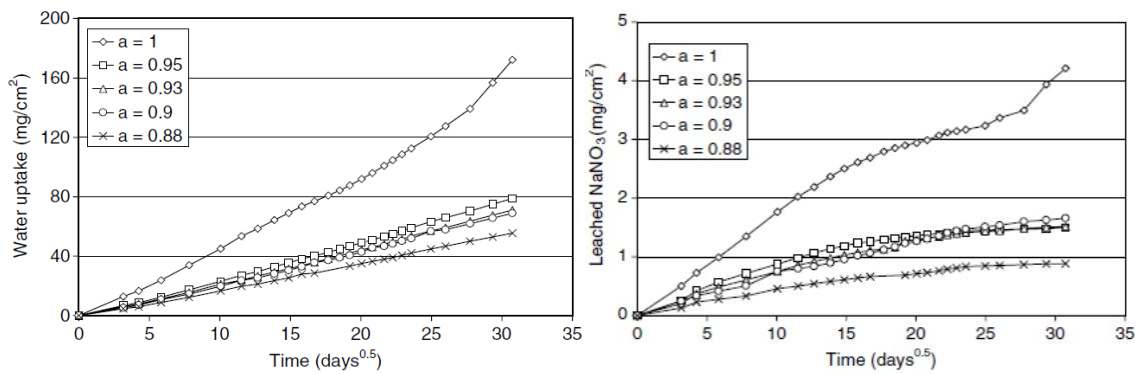


Figure 2.14 - Quantité d'eau absorbé et de nitrate de sodium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons STE3 1N (17.3% massique de sel soluble). [4]

### 2.3.1.3 Principaux résultats des expérimentations japonaise

Pour rappel, il s'agit de résultats d'une campagne expérimentale menée par une équipe japonaise en 2003 [5]. Elle porte sur des enrobés bitumineux non radioactifs reproduisant des enrobés industriels produits à la Hague (notés STE3).

Au cours de cette campagne expérimentale, l'impact de la proportion de sel soluble et insoluble sur la reprise en eau et le relargage des ions césium ont été étudié (Figure 2.15). Pour cela, cinq types d'échantillons ont été produits, chacun ayant une composition en sels particulière (Figure 2.16).

Comme le montre la Figure 2.15 (a), plus l'échantillon contient de sels solubles (des nitrates de sodium), plus la reprise en eau est importante. Les deux échantillons ne contenant pas de nitrate de sodium reprennent peu d'eau. Entre ces deux échantillons, la présence de sulfate de baryum ne modifie pas de manière significative les résultats, alors que la fraction massique de sulfate de baryum atteint 30%. Il est admis que le gonflement du matériau est étroitement lié à la reprise en eau. Cependant, aucune mesure directe du gonflement n'est effectuée dans cette étude. Bien que plus la reprise en eau soit grande, plus le gonflement soit important, il n'est pas évident aux vues des résultats expérimentaux que toute reprise en eau conduite à un gonflement proportionnel. Les résultats présentés Figure 2.15 (b) vont dans ce sens. Le relâchement des ions césium est plus important (0.3% à 100 jours) pour les deux échantillons contenant du nitrate de sodium que pour les échantillons qui n'en contiennent pas (environ 0.15% à 100 jours). L'hypothèse, qui est formulée dans ces travaux pour interpréter les résultats, est la suivante : la présence de nitrate de sodium augmente la prise en eau, celle-ci conduit au gonflement de l'échantillon ce qui facilite la lixiviation des ions césium.

La quantité d'ions césium relargués par l'échantillon nommé "Cs", contenant 5% de  $CsNO_3$ , et par l'échantillon nommé "Na(0)", contenant 5% de  $CsNO_3$  et 30% de  $BaSO_4$ , est quasiment identique. Si la cinétique de relargage des ions est dépendante du gonflement, alors il est possible de conclure que le gonflement de ces deux échantillons est quasiment identique. La quantité d'eau supplémentaire reprise par l'échantillon nommé "Na(0)" n'a pas conduit à un gonflement significatif, cf. Figure 2.17. Cela suggère la présence d'une porosité initiale non négligeable lorsque l'enrobé bitumineux contient des sels insolubles.

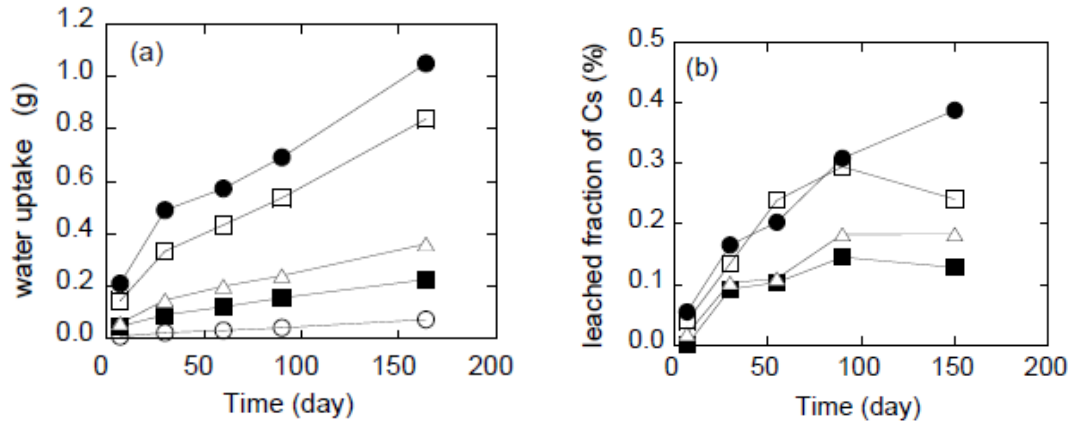


Figure 2.15 - Evolution de la masse d'eau absorbée et de la fraction d'ions Cs relâché par l'échantillon en fonction du temps, pour les cinq échantillons dont la composition est donnée Figure 2.16. [5]

Sample	Symbol	Weight %			
		Bitumen	$CsNO_3$	$NaNO_3$	$BaSO_4$
"Blank"	○	100	0	0	0
"Cs"	■	95	5	0	0
"Na(0)"	△	65	5	0	30
"Na(10)"	□	65	5	10	20
"Na(20)"	●	65	5	20	10

Figure 2.16 - Compositions en sels des enrobés bitumineux étudiés. [5]

Dans cette campagne expérimentale, une autre étude met en évidence l'impact de la nature de la solution de lixiviation sur l'intensité de la reprise en eau et du gonflement. Pour cette étude, cinq échantillons d'enrobé bitumineux non radioactif simplifiés, ont été lixiviés pendant deux semaines au contact de solutions de lixiviation dont la concentration en  $KCl$  est comprise entre 0 et 1.0 mo/L (Figure 2.17). Pendant la période de lixiviation, les échantillons ont été placés dans une enceinte climatique. L'étude des échantillons au terme de cette période montre un gonflement très différent entre les cinq échantillons. Les solutions dont les forces ioniques étaient les plus faibles (activités les plus fortes), ont conduit à un gonflement significatif (cf. Figure 2.17). Les deux échantillons lixiviés par des solutions de lixiviation les plus concentrées, ne présentent pas de gonflement.

Trois raisons sont avancées dans [5] pour expliquer l'effet de la force ionique de la solution de lixiviation. La première est l'augmentation de la viscosité des solutions avec l'augmentation de la force ionique (de l'ordre de 10% [23]). L'augmentation de la viscosité pourrait rendre la pénétration de la solution de lixiviation plus lente dans l'échantillon d'enrobé bitumineux. Ce qui retarderait la dissolution des cristaux de sel et par conséquent le gonflement. La seconde raison avancée, est la plus faible cinétique de la réaction de dissolution du fait d'une eau avec une activité relativement faible. La troisième raison est la diminution du gradient chimique entre l'intérieur de l'échantillon et la solution de lixiviation. La diffusion s'effectuant sous l'effet de ce gradient chimique, s'il est plus faible, alors les flux diffusifs sont plus faibles.



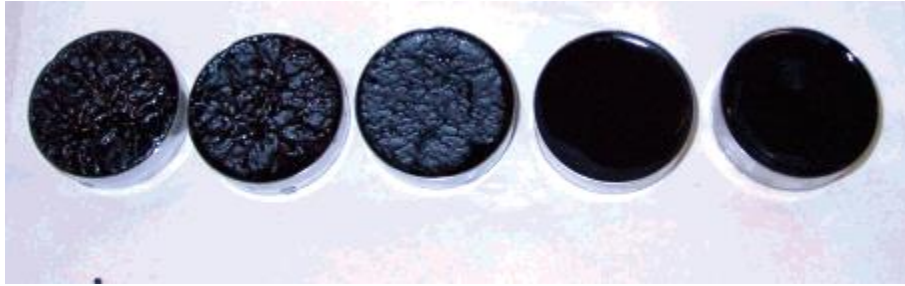


Figure 2.17 - Impact de la composition chimique de l'eau sur l'intensité du gonflement après deux semaines au contact de solutions de lixiviation de concentration croissante en KCl. De gauche à droite : solution d'eau pure, 0.05 mol/l, 0.1 mol/l, 0.5 mol/l et 1 mol/l de KCl. [5]

### 2.3.1.4 Mesures de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

Les travaux présentés dans cette partie portent sur l'étude de l'infiltration de fluide dans des enrobés bitumineux [24]. La méthode utilisée pour cette étude est la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN). Les points qui sont approfondis sont l'imagerie 1D, la mesure des temps de relaxation et les mesures des coefficients d'auto-diffusion. Trois types d'enrobés bitumineux sont étudiés : S, contenant uniquement des sels solubles (nitrate de sodium), I, contenant uniquement des sels insolubles (sulfate de baryum) et B, qui sont des enrobés bi-sels (nitrate de sodium et sulfate de baryum). La composition précise des sels contenus dans ces enrobés bitumineux est fournis dans le tableau ci-dessous (Figure 2.18).

Sample type	Incorporated salts, mass %	Salt, mass %	Salt, volume %	Mean salt diameter ( $\mu\text{m}$ )
S	100% $\text{NaNO}_3$	40.3	23.3	$31.5 \pm 13.2$
I	100% $\text{BaSO}_4$	40.8	13.5	$5 \pm 3$
B	33.3% $\text{NaNO}_3$ 66.6% $\text{BaSO}_4$	40.3	16.9	$13.5 \pm 7.5$ $2.9 \pm 1.2$

Figure 2.18 - Compositions en sels des échantillons S, I et B, et taille moyenne des cristaux de sels contenus. [24]

Ces méthodes d'imagerie permettent de suivre l'infiltration de l'eau dans les échantillons. A toute profondeur, il est possible de mesurer la quantité d'eau qui est présente au moment de la mesure. Les profils obtenus sont présentés en Figure 2.19. En ordonnée de ces graphiques, on retrouve l'intensité de la résonance, exprimé en unité arbitraire (A.U. « Arbitrary Units »). Cette grandeur est proportionnelle à la quantité d'eau présente dans l'échantillon. Dans le cas de l'échantillon de type S, monosel soluble, la reprise en eau reste localisée dans les deux premiers mm de l'échantillon. Au fil de la lixiviation la quantité d'eau augmente, mais la progression en profondeur dans l'échantillon est quasiment nulle. La progression de l'eau dans l'échantillon contenant uniquement des sels insolubles (type I) est bien plus rapide. Au bout de 8 mois, l'eau a atteint le fond de l'échantillon. Pour le bi-sel, le profil d'eau à court terme est proche de celui du monosel soluble, et il tend vers le profil du monosel insoluble à plus long terme.



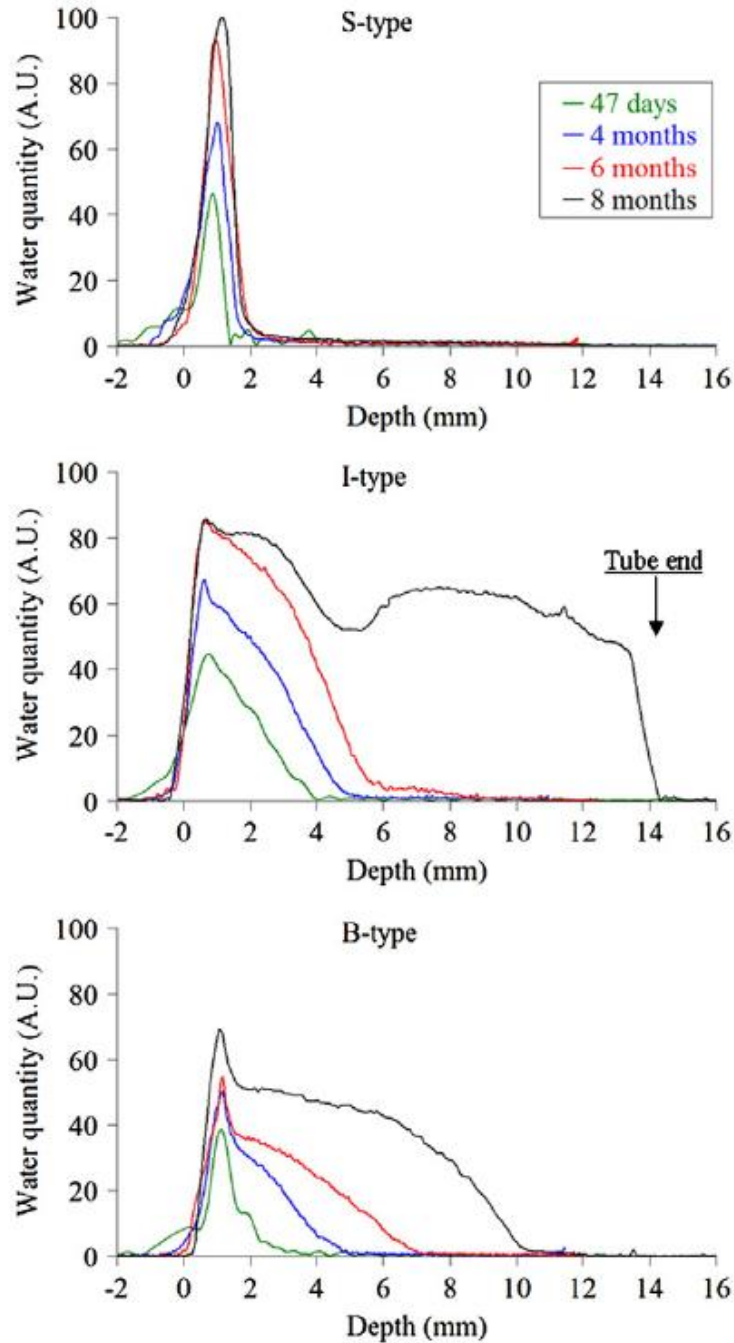


Figure 2.19 - Profils 1D de la quantité d'eau présente dans les échantillons S, I et B après 47 jours, 4, 6 et 8 mois. [24]

La mesure des temps de relaxation et les mesures des coefficients d'auto diffusion permettent d'obtenir des informations supplémentaires, sur les caractéristiques de la porosité et sur l'activité saline de l'eau. Les interprétations de ces résultats sont résumées dans le tableau ci-dessous (Figure 2.20).

La prise en compte de l'ensemble de ces informations permet de comprendre comment se déroule la prise en eau dans chacun des échantillons. Pour le monosel contenant du nitrate de sodium (type S), l'eau pénètre peu en profondeur. L'avancée du front de pénétration s'accompagne d'une dissolution complète des cristaux de nitrate de sodium, la porosité augmente donc de manière significative. L'état de l'échantillon d'enrobé bitumineux contenant uniquement des sels insolubles, du sulfate de baryum, (type I) est significativement différent. Le caractère insoluble du sulfate de baryum conduit à garder une eau

interstitielle pure. Les cristaux de sulfate de baryum ne se dissolvent pas, la taille des pores reste très faible (inférieur au micromètre). Néanmoins, l'eau arrive à pénétrer au cœur de l'échantillon, a priori par l'intermédiaire d'un réseau poreux connecté de forte tortuosité. Pour l'échantillon bi-sel (type B), il s'agit d'une superposition des deux mécanismes : une couche fortement lixiviée de faible profondeur dans laquelle l'eau est non saturée, et une pénétration rapide et en profondeur d'une faible quantité d'eau permise par la présence des cristaux de sulfate de baryum.

	Mean diameter of closed pores	Tortuosity of the open network	Water salinity
S-type	~30 $\mu\text{m}$	Low	Unsaturated
I-type	< or ~micrometer(s)	High	Necessarily ~ pure
B-type	~16 $\mu\text{m}$	Low in the first millimeter and high deeper	Unsaturated in the first millimeter

Figure 2.20 - Diamètre moyen des pores fermés, tortuosité du réseau de porosité ouvert et charge saline de l'eau interstitielle. [24]

Ces résultats mettent en évidence le rôle du sulfate de baryum dans l'accélération de la reprise en eau. Néanmoins, les mécanismes qui facilitent l'infiltration de l'eau au sein de la matrice bitumineuse, qui est hydrophobe, ne sont pas clairement connus. La piste de la microstructure est la plus évidente. Les cristaux de sulfate de baryum sont beaucoup plus petits que les cristaux de nitrate de sodium. Pour une même fraction volumique, les grains de sulfate de baryum sont plus nombreux et plus proches les uns des autres, ce qui tendrait à faciliter le transport de l'eau dans le matériau.

### 2.3.1.5 Conclusion et interprétation des mécanismes de lixiviation en milieu non confiné

Valcke et al. proposent une représentation schématique (Figure 2.21) qui décrit l'enchaînement des mécanismes de la reprise en eau en milieu non confiné. La matrice bitumineuse est représentée en gris, les carrés blancs représentent les cristaux de sels et les ronds blancs les pores remplis de solution saline. La reprise en eau se produit uniquement par le bord haut, ce qui est mis en évidence par les flèches bleues sur le schéma, les flèches blanches illustrant le gonflement de l'échantillon. Les différentes étapes du processus tel qu'indiqué sur le schéma sont :

- L'enrobé bitumineux est composé d'une matrice bitumineuse contenant des cristaux de sels. Ici seuls les cristaux de sel solubles, du nitrate de sodium, sont représentés.
- L'échantillon d'enrobé bitumineux est mis au contact de l'eau par la face supérieure. L'eau diffuse lentement au travers de la matrice bitumineuse. L'eau pure rentre en contact avec les cristaux de sels. Cela conduit à la dissolution progressive de ces cristaux. Il se forme progressivement une zone totalement lixiviée. La zone lixiviée se caractérise par l'absence de cristaux de sel, ceux-ci ont été dissous. Une forte porosité est présente dans cette zone lixiviée, deux mécanismes contribuent à la formation de cette porosité : La première est la dissolution des cristaux de sel, qui laissent un vide occupé par la solution de lixiviation. La seconde est le gonflement local dû à la surpression interstitielle. Cette surpression interstitielle est due aux phénomènes osmotiques. La forte augmentation de la porosité vient modifier les propriétés de la matrice bitumineuse : la diffusion des espèces au travers de la matrice s'accélère, et l'osmose perd de son intensité. Les sels dissous peuvent plus facilement diffuser hors de l'échantillon.
- Au fur et à mesure de la dissolution complète des cristaux de sel, le front de lixiviation progresse en profondeur dans l'échantillon. L'échantillon continue à gonfler tant qu'il reste des cristaux de sel. La porosité continue de croître dans l'échantillon.

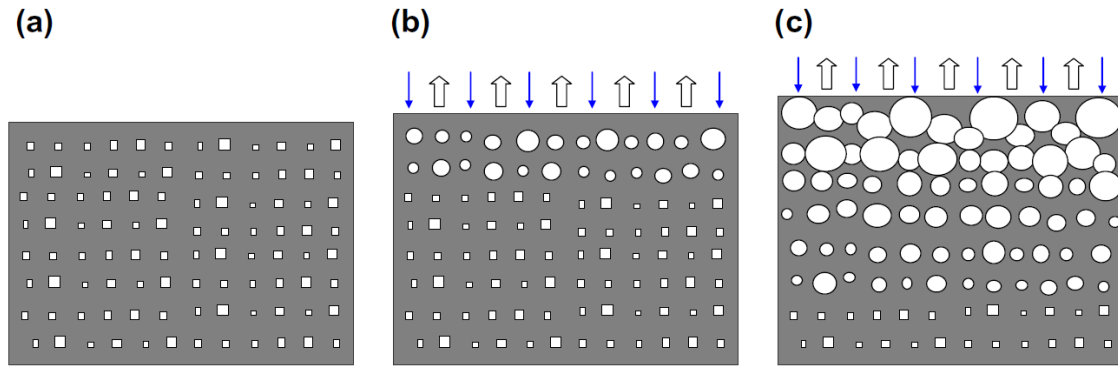


Figure 2.21 - Représentation schématique des mécanismes de la reprise en eau des enrobés bitumineux en gonflement libre. [6]

### 2.3.2 Campagne expérimentale traitant de la lixiviation en milieu confiné

Des campagnes d'essais sur la reprise en eau des enrobés bitumineux belges appelés « Eurobitum » ont été réalisées par le SCK-CEN. Elles s'inscrivent dans la démarche d'acceptabilité, de dimensionnement et d'optimisation du stockage géologique belge. Il s'agit d'essais de reprise en eau à contre pression constante et à volume constant. Par ailleurs, de nouvelles campagnes expérimentales sont en cours actuellement au CEA de Marcoule, mettant en œuvre des essais de lixiviation en milieu confiné. Le dispositif expérimental utilisé est commun aux deux campagnes. Il est décrit dans la partie suivante.

#### 2.3.2.1 Dispositif expérimental

Il s'agit d'un dispositif expérimental dédié aux essais de lixiviation en milieu confiné à contre pression constante et à volume constant [6]. La cellule de lixiviation est présentée Figure 2.22. Elle est placée dans un bâti pour les essais à volume constant, avec mesure de la contrainte de gonflement, et dans un œdomètre pour les essais à contre pression constante, avec mesure du gonflement de l'échantillon. L'échantillon est de forme cylindrique, de diamètre 38mm et de hauteur 10mm. Il est placé entre deux frittés. Il s'agit de frittés en acier avec une porosité telle que l'eau et les différentes espèces en solution peuvent le traverser, tout en limitant le fluage de l'enrobé bitumineux. Compte tenu de sa viscosité relativement faible, le fluage du bitume dans le fritté est un risque. Il s'agit d'un aspect spécialement surveillé durant les essais. Pour les essais à volume constant, la rigidité du bâti permet de limiter au maximum le gonflement de l'échantillon. Cependant les enrobés bitumineux peuvent monter en pression de manière importante, des déplacements non négligeables sont alors constatés. Dans ces cas-là, il est plus précis de parler de lixiviation à volume quasi-constant.

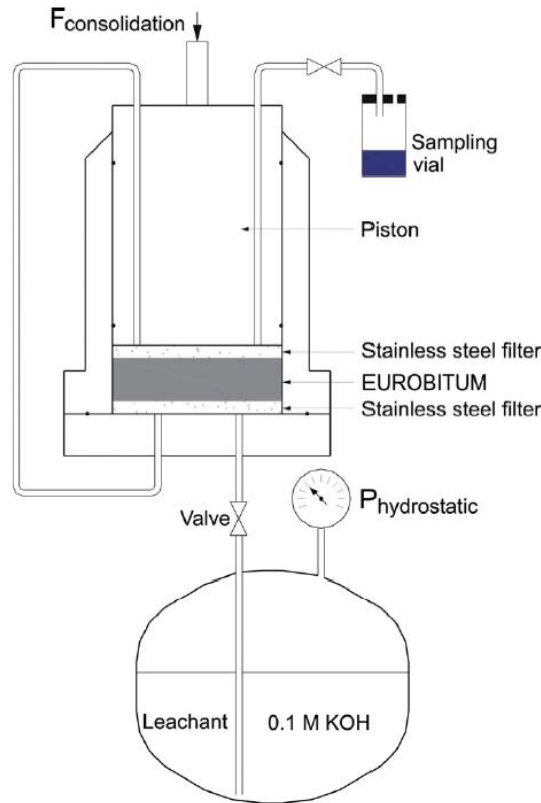


Figure 2.22 - Schéma du dispositif expérimental du SCK-CEN. [6]

L'échantillon est en contact avec une solution de lixiviation dont l'activité est d'environ 0.98. Il s'agit d'une solution dosée à 0.1M de KOH. Cette solution a été choisie pour reproduire l'eau de site', qui sera dans les conditions du stockage une eau cimentaire, du fait de la présence de matériaux cimentaires dans le design du stockage belge [34]. Le contact avec l'échantillon s'opère par les faces supérieure et inférieure, au travers des frittés en acier. La solution de lixiviation est renouvelée régulièrement, d'une part pour garder une activité constante au cours de l'essai ce qui maximise la reprise en eau, et d'autre part pour suivre l'évolution de la quantité de sel relargué par l'échantillon. En dehors des phases de renouvellement, la solution de lixiviation est maintenue sous pression hydrostatique entre 1.5 et 2 bars.

Lors de leur mise en place, les échantillons sont pré-consolidés pour supprimer les vides aux seins de la cellule œdométrique. La pré-consolidation est réalisée par seuils successifs pour caractériser la réponse mécanique. Les seuils de contraintes sont de 2.2, 3.3, et 4.4 MPa, sachant que les valeurs de 2.2 et 4.4 MPa correspondent respectivement à la pression hydrostatique et à la contrainte totale à 220m in-situ (profondeur d'un potentiel site de stockage).

### 2.3.2.2 Principaux résultats : milieu confiné à contre pression constante

Les évolutions de huit échantillons durant la reprise en eau ont été suivies [6]. L'évolution de la quantité de masse de nitrate de sodium relargué est présentée Figure 2.23 et l'évolution du gonflement de ces enrobés bitumineux Figure 2.24. Trois échantillons d'Eurobitum, les S0, S1 et S2, sont contraints à 2.2 MPa, trois autres (S3, S4 et S5) à 4.4MPa et les deux derniers à 3.3MPa (S6 et S7). Les trois tests correspondant aux échantillons S2, S5 et S7 ont une particularité puisqu'une pipette a été ajoutée au circuit pour mesurer la quantité d'eau absorbée par l'échantillon. Cette modification impacte notamment le volume total de la solution de lixiviation ce qui a pour conséquence une cinétique de reprise en eau plus rapide.

En comparant les deux graphiques, Figure 2.23 et Figure 2.24, la corrélation entre le gonflement et le relargage du nitrate de sodium apparait très clairement. Ces deux mécanismes sont couplés durant la lixiviation l'enrobé bitumineux.

L'évolution de ces deux grandeurs, masse de sel relargué et gonflement, est quasiment linéaire avec le temps, suggérant un phénomène de transport non diffusif (cf. 2.3.1).

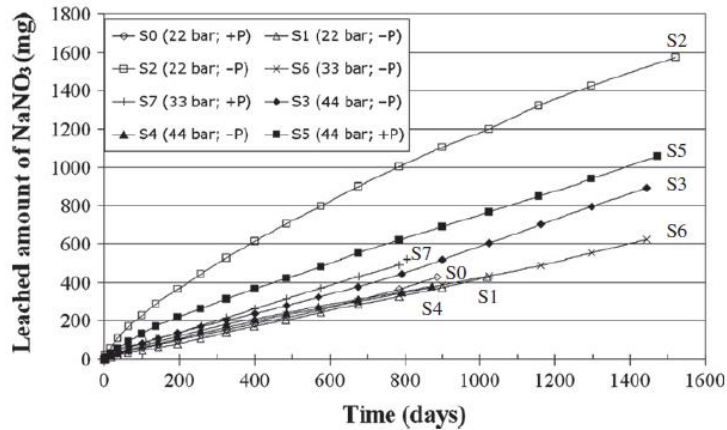


Figure 2.23 - Evolution de la quantité de masse de nitrate de sodium relâchée au cours de la reprise en eau d'enrobés Eurobitum par une solution de KOH. [6]

Pour mettre en évidence le rôle prépondérant de l'osmose dans le processus de reprise en eau, la solution de lixiviation est remplacée par une solution saturée en nitrate de sodium pour l'échantillon S1 après 1000 jours au contact de la solution de lixiviation initiale (0.1 N KOH). A 1300 jours, une solution de lixiviation 0.1M de KOH est à nouveau utilisée. Sur la Figure 2.24 cette période est clairement visible : le gonflement de l'échantillon marque un temps d'arrêt pendant toute la durée du remplacement de la solution de lixiviation.

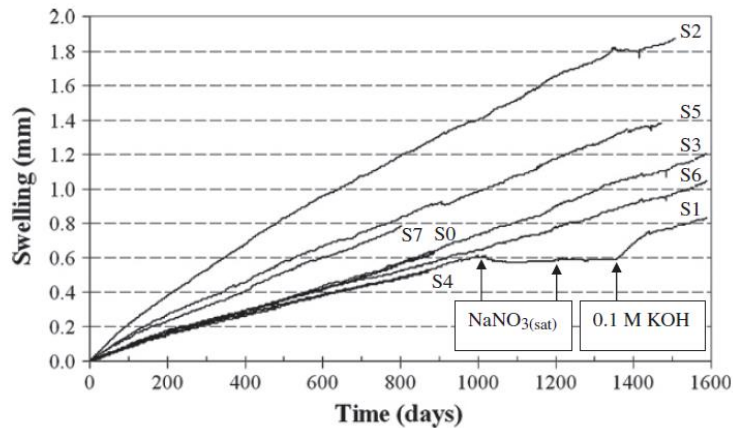


Figure 2.24 - Evolution du gonflement d'enrobé Eurobitum au cours de la reprise en eau par une solution de KOH. [6]

L'étude des graphiques précédents montre que les cinétiques de relargage de nitrate de sodium et de gonflement sont proches les unes des autres quel que soit les échantillons. La non dépendance à la valeur de la contre pression est clairement mise en évidence Figure 2.25. A chaque date, les niveaux de gonflement sont les mêmes pour les différents échantillons, quelle que soit la valeur de la contre pression.

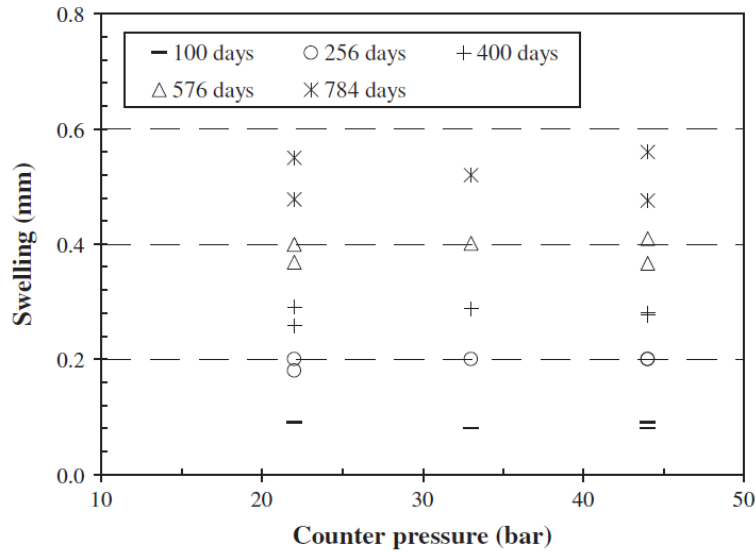


Figure 2.25 - Valeur du gonflement de différents échantillons après 100, 256, 400, 576 et 784 jours de reprise en eau, pour les trois valeurs de contrepressions différentes (2.2, 3.3 et 4.4 MPa). [6]

### 2.3.2.3 Conclusion et interprétation des mécanismes de la lixiviation en milieu confiné à contre pression constante

L'interprétation des résultats des essais de lixiviation en milieu confiné à contre-pression constante permet une bonne compréhension des phénomènes qui entrent en jeu. Valcke et al. proposent une représentation schématique, présentée Figure 2.26, qui décrit l'enchaînement des mécanismes de la lixiviation en milieu confiné à contre-pression constante. La matrice bitume est représentée en gris, les carrés blancs représentent les cristaux de sels et les ronds blancs les pores remplis de solution saline. La reprise en eau se produit uniquement par la face supérieure, ce qui est mis en évidence par les flèches bleues sur le schéma, les flèches blanches illustrant le gonflement de l'échantillon. Le fritté qui permet de contraindre l'échantillon est représenté par le rectangle blanc avec des tirets noirs.

Les différentes étapes du processus tel qu'indiqué sur le schéma sont :

- L'enrobé bitumineux est composé d'une matrice bitumineuse contenant des cristaux de sels. Ici seuls les cristaux de sel solubles, du nitrate de sodium, sont représentés.
- L'échantillon d'enrobé bitumineux est mis au contact de l'eau par la face supérieure au travers du fritté en acier. Une contre pression constante est appliquée sur l'échantillon. L'eau diffuse lentement au travers de la matrice bitumineuse. L'eau pure rentre en contact avec les cristaux de sels. Cela conduit à la dissolution progressive de ces cristaux. Du fait des phénomènes osmotiques, la pression interstitielle augmente. Lorsque celle-ci dépasse la valeur de la contre pression, l'échantillon gonfle. La porosité augmente pour les mêmes raisons que dans le cas du gonflement libre : dissolution des cristaux de sel et surpression osmotique conduisent au gonflement.
- Le front de lixiviation progresse dans l'échantillon au fur et à mesure de la dissolution complète des cristaux de nitrate de sodium. Avec l'augmentation de la porosité le relargage des sels s'accélère. Dans la zone lixiviée, qui se trouve loin du front de lixiviation, la concentration en sel de la solution diminue. Cela conduit à une baisse de la surpression osmotique et par conséquent une baisse de la surpression interstitielle. Lorsque celle-ci revient en dessous de la valeur de la contre pression constante appliquée sur l'échantillon, alors les pores se ferment. Cela ne se produit pas au niveau du front de lixiviation où la concentration en sel de la solution interstitielle est proche de la concentration de saturation. A cet endroit la surpression interstitielle est maximale.

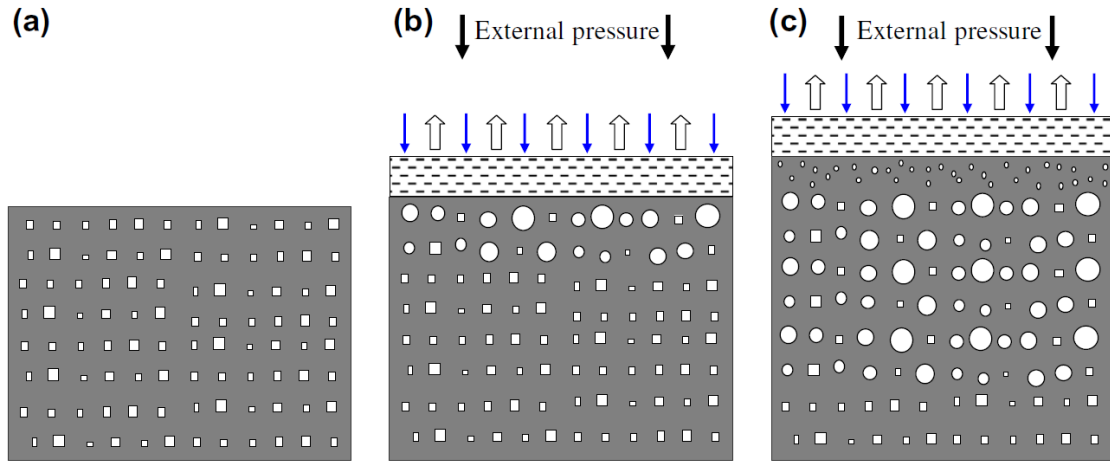


Figure 2.26 - Représentation schématique des mécanismes de reprise d'eau des enrobés bitumineux en condition contrainte. [6]

### 2.3.2.4 Principaux résultats : lixiviation en milieu confiné à volume constant

La lixiviation en milieu confiné à volume constant est assez proche de la lixiviation en milieu confiné à contre pression constante. Les phénomènes qui entrent en jeu sont identiques à l'exception évidente du gonflement. Comme le volume global de l'échantillon est fixe, l'augmentation de la porosité due à la surpression osmotique est fortement limitée. Seule la déformation élastique de l'échantillon et celle du bâti permettent une légère augmentation de la porosité du fait du gonflement. L'augmentation de la porosité due à la dissolution des cristaux de sels est toujours présente mais est plus faible que dans le cas d'une lixiviation en milieu confiné à contre pression constante. Cela ralentit la reprise en eau par rapport aux cas à contrainte constante ou en milieu non confiné. Enfin, la capacité semi-perméable de la matrice bitumineuse n'est que très peu altérée, la surpression osmotique est par conséquent plus importante.

La Figure 2.27 présente l'évolution de la pression de gonflement lors d'essais de lixiviation en milieu confiné à volume constant. Il s'agit d'échantillons d'Eurobitum et la solution de lixiviation contient 0.1M de KOH. Pour étudier l'éventuel impact de l'irradiation, les échantillons S8 à S11 ont été irradiés aux rayons gamma à une dose totale d'environ 750 kGy, le débit de dose variant de 130 à 150 Gy/h. L'étude des graphiques présentés Figure 2.27 et Figure 2.28 permet de conclure sur l'absence d'impact de l'irradiation sur les processus de lixiviation en milieu confiné à volume constant [7].

Comme pour la campagne expérimentale traitant de la lixiviation en milieu confiné à contre pression constante (cf. 2.3.2.2) un changement de la solution de lixiviation par une solution saturée en nitrate de sodium a été réalisé sur un échantillon. Cette manipulation a été effectuée pour démontrer le rôle de l'osmose dans la montée en pression de l'enrobé bitumineux lors d'une lixiviation en milieu confiné à volume constant. Sur une période s'étalant de 1037 à 1660 jours après le début de la reprise en eau, la solution de lixiviation de 0.1 M de KOH, de l'échantillon S8, a été remplacée par une solution saturée en nitrate de sodium. L'impact de ce changement est clairement visible sur le graphique présenté Figure 2.27 : une inversion de la pente de la pression de gonflement a lieu. Durant toute la période durant laquelle la solution de lixiviation est remplacée par la solution saturée en nitrate de sodium, la pression de gonflement diminue de manière progressive. Lorsqu'une solution de lixiviation classique, 0.1 M de KOH, est à nouveau utilisée, la pression de gonflement augmente à nouveau. La croissance est alors plus rapide qu'avant la période de remplacement. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à cet instant le gradient chimique est maximal, l'eau interstitielle s'étant saturée en nitrate de sodium pendant la durée de remplacement de la solution de lixiviation. Ce n'était pas le cas avant cette période : les couches proches des surfaces en contact



avec la solution de lixiviation s'étaient progressivement dé-saturées en sel, induisant un gradient chimique plus faible.

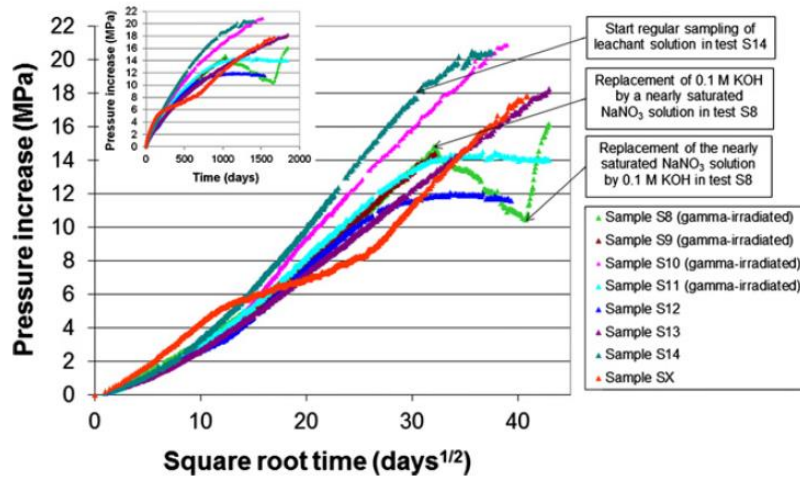


Figure 2.27 - Evolution de la pression de gonflement en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons Eurobitum en lixiviation en milieu confiné à volume constant. [7]

La Figure 2.28 suivante présente l'évolution de la masse de sel relargué en fonction de la racine carré du temps pour des échantillons d'Eurobitum soumis à une lixiviation en milieu confiné à volume constant. Ces courbes ont un comportement quasi linéaire en fonction de la racine carrée du temps, ce qui est typique des phénomènes diffusifs. La lixiviation du nitrate de sodium est donc majoritairement dominée par la diffusion.

Relier la masse de sel lixiviée après plus de quatre ans de reprise en eau avec la masse totale de sel présent initialement dans l'échantillon est très instructif. La masse totale initiale de nitrate de sodium est d'environ 4.2 g. Or, après environ 4,5 ans, la masse de sel relarguée par les échantillons s'étale entre 0.50 à 0.85 g suivant les échantillons. La masse lixiviée représente donc entre 12 et 21% de la masse de nitrate de sodium initialement présent dans chacun des échantillons. Le processus de lixiviation est encore loin de son terme au moment de l'exploitation des résultats.

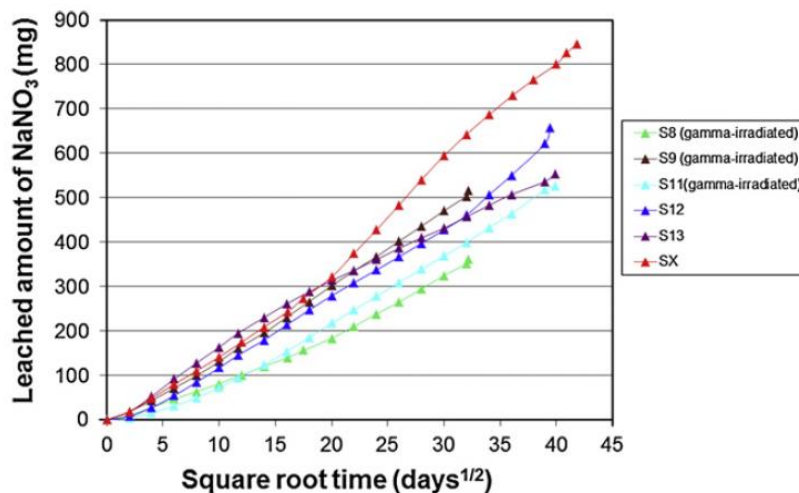


Figure 2.28 - Evolution de masse de sel relargué en fonction de la racine carrée du temps pour des échantillons Eurobitum en lixiviation en milieu confiné à volume constant. [7]



## 2.4 LES MODELES NUMERIQUES EXISTANTS

Pour reproduire la physique de ces essais, deux familles de modèles numériques ont déjà été développées. Une première approche considère la reprise en eau comme un phénomène purement diffusif et l'augmentation de volume uniquement due à la dissolution des cristaux de sel [2], [3]. Il s'agit de l'approche développée dans le modèle COLONBO par le CEA. Une seconde approche considère en plus des phénomènes diffusifs, les phénomènes osmotiques [10] et les mécanismes viscoélastiques dans une approche globale poromécanique. Il s'agit du modèle Chemo-Hydro-Mécanique (CHM) développé par l'UPC. Ces travaux s'appuient sur des études antérieures qui mettent en évidence les phénomènes osmotiques comme des contributeurs à la reprise en eau et au gonflement des déchets [35].

