

# Chapitre 1

## Présentation du matériau et des phénomènes mis en jeu

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Microtomographie aux rayons X</b>	<b>10</b>
1.1.1	Principe	10
1.1.2	Traitement de l'image	11
1.1.3	Résultats	16
1.1.4	Conclusions	19
<b>1.2</b>	<b>Observations par MEB</b>	<b>20</b>
1.2.1	Dispositif	21
1.2.2	Enrobé contenant des monosels $\text{BaSO}_4$ ou $\text{NaNO}_3$	21
1.2.3	Enrobé contenant du bi-sel $\text{BaSO}_4\text{-NaNO}_3$	22
1.2.4	Enrobé industriel STE3	23
1.2.5	Relief de l'échantillon	25
1.2.6	Discussion	26
<b>1.3</b>	<b>Paramètres matériaux et mécanismes mis en jeu</b>	<b>27</b>
1.3.1	Piégeage de l'hydrogène par le sulfure de cobalt	27
1.3.2	Solubilité et coefficient de diffusion du dihydrogène dans l'enrobé	28
1.3.3	Radio-oxydation du bitume en surface	29
1.3.4	Recensement des phénomènes mis en jeu	30

---

## 1.1 Microtomographie aux rayons X

Cette partie est consacrée aux résultats obtenus à partir des analyses d'images de microtomographie aux rayons X réalisées par Mouazen lors de sa thèse [5]. Ces images constituent une précieuse source d'information pour connaître la distribution des bulles dans l'enrobé, ainsi que pour comprendre leur comportement. Cependant, il n'est pas aisé d'extraire toutes ces informations. Nous avons mené ces analyses d'images à l'aide du langage Python, et notamment avec le module Morph-M qui est développé par le Centre de Morphologie Mathématique de l'École des Mines de Paris. C'est un outil parfaitement adapté à l'analyse des images 3D.

### 1.1.1 Principe

La tomographie est une méthode de caractérisation non destructive basée sur la détection de la densité du nuage électronique des atomes [10]. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon et des détecteurs reçoivent les rayons qui ont traversé la matière. Selon la densité électronique des atomes rencontrés, les rayons sont plus ou moins déviés, c'est ce qui permet de caractériser la nature chimique de la matière traversée. Il est très bien adapté à notre cas car le gaz que l'on veut détecter est du dihydrogène de densité électronique très faible en comparaison avec celle du bitume qui est une chaîne carbonée. On obtient ainsi de très bons contrastes entre le gaz et la matrice bitume.

Les images ont été obtenues par Mouazen [5] grâce à un tomographe Phoenix Nanotom M, de GE Inspection Technologies, avec un faisceau de rayons X de 150 kV. Pour cet appareil et la dimension des échantillons caractérisés (bêchers de diamètre 8 cm et de hauteur 15 cm), la résolution des images obtenues est de 120  $\mu\text{m}$  par pixel. La tomographie permet d'obtenir une succession de sections de l'objet d'étude : on a des vues en coupe régulièrement espacées de l'échantillon. Dans notre cas, si on les empile toutes les unes à la suite des autres, on recrée une image numérique virtuelle en 3D du bûcher contenant l'enrobé bitumineux irradié. C'est à partir de cette image en volume que nous allons pouvoir obtenir des informations sur la population de bulles dans le matériau.

Au cours de sa thèse, Mouazen a fait une analyse de ces images dans l'objectif d'évaluer l'effet de la dose totale d'irradiation, d'une part sur le gonflement, et d'autre part sur la distribution et la quantité de bulles créées. Cependant, par manque de temps, il a dû simplifier son approche et s'est focalisé sur une seule image par échantillon : celle représentant la coupe verticale passant par l'axe du bûcher. Cette image est celle qui représente le mieux l'échantillon entier. Il a ainsi obtenu des tendances concernant l'influence du débit de dose (2 cas ont été étudiés : 400 Gy/h et 5000 Gy/h) et la dose totale reçue pour un débit de dose de 5000 Gy/h (1 MGy et 4 MGy). Il a ainsi déterminé qu'à dose équivalente, un débit de dose plus fort conduit à un nombre de bulles plus faible mais de taille plus importante [5]. Il a visuellement constaté que, pour un fort débit de dose, les bulles sont de forme aléatoire tandis qu'à faible débit de dose, elles semblent être sphériques et de tailles relativement homogènes. Concernant la dose reçue et pour un débit de dose de 5000 Gy/h, il a constaté que les bulles étaient plus grosses et plus nombreuses dans l'échan-

tillon irradié à 4 MGy que dans l'échantillon n'ayant reçu que 1 MGy. L'objet de cette partie est d'améliorer la précision de ces résultats en menant une analyse d'images en 3D. Ceci nous permettra d'éviter certains biais induits par une analyse 2D pour des grandeurs volumiques (volumes des bulles). En effet, à partir d'une seule coupe de l'échantillon, les bulles peuvent en réalité être plus grosses que ce que l'on observe si le plan de la coupe ne passe pas par leur centre. Nous allons donc reconstituer l'échantillon en volume en empilant les différentes coupes obtenues par tomographie, puis mener une analyse volumique. Pour cela, plusieurs étapes de traitement d'images sont nécessaires.

Nous allons dans un premier temps exposer les différentes étapes du traitement, puis nous présenterons ensuite les résultats obtenus. Contrairement à l'étude qu'avait menée Mouazen, nous ne nous intéresserons ici qu'à l'influence du débit de dose (comparaison entre 400 Gy/h et 5000 Gy/h) sur la population de bulles. Cette tendance nous permettra d'émettre des hypothèses sur la population de bulles dans le cas d'une irradiation réelle (inférieure ou égale à 1 Gy/h). Les échantillons qu'il a analysés pour étudier l'influence de la dose totale reçue ont été obtenus pour un débit de dose de 5000 Gy/h. En observant les images obtenues en terme de forme et de répartition géométrique de bulles, on constate à 5000 Gy/h un régime chaotique très différent du cas à 400 Gy/h (figure 1.1). Pour cette raison, nous avons jugé que l'influence de la dose totale reçue pour un tel débit ne nous permettrait pas de tirer de conclusions pertinentes sur l'influence de la dose totale reçue dans le cas réel à 1 Gy/h.

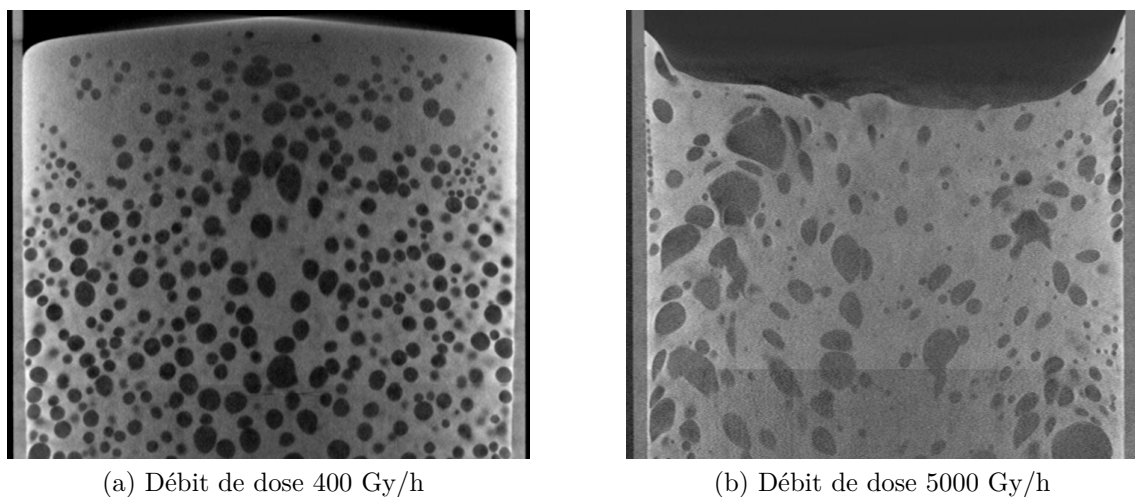


FIGURE 1.1 – Enrobés bitumineux irradiés à 1MGy, coupe verticale d'un bécber de diamètre 8cm

### 1.1.2 Traitement de l'image

Les images de tomographie brutes sont des images 2D codées en couleur représentant une section du bécber. Pour arriver à extraire des données sur les bulles (leur nombre, leur

taille et leur emplacement), il nous faut avoir une image 3D binaire filtrée. Voici les étapes successives du traitement :

### Reconstruction de l'image 3D

Dans un souci de taille d'image, il faut tout d'abord convertir les images couleurs en images en niveaux de gris (figure 1.2). Python gère très bien cela grâce au module PIL<sup>1</sup>. On reconstruit ensuite l'image 3D du béccher en empilant les images obtenues dans un fichier .vis. Il faut, dans un premier temps, déclarer l'image 3D à créer avec les dimensions voulues. Ensuite, on va la remplir section par section avec les images 2D en niveaux de gris, de la même manière qu'on rangerait des diapositives dans un projecteur.