### 2.4.1 Le modèle COLONBO

Le modèle COLONBO [36], [2], [3] et [16] est développé par le CEA. Il s'agit d'un modèle homogénéisé à l'échelle macroscopique, qui s'intéresse principalement aux phénomènes chimiques (diffusion, dissolution, ...) en vue de prédire la cinétique de relargage des radionucléides contenus dans les sels. Pour rappel, la composition réelle des enrobés est bien connue, mais varie de manière significative en fonction des campagnes de production. Ce modèle s'intéresse à des enrobés dits « de référence », constitués du bitume de référence (Viatotal 70/100) et contenant un seul sel : le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ), qui est soluble. Le comportement d'enrobés bitumineux contenant d'autres sels solubles, notamment du sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ), est considéré comme identique à celui contenant du nitrate de sodium. Les sels insolubles, en particulier le sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ), forment avec le bitume pur une matrice homogénéisée que l'on appellera par extension matrice bitumineuse. C'est la nature insoluble de ce sel elle-même, qui justifie cette hypothèse. Le gonflement du matériau est considéré comme totalement libre et aucune contrainte mécanique limitant le gonflement n'est prise en compte.

Le transport des ions, issus de la dissolution des sels, dans l'eau est considéré comme diffusif uniquement. Il est régi par la première loi de diffusion de Fick. Il s'agit d'une des hypothèses fortes du modèle. Le matériau est considéré comme imperméable, le transport darcién est négligé. De même, l'osmose n'est pas prise en compte dans le modèle. Rappelons que l'objectif de ce modèle est la prédiction de la cinétique de relargage des radionucléides. Tout comme pour le transport du sel et de l'eau, le transport des radionucléides est considéré comme purement diffusif.

Le modèle décrit l'avancement du front de dissolution, séparant les zones lixiviées et les zones non lixiviées du bitume (cf. Figure 2.29). Le front de dissolution est défini à partir de la valeur de l'activité de l'eau. Celle-ci tend à augmenter avec l'arrivée de l'eau 'pure' du site de stockage géologique. Lorsque l'activité de l'eau atteint le seuil de solubilité, les sels se dissolvent conduisant à la création de pores saturés en solution saline saturée. La dissolution génère une augmentation de volume et donc un gonflement. Ce mécanisme de dissolution, qui s'accompagne d'une augmentation de la porosité, conduit également à une augmentation d'environ deux ordres de grandeurs du phénomène diffusif. En effet, des mesures expérimentales [2], [4] ont mis en évidence un coefficient de diffusion de l'eau dans la couche lixiviée égale à  $D_{w,2}^{eff} = 1.10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$  et dans le bitume pur de  $D_{w,b}^{eff} = 5.10^{-15} m^2 \cdot s^{-1}$ . La Figure 2.30 présente l'évolution de l'épaisseur de la zone lixiviée, ou zone perméable, en fonction de la racine carré du temps. Sur ce graphique, les résultats numériques donnés par le modèle COLONBO sont comparés aux mesures expérimentales et à une solution analytique. Ce graphique met en évidence la capacité d'un modèle diffusif à bien reproduire la cinétique de la reprise en eau pour un enrobé bitumineux.

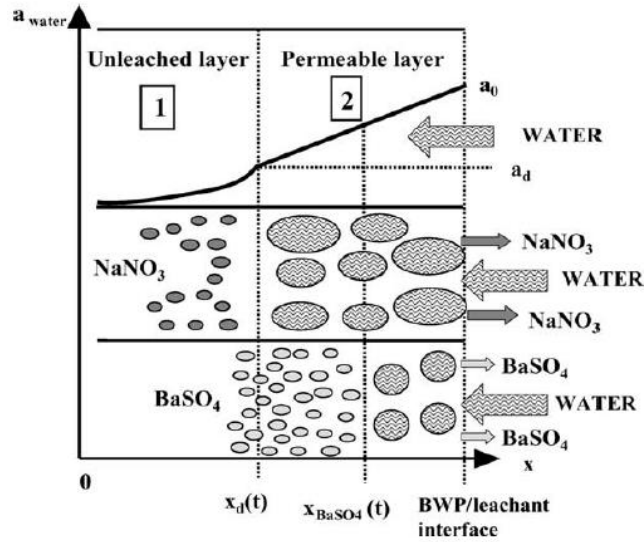


Figure 2.29 - Représentation schématique des mécanismes de lixiviation des enrobés bitumineux [4]

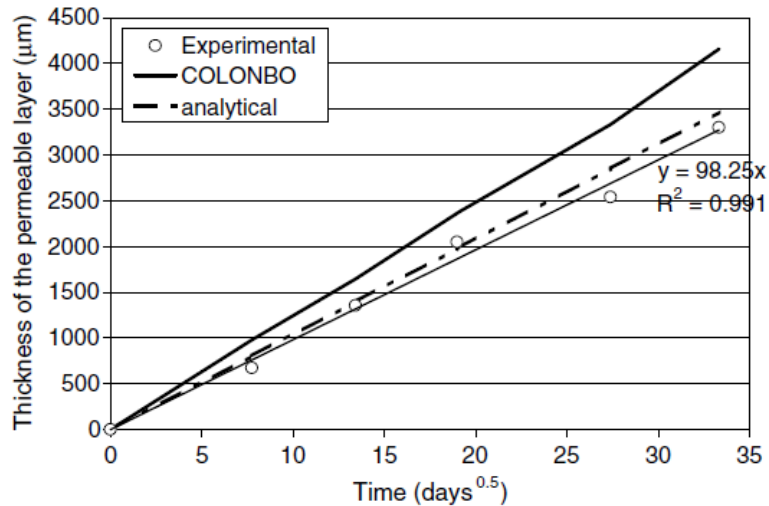


Figure 2.30 - Evolution de l'épaisseur de la zone lixiviée en fonction de la racine carrée du temps. Comparaison entre les résultats expérimentaux, les résultats numériques donnés par le modèle COLONBO et les résultats analytiques. [4]

## 2.4.2 Modèle CHM (UPC)

Le modèle développé par l'Université Polytechnique de Catalogne [37], [9] [8], [17] et [10] décrit également le comportement de l'enrobé bitumineux lors de la reprise en eau. Il est plus riche car il a pour objectif de décrire aussi bien le comportement chimique que le comportement mécanique de l'enrobé. Le modèle gère le gonflement libre et contraint. Il est implémenté dans CODE\_BRIGHT et se base sur le formalisme classique de la poromécanique (notion de contrainte effective, contrainte totale, conservation des masses, etc...) défini par Coussy [38]. Il prend en compte les constituants suivants (cf. Figure 2.31) : la matrice solide inerte, le sel cristallin, une phase liquide composée de l'eau et des sels dissous et une phase gazeuse composée de vapeur d'eau et d'air sec.

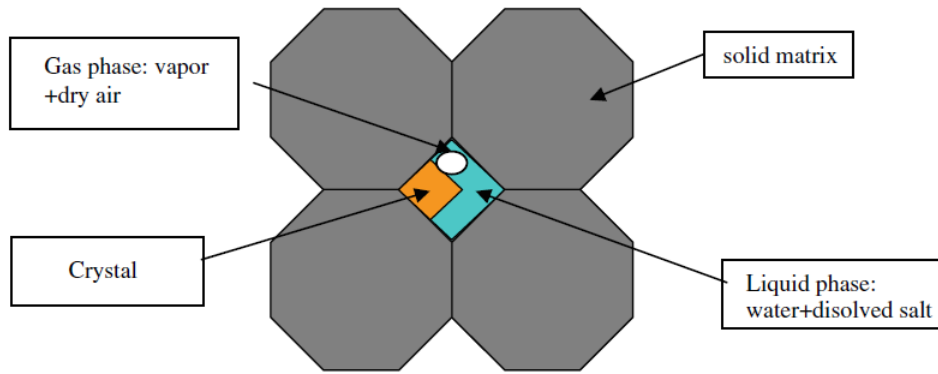


Figure 2.31 - Représentation schématique du milieu (Mokni et al., 2010)

Les hypothèses suivantes sont communes avec le modèle COLONBO :

- Le modèle est homogénéisé à l'échelle macroscopique.
- Un seul sel soluble est considéré, le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ).
- Les sels insolubles, en particulier le sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ), sont considérés inertes, ils sont considérés comme faisant partie intégrante de la matrice solide.

La richesse de ce modèle tient dans la prise en compte de la mécanique et d'un transport plus complet : l'osmose et les flux darciens sont considérés en plus de la diffusion fickienne. De plus, les grandeurs régissant ces mécanismes de transport sont considérées comme des variables dépendant de la porosité du matériau. Pour rappel, la porosité varie au cours de la reprise en eau du fait du gonflement et de la dissolution des cristaux de sel. Les équations constitutives sont basées sur les équations de conservation de la masse de l'eau, du soluté ( $NaNO_3$  en solution) et du sel solide ( $NaNO_3$  à l'état cristallin), ainsi que sur l'équation mécanique d'équilibre local. Pour la partie mécanique, la loi de comportement prend en compte un comportement élastique non-linéaire et tient compte du fluage du bitume.

#### **Application du modèle à une expérience de reprise d'eau à volume constant (monosel nitrate de sodium)**

Le modèle de l'UPC a été recalé et validé à partir des expérimentations menées par le SCK-CEN pour une reprise d'eau à volume constant. Le protocole ainsi qu'une partie des résultats ont été présentés en section 2.3.2. La géométrie simulée est présentée Figure 2.32. La dimension de l'échantillon simulé est de 1 cm, en correspondance avec la taille réelle des échantillons utilisés expérimentalement. Les cristaux de nitrate de sodium occupent initialement 16 % du volume, ce qui correspond à une fraction massique de 0.28. L'échantillon est initialement saturé par une solution saturée en nitrate de sodium, i.e. avec une fraction massique de nitrate de sodium dissous égale à 0.47. Deux réservoirs correspondants aux filtres sont placés aux extrémités de la zone correspondant à l'enrobé bitumineux. Ils sont saturés par une solution quasiment pure : la fraction massique de nitrate de sodium dissous est prise égale à 0.001.

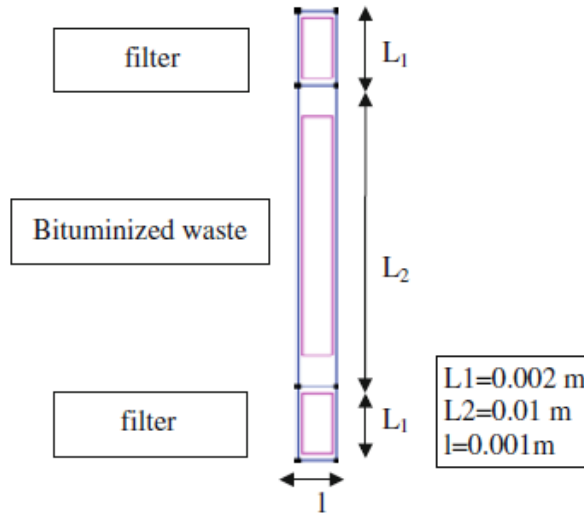


Figure 2.32 - Représentation schématique de l'échantillon simulé numériquement. [10]

Les paramètres matériaux retenus pour reproduire cette expérience sont présentés dans le tableau ci-dessous (Figure 2.33). Ils sont adaptés aux enrobés bitumineux belge (Eurobitum).

Parameters (initial values)	Symbols	Values
Crystal volume fraction	$\phi_{c0}$	0.16
Porosity	$\phi_{f0}$	0.01
Intrinsic permeability	$K_0$ (m <sup>2</sup> )	BW $3 \times 10^{-26}$ Porous stone $10^{-16}$
Efficiency coefficient	$\sigma_0$	BW 0.95
Diffusion coefficient	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$1.6 \times 10^{-16}$
Dissolution rate	$\kappa$	$10^{-5}$
Solute mass fraction	$W$	BW 0.47 Filter 0.001
<i>Mechanical constitutive model</i>		
Elastic model	$\nu$	0.3
	$a_1$	0.007
Creep model	$n$	2.3
	$A$ (s <sup>-1</sup> MPa <sup>-2.3</sup> )	0.00041
Applied vertical stress	$\sigma_v$ (MPa)	2.2

Figure 2.33 - Paramètres matériau, correspondant à un enrobé bitumineux Eurobitum, utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux du SCK-CEN. [10]

Les profils de porosité obtenus sont présentés Figure 2.34. La reprise en eau qui s'effectue par les faces supérieure et inférieure s'accompagne d'une augmentation progressive de la porosité. Pour rappel, l'augmentation de la porosité est due à la dissolution des cristaux de sels et au gonflement dû à la surpression osmotique. Les résultats numériques reproduisent bien le mécanisme d'écrasement de la zone lixiviée aux bords de l'échantillon tel qu'observé expérimentalement. Ce mécanisme est propre à la reprise en eau sous condition contrainte et à volume constant. Le phénomène est particulièrement bien visible sur les résultats numériques obtenus à 1200 jours : la porosité sur le front de lixiviation est de l'ordre de 40 %, et elle décroît pour atteindre environ 1 % sur les bords.

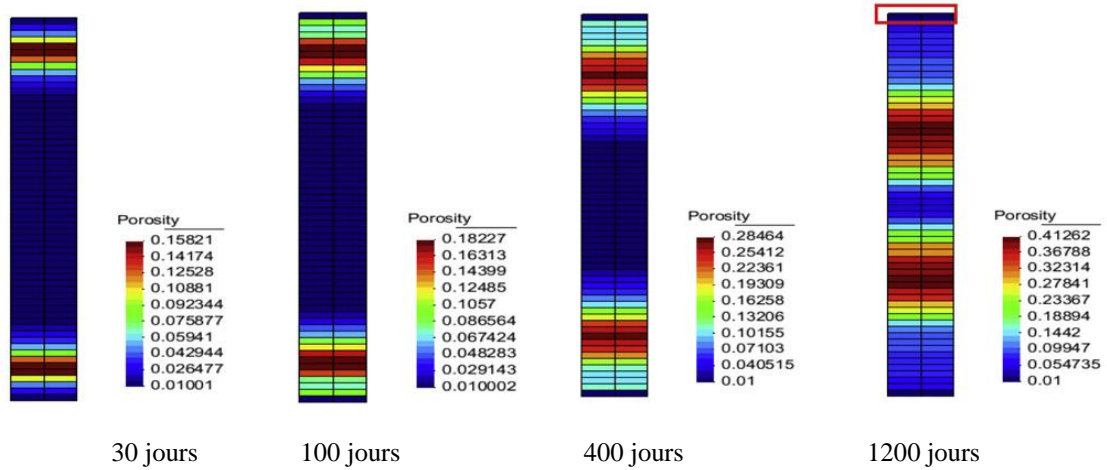


Figure 2.34 – Résultats d'une simulation réalisée avec le modèle CHM : Cartographie de la porosité dans un échantillon d'Eurobitum après 30, 100, 400 et 1200 jours de lixiviation en milieu confiné à volume constant. [7]

Les figures ci-dessous permettent de mettre en relation la porosité avec les trois paramètres qui pilotent les mécanismes de la reprise en eau : la perméabilité, l'efficacité osmotique et le coefficient de diffusion. Le modèle numérique intègre des lois d'évolution pour ces paramètres. Elles permettent de prendre en compte l'augmentation de la cinétique des mécanismes de transport et la diminution du pouvoir semi-perméable de la matrice bitumineuse lorsque la porosité augmente. Cette prise en compte de l'évolution des paramètres au cours de la reprise en eau est indispensable compte tenu de l'intervalle dans lequel évolue la porosité. Dans le cas présenté ci-dessous, la porosité varie entre 0 % et environ 40 % (Figure 2.35).

Conformément aux lois d'évolution retenues dans le modèle, la perméabilité varie de  $3.10^{-26} m^2$  à environ  $7.10^{-21} m^2$  (Figure 2.36). Pour le coefficient d'efficacité osmotique, la plage de variation s'étend de 0.95 à environ 0.02 (Figure 2.37). Pour le coefficient de diffusion, la valeur initiale, qui correspond à une porosité de 1 % est de  $1.10^{-16} m^2.s^{-1}$ , et pour une porosité de 40 % le coefficient de diffusion est supérieur à  $1.10^{-13} m^2.s^{-1}$  (Figure 2.38). L'importance des variations de la porosité et des paramètres qui lui sont liés, rendent le rôle de ces lois d'évolution centrales dans la définition et le recalage du modèle numérique.

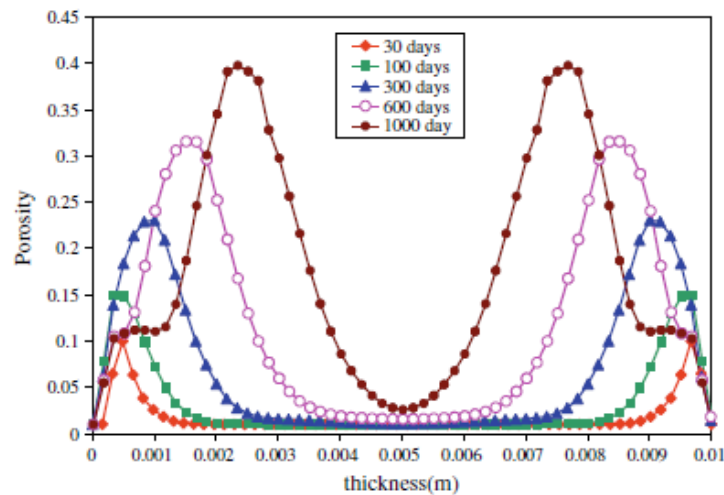


Figure 2.35 - Profils de porosité à 30, 100, 300, 600 et 1000 jours pour la simulation d'une lixiviation en milieu confiné à volume constant. [10]

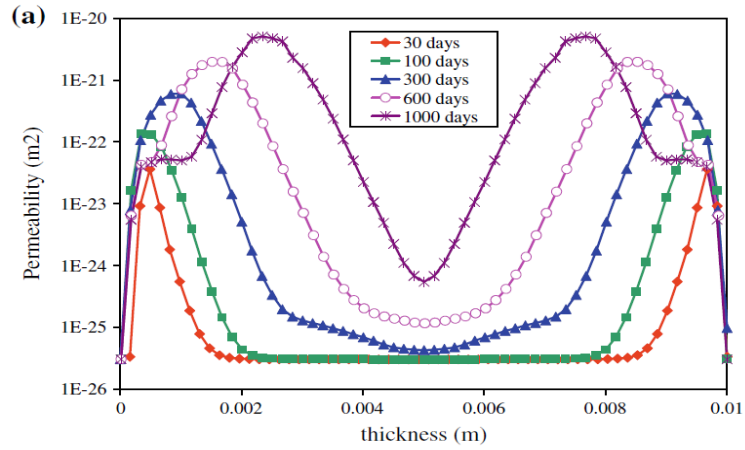


Figure 2.36- Profils de la perméabilité à 30, 100, 300, 600 et 1000 jours pour la simulation d'une lixiviation en milieu confiné à volume constant. [10]

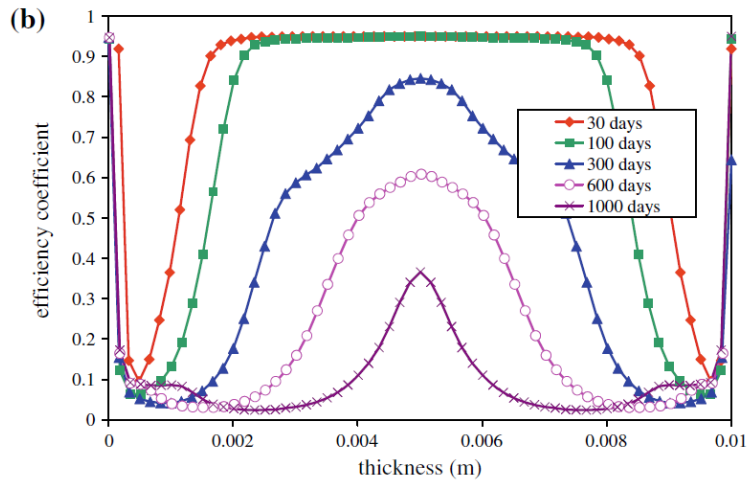


Figure 2.37 - Profils de l'efficacité osmotique à 30, 100, 300, 600 et 1000 jours pour la simulation d'une lixiviation en milieu confiné à volume constant. [10]

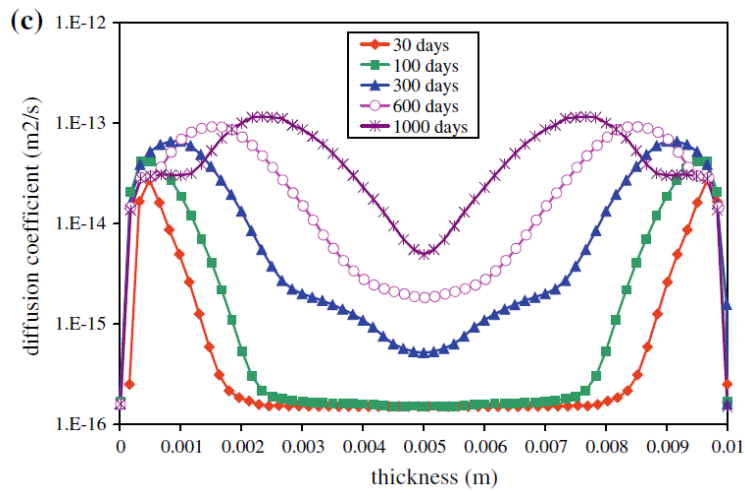


Figure 2.38 - Profils du coefficient de diffusion à 30, 100, 300, 600 et 1000 jours pour la simulation d'une lixiviation en milieu confiné à volume constant. [10]

### 2.4.3 Conclusion

Deux modèles numériques sont aujourd'hui disponibles pour modéliser le comportement à la lixiviation d'enrobés bitumineux constitués de bitume et de sels. Le modèle COLONBO a été développé par le CEA parallèlement à des études expérimentales à volume libre sur les enrobés bitumineux français réalisées par le CEA. Seule la diffusion est prise en compte par le modèle, et ce dernier étant développé pour reproduire des essais à gonflement libre, le couplage avec la mécanique est absent. Ce modèle ne peut donc pas être utilisé pour simuler une lixiviation en milieu confiné, ni le gonflement pour des essais en milieu non confiné. *A fortiori*, ce modèle ne permet donc pas de répondre aux problématiques industrielles liées au gonflement des bitumes en conditions de stockage, évoquées dans l'introduction.

Le modèle de l'UPC traite lui du couplage entre les différents phénomènes de la lixiviation et le comportement mécanique du matériau. Ce modèle a été initialement développé pour les enrobés bitumineux belges (Eurobitume), qui diffèrent des enrobés bitumineux français de par leur composition en sels et la nature de leur bitume. Si ce type de modèle couplé paraît adapté à notre problématique, les forts enjeux industriels rendent nécessaires le développement d'un nouveau modèle encore enrichi, et qui permettra de décrire le comportement des bitumes français après des recalages réalisés sur la base d'essais aussi représentatifs que possible des spécificités des déchets français et de leur composition.

Le modèle qui a été développé au cours de cette thèse est basé sur un formalisme poromécanique [38], [39], [28] et est donc proche de celui du modèle de l'UPC. Il intègre des spécificités propres à la description des bitumes français et qui concernent notamment les termes de transport et le comportement mécanique. Ce modèle est décrit en détails dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 3

### LE MODELE DE COMPORTEMENT

Le modèle théorique du comportement sous eau des enrobés bitumineux développé dans cette thèse est présenté en détail dans ce chapitre. Il s'agit d'un modèle traitant des couplages hydromécaniques et prenant en compte les aspects de dissolution/précipitation des sels enrobés dans la matrice bitumineuse. Les mécanismes de transport qui sont pris en compte sont la diffusion, le transport darcéen et l'osmose. Du point de vue mécanique, le modèle fait appel à la loi de comportement visco-élastique de Maxwell. Pour prendre en compte l'impact de l'évolution de la porosité sur le comportement mécanique, des méthodes d'homogénéisation de type Mori-Tanaka ont été intégrées au modèle [28]. L'évolution de la porosité impacte également les flux d'eau et de sels dissous dans le matériau. Les lois d'évolution correspondant aux paramètres matériau régissant ces flux – le coefficient de diffusion, la perméabilité et le coefficient d'efficacité osmotique - sont présentées dans ce chapitre.



## 3.1 LES CONSTITUANTS : HYPOTHESES ET NOTATIONS

### 3.1.1 Hypothèses

La complexité du système réels et le nombre des phénomènes mis en jeux dans la lixiviation, la reprise en eau et le gonflement des enrobés nécessitent la définition préalable d'hypothèses simplificatrices pour en permettre la modélisation.

Les hypothèses suivantes ont été faites :

- Les sels dits insolubles sont négligés. Ces sels ne peuvent se dissoudre de manière significative dans l'eau. Ils sont assimilés à la matrice bitumineuse.
- Un seul sel soluble est considéré.
- Le milieu est supposé saturé.
- Le poids propre des constituants est négligé.

Les raisons qui ont conduit à ces hypothèses simplificatrices sont détaillées ci-dessous :

#### **Hypothèse n°1 : Les sels dits « insolubles » sont négligés**

Les sels dits « insolubles » ont une solubilité très faible par rapport aux sels dits solubles (par exemple le sulfate de baryum est 400 000 fois moins soluble dans l'eau que le nitrate de sodium,  $2,3.10^{-3} g.kg^{-1}$  contre  $876 g.kg^{-1}$  à 20°C). Pour des mécanismes tels que la diffusion et l'osmose, la solubilité par l'intermédiaire des gradients de concentration joue un rôle prépondérant (cf. CHAPITRE 2). Les flux diffusifs et les pressions osmotiques dus à ces sels « insolubles » (très faiblement solubles) seront donc largement négligeables. En revanche, ils font partis de la matrice bitumineuse homogénéisée, ils impactent ses paramètres mécaniques et sa microstructure. Cet aspect-là est détaillé dans la suite de ce travail.

#### **Hypothèse n°2 : Un seul sel est considéré**

Outre les sels insolubles, les enrobés industriels français, produits à Marcoule et à La Hague contiennent majoritairement deux sels dits « solubles » : le nitrate de sodium et le sulfate de sodium. Ces deux sels ont des solubilités dans l'eau respectivement de  $876 g.kg^{-1}$  et de  $195 g.kg^{-1}$  à 20°C, ce qui correspond à une fraction massique de sel dissous dans une solution aqueuse saturée de 0.47 et 0.17. De plus, si on s'intéresse à la contribution théorique respective de ces deux sels à la pression osmotique on trouve environ 5 MPa pour le  $Na_2SO_4$  et 42 MPa pour le  $NaNO_3$  (à 20°C). Assimiler le sulfate de sodium à du nitrate de sodium est donc, *a priori*, conservatif du point de vue de la reprise en eau, du relargage de sel et du gonflement. Pour la suite de ce travail, et dans un souci de simplification du modèle, on s'intéresse prioritairement à un enrobé bitumineux monosel contenant du nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ). L'utilisation de résultats expérimentaux obtenus avec de tels enrobés bitumineux simplifiés ne permettra de recalculer et valider le modèle de manière précise.

#### **Hypothèse n°3 : Faible porosité initiale et milieu est supposé saturé en eau**

Le comportement mécanique, proche de celui d'un fluide, des enrobés bitumineux rend les mesures de porosité difficile à réaliser. Des mesures au MEBE ont été réalisées dans les travaux de B. Gwinner sur les enrobés français de La Hague (STE3) [2], [4], [16]. Une partie de ces mesures sont présentées dans le CHAPITRE 2, notamment les profils de porosité correspondants aux échantillons STE3 0.5N sous eau pure après 2, 6, 12, 25 et 37 mois (cf. figure 1.12). Ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence une porosité significative pour la zone non lixiviée. On formule l'hypothèse suivante : la porosité initiale du matériau est inférieure ou égale à 1%.

Il reste *a priori* des traces d'eau dans les enrobés bitumineux à la fin du processus de fabrication. Cette quantité d'eau est présente dans la faible porosité initiale. La quantité d'eau de resaturation d'un tel niveau de porosité est négligeable devant les quantités d'eau absorbée par les échantillons d'enrobés bitumineux lors des différents essais de lixiviation en milieu non confiné (cf. section 4.2). Dans un souci de simplification, et compte tenu de ces observations, il est choisi de négliger la phase de resaturation (ou hydratation du matériau). Cela conduit donc à supposer que le milieu est saturé en eau initialement et au tout a long des essais.

**Hypothèse n°4 : Le poids propre des constituants est négligé**

Les matériaux considérés dans la problématique du stockage des déchets bitumineux sont de tailles relativement faibles. Le volume des fûts dans lesquels ont été coulés les enrobés se situe autour de 200 – 220 L. Le poids propre des constituants est *a priori* négligeable comparé aux grandeurs liées aux mécanismes mis en jeu lors de la reprise en eau.

**Composition du matériau modélisé :**

Dans le modèle qui suit, quatre constituants sont considérés (cf. Figure 3.1) :

- Le bitume (noté par l'indice b)
- Un sel sous forme de cristal (noté par l'indice c)
- Un sel dissous (noté par l'indice s)
- L'eau (noté par l'indice e)

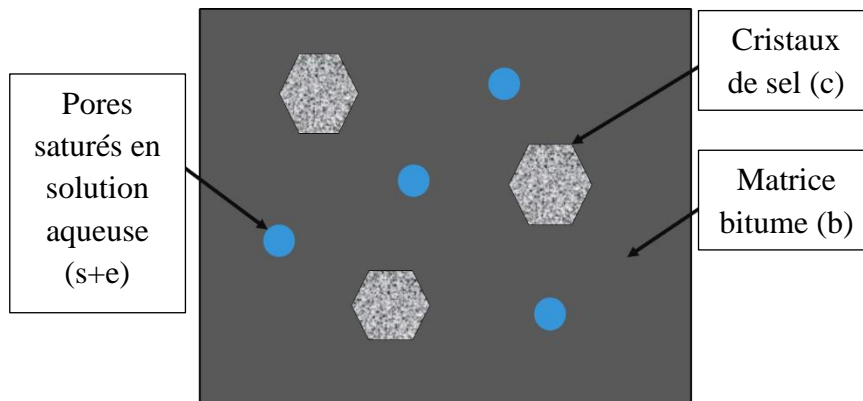


Figure 3.1 - Schéma représentatif de la composition de l'enrobé bitumineux.

**3.1.2 Notions de porosités Eulérienne et Lagrangienne**

Les déchets bitumineux sont composés de bitume (de volume  $V_b$ ), de cristaux de sel (de volume  $V_c$ ) et de pores accessibles au fluide (volume des vides :  $V_v$ ). On notera alors le volume total initial  $V_0$  tel que :

$$V_0 = V_b + V_v + V_c \tag{3.1}$$

Cette égalité peut être réécrite en rapportant les grandeurs au volume total, on obtient alors la somme des fractions volumiques des constituants :

$$\phi_b + \phi_l + \phi_c = 1 \tag{3.2}$$

Avec  $\phi_b$ ,  $\phi_c$  et  $\phi_l$  respectivement la fraction volumique de bitume ( $\phi_b = \frac{V_b}{V_0}$ ), la fraction volumique de cristaux de sel ( $\phi_c = \frac{V_c}{V_0}$ ) et la fraction volumique accessible au fluide ( $\phi_l = \frac{V_v}{V_0}$ ).

La fraction volumique accessible au fluide renvoie également à la définition usuelle de la porosité : ensemble des vides d'un matériau solide, vides remplis par des fluides. Pour la suite, et pour lever toute ambiguïté on pourra préciser « porosité accessible au fluide ».

Au fil de la reprise en eau, deux mécanismes vont conduire à l'augmentation de cette porosité accessible au fluide :

- La dissolution des cristaux de sels dans l'eau : le volume de cristaux de sel diminue en créant des vides accessibles au fluide.
- La surpression interstitielle - due à l'osmose et à la dissolution des cristaux de sel – conduit au gonflement du matériau : le volume total augmente. Le bitume et les cristaux de sels étant considérés incompressibles, l'intégralité de l'augmentation de volume due au gonflement se traduit par une augmentation de la porosité.

Dans le cadre de la reprise d'eau par les enrobés bitumineux, le gonflement du matériau dépasse le cadre des petites déformations : les observations expérimentales font état de déformations de l'ordre de la dizaine de pourcents. Il convient dans ce contexte de distinguer les notions de porosité Eulérienne et Lagrangienne et d'en rappeler la définition classique en poromécanique [38].

On considère une quantité de matière qui occupe un volume de référence noté  $V_0$ , appelé aussi volume initial. Après déformation, le volume occupé par cette quantité de matière évolue, il est noté  $V_t$  à l'instant  $t$  (cf. Figure 3.2).

La porosité eulérienne, notée  $n_l$ , est définie telle que le volume occupé par les fluides à l'instant  $t$  s'écrit  $n_l V_t$  avec  $V_t$  le volume à l'instant  $t$ . La porosité eulérienne ne quantifie pas de manière exacte le changement de volume des pores par rapport au volume initial  $V_0$ . Pour cela, il faut faire appel à la définition lagrangienne de la porosité : notée  $\phi_l$ , elle est définie telle que le volume occupé par les fluides à l'instant  $t$  s'écrit  $\phi_l V_0$  avec  $V_0$  le volume initiale de référence.

Ainsi on peut écrire :

$$n_l = \frac{V_v}{V_t}; \quad \phi_l = \frac{V_v}{V_0}; \quad \phi_l V_0 = n_l V_t; \quad \phi_l = J n_l \quad (3.3)$$

Avec  $V_v$  le volume des pores, des vides, et  $J = \det F$  le Jacobien de la déformation entre l'état actuel et l'état initial.

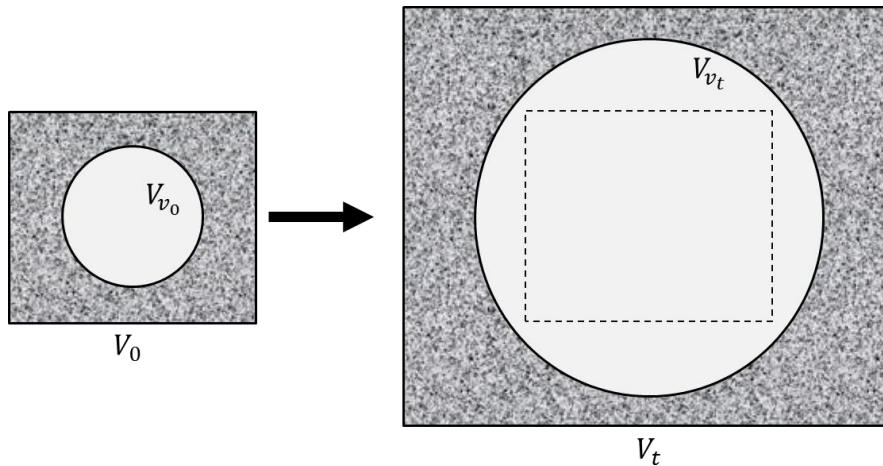


Figure 3.2 - Illustration représentant schématiquement un état initial (indice 0) et un état fortement déformé (indice t). [40]

L'exemple illustré Figure 3.2, permet de mettre en évidence qu'en cas de gonflement conséquent conduisant à une augmentation forte de la porosité, le volume de pores peut être supérieur au volume total initial. Plus généralement lorsque le gonflement est important, il est important de distinguer les définitions Eulérienne et Lagrangienne de la porosité. En d'autres termes, tant que les déformations sont suffisamment faibles l'écart entre les deux écritures de la porosité est négligeable. La différenciation devient nécessaire en grandes déformations.

Lorsque la grandeur d'intérêt est l'apport de masse ou de volume, il convient d'utiliser la porosité lagrangienne notée  $\phi_l$ , notamment pour l'écriture des équations de conservation de la masse où la quantité réelle de matière est requise. Dans ce cas, cette grandeur peut dépasser 1. En revanche, lorsque la grandeur souhaitée est un ratio à l'instant t entre le volume des vides et le volume total effectif du matériau, il convient d'utiliser la définition eulérienne de la porosité, notée  $n_t$ , principalement dans les lois d'évolution des paramètres de transport (perméabilité, etc.).

## 3.2 LES MECANISMES DE TRANSPORT

Cette section recense les principaux mécanismes de transport mis en jeu dans le modèle ainsi que les flux qui leur sont associés.

### 3.2.1 Le transport darcéen

Le transport darcéen correspond au flux de la phase liquide (et par advection au transport du sel dissous) sous le gradient de pression du liquide. Le flux darcéen est classiquement défini de la façon suivante :

$$w_{Darcy} = -\frac{k}{\mu} \nabla p \quad (3.4)$$

Avec  $w_{Darcy}$  le flux darcéen volumique par unité de surface,  $k$  la perméabilité,  $\mu$  la viscosité dynamique de l'eau et  $p$  la pression interstitielle.

La perméabilité est étroitement liée à la porosité connectée du matériau et évolue donc au cours de la reprise en eau. La prise en compte de cette évolution de la perméabilité est détaillée dans la partie 3.4.4.2.

### 3.2.2 L'osmose

Ce mécanisme a été décrit dans la section 2.2.3. On rappelle brièvement que la matrice bitumineuse joue le rôle de membrane semi-perméable. La porosité est telle qu'elle laisse passer plus facilement les molécules du solvant – ici de l'eau – plus petite que les molécules de soluté, ici des sels dissous. Cependant, la matrice bitumineuse n'est pas une matrice semi-perméable parfaite : les ions issus de la dissolution des sels dans l'eau finissent par traverser la matrice bitumineuse. Pour quantifier l'efficacité de la membrane semi-perméable un coefficient d'efficacité osmotique est utilisé. Il est défini par le rapport entre la pression osmotique observable ( $\Delta P$ ) et la pression osmotique théorique ( $\Delta \pi$ ) [41] :

$$\tau = \left( \frac{\Delta P}{\Delta \pi} \right)_{W=0} \quad (3.5)$$

Avec  $W$  le flux de solution au travers de la membrane.

Le coefficient d'efficacité osmotique, noté  $\tau$ , décrit donc le caractère non-idéal de la membrane. Il est compris entre 1 – pour une membrane semi-perméable parfaite – et 0 – pour un matériau ne présentant pas de pouvoir semi-perméable. Ce paramètre a été utilisé et caractérisé pour les matériaux argileux dans de nombreux travaux : [42], [43], [44], [45], [46], [47]. Il a également été caractérisé pour les enrobés bitumineux belges « Eurobitume » [8], [17], [7].

Dans leurs travaux, [48], [49] et [50] présentent un modèle qui traite du couplage des flux hydraulique et chimique avec la prise en compte du rôle de l'efficacité osmotique de la membrane appliqué aux sols argileux. Il s'agit du modèle utilisé pour les « Eurobitume » belges dans le modèle CHM de l'UPC [17]. Les principes de ce modèle sont repris ci-dessous avec les étapes de la construction des expressions des flux d'eau et de soluté [50] :

Les flux d'eau et de soluté sont exprimés en fonction des gradients de pression interstitielle  $p$  et de potentiels chimique molaire du soluté  $\mu_s$  :

$$\begin{aligned} w_1 &= L_{11} \nabla(-p) + L_{12} \nabla(-\mu_s) \\ w_1^s &= L_{21} \nabla(-p) + L_{22} \nabla(-\mu_s) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Avec  $w_1$  le flux volumique de solution et  $w_1^s$  le flux molaire de soluté par rapport à la solution. Pour obtenir le flux molaire de soluté  $w_s$  il convient de combiner les deux flux précédents :  $w_s = w_1^s + \frac{\rho_l \omega_s}{M_s} w_1$  avec  $\rho_l$  la masse volumique de la solution,  $\omega_s$  la fraction massique de soluté et  $M_s$  la masse molaire du soluté. On remarque que le terme  $L_{11} \nabla(-p)$  correspond au flux darcéen et que donc  $L_{11} = \frac{k}{\mu}$ .

L'équation (3.6) fait intervenir le potentiel chimique molaire du soluté  $\mu_s$  qu'il est possible d'exprimer en fonction de l'activité du soluté  $a_s$  :

$$\mu_s = \mu_s^0 + \nu RT \ln(a_s) \quad (3.7)$$

Avec  $\mu_s^0$  le potentiel chimique de référence,  $\nu$  le coefficient de dissociation,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température. On s'intéresse au gradient du potentiel chimique :

$$\nabla \mu_s = \nu RT \nabla(\ln(a_s)) \quad (3.8)$$

En remarquant que  $\nabla(\ln(x)) = \frac{1}{x}\nabla(x)$  et en écrivant que  $a_s = \omega_s \frac{M_l}{M_s}$ , avec  $M_l$  la masse volumique de la solution,  $\omega_s = \frac{\rho_s}{\rho_l}$  la fraction massique du soluté et  $\rho_s$  étant la masse volumique du soluté, l'expression ci-dessus devient :

$$\nabla\mu_s = \nu RT \frac{1}{a_s} \nabla a_s = \nu RT \frac{\rho_l}{\rho_s} \nabla\omega_s \quad (3.9)$$

On peut exprimer le gradient de pression osmotique  $\nabla\pi = c_s \nabla\mu_s$  avec  $c_s = \frac{\rho_l \omega_s}{M_s}$  la concentration en soluté. En reprenant l'équation (3.5), il est alors possible d'exprimer le coefficient d'efficacité osmotique en fonction des grandeurs  $L_{11}$  et  $L_{12}$  :

$$\tau = \left( \frac{\nabla p}{\nabla\pi} \right)_{w=0} = \left( \frac{\nabla p}{c_s \nabla\mu_s} \right)_{w=0} = - \frac{L_{12}}{c_s L_{11}} \quad (3.10)$$

La grandeur  $L_{11}$  régit le flux de la solution lié au gradient de pression hydraulique. On rappelle que  $L_{11} = \frac{k}{\mu}$ . En reprenant l'équation (3.10) on obtient donc l'expression de la grandeur  $L_{12}$  en fonction des paramètres physiques :  $L_{12} = -\tau c_s L_{11} = -\tau c_s \frac{k}{\mu}$ . Cela permet d'exprimer le second terme de l'équation du flux de la phase liquide (3.6) en fonction des grandeurs physiques et en utilisant également l'expression du gradient de potentiel chimique (3.9). In fine, on obtient :

$$w_l^{osmotique} = L_{12} \nabla(-\mu_s) = \tau c_s \frac{k}{\mu} \nu RT \frac{\rho_l}{\rho_s} \nabla\omega_s \quad (3.11)$$

Dans leurs travaux, [50] écrivent les équations de conservation de la masse d'eau et de soluté en intégrant deux hypothèses supplémentaires : l'absence d'échange de masse entre la phase liquide et le matériau poreux, et l'absence de réaction chimique. Cela conduit à l'expression suivante pour le flux volumique osmotique :

$$w_{osmotique} = \frac{k}{\mu} \frac{R.T.\rho_l}{M_s} \tau \nabla\omega_s \quad (3.12)$$

Cette expression est celle utilisée dans le modèle CHM de l'UPC décrit dans la section 2.4.2 pour les enrobés bitumineux belges « Eurobitume » [17].

Au cours de la reprise en eau, la porosité de la matrice bitumineuse va évoluer, du fait de la dissolution des cristaux de sel et du gonflement de l'enrobé bitumineux. Cette évolution va avoir a priori un impact sur la capacité de la matrice poreuse à jouer un rôle de membrane semi-perméable. Le coefficient d'efficacité osmotique va donc potentiellement évoluer avec la porosité (cf. 3.4.4.3).

### 3.2.3 La diffusion fickienne

La relation entre le flux diffusif et le coefficient de diffusion est donné par la seconde loi de Fick (cf. équation (2.1)).

$$W_{Fick} = -D_{eff} \rho_l \nabla\omega_s \quad (3.13)$$

Avec  $W_{Fick}$  le flux Fickien massique par unité de surface,  $D_{eff}$  le coefficient de diffusion effectif du soluté dans l'enrobé bitumineux,  $\rho_l$  la masse volumique de la phase liquide et  $\omega_s$  la fraction massique de sel dissous en solution.

L'enrobé bitumineux est un matériau semi-perméable. Le coefficient de diffusion effectif d'une espèce dépend de l'efficacité de la membrane semi-perméable. L'expression du coefficient de diffusion effectif d'une espèce ionique dans un enrobé bitumineux est postulée  $D_{eff} = D \cdot f(\tau)$  avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans le matériau,  $f$  une fonction à déterminer et  $\tau$  le coefficient d'efficacité osmotique. Une telle loi est utilisée dans la littérature [17] avec une fonction  $f(\tau) = 1 - \tau$ . Elle sera retenue en première approximation. Le flux diffusif s'écrit alors sous la forme suivante :

$$W_{Fick} = -D(1 - \tau)\rho_l \nabla \omega_s \quad (3.14)$$

Le coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans l'enrobé bitumineux,  $D$  va notamment dépendre de la porosité. Ce point est développé de manière détaillée dans la partie 3.4.4.1.

### 3.2.4 Les flux de la phase liquide et de sel dissous

Le flux massique de la phase liquide (noté  $W_l$ ) est donné par l'addition du flux darcéen et du flux osmotique. Il convient de multiplier par la masse volumique de la phase liquide pour passer d'un flux volumique à un flux massique. Le flux massique de la phase liquide s'écrit de la façon suivante :

$$W_l = \rho_l (w_{Darcy} + w_{osmotique}) \quad (3.15)$$

Le flux massique de sel dissous (noté  $W_s$ ) est l'addition de deux mécanismes :

- Le flux diffusif Fickien de sel.
- Le transport advectif. L'advection est le transport d'un élément donné, ici le sel dissous, par le mouvement du milieu environnant, ici la phase liquide. Seule la masse de sel dissous advectée est à prendre en compte ici, il convient de multiplier le flux massique de la phase liquide par la fraction massique de sel dissous  $\omega_s$ . Le bitume est une membrane semi perméable, il tend à bloquer le transport du soluté, d'où le facteur  $(1 - \tau)$ .

Le flux massique de sel dissous peut s'écrire de la façon suivante :

$$W_s = W_{Fick} + (1 - \tau)\omega_s W_l \quad (3.16)$$

## 3.3 LES EQUATIONS DE CONSERVATION

Le modèle est basé sur les équations de conservation de la masse d'eau et de la masse de sel. Pour rappel, on suppose que la porosité est saturée par une solution liquide. L'eau est présente uniquement dans cette solution interstitielle et l'expression de la masse d'eau dépend de la fraction massique de sel qui y est dissous. La masse de sel est quant à elle composée en partie du sel dissous dans la solution interstitielle et en partie des cristaux de sel enrobés dans la matrice bitumineuse. Les équations de conservation de ces deux espèces peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \omega_s) \rho_l \phi_l) + \nabla W_e = 0 \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_s \rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) + \nabla W_s = 0 \quad (3.18)$$

Avec  $\omega_s$  la fraction massique de sel dissous,  $\rho_l$  la masse volumique de la phase liquide,  $\phi_l$  la porosité accessible au fluide,  $W_e$  le flux massique d'eau par unité de surface,  $\rho_c$  la masse volumique du cristal de sel,  $\phi_c$  la fraction volumique de cristal et  $W_s$  le flux massique de sel par unité de surface.

Pour simplifier les équations, le choix a été fait de remplacer l'équation de conservation de la masse d'eau (3.17) par la somme des équations de conservation de la masse d'eau et de la masse de sel ((3.17) et (3.18)). Cela permet de notamment de s'affranchir de l'expression du flux d'eau – pour rappel le flux de liquide est égale au flux d'eau plus le flux de sel  $W_l = W_e + W_s$ . L'équation de conservation ainsi obtenue s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) + \nabla W_l = 0 \quad (3.19)$$

Avec  $W_l$  le flux massique de la phase liquide par unité de surface.

Le système à résoudre sera donc composé des équations (3.18) et (3.20). A cela s'ajoute l'équilibre mécanique qui sera défini en 3.5.

## 3.4 LES LOIS COMPLEMENTAIRES

### 3.4.1 La dissolution/précipitation des sels

Le mécanisme de dissolution/précipitation des cristaux de sel a été présenté dans le chapitre 1 (cf. 2.2.4). On rappelle la loi dissolution retenue dans le modèle :

$$\frac{d\phi_c}{dt} \rho_c = \frac{dm}{dt} = \phi_c \sigma_c \beta \left[ \frac{\omega_s}{(\omega_s)_{sat}} - 1 \right] \quad (3.21)$$

### 3.4.2 L'évolution de la porosité

L'enrobé bitumineux est un matériau poreux. Avant le début de la lixiviation, une porosité initiale faible existe dans le matériau :  $\phi_{l_i}$ . Pendant la lixiviation deux mécanismes vont conduire à la variation de la porosité. Le premier est la dissolution des cristaux de sel qui sont enrobés dans la matrice bitumineuse. La contribution à la porosité de ce mécanisme se traduit par la variation de la fraction volumique de cristal de sel :  $d\phi_c$ . Le second mécanisme qui conduit à une augmentation de la porosité est le gonflement du matériau sous l'effet de la déformation volumique [38]. L'addition de ces deux mécanismes conduit à l'expression suivante :

$$d\phi_l = b. d\varepsilon_v - d\phi_c \quad (3.22)$$

Avec  $b$  le coefficient de Biot de la partie solide de l'enrobé bitumineux [38]. Ce coefficient de Biot va traduire la compressibilité de la partie « solide », soit la matrice bitumineuse et les cristaux de sels. Dans le cas d'une matrice et de cristaux incompressibles le coefficient de Biot sera pris égal à 1. Cela implique que l'ensemble des déformations volumiques de l'enrobé bitumineux se traduit par une variation du volume de la porosité.



### 3.4.3 Loi d'évolution de la masse volumique de la phase liquide

Du fait de la compressibilité de l'eau, les variations de pression induisent des variations de densité de la phase aqueuse qui doivent être prises en compte. Les lois de la thermodynamique conduisent à l'expression suivante pour le volume massique d'une solution aqueuse compressible soumis à une pression  $p$  et contenant une fraction massique de sel dissous égale à  $\omega_s$ .

$$dv = -v \cdot C_e \cdot dp + v^r \cdot d\omega_s \quad (3.23)$$

Avec  $v$  le volume massique de la phase aqueuse,  $C_e$  la compressibilité de l'eau liquide et avec  $v^r = v_e - v_s \left( = \frac{V_e}{M_e} - \frac{V_s}{M_s} \right)$  où  $v_e$  et  $v_s$ ,  $V_e$  et  $V_s$  et  $M_e$  et  $M_s$  sont respectivement les volumes massiques, les volumes molaires et les masses molaires de l'eau et du sel dissous. Il est possible de réécrire l'équation précédente en exprimant la masse volumique de la phase liquide  $\rho_l$  en lieu et place du volume massique :  $\rho_l = \frac{1}{v}$ . L'équation (3.19) s'écrit alors de la manière suivante :

$$\frac{d\rho_l}{\rho_l} = C_e \cdot dp - \rho_l \cdot v^r \cdot d\omega_s \quad (3.24)$$

Remarque : Au cours de la reprise en eau, la pression interstitielle varie fortement. La surpression osmotique théorique maximale est de 42,8 MPa (cf. 2.2.3) tandis que la pression interstitielle initiale est égale à la pression atmosphérique. Une autre caractéristique de la solution varie fortement au cours de la reprise en eau, il s'agit de la concentration en espèce ioniques. La solution de lixiviation est initialement peu chargée en espèces ioniques puis ayant pénétrée l'enrobé bitumineux, la solution interstitielle se sature en espèces ioniques issues de la dissolution des sels. Compte tenu des propriétés physiques des sels solubles présents dans les enrobés bitumineux français, notamment celles du nitrate sodium, la densité de la solution interstitielle varie de 1 à 1.36 [23], respectivement pour une solution d'eau pure et une solution saturée en nitrate de sodium.

### 3.4.4 Les lois d'évolution des paramètres de transport

Les mécanismes de transport sont dépendants de la microstructure du matériau. Les flux d'eau et de sel dissous sont différents en fonction des médias dans lesquels ils circulent. Ils sont relativement importants dans la porosité et très faible dans la matrice bitumineuse. Par conséquent, les variations de porosité ont un impact majeur sur les flux. Or au cours de la lixiviation, la porosité va varier du fait de la dissolution progressive des cristaux de sel et du fait du gonflement du matériau.

Des lois d'évolution du coefficient de diffusion, de la perméabilité et du coefficient d'efficacité osmotique doivent être intégrées au modèle. Elles sont décrites dans cette partie.

#### 3.4.4.1 La diffusion fickienne

On s'intéresse au cas du coefficient de diffusion. Le sujet est traité dans la littérature [2], [16]. L'enrobé bitumineux est considéré comme un matériau présentant une certaine proportion de pores non connectés. La présence de ces pores remplis de solution aqueuse va simplifier la diffusion des espèces dans le matériau. Cela est dû au fait que la diffusion dans une solution aqueuse est plus rapide que dans la matrice bitumineuse (cf. Tableau 2.5).

La loi d'homogénéisation (3.25) dite de Maxwell [51] et [39] est proposée pour fournir un coefficient de diffusion homogénéisé. Cette loi s'applique pour un milieu continu dans lequel on trouve une « faible quantité » de pores sphériques non connectés et suffisamment loin les uns des autres. Lorsqu'elle est appliquée au cas de la lixiviation des enrobés bitumineux, elle permet d'exprimer le coefficient de diffusion effectif dans l'enrobé bitumineux lixivié – noté  $D$  – en fonction : de la porosité, du coefficient de diffusion dans les pores et du coefficient de diffusion dans l'enrobé non poreux. Pour la porosité, la grandeur souhaitée ici est le ratio du volume des pores sur le volume total à un instant donné et donc la porosité eulérienne, notée  $n_l$  (cf. 3.1.2).

$$\frac{D}{D_{non\ porous}} = 1 + 3n_l \left( \frac{\frac{D_{pores}}{D_{non\ porous}} + 2}{\frac{D_{pores}}{D_{non\ porous}} - 1} - n_l \right)^{-1} \quad (3.25)$$

Avec  $D_{BW}$  le coefficient de diffusion effectif dans l'enrobé bitumineux lixivié,  $D_{non\ porous\ BW}$  le coefficient de diffusion dans l'enrobé bitumineux non poreux,  $D_{pores}$  le coefficient de diffusion dans les pores, i.e. dans la solution aqueuse qui occupe les pores.

Le rapport  $\frac{D_{pores}}{D_{non\ porous\ BW}}$  étant supérieur à  $10^6$  (cf. Tableau 2.5), l'équation précédente se simplifie.

$$\frac{D}{D_{non\ porous}} = 1 + \frac{3n_l}{1 - n_l} \quad (3.26)$$

Pour la suite on assimilera le coefficient de diffusion dans l'enrobé bitumineux non poreux au coefficient de diffusion dans l'enrobé bitumineux non lixivié, i.e. le coefficient de diffusion effectif initial, noté  $D_i$ . Suite à ces simplifications, la loi d'homogénéisation dite de Maxwell fournit l'expression suivante pour le coefficient de diffusion dans l'enrobé bitumineux lixivié :

$$D = D_i \left( 1 + \frac{3n_l}{1 - n_l} \right) \quad (3.27)$$

Dans le cas d'un matériau très fortement lixivié, la prise en compte de la porosité connectée pourrait être nécessaire. Dans ses travaux, B. Gwinner avance un seuil se situant autour de 55-60 % de porosité au-delà duquel il existe une porosité connectée dans le matériau [16]. Dans ce cas-là, il convient d'utiliser une autre loi d'homogénéisation. Une expression standard du coefficient de diffusion d'une espèce quelconque dans un milieu poreux avec une porosité connectée est donnée ci-dessous [26]. Le coefficient de diffusion dans l'enrobé bitumineux lixivié est lié au coefficient de diffusion en solution aqueuse.

$$D = D_{pores} \frac{n_l}{2\tau_{pores}} \quad (3.28)$$

Avec  $\tau_{pores}$  la tortuosité des pores.

Le seuil particulièrement élevé à partir duquel une porosité connectée se crée (55-60%), permet de se limiter à la première expression (3.25) en première approximation.

Le choix du modèle d'homogénéisation s'appuie sur des mesures expérimentales. En effet, sur la Figure 3.3, l'application de la loi d'homogénéisation de Maxwell à l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau tritiée est comparée aux mesures expérimentales ainsi qu'à d'autres lois candidates [2]. Les quatre points expérimentaux correspondent à des mesures de porosité et de coefficient de diffusion effectif réalisées sur des échantillons totalement lixiviés par des solutions d'activités différentes (0.74, 0.89, 0.96 et 1). Ces différentes activités chimiques des solutions de lixiviation conduisent à quatre états finaux différents. Les essais sont réalisés sur des enrobés bitumineux, non radioactifs, spécialement produits en laboratoires en suivant les processus industriels des bitumes produits à La Hague (STE2 et STE3). Pour la porosité, les

mesures sont basées sur des analyses par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental (MEBE, ou « ESEM » pour « Environmental Scanning Electron Microscopy »). Les coefficients de diffusion effectifs sont disponibles pour l'eau et d'autres éléments (des sels). Les mesures sont effectuées à 25°C en utilisant des traceurs radioactifs. Ces résultats expérimentaux sont décrits en détails dans la section 4.4.1. La Figure 3.3 permet de valider le choix de la loi d'homogénéisation de Maxwell pour l'évolution du coefficient de diffusion effectif dans l'enrobé au cours de la lixiviation, même si il y a une sous-estimation importante du coefficient de diffusion effectif lorsque la porosité est supérieure à 50 %.

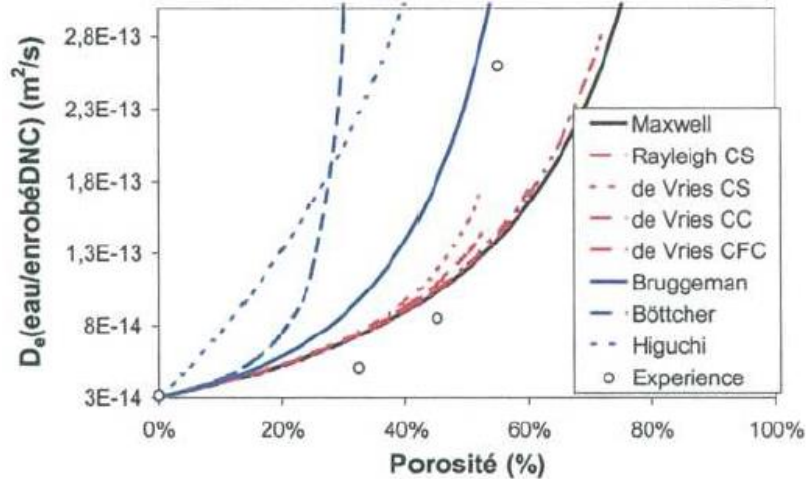


Figure 3.3 - Illustration des différents modèles de diffusion dans les milieux hétérogènes contenant des porosités sphériques et adaptés au cas des enrobés bitumés [2].

En conclusion, la loi d'homogénéisation de Maxwell (3.27) est retenue pour exprimer le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée (HTO) dans un enrobé au cours de lixiviation. Cette loi fait intervenir le coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans un enrobé non lixivié. La valeur numérique retenue pour cette grandeur est  $D_{pore} = 3.10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$  (mesures effectués sur des enrobés STE2 et STE3 avant lixiviation, cf. [2], [52]).

### 3.4.4.2 Le transport Darcéen

L'objectif de cette partie est d'argumenter un choix pour représenter l'évolution de la perméabilité dans le modèle. Cela englobe la valeur initiale et la loi de variation. Les mesures directes de la perméabilité pour un tel matériau et pour des niveaux de perméabilité aussi faibles sont, dans l'état actuel des techniques expérimentales disponibles, impossibles techniquement. Il est donc nécessaire de s'appuyer sur une loi d'évolution théorique de ce paramètre et de recalibrer la valeur initiale à partir des mesures expérimentales disponibles. Dans le modèle de l'UPC ([17], [8] et [37]) les enrobés bitumineux qui sont modélisés sont les « Eurobitume » dont la composition en sels est différente des enrobés français. La loi de variation utilisée dans le modèle de l'UPC, est celle qui est implémentée dans CODE\_BRIGTH [17] :

$$k = k_i \frac{(1 - \phi_{li})^2 \phi_{li}^3}{(1 - \phi_l)^2 \phi_{li}^3} \quad (3.29)$$

Les travaux de modélisations et de recalage menés notamment par N. Mokni conduisent à une valeur initiale de la perméabilité, pour un enrobé non lixivié, de  $k_i = 3.10^{-26} m^2$ . Il s'agit vraisemblablement d'une valeur recalée indirectement. Une étude du modèle numérique dans laquelle différentes valeurs initiales sont testées a été publiée [17]. La loi d'évolution de même que la valeur initiale n'est pas forcément appropriée aux enrobés bitumineux français.

Un travail de recalage de la perméabilité initiale et de la loi de variation associée a été effectué. Ce travail s'appuie sur des courbes d'eau absorbée et de sel lixivié au cours de la lixiviation d'enrobés bitumineux monosels français. Ces résultats expérimentaux ont été fournis par le CEA de Marcoule (cf. 4.2). Suite à ce travail, la loi de variation qui est retenue est la loi d'homogénéisation de Maxwell, utilisée également pour le coefficient de diffusion. Elle s'écrit :

$$k = k_i \left( 1 + \frac{3n_l}{1 - n_l} \right) \quad (3.30)$$

Avec  $k_i$  la perméabilité initiale dans l'enrobé et  $n_l$  la porosité eulérienne de l'enrobés bitumineux lixivié. La valeur initiale de la perméabilité est un paramètre qui est recalé. Le choix de la loi de variation et la valeur initiale qui en découle reste discutable. Des études supplémentaires sur l'évolution de la perméabilité des enrobés en lien avec la porosité pourrait faire l'objet de travaux ultérieurs, dans le but d'approfondir nos connaissances du sujet.

### 3.4.4.3 L'osmose

Pour rappel, le paramètre qui contrôle l'intensité du mécanisme osmotique est le coefficient d'efficacité osmotique, que l'on note  $\tau$ . Ce paramètre varie entre 1 – pour une membrane semi-perméable parfaite – et 0, pour une membrane semi-perméable inefficace, i.e. qui laisse passer le soluté comme le solvant.

La loi d'évolution de coefficient d'efficacité osmotique utilisée par l'UPC dans le modèle CHM et proposée par [17] est également retenue pour notre modèle :

$$\tau = \tau_0 \frac{n_{l_0}}{n_l} \quad (3.31)$$

Avec  $\tau_0$  une valeur de référence pour le coefficient d'efficacité osmotique correspondant à une valeur de référence pour la porosité eulérienne noté :  $n_{l_0}$ . Il s'agit d'une notion introduite dans : [8], [17] et [10]. Le couple de valeurs utilisé dans ces travaux est le suivant :  $\tau_0(n_{l_0} = 0.01) = 0.95$ . Dans la suite de ce travail, on utilise les mêmes valeurs de référence.

## 3.5 LE MODELE MECANIQUE

### 3.5.1 Contraintes effectives de Terzaghi

Les déchets bitumineux sont des matériaux poreux que l'on suppose saturés. Il convient de définir le tenseur de contrainte effective  $\sigma'$  à partir du postulat de Terzaghi puisque nous avons pris comme hypothèse que le milieu était indéformable ( $b = 1$ ) :  $\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} + p\delta_{ij}$ . Avec  $p$  la pression interstitielle et  $\sigma$  le tenseur de contrainte totale.

### 3.5.2 Loi de conservation mécanique

Dans ce modèle, l'action de la pesanteur est négligée. Aucune force volumique n'intervient dans le modèle. L'équation d'équilibre mécanique local s'écrit simplement de la manière suivante :

$$\operatorname{div}(\sigma) = 0 \quad (3.32)$$

### 3.5.3 Modèle mécanique viscoélastique de Maxwell

Le bitume est un matériau dont le comportement mécanique est difficile à qualifier. Il s'agit d'un fluide si visqueux qu'il semble solide. Ses déformations différées sont importantes. Il a la particularité de fluer sous son propre poids. Ce comportement est mis en évidence par « l'expérience de la goutte de poix » qui montre la fluidité d'un bitume, au moyen d'un test longue durée démarré en 1927 [53]. Un échantillon de bitume est placé dans un entonnoir. La viscosité du bitume utilisé est telle qu'une goutte se forme et tombe de l'entonnoir toutes les décennies environ.

Le comportement mécanique d'un enrobé est fortement dépendant du comportement mécanique du bitume qu'il contient. D'une part car le bitume en est le principal constituant - environ 60 % de la fraction massique d'un enrobé bitumineux - et d'autre part car les déformations des cristaux de sels sont négligeables devant celles du bitume.

Dans le modèle retenu, les déformations sont le cumul des déformations élastiques instantanées et des déformations différées. Le modèle utilisé pour les déformations différées est la loi d'écoulement de Maxwell [51].

Le modèle de Maxwell prend en compte une viscosité volumique et une viscosité déviatorique. Il conduit aux expressions suivantes pour la déformation volumique et les coefficients du tenseur de déformation déviatorique :

$$\dot{\varepsilon}_v(t) = \frac{1}{\eta_v} \sigma'_m(t) + \frac{1}{K} \dot{\sigma}'_m(t) \quad (3.33)$$

$$\dot{e}_{ij}(t) = \frac{1}{\eta_d} s'_{ij}(t) + \frac{1}{2G} \dot{s}'_{ij}(t) \quad (3.34)$$

Avec  $\varepsilon_v$  la déformation volumique ( $\varepsilon_v = \operatorname{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})$ ),  $\sigma'_m$  la contrainte moyenne effective ( $\sigma'_m = \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma}')$ ),  $K$  le module d'élasticité isostatique ( $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ ),  $e_{ij}$  les coefficients du tenseur de déformation déviatorique ( $e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \varepsilon_v \delta_{ij}$ ),  $s'_{ij}$  les coefficients du tenseur des contraintes déviatoriques effectives ( $s'_{ij} = \sigma'_{ij} - \sigma'_m \delta_{ij}$ ) et  $G$  le module de cisaillement ( $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ ).

La discrétisation temporelle de ces deux équations, en utilisant les différences finies, est présentée en Annexe 6.

### 3.5.4 Méthode d'homogénéisation : l'approche Mori-Tanaka

Le comportement mécanique d'un matériau poreux est fortement impacté par la proportion de vide qu'il contient. Les lois d'homogénéisation permettent, entre autres choses, de calculer les propriétés mécaniques d'un matériau poreux à partir des propriétés mécaniques du squelette et de la porosité. La méthode de Mori-Tanaka [54] est appropriée pour les matériaux composites dans lesquels une des phases peut clairement être identifiée comme la matrice [28]. Cette méthode permet de rendre compte de l'interaction entre les pores en modifiant les conditions limites de déformation à l'infini dans le cadre du problème d'inhomogénéité d'Eshelby.

Ce problème est résolu en élasticité. En se limitant au cas de pores sphériques pris dans une matrice solide isotrope, il est possible d'exprimer les paramètres mécaniques élastiques du matériau homogénéisé :

$$K^{mt} = K^s \frac{(4G^s(1 - n_l))}{3n_l K^s + 4G^s} \quad (3.35)$$

$$G^{mt} = G^s \frac{(1 - n_l)(9K^s + 8G^s)}{9K^s \left(1 + \frac{2}{3}n_l\right) + 8G^s \left(1 + \frac{2}{3}n_l\right)} \quad (3.36)$$

Avec les paramètres homogénéisés:  $K^{mt}$  et  $G^{mt}$ , respectivement le module de compression et le module de cisaillement de l'enrobé bitumineux,  $K^s$  et  $G^s$  respectivement le module de compression et le module de cisaillement du squelette de l'enrobé bitumineux. Enfin  $n_l$  est la porosité eulérienne.

Les équations du modèle mécanique sont linéaires. Il est possible d'appliquer le raisonnement établi pour la partie élastique à la partie visqueuse. La démonstration mathématique peut être réalisée pour la dérivée du tenseur des déformations en lieu et place du tenseur des déformations. Cela permet d'obtenir les expressions suivantes pour les paramètres de viscosité du matériau poreux considéré :

$$\eta_v^{mt} = \eta_v^s \frac{(4\eta_d^s(1 - n_l))}{3n_l \eta_v^s + 4\eta_d^s} \quad (3.37)$$

$$\eta_d^{mt} = \eta_d^s \frac{(1 - n_l)(9\eta_v^s + 8\eta_d^s)}{9\eta_v^s \left(1 + \frac{2}{3}n_l\right) + 8\eta_d^s \left(1 + \frac{2}{3}n_l\right)} \quad (3.38)$$

Avec  $\eta_v^{mt}$  et  $\eta_d^{mt}$ , respectivement la viscosité volumique et déviatorique de l'enrobé bitumineux,  $\eta_v^s$  la viscosité volumique du squelette de l'enrobé bitumineux,  $\eta_d^s$  la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux.

## 3.6 IMPLEMENTATION NUMERIQUE

Le modèle théorique décrit dans ce chapitre a été implémenté dans un code élément fini : bil [55]. Il s'agit d'un code 3D éléments finis, programmé en C++. L'objectif est de déterminer les inconnues du problème qui sont la pression, la fraction massique de sel dissous en solution aqueuse et le déplacement ( $p$ ,  $\omega_s$ ,  $u$ ). Les inconnues du problème sont déterminées à partir des trois équations constitutives du modèle : l'équation de conservation de la masse totale des constituants (l'eau, le sel sous sa forme dissoute et sous sa forme cristalline), l'équation de conservation de la masse de sel et l'équation d'équilibre mécanique.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) + \nabla W_l = 0 \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_s \rho_l \phi_l + \rho_c \phi_c) + \nabla W_s = 0 \quad (3.40)$$

$$\text{div} (\sigma) = 0 \quad (3.41)$$

Les variables internes du problème, la fraction volumique de cristaux de sel  $\phi_c$ , la porosité  $\phi_l$  et la masse volumique de la solution aqueuse  $\rho_l$ , sont calculées localement en fonction des inconnues du problème. Pour les conditions limites, il est actuellement possible d'imposer des conditions limites de type Dirichlet.

Compte tenu des tests qui sont lancés avec le modèle numérique, les conditions de type Neumann ne sont pas utilisées. Cependant, il serait simple de rendre l'utilisation de ce type de conditions limites possible.

La résolution du système d'équation est faite numériquement en utilisant la méthode des éléments finis pour la discrétisation spatiale. Les éléments finis utilisés sont de type quadratique. Pour la discrétisation temporelle on fait appel aux différences finies. L'écriture est implicite en temps. Le système d'équation obtenu est non linéaire, pour le résoudre on fait appel à la méthode de Newton-Raphson. On utilise la matrice jacobienne exacte, pour gagner en performance. Pour cela, chaque terme de cette matrice a dû être calculé.

Les tests présentés dans ce mémoire sont faits avec bil. Le modèle a été capitalisé dans le code industriel d'EDF : *Code\_Aster* ([www.code\\_aster.org](http://www.code_aster.org)). Le cœur du système de *Code\_Aster* est codé en Fortran et de nombreux modules complémentaires sont réalisés en Python. Il s'agit d'un solveur, basé sur la théorie de la mécanique des milieux continus, qui utilise la méthode des éléments finis pour la discrétisation spatiale et une méthode Euler-implicite pour la discrétisation temporelle. Les domaines d'applications sont vastes : mécanique, thermique, acoustiques ... Le modèle a été intégré dans un module développé spécifiquement pour les calculs Thermo-Hydro-Mécanique (THM) dans les milieux poreux [56], [57].

Comme dans le code élément fini bil, la méthode de Newton-Raphson est utilisée dans *Code\_Aster* pour résoudre le système d'équation non-linéaire. Pour de meilleures performances de convergence, on utilise la matrice Jacobienne exacte et non pas une matrice Jacobienne calculée par perturbation.

### 3.7 CONCLUSION

Dans ce travail de thèse, on propose un modèle théorique complet destiné à reproduire le comportement mécanique ainsi que les flux d'eau et de sel dans des enrobés bitumineux lors de leur lixiviation. Ce modèle est basé sur le formalisme classique de poromécanique [38], [28]. Il est également basé, pour différents mécanismes typiques de la problématique de la reprise en eau par les enrobés bitumineux, sur le modèle CHM développé par l'UPC [9], [11], [17], [10]. Les spécificités du modèle proposé dans ce travail sont l'utilisation d'un modèle mécanique viscoélastique, l'utilisation de méthode d'homogénéisation de type Mori-Tanaka pour prendre en compte l'évolution des paramètres mécaniques homogénéisés avec la porosité ainsi que les lois d'évolution des paramètres de transport en fonction de la porosité, notamment celle concernant le coefficient de diffusion effectif. Par ailleurs, dans un souci de simplification, le modèle est écrit en saturé. Il permet de reproduire le comportement d'enrobés monosel dans des conditions de volume libre et des conditions contraintes. Le modèle théorique a été implémenté dans le code élément fini bil [55] et dans *Code\_Aster* [58]. Un modèle préliminaire avait été implémenté en volume fini dans MATLAB.

Ce modèle fait appel à un certain nombre de paramètres matériaux qui doivent être mesurés expérimentalement. Ces mesures et l'exploitation qui en est faites dans le cadre de la modélisation de la lixiviation des enrobés bitumineux français, sont détaillées dans le chapitre suivant. Néanmoins, tous les paramètres matériaux ne peuvent pas être relevés par des mesures directes sur des échantillons d'enrobés bitumineux. La perméabilité notamment n'est pas facilement mesurable. Les flux de fluides au travers des enrobés bitumineux sont trop lents. La viscosité de la matrice bitumineuse rends également complexe la conception des dispositifs expérimentaux, avec le fluage du matériau dans les interstices. Le coefficient d'efficacité osmotique est également un paramètre qui n'est pas facilement mesurable. Ces différents paramètres sont recalés dans le CHAPITRE 5 en se basant sur les mesures de masse d'eau absorbées, et de masse de sel lixivié par des échantillons d'enrobés bitumineux simplifiés. Il s'agit d'échantillon d'enrobés bitumineux ne contenant qu'un seul type de sel soluble, du nitrate de sodium. Un travail de validation est

Modélisation poromécanique du gonflement d'enrobés bitumineux par reprise d'eau.

également présenté en se basant sur des mesures effectuées sur des enrobés bitumineux monosel contenant du sulfate de sodium.



# CHAPITRE 4

## PRESENTATION DES RESULTATS

### EXPERIMENTAUX ET DES PARAMETRES

#### MATERIAUX

L'objectif premier de ce chapitre est de présenter de manière détaillée les résultats expérimentaux qui sont utilisés pour le paramétrage et le recalage du modèle numérique. Les mesures utilisées pour le recalage du modèle ont été réalisées au centre CEA de Marcoule, en lien étroit avec cette thèse. Il s'agit d'une campagne d'essais réalisées avec des échantillons d'enrobé bitumineux simplifiés – ne contenant qu'un seul type de sel soluble, du nitrate de sodium. Ces essais de lixiviation sont réalisés en milieu non confiné. Les grandeurs qui sont systématiquement relevées au cours des essais sont l'évolution de la masse d'eau absorbée et l'évolution de la masse de sel relâché. Des mesures de gonflement sont également réalisées dans la campagne actuellement en cours. L'ensemble des résultats n'est pour l'instant disponibles que pour des temps relativement courts – inférieurs à 300 jours. Au cours de cette dernière campagne, d'autres mesures ont par ailleurs été réalisées afin d'acquérir des grandeurs préalablement non disponibles pour les enrobés bitumineux français, notamment les mesures des paramètres mécaniques. Ces mesures sont exploitées pour le paramétrage et/ou le recalage du modèle.

Le second objectif de ce chapitre est de renseigner un certain nombre de paramètres nécessaires à la description des propriétés des enrobés dans le modèle et qui ne proviennent pas des essais en cours réalisés au CEA. Ces paramètres sont tirés de mesures réalisées par l'UPC et le SCK/CEN dans le cadre de campagnes expérimentales sur les enrobés bitumineux belges – Eurobitume. Des mesures réalisées par une équipe de chercheurs japonais sur des enrobés bitumineux japonais ainsi que sur des enrobés STE3 sont également utilisées, notamment des mesures de coefficient de diffusion.

## **4.1 DESCRIPTION DU CADRE D'OBTENTION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

L'objectif de ce travail est le développement d'un modèle numérique adapté aux spécificités des enrobés bitumineux industriels français (cf. 2.1.2). Pour répondre à cet objectif, ce travail de modélisation s'appuie sur des travaux expérimentaux réalisés par le CEA de Marcoule. Ces travaux portent sur la lixiviation d'échantillons d'enrobés bitumineux simulés, fabriqués spécifiquement au sein du laboratoire pour les besoins de ce travail de thèse. Outre des échantillons reproduisant certaines compositions d'enrobés industriels des enrobés simplifiés ont également été produits afin d'isoler les mécanismes de reprise en eau (cf. Tableau 2.2). Les travaux de modélisation réalisés au cours de cette thèse s'appuient principalement sur ces enrobés simplifiés, notamment les enrobés monosel de sel soluble : nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  et sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ces enrobés simplifiés ont été étudiés au cours de plusieurs campagnes expérimentales successives. La lixiviation en milieu non confiné est la situation pour laquelle le plus de mesures sont disponibles. Les essais de lixiviation en milieu confiné, à contre pression constante ou à volume quasi constant sont en effet plus difficile à mettre en œuvre, en lien avec l'importante fluidité du bitume (par rapport aux matériaux solides, pour lesquels ce type d'essais est généralement dimensionné). Les essais en milieu confiné nécessitent un dispositif expérimental spécifique. Ces essais sont en cours au CEA de Marcoule, pour différentes compositions d'enrobés bitumineux.

Les résultats expérimentaux produits par le CEA de Marcoule, qui sont utilisés pour le recalage du modèle numérique et sa validation, sont présentés en détails dans la suite de ce chapitre. En plus des mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel lixivié, des mesures complémentaires ont été réalisées et sont utilisées dans ce travail. Il s'agit notamment des mesures de gonflement, de viscosité et de porosité. Des mesures de consolidation sont également exploitées pour déterminer les paramètres mécaniques élastiques du matériau.

## **4.2 ÉSSAIS DE LIXIVIATION EN MILIEU NON CONFINÉ**

### **4.2.1 Les matériaux testés**

Les échantillons utilisés ont été fabriqués au CEA Marcoule [30]. La technique de fabrication des enrobés bitumineux à des fins expérimentales a été étudiée pour obtenir un matériau aux propriétés les plus proches de celles des matériaux produits industriellement (cf. 2.1.2). Les échantillons sont donc fabriqués avec le même procédé d'extrusion à chaud. Le bitume utilisé est un Azalt 70/100 et des compositions en sels diverses ont été utilisées. Les enrobés produits sont des enrobés bitumineux simplifiés qui ne contiennent qu'un seul type de sel.

On reprend brièvement ici les principales étapes du procédé de fabrication. Le bitume pur est introduit en entrée de l'extrudeuse à une température de  $104^\circ\text{C}$  (cf. Figure 2.1). Les deux vis sans fin de l'extrudeuse tournent à une vitesse de 70 rotations par minute, le flux massique est lui réglé à 0.57 kg par heure. Les caractéristiques des deux vis sont les suivantes : Werner ZSK25WLE –  $L = 1000$  mm,  $L/D = 40$ ,  $C = 21.1$  mm – avec  $L$  la longueur des vis,  $D$  le diamètre et  $C$  l'entraxe entre les deux vis. Les boues, qui contiennent l'eau et les sels en suspension à enrober, sont ajoutées 5 cm après le bitume à température ambiante. Pour augmenter la fluidité du mélange, du toluène et des tensioactifs sont ajoutés au même endroit. Le long de

la vis sans fin, quatre récupérateurs de vapeur sont utilisés pour permettre l'évaporation de l'eau contenue dans le mélange. En sortie d'extrudeuse, la quantité d'eau restante est inférieure à 1%. La cristallisation des sels solubilisés s'est produite durant le processus d'extrusion. Les échantillons produits sont composés de cristaux de sels enrobés par une matrice bitumineuse.

Pour la campagne encore en cours actuellement, dite « campagne de 2017 », deux familles d'enrobés monosel ont été étudiées : des enrobés contenant uniquement du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – un sel soluble – et des enrobés contenant uniquement du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  – un sel insoluble. Les détails des compositions de ces enrobés sont donnés dans le Tableau 4.1. Des mesures de gonflements sont disponibles pour certains échantillons de cette campagne.

*Tableau 4.1 - Composition des enrobés bitumineux simplifiés – en pourcentage massique - élaborés à des fins expérimentales, à partir de bitume Azalt 70/100 et contenant du Sulfate de sodium (sel soluble) ou du sulfate de baryum (sel insoluble). [30].*

Type of salts	Soluble BWP			Poorly soluble BWP		
	S-1	S-2	S-3	P-1	P-2	P-3
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10	25	40	-	-	-
$\text{BaSO}_4$	-	-	-	20	30	40
<b>Salts content</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>

Lors de deux campagnes expérimentales plus anciennes, 2007 et 2013, d'autres compositions d'enrobés bitumineux ont été utilisées pour réaliser des essais de lixiviation.

La campagne de 2007 concernait trois enrobés contenant 20%, 30% et 40%, de monosel insoluble sulfate de baryum, trois enrobés contenant 10%, 25% et 40% de sulfate de sodium et enfin trois enrobés contenant 18%, 28% et 40% de nitrate de sodium. Pour les échantillons monosel de sulfate de baryum et sulfate de sodium, la masse d'eau absorbée et la masse de sel relargué au cours de la lixiviation sont disponibles ; pour les échantillons monosel de nitrate de sodium, seule l'évolution de la masse d'eau absorbée est disponible. En plus de ces enrobés bitumineux monosel, deux types d'enrobés bitumineux contenant deux sels – un sel soluble, le sulfate de sodium, et un sel insoluble, le sulfate de baryum – ont été étudiés lors d'essais de lixiviation. La composition des deux « bi-sel » étudiés est la suivante : 40% massique de cristaux de sel, avec 1/3 de sulfate de sodium et 2/3 de sulfate de baryum pour l'un et 2/3 de sulfate de sodium et 1/3 de sulfate de baryum pour l'autre. Les données disponibles sont récapitulées dans le Tableau 4.2 et le Tableau 4.3.

Une autre campagne expérimentale a été menée en 2013. Au cours de cette campagne deux types d'enrobés monosel ont été étudiés : un monosel de nitrate de sodium contenant initialement 40% massique de cristaux de sel, et un monosel de sulfate de baryum, dosé également à 40% massique. Pour ces deux monosels, l'évolution de masse d'eau absorbée et la masse de sel relargué sont disponibles (cf. le Tableau 4.4).

Dans un souci de simplification et pour une meilleure compréhension, on donne un nom aux échantillons utilisés. Par exemple pour les échantillons monosel contenant initialement 40% en masse de nitrate de sodium, étudiés pendant la campagne expérimentale de 2007 on note M40\_NaNO3\_2007.

#### 4.2.2 Protocole expérimental

Les essais de lixiviation sont réalisés en suivant le protocole expérimental défini par [30] : les essais sont réalisés à température de laboratoire – 25°C – en utilisant des échantillons de 20 g d'enrobé bitumineux. Les échantillons sont placés dans des récipients cylindriques en polyéthylène. Le diamètre intérieur du récipient est de 50 mm. 40 ml de solution de lixiviation sont ensuite introduits dans le récipient, sur l'échantillon d'enrobé bitumineux. Il s'agit d'eau déminéralisée. Le récipient est ensuite fermé pour

empêcher l'évaporation du lixiviat et l'arrivée de tout corps extérieur. La solution de lixiviation au contact de l'enrobé est renouvelée après des durées précises au contact de l'enrobé (1, 7, 14, 28, 59, 126, 237, 384, 475 et 680 jours).

En plus des mesures de masses de sel lixivié et de masse d'eau absorbée – dont les résultats seront détaillées dans la partie suivante - les échantillons sont également analysés par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental (MEBE, FEI Quanta 200 ESEM FEG couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie : Bruker SDD 5010). Les conditions expérimentales ont été spécialement étudiées pour éviter toute modification de la microstructure pendant la préparation de l'échantillon et pendant l'analyse. Ces observations sont réalisées avant et après la lixiviation des enrobés bitumineux.