### Détermination de l'échelle

Pour obtenir des volumes de bulles en mm et non en voxels<sup>2</sup>, il nous faut déterminer l'échelle de notre image, c'est-à-dire le volume que représente un voxel. On connaît le diamètre extérieur du béccher par mesure. Pour retrouver l'échelle, on va créer une procédure pour détecter les bords extérieurs du béccher dans notre image 3D. On pourra ainsi calculer le diamètre extérieur de celui-ci en pixels et calculer la longueur réelle que représente un pixel. De plus, l'espacement entre deux sections acquises par tomographie est égal à la longueur représentée par un pixel d'une image 2D. Cela signifie que, dans notre image 3D, un voxel est un cube. Il nous est donc aisé de calculer le volume qu'il représente.

### Nettoyage de l'image

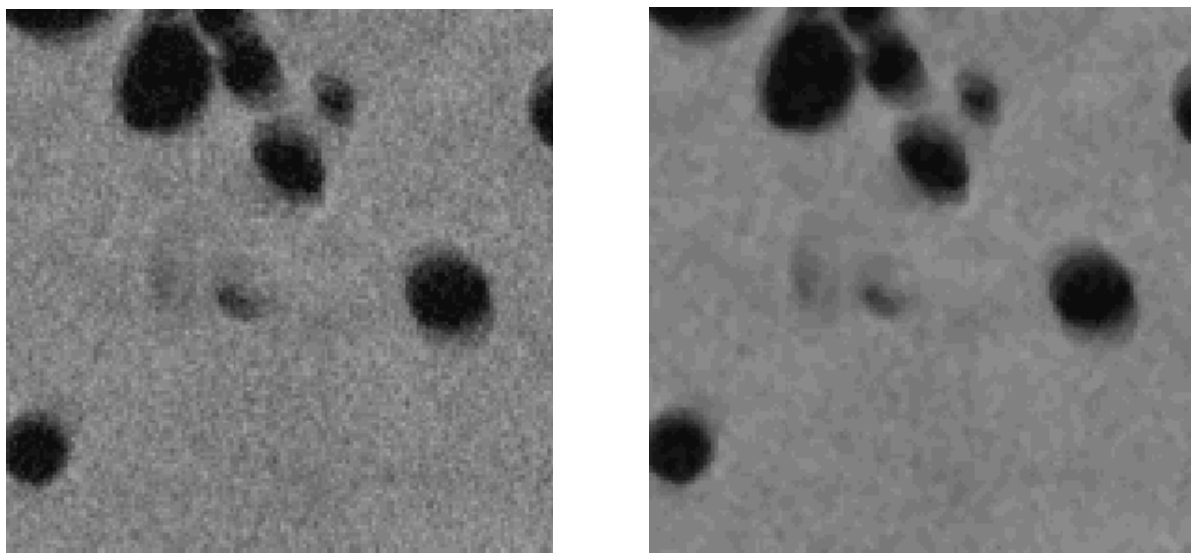
Une fois le volume de l'échantillon recréé, il faut nettoyer l'image. On applique tout d'abord un filtre médian à l'image (figure 1.2). Cela permet de gommer les petits défauts (parasites) qui pourraient par la suite être considérés à tort comme des bulles de gaz. On obtient une image lissée que l'on pourra par la suite binariser.

Pour pouvoir détecter les bulles de gaz, il va tout d'abord nous falloir déterminer le volume exact occupé par le matériau, c'est à dire enlever les parois du béccher ainsi que l'environnement autour de lui. On commence pour cela par déterminer la hauteur de bitume dans le pot en chaque endroit (figure 1.3). Ensuite on détecte le contour intérieur du béccher. On a ainsi repéré le volume exact occupé par le matériau dans le béccher. On va mettre en blanc tout ce qui est en dehors de ce volume (figure 1.3). L'image obtenue est donc blanche en tout endroit excepté dans le volume occupé par le matériau. Par la suite, nous allons binariser l'image (elle ne comportera que des pixels noirs et blancs), le gaz étant en noir tandis que le bitume sera en blanc. Ainsi, sur l'image finale, le gaz sera représenté en noir et tout le reste (bitume, béccher et extérieur du béccher) sera en blanc. Nous pourrons alors recenser les bulles de gaz.

---

1. Python Image Library est une bibliothèque de fonctions d'analyse d'images prédéfinies

2. un voxel représente le volume élémentaire d'une image 3D, de même qu'un pixel représente la surface élémentaire pour une image 2D



(a) Image en niveaux de gris

(b) Image après filtre median

FIGURE 1.2 – Coupes 2D au cours du nettoyage

Pour binariser (ou seuiller) l'image, on va parcourir chaque voxel et, selon si sa valeur est supérieure ou inférieure au seuil<sup>3</sup> choisi, il sera respectivement colorié en blanc ou en noir. Nous obtenons une image binaire en noir et blanc (figure 1.4), le noir représentant le dihydrogène et le blanc tout ce qui n'est pas du dihydrogène<sup>4</sup>.

### Comptage des bulles

L'objectif de l'analyse des images de tomographie est d'obtenir la distribution de taille des bulles dans le matériau. Pour cela, j'ai repris un code développé par Hukic [11]<sup>5</sup> que j'ai adapté à mes images 3D et réécrit en langage Python.

Le principe général est de parcourir l'image entière voxel par voxel. On repère chaque voxel par ses 3 coordonnées  $x$  (axe horizontal de gauche à droite),  $y$  (axe vertical descendant) et  $z$  (axe suivant horizontal de l'avant vers l'arrière du bécher). On parcourt l'image selon  $x$  d'abord, puis selon  $y$  et enfin selon  $z$  (de la même manière que l'on lirait un livre,  $z$  étant le numéro de la page,  $y$  le numéro de la ligne et  $x$  la position d'une lettre sur la ligne). Après avoir été parcouru, chaque voxel est marqué de sorte qu'on ne s'en soucie plus.

Avant de parcourir l'image, on met en place des compteurs qui vont nous permettre de

---

3. A ce stade, l'image est en niveaux de gris, un voxel est représenté par une valeur comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc), le seuil est la valeur critique qui nous permettra de déterminer si le voxel représente du gaz ou non

4. Notons qu'à cet instant nous ne nous préoccupons plus de la quantité de bitume. Celle-ci pourra aisément être déterminée par différence entre le volume total repéré ci-avant et le volume de gaz dans le bécher calculé par la suite.