#### 4.2.3 Les mesures de masse de sel lixivié et de masse d'eau absorbées

A chaque renouvellement du lixiviat, l'échantillon d'enrobé bitumineux est pesé pour déterminer par bilan matière la masse d'eau qui a été absorbée. La composition du lixiviat est déterminée par chromatographie ionique pour déterminer la quantité de sel qui a été relarguée par l'échantillon. Pour la chromatographie ionique le matériel utilisé est le suivant : Metrom 940 Professional IC Vario. Les mesures qui ont été réalisées sur les différents échantillons au cours des différentes campagnes expérimentales sont répertoriées dans les tableaux suivants : Tableau 4.2 pour les enrobés monosels de la campagne de 2007, Tableau 4.3 pour les enrobés bi-sels de la campagne de 2007, Tableau 4.4 pour les enrobés monosel de la campagne de 2013 et Tableau 4.1 pour les enrobés monosel de la campagne de 2017.

Tableau 4.2 - Tableau récapitulatif des mesures expérimentales disponibles sur des enrobés bitumineux monosel. Campagne expérimentale de 2007.

Nature du sel	Fraction massique de cristaux de sel initialement présent dans l'enrobé	Masse d'eau absorbée	Masse de sel lixivié
<b>Sel soluble</b>			
$Na_2SO_4$	10%	X	X
	25%	X	X
	40%	X	X
$NaNO_3$	18%	X	
	28%	X	
	40%	X	
<b>Sel insoluble</b>			
$BaSO_4$	20%	X	X
	30%	X	X
	40%	X	X

Tableau 4.3 - Tableau récapitulatif des mesures expérimentales disponibles sur des enrobés bitumineux bi-sels. Campagne expérimentale de 2007.

Composition de l'enrobé bitumineux bi-sels	Masse d'eau absorbée	Masse de sel lixivié
<b>40% massique :</b> $1/3 Na_2SO_4 + 2/3 BaSO_4$	X	X
<b>40% massique :</b> $2/3 Na_2SO_4 + 1/3 BaSO_4$	X	X

Tableau 4.4 - Tableau récapitulatif des mesures expérimentales disponibles sur des enrobés bitumineux monosel. Campagne expérimentale de 2013.

Nature du sel	Fraction massique de cristaux de sel initialement présent dans l'enrobé	Masse d'eau absorbée	Masse de sel lixivié
Sel soluble			
$NaNO_3$	40%	X	X
Sel insoluble			
$BaSO_4$	40%	X	X

- **Monosel contenant du nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ) :**

La Figure 4.1 présente les mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée dans le cas d'enrobés monosel contenant du nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ). Les mesures réalisées lors des campagnes de 2007 et 2013 y sont réunies. On remarque qu'à court terme la reprise en eau de tous les échantillons obéit à la même cinétique. A plus long terme, des écarts importants apparaissent. Pour les trois échantillons étudiés en 2007 (M18\_NaNO3\_2007, M28\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2007), la masse d'eau semble évoluer linéairement avec le temps après un régime transitoire qui dure une centaine de jours environ. La cinétique de la reprise en eau pendant la phase linéaire semble être liée à la fraction massique de cristaux de sel qui se trouve dans l'échantillon : plus elle est élevée plus la vitesse de la reprise en eau est grande. La cinétique à long terme de la reprise en eau pour l'échantillon étudié lors de la campagne de 2013 (M40\_NaNO3\_2013) est sensiblement différente. Pendant la première partie de l'essai, jusqu'à 100 jours environ, la reprise en eau est identique aux autres échantillons. Puis la reprise en eau est significativement plus importante sur une période allant d'environ 100 jours à 450 jours par rapport aux échantillons étudiés en 2007, notamment par rapport à celui contenant la même quantité de cristaux de sel initiale (M40\_NaNO3\_2007). Ensuite, les courbes se croisent à nouveau, la masse d'eau absorbée par l'échantillon étudié lors de la campagne de 2007 continue à croître linéairement avec le temps, tandis que la reprise en eau de l'échantillon étudié lors de la campagne de 2013 ralentit fortement à partir de 200 jours. L'écart de la reprise en eau, entre les échantillons M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013, pose question sur les écarts dus à la fabrication des échantillons d'enrobés bitumineux en termes de répétabilité et de variabilité. N'ayant que deux échantillons par type d'essai lors de ces campagnes, nous ne sommes pas en capacité d'estimer raisonnablement la variabilité et les incertitudes liées à ces mesures. Ceci se traduit par l'absence de barre d'erreur sur les graphes de la Figure 4.1. Au cours de l'exploitation des résultats expérimentaux, il sera toujours important de garder à l'esprit l'importance des incertitudes et de la dispersion des résultats expérimentaux, qui s'explique par la nature même du matériau.

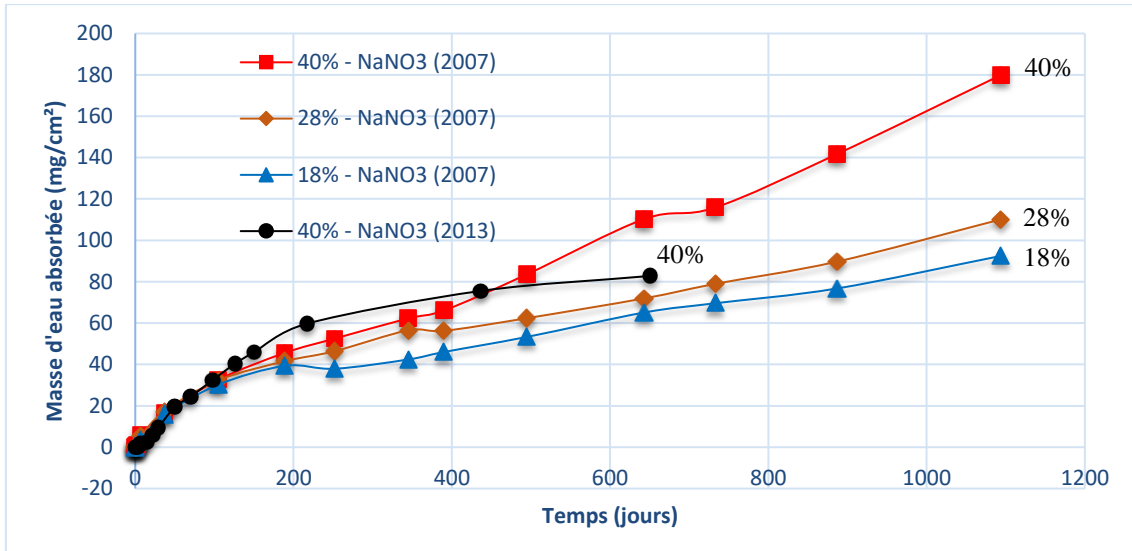


Figure 4.1 - Mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée au cours du temps pour différents échantillons d'enrobés bitumineux monosels de nitrate de sodium. (Source : CEA)

Pour l'échantillon M40\_NaNO3\_2013, la masse de sel lixiviée au cours de l'essai a également été relevée. Les résultats sont présentés Figure 4.2. A court terme le relargage de sel est important. Il s'agit *a priori* des cristaux de sel qui sont très proches de la surface et qui se dissolvent. Mais très vite, aux alentours de 10 jours après le début de la reprise en eau, la cinétique de relargage de sel ralentit. L'évolution de la masse de sel lixivié semble alors être linéaire avec le temps. La mesure aux alentours de 450 jours semble être un point aberrant, il n'en sera pas tenu compte lors de l'exploitation de ces résultats expérimentaux. Il est également important de remarquer que la masse de sel lixivié est significativement plus faible que la masse d'eau absorbée (Figure 4.1). Pour l'échantillon qui nous intéresse ici, on relève une masse d'eau absorbée plus de 30 fois plus importante que la masse de sel lixivié, après 600 jours de reprise en eau. Deux mécanismes peuvent expliquer cet écart : le premier est la présence d'une porosité initiale significative et non saturée qui se remplirait d'eau liquide, le second est le gonflement important de l'échantillon couplé à l'efficacité de la membrane bitumineuse qui reste très élevée. Il est également possible qu'une combinaison de ces deux mécanismes se produise au cours de la lixiviation en milieu non confiné.

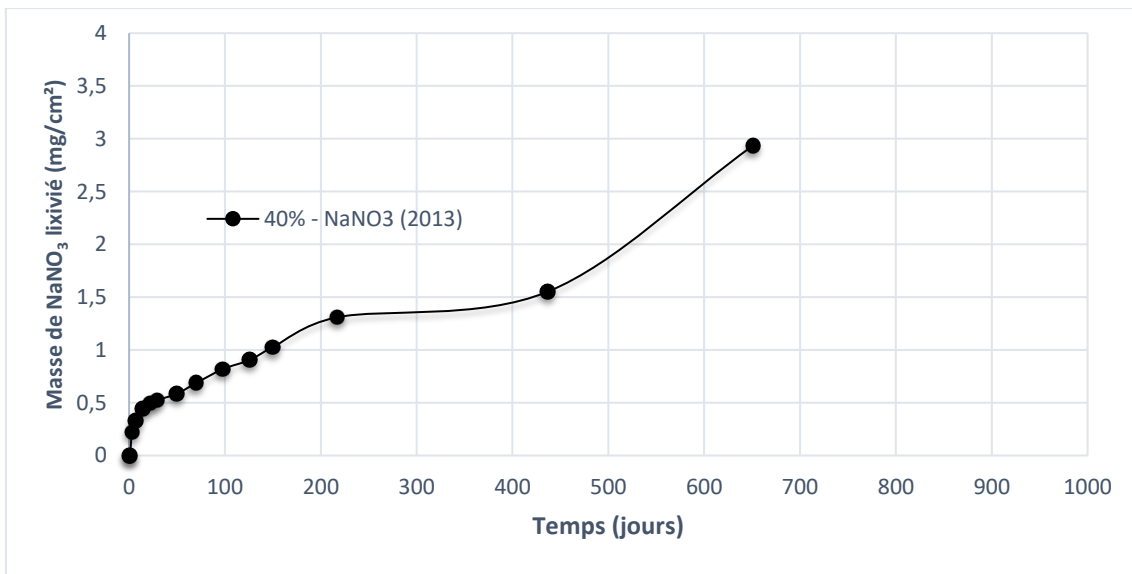


Figure 4.2 - Mesures expérimentales de la masse de nitrate de sodium lixivié au cours du temps, pour un échantillon d'enrobé bitumineux monosel contenant initialement 40% de cristaux de nitrate de sodium. (Source : CEA)

Les résultats expérimentaux concernant les échantillons d'enrobé bitumineux monosel contenant initialement 40% de cristaux de nitrate de sodium sont utilisés pour le recalage du modèle numérique (M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013) cf. section 5.1.

- **Monosel contenant du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) :**

Au cours de la campagne expérimentale de 2007, trois échantillons d'enrobé bitumineux monosel de sulfate de sodium ont été étudiés. Leur composition initiale est de 10 %, 25 % et 40 % massique de cristaux de sulfate de sodium (cf. Tableau 4.2). Pour ces échantillons, l'évolution de la masse d'eau absorbée ainsi que l'évolution de la masse de sel lixivié sont suivies au cours de l'essai. Les résultats sont présentés Figure 4.3 et Figure 4.4. On remarque que plus la quantité initiale de cristaux de sel est importante plus la reprise en eau est forte et plus la quantité de sel relarguée est importante. Comme pour les échantillons d'enrobé bitumineux monosel de nitrate de sodium, la masse d'eau absorbée est significativement plus importante que la masse de sel lixivié.

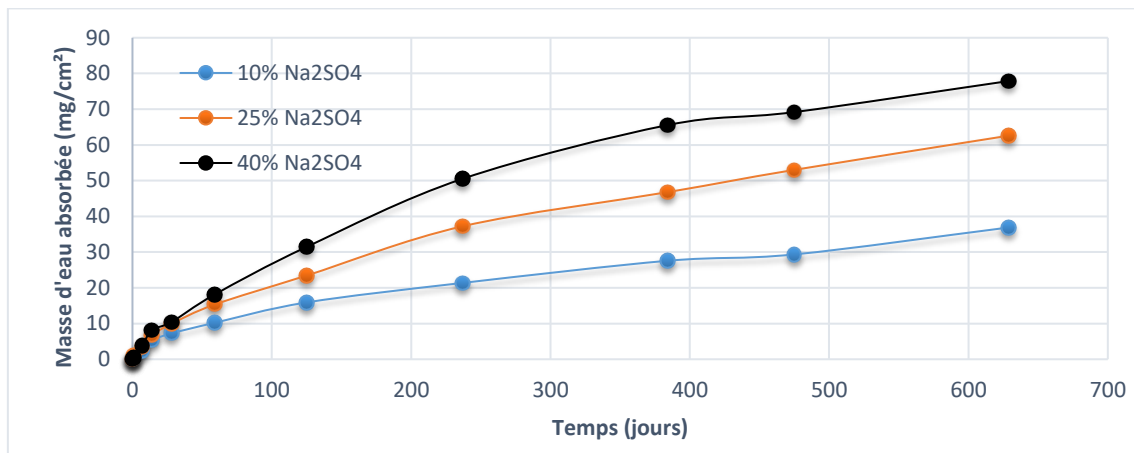


Figure 4.3 - Mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée au cours du temps pour différents échantillons d'enrobés bitumineux monosels de sulfate de sodium (Campagne de 2007). (Source : CEA)

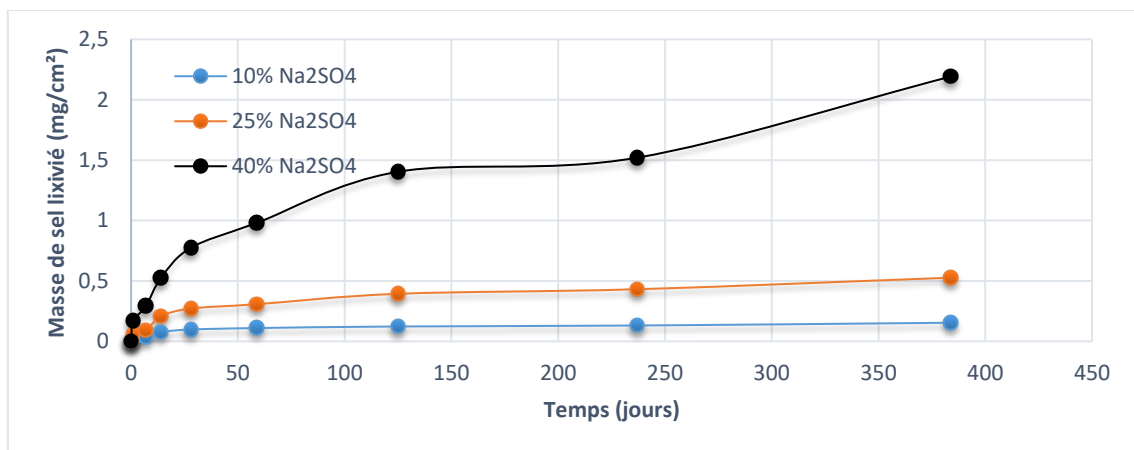


Figure 4.4 - Mesures expérimentales de la masse de sel lixivié au cours du temps pour différents échantillons d'enrobés bitumineux monosels de sulfate de sodium (Campagne de 2007). (Source : CEA)

Les mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel lixivié pour les échantillons de sulfate de sodium sont utilisées pour valider le recalage du modèle numérique. La comparaison avec les résultats numériques sera présentée dans la suite de ce travail (cf. section 5.2.3 et 5.4.3).

#### 4.2.4 Mesures de gonflement

Initialement aucune mesure de gonflement n'était réalisée sur les échantillons, lors des essais de reprise en eau à volume libre. Le modèle développé au cours de cette thèse a pour ambition de reproduire le couplage entre les mécanismes de transport et le comportement mécanique au cours de la reprise en eau. Au vu du nombre important de paramètres dans le modèle, la mesure du gonflement des échantillons, en plus des mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel lixivié, est un résultat fondamental pour améliorer sa robustesse et valider le recalage.

La mesure du gonflement des échantillons lors du remplacement du lixiviat a en conséquence été ajoutée à la liste des mesures à effectuer. Cet ajout a eu lieu après le début de cette thèse, pour la campagne expérimentale qui venait d'être lancée au CEA de Marcoule. La durée des mesures du gonflement est donc relativement faible par rapport à la durée pendant laquelle les autres mesures utilisées pour le recalage du modèle ont été réalisées (environ 500 jours contre environ 1000 jours). Ces mesures offrent une première possibilité de validation des résultats numériques en termes d'ordre de grandeur.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4.5, ils mettent en évidence une tendance à un gonflement plus important lorsque la quantité de sel soluble initialement présent dans le matériau augmente. Ainsi le gonflement après environ 500 jours de lixiviation en milieu non confiné est d'environ 10%, 14% et 16% pour respectivement le M10\_NaNO3, M20\_NaNO3 et le M30\_NaNO3.

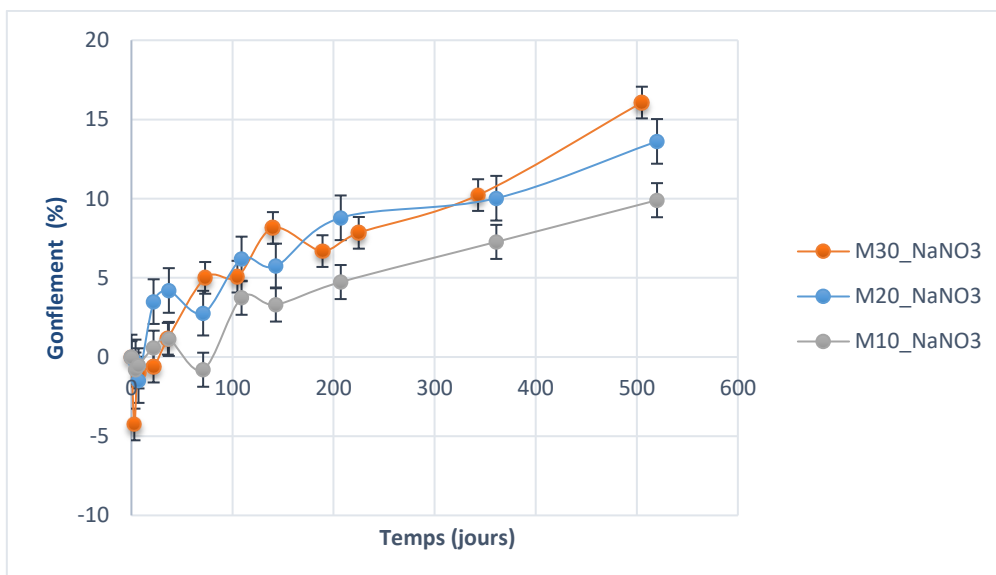


Figure 4.5 - Mesures de gonflement pour des échantillons d'enrobé bitumineux M10\_NaNO3, M20\_NaNO3 et M30\_NaNO3 en fonction du temps (Campagne de 2017). (Source : CEA)

### 4.3 MESURES EXPERIMENTALES COMPLEMENTAIRES

#### 4.3.1 Mesures de porosité

L'un des verrous principaux pour établir un modèle numérique performant pour simuler la reprise d'eau du bitume est l'évolution continue des propriétés du matériau. La porosité notamment peut varier entre 1% et 60% [2], par l'action combinée de la dissolution des sels et du gonflement.

En raison de la complexité de mesure de la porosité pour les matériaux bitume, du fait de leur caractère visqueux, il existe peu de données expérimentales sur le sujet. Néanmoins, un certain nombre



d'observations expérimentales présentées dans [16] existe pour les enrobés STE3. La porosité initiale semble non connectée jusqu'à un seuil, se situant autour de 55-60%, à partir duquel une porosité connectée se crée.

Les enrobés bitumineux au cours de la reprise en eau sont *a priori* saturés en eau (cf. section 3.1). Des mesures H-RMN ont été réalisées au CEA de Marcoule pour remonter, par méthode indirecte, à la porosité présente dans les enrobés.

A plusieurs instants, au cours de la reprise en eau, une mesure par spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est réalisée. Cette technique est utilisée ici pour détecter les atomes d'hydrogène qui sont présents dans les molécules d'eau, d'où l'appellation H-RMN (cf. 2.3.1.4). Ces mesures permettent d'avoir accès à la profondeur de pénétration en eau mais également à des informations sur la quantité d'eau contenue dans l'enrobé. Les mesures présentées en Figure 4.6 ont été réalisées au CEA de Marcoule sur deux échantillons d'enrobés bitumineux bi-sel constitués d'un sel soluble, le nitrate de sodium  $NaNO_3$ , et d'un sel dit « insoluble », le sulfate de baryum  $BaSO_4$ . Il est possible de comparer ici des résultats expérimentaux pour deux échantillons ayant la même composition, pour évaluer la répétabilité de ce type d'essai. Des mesures complémentaires, présentées dans la section 2.3.1.4, permettent de dissocier deux comportements distincts visibles sur cette courbe. La présence de sulfate de baryum conduit à une reprise en eau modéré en volume, autour de 15-20% du volume, mais rapide en terme de pénétration dans l'échantillon. La présence de nitrate de sodium conduit à une reprise d'eau plus lente mais beaucoup plus conséquente en terme de volume. Sur les deux graphiques ci-dessus les deux mécanismes sont bien visibles. Au bout de trois mois, le plafond de reprise d'eau due au nitrate de sodium n'est *a priori* pas atteint. Ces données, ainsi que celles présentées sur la Figure 2.19, nous permettent d'obtenir un ordre de grandeur de la porosité maximale atteinte et nous donne des informations sur l'évolution du profil de porosité dans un échantillon d'enrobé bitumineux au cours d'un essai de lixiviation en milieu non confiné.

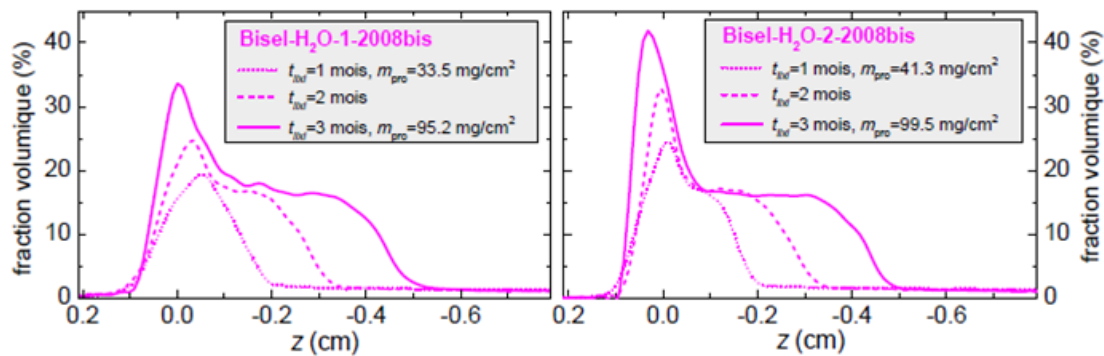


Figure 4.6 - Profil de fraction volumique de phase liquide dans deux échantillons d'enrobé bitumineux. Mesures obtenues par RMN et réalisées à 1, 2 et 3 mois pour deux enrobés bitumineux bi-sels  $NaNO_3$  et  $BaSO_4$ . (Source : CEA)

#### 4.3.2 Paramètres mécaniques élastiques

L'objet de cette partie est l'obtention de valeurs expérimentales pour les paramètres mécaniques élastiques. La microstructure du matériau permet de considérer le matériau comme isotrope (cf. section 2.1.4). Le calcul du module de Young s'appuie sur des essais classiques de consolidation d'enrobés bitumineux industriels simulés. La valeur du coefficient de poisson est basée sur des données de la littérature.

##### Coefficient de Poisson

On cherche à identifier la valeur du coefficient de poisson du bitume pur. Dans la littérature, le bitume pur est un matériau considéré comme incompressible ou quasi incompressible. Des travaux ont été réalisés par H. N. Nguyen sur le coefficient de poisson du bitume [59] qui conduisent à une valeur numérique  $\nu =$

0.47. D'autres études expérimentales [60] sur le bitume précisent qu'à l'état visqueux le bitume est incompressible, le coefficient de Poisson est alors de l'ordre de 0,5.

Pour la suite de ce travail, on prend pour valeur du coefficient de poisson du squelette de l'enrobé bitumineux :  $\nu_s = 0.47$ .

### **Module d'Young**

Des mesures de déformations sur un échantillon simulant un enrobé bitumineux industriel ont été réalisées au cours d'essais œdométrique (cf. Annexe 2). Les mesures de déformation sont réalisées sur un échantillon pré consolidé. On suppose que la porosité du matériau est négligeable après cette phase de pré-consolidation. Les mesures permettent de tracer des courbes de contrainte déformations classiques et ainsi de remonter au module œdométrique :  $E_{\text{œd}}^s = 145 \pm 25 \text{ MPa}$ . Pour rappel, le module d'Young œdométrique est plus élevé que le module d'Young. Il s'agit du module pour des matériaux dont les déplacements transversaux sont bloqués. Le module œdométrique s'exprime en fonction du module d'Young et du coefficient de poisson suivant l'expression suivante :

$$E_{\text{œd}}^s = \frac{E^s(1 - \nu_s)}{(1 + \nu_s)(1 - 2\nu_s)} \quad (4.1)$$

En prenant un coefficient de poisson  $\nu_s = 0.47$  on obtient donc pour le squelette d'un enrobé industriel simulé  $E^s = 24,1 \pm 5 \text{ MPa}$ .

On suppose que la composition en sel influe de manière négligeable le comportement élastique du squelette de l'enrobé bitumineux. Pour la suite de ce travail, on utilisera donc la valeur obtenue ci-dessus pour des enrobés bitumineux à la composition en sel différente de celle des enrobés bitumineux industriels simulés, en particulier pour des monosels.

### **4.3.3 Mesures des paramètres mécaniques de viscosité**

La matrice de l'enrobé bitumineux est composée de bitume dans lequel sont piégés des cristaux de sels. Ce matériau a un comportement visqueux, il s'écoule sous son propre poids. Des mesures par rhéométrie ont été réalisées au CEA de Marcoule, pour déterminer la viscosité Newtonienne d'échantillons d'enrobés bitumineux et de bitume pur. Les matériaux pour lesquels la viscosité déviatorique a été mesurée sont : des bitumes purs de Marcoule et de La Hague et des enrobés industriels simulés correspondant à une composition moyenne des enrobés produits pendant la phase WERNER B. On les note respectivement « STEL » et « STE3 ». Les données correspondantes sont présentées dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 - Viscosité Newtonienne à 22°C. (Source : Mesure CEA Marcoule)

Nature du matériau	Viscosité Newtonienne (Pa.s)
Bitume pur de Marcoule	$8,8.10^5$
Bitume pur de La Hague	$4,4.10^5$
Enrobé STEL	$1,59.10^7$
Enrobés STE3	$1,35.10^6$

On remarque que le bitume pur de Marcoule est deux fois plus visqueux que celui de La Hague. D'autre part, la présence des cristaux de sels dans les enrobés bitumineux industriels, conduit à une nette augmentation de la viscosité du matériau par rapport au bitume pur correspondant – environ trois fois plus importante pour le STE3 par rapport au bitume pur mis en œuvre à La Hague et environ dix-huit fois plus importante pour le STEL par rapport au bitume pur utilisé à Marcoule. Cette tendance est cohérente avec le fait que les cristaux de sel n'aient pas le comportement fluide du bitume. Leur présence conduit à une

diminution logique de la fluidité du matériau. Dans la suite du travail de thèse on s'intéresse en particulier à un enrobé bitumineux M40\_NaNO3 qui est fabriqué à partir du bitume pur mis en œuvre à Marcoule. Parmi les quatre enrobés bitumineux, dont la viscosité newtonienne a été mesurée, l'enrobé STEL est celui dont la composition est la plus proche : il est composé d'environ 60% massique de bitume pur de Marcoule et d'environ 40% massique de cristaux de sel divers. Pour la suite, on utilise cette valeur de viscosité pour la viscosité deviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux M40\_NaNO3 :  $\eta_d^s = 1,59.10^7 Pa.s$ . Ensuite, en cohérence avec l'hypothèse d'un squelette incompressible, on suppose la viscosité volumique du squelette infinie. Numériquement on prend  $\eta_v^s = 1.10^{30} Pa.s$ . Ces deux valeurs sont utilisées pour déterminer les paramètres de viscosité homogénéisés de l'enrobé bitumineux en fonction de la porosité du matériau, conformément à la méthode d'homogénéisation de type Mori-Tanaka présentée dans la partie 3.5.4.

## 4.4 DONNEES EXPERIMENTALES TIREES DE LA LITTERATURE

### 4.4.1 Mesures de coefficient de diffusion

Dans les travaux de B. Gwinner, [2], [16] et [36], des mesures de coefficient de diffusion et de porosité sont disponibles. Des essais de lixiviation ont été menés avec différentes activités pour la solution de lixiviation afin d'obtenir différents états finaux de matériaux. Les mesures sont effectuées sur des enrobés, non radioactifs, spécialement produits en laboratoires en suivant les processus industriels des bitumes produits à La Hague (STE2 et STE3). Ces mesures de coefficient de diffusion sont corrélées avec une mesure de porosité atteinte en surface qui sont réalisées à partir d'analyse par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental – MEBE – des échantillons d'enrobés bitumineux lixiviés. Les résultats sont présentés Figure 4.7.

Activité chimique de l'eau du lixiviat	Porosité atteinte en surface (%)	Coefficient de diffusion effectif de l'eau dans l'enrobé dégradé sans connexion (relatif à l'épaisseur initiale)	Coefficient de diffusion effectif de l'eau dans l'enrobé dégradé sans connexion (relatif à l'épaisseur réelle)
	0% (a=0,70)		
0,70	15% (a=0,74)	$3,1.10^{-14} m^2/s$	$3,1.10^{-14} m^2/s$
0,89	33%	$3,4.10^{-14} m^2/s$	$5,1.10^{-14} m^2/s$
0,96	45%	$4,7.10^{-14} m^2/s$	$8,5.10^{-14} m^2/s$
1	55%	$11,7.10^{-14} m^2/s$	$26,0.10^{-14} m^2/s$

Figure 4.7 - Estimation du coefficient de diffusion effectif de l'eau (HTO) dans les enrobés bitumés STE3 dégradés sans connexion pour différentes activités chimiques de l'eau du lixiviat. (Source : Thèse de B.Gwinner, 2004 [2], tableau IV-7)

Lorsque l'activité de la solution de lixiviation augmente, alors la porosité atteinte en surface augmente également. Comme il s'agit d'échantillon dont la lixiviation est complète, alors la porosité en surface est a

*a priori* représentative de la porosité en tout point de l'échantillon. L'analyse des mesures de coefficient de diffusion met en évidence un couplage avec le niveau de porosité atteint dans l'échantillon. Plus la porosité est importante plus le coefficient de diffusion est grand. Ces mesures sont utilisées pour sélectionner la loi de variation du coefficient de diffusion effectif : cf. 3.4.4.1.

En plus des mesures de coefficient de diffusion de l'eau tritiée (HTO) dans les échantillons d'enrobé bitumineux, des mesures complémentaires permettent de mieux comprendre les mécanismes qui entrent en jeu. Il s'agit notamment des mesures de coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans l'eau et dans le bitume pur ainsi que des mesures de coefficient de diffusion pour le césium et le sodium dans les mêmes media – l'eau, le bitume pur et un enrobé bitumineux non lixivié. Ces mesures sont présentées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 - Tableau issu de [52]. "Diffusion coefficients of water and cesium in respectively, water (Cussler, 1997; Erdey-Gruz, 1974) and bitumen (Gwinner, 2004)". Données de la dernière colonne issues de [2].

Espèces chimique	Coefficient de diffusion dans l'eau	Coefficient de diffusion effectif dans le bitume	Coefficient de diffusion effectif dans un enrobé STEL non lixivié
Eau tritiée (HTO)	$1,93 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Césium	$2,05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Sodium		$1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Tout d'abord, on note que le coefficient de diffusion de HTO dans l'eau est six ordres de grandeur plus importants que dans le bitume pur. Pour les ions césium, l'écart est porté à plus de 9 ordres de grandeur – la valeur du coefficient de diffusion du césium dans le bitume pur est trop faible pour être mesurée, il est considéré inférieur au seuil de mesurabilité qui correspond à  $1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cela permet de mettre en évidence la forte capacité du bitume à contenir des éléments chimiques. Le coefficient de diffusion du sodium dans le bitume pur est lui de  $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit deux ordres de grandeurs plus faibles que celui de HTO mais au moins un ordre de grandeur plus important que celui du césium. Pour expliquer ces écarts on peut formuler l'hypothèse selon laquelle la taille des espèces diffusantes impacte significativement leur diffusivité dans le bitume. Par ailleurs, les mesures effectuées avec un échantillon d'enrobé bitumineux STEL non lixivié permettent de mettre en évidence une diffusivité pour HTO et le sodium, trente fois plus importante que dans le bitume pur. La présence des cristaux de sel a donc un impact significatif sur le transport des éléments chimiques dans le matériau. Comme les cristaux de sel ne contribuent *a priori* pas directement à l'accélération des phénomènes diffusifs, il est possible d'en déduire que leur présence impacte la microstructure du matériau. Une des interprétations possible, est l'existence d'une microporosité dans l'enrobé bitumineux induite par la présence des cristaux de sel. Ce point est développé au paragraphe 5.5.

Des mesures de coefficient de diffusion ont été réalisées sur un enrobé bitumineux de composition identique au STE3 produit à la Hague nommé « COGEMA », car produit par l'entreprise COGEMA au moment de la campagne expérimentale (actuellement Orano). Ces mesures ont été réalisées par une équipe de chercheurs Japonais en 2003 [5]. Dans ces travaux, les mesures de coefficients de diffusion dans l'enrobé STE3 sont comparées aux mesures réalisées par [61] sur des enrobés Japonais produits par « Kansai Electric », ainsi qu'aux mesures réalisées par [62] sur des enrobés bitumineux belges – Eurobitume R8/40. L'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés Figure 4.8. Dans ces travaux, deux paramètres sont étudiés :

- L'impact de la température (température ambiante, 23°C, 40°C, ...)
- La nature du lixiviat (eau dé-ionisé, eau cimentaire, eau de site)

Bituminized waste	Bitumen	Leaching test			$D$ (m <sup>2</sup> /s)	Reference	
		Temperature	Period	Leachant			
"Kansai Electric"	(not reported)	Room temperature, 60, 90°C	15 months	Deionized water, mortar water	$Na^+$ : $(2-3) \times 10^{-14}$	(swelling not reported)	Yamaguchi <i>et al.</i> , 1999 <sup>22)</sup>
		23°C		Clay water	$Na^+$ : $1.4 \times 10^{-13}$ $NO_3^-$ : $8.4 \times 10^{-14}$ $Ca^{2+}$ : $6.9 \times 10^{-15}$ $SO_4^{2-}$ : $9.8 \times 10^{-16}$	(after swelling)	
Eurobitum R85/40	Soft		720 days	Clay-cement water	$Na^+$ : $1.5 \times 10^{-13}$ $NO_3^-$ : $8.9 \times 10^{-14}$	(after swelling)	Sneyers and Van Iseghem, 1998 <sup>3)</sup>
		40°C		Clay water	$Na^+$ : $3.4 \times 10^{-13}$ $NO_3^-$ : $1.7 \times 10^{-13}$ $Ca^{2+}$ : $2.2 \times 10^{-14}$ $SO_4^{2-}$ : $1.2 \times 10^{-14}$	(after swelling)	
				Clay-cement water	$Na^+$ : $1.1 \times 10^{-13}$ $NO_3^-$ : $6.7 \times 10^{-14}$	(after swelling)	
"COGEMA"	Soft	25°C	224 days	Deionized water	$Na^+, NO_3^-$ : $< 8 \times 10^{-15}$ (before swelling)		This study
					$Na^+, NO_3^-$ : $3 \times 10^{-13}$ (after swelling)		
		45°C			$Na^+, NO_3^-$ : $8 \times 10^{-15}$ (before swelling) $Na^+, NO_3^-$ : $2 \times 10^{-12}$ (after swelling)		
				0.03-mol/l KOH	$Sr^{2+}$ : $2 \times 10^{-16}$ (before swelling) $Sr^{2+}$ : $2 \times 10^{-15}$ (after swelling)		
					$Sr^{2+}$ : $1 \times 10^{-16}$ (before swelling) $Sr^{2+}$ : $8 \times 10^{-16}$ (after swelling)		

Figure 4.8 - Coefficient de diffusion de différents ions obtenues à partir d'essais de lixiviation d'échantillons d'enrobés bitumineux. [5]

Pour étudier l'impact de la température, les mesures sont réalisées à 23°C et à 40°C dans les travaux de [62] et à 25°C et 45°C dans les travaux de [5]. Les résultats mettent en évidence une influence de la température : les mécanismes diffusifs semblent accélérés par la montée en température. Ainsi, pour l'Eurobitume R85/40, le coefficient de diffusion de l'ion sodium -  $Na^+$  - passe de  $1,4.10^{-13} m^2.s^{-1}$  à 23°C à  $3,4.10^{-13} m^2.s^{-1}$  à 40°C. Cette augmentation est observée pour l'ensemble des ions étudiés – nitrate  $NO_3^-$ , calcium  $Ca^{2+}$  et sulfate  $SO_4^{2-}$ . Le modèle présenté dans ce travail fait l'hypothèse d'une température constante au cours de la reprise en eau. Cette hypothèse est adaptée dans le cadre du stockage géologique, la reprise en eau arrivant après la fin du transitoire thermique [63]. Il conviendra cependant d'adapter les valeurs de coefficient de diffusion à la température représentative du stockage qui est d'environ 25°C (si on prend comme référence les mesures réalisées au laboratoire souterrain de Bure, creusé à la profondeur et dans la roche retenue pour Cigéo [63]). Dans le cadre de la modélisation des essais de reprise en eau réalisés en laboratoire, l'hypothèse d'une température constante (car régulée au sein du laboratoire pour ne pas influencer sur les essais) et égale à la température ambiante est pertinente.

Pour analyser l'impact de la nature de la solution de lixiviation, deux solutions sont utilisées dans les travaux de [62] : une eau représentative du site d'implantation d'un stockage dans l'argilite – appelée « Clay water » - et une solution reprenant les caractéristiques d'une eau cimentaire et de l'eau de site – appelée « Clay-cement water ». Les résultats mettent en évidence une influence de la nature de la solution de lixiviation. Ainsi, pour l'Eurobitum R85/40 à 40°C, le coefficient de diffusion de l'ion sodium passe de  $3,4.10^{-13} m^2.s^{-1}$  avec l'eau de site pour solution de lixiviation, à  $1,1.10^{-13} m^2.s^{-1}$  avec une eau cimentaire pour solution de lixiviation. Les résultats présentés par [5] conduisent aux mêmes conclusions. Le modèle proposé dans ce travail permet de prendre en compte une solution de lixiviation chargée en ions. Seule la présence des sels dissous en solution va impacter le calcul, car elle va jouer sur les gradients de concentration et ainsi sur les phénomènes diffusifs et osmotique. L'impact d'une solution basique – typique d'une eau cimentaire – sur la reprise en eau est actuellement étudié expérimentalement au CEA Marcoule.

#### 4.4.2 Paramètres de la loi de dissolution

Nous rappelons la loi de dissolution utilisé par l'UPC et précédemment présentée dans la section 2.2.4 :

$$\frac{d\phi_c}{dt} \rho_c = \frac{dm}{dt} = \phi_c \sigma_c \beta \left[ \frac{\omega_s}{(\omega_s)_{sat}} - 1 \right] \quad (4.2)$$

Elle fait intervenir un certain nombre de paramètres dont la vitesse de dissolution, notée  $\beta$ , et la surface spécifique des cristaux de sel, notée  $\sigma_c$ . La vitesse de dissolution dépend de la température (loi de type Arrhenius). La surface spécifique des cristaux de sels est liée à la nature du sel, le nombre de cristaux et leurs dimensions. Dans un souci de simplification, ces grandeurs seront prises constantes au cours de la reprise en eau et aucune distinction ne sera faite entre les différents sels. Les valeurs numériques utilisées sont issues des travaux de l'UPC [10], [7]. Elles sont données dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 - Valeurs numériques des paramètres de la loi de dissolution [17], [10], [7].

Paramètres	Notation	Valeurs
Vitesse de dissolution des cristaux de sel	$\beta$	$10^{-5} kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$
Surface spécifique des cristaux de sel	$\sigma_c$	$148 m^2 \cdot m^{-3}$

## 4.5 CONCLUSION

Les résultats des essais expérimentaux menés par le CEA qui vont être utilisés pour le recalage sont les mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel lixivié par un échantillon M40\_NaNO3\_2013. Ces mesures ont été présentées dans la partie 4.2.3.

Un certain nombre de paramètres du modèle sont déterminés à partir de mesures expérimentales directes ou indirectes. C'est le cas notamment du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée et du sodium. La loi d'évolution de ce paramètre avec la porosité est présentée dans la section 3.4.4.1. Les paramètres mécaniques ont également été mesurés expérimentalement – le module d'Young, le coefficient de Poisson et la viscosité déviatorique du bitume. Pour la loi de dissolution, n'ayant pas d'éléments expérimentaux, on s'est appuyé sur les travaux présents dans la littérature.

En revanche, aucune mesure expérimentale n'est disponible pour la perméabilité initiale des enrobés bitumineux ainsi que son évolution avec la porosité au cours de la reprise en eau. Il en est de même pour le coefficient d'efficacité osmotique et son évolution. Ces paramètres clés du modèle présentés dans le CHAPITRE 3 doivent donc être recalés. C'est l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS NUMERIQUES

Les résultats numériques obtenus avec le modèle numérique sont présentés et discutés dans ce chapitre. Dans un premier temps, le travail de modélisation a été basé sur une hypothèse de porosité initiale négligeable dans le matériau. La prédiction des résultats expérimentaux avec cette hypothèse conduit à l'obtention de paramètres de recalage dont le sens physique est discutée dans cette partie. De nouvelles données expérimentales obtenues par le CEA ont finalement mis en évidence l'existence d'une porosité significative dans les enrobés bitumineux avant la reprise en eau. Cette porosité serait *a priori* non saturée initialement [64]. Ces éléments nouveaux remettent en cause l'hypothèse faite dans la modélisation qui consiste à négliger la phase de saturation (ou hydratation) du matériau. Une méthode de prise en compte de l'impact de la phase d'hydratation sur la masse d'eau absorbée et la masse de sel relargué est donc proposée dans un second temps dans ce chapitre. Cette prise en compte permet finalement de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux, en utilisant la mesure expérimentale de la viscosité de la matrice bitumineuse et en respectant les hypothèses de variations des paramètres diffusifs, osmotique et darcéen – conformément aux résultats de la littérature.