5. code développé en langage C++ pour recenser des grains sur une image 2D de la micro-structure d'un métal

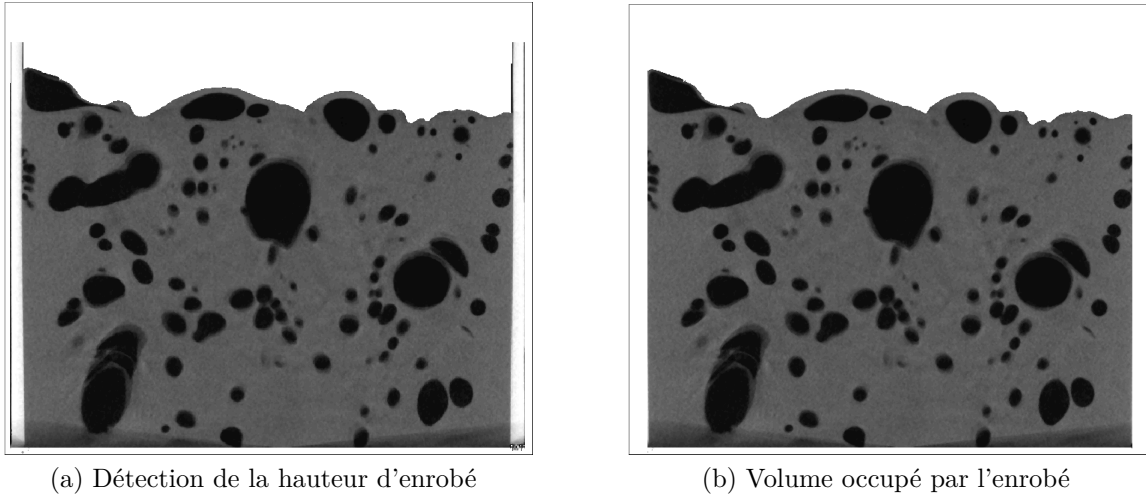


FIGURE 1.3 – Coupes 2D au cours du nettoyage

stocker le nombre de bulles détectées ainsi que leur taille (nombre de voxels qui la composent) et leur emplacement (coordonnées du premier voxel détecté appartenant à la bulle).

Lors du parcours de l'image, dès que l'on rencontre un voxel noir, on sait que l'on rentre dans une bulle. On incrémente alors le compteur du nombre de bulles. Puis on explore les 6 voxels voisins<sup>6</sup> pour voir s'ils appartiennent également à la bulle (donc si ils sont noirs). Pour chaque voxel voisin noir, nous incrémentons le compteur du nombre de voxels dans la bulle et nous répétons l'opération (exploration de ses voisins). Nous avons ainsi une ramification dans la détection des voxels appartenant à la bulle. Cette méthode permet de détecter la totalité du volume des bulles, mêmes lorsqu'elles ont des formes complexes (lorsqu'elles sont non "connexes" et non "simplement connexes", par exemple).

Notons que, lorsque nous arrivons sur un voxel blanc (donc n'appartenant pas à la bulle), nous n'explorons pas son voisinage (cette ramification meurt en quelque sorte), nous sommes sur la frontière de la bulle. Lorsque nous n'avons plus de ramification en vie (elles ont toutes fini par déboucher sur un pixel blanc), nous avons terminé d'explorer la bulle. On enregistre alors son numéro, le nombre de voxels qui la composent et les coordonnées du premier voxel lui appartenant que nous avons détecté. Après cela, nous continuons à parcourir l'image jusqu'à rencontrer une nouvelle bulle, et ce jusqu'à ce que toute l'image ait été parcourue. Notons que le marquage des voxels fait que, lorsque nous parcourons l'image et que nous arrivons sur un voxel noir appartenant à une bulle déjà détectée, on l'ignore.

---

6. On fait le choix de n'explorer que les 6 voxels voisins et non les 26 pour limiter les erreurs consistant à comptabiliser 2 bulles proches voisines comme une seule. Cela est d'autant plus important si aucune segmentation (détaillée dans la suite de ce chapitre) n'a été réalisée au préalable.

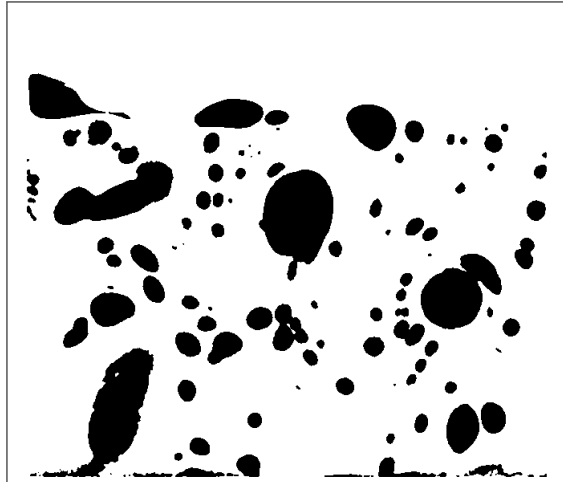


FIGURE 1.4 – Coupe 2D de l’image seuillée

### Traitement des données

Après avoir balayé toute l’image 3D, le programme enregistre les résultats du calcul dans un fichier .xls. On obtient ainsi le numéro de chaque bulle, le nombre de voxels qui la composent et les coordonnées du premier voxel détecté lui appartenant. Il faut ensuite traiter ces données avec un tableur (Excel dans notre cas) pour obtenir la distribution de tailles des bulles.

Tout d’abord, nous pouvons calculer le volume réel des bulles car nous avons préalablement calculé le volume représenté par un voxel (voir paragraphe détermination de l’échelle). Il faut ensuite faire un histogramme pour ranger les bulles selon leur volume. Un premier histogramme représente le nombre de bulles par classe de taille, un second représente le volume total occupé par les bulles d’une même classe de taille, et un troisième représente les volumes cumulés (volume total occupé par toutes les bulles de taille inférieure à une certaine taille). C’est ce dernier qui permet de mieux appréhender notre population de bulles. Connaissant la taille de notre échantillon et le volume total de gaz qu’il contient, nous pouvons également obtenir le gonflement du matériau.

### Segmentation

Après avoir nettoyé notre image, nous pouvons compter le nombre de bulles et calculer leur volume et leur position. Cela nous permet d’avoir une bonne représentation de la population de bulles dans le matériau. Cependant, une étape supplémentaire nous permettrait d’obtenir plus d’informations et notamment sur le phénomène de coalescence, c’est la segmentation.

La segmentation consiste à séparer numériquement les bulles qui ont coalescé et à les considérer comme des bulles indépendantes. A l’origine, la segmentation a été développée pour compter des grains de café sur une image en noir et blanc. Un calcul simple n’aurait trouvé qu’un seul énorme grain de café. Pour pouvoir les compter, il faut pouvoir

les séparer virtuellement. Pour cela, il nous faut dessiner les frontières entre les grains (existantes dans la réalité mais invisibles sur une image en noir et blanc). Dans notre cas, nous pourrions refaire le calcul du comptage de bulles après segmentation et le comparer à celui effectué avant segmentation. Nous obtiendrions ainsi par soustraction le nombre de bulles ayant coalescé. Cette information nous aiderait à quantifier ce phénomène, que l'on sait présent car nous le constatons visuellement sur les images.

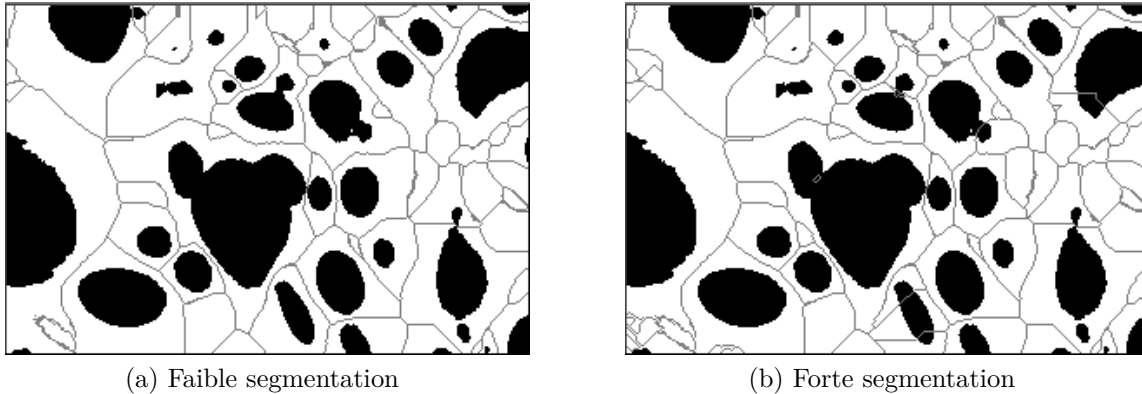


FIGURE 1.5 – Images segmentées

La segmentation sur des images 3D peut fonctionner, mais elle est difficile à mettre en place. Dans notre cas, nous obtenons une sur-segmentation (des bulles ne devant pas être segmentées le sont) en certains endroits, simultanément avec une sous-segmentation (des bulles devant être segmentées ne le sont pas) en d'autres endroits. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.5, pour 2 niveaux de segmentation différents, nous segmentons des zones qui ne le nécessitent pas tandis que des bulles accolées devant être segmentées ne le sont pas. Quel que soit le niveau de segmentation désiré, d'importantes erreurs sont constatées. Cela est dû au fait que nous avons une forte dispersion de taille de bulles. Dans le cas où les bulles auraient des tailles relativement proches les unes des autres, nous pourrions facilement mettre en place la segmentation. De plus, le fait que nos bulles soient de forme non sphérique accentue un peu plus la difficulté de la segmentation. Elle ne sera donc pas exploitée dans ce travail. La quantification de la coalescence ne pourra pas être réalisée à partir des images de tomographie dans le cas présent de populations de bulles très hétérogènes en taille et en forme.

### 1.1.3 Résultats

Les résultats présentés dans cette section proviennent d'échantillons d'enrobé STE3 irradié à 1MGy à un débit de dose de  $5000 \text{ Gy h}^{-1}$  et d'un enrobé STE3 irradié à 1MGy à un débit de dose de  $400 \text{ Gy h}^{-1}$ . Ces échantillons possèdent des populations de bulles très différentes et, pour cette raison, il a été difficile de choisir les classes de taille de bulles à prendre pour établir les histogrammes. Finalement, le choix s'est porté sur une évolution exponentielle des tailles définissant les classes.



Il est important de noter que les résultats présentés ici ont été obtenus à partir de petites images 3D (300\*200\*300 voxels) prises au centre des béchers (l'échantillon analysé est représenté en bleu sur la figure 1.6). En effet, pour des raisons de puissance et de mémoire nécessaires, il n'a pas été possible d'effectuer les calculs sur une image représentant un bécher entier. Cela induit des biais, notamment pour les échantillons irradiés à 5000 Gy h<sup>-1</sup>. En effet, avec ce fort débit de dose, des bulles très grosses (mais peu nombreuses) cohabitent avec de nombreuses petites bulles. Selon l'endroit où l'on se place dans le bécher, on pourra trouver ou non une énorme bulle, ce qui aura pour effet une grande variabilité des résultats. Pour limiter cela, des analyses ont été menées en divers endroits de l'échantillon et les résultats présentés ici représentent la moyenne de ces analyses. Ce biais est cependant négligeable pour les échantillons irradiés à un débit de dose de 400 Gy h<sup>-1</sup>, car les bulles sont de taille plus homogène et mieux réparties dans l'échantillon. Les résultats présentent donc une bonne fiabilité pour les échantillons à faible débit de dose, tandis qu'ils sont à interpréter avec plus de précaution pour les forts débits de dose.

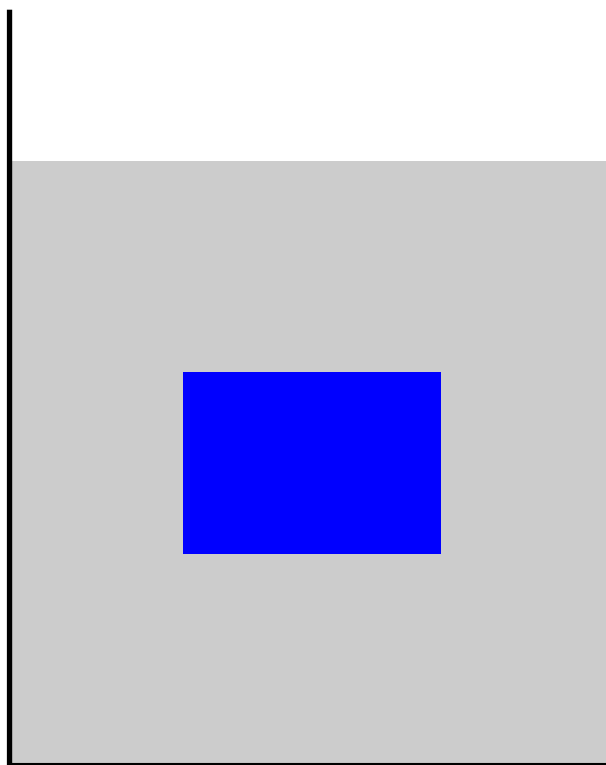


FIGURE 1.6 – Représentation de l'échantillon analysé dans le bécher

### Nombre de bulles par classe de taille

Les deux histogrammes de la figure 1.7 nous montrent qu'une augmentation du débit de dose entraîne une diminution du nombre total de bulles (environ 600 bulles pour 5000 Gy/h contre 875 pour 400 Gy/h dans l'échantillon analysé). De plus, la majorité des bulles pour un fort débit de dose sont très petites et l'on remarque la présence d'une grosse bulle de 16,8 mm de diamètre, non constatée pour le faible débit de dose. En effet, à 400 Gy/h,

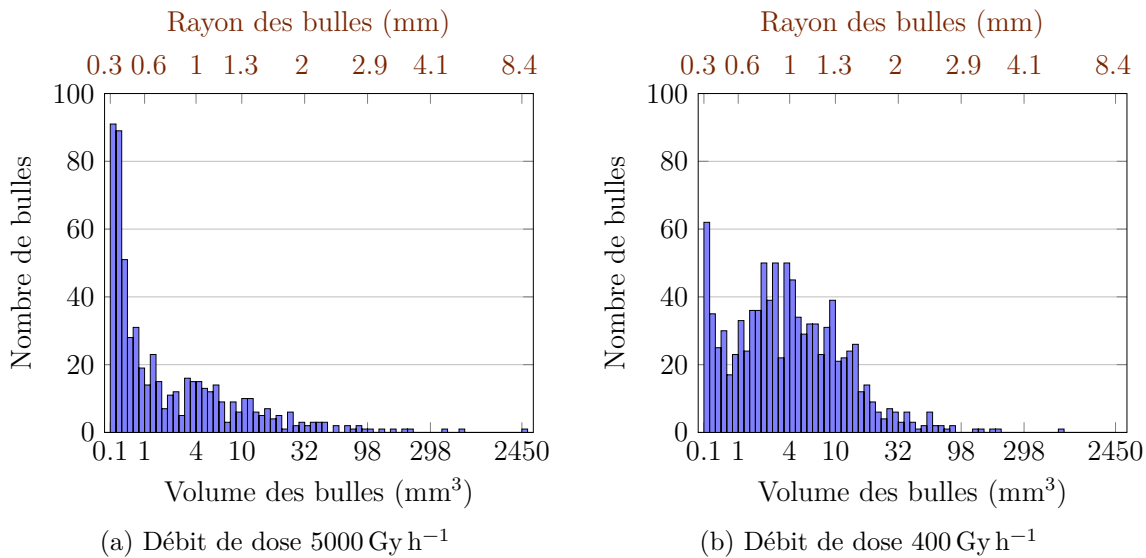


FIGURE 1.7 – Nombre de bulles par classe de taille pour une dose intégrée de 1 MGy

la plus grosse bulle a un diamètre de 9 mm, ce qui représente un volume 6 fois plus faible.

Cette grosse bulle isolée constatée dans le cas du débit de dose à  $5000 \text{ Gy/h}$  rend les statistiques difficiles à interpréter. On ne peut pas savoir si cette bulle est exceptionnelle (concours de circonstances) ou si ce fort débit de dose mène toujours à la présence de grosses bulles isolées. En revanche, ces statistiques nous permettent de confirmer objectivement l'impression de chaos constaté visuellement à fort débit de dose en comparant les figures 1.1.