## 5.1 HYPOTHESE DE MODELISATION DE L'ESSAI DE REFERENCE

La géométrie, les conditions limites et les conditions initiales ainsi que la composition détaillée de l'échantillon d'enrobé bitumineux qui est simulé numériquement sont présentées ci-dessous. L'échantillon d'enrobé bitumineux qui est simulé, est un échantillon d'enrobé bitumineux simplifié. Il ne contient qu'un seul type de cristaux de sel, du nitrate de sodium (cf. 4.2). L'utilisation d'un tel enrobé bitumineux est approprié pour le recalage du modèle numérique, qui pour rappel ne permet de modéliser à l'heure actuelle que des enrobés monosels.

L'essai de référence utilisé pour la modélisation est l'enrobé monosel de nitrate de sodium contenant initialement 23.8% volumique de cristaux de nitrate de sodium, ce qui correspond à 40% massique. Comme vu au chapitre 3, la notation simplifiée de cet enrobé est la suivante : M40\_NaNO3. Cette composition conduit à une masse volumique théorique de l'enrobé bitumineux de  $1350 \text{ kg.m}^{-3}$ . L'échantillon simulé est préparé à partir de 20 g d'enrobé bitumineux, ce qui en se basant sur la masse volumique du matériau et le diamètre du contenant dans lequel l'échantillon est placé, conduit à une hauteur de l'échantillon égale à  $h = 7,5.10^{-3} \text{ m}$ . La géométrie retenue pour la simulation numérique est de type 1 D plan. Une représentation schématique de la géométrie modélisée ainsi que des conditions aux limites du problème est présentée Figure 5.1. Sur le bord haut, la surface libre de l'échantillon est en contact avec la solution de lixiviation. La solution de lixiviation est de l'eau pure, la fraction volumique de sel dissous en solution dans cette eau est donc prise égale à zéro. Comme il s'agit de la surface libre, la pression interstitielle est prise égale à la pression atmosphérique à cet endroit et la contrainte effective est nulle, ce qui correspond à une contrainte totale  $\sigma_{x=0} = -0,1 \text{ MPa}$ . Le bord opposé correspond au fond du contenant, les déplacements sont bloqués et les flux sont nuls.

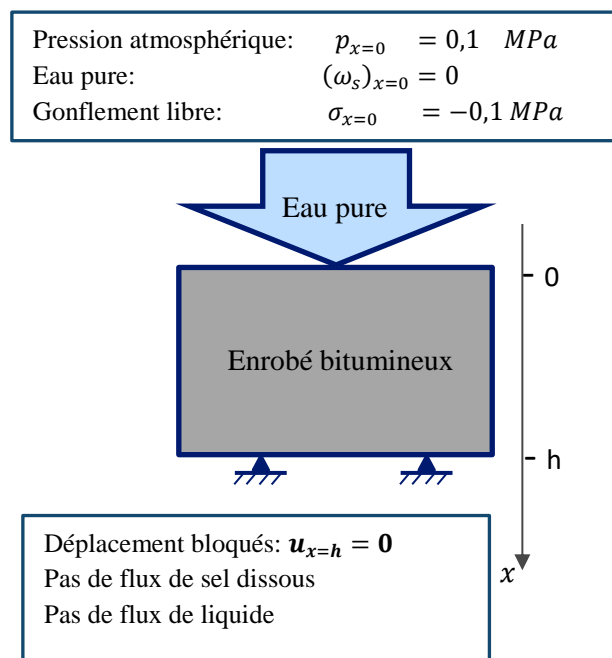


Figure 5.1 - Représentation schématique de la géométrie simulée numériquement ainsi que des conditions limites du problème [40].

L'échantillon est initialement considéré comme saturé en eau. La porosité est définie comme la fraction volumique accessible à la phase liquide. Initialement, on considère que la pression interstitielle est égale à



la pression atmosphérique et que l'eau interstitielle est saturée en sel dissous  $(\omega_s)_{t=0} = (\omega_s)_{sat}$ . Ici, il s'agit de nitrate de sodium pour lequel la fraction massique à saturation dans l'eau est  $(\omega_s)_{sat} = 0.47$ . Les deux grandeurs utilisées pour le recalage du modèle numérique sont l'évolution de la masse d'eau absorbée par l'échantillon - Figure 5.2 - et l'évolution de la masse de sel lixivié hors de l'échantillon - Figure 5.3 - mesurées au CEA de Marcoule et détaillées dans la section 4.2.3. La reprise en eau de l'échantillon concerné est réalisée sur une durée de 651 jours.

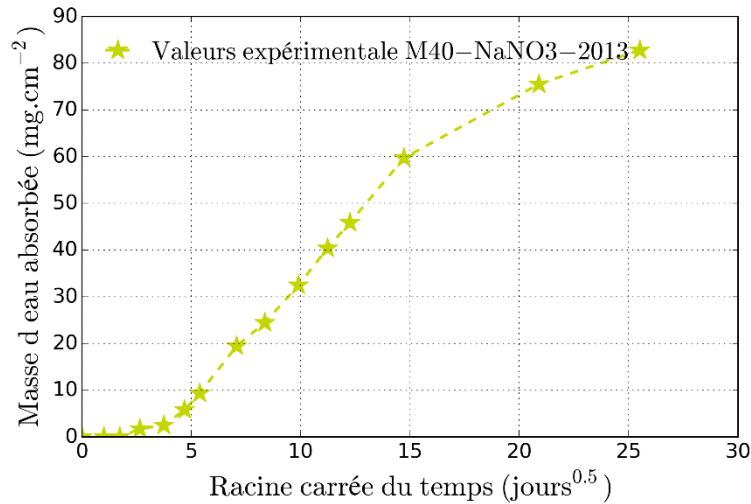


Figure 5.2 - Mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée par un échantillon M40\_NaNO3\_2013 en fonction de la racine carrée du temps. (Données CEA\_Marcoule)

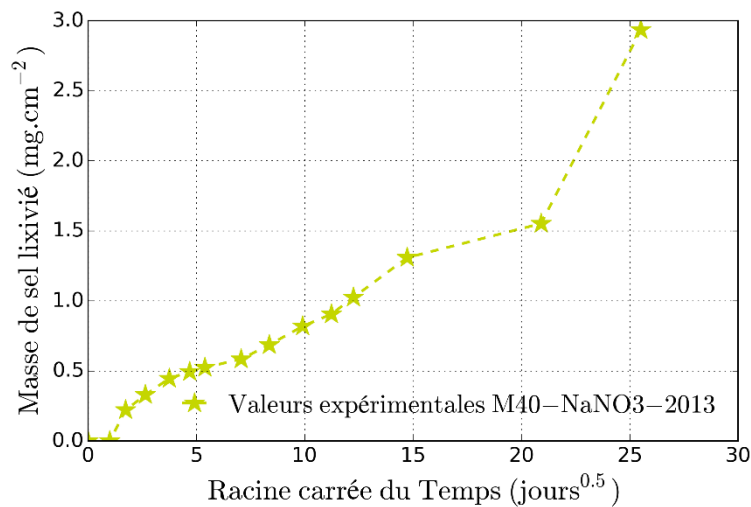


Figure 5.3 - Mesures expérimentales de la masse de sel lixivié par un échantillon M40\_NaNO3\_2013 en fonction de la racine carrée du temps. (Données CEA\_Marcoule)

On a à notre disposition les mesures de masse d'eau absorbée pour autre échantillon dont la composition est identique : M40\_NaNO3. Il s'agit d'un essai réalisé lors d'une campagne antérieure en 2007. La courbe correspondante est présentée ci-dessous.

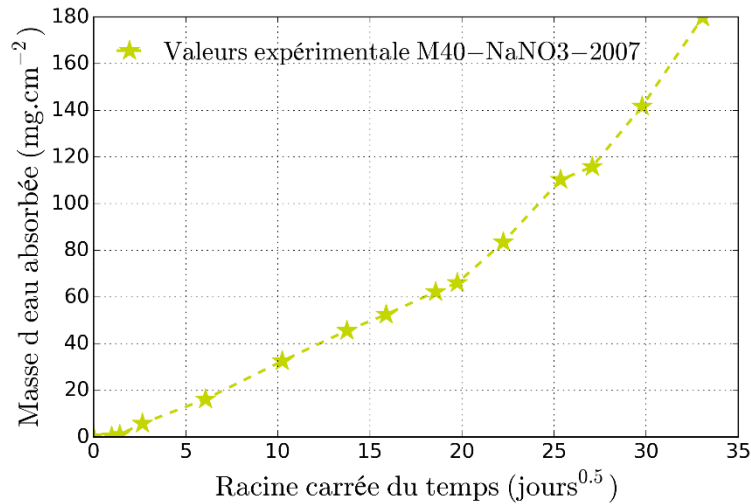


Figure 5.4 - Mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée par un échantillon M40\_NaNO3\_2007 en fonction de la racine carrée du temps. (Données CEA\_Marcoule)

Les deux courbes ont des tendances d'évolution sensiblement différentes alors que les échantillons utilisés ont des compositions identiques. La comparaison de ces deux courbes expérimentales met en évidence les incertitudes inhérentes à des résultats expérimentaux obtenus sur ce type de matériau. On rappelle que ce point est important à garder à l'esprit au cours du recalage du modèle.

## 5.2 RECALAGE N°1 (POROSITE INITIALE NEGLIGEABLE)

### 5.2.1 Hypothèses de modélisation – Paramètres matériaux

L'hypothèse principale de ce premier recalage est la considération d'un matériau dont la porosité initiale est très faible – de l'ordre de 1%. Cette hypothèse s'appuie notamment sur les travaux de modélisation présents dans la littérature, qui considèrent une porosité initiale de 1% pour des enrobés bitumineux de type « Eurobitume », pour la simulation d'essai de lixiviation en milieu confiné à contre pression constante [17], [10], [7]. En outre, dans un premier temps, les observations MEBE réalisées au CEA sur des échantillons d'enrobés bitumineux M40\_NaNO3, ne permettaient pas de mettre en évidence une porosité initiale.

L'une des hypothèses fortes du modèle est de considérer le matériau comme saturé à tout moment et donc notamment initialement, i.e. dès le début de la reprise en eau. Cela revient à négliger l'impact de la phase d'hydratation du matériau. Ce choix s'explique par une volonté de simplification du modèle, notamment pour limiter le nombre de paramètres physiques à recalibrer. Dans le cas d'une porosité négligeable, supposer que l'impact de la phase de saturation de l'échantillon est négligeable, est une hypothèse raisonnable. Les paramètres généraux du modèle sont présentés dans le Tableau 5.1. Pour ce recalage le coefficient de diffusion effectif du nitrate de sodium – noté  $D_{eff}$  – est calculé à partir du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée – noté  $D$  – et du coefficient d'efficacité osmotique – noté  $\tau$  – suivant la loi appelée équation (5.1) et qui a été introduite dans la partie 3.2.3. La loi d'évolution du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée est rappelée équation (5.2), avec  $D_{o_i}$  le coefficient de diffusion effectif initiale de l'eau tritiée dans le matériau et  $n_l$  la porosité eulérienne.

Tableau 5.1 – Valeurs numérique des paramètres matériau issues de la littérature ou de l'exploitation des données expérimentales présentée dans le CHAPITRE 4.

Paramètres	Notation	Valeurs
Coefficient de diffusion effectif initial de l'eau tritiée	$D_{0i}$	$3.10^{-14}m^2.s^{-1}$
Module d'Young	$E$	$2,4.10^7 Pa$
Coefficient de Poisson	$\nu$	0,47
Masse volumique de l'eau liquide pure à pression atmosphérique	$\rho_l$	$1000kg.m^{-3}$
Masse volumique des cristaux	$\rho_c$	$2260kg.m^{-3}$
Vitesse de dissolution des cristaux de sel	$\beta$	$10^{-5}kg.s^{-1}.m^{-3}$
Surface spécifique des cristaux de sel	$\sigma_c$	$148 m^{-1}$
Masse molaire du nitrate de sodium dissous	$M_s$	$85.10^{-3} kg.mol^{-1}$
Viscosité dynamique de l'eau liquide	$\mu$	$10^{-3}Pa.s$

$$D_{eff} = D (1 - \tau) \quad (5.1)$$

$$D = D_{0i} \left( 1 + \frac{3n_l}{1 - n_l} \right) \quad (5.2)$$

## 5.2.2 Etude paramétrique et stratégie de recalage

Au cours de la thèse, des études numériques portant sur l'influence de la variation de certains paramètres ont été menées, une partie de ces travaux a été publier dans [65]. Ces études portent sur l'influence de la variation du coefficient de diffusion effectif, du coefficient d'efficacité osmotique, de la viscosité déviatorique du bitume et de la perméabilité du matériau avec la porosité. Ces études ont permis d'aboutir à l'obtention d'un jeu de paramètres de recalage adapté à la reproduction des résultats expérimentaux, les résultats associés seront présentés dans la section 5.2.3. Les trois paramètres de recalage étant : la perméabilité, la viscosité déviatorique et le coefficient d'efficacité osmotique.

Dans la présente section, une étude paramétrique est présentée dans le but d'expliquer les logiques qui ont conduits à l'obtention du jeu de paramètres final. L'étude se concentre pour chaque paramètre sur un intervalle centré sur la valeur de référence (cf. Tableau 5.2). Les deux autres paramètres de recalage étant pris égaux à leur valeur de référence respective.

Dans un premiers temps, l'impact de la variation des paramètres de recalage sur la prédiction de l'évolution de la masse de sel lixivié est étudié. L'influence de la perméabilité initiale, du coefficient de viscosité déviatorique et de l'efficacité osmotique est étudiée au regard de ce résultat uniquement. Dans un second temps, l'étude sera complétée en s'intéressant à l'évolution de la masse d'eau absorbée.

### 5.2.2.1 Etude de la masse de sel lixivié

La Figure 5.5 présente l'étude de l'influence de la perméabilité initiale sur la modélisation numérique de l'évolution de la masse de sel relargué par l'échantillon. Trois valeurs de perméabilité initiale sont testées -  $k_i = 4.10^{-24}m^2$ ,  $k_i = 4.10^{-25}m^2$  et  $k_i = 4.10^{-26}m^2$  - afin de voir l'influence de ce paramètre sur la cinétique de lixiviation de l'enrobé bitumineux. Les résultats numériques ainsi qu'expérimentaux de référence sont présentés sur la Figure 5.5. Cette étude paramétrique met en évidence un rôle négligeable de la perméabilité initiale sur la cinétique de relargage de sel. Il est important de préciser que cela n'est pas toujours le cas. En effet la perméabilité influe sur les flux de la phase liquide, par l'intermédiaire du transport darceén et du flux osmotique. Le transport advectif de sel dissous dans la phase liquide est potentiellement impacté et pourrait conduire à une influence significative de la perméabilité initiale sur la cinétique de transport du sel dissous et donc sur le relargage de sel au cours de la reprise en eau. Cependant,

dans le cas étudié Figure 5.5, le coefficient d'efficacité osmotique est pris égale à sa valeur de référence (cf. Tableau 5.2) *i.e.* très proche de 1. Cela induit une limitation quasiment totale de tout transport advectif. Lorsque le coefficient d'efficacité osmotique est plus faible alors la perméabilité initiale peut avoir un impact non négligeable sur la cinétique de relargage des sels.

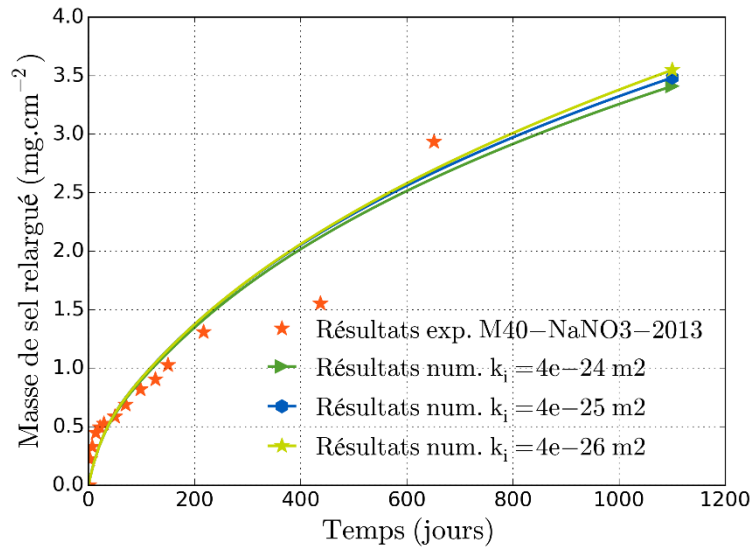


Figure 5.5 - Etude paramétrique sur l'impact de la perméabilité initiale sur l'évolution de la masse de sel relargué au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de la perméabilité initiale  $k_i = 4.10^{-24}m^2$ ,  $k_i = 4.10^{-25}m^2$  et  $k_i = 4.10^{-26}m^2$ .

L'impact de la viscosité déviatorique sur le relargage de sel par l'enrobé a également été étudié au cours de ce travail de thèse [40]. La Figure 5.6 présente les masses de sel relargué fournies par le modèle numérique pour trois valeurs différentes de la viscosité déviatorique :  $\eta_d = 3.10^{14}Pa.s$ ,  $\eta_d = 3.10^{15}Pa.s$  et  $\eta_d = 3.10^{16}Pa.s$ . Ces résultats numériques sont comparés à la courbe expérimentale de masse de sel lixivié correspondant. Cette étude paramétrique met en évidence un impact très faible de ce paramètre sur l'évolution de la masse de sel relargué par l'échantillon lors de la reprise en eau aux temps courts. La viscosité du bitume influence le gonflement de l'échantillon (cf. Figure 5.7) : plus la viscosité est faible, plus le gonflement est important, et donc plus la porosité augmente. Cela influence peu le relargage de sel, il est néanmoins possible de constater que lorsque la viscosité déviatorique du bitume passe de  $3.10^{15}Pa.s$  à  $3.10^{14}Pa.s$  – soit un ordre de grandeur de différence - la cinétique de relargage de sel diminue à long terme. L'écart de masse de sel relarguée après 1000 jours de simulation est d'environ  $0.5 mg.cm^{-2}$  - soit environ 14 %. Cet impact reste relativement faible au vue de de l'écart d'un ordre de grandeur entre les deux viscosités déviatorique considérée. De plus lorsque la viscosité déviatorique est supérieure à  $3.10^{15}Pa.s$  alors sa variation n'influence plus la cinétique de relargage des sels.

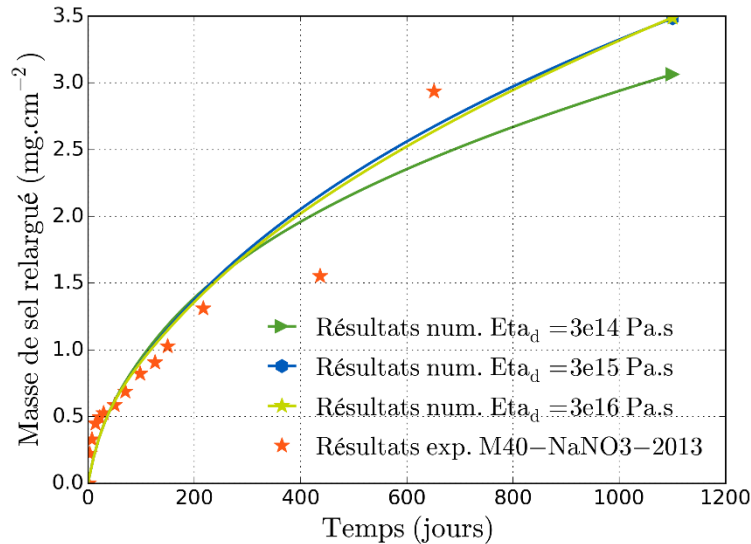


Figure 5.6 - Etude paramétrique sur l'impact de la viscosité déviatorique sur l'évolution de la masse de sel relargué au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de la viscosité déviatorique  $\eta_d = 3.10^{14} Pa.s$ ,  $\eta_d = 3.10^{15} Pa.s$  et  $\eta_d = 3.10^{16} Pa.s$ . [40]

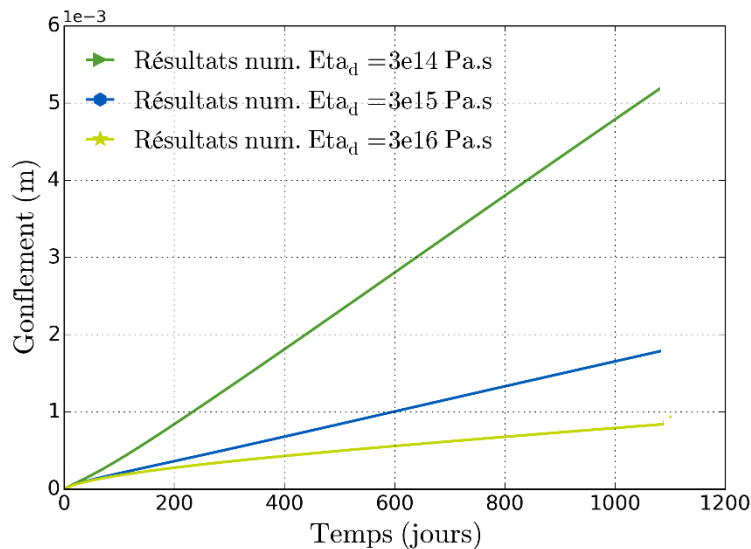


Figure 5.7 - Etude paramétrique sur l'impact de la viscosité déviatorique sur l'évolution du gonflement de l'échantillon au cours de la reprise en eau. Les résultats du modèle numérique sont comparés pour trois valeurs différentes de la viscosité déviatorique  $\eta_d = 3.10^{14} Pa.s$ ,  $\eta_d = 3.10^{15} Pa.s$  et  $\eta_d = 3.10^{16} Pa.s$ .

Les résultats de l'étude de l'influence de l'efficacité osmotique sur la cinétique de relargage des sels dissous sont présentés sur la Figure 5.8. Les résultats du modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de l'efficacité osmotique tel que :  $(1 - \tau) = 5.10^{-4}$ ,  $(1 - \tau) = 4.10^{-4}$  et  $(1 - \tau) = 3.10^{-4}$ . Ces résultats mettent en évidence une forte influence du coefficient d'efficacité osmotique sur la cinétique de relargage des sels. Pour une variation de  $1.10^{-2} \%$  de ce coefficient, la masse de sel relargué au bout de 1000 jours de reprise en eau varie d'environ  $5 mg.cm^{-2}$  – soit environ 14 %. Pour rappel le coefficient d'efficacité osmotique rend compte de la capacité de la membrane bitume à jouer le rôle de membrane semi-perméable, i.e. sa capacité à empêcher le transport du soluté, ici le nitrate de sodium dissous. Ce paramètre est présent dans les équations régissant le mécanisme diffusif (cf. 2.2.1 et 3.2.3) et dans les équations régissant le mécanisme osmotique (cf. 2.2.3 et 3.2.2).

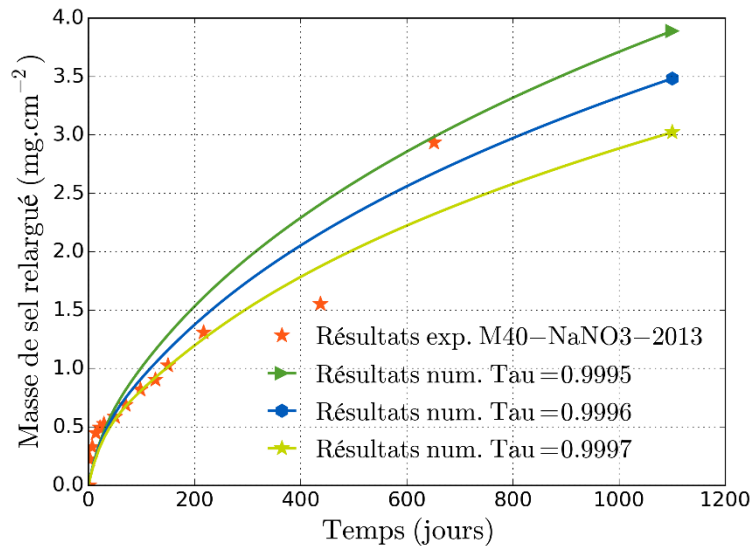


Figure 5.8 - Etude paramétrique sur l'impact de l'efficacité osmotique sur l'évolution de la masse de sel relargué au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de l'efficacité osmotique  $\tau = 0.9995$ ,  $\tau = 0.9996$  et  $\tau = 0.9997$ .

### 5.2.2.1 Etude de la masse d'eau absorbée

Les études paramétriques présentées ci-dessus montrent que parmi les trois paramètres de recalage – et avec les ordres de grandeur retenus - seul le coefficient d'efficacité osmotique a un impact significatif sur l'évolution de la masse de sels relarguée par l'échantillon d'enrobé bitumineux au cours de la reprise en eau. La stratégie de recalage est donc de déterminer la valeur du coefficient d'efficacité osmotique -  $\tau$  - à partir de cette courbe expérimentale d'évolution de la masse de sel relarguée par l'échantillon au cours du temps. Les deux autres paramètres de recalage – la viscosité déviatorique et la perméabilité initiale – sont déterminés ensuite en s'appuyant sur les mesures de masse d'eau absorbée et les mesures de porosité maximale atteinte au cours de la lixiviation des échantillons d'enrobés bitumineux.

Dans cette section, on s'intéresse donc à l'impact de la variation des paramètres de recalage sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours des essais de lixiviation.

Le premier paramètre dont l'influence sur la cinétique d'absorption de l'eau est étudiée est comme précédemment la perméabilité initiale. Les résultats numériques correspondant sont comparés à la courbe expérimentale sur la Figure 5.9. Ces résultats mettent en évidence une forte influence de la perméabilité initiale sur l'évolution de la masse d'eau absorbée par l'échantillon au cours de la simulation de l'essai. Ce résultat est logique puisque la perméabilité est un paramètre qui régit les flux darciens et osmotique (cf. 3.2) qui sont les deux mécanismes contribuant au transport de l'eau au travers de la matrice bitumineuse.

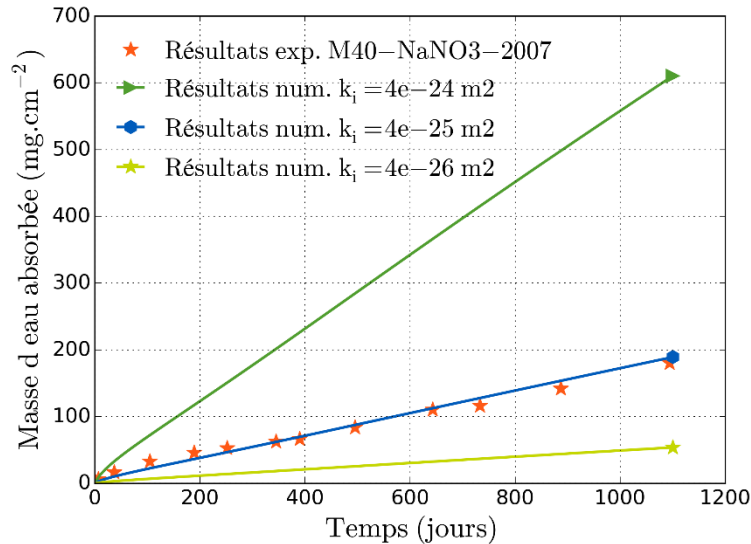


Figure 5.9 - Etude paramétrique sur l'impact de la perméabilité initiale sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de la perméabilité initiale  $k_i = 4.10^{-24}m^2$ ,  $k_i = 4.10^{-25}m^2$  et  $k_i = 4.10^{-26}m^2$ .

La Figure 5.10 présente les résultats fournis par le modèle numérique, concernant la masse d'eau absorbée par l'échantillon, pour trois valeurs différentes de la viscosité déviatorique :  $\eta_d = 3.10^{14}Pa.s$ ,  $\eta_d = 3.10^{15}Pa.s$  et  $\eta_d = 3.10^{16}Pa.s$ , ainsi que la courbe expérimentale correspondante. Cette étude paramétrique met en évidence un impact significatif de ce paramètre sur l'évolution de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. Celui-ci s'explique par le gonflement de l'échantillon qui est fortement dépendant de l'importance des déformations visqueuses et donc largement impacté par les variations de la viscosité déviatorique (cf. Figure 5.7)

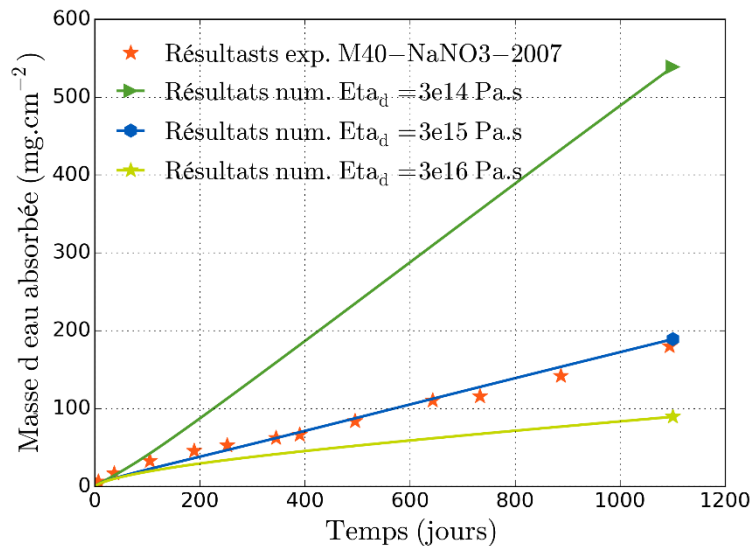


Figure 5.10 - Etude paramétrique sur l'impact de la viscosité déviatorique sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de la viscosité déviatorique  $\eta_d = 3.10^{14}Pa.s$ ,  $\eta_d = 3.10^{15}Pa.s$  et  $\eta_d = 3.10^{16}Pa.s$ .

Enfin, les résultats de l'étude paramétrique concernant l'impact de l'efficacité osmotique sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de la lixiviation de l'échantillon d'enrobé bitumineux sont présentés sur la Figure 5.11. Ils traduisent un impact négligeable de ce paramètre physique sur l'évolution de la masse

d'eau absorbée donnée par le modèle numérique. L'impact sur le gonflement de l'échantillon est également négligeable : cf. Figure 5.12. Cela est cohérent, puisque le gonflement de l'échantillon et la reprise en eau sont étroitement liés.

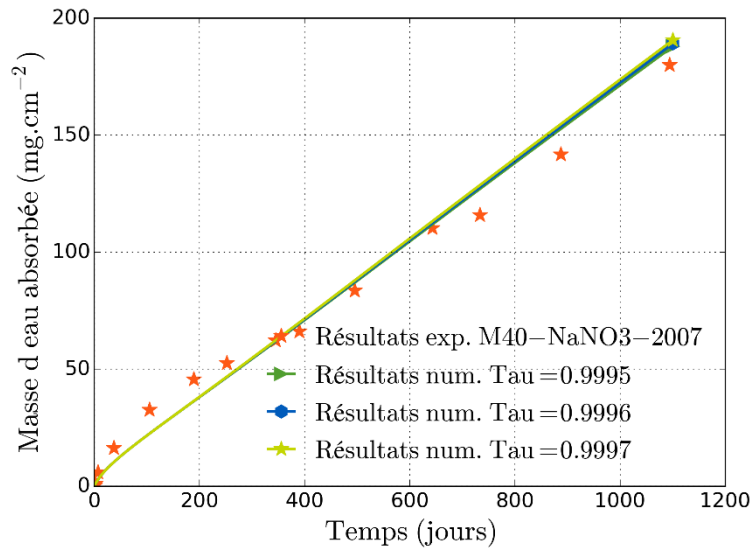


Figure 5.11 - Etude paramétrique sur l'impact de l'efficacité osmotique sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de la reprise en eau. Les résultats donnés par le modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux pour trois valeurs différentes de l'efficacité osmotique  $\tau = 0.9995$ ,  $\tau = 0.9996$  et  $\tau = 0.9997$ .

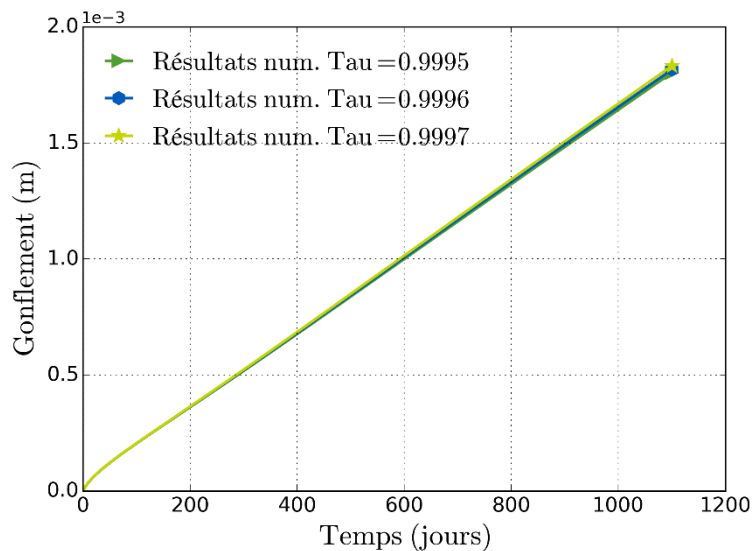


Figure 5.12 - Etude paramétrique sur l'impact de l'efficacité osmotique sur l'évolution du gonflement de l'échantillon au cours de la reprise en eau. Les résultats présentés sont donnés par le modèle numérique pour trois valeurs différentes de l'efficacité osmotique  $\tau = 0.9995$ ,  $\tau = 0.9996$  et  $\tau = 0.9997$ .

In fine, cette étude montre que la viscosité déviatorique et la perméabilité initiale ont un impact important sur la cinétique de reprise en eau tandis que l'influence du coefficient d'efficacité osmotique porte sur la cinétique de sel relargué. Ces mesures expérimentales sont exploitables pour recalibrer la viscosité déviatorique -  $\eta_d$  - et la perméabilité initiale :  $k_i$ .



### 5.2.3 Recalage final et analyse des résultats

Dans cette section, on étudie les résultats pour notamment confirmer la bonne reproduction des résultats expérimentaux par le modèle numérique. Les études de sensibilité réalisées durant cette thèse, et dont les principaux enseignements ont été présentés dans les deux sections précédentes sous forme d'étude paramétrique, nous conduisent à prendre comme référence pour ces modélisations les données présentées dans le Tableau 5.2.

On reproduit numériquement à la fois les courbes d'évolution de la masse d'eau absorbée et de la masse de sel relargué par l'échantillon. Un indicateur supplémentaire est utilisé pour confirmer le jeu de paramètres le plus approprié. Il s'agit de la valeur maximale de la porosité dans l'échantillon au cours d'un essai de reprise en eau. Cette mesure est issue des travaux de B. Gwinner [2], [4], [16]. La valeur maximale admise pour la porosité dans l'échantillon est de l'ordre de  $n_l = 0.60 \pm 0.05$ . Cette valeur est à prendre avec grande précaution puisque les enrobés bitumineux sont différents (cf. 4.3.1). Il s'agit uniquement d'un ordre de grandeur. De nombreux jeux de paramètres associés à différentes loi d'évolution avec la porosité ont été testés. Le respect des hypothèses de modélisation – porosité initiale de 1% et saturée par une solution aqueuse saturée en nitrate de sodium - conduit à considérer un coefficient d'efficacité osmotique indépendant de la porosité du matériau, et très proche de 1 ce qui correspond à un comportement proche d'une membrane semi-perméable parfaite pour la matrice bitumineuse. Cet aspect s'explique par des résultats expérimentaux qui révèlent une très faible quantité de sel relargué par l'échantillon au cours de l'essai par rapport à la masse d'eau qui est absorbée par l'échantillon – cf. Figure 5.2 et Figure 5.3.

Tableau 5.2 – Valeurs numériques des paramètres matériau déterminés par recalage, pour le recalage n°1.

Paramètres	Notation	Valeurs
Perméabilité initiale	$k_i$	$4.10^{-25} m^2$
Coefficient d'efficacité osmotique	$\tau$	$(1 - \tau) = 4.10^{-4}$
Viscosité déviatorique de la matrice bitumineuse	$\eta_{ds}$	$3.10^{15} Pa.s$

Les comparaisons des résultats numériques et expérimentaux des évolutions de la masse d'eau absorbée et de la masse de sel relargué sont présentées Figure 5.13 et Figure 5.14. Pour l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de l'essai, deux courbes expérimentales sont disponibles : M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013. Avec ce jeu de paramètres, le modèle numérique reproduit de manière remarquable les résultats expérimentaux correspondants à l'échantillon M40\_NaNO3\_2007 (l'écart quadratique moyen est de  $12.817 mg.cm^{-1}$ ). Concernant l'évolution de la masse de sel relargué, une seule courbe est disponible : M40\_NaNO3\_2013. Il n'est donc pas possible d'avoir de données sur l'incertitude de mesure. Si l'on suppose que l'incertitude de mesure de la masse de sel relargué est du même ordre que pour les mesures de masse d'eau absorbée, alors la reproduction par le modèle numérique de ce résultat expérimental est cohérente.

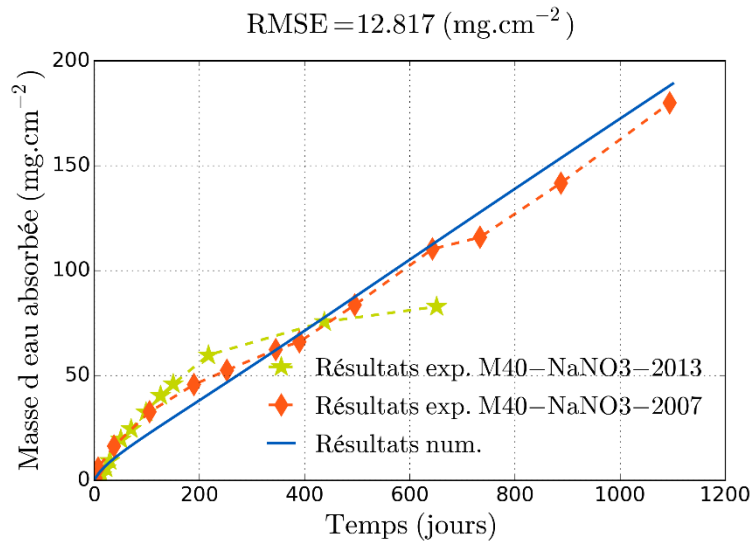


Figure 5.13 - Evolution en fonction du temps de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique.

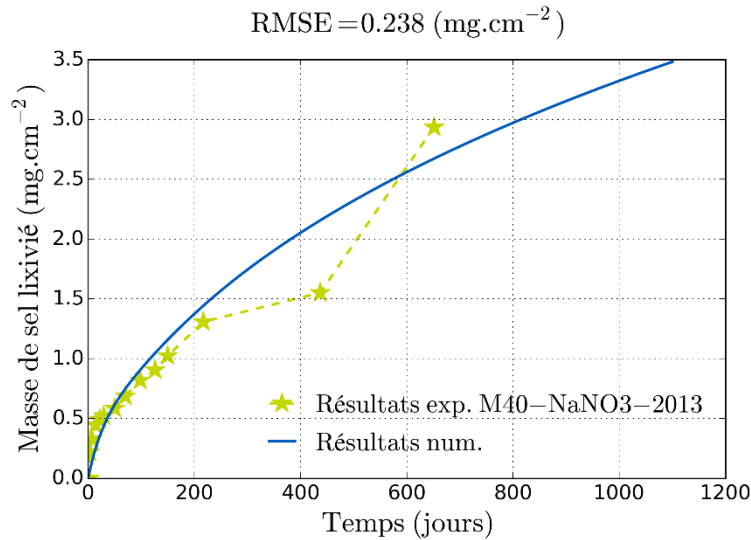


Figure 5.14 - Evolution en fonction du temps de la masse de sel relargué par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique.

La sélection du jeu de paramètres de recalage présenté dans cette partie s'appuie également sur l'étude d'autres grandeurs, données par le modèle numérique, en premier lieu desquelles la porosité. Les profils de porosité correspondants à cette simulation sont donnés initialement et après 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau (cf. Figure 5.15). On observe une augmentation progressive de la porosité proche du bord libre de l'échantillon. A 1000 jours la porosité maximale dans l'échantillon est proche de 65%. Cela est cohérent avec la valeur donnée au début de cette partie et issue des travaux de B. Gwinner. On note que l'augmentation de la porosité est limitée à la zone proche du bord libre, la porosité dans le reste de l'échantillon reste proche de la valeur initiale de 1%. Pour rappel, l'augmentation de la porosité est due à deux mécanismes différents mais étroitement liés : la dissolution des cristaux de sel et le gonflement. Pour cet échantillon, les cristaux de sel représentent initialement 24.3% du volume. Au cours de la reprise en eau leur dissolution va donc contribuer de manière significative à l'augmentation de la porosité. L'évolution du profil de la fraction volumique de cristal de sel dans l'échantillon est présentée Figure 5.16. La dissolution des cristaux est en cohérence avec l'évolution de la fraction massique de soluté dans la solution aqueuse porale (cf. Figure 5.17). La solution interstitielle reste saturée localement jusqu'à la dissolution complète

des cristaux de sel. L'évolution du gonflement global de l'échantillon au cours de la reprise en eau, donné par le modèle numérique, est présentée Figure 5.18. A 1000 jours, le gonflement est d'environ  $1,65 \cdot 10^{-3} m$  soit 22 %. Cependant le gonflement n'est pas homogène dans tout l'échantillon. Cela est bien visible sur la Figure 5.19 qui présente les profils des déformations volumiques dans l'échantillon. Le gonflement est localisé proche du bord libre, et le gonflement dépasse localement les 100 %. Le gonflement de l'échantillon est dû à l'augmentation de la pression interstitielle, dont les profils à 0, 1, 10, 100 et 1000 jours sont présentés sur la Figure 5.20. La montée en pression dans l'échantillon est principalement due à l'osmose. La condition limite en pression explique l'allure de la courbe proche du bord libre de l'échantillon (pression atmosphérique). Cela explique pourquoi les déformations volumiques et la porosité diminuent au voisinage du bord libre. D'autre part, la baisse de la surpression interstitielle entre 100 jours et 1000 jours (visibles sur la Figure 5.20) s'explique par la déformation progressive de l'échantillon, du fait des déformations de fluage.

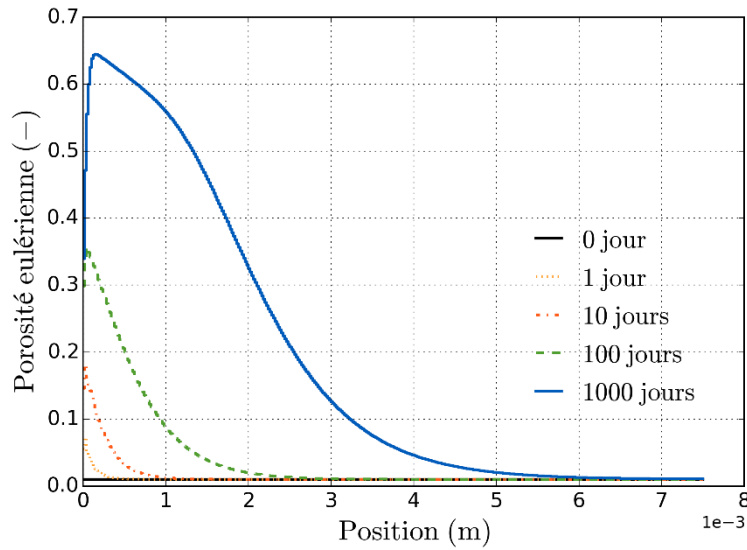


Figure 5.15 – Profils de porosité eulérienne après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

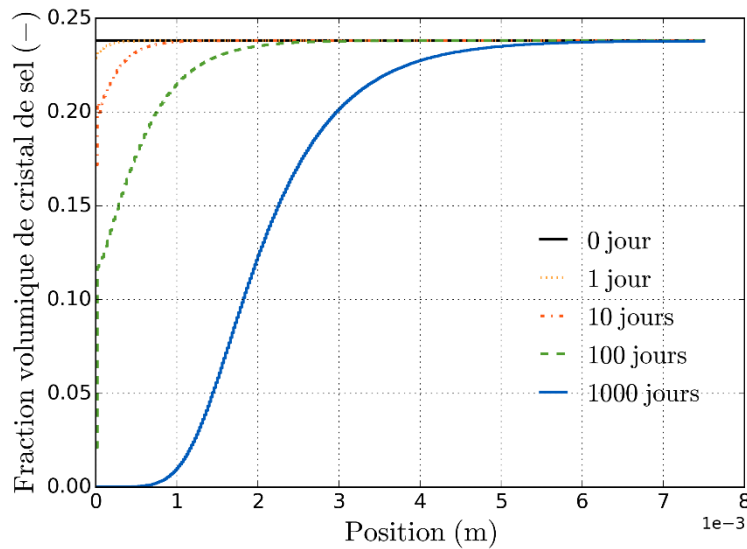


Figure 5.16 - Profils de fraction volumique de cristal de sel après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

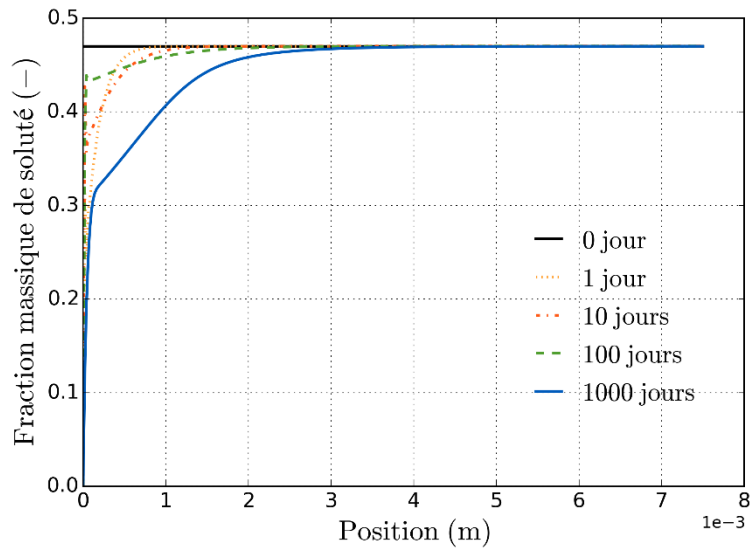


Figure 5.17 – Profils de fraction massique de soluté dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

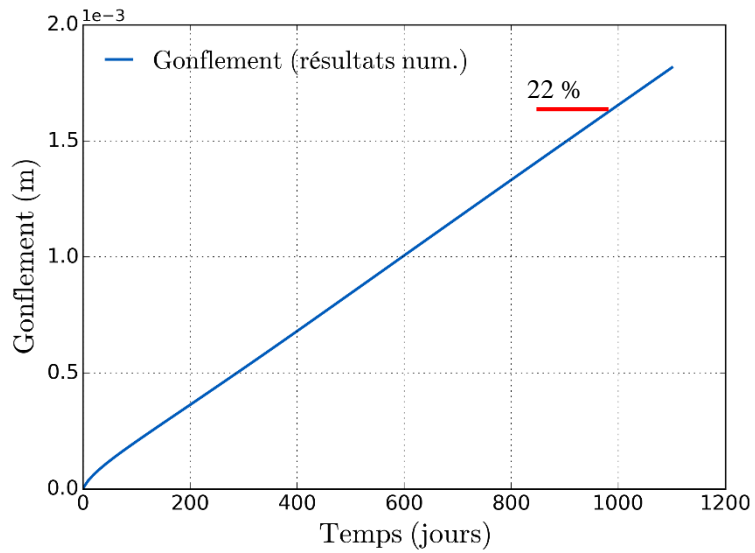


Figure 5.18 - Gonflement de l'échantillon en fonction du temps au cours de la reprise en eau.

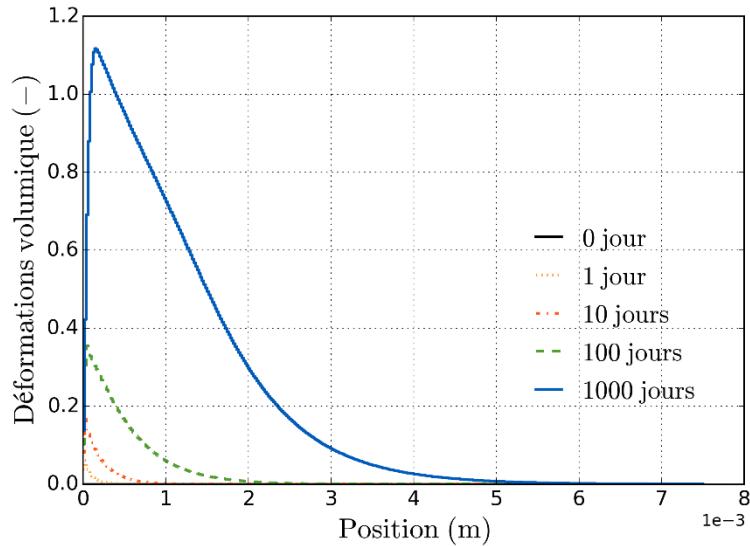


Figure 5.19 – Profils de la déformation volumique dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

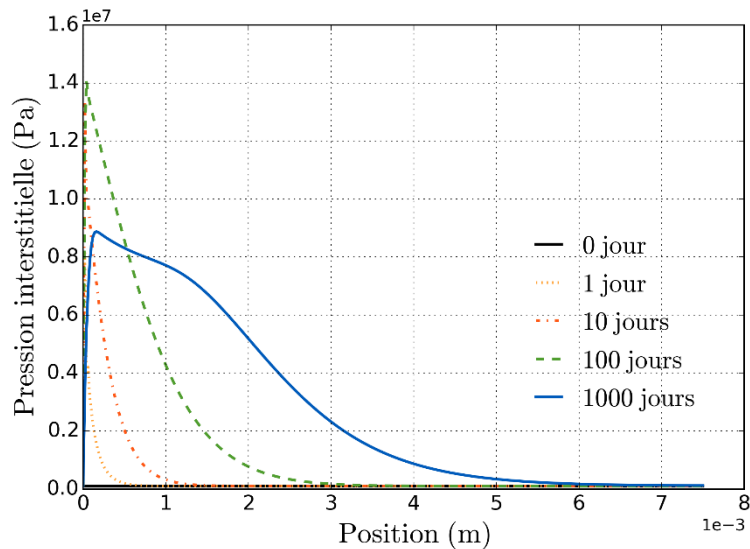


Figure 5.20 - Profils de pression interstitielle dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

Pour reproduire les résultats expérimentaux que nous avons à notre disposition, il n'existe pas un jeu unique de paramètres. Un grand nombre de possibilités a été testé, celui qui est présenté ci-dessus est le plus adapté pour reproduire les résultats expérimentaux en respectant les hypothèses énoncées en 5.2.1. Cependant ce recalage est questionnable pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le coefficient d'efficacité osmotique est pris constant c'est à dire indépendant de l'évolution de la porosité. Compte tenu de l'importance de l'évolution de la porosité au cours de la reprise en eau – de 1 % à environ 60 % cf. Figure 5.15 – l'efficacité de la membrane semi-perméable qu'est la matrice bitumineuse va *a priori* diminuer et il est donc physiquement peu pertinent de considérer un paramètre constant.

L'autre limite est la valeur numérique de la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux qui est obtenue avec ce recalage -  $\eta_{d_s} = 3.10^{15} Pa.s$ . Cette grandeur intervient dans l'expression des déformations de fluage du matériau. Dans la littérature, l'ordre de grandeur de la viscosité déviatorique du bitume se situe autour de  $1.10^8 Pa.s$ . Il y a donc environ 7 ordres de grandeurs d'écart avec la valeur obtenue par recalage. Pour rappel des mesures expérimentales par rhéométrie ont été réalisées par le CEA pour évaluer la viscosité déviatorique d'enrobés industriels simulés (cf. 4.3.3).

### 5.3 NOUVELLES HYPOTHESES DE MODELISATION

Dans un premier temps, l'objectif était de reproduire les mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel relargué en respectant l'hypothèse de porosité initiale négligeable pour les échantillons. L'aboutissement de cette partie est le recalage n°1 présenté dans la section 5.2. Ce recalage permet de reproduire convenablement les résultats expérimentaux, mais cela conduit à l'adoption d'un coefficient d'efficacité osmotique constant et proche de 1 et d'une valeur de la viscosité déviatorique du squelette qui n'as pas de sens physique. Dans le paragraphe suivant on résume pourquoi l'hypothèse de porosité négligeable conduit à ces résultats.

On se place dans le cas d'une porosité initiale négligeable (de l'ordre de 1%), on peut alors choisir de négliger la phase d'hydratation (ou saturation) du matériau (cf. section 5.2.1). Les résultats expérimentaux mettent en évidence une cinétique d'absorption d'eau bien plus rapide que celle de relargage des sels lors des essais de lixiviation (cf. 5.1). La grande quantité d'eau absorbée conduit à la dissolution importante de cristaux de sels. Cependant, les ions issus de la dissolution ne sont pas relâchés par le matériau. Cela conduit à considérer une matrice bitume qui joue un rôle de membrane semi-perméable quasi parfaite, et cela malgré l'augmentation de la porosité. Cela se traduit par un coefficient d'efficacité osmotique proche de 1 et indépendant de la porosité. L'intensité du phénomène osmotique conduit à des surpressions interstitielles importantes. Le respect des ordres de grandeurs des déformations et de la porosité maximale atteinte en fin de lixiviation, avec ses fortes surpressions interstitielles, conduit alors à considérer une viscosité très élevée et n'ayant plus de sens physique.

Ces résultats numériques ont conduit à remettre en cause l'hypothèse de porosité initiale négligeable. En effet, si l'on considère que la porosité initiale du matériau est significative (de 5 à 10%) alors la phase d'hydratation du matériau n'est plus négligeable et l'interprétation des résultats expérimentaux est différente. Cela pourrait permettre d'expliquer l'écart important entre la cinétique d'absorption de l'eau et la cinétique de relargage des ions issus de la dissolution des sels.

En parallèle, de nouveaux éléments provenant de la campagne expérimentale en cours au CEA de Marcoule, sont venus apporter la preuve de l'existence d'une porosité initiale significative pour l'ensemble des enrobés bitumineux testés. Plusieurs types de mesures ont été réalisés : de nouvelles observations au MEBE, des mesures de tassement lors de phases de consolidation en œdomètre ainsi que des mesures par comparaison de densités - densité apparente et densité effective. Ces mesures ont finalement mis en évidence une porosité initiale non négligeable dans les enrobés bitumineux étudiés. Les mesures par comparaison de densité donnent des porosités initiales de  $8 \pm 2\%$ , mesurées sur 15 échantillons, contre  $5 \pm 1\%$  mesurés par œdométrie sur 3 échantillons. Toutefois, après observation au MEBE des échantillons après consolidation sur œdomètre, une légère sous-estimation de la valeur de porosité par œdométrie a été constatée (présence de pores/bulles après consolidation). La valeur obtenue par comparaison de densités est donc plus robuste. L'intervalle des valeurs de porosité initiale lié à ces mesures est retenu pour la suite de ce travail, *i.e.*  $8 \pm 2\%$ .

Fort de ces nouvelles données, le travail de recalage du modèle numérique entre dans une seconde phase : le recalage n°2 (cf. section 5.4). Dans ce recalage, on va prendre en compte une porosité initiale significative. Pour rappel, dans le modèle numérique proposé, on considère le matériau saturé en solution aqueuse. Cette hypothèse simplificatrice était adaptée dans le cadre d'une porosité initiale négligeable, ce qui n'est plus le cas pour le recalage n°2. On va donc proposer une méthode simple, et indépendante du reste du modèle, permettant de rendre compte de la phase d'hydratation du matériau, notamment sur l'évolution de la masse d'eau absorbée et de la masse de sel relargué. Cette méthode peut être assimilée à un chaînage.

## 5.4 RECALAGE N°2 ET PRISE EN COMPTE D'UNE POROSITE INITIALE

### 5.4.1 Hypothèses de modélisation

Pour ce second recalage on considère que la porosité initiale du matériau est significative (de 6 à 10%). La porosité initiale devient un des paramètres à recalculer à l'aide des résultats expérimentaux. Avec une porosité initiale d'une telle importance, la phase de resaturation (ou hydratation) du matériau, mise en évidence notamment dans les travaux [64], n'est plus négligeable. En particulier, son impact sur l'évolution de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. En effet, une quantité importante de l'eau absorbée par l'échantillon, au cours des essais de reprise en eau, participe probablement au remplissage de la porosité initialement présente dans le matériau, l'autre partie conduisant au gonflement du matériau. Il convient donc de prendre en compte cette « eau d'hydratation » dans les modélisations. De plus, la solution d'hydratation est non saturée en sel initialement, puisqu'il s'agit de la solution de lixiviation. Cette solution va se charger en sel lors de sa diffusion au travers de l'enrobé bitumineux. Il convient donc également de prendre en compte cette quantité de sel qui va saturer l'eau d'hydratation dans les modélisations.

Comme il s'agit de sel soluble – nitrate de sodium – les cristaux proches du bord libre vont se dissoudre prioritairement pour saturer la solution. Si l'on exclue la zone proche du bord, la solution qui se diffuse dans le matériau est donc saturée en sel. La quantité de cristaux de sel dans l'échantillon ne va donc pas diminuer lors de cette phase d'hydratation. Si l'on prend en compte, de manière indépendante, la quantité d'eau d'hydratation et la quantité de masse de sel nécessaire pour saturer l'eau d'hydratation, il est alors cohérent de prendre dans notre modèle des pores saturés d'une solution aqueuse saturée en nitrate de sodium.

Le modèle numérique développé au cours de ce travail de thèse, est un modèle « saturé » monophasique. Dans le recalage présenté dans cette partie nous proposons une prise en compte simplifiée, et indépendante du reste du modèle numérique, des quantités d'eau et de sel liées à l'hydratation de l'échantillon. Cette méthode est présentée dans la section 5.4.2.

Dans la Tableau 5.3 on présente les valeurs numériques qui sont retenues, pour ce recalage, pour les principaux paramètres du modèle numérique. Les valeurs initiales de porosité, diffusion effective et perméabilité issues du recalage seront indiquées dans la section 5.4.3.

Tableau 5.3 – Valeurs numériques des paramètres matériau issues de la littérature ou de l'exploitation des données expérimentales présentées dans le CHAPITRE 4.

Paramètres	Notation	Valeurs
Viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux	$\eta_d^s$	$1,59.10^7 Pa.s$
Module d'Young	$E$	$2,4.10^7 Pa$
Coefficient de Poisson	$\nu$	0,47
Masse volumique de l'eau liquide pure à pression atmosphérique	$\rho_l$	$1000 kg.m^{-3}$
Masse volumique des cristaux	$\rho_c$	$2260 kg.m^{-3}$
Vitesse de dissolution des cristaux de sel	$\beta$	$10^{-5} kg.s^{-1}.m^{-3}$
Surface spécifique des cristaux de sel	$\sigma_c$	$148 m^{-1}$
Masse molaire du nitrate de sodium dissous	$M_s$	$85.10^{-3} kg.mol^{-1}$
Viscosité dynamique de l'eau liquide	$\mu$	$10^{-3} Pa.s$

Pour ce recalage, on utilise une définition différente du coefficient de diffusion effectif du nitrate de sodium. En effet, le coefficient d'efficacité osmotique est ici variable avec la porosité du matériau (cf. équation (5.6)). En revanche, la relation utilisée pour calculer le coefficient de diffusion effectif des ions sodium dans le recalage n°1 (cf. (5.1) et (5.2)), était adaptée pour un coefficient d'efficacité osmotique constant. Pour le nouveau recalage on utilise donc une expression différente, dans laquelle le coefficient de diffusion effectif des ions sodium dans un enrobé bitumineux ayant une porosité  $n_l$ , est directement exprimé en fonction du coefficient de diffusion effectif initial du nitrate de sodium –notée  $d_i$  – et de la porosité eulérienne en respectant la loi d'homogénéisation dite de Maxwell introduite dans la partie 3.4.4. L'expression est présentée ci-dessous :

$$D_{eff} = d_i \left( 1 + \frac{3n_l}{1 - n_l} \right) \quad (5.3)$$

#### 5.4.2 Prise en compte des quantités d'eau et de sel liées à l'hydratation de l'échantillon

D'après les constatations expérimentales réalisées par [64], sur un échantillon cylindrique d'Eurobitume de 38 mm de diamètre et 10 mm de haut, l'hydratation d'un enrobé bitumineux en condition de gonflement libre, s'effectue en trois phases distinctes. La première concerne la porosité proche du bord libre, qui est a priori connectée avec l'extérieur. Cette première phase, qui dure une cinquantaine de jours, se caractérise par une quantité importante de sel lixivié, une avancée rapide de la zone hydratée et un gonflement négligeable. La seconde phase est remarquable par un ralentissement significatif de la progression de la zone hydratée et du relargage de sel. Durant cette phase, la progression du front d'hydratation s'effectue de manière linéaire en racine carrée du temps ce qui est caractéristique d'un phénomène diffusif. Cette seconde phase est assez longue : environ 800 jours pour un « Eurobitume » [64]. Lors de cette phase la prise en eau s'accompagne d'un gonflement significatif supérieur à 30 % à 900 jours. L'épaisseur de la zone hydratée à 900 jours est d'environ 5mm. La troisième phase identifiée est une phase d'accélération des différents mécanismes qui s'explique a priori par l'atteinte d'un seuil de porosité.

On s'intéresse tout d'abord à la phase principale de l'hydratation de l'enrobé bitumineux. Il s'agit d'une phase pendant laquelle, d'après les mesures expérimentales [64], le régime d'hydratation est majoritairement diffusif. On va donc considérer que la masse d'eau absorbée nécessaire à l'hydratation du matériau, évolue de manière linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Les mesures expérimentales présentées par [64] permettent également d'avoir une information sur la vitesse d'hydratation d'un enrobé bitumineux, au bout de 1000 jours de reprise en eau, la taille de la zone hydratée est d'environ 7.5 mm. La composition de l'enrobé bitumineux étudié diffère mais cela permet néanmoins d'avoir un ordre de grandeur de la durée d'hydratation d'un échantillon. En première approximation on va donc considérer que l'hydratation de l'échantillon de 7.5 mm de hauteur s'effectue en  $t_f = 1000$  jours. Le volume d'eau d'hydratation est déterminé à partir de la porosité initiale et des dimensions de l'échantillon. Pour rappel les dimensions de l'échantillon simulé ici sont de 50 mm de diamètre et 7.5 mm de haut. Pour une porosité initiale de 7 % on trouve donc un volume d'eau d'hydratation de  $1,03 \text{ cm}^3$ . Pour s'affranchir du diamètre de l'échantillon on utilise habituellement les flux surfaciques. On obtient ainsi une masse d'eau d'hydratation de  $m_{eau \text{ hydratation } 7\%} = 52,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pour la loi d'hydratation, on choisit une évolution en racine carré du temps, en lien avec les observations de [64], qui atteint  $m_{eau \text{ hydratation } 7\%}$  à 1000 jours, cela conduit à l'expression suivante :

$$m_{eau \text{ hydratation } 7\%}(t) = m_{eau \text{ hydratation } 7\%} \sqrt{\frac{t}{t_f}} \quad (5.4)$$



La courbe correspondante est présentée Figure 5.21. Pour la suite de ce travail de recalage, cette évolution sera utilisée pour prendre en compte l'impact de l'hydratation du matériau sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de l'essai simulé. Concrètement, à chaque instant, la masse d'eau d'hydratation théorique sera additionnée à la masse d'eau absorbée fournie par le modèle numérique, puis comparée à la mesure expérimentale de la masse d'eau absorbée par l'échantillon (cf. Figure 5.23).

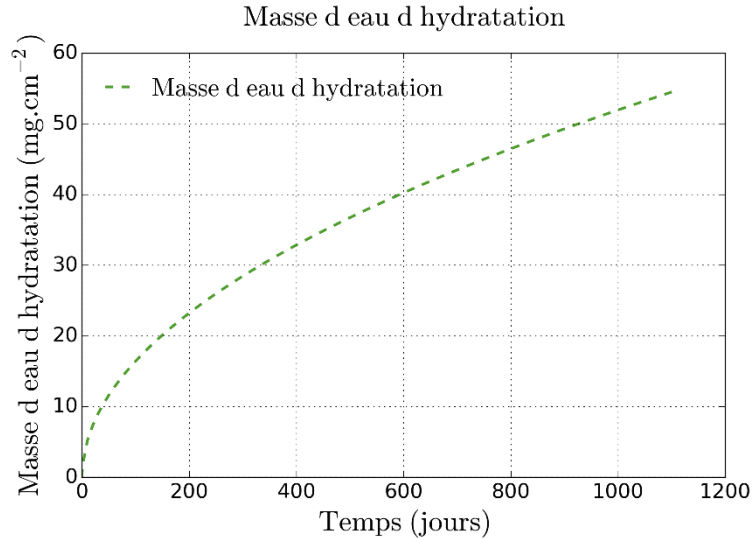


Figure 5.21 – Evolution théorique de la masse d'eau absorbée captée par l'hydratation du matériau en fonction du temps.

Le cas simulé ici est le cas de référence présenté dans la section 5.1 et portant sur l'échantillon M40\_NaNO<sub>3</sub>. Le nitrate de sodium étant fortement soluble dans l'eau, alors l'eau d'hydratation va conduire à la dissolution totale des cristaux de sel qu'elle rencontre, en commençant par ceux proche du bord libre. La quantité de sel dissous nécessaire à la saturation de l'eau d'hydratation est calculée simplement en se basant sur l'évolution théorique de l'eau d'hydratation (cf. Figure 5.21) et sur la solubilité du nitrate de sodium dans l'eau à 20°C : 0,876 kg.kg<sup>-1</sup>. On obtient donc l'expression suivante :

$$m_{sel\ saturation}(t) = 0,876 \times m_{eau\ hydratation}(t) \quad (5.5)$$

La courbe correspondante est présentée Figure 5.22.

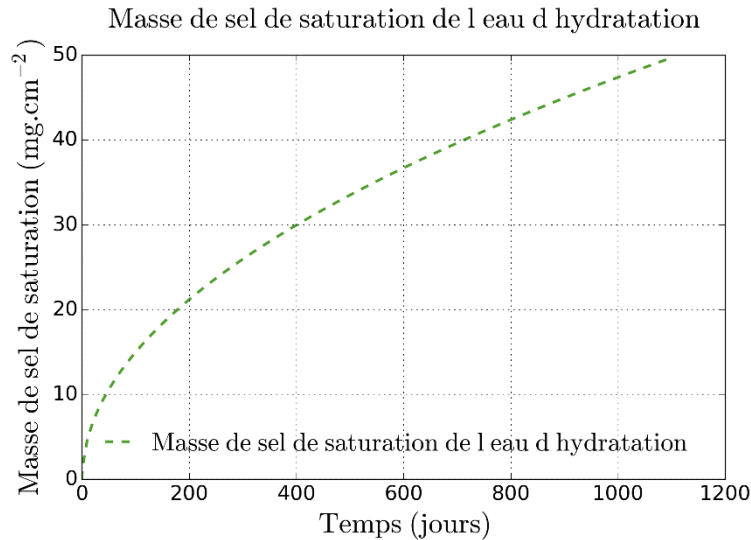


Figure 5.22 - Evolution théorique de la masse de sel requise pour la saturation de l'eau d'hydratation du matériau en fonction du temps.

### 5.4.3 Résultats

Pour ce nouveau recalage, le coefficient d'efficacité osmotique est considéré comme dépendant de la porosité du matériau. La loi d'évolution introduite dans le modèle est celle utilisée dans les travaux de modélisation de l'UPC sur les enrobés bitumineux « Eurobitume » [17], [8], [10] :

$$\tau(n_l) = \tau_i \frac{n_{li}}{n_l} \quad (5.6)$$

La valeur de référence du coefficient d'efficacité osmotique est également reprise des travaux de l'UPC :  $\tau(n_l = 0,01) = 0,95$  (cf. section 3.4.4.3). Pour une porosité initiale de 7 % la valeur initiale du coefficient d'efficacité osmotique est donc  $\tau(n_l = 0,07) = 0,135$ .

Pour la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux, les mesures réalisées sur des échantillons d'enrobé bitumineux STEL par rhéométrie sont utilisées, conduisant à  $\eta_d^s = 1,59.10^7 Pa.s$ . Il s'agit de mesures réalisées à 22°C, pour des échantillons n'ayant pas reçu de dose d'irradiation. Bien que celle-ci soit la plus représentative des valeurs disponibles, cette valeur doit cependant être utilisée avec prudence : la composition en sel de l'enrobé utilisé pour ces mesures est sensiblement différente de celle de l'enrobé simulé, la porosité initiale de l'enrobé dans le dispositif expérimental n'est pas précisément maîtrisée et est *a priori* non négligeable. Une étude paramétrique présentée en Annexe 5 permet de mettre en évidence, que pour de tels niveaux de viscosité, une variabilité d'un ordre de grandeur – au moins – de la viscosité déviatorique, n'influe pas sur les résultats du modèle numérique. En d'autre terme, le mécanisme de déformations différées de l'enrobé bitumineux, dû à la fluidité du bitume, est rapide devant les autres mécanismes de la reprise en eau.

Les valeurs numériques de la perméabilité initiale, du coefficient de diffusion effectif initial du sodium et de la porosité initiale sont déterminées par recalage, en se basant sur les courbes d'évolution de masse d'eau absorbée et de sel relargué par un enrobé M40\_NaNO3. Les valeurs retenues sont données dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 – Valeurs numériques des paramètres matériau déterminés par recalage, pour le recalage n°2.

Paramètres	Notation	Valeurs
------------	----------	---------

Perméabilité initiale	$k_i$	$5.10^{-25}m^2$
Coefficient de diffusion effectif initial du sodium	$d_i$	$2.10^{-15}m^2.s^{-1}$
Porosité initiale	$\phi_i$	0.07

Les courbes d'évolution de la masse d'eau absorbée et de la masse de sel relargué au cours du temps sont données Figure 5.23 et Figure 5.24. Pour l'évolution de la masse d'eau absorbée on dispose de résultats pour deux échantillons : M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013. Avec le recalage présenté dans cette partie – noté n°2 – et avec la prise en compte simplifiée de l'influence de l'hydratation du matériau, le modèle numérique reproduit de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux jusqu'à environ 600 jours ( $25 \text{ jours}^{0.5}$ ). Au-delà la cinétique de reprise en eau proposée par le modèle numérique, avec prise en compte de l'hydratation, est significativement plus lente que celle observée pour l'échantillon M40\_NaNO3\_2007. Les mesures concernant l'échantillon M40\_NaNO3\_2013 montrent au contraire un ralentissement plus important que ce que le modèle propose. Pour cet échantillon, on ne dispose pas de mesures au-delà de 650 jours. Des comparaisons entre les prédictions du modèle et les mesures de masse d'eau absorbée concernant deux autres échantillons – M18\_NaNO3\_2007 et M28\_NaNO3\_2007 – sont également présentées en 5.4.4.

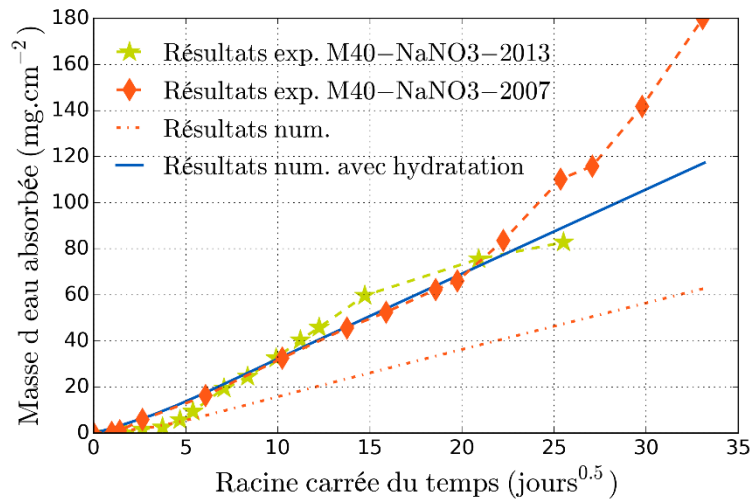


Figure 5.23 – Evolution en fonction du temps de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique obtenus en prenant en compte de manière simplifiée l'impact de l'hydratation du matériau.

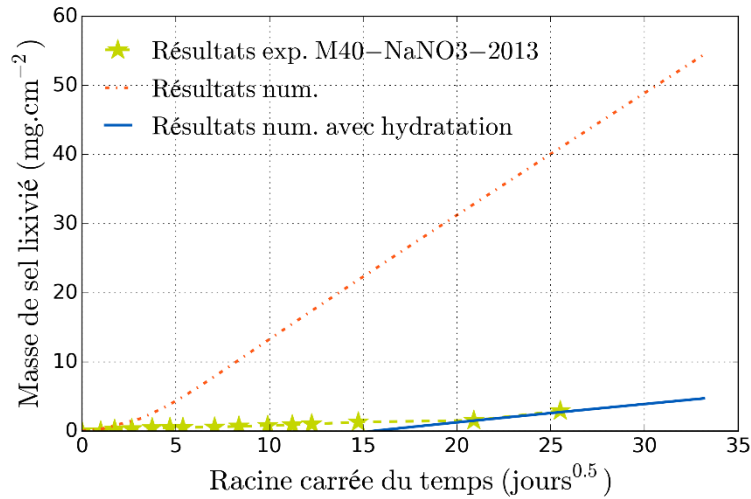


Figure 5.24 – Evolution en fonction du temps de la masse de sel relargué par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique obtenus en prenant en compte de manière simplifiée l'impact de l'hydratation du matériau.

La sélection du jeu de paramètres de recalage présenté dans cette partie, s'appuie également sur l'étude d'autres grandeurs, données par le modèle numérique, en premier lieu duquel la porosité. Les profils de porosité correspondants à cette simulation sont donnés initialement et après 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau (cf. Figure 5.25). On observe une montée progressive de la porosité proche du bord libre de l'échantillon. A 1000 jours, la porosité maximale dans l'échantillon est d'environ 48 %. On se situe bien sous le seuil de porosité maximale à partir duquel la porosité devient connectée [2]. L'augmentation de la porosité est limitée à la zone proche du bord libre, la porosité dans le reste de l'échantillon reste proche de la valeur initiale de 7 %.

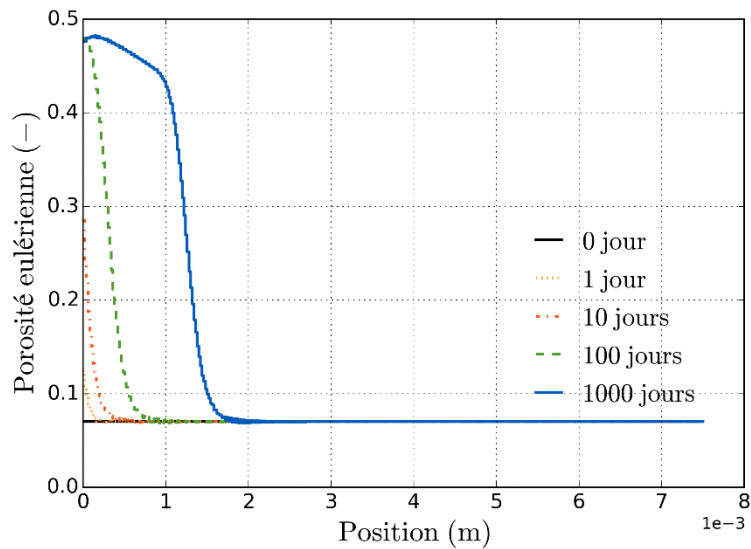


Figure 5.25 – Profils de porosité eulérienne après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

Pour rappel, l'augmentation de la porosité est due à deux mécanismes différents mais étroitement liés : la dissolution des cristaux de sel et le gonflement. Pour cet échantillon, les cristaux de sel représentent initialement 24.3 % du volume. Au cours de la reprise en eau, leur dissolution va donc contribuer de manière significative à l'augmentation de la porosité. L'évolution du profil de la fraction volumique de cristal de sel dans l'échantillon est présentée Figure 5.26. La dissolution des cristaux est en cohérence avec l'évolution de la fraction massique de soluté dans la solution aqueuse porale (cf. Figure 5.27). La solution interstitielle reste saturée localement jusqu'à la dissolution complète des cristaux de sel.

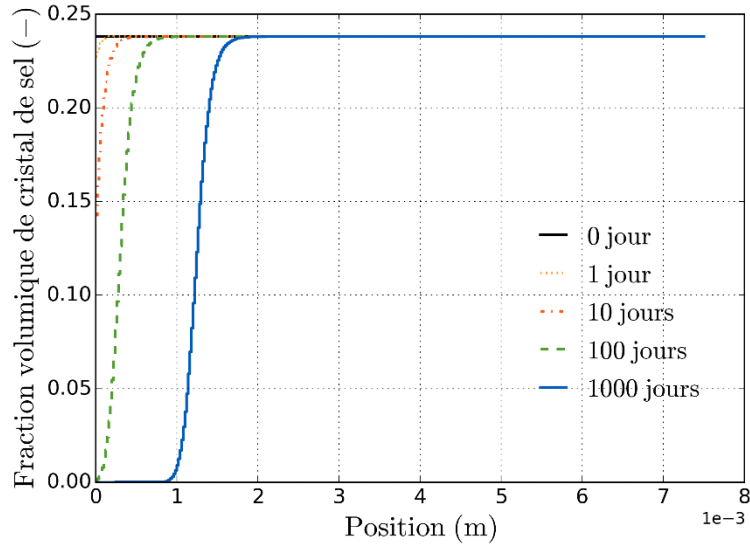


Figure 5.26 - Profils de fraction volumique de cristal de sel après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

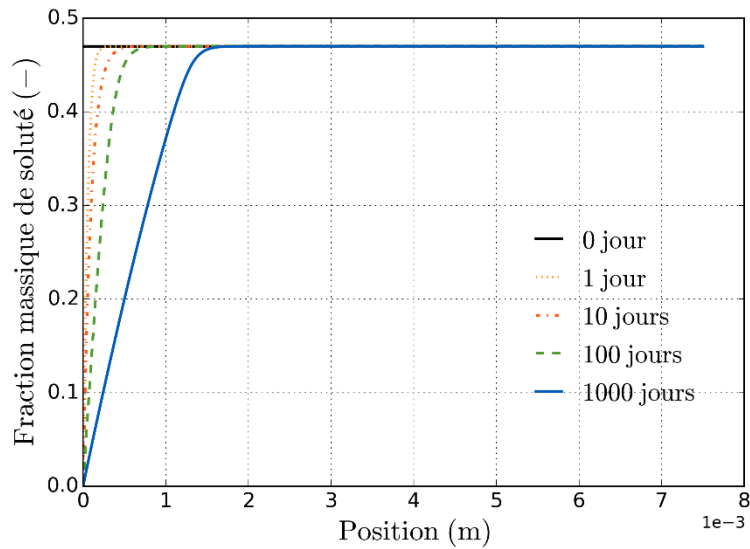


Figure 5.27 – Profils de fraction massique de soluté dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

L'évolution du gonflement global de l'échantillon au cours de la reprise en eau, donnée par le modèle numérique, est présentée Figure 5.28. A 1000 jours, le gonflement est d'environ  $3,6 \cdot 10^{-4} m$  soit près de 5 %. Le gonflement n'est pas homogène dans tout l'échantillon. Cela est bien visible sur la Figure 5.29. Le gonflement est localisé proche du bord libre, et localement le gonflement dépasse les 33 %.

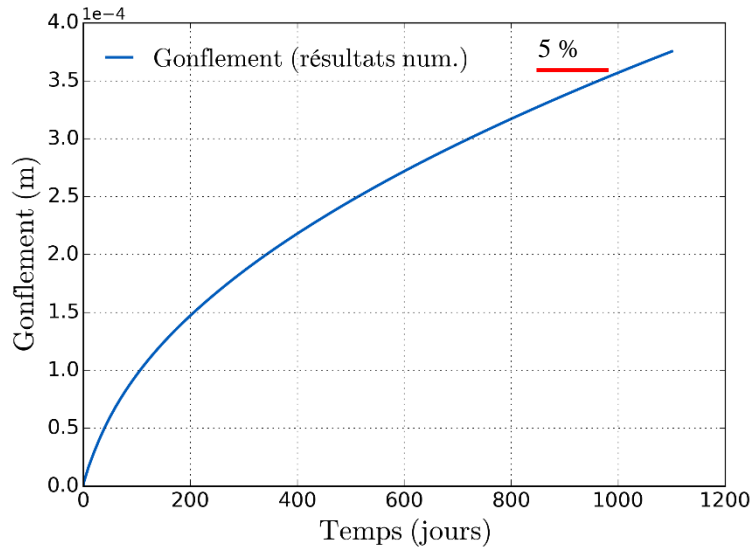


Figure 5.28 - Gonflement de l'échantillon en fonction du temps au cours de la reprise en eau.

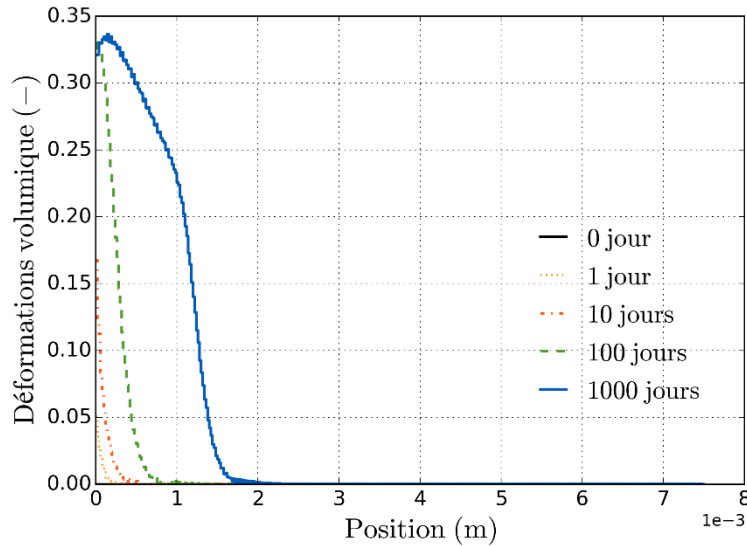


Figure 5.29 - Profils de la déformation volumique dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 et 1000 jours de reprise en eau.

#### 5.4.4 Validation sur d'autres échantillons

L'objectif de cette partie est de valider le recalage proposé, en réalisant des simulations pour deux autres échantillons à la composition différente : M18\_NaNO3\_2007 et M28\_NaNO3\_2007. Les résultats expérimentaux concernant ces échantillons ont été présentés dans la partie 4.2. On réalise les mêmes simulations de reprise en eau en volume libre pour ces échantillons, que pour les précédents (cf. section 5.4.3). On garde le même jeu de paramètres matériaux que celui proposé pour le recalage n°2. La quantité de cristaux de sel initiale diffère d'un échantillon à l'autre, les valeurs numériques sont fournies dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 – Différences entre les différents échantillons monosel de nitrate de sodium

Nature de l'échantillon	Fraction volumique de cristaux de sel :
	$\phi_{c_i}$
M18_NaNO3	0.093
M28_NaNO3	0.16

La comparaison entre résultats numérique et résultats expérimentaux est présentée sur la Figure 5.30. Ce graphique met en évidence une excellente reproduction par le modèle numérique, après prise en compte de l'impact de l'hydratation, des résultats expérimentaux concernant les échantillons M18\_NaNO3\_2007 et M28\_NaNO3\_2007.

On constate que la cinétique de reprise en eau des échantillons croît avec la quantité de cristaux de sel initialement présent. Sur ce graphique on remarque que la cinétique, au-delà de 600 jours environ, de la reprise en eau de l'échantillon M40\_NaNO3\_2007 est différente de celle des autres échantillons. Cette différence pose question sur l'existence d'un quelconque évènement qui aurait perturbé les mesures expérimentales pour cet échantillon en particulier. Toujours est-il que l'étude de ce graphique conforte la pertinence du recalage proposé dans ce travail.

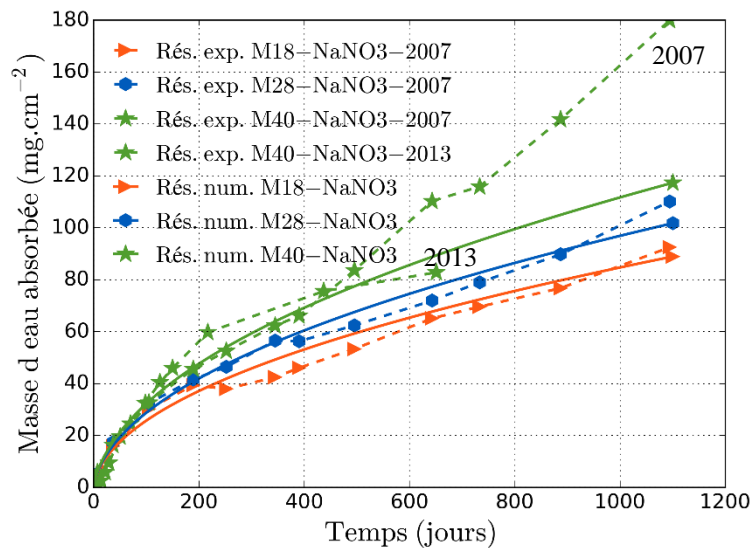


Figure 5.30 – Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de simulations numériques pour des échantillons M18\_NaNO3, M28\_NaNO3 et M40\_NaNO3.