### Volume total des bulles par classe de taille

Sur la figure 1.8, nous remarquons que, pour un fort débit de dose, la majorité du gaz est contenue dans quelques grosses bulles (dont une grande partie dans une énorme bulle), les petites bulles ne représentant qu'une faible partie du gaz total. Au contraire, toujours sur la figure 1.8, nous constatons que, pour un faible débit de dose, le gaz est majoritairement contenu dans les bulles de taille moyenne. On note la présence d'une grosse bulle, mais elle est nettement moins volumineuse que dans le cas du fort débit de dose. L'augmentation du débit de dose semble donc mener à un régime chaotique.

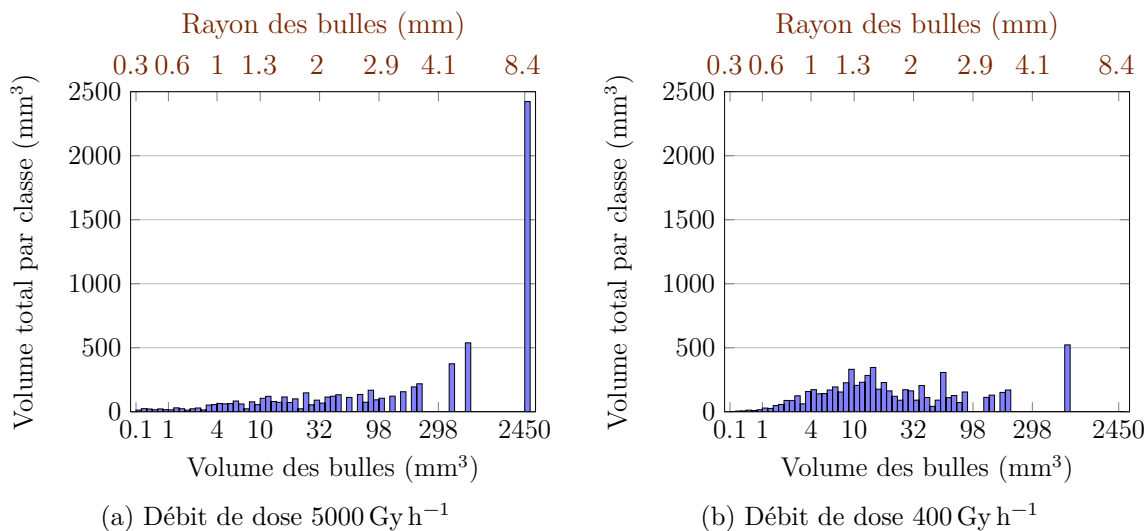


FIGURE 1.8 – Volume total des bulles par classe de taille pour une dose intégrée de 1 M Gy

### Volumes cumulés des bulles

La figure 1.9 représente les volumes cumulés, c'est-à-dire le volume de gaz contenu dans l'ensemble des bulles de taille inférieure à la taille considérée. Ce graphique met en évidence le fait que le gaz est assez bien réparti dans les bulles de taille moyenne pour l'échantillon à faible débit de dose, tandis qu'il est majoritairement contenu dans les grosses bulles pour l'enrobé fortement irradié. Par exemple, pour avoir 50% du volume total de gaz dans l'échantillon irradié à un débit de dose de  $5000 \text{ Gy h}^{-1}$ , il nous faut prendre toutes les bulles de taille inférieure à 199 mm, tandis qu'il nous faut prendre les bulles de taille inférieure à 15,4 mm dans le cas de l'échantillon irradié à un débit de dose de  $400 \text{ Gy h}^{-1}$ .

### 1.1.4 Conclusions

Les analyses des images de microtomographie ne nous permettent malheureusement pas de tirer de conclusion sur l'importance du phénomène de coalescence des bulles dans un enrobé irradié. Néanmoins, elles nous ont permis d'observer une tendance sur l'influence du débit de dose. Il semblerait qu'une forte augmentation du débit de dose ( $5000 \text{ Gy/h}$ ) mène à un régime chaotique (bulles de taille hétérogène et de forme aléatoire) tandis qu'un débit de dose plus faible ( $400 \text{ Gy/h}$ ) conduit à une population de bulles de tailles homogènes et de forme sphérique. Cette information nous est précieuse pour l'élaboration de notre modèle de gonflement dans lequel nous ferons l'hypothèse que les bulles sont sphériques. En effet, notre but est de modéliser le cas réel d'un fût contenant un spectre radioactif ayant un débit de dose inférieur ou égal à  $10 \text{ Gy/h}$ .

Il est par ailleurs impossible, en se basant sur ces observations uniquement, d'établir de tendance quant à l'impact du débit de dose sur le gonflement. Une augmentation du débit de dose signifie une augmentation de la quantité de gaz produite par unité de temps, donc potentiellement du gonflement. Mais, en parallèle, on observe la présence de plus grosses

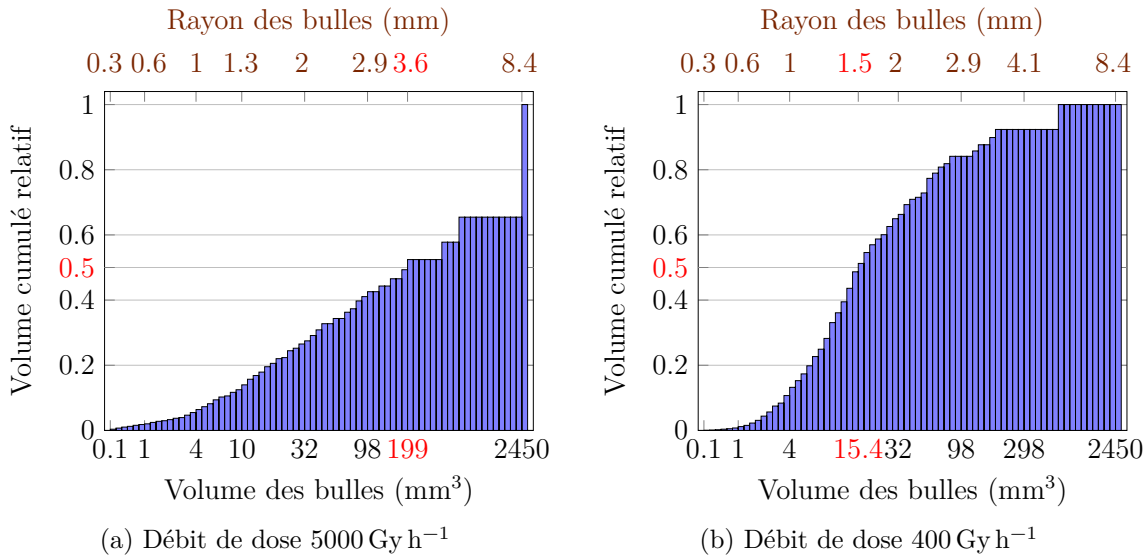


FIGURE 1.9 – Volumes cumulés des bulles pour une dose intégrée de 1 MGy

bulles dans le cas d'un fort débit de dose, ce qui implique une évacuation plus rapide du gaz. En effet, la vitesse des bulles étant proportionnelle au carré de leur rayon [6], pour une même quantité totale de gaz, quelques grosses bulles conduiront à une plus forte évacuation de gaz par migration que beaucoup de petites. Une étude de l'influence du débit de dose sur le gonflement est présentée au chapitre 4. Par ailleurs, d'autres essais de microtomographie aux rayons X seraient nécessaires pour différentes conditions d'irradiations.

## 1.2 Observations par microscopie électronique à balayage environnementale

Cette partie est consacrée à l'analyse des observations de différents enrobés bitumineux à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental. L'objectif de ces observations est d'obtenir des informations sur la localisation d'éventuels sites privilégiés de germination. Cette information serait d'une grande utilité pour calculer l'évolution d'une population de bulles, car elle nous permettrait de connaître leur localisation originale. A partir de cela, il nous serait plus aisé de prévoir le comportement des bulles, grâce à des considérations mécaniques (croissance, migration).