#### 5.4.5 Analyse à long terme et conclusion

Les résultats numériques obtenus avec le recalage présenté dans cette partie, et en prenant en compte l'impact de l'hydratation sur l'évolution de la masse d'eau absorbée et la masse de sel relargué, sont satisfaisants. Ils permettent de reproduire les résultats expérimentaux correspondants.

La simulation numérique présentée dans la section 5.4.3 est réalisée sur une durée d'environ 1000 jours. Il s'agit de l'ordre de grandeur de la durée des essais expérimentaux, et il s'agit de la durée estimée d'hydratation d'un échantillon d'enrobé bitumineux de 7.5 mm. On présente ci-dessous les résultats d'une simulation à plus long terme (15 000 jours). L'objectif de cette simulation est d'étudier l'évolution des différentes grandeurs calculées par le modèle sur de longues durées. Une campagne expérimentale s'étalant sur plus de 41 ans est en effet difficilement envisageable.

Pour rappel, on prend en compte une phase d'hydratation de 1000 jours dans nos résultats numériques. A 1000 jours on a donc un changement de pente pour l'évolution de la masse d'eau absorbée (cf. Figure 5.31) comme pour celle de la masse de sel relargué (cf. Figure 5.32). On constate que l'évolution de ces deux grandeurs reste linéaire en fonction de la racine carrée du temps, avec une pente constante (après 1000 jours). Le front de lixiviation n'atteint pas encore l'extrémité de l'échantillon à 15 000 jours, ce qui est

visible sur les courbes présentées Figure 5.34 et Figure 5.35, le régime de lixiviation reste donc identique. Le niveau de porosité augmente en suivant l'évolution du front de lixiviation, le niveau de porosité est d'environ 48 % proche de la face libre et d'environ 43 % au plus près du front de lixiviation (cf. Figure 5.33). Ces niveaux de porosité sont atteints pour partie du fait de la dissolution des cristaux de sel (cf. Figure 5.34) et du fait de la déformation volumique de l'échantillon (cf. Figure 5.36). La déformation volumique est proche de 34 % au voisinage de la face libre et autour de 20 % sur le front de lixiviation. Ces déformations volumiques conduisent à un gonflement global de l'échantillon de 10 % à 4000 jours et supérieur à 19 % après 15000 jours de lixiviation (cf. Figure 5.37).

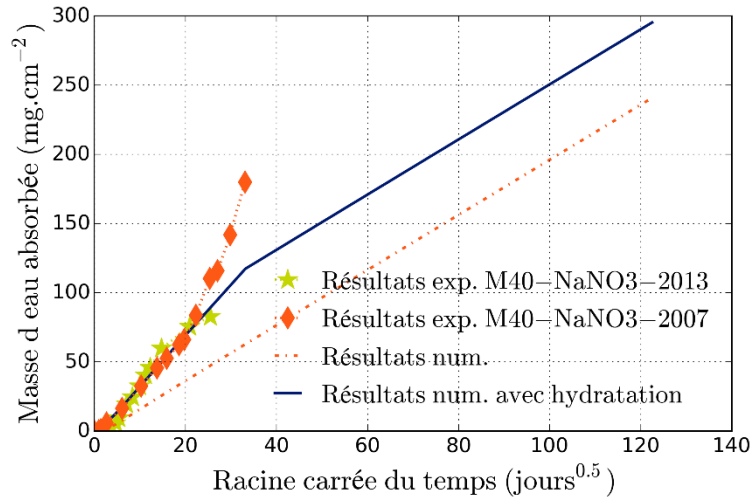


Figure 5.31 – Evolution en fonction du temps de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique obtenus en prenant en compte de manière simplifiée l'impact de l'hydratation du matériau.

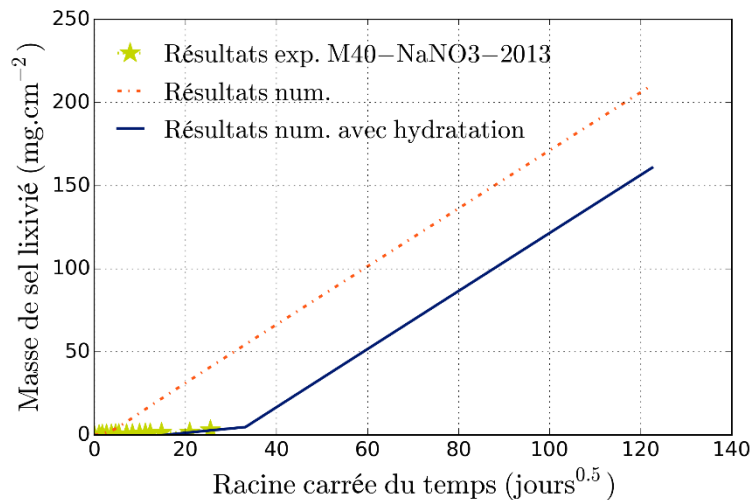


Figure 5.32 – Evolution en fonction du temps de la masse de sel relargué par l'échantillon. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numérique obtenus en prenant en compte de manière simplifiée l'impact de l'hydratation du matériau.



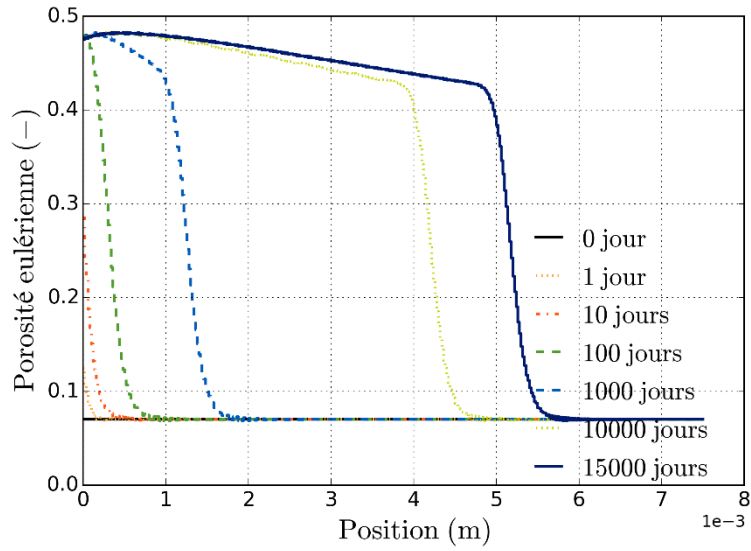


Figure 5.33 – Profils de porosité eulérienne après 0, 1, 10, 100 1000, 10000 et 15000 jours de reprise en eau.

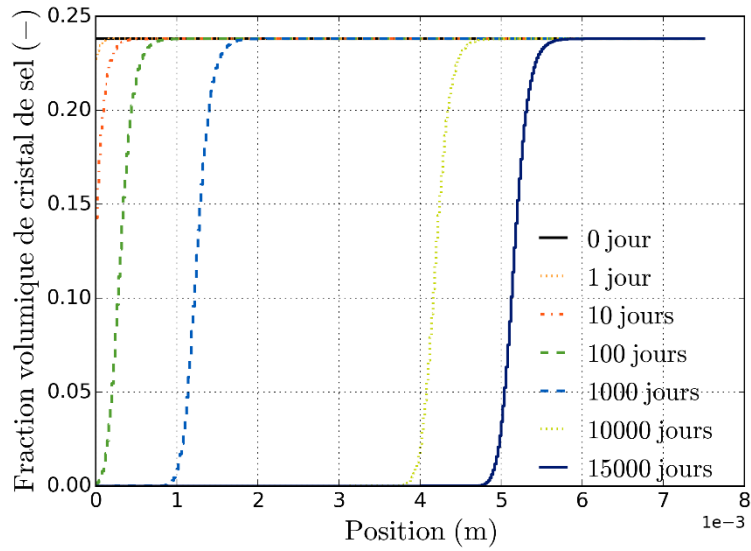


Figure 5.34 - Profils de fraction volumique de cristal de sel après 0, 1, 10, 100 1000, 10000 et 15000 jours de reprise en eau.

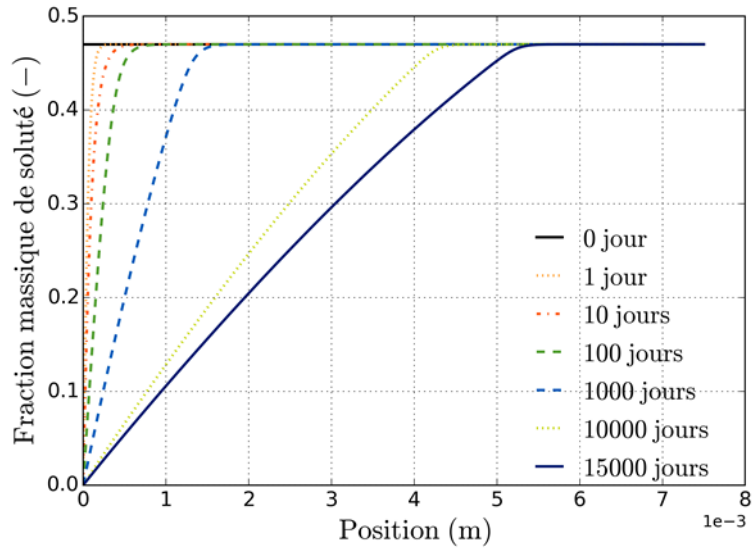


Figure 5.35 – Profils de fraction massique de soluté dans l'échantillon après 0, 1, 10, 100 1000, 10000 et 15000 jours de reprise en eau.

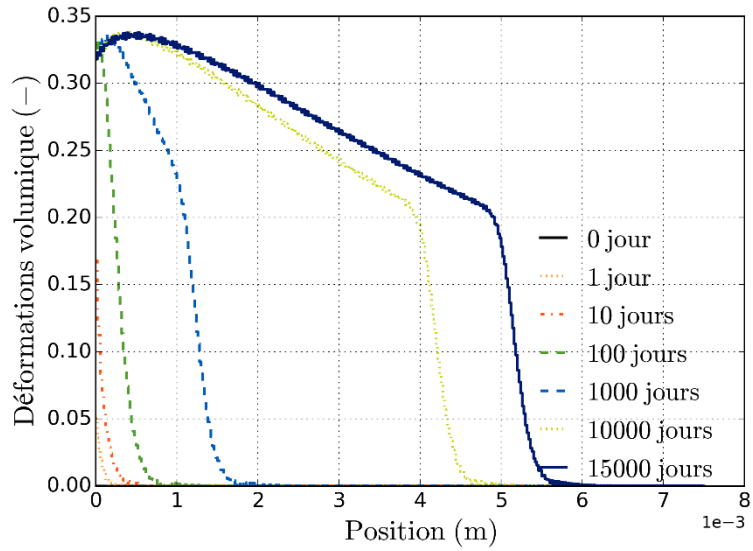


Figure 5.36 - Profils de la déformation volumique dans l'échantillon après 0, 1,10, 100, 1000, 10000 et 15000 jours de reprise en eau.

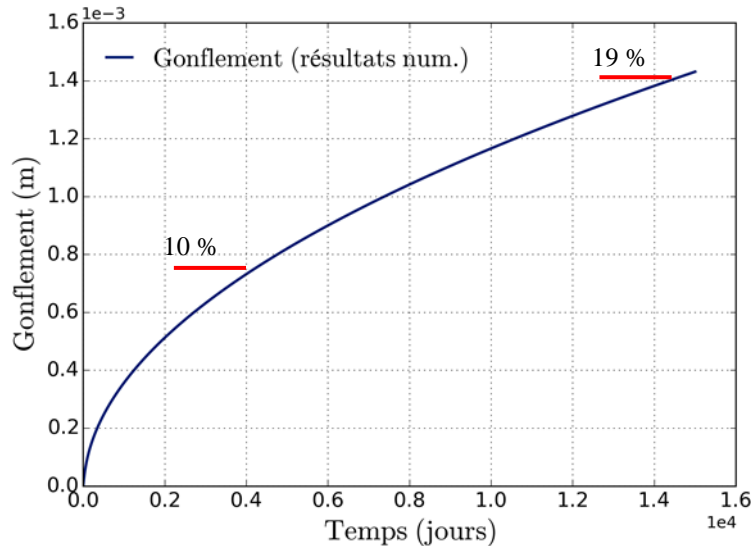


Figure 5.37 - Gonflement de l'échantillon en fonction du temps au cours de la reprise en eau.

La principale limite de ce recalage est la méthode de prise en compte de l'impact de l'hydratation du matériau. Premièrement, par la nature même de la méthode : il s'agit d'une méthode simple, qui fait intervenir un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. La principale étant l'absence de couplage direct entre les mécanismes d'hydratation et les autres mécanismes pris en compte dans le modèle : en ce sens cette méthode est assimilable à un chaînage. La seconde limite de cette méthode est le peu de références expérimentales disponibles sur l'hydratation d'échantillon d'enrobés bitumineux. Cela nous a conduit à utiliser des ordres de grandeurs de vitesse d'hydratation propre à des enrobés bitumineux belges (Eurobitume) [64].

L'extension du modèle à un comportement diphasique semble une perspective importante, pour confirmer la pertinence des hypothèses de ce recalage, ainsi que la réalisation de mesures expérimentales similaires à celles réalisées par [64] sur des enrobés bitumineux industriel et monosel français. La difficulté résidera alors dans le recalage des paramètres propres au comportement diphasique. On peut notamment s'interroger sur les propriétés capillaires (à priori très faibles) du matériau.

## 5.5 SELS INSOLUBLES

Dans les enrobés industriel français on retrouve une forte proportion de sels insolubles, en majorité du sulfate de baryum pour les derniers enrobés bitumineux produits Marcoule et La Hague. Le sulfate de baryum est environ 400 000 fois moins soluble que le nitrate de sodium dans l'eau à 20°C. Ainsi, la fraction massique de sulfate de baryum dissous dans l'eau à saturation et à 20°C est de  $2,3 \cdot 10^{-6}$ . On parle donc de sel « insoluble ».

### 5.5.1 Mesures expérimentales de reprise en eau et de sel relargué

Des essais de reprise en eau par des enrobés monosel de sulfate de baryum ont été réalisés au CEA de Marcoule. Il s'agit de deux échantillons d'enrobé bitumineux monosel contenant 20% et 30% massique de sulfate de baryum (noté M20\_BaSO<sub>4</sub>\_2007 et M30\_BaSO<sub>4</sub>\_2007). Les mesures de masse d'eau absorbée pour ces deux échantillons sont présentées Figure 5.38. La durée d'acquisition est de 630 jours. Les deux échantillons reprennent des quantités d'eau plus faibles – environ deux fois moins - que les enrobés monosel de nitrate de sodium étudié précédemment (cf. 4.2).

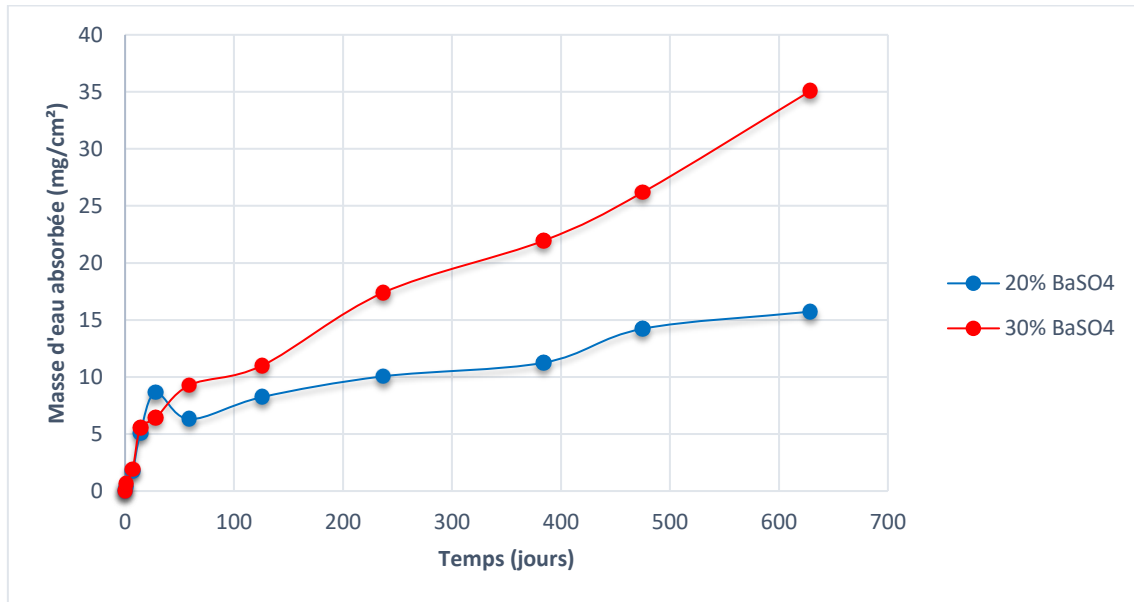


Figure 5.38 - Mesures expérimentales de la masse d'eau absorbée par des échantillons monosel contenant 20% et 30% de sulfate de baryum, lors d'essais de reprise en eau à volume libre. (Source : CEA)

Les courbes expérimentales de masse de sel relargué par les échantillons sont réunies sur le graphique présenté Figure 5.39. La durée d'acquisition pour cette grandeur est de 479 jours pour les deux échantillons. On constate que, comme pour la masse d'eau, la masse de sel relargué croît avec la quantité de sel initialement présent dans l'échantillon. Les masses de sel relargué sont environ deux ordres de grandeurs plus faibles que les masses d'eau absorbées (160 et 120 fois plus faible pour respectivement les enrobés bitumineux contenant initialement 20% et 30% massique de sulfate de baryum).

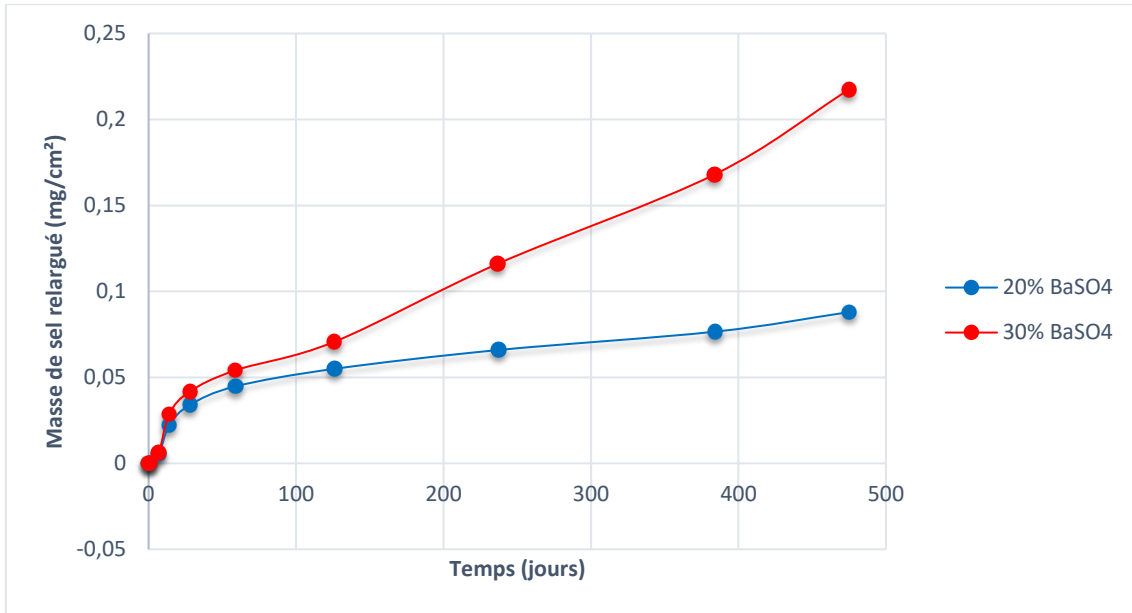


Figure 5.39 - Mesures expérimentales de la masse de sel relargué par des échantillons monosel contenant 20% et 30% de sulfate de baryum, lors d'essais de reprise en eau à volume libre. (Source : CEA)

### 5.5.2 Point sur le rôle moteur des sels insolubles

Dans la phénoménologie de la reprise en eau des enrobés bitumineux, trois mécanismes impliquent principalement les sels : il s'agit de la dissolution, de la diffusion et de l'osmose. Il est intéressant de regarder si les sels insolubles concourent à un ou plusieurs de ces mécanismes. On prend pour référence le sel insoluble largement majoritaire dans les enrobés bitumineux français lors des dernières phases de production : le sulfate de baryum.

La solubilité du sulfate de baryum est de  $0,0023 \text{ g.l}^{-1}$  dans l'eau pure. Cela correspond à une fraction massique de sulfate de baryum dissous à saturation de  $(\omega_{BaSO_4})_{sat} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ , à comparer à la valeur correspondante au nitrate de sodium  $(\omega_{NaNO_3})_{sat} = 0,47$ . Pour avoir un ordre d'idée de la quantité d'eau nécessaire à la dissolution de ces cristaux on se propose de réaliser un calcul simple. Un échantillon d'enrobé bitumineux industriel simulé de masse 20 g contient 3,17 g de cristaux de sulfate de baryum. Pour dissoudre 1% de cette quantité de cristaux de sulfate de baryum, 13,8 litres d'eau pure sont nécessaires, soit près de 1000 fois le volume de l'échantillon. L'étude de ces ordres de grandeurs conduit à formuler l'hypothèse selon laquelle la solution de lixiviation est toujours saturée en sel insoluble, dès lors qu'elle est en contact avec un enrobé bitumineux qui contient de tels sels. La masse de cristaux de sel qui se dissout est donc largement négligeable devant la masse des cristaux de sel présent initialement dans un échantillon.

La diffusion et l'osmose sont deux mécanismes dont le moteur est le gradient de concentration de soluté. Avec un sel insoluble comme le sulfate de baryum, le gradient de concentration est, tout comme la solubilité, 400 000 fois plus faible que pour un sel soluble comme le nitrate de sodium. Les mécanismes de diffusion et osmotique sont largement négligeables lorsqu'il s'agit d'enrobé bitumineux contenant des sels insolubles.

### 5.5.3 Interprétation du rôle joué par les sels insolubles

La section précédente permet de comprendre que les sels insolubles n'ont pas un rôle moteur dans la reprise en eau des enrobés bitumineux. Cependant les résultats expérimentaux présentés dans la partie 5.5.1, mettent en évidence une reprise en eau significative pour des enrobés monosels de sulfate de baryum.

L'interprétation qui est faite de ces résultats, se base sur l'influence des cristaux de sulfate de baryum sur la microstructure du matériau. Une microporosité serait présente autour des cristaux de sel de sulfate de baryum. Cette porosité conduirait à une reprise en eau importante par l'enrobé bitumineux sans gonflement, dissolution de cristaux de sel et relargage de sel significatif.

Expérimentalement on constate un seuil, de contenance en cristaux de sel, à partir duquel la reprise en eau est significativement plus importante (cf. Figure 5.38). Ce seuil se situe entre 30% et 40% massique de cristaux de sel de sulfate de baryum initialement présent dans l'enrobé bitumineux. La microporosité est présente autour des cristaux de sulfate de baryum, qui sont répartis de manière homogène dans l'enrobé bitumineux (cf. Figure 2.2). A partir d'une certaine densité de cristaux dans la matrice bitumineuse, des chemins préférentiels peuvent se former et conduire à une reprise eau plus rapide en profondeur dans l'échantillon. Les mesures RMN présentées dans la section 2.3.1.4 appuient cette interprétation. En effet la pénétration de l'eau dans les échantillons testés est plus rapide en présence de sulfate de baryum.

## 5.6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail de recalage du modèle numérique effectué au cours de ce travail de thèse s'est déroulé en deux temps. Dans un premier temps, l'objectif était de reproduire les mesures de masse d'eau absorbée et de masse de sel relargué en respectant l'hypothèse de porosité initiale négligeable pour les échantillons. L'aboutissement de cette partie est le recalage n°1 présenté dans la section 5.2. Ce travail a conduit en la remise en cause de cette hypothèse de porosité initiale négligeable. En parallèle, de nouveaux éléments provenant de la campagne expérimentale en cours au CEA de Marcoule, sont venus apporter la preuve de l'existence d'une porosité initiale significative pour l'ensemble des enrobés bitumineux testés. Fort de ces nouvelles données, le travail de recalage du modèle numérique est entré dans une seconde phase, qui a conduit au recalage n°2 (cf. 5.4). Dans ce recalage, on prend en compte une porosité initiale significative. Pour rappel dans le modèle proposé, on considère le matériau saturé en solution aqueuse. Cette hypothèse simplificatrice était adaptée dans le cadre d'une porosité initiale négligeable, ce qui n'est plus le cas pour le recalage n°2. Dans ce travail on propose une méthode simple permettant de rendre compte de la phase d'hydratation du matériau, notamment sur l'évolution de la masse d'eau absorbée et de la masse de sel relargué. Cette méthode s'appuie sur une hypothèse supplémentaire et forcément simplificatrice : les mécanismes d'hydratation sont non couplés avec les différents mécanismes pris en compte dans le modèle. On constate une bonne reproduction des mesures expérimentales par le modèle numérique lorsque l'on prend en compte la phase d'hydratation par la méthode simplifiée. Une synthèse des paramètres matériaux utilisés est faite dans le Tableau 5.6.

L'extension du modèle à un comportement diphasique semble une perspective importante, pour confirmer la pertinence des hypothèses de ce recalage.

Tableau 5.6 – Synthèse des paramètres matériau.

	Paramètres	Notation	Valeurs
	Viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux	$\eta_d^s$	$1,59.10^7 Pa.s$
	Module d'Young	$E$	$2,4.10^7 Pa$

Coefficient de Poisson	$\nu$	0,47
Masse volumique de l'eau liquide pure à pression atmosphérique	$\rho_l$	$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique des cristaux	$\rho_c$	$2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Vitesse de dissolution des cristaux de sel	$\beta$	$10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
Surface spécifique des cristaux de sel	$\sigma_c$	$148 \text{ m}^{-1}$
Masse molaire du nitrate de sodium dissous	$M_s$	$85 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Viscosité dynamique de l'eau liquide	$\mu$	$10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Perméabilité initiale	$k_i$	$5 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$
Coefficient de diffusion effectif initial du sodium	$d_i$	$2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Porosité initiale	$\phi_{l_i}$	0.07

Dans ce chapitre on s'est également intéressé à la prise en compte des cristaux de sulfate de baryum dans les enrobés bitumineux. Ils n'ont *a priori* aucun rôle moteur dans les mécanismes de la reprise en eau, du fait de leur caractère insoluble dans l'eau. Les mesures expérimentales présentées dans ce travail (cf. 5.5 et CHAPITRE 2) appuient l'interprétation d'une micro-porosité présente autour des cristaux de sel. La faible dimension, et la bonne répartition de cristaux de sulfate de baryum dans les enrobés bitumineux conduisent à une porosité mieux répartie qu'en présence du seul nitrate de sodium par exemple. La prise en compte de la présence de sulfate de baryum, lors de la simulation de la reprise en eau par les enrobés industriels français, pourrait *a priori* se limiter à une porosité initiale et à des paramètres de transports adaptés.

# CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail est de prédire le comportement des enrobés bitumineux en situation de reprise d'eau, dans le cadre du stockage géologique. A long terme l'eau de site provenant de la roche hôte va resaturer l'alvéole de stockage contenant les colis. Après la dégradation des différentes enveloppes des colis (colis en béton, fût métallique) l'eau va finir par arriver au contact des enrobés bitumineux. Les cristaux de sel présents dans le bitume couplés à la nature semi-perméable de ce dernier conduisent alors à des phénomènes osmotiques qui vont provoquer, dans un premier temps, la reprise en eau et le gonflement du matériau jusqu'au remplissage des différents jeux disponibles dans l'alvéole (vide dans le colis primaire, vide au sein du conteneur de stockage en béton, jeux dans l'alvéole, etc.) puis son éventuel gonflement sous contrainte. Dans les conditions de stockage géologique, la reprise en eau pourrait provoquer un gonflement des enrobés bitumineux, potentiellement préjudiciable à la roche hôte. Un modèle a été élaboré pour décrire le comportement chimico-hydro-mécanique du matériau. Ce modèle décrit l'évolution des flux hydriques, la dissolution des cristaux de sels, les flux de sel dissous, les variations de porosité, les déplacements et le gonflement du matériau. Le modèle obtenu est fortement non linéaire et complexe, et sa résolution analytique n'est bien sûr pas possible. Durant cette thèse, ce modèle a donc été développé dans plusieurs codes aux éléments finis (dans le code bil puis dans Code\_Aster afin de pouvoir être exploité de manière industrielle par la suite).

La première étape de ce travail a été de comprendre les mécanismes mis en jeu et les couplages. La méthodologie suivie a été de construire le modèle étape par étape en regardant l'impact de chaque mécanisme indépendamment les uns des autres, puis les couplages qui existaient entre eux. Ces travaux préliminaires ont fait l'objet d'une présentation en congrès – Congrès Français de Mécanique 2017 - et d'une publication dans les actes du congrès [65]. Le rôle prépondérant de l'osmose dans la reprise en eau par les enrobés bitumineux a été mis en évidence. Cette étude a conduit aux choix de modélisation qui ont été introduits dans le modèle présenté dans ce manuscrit et dont on rappelle les grandes lignes directrices.

Ce modèle traite des couplages hydromécaniques, il prend en compte les aspects de dissolution/précipitation des sels enrobés dans la matrice bitumineuse. Trois mécanismes de transports sont pris en compte : la diffusion fickienne, le transport darcéen et le flux osmotique. Pour le comportement mécanique, le modèle fait appel à la loi de comportement visco-élastique de Maxwell. Des méthodes d'homogénéisation de type Mori-Tanaka ont été intégrées au modèle pour prendre en compte l'impact de l'évolution de la porosité sur le comportement mécanique du matériau. L'évolution de la porosité impacte également les flux de sel dissous et d'eau dans le matériau. Des lois d'évolutions avec la porosité, pour les paramètres régissant ces mécanismes – le coefficient de diffusion effectif des ions en solution et la perméabilité - sont également intégrées au modèle. Enfin la matrice bitumineuse joue le rôle de membrane semi-perméable non idéale. Le coefficient d'efficacité osmotique, qui est utilisé pour quantifier la performance de cette membrane à laisser passer les molécules de soluté mais pas celle de solvant, est également variable au cours de la reprise en eau en fonction de la porosité.



Le modèle traite un seul sel soluble. Il s'agit d'une simplification importante vis-à-vis des enrobés industriels, français notamment, qui contiennent des sels de natures différentes. Cependant parmi ces sels, la majorité est constituée de sels de très faible solubilité, appelés « sels insolubles ». La présence de ces sels impacte la reprise en eau. Ils interviennent néanmoins de manière négligeable dans les mécanismes osmotiques, de dissolution/précipitation et diffusif. Dans le modèle, ils sont donc confondus avec la matrice bitumineuse. Enfin, pour les enrobés industriels français, deux sels solubles sont présents : le nitrate de sodium et le sulfate de sodium, et ces deux sels ont des caractéristiques physiques relativement proches. Comme la proportion de nitrate de sodium est plus importante, on choisit de s'intéresser en priorité au nitrate de sodium.

L'une des hypothèses fortes du modèle est de considérer le matériau comme saturé à tout moment et donc initialement, i.e. dès le début de la reprise en eau. Cela revient à négliger l'impact de la phase d'hydratation du matériau. Ce choix s'explique par une volonté de simplification du modèle, notamment pour limiter le nombre de paramètres physiques à recalibrer. Dans le cas d'une très faible porosité initiale, supposer que l'impact de la phase de saturation de l'échantillon est négligeable, est une hypothèse raisonnable. Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis de montrer que lorsque la porosité initiale n'est pas négligeable alors cette hypothèse n'est plus appropriée (cf. section 5.4). Il convient de prendre en compte la phase de saturation de l'échantillon. Le modèle proposé considérant une seule phase fluide, une méthode simplifiée pour prendre en compte la phase d'hydratation est proposée.

Le modèle ainsi construit conduit à un système d'équations d'équilibre ayant pour inconnues principales : la pression de liquide, les déplacements et la fraction massique de sel dissous en solution.

On utilise la méthode des éléments finis pour résoudre numériquement ce système. La discrétisation temporelle s'appuie sur un schéma Euler implicite. La méthode de résolution de Newton-Raphson est utilisée avec une matrice jacobienne exacte pour résoudre le système non linéaire. L'ensemble des résultats numériques présentés dans ce travail a été obtenu avec le code de calcul éléments finis bil [55]. Le modèle est également en cours de capitalisation dans un code éléments finis industriel : *Code\_Aster* [58].

Ce travail de thèse s'est appuyé, pour l'obtention des paramètres matériaux, le recalage du modèle et sa validation, sur des travaux expérimentaux réalisés par le CEA. Au cours de trois campagnes expérimentales (2007, 2013 et 2017 encore en cours) de nombreux essais de lixiviation ont été réalisés : en milieu non confiné et en milieu confiné à contre pression constante et à volume quasi constant. Au cours de ces essais, des mesures de masse d'eau absorbée, de masse de sels relarguée, de gonflement mais également des mesures H-RMN, des mesures de porosité, des visualisations au MEBE ont été réalisées. La nature des échantillons concernés est également diverse: des enrobés bitumineux reproduisant des enrobés bitumineux industriels et des enrobés bitumineux simplifiés pour isoler les mécanismes et faciliter l'interprétation des résultats ont été étudiés. Parmi ces enrobés bitumineux simplifiés on retrouve des enrobés monosel (sel solubles ou sel insolubles) et des enrobés bi-sels (un sel soluble et un sel insoluble). Le travail de recalage et de validation du modèle s'appuie principalement sur les essais réalisés avec des enrobés bitumineux monosel contenant initialement 18%, 28% et 40% massique de nitrate de sodium. La comparaison des résultats expérimentaux entre différentes campagnes d'essais, notamment pour les données M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013 (cf. Figure 4.1), met en lumière une certaine dispersion des résultats. Cela conduit à être « modeste » sur la précision des recalages.

Le premier recalage présenté dans ce manuscrit de thèse est basé sur l'hypothèse d'une porosité initiale négligeable, de l'ordre de 1%. Cette hypothèse a été formulée en début de thèse. Elle s'appuie sur les premières constatations expérimentales concernant les enrobés bitumineux Français. Une seconde hypothèse est retenue pour ce recalage, il s'agit de l'aspect saturé du matériau. La porosité initiale étant

faible, l'influence de la phase d'hydratation - ou resaturation – de l'échantillon est a priori négligeable, et donc négligée. Dans la section 5.2.3 on présente les résultats fournis par le modèle numérique en suivant ces hypothèses de modélisation et en utilisant un jeu de paramètres approprié pour reproduire les résultats expérimentaux de référence. La reproduction est bonne mais ce recalage est contestable pour plusieurs raisons : le coefficient d'efficacité osmotique est pris constant ce qui est a priori peu pertinent et la valeur obtenue par recalage pour la viscosité déviatorique du squelette n'est a priori pas appropriée à la nature de la matrice bitumineuse. Les résultats obtenus conduisent à remettre en cause l'hypothèse d'une porosité initiale négligeable et à proposer un second recalage.

Pour ce second recalage on remet donc en cause l'hypothèse de porosité initiale négligeable. Des mesures par comparaison de densité – densité apparente et densité effective – réalisées par le CEA pendant le déroulement de la thèse, mettent finalement en évidence une porosité initiale de  $8 \pm 2\%$ . On prend donc en compte un niveau de porosité de cet ordre. La seconde hypothèse propre à ce second recalage est la présence d'air initialement dans les pores (matériau désaturé). Cette hypothèse est en cohérence avec certains travaux présents dans la littérature [64]. L'importance de la porosité initiale finalement constatée ne permet plus de négliger l'impact de la phase d'hydratation du matériau en particulier sur l'évolution de la masse d'eau absorbée par l'échantillon. En effet, une quantité importante de l'eau absorbée, au cours des essais de reprise en eau, est destinée au remplissage de la porosité initialement présente dans le matériau, l'autre partie conduisant au gonflement. Il convient de prendre en compte cette « eau d'hydratation » dans les résultats numériques. Cette « eau d'hydratation » est initialement non saturée en sel une quantité significative de sel va donc être nécessaire pour saturer ce volume d'eau. Cette quantité de « sel de saturation de l'eau d'hydratation » doit également être prise en compte dans les résultats numériques. Les résultats obtenus avec ces hypothèses de modélisation et la prise en compte de la phase d'hydratation – ou resaturation – sont présentés dans la section 5.4. Un jeu de paramètres est proposé, il permet de bien reproduire les mesures expérimentales disponibles pour les monosels M40\_NaNO3\_2007 et M40\_NaNO3\_2013 et également pour les enrobés M18\_NaNO3\_2007 et M28\_NaNO3\_2007.

Ce travail de thèse a permis de montrer que pour modéliser la lixiviation d'enrobé bitumineux en milieu non confiné, il faut prendre en compte une porosité initiale significative ainsi que la phase d'hydratation : la masse d'eau absorbée qui est nécessaire à la saturation de la porosité initiale du matériau, représente environ 50% de la masse d'eau absorbée à 1000 jours pour un échantillon M40\_NaNO3. Les phénomènes osmotiques jouent un rôle majeur dans la lixiviation, cependant une décroissance rapide de l'efficacité osmotique de la membrane bitumineuse doit être prise en compte lorsque la porosité augmente. Ainsi, si pour une porosité de 1 % le coefficient d'efficacité osmotique doit être pris à 0.95, *i.e.* proche de son maximum 1, en revanche pour une porosité de 7 %, il est identifié à 0.135. La perméabilité et le coefficient de diffusion effectif du sodium initial ont respectivement été identifiés à  $5.10^{-25}m^2$  et  $2.10^{-15}$ . Cela est caractéristique d'un matériau avec un fort pouvoir confinant. Ces deux phénomènes de transport s'accroissent au cours de la lixiviation du matériau, avec l'augmentation de la porosité. Des lois d'évolution adaptées pour ces paramètres ont été proposées dans ce travail de thèse et reposant sur une distinction entre porosités lagrangienne et eulérienne. L'adéquation du modèle mécanique viscoélastique de Maxwell pour la reproduction du comportement mécanique d'un enrobé bitumineux a été démontré. Des lois d'homogénéisation de type Mori-Tanaka ont été utilisées pour décrire l'évolution des paramètres mécaniques.

## **LES PERSPECTIVES**

Compte tenu de l'aspect non saturé du matériau, et de l'existence d'une porosité initiale significative, la prise en compte d'une phase gazeuse serait un enrichissement bienvenu dans le modèle. L'objectif de disposer d'un modèle diphasique serait de reproduire de manière plus précise la phase d'hydratation des enrobés bitumineux. Cette phase est significative dès lors que la porosité initiale non saturée en solution liquide est importante. Si cet enrichissement paraît un objectif atteignable relativement aisément du point de vue numérique (ce sont des mécanismes bien connus déjà implantés dans le code de l'UPC par exemple), il entraîne néanmoins la nécessité de définir de nouveaux paramètres de recalage, qui peuvent, eux, être complexes à obtenir. Par ailleurs, la taille des pores observés pose question sur la capillarité ou non du milieu, ce qui rajoute à la complexité de l'intégration du comportement diphasique dans le modèle numérique.

Par ailleurs, les enrobés industriels français étant composés d'une part importante de sels dits « insolubles », la compréhension des mécanismes liant leur présence à la reprise en eau et au gonflement des bitumes mérite d'être approfondie. Les mesures expérimentales mettent en évidence une reprise en eau plus rapide en présence de ces sels, alors que les flux diffusifs et osmotiques induits par leur présence sont négligeables du fait de leur très faible solubilité. On explique l'influence de ces sels sur la cinétique de lixiviation par une microstructure de la matrice bitumineuse fortement impactée par la présence de ces cristaux de sel. Les cristaux de sulfate de baryum, sel « insoluble » majoritaire dans les enrobés industriels français, sont de petites tailles et sont repartis de manière homogène dans la matrice bitumineuse. On suppose qu'une porosité de faible dimension est présente au voisinage de ces cristaux. La faible distance entre ces pores permet des flux d'eau « rapides ». Ces phénomènes pourraient être pris en compte dans le modèle numérique, par exemple en recalant les paramètres initiaux à partir des mesures réalisées par le CEA sur des échantillons bi-sel (un sel soluble et un sel « insoluble »).

Des simulations de lixiviation en milieu confiné à volume constant ou à contrainte de confinement constant, pourront de plus être réalisées. Des résultats expérimentaux sur les enrobés bitumineux français commencent à être disponibles et pourront permettre la validation du modèle dans le cadre de la lixiviation en milieu confiné (cf. Figure 6.1).

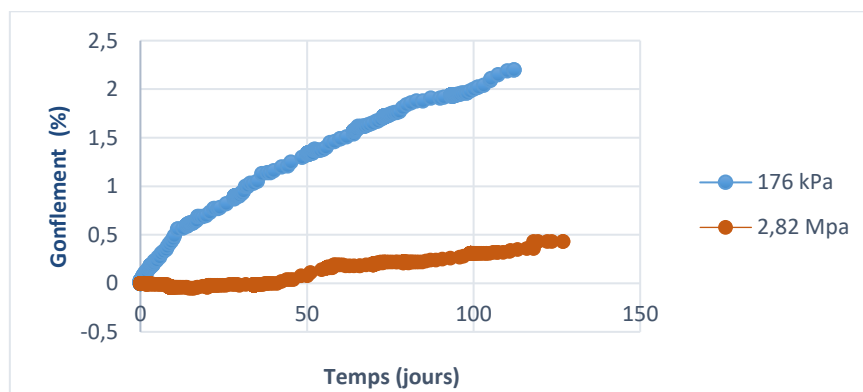


Figure 6.1 – Courbes de gonflement en fonction du temps pour des échantillons de M30\_NaNO3 lors d'essais de lixiviation en milieu confiné à contre pression constante. Les résultats pour deux valeurs de contre pression, 176 kPa et 2,82MPa, sont présentés. Les acquisitions de données sont en cours pour ces essais au 1-08-2019 (source : CEA).

Ces simulations sont numériquement plus complexes du fait de la diminution locale de la porosité. Des ajustements dans les lois d'évolution utilisées pourraient ainsi être nécessaires.