Les sels renferment les radionucléides émetteurs des rayonnements responsables de la radiolyse du bitume. Leur localisation et leur répartition dans l'enrobé nous indiquent donc directement si la création de gaz dans le bitume est homogène en volume ou si des zones voient une génération de gaz plus importante que d'autres. Nous avons d'abord réalisé des observations sur des enrobés contenant des monosels de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) et de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) car ces deux sels sont largement majoritaires dans l'enrobé industriel STE3. Ils représentent à eux deux environ 83% de la quantité massique de sels.

La principale différence entre ces deux types de sels est leur solubilité dans l'eau : les sels  $\text{BaSO}_4$  sont insolubles tandis que les sels  $\text{NaNO}_3$  sont solubles. Cette différence peut avoir une importance sur leur répartition dans la matrice car ils sont contenus dans une boue saline à base d'eau avant d'être incorporés dans le bitume. La taille et la forme de ces sels diffèrent également, ce qui a des conséquences sur la rhéologie du matériau. Les observations d'un bi-sel  $\text{NaNO}_3$ - $\text{BaSO}_4$  seront ensuite présentées et, enfin, nous étudierons le cas d'un enrobé type contenant des sels issus de la Station de Traitement des Effluents STE3 (cas réel).

### 1.2.1 Dispositif

Les observations ont été menées sur un microscope électronique à balayage environnemental de type FEI QUANTA 200 ESEM FEG à l'ICSM<sup>7</sup>. Il est équipé d'un analyseur EDX (BRUKER XFlash® 5010 SDD). C'est un spectromètre sélectif en énergie permettant l'identification d'éléments chimiques, ce qui nous a permis de réaliser des microanalyses qualitatives et quantitatives pour déterminer la nature des sels observés. Après avoir identifié les différents sels, nous avons obtenu des images par contraste chimique pour observer leur répartition dans la matrice. Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'électrons et analyser les électrons rétrodiffusés. Nous avons également pris des images du relief de notre échantillon, grâce à l'analyse des électrons secondaires. Les observations ont été réalisées sous une tension d'accélération de 15 kV et avec une pression dans la chambre du microscope comprise entre 30 et 100 Pa selon les échantillons. Le MEB étant équipé d'une platine à effet Peltier, nous avons maintenu l'échantillon à une température proche de 0 °C pour figer le bitume.

### 1.2.2 Enrobé contenant des monosels $\text{BaSO}_4$ ou $\text{NaNO}_3$

Dans la matrice bitume, les sels  $\text{BaSO}_4$  forment des agglomérats d'une vingtaine de microns (figure 1.10). En dehors de ces agglomérats, on observe une excellente dispersion des sels dans la matrice bitume. Les cristallites de  $\text{BaSO}_4$  ont une taille de l'ordre d'une centaine de nm.

Comme pour les sels  $\text{BaSO}_4$ , les sels  $\text{NaNO}_3$  présentent une excellente compatibilité avec la matrice bitume et vont être parfaitement intégrés dans celle-ci (figure 1.11). Toutefois, les sels  $\text{NaNO}_3$  peuvent prendre des formes très aléatoires. Parfois, ce sont des cristaux cubiques ; parfois, des grains de forme complexe, présentant des porosités, voire des trous ; et parfois ce sont des grains sans forme précise. Leur taille varie d'une dizaine à une cinquantaine de microns. Il faut noter que, ces sels étant solubles, ils recristallisent pendant la fabrication de l'enrobé et la structure finale dépend donc étroitement des conditions de procédé.

---

7. Institut de Chimie Séparative de Marcoule

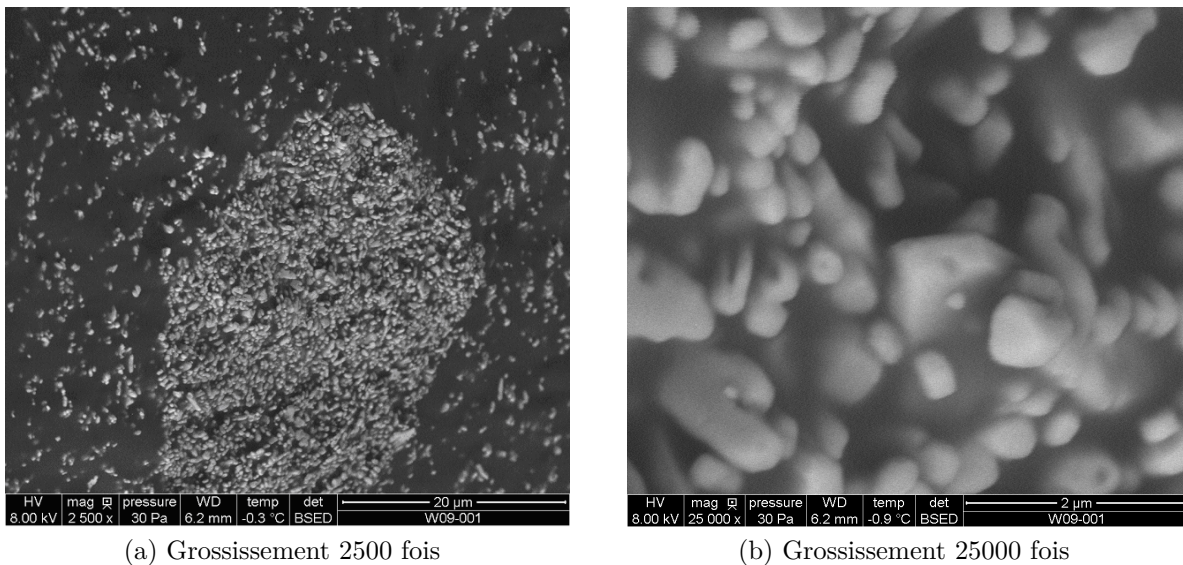


FIGURE 1.10 – Images de sels  $\text{BaSO}_4$  obtenues au MEB environnemental par contraste chimique

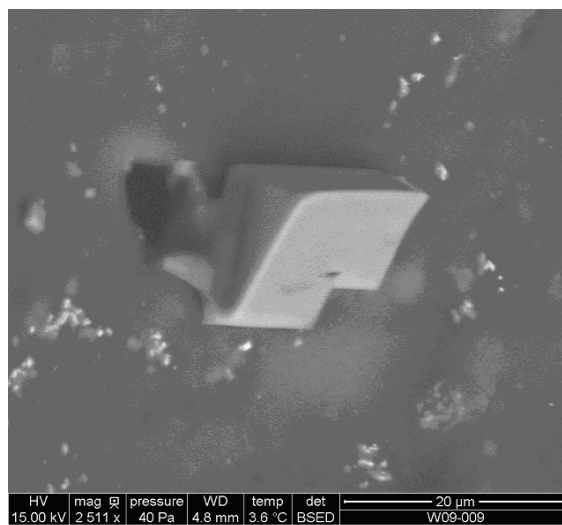
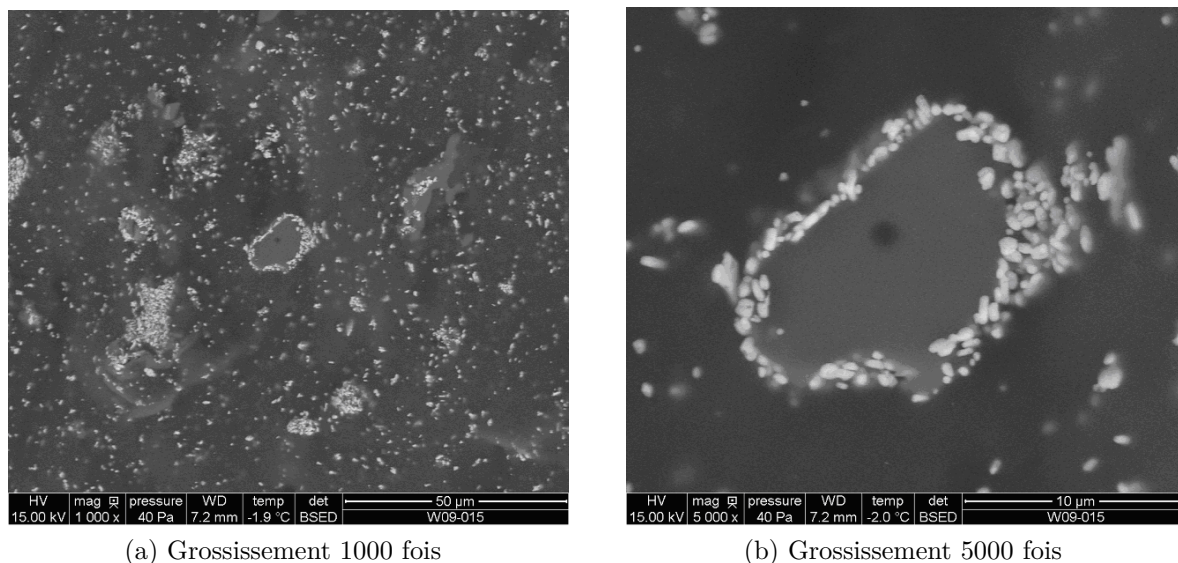