Enfin, pour s'approcher au plus près de la situation industrielle (des bitumes placés dans une alvéole creusée dans de l'argilite), ce modèle est destiné à être couplé avec une loi de comportement décrivant la roche hôte. Pour cela on pourra utiliser le code éléments fini *Codes-Aster* [58] en représentant la roche par un

Modélisation poromécanique du gonflement d'enrobés bitumineux par reprise d'eau.

modèle approprié, comme la loi de comportement visco-plastique LKR [66], utilisée par EDF pour modéliser l'argilite du Callovo-Oxfordien.

## Références

- [1] C. Tiffreau, «Dossiers de synthèse sur le comportement a long terme des colis : dossier opérationnel "bitume",» 2004.
- [2] B. Gwinner, «Comportement sous eau des déchets radioactifs bitumés : validation expérimentale du modèle de dégradation COLONBO,» *Thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Lorraine*, 2004.
- [3] J. Sercombe, B. Gwinner, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire et F. Adenot, «Modelling of bituminized radioactive waste leaching, Part I: Constitutive equations,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 349, pp. 96-106, 2006.
- [4] B. Gwinner, J. Sercombe, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire et F. Adenot, «Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II: Experimental validation.,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 349, pp. 107-118, 2006.
- [5] S. Nakayama, Y. Iida, T. Nagano et T. Akimoto, «Leaching behavior of a simulated bituminized radioactive waste form under deep geological conditions,» *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, n° 14, pp. 227-237, 2003.
- [6] E. Valcke, A. Marien, S. Smets et X. Li, «Osmosis-induced swelling of Eurobitum bituminized radioactive waste in constant total stress condition,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 406, pp. 304-316, 2010.
- [7] A. Mariën, N. Mokni, E. Valcke, S. Olivella, S. Smets et X. Li, «Osmosis-induced water uptake by Eurobitum bituminized radioactive waste and pressure development in constant volume conditions,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 432, pp. 348-365, 2013.
- [8] N. Mokni, S. Olivella, X. Li, S. Smets, E. Valcke et A. Mariën, «Deformation of bitumen based porous material: Experimental and numerical analysis,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 404(2), pp. 144-153, 2010.
- [9] N. Mokni, S. Olivella, X. Li, S. Smets et E. Valcke, «Deformation induced by dissolution of salts in porous media,» *Physics and Chemistry of Earth*, vol. 33, pp. 436-443, 2008.
- [10] N. Mokni, S. Olivella, E. Valcke, A. Mariën, S. Smets et X. Li, «Deformation and flow driven by osmotic processes in porous materials: Application to Bituminised Waste Materials,» *Transport in porous media*, vol. 86(2), pp. 635-662, 2011.
- [11] N. Mokni, S. Olivella et E. Alonso, «Swelling in clayey soils induced by the presence of salt crystals,» *Applied Clay Science*, vol. 47(1), pp. 105-112, 2010.
- [12] H. Di Benedetto, «Modélisation du comportement des géomatériaux : application aux enrobés bitumeux et aux bitumes,» *Doctoral dissertation, Grenoble 1*, 1987.
- [13] H. Di Benedetto, F. Olard, C. Sauzéat et B. Delaporte, «Linear viscoelastic behaviour of bituminous materials: From binders to mixes,» *Road Materials and Pavement Design*, vol. 5, n° 1sup 1, pp. 163-202, 2004.

- [14] D. Perraton, H. Baaj, H. Di Benedetto et M. Paradis, «Évaluation de la résistance à la fatigue des enrobés bitumineux fondée sur l'évolution de l'endommagement du matériau en cours d'essai: aspects fondamentaux et application à l'enrobé à matrice de pierre,» *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 30, n° 15, pp. 902-913, 2003.
- [15] M. Mouazen, «Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité,» *Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2011.
- [16] B. Gwinner, J. Sercombe, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire, F. Adenot, I. Felines et E. Favre, «Experimental and theoretical study of the pore structure and diffusion properties of an evolving heterogeneous material: application to radioactive bituminized waste,» *Chemical Engineering Communications*, n° 1194 (2), pp. 234-247, 2007.
- [17] N. Mokni, *Deformation and flow driven by osmotic processes in porous materials*, Universitat Politècnica de Catalunya, 2011.
- [18] S. Camaro, «Long-term behavior of bituminized waste,» *Proc. Int. Workshop on the Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes for Radioactive Waste (Radwaste Bituminization'99)*, pp. 157-160, 1999.
- [19] H. Sakamoto, S. Kobayashi, H. Tanabe, S. Kataoka, T. Yoshida, A. Takei et T. Kanno, «A program to develop packages for long-lived ILW,» *Proceedings Global*, 2001.
- [20] T. C. Office, «Progress Report on Disposal Concept for TRU Waste in Japan,» *Japan Nuclear Cycle Development Institute and The Federation of Electric Power Companies*, Vols. 1 sur 2 JNC TY1400 2000-002, TR-2000-02, 2000.
- [21] I. Walczak, «Détermination des produits organiques d'altérations chimiques et radiochimiques du bitume. application aux enrobés bitumés,» *Thèse de l'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, préparée au CEA Cadarache*, p. 169, 2000.
- [22] A. Mariën, S. Smets, X. Li et E. Valcke, «Processes related to the water uptake by EUROBITUM bituminised radioactive waste: Theoretical considerations and first experimental results,» *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 1107, 2008.
- [23] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014.
- [24] S. Le Feunteun, O. Diat, A. Guillermo, A. Poulesquen et R. Podor, «NMR 1D-imaging of water infiltration into mesoporous matrices,» *Magnetic resonance imaging*, vol. 29, n° 13, pp. 443-455, 2011.
- [25] A. Marchal, «Modélisation du gonflement radiolytique d'enrobés bitumineux,» *Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2015.
- [26] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, New York: Cambridge University Press, 1997.
- [27] H. P. G. Darcy, Darcy, H. P. G. (1856). *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, etc.*, V. Dalmont, 1856.

- [28] L. Dormieux, D. Kondo et F. J. Ulm, *Microporomechanics*, John Wiley & Sons, 2006.
- [29] J. H. Van't Hoff et R. A. Lehfeldt, *Lectures on theoretical and physical chemistry*, 1 éd., London: E. Arnold, 1899.
- [30] J. Champenois, R. Blinder, A. Guillermo, M. Bardet et A. Poulesquen, «Influence of Mineral Salts Content on Bituminous Waste Products Water Uptake,» *Poromechanics*, vol. VI, pp. 634-639, 2017.
- [31] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [32] D. R. Paul, «Elaboration on the Higuchi model for drug delivery,» *International journal of pharmaceutics*, vol. 418, n° 11, pp. 13-17, 2011.
- [33] T. Higuchi, «Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices,» *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 52, n° 112, pp. 1145-1149, 1963.
- [34] U. R. Berner, «Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment,» *Waste management*, vol. 12, n° 12-3, pp. 201-219, 1992.
- [35] K. Brodersen, «The influence of water uptake on the long-term stability of conditioned waste,» *Radioactive waste management*, n° 113, pp. 147-161, 1984.
- [36] B. Gwinner, B. Simondi-Teisseire, I. Félines, P. Frugier et E. Ringot, «Visualisation Image Modélisation,» *Récents Progrès en Génie des Procédés*, vol. 78, p. 15, 2001.
- [37] S. Olivella et A. Gens, «A constitutive model for crushed salt,» *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, vol. 26, pp. 719-746, 2002.
- [38] O. Coussy, *Poromechanics*, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [39] R. M. Barrer, «Diffusion and permeation in heterogeneous media,» *Diffusion in polymers*, pp. 165-217, 1968.
- [40] G. Mélot, P. Dangla, S. Granet, S. M'Jahad, J. Champenois et A. Poulesquen, «Chemo-Hydro-Mechanical analysis of Bituminized Waste swelling due to water up-taking: Experimental and model comparisons,» *Journal of Nuclear Materials (A paraitre)*, 2019.
- [41] I. W. Marine et S. J. Fritz, «Osmotic model to explain anomalous hydraulic heads,» *Water Resources Research*, vol. 17, n° 11, pp. 73-82, 1981.
- [42] E. Bresler, «Anion Exclusion and Coupling Effects in Nonsteady Transport Through Unsaturated Soils: I. Theory 1,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 37, n° 15, pp. 663-669, 1973.
- [43] S. J. Fritz et I. W. Marine, «Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, n° 18, pp. 1515-1522, 1983.
- [44] S. L. Barbour et D. G. Fredlund, «Mechanisms of osmotic flow and volume change in clay soils,» *Canadian Geotechnical Journal*, vol. 26, n° 14, pp. 551-562, 1989.
- [45] J. K. Mitchell, *Fundamentals of soil behavior*, 2e éd., John Wiley and Sons, 1993.

- [46] M. A. Malusis, C. D. Shackelford et H. W. Olsen, «A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils,» *Geotechnical Testing Journal*, vol. 24, n° % 13, pp. 229-242, 2001.
- [47] M. A. Malusis, C. D. Shackelford et H. W. Olsen, «Flow and transport through clay membrane barriers,» *Engineering Geology*, vol. 70, n° % 13-4, pp. 235-248, 2003.
- [48] Garavito, *Chemical osmosis in clayey sediments*, The Netherlands: Vrije Universiteit, Amsterdam, 2005.
- [49] H. Kooi, A. M. Garavito et S. Bader, «Numerical modelling of chemical osmosis and ultrafiltration across clay formations,» *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 78, pp. 333-336, 2003.
- [50] S. Bader et H. Kooi, «Modelling of solute and water transport in semi-permeable clay membranes: comparison with experiments,» *Advances in water resources*, vol. 28, n° % 13, pp. 203-214, 2005.
- [51] J. C. Maxwell, *A treatise on Electricity and Magnetism unabridged*, 3rd éd., vol. I and II, Dover, New-York, 1954.
- [52] B. Gwinner, J. Sercombe, C. Tiffreau, B. Simondi-Teisseire, I. Felines et F. Adenot, «Modelling of bituminized radioactive waste leaching. Part II: Experimental validation,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 349(1), pp. 107-118, 2006.
- [53] R. Edgeworth, B. J. Dalton et U. T. Parnell, «The pitch drop experiment,» *European Journal of Physics*, vol. 5, n° % 14, p. 198, 1984.
- [54] T. Mori et K. Tanaka, «Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions,» *Acta metallurgica*, vol. 21, n° % 15, pp. 571-574, 1973.
- [55] P. Dangla, «Bil-2.6 A modeling platform based on finite volume/element methods (Version v2.6),» 2018. [En ligne]. Available: <http://doi.org/10.5281/zenodo.1419841>.
- [56] S. Granet, «Modèles de comportement thm, Documentation Code\_Aster R7.01.11,» [En ligne]. Available: [www.code\\_aster.org](http://www.code_aster.org).
- [57] S. Granet, «Modélisations thm généralités et algorithmes, Documentation Code\_Aster R7.01.10,» [En ligne]. Available: [www.code\\_aster.org](http://www.code_aster.org).
- [58] Edf, «Code\_Aster,» [En ligne]. Available: [ww.code\\_aster.org](http://www.code_aster.org).
- [59] H. N. Nguyen, F. Hamomoun, A. Ehrlacher et E. Chailleux, «Analyse de la rupture d'un film de bitume par la méthode des éléments finis,» *18ème Congrès Français de Mécanique (Grenoble 2007)*, 2007.
- [60] S. Maillard, C. de La Roche, F. Hammoum, C. Such et J. M. & Piau, «Bitumen healing investigation using a specific fracture test,» *Road Materials and Pavement Design*, n° % 15(sup1), pp. 45-63, 2004.
- [61] T. Yamaguchi, T. Amaya, A. Mukunoki et M. Fujiso, «Leaching test of bituminized wastes under geological conditions,» *Proc. Int. Workshop on the Safety and Performance Evaluation of Bituminization Processes for Radioactive Waste (Radwaste Bituminization '99), Nuclear Research Institute Rez, Czech Republic, June 29-July 2*, pp. 161-164, 1999.



- [62] A. Sneyeres et P. Van Iseghem, «The leaching behavior of bituminized radioactive waste in geologic disposal conditions of the boom clay formation,» 1997.
- [63] Andra, «Recherche et développement à l'Andra,» 2013. [En ligne]. Available: <https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-01/537.pdf>.
- [64] N. Bleyen, S. Smets, W. Verwimp, K. Hendrix, X. Sillen et E. Valcke, «Hydration of Eurobitum bituminized waste under free swelling conditions: osmosis-induced swelling and NaNO<sub>3</sub> leaching,» *MRS Advances*, vol. 1, n° 162, pp. 4103-4108, 2016.
- [65] G. Mélot, P. Dangla, S. Granet, S. M'jahad, J. B. Champenois et A. Poulesquen, «Coupled Chemo-Hydro-Mechanical analysis of Bituminized Waste swelling due to water up-taking,» *S26-Couplages thermo-hydrromécanique et chimiques des milieux poreux.*, 2017.
- [66] S. Raude, «Modèle de comportement LKR,» [En ligne]. Available: [https://www.code-aster.org/doc/default/fr/man\\_r/r7/r7.01.40.pdf](https://www.code-aster.org/doc/default/fr/man_r/r7/r7.01.40.pdf).

# Annexes

## Annexe 1. PROCESSUS DE TRAITEMENTS DES EFFLUENTS DE LA HAGUE [2]

En France le bitume est utilisé pour enrober des boues de précipitations issues des usines de La Hague (STE3 : Station de Traitement des Effluents n°3) et de Marcoule (STEL : Station de Traitements de Effluents Liquide). Ces boues sont constituées de sels solubles et insolubles et elles contiennent une faible quantité de radionucléides. Le processus de fabrication industrielle des boues STE3 est décrit dans [2]. Le processus s'effectue en deux étapes principales :

1. Coprécipitation des radionucléides contenus dans les effluents, par additions successives de réactifs.
2. Double décantation avec rejets des surnageant.

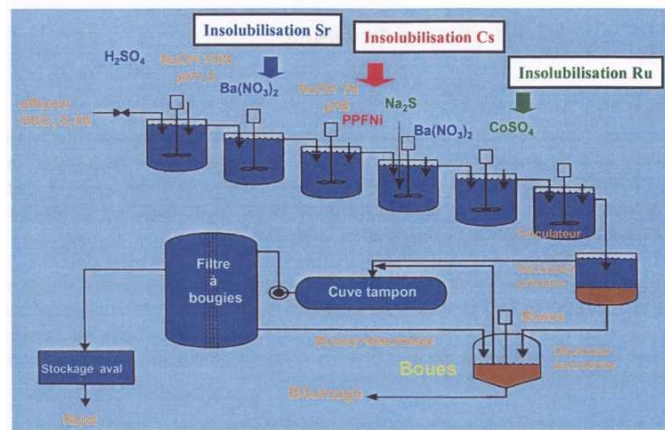


Figure 6.2 - Schéma de traitements des effluents de la Hague (STE3). [2]

La coprécipitation des radionucléides se réalise en mélangeant, par étapes successives, les composés suivants :

- $HNO_3$  : effluent nitrique en sortie de traitement du combustible. De la concentration initiale en  $HNO_3$  dépend la concentration en  $NaNO_3$  finale. En particulier, la boue appelée STE3 0,5N (où la concentration en  $HNO_3$  est de 0,5N) a une concentration en  $NaNO_3$  moins importante que la boue STE3 1N (où la concentration en  $HNO_3$  est de 1N).
- $H_2SO_4$  : source d'anion  $SO_4^{2-}$ .
- $NaOH$  : neutralise l'acidité jusqu'à pH 1,5.
- $Ba(NO_3)_2$  : source de cation  $Ba^{2+}$ , avec début de précipitation du  $BaSO_4$  insoluble, adsorbant le radionucléide  $Sr$ .
- $NaOH$  : neutralise l'acidité jusqu'à pH 9.
- Précipité préformé de ferrocyanure de nickel-potassium ( $PPFeNi$ ) issu du mélange de  $K_4Fe(CN)_6$  et  $NiSO_4$  : adsorbant du radionucléide  $Cs$ .
- $Na_2S$  : source d'anion  $S^{2-}$ .
- $Ba(NO_3)_2$  : source de cation  $Ba^{2+}$ , avec fin de précipitation du  $BaSO_4$  insoluble.
- $CoSO_4$  : source de cation  $Co^{2+}$ , précipitation du  $CoS$ , adsorbant du radionucléide  $Ru$ .
- $NaOH$  ou  $HNO_3$  : ajustement du pH.
- Flocculant : destiné à améliorer la phase suivante de décantation.

Le mélange est mis deux fois à décanter. Pendant cette phase, les boues et le surnageant sont séparés.

En fin de procédé, la boue STE3 produite est formée essentiellement de trois sels sensiblement insolubles  $BaSO_4$  (majoritaire),  $CoS$  et  $PPFeNi$  et de deux sels solubles  $NaNO_3$  (majoritaire) et  $Na_2SO_4$

## Annexe 2. RESULTATS DES ESSAIS ŒDOMETRIQUE

Des mesures de consolidation d'enrobé ont été réalisées. Une des courbes expérimentale est présentée Figure 6.3. On peut y voir les relevés successifs des déplacements de l'enrobés sous l'influence de seuils de chargement croissants. Ces mesures sont utilisées pour déterminer le module d'Young œdométrique de l'échantillon. A partir duquel le module d'Young est déduit. Sur ce graphe le comportement élastique pur est mis en évidence par les paliers de chargements au cours duquel aucune déformation différée n'est constatée.

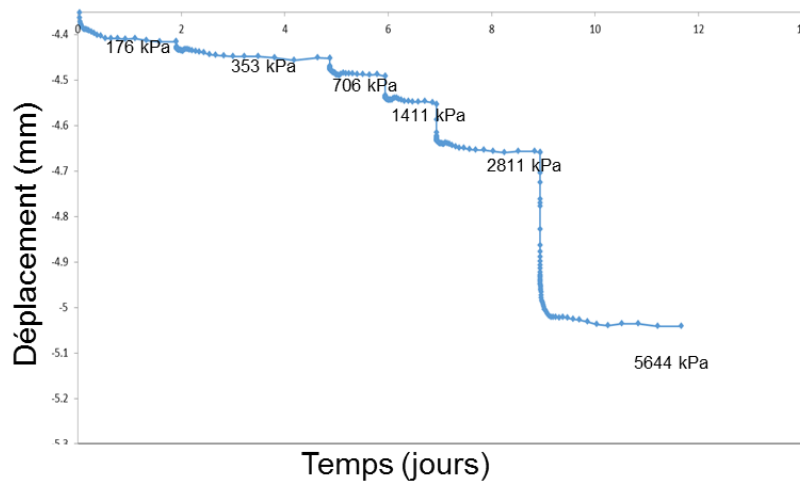


Figure 6.3 - Mesures expérimental de consolidation d'un enrobé STEL WB.

Le comportement est à priori élastique pur.

## Annexe 3. COMPOSITION DES ENROBES STEL ET STE3

Les STEL et STE3 sont deux types d'enrobés bitumineux français. Ils ont été produits de 1966 à 2007 par Cogema (actuellement Framatome) dans l'usine STEL (Station de Traitements des Effluents Liquide) de Marcoule et dans les usines STE2 et STE3 (Station de Traitements des Effluents 2 et 3) de la Hague [15].

Pour rappel, le bitume a été choisi dans les années 1960 comme matrice d'enrobage des boues issues du retraitement des combustibles usagés. Les motivations du choix du bitume sont son fort pouvoir agglomérant, sa grande inertie chimique, son imperméabilité, sa faible solubilité dans l'eau, sa faible température de mise en œuvre, son coût modéré et sa disponibilité.

Les enrobés STEL et STE3 sont composés pour environ 60% de leur masse de bitume et pour 40% de leur masse de sels. Des radioéléments sont présents dans les sels. Ils irradient la matrice organique bitume. La nature du bitume en lui-même est différente entre les enrobés STEL et STE3.

La composition détaillée en sels des enrobés industriels est donnée ci-dessous :

Tableau 6.1 - Composition des enrobés STEL et STE3. (Source des données : [2, 15]).

		STEL		STE3	
Sels		(% massique/masse de sel)		(% massique/masse de sel)	
Insolubles	<i>PPFeNi</i>		18		6.1
	<i>BaSO<sub>4</sub></i>		36		54.3
	<i>Fe(OH)<sub>3</sub></i>		24		
	<i>Cu(OH)<sub>2</sub></i>	90	12	67	
	<i>Co(OH)<sub>2</sub></i>				2.8
	<i>CoS<sub>2</sub></i>				3.7
Solubles	<i>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>				0.3
	<i>NaNO<sub>3</sub></i>	10	7	33	28.3
	<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>		3		4.5

#### Annexe 4. MESURES EXPERIMENTALES DES PROPRIETES DE LA PHASE AQUEUSE

Le coefficient de compressibilité de l'eau est disponible dans la littérature. Il vaut  $K_w = 4.59 \cdot 10^{-10} Pa^{-1}$  à une température de 20°C. Il est relativement peu variable avec la température, pour information  $K_w = 5.09 \cdot 10^{-10} Pa^{-1}$  à une température de 0.01°C.

Le volume massique de l'eau est disponible dans la littérature.  $v_w = 1 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ .

Dans la littérature des mesures de masses volumique d'une phase aqueuse contenant différentes fraction massique de nitrate de sodium sont disponibles [23]. Ces valeurs sont présentées dans le tableau présenté Figure 6.4. A partir de ces valeurs il est possible de déterminer une valeur de volume massique du nitrate de sodium. La valeur de volume massique retenue est  $v_s = 1.689 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ . Il s'agit de la valeur exacte pour une fraction massique de sel en solution de 40%.

**CONCENTRATIVE PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS: DENSITY, REFRACTIVE INDEX, FREEZING POINT DEPRESSION, AND VISCOSITY**

This table gives properties of aqueous solutions of 66 substances as a function of concentration. All data refer to a temperature of 20 °C. The properties are:  
 Mass %: Mass of solute divided by total mass of solution, expressed as percent.  
*m*: Molality (moles of solute per kg of water).  
*c*: Molarity (moles of solute per liter of solution).  
*ρ*: Density of solution in g/cm<sup>3</sup>.

*n*: Index of refraction, relative to air, at a wavelength of 589 nm (sodium D line); the index of pure water at 20 °C is 1.3330.  
 Δ: Freezing point depression in °C relative to pure water.  
 η: Absolute (dynamic) viscosity in mPa s (equal to centipoise, cP); the viscosity of pure water at 20 °C is 1.002 mPa s.  
 Density data for aqueous solutions over a wider range of temperatures and pressures (and for other compounds) may be found in Reference 2. Solutes are listed in the following order:

**Concentrative Properties of Aqueous Solutions**

5-143

Solute	Mass %	<i>m</i> /mol kg <sup>-1</sup>	<i>c</i> /mol L <sup>-1</sup>	<i>ρ</i> /g cm <sup>-3</sup>	<i>n</i>	Δ/°C	η/mPa s
Sodium nitrate	0.5	0.059	0.059	1.0016	1.3336	0.20	1.004
	1.0	0.119	0.118	1.0050	1.3341	0.40	1.007
NaNO <sub>3</sub>	2.0	0.240	0.238	1.0117	1.3353	0.79	1.012
	3.0	0.364	0.359	1.0185	1.3364	1.18	1.018
	4.0	0.490	0.483	1.0254	1.3375	1.56	1.025
	5.0	0.619	0.607	1.0322	1.3387	1.94	1.032
	6.0	0.751	0.734	1.0392	1.3398	2.32	1.040
	7.0	0.886	0.862	1.0462	1.3409	2.70	1.049
	8.0	1.023	0.991	1.0532	1.3421	3.08	1.059
	9.0	1.164	1.123	1.0603	1.3432	3.46	1.069
	10.0	1.307	1.256	1.0674	1.3443	3.84	1.081
	12.0	1.604	1.527	1.0819	1.3466	4.60	1.107
	14.0	1.915	1.806	1.0967	1.3489	5.37	1.138
	18.0	2.583	2.387	1.1272	1.3536	6.98	1.215
	20.0	2.941	2.689	1.1429	1.3559	7.81	1.263
	30.0	5.042	4.326	1.2256	1.3678		1.609
	40.0	7.844	6.200	1.3175	1.3802		2.226

Figure 6.4 – Propriétés d'une phase aqueuse en fonction de sa teneur en sel (Source : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2014, [23])

Les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues en prenant est  $v_s = 1.689 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$  sont comparées sur le graphique de la Figure 6.5. Le niveau d'erreur reste négligeable, il est toujours inférieur à 0.5%.

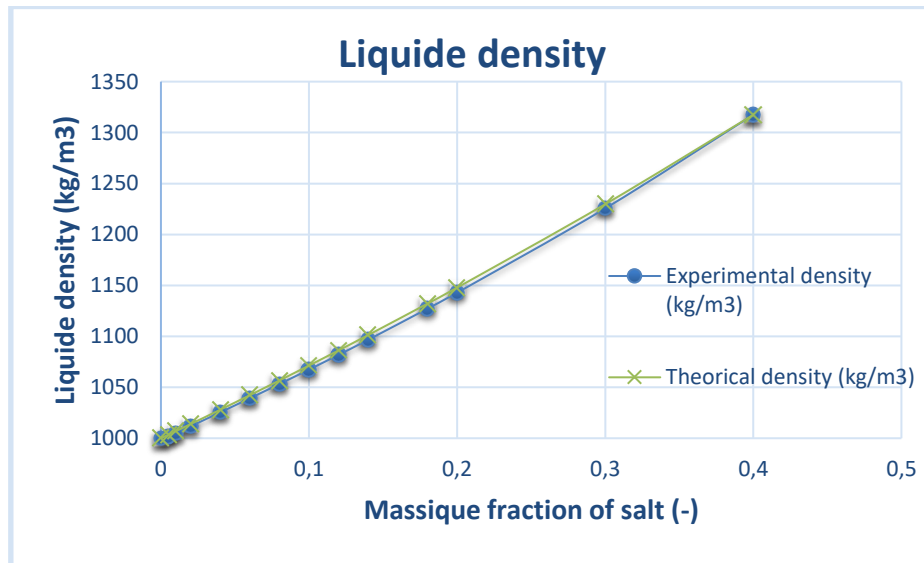


Figure 6.5 – Densité expérimentale et théorique de la solution aqueuse en fonction de la fraction massique de sel dissous. Pour les valeurs théoriques il est pris  $v_{NaNO_3} = 1.689 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$

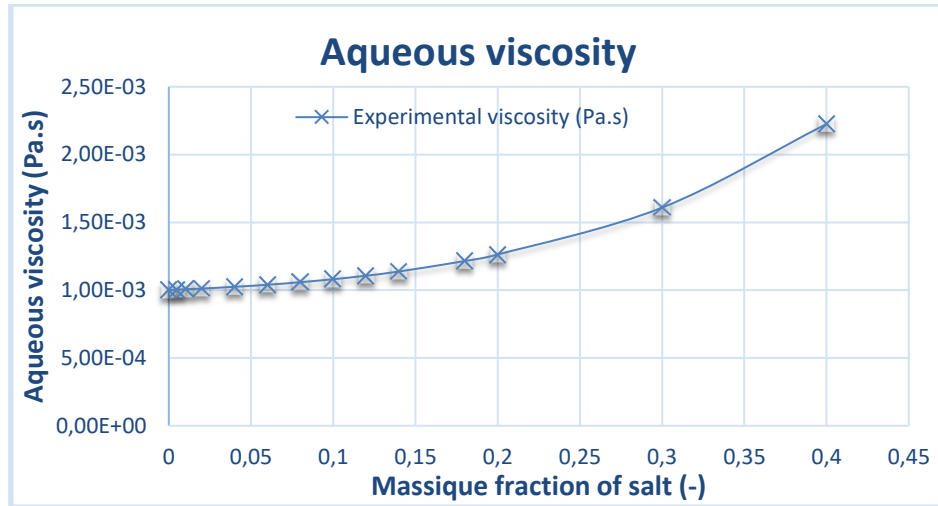


Figure 6.6 – Mesures expérimentales de la viscosité de la phase aqueuse en fonction de la fraction massique de nitrate de sodium dissous [23]

Dans le modèle actuel la viscosité de la phase aqueuse est supposé constante. Elle est prise égale à la valeur de la viscosité de l'eau pure, i.e.  $\mu_w = 1.10^3 Pa. s$ . Or, en prenant le cas du nitrate de sodium, la viscosité de l'eau saturée est plus de deux fois plus importante que celle de l'eau pure (cf. Figure 6.6). La prise en compte de cette dépendance méritera d'être étudiée ultérieurement, pour savoir si son impact sur le comportement de l'enrobé durant la reprise d'eau est réellement négligeable.

Les valeurs des paramètres utilisées dans le modèle CHM pour la phase aqueuse sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 6.2 - Propriétés physique de l'eau liquide [23].

Paramètres	Notation	Valeurs
Masse volumique de l'eau liquide (1atm et 20°C)	$\rho_0$	$1000 kg. m^{-3}$
Viscosité dynamique de l'eau liquide	$\mu_w$	$1. 10^{-3} Pa. s$
Compressibilité de l'eau liquide	$K_w$	$4,59.10^5 Pa^{-1}$
Volume massique de l'eau pur	$v_w$	$1.10^{-3} m^3. kg^{-1}$

**Annexe 5. ETUDE DE SENSIBILITE AU PARAMETRE DE VISCOSITE DEVIATORIQUE**

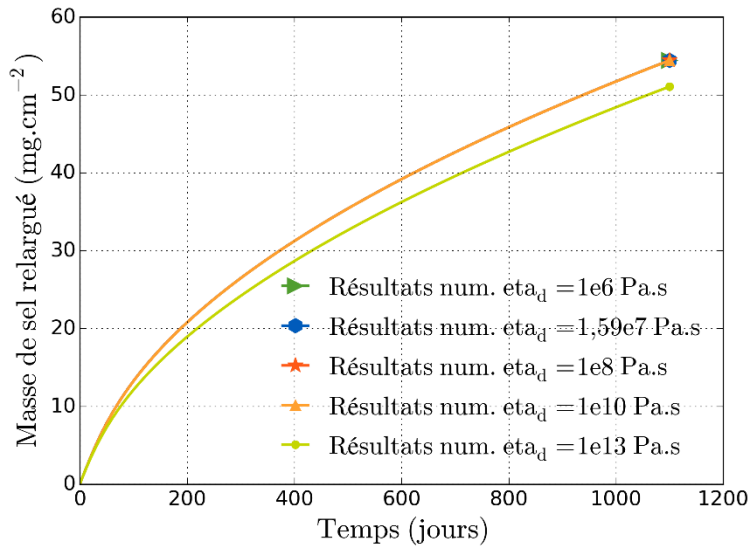


Figure 6.7 - Etude de sensibilité à la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux sur l'évolution de la masse de sel relargué au cours de la reprise en eau. Résultats donnés par le modèle numérique pour des valeurs de viscosité déviatorique du squelette allant de  $\eta_d = 1.10^6$  Pa. s à  $\eta_d = 1.10^{13}$  Pa. s.

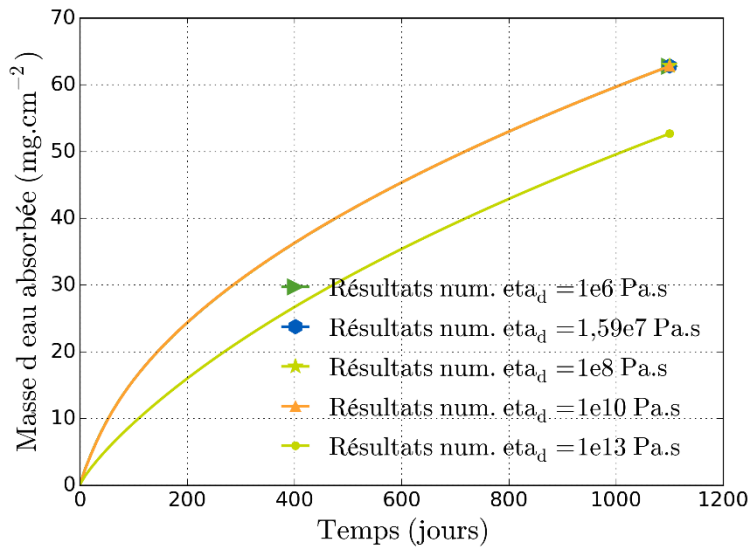


Figure 6.8 - Etude de sensibilité à la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux sur l'évolution de la masse d'eau absorbée au cours de l'essai. Résultats donnés par le modèle numérique pour des valeurs de viscosité déviatorique du squelette allant de  $\eta_d = 1.10^6$  Pa. s à  $\eta_d = 1.10^{13}$  Pa. s.

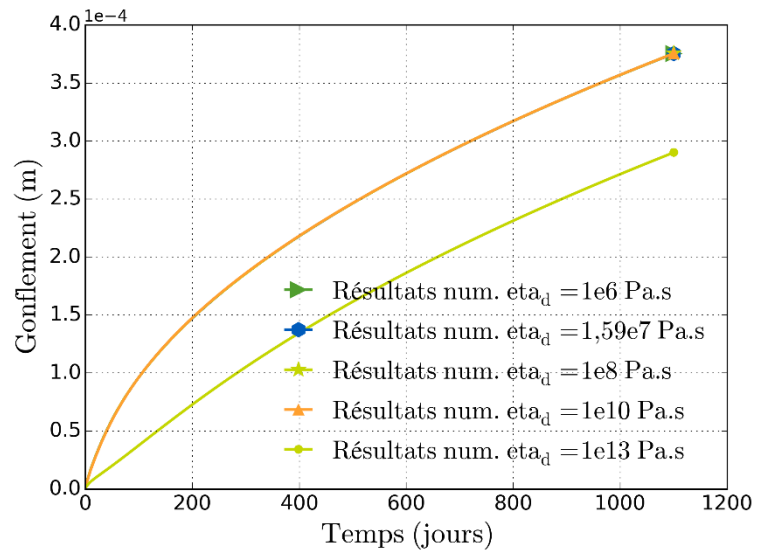


Figure 6.9 - Etude de sensibilité à la viscosité déviatorique du squelette de l'enrobé bitumineux sur l'évolution du gonflement au cours de l'essai. Résultats donnés par le modèle numérique pour des valeurs de viscosité déviatorique du squelette allant de  $\eta_d = 1.10^6$  Pa.s à  $\eta_d = 1.10^{13}$  Pa.s.



## **Annexe 6. DISCRETISATION TEMPORELLE ET ECRITURE PAR RAPPORT A UN ETAT INITIALE POUR LA RESOLUTION NUMERIQUE**

Passage de l'écriture incrémentale de la variation de la porosité à une écriture implicite en fonction de la déformation volumique et à la variation de la fraction volumique de cristal de sel par rapport à l'état initial :

Pour la résolution numérique l'équation (3.22), écrite initialement sous forme incrémentale, est écrite par rapport à l'état initial :

$$\phi_l = \phi_{l_i} + b \text{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - (\phi_c - \phi_{c_i}) \quad (6.1)$$

Avec  $b$  le coefficient de Biot de la partie solide de l'enrobé bitumineux [38]. Ce coefficient de Biot va traduire la compressibilité de la partie « solide », soit la matrice bitumineuse et les cristaux de sels. Dans le cas d'une matrice et de cristaux incompressible le coefficient de Biot sera pris égal à 1. Cela implique que l'ensemble des déformations volumique de l'enrobé bitumineux se traduit par une variation du volume de la porosité.

Passage de l'écriture incrémentale de la variation de la masse volumique de la solution aqueuse à une écriture implicite en fonction de la variation de pression interstitielle et de la fraction massique de sel dissous par rapport à un état de référence (pression atmosphérique et eau pure) :

On considère un état de référence à pression atmosphérique -  $p_{ref}$  - et sans sels dissous. Pour cet état la masse volumique de la solution est égale à la masse volumique de l'eau  $\rho_e$ . On cherche à exprimer la masse volumique de la solution en considérant une fraction massique de sel dissous égale à  $\omega_s$  et une pression égale à  $p_{ref} + \Delta p$ . L'intégration de l'équation (3.24) entre ces deux états conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\rho_l}{\rho_e} = \exp[C_e \cdot \Delta p - \rho_e \cdot v^r \cdot \omega_s] \quad (6.2)$$

Cette dernière équation permet d'obtenir la masse volumique de la solution en tout instants et tout point en fonction des inconnues des problèmes : la pression et la fraction massique de sel dissous.

Discrétisation temporelle des équations du modèle mécanique viscoélastique de Maxwell :

On utilise une discrétisation temporelle en différences finies, pour obtenir les expressions des composantes de la matrice des contraintes effectives. Les étapes de calculs permettant d'arriver aux résultats sont reprises ci-dessous.

On utilise les notations suivantes

$$\sigma'_m = \frac{\sigma'_{m_{n+1}} - \sigma'_{m_n}}{dt} \quad (6.3)$$

Où  $\sigma'_{m_n}$  et  $\sigma'_{m_{n+1}}$

En utilisant la discrétisation temporelle de  $\sigma'_m$  et  $s'_{ij}$ , on cherche les expressions de  $\sigma'_{m_{n+1}}$  et de  $s'_{ij_{n+1}}$  :

$$\varepsilon_{v_{n+1}} = \frac{1}{\eta_v} \sigma'_{m_{n+1}} + \frac{1}{K} \frac{\sigma'_{m_{n+1}} - \sigma'_{m_n}}{dt} = \left( \frac{1}{\eta_v} + \frac{1}{K dt} \right) \sigma'_{m_{n+1}} - \frac{\sigma'_{m_n}}{K dt} \quad (6.4)$$

$$e_{ij_{n+1}} = \frac{1}{\eta_d} s'_{ij_{n+1}} + \frac{1}{2G} \frac{s'_{ij_{n+1}} - s'_{ij_n}}{dt} = \left( \frac{1}{\eta_d} + \frac{1}{2G dt} \right) s'_{ij_{n+1}} - \frac{s'_{ij_n}}{2G dt} \quad (6.5)$$

Ce qui équivaut à :

$$\sigma'_{m_{n+1}} = \left( \varepsilon_{v_{n+1}} + \frac{\sigma'_{m_n}}{K dt} \right) \frac{K dt \eta_v}{\eta_v + K dt} \quad (6.6)$$

$$s'_{ij_{n+1}} = \left( e_{ij_{n+1}} + \frac{s'_{ij_n}}{2G dt} \right) \frac{2G dt \eta_d}{\eta_d + 2G dt} \quad (6.7)$$

Qui finalement équivaut à :

$$\sigma'_{m_{n+1}} = \left( dt \varepsilon_{v_{n+1}} + \frac{\sigma'_{m_n}}{K} \right) \frac{K}{1 + \frac{K dt}{\eta_v}} \quad (6.8)$$

$$s'_{ij_{n+1}} = \left( dt e_{ij_{n+1}} + \frac{s'_{ij_n}}{2G} \right) \frac{2G}{1 + \frac{2G dt}{\eta_d}} \quad (6.9)$$

Ce système peut être réécrit de manière incrémentale :

$$\sigma'_{m_{n+1}} = \left( \Delta \varepsilon_v(t) + \frac{\sigma'_{m_n}}{K} \right) \frac{K}{1 + \frac{K dt}{\eta_v}} \quad (6.10)$$

$$s'_{ij_{n+1}} = \left( \Delta e_{ij}(t) + \frac{s'_{ij_n}}{2G} \right) \frac{2G}{1 + \frac{2G dt}{\eta_d}} \quad (6.11)$$

Le tenseur des contraintes déviatoriques et la contrainte moyenne se combinent pour donner le tenseur des contraintes. L'équation suivante rappelle l'expression de la décomposition du tenseur des contraintes effectives :

$$\sigma'_{ij_{n+1}} = s'_{ij_{n+1}} + \delta_{ij} \sigma'_{m_{n+1}} \quad (6.12)$$

On rappelle les expressions de la déformation volumique notée  $\varepsilon_v(t)$  et des composantes du tenseur des déformations déviatoriques noté  $e_{ij}$  en fonction du tenseur des déformations :

$$\varepsilon_v(t) = tr(\boldsymbol{\varepsilon}) \quad (6.13)$$

$$e_{ij}(t) = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_v(t) \quad (6.14)$$

### **Thesis summary**

The main objective of this thesis is the development of a numerical model to reproduce the behaviour of simplified Bituminized Waste Products (BWP) during a leaching test. BWP is composed of salt crystals immobilised in a bitumen matrix. BWP were mainly produced during industrial reprocessing of spent fuel, and are classified as low or intermediate activity long lived radioactive waste. Geological disposal is the reference solution for intermediate level long-lived BWP. Under geological disposal conditions, and after a long period of time, BWP will undergo water re-saturation from the host rock. Dissolution of salt crystals and osmotic process could lead to swelling of the bitumen matrix and water uptake.

A poromechanical numerical model has been implemented in a finite element software to model BWP behaviour under such conditions. The constitutive model takes into account the impact of dissolution, permeation, diffusion and osmosis. A viscoelastic constitutive law is also used. This model is calibrated with experimental data on French simplified BWP containing a highly soluble salt. Evolution of the amount of water absorbed and salt leached by the sample during the test and swelling are carefully studied. The dependency of material parameters with porosity variation is also examined. Some homogenization method are used for mechanical parameters.

### **Résumé de these**

L'objectif principal de ce travail de thèse est le développement d'un modèle numérique pour reproduire le comportement d'enrobés bitumineux sous eau. Les enrobés bitumineux sont principalement produits lors du retraitement industriel du combustible usé et sont classés comme déchets radioactifs Faible ou Moyenne Activité à Vie Longue (FAVL et MAVL). Le stockage géologique est la solution de référence pour les enrobés bitumineux classés MAVL. Dans les conditions du stockage géologique, et après une longue période de temps, les enrobés bitumineux entreront en contact avec l'eau de site. Les cristaux de sel présents dans le bitume couplés à la nature semi-perméable de ce dernier pourront alors entraîner des phénomènes osmotiques conduisant à la reprise en eau et le gonflement du matériau. Un modèle poromécanique a été mis en œuvre dans un code de calcul élément finis pour modéliser le comportement des enrobés bitumineux dans de telles conditions. Ce modèle tient compte de l'impact de la dissolution des sels, du transport advectif, de la diffusion et de l'osmose. Il décrit également le comportement viscoélastique du matériau. Ce modèle a permis d'analyser et reproduire des essais expérimentaux réalisés sur différents types d'échantillons de bitumes français simplifiés. L'évolution de la quantité d'eau absorbée et de sel relargué par l'échantillon pendant les essais de lixiviation a ainsi été étudiée ainsi que le gonflement résultant. La dépendance des paramètres matériaux avec la variation de porosité est également prise en compte, notamment au moyen de méthodes d'homogénéisation.