FIGURE 1.11 – Image d'un sel  $\text{NaNO}_3$  obtenue au MEB environnemental par contraste chimique, grossissement 2500 fois

### 1.2.3 Enrobé contenant du bi-sel $\text{BaSO}_4\text{-NaNO}_3$ <sup>8</sup>

Dans l'enrobé bi-sel, on constate une agglomération des sels  $\text{BaSO}_4$  autour de grains  $\text{NaNO}_3$ . La conséquence de cela est que la densité de grains  $\text{BaSO}_4$  dans la matrice bitume en dehors des agglomérats est plus faible que pour le monosel  $\text{BaSO}_4$ , ceux-ci étant fortement concentrés sur des sels  $\text{NaNO}_3$  (figure 1.12).

8. Dans l'enrobé bi-sel, les proportions massiques sont  $\frac{2}{3}$  de  $\text{BaSO}_4$  et  $\frac{1}{3}$  de  $\text{NaNO}_3$



(a) Grossissement 1000 fois

(b) Grossissement 5000 fois

FIGURE 1.12 – Images du bi-sel  $\text{BaSO}_4\text{-NaNO}_3$  obtenues au MEB environnemental par contraste chimique

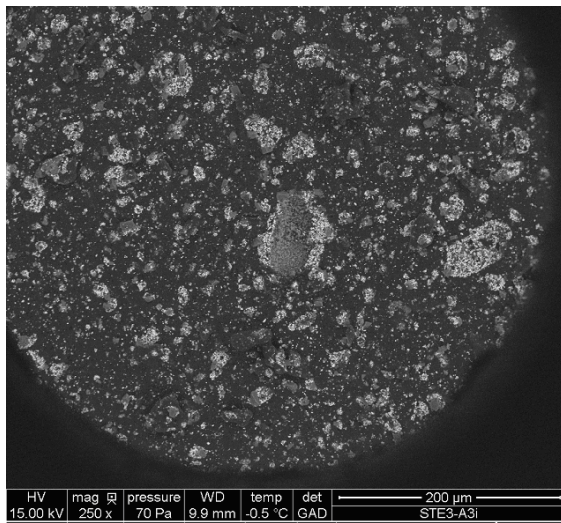
### 1.2.4 Enrobé industriel STE3

Dans l'enrobé industriel STE3, les sels sont en grande partie regroupés en amas dont les tailles vont d'une dizaine à une cinquantaine de microns (figure 1.13). La totalité des différents sels présents dans la composition de la boue STE3 (sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ , nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$ , précipité préformé de ferrocyanure de nickel PPFenNi, et sulfure de cobalt  $\text{CoS}$ ) est retrouvée dans les agglomérats. Les sels majoritaires sont le  $\text{BaSO}_4$ , apparaissant en gris clair, et le  $\text{NaNO}_3$ , apparaissant en gris un peu plus foncé. Les sels minoritaires sont retrouvés dans les agglomérats, sans pour autant pouvoir les positionner précisément à cause de leur faible proportion. Seule une faible proportion des sels est finement dispersée dans la matrice bitume. On constate que les agglomérats sont bien répartis dans la matrice bitume et sont éloignés d'une vingtaine de microns en moyenne. Leur répartition dans la matrice est relativement homogène compte tenu de leur taille.

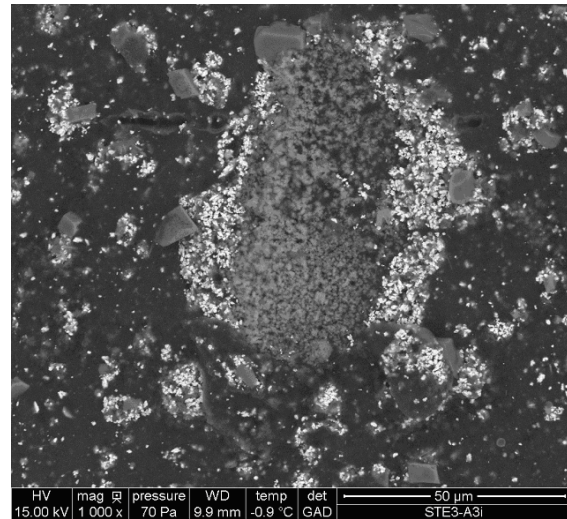
Dans cet enrobé, on a localement des zones de forte population en sels et des zones appauvries. Cependant, les éléments radioactifs emprisonnés dans les sels ont une portée de rayonnement supérieure à une quarantaine de microns (distance supérieure à la distance moyenne inter agglomérats), ce qui signifie que la matrice sera tout de même irradiée de manière uniforme en volume. On aura ainsi une concentration en gaz dissous homogène dans le bitume. Cette répartition des sels nous permet donc a priori de dire qu'il n'y a pas de sites de germination privilégiés.

Les images observées pour l'enrobé STE3 irradié à 7MGy sont comparables à celles obtenues pour l'enrobé non irradié (figures 1.13 et 1.14). La dose absorbée par le matériau ne semble pas à première vue avoir d'influence sur la répartition des sels et la taille des agglomérats. A l'instar des images prises pour des doses d'irradiation inférieures, les images

obtenues pour 7 MGy nous montrent ainsi une agglomération des sels et une répartition des agglomérats relativement homogène (à l'échelle de notre problématique : les éléments radioactifs ont des champs d'action de 40 microns au minimum) dans la matrice bitume. On retrouve ici également la présence de tous les sels du composé STE3 dans les agglomérats.



(a) Grossissement 250 fois



(b) Grossissement 1000 fois

FIGURE 1.13 – Images de l'enrobé STE3 non irradié obtenues au MEB environnemental par contraste chimique



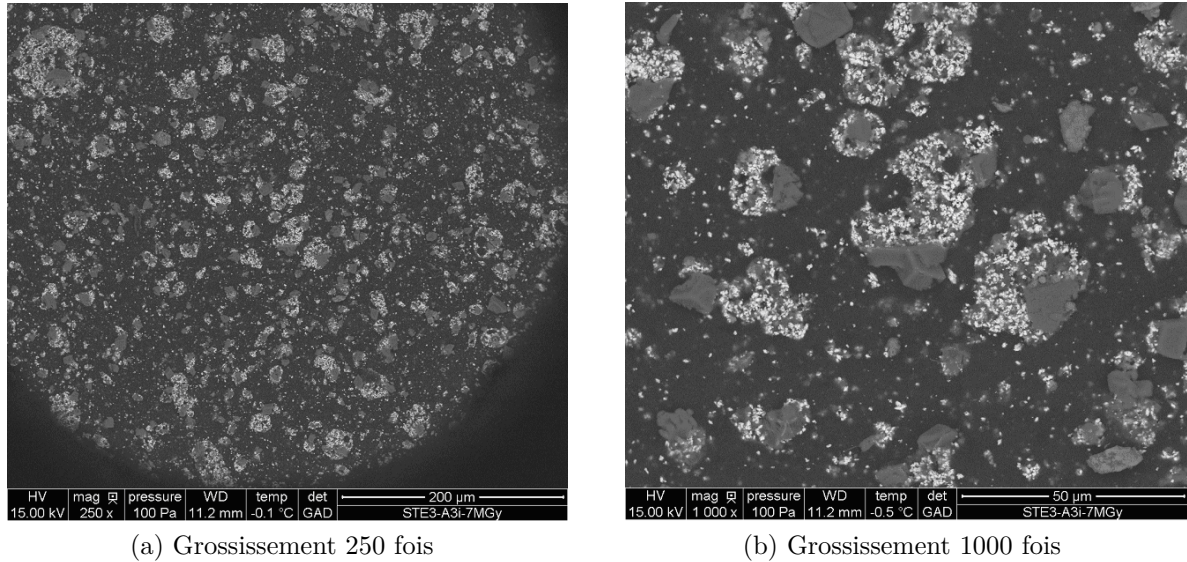


FIGURE 1.14 – Images de l’enrobé STE3 irradié à 7MGy obtenues au MEB environnemental par contraste chimique

### 1.2.5 Relief de l’échantillon

Nous avons réalisé des images par analyse des électrons secondaires dans le but d’observer le relief de l’échantillon et de pouvoir appréhender la qualité de mouillage des sels par l’enrobé (figure 1.15). Quelle que soit la nature des sels présents, ils sont très bien incorporés dans la matrice. Sur la figure 1.15b, nous pouvons observer des sels  $\text{BaSO}_4$  incorporés dans le bitume, ainsi que deux cristaux  $\text{NaNO}_3$  (apparaissant en clair sur la gauche de l’image), l’ensemble de ces sels formant un agglomérat.

Le bitume semble avoir une bonne compatibilité chimique avec les sels, car il les recouvre très bien : on observe un bon mouillage. Cela nous permet d’émettre l’hypothèse qu’il n’y a pas de bulles d’air emprisonnées dans les sels, ou entre les sels et le bitume. Si tel avait été le cas, ces bulles auraient constitué des sites privilégiés pour l’apparition et la croissance de bulles de dihydrogène. Ces observations nous permettent donc de dire qu’il n’y a pas de localisation privilégiée des bulles de gaz par suite de l’irradiation.

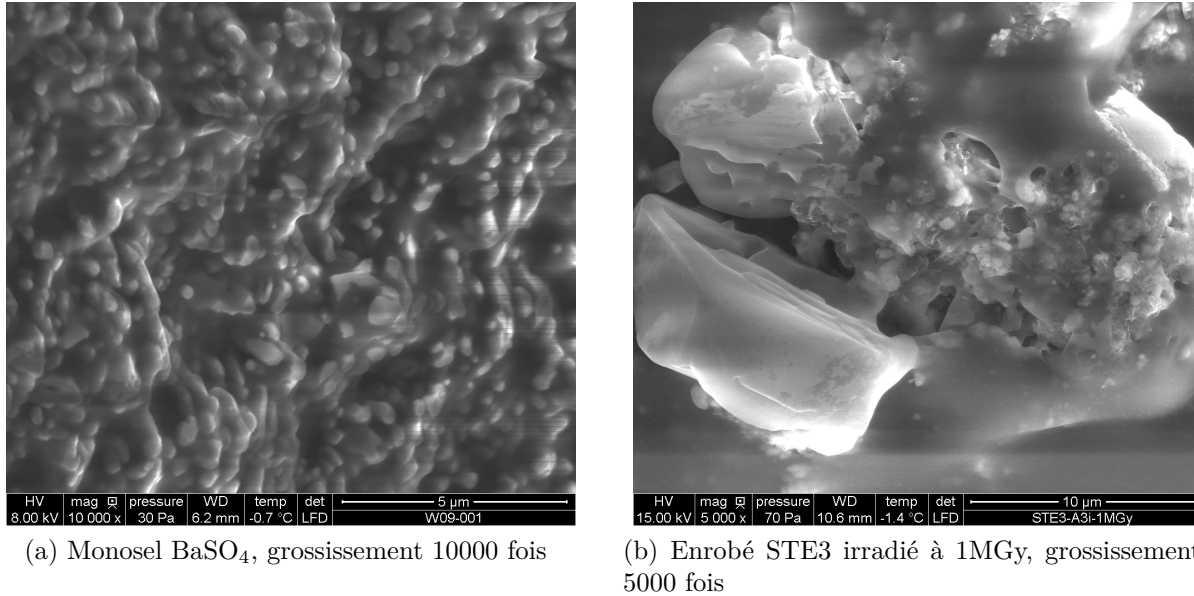


FIGURE 1.15 – Images obtenues au MEB environnemental par analyse des électrons, relief de l'échantillon

### 1.2.6 Discussion

A partir de ces observations, il semblerait que la dose d'irradiation reçue par le matériau n'ait aucun impact sur la répartition des sels aux échelles mésoscopiques (de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ ) et macroscopique (de l'ordre du  $\text{cm}$ ). Pour la répartition des sels majoritaires (BaSO<sub>4</sub> et NaNO<sub>3</sub>), l'irradiation n'a pas de conséquence. On observe toujours des agglomérats de sels BaSO<sub>4</sub> autour de grains NaNO<sub>3</sub>, quelle que soit la dose d'irradiation. De même, la taille des agglomérats et la distance qui les sépare ne semblent pas non plus influencées par la dose reçue.

L'agglomération des sels peut avoir une conséquence : une baisse de la production de dihydrogène dans le bitume. En effet, la création de gaz s'effectue en cassant des liaisons carbone-hydrogène dans les chaînes de bitume grâce à l'énergie apportée par les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La création de gaz sera d'autant plus grande que le rayonnement reçu par le bitume sera important. Dans le cas d'agglomération de sels, la radioactivité est en partie neutralisée : le rayonnement émis par les particules actives situées au centre de l'agglomérat va être partiellement absorbé par les particules voisines, donc par des sels et non par du bitume (dans le cas de rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$ <sup>9</sup>). Néanmoins, au sein des agglomérats de sels, on constate que les sels sont liés entre eux par une couche de bitume qui constitue le ciment de ces regroupements. L'hypothèse qu'une partie du rayonnement serait absorbée par les sels dans les agglomérats est donc discutable et, par la suite, nous supposons que la totalité de l'énergie produite par les radionucléides est reçue par le bitume. Ceci est en accord avec notre volonté d'avoir un modèle de gonflement plutôt majorant.

9. Le parcours dans le bitume est de 40  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  respectivement pour les rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$ . Par contre, le rayonnement  $\gamma$  traverse tout l'échantillon et donc toute la masse de bitume est radiolysée

Ces observations nous permettent donc de supposer qu'il n'y a pas de sites privilégiés pour la germination. On aurait pu avoir une telle information si nous avions constaté la présence d'inclusions d'air (qui auraient été mises en évidence par la présence de trous en forme de calotte sphérique au niveau de l'interface sels-bitume par exemple), ou si la taille des agglomérats et la distance inter-agglomérats étaient grandes devant la portée de rayonnement des nucléides. Celle-ci étant de l'ordre d'une cinquantaine de  $\mu\text{m}$ , alors que les agglomérats sont en moyenne espacés d'une vingtaine de  $\mu\text{m}$ , on ne peut donc pas tirer de conclusion sur la localisation des sites de germination dans le matériau. Par la suite, on fera donc l'hypothèse que le bitume est irradié de manière uniforme et que la concentration en gaz dissous dans le bitume est homogène en volume. Par conséquent, le modèle de gonflement que nous développerons sera en champ moyen (pas de prise en compte de différences de concentrations locales en gaz dissous).

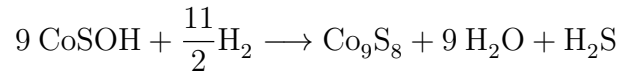
Nous pouvons également tirer une autre conclusion de cette répartition des sels dans la matrice, concernant la migration des bulles. Nous avons vu que les sels étaient regroupés en agglomérats pouvant atteindre une taille d'une cinquantaine de  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons alors nous poser la question de savoir si ils peuvent constituer des obstacles pour les bulles en mouvement induit par poussée d'Archimède, modifiant ainsi leur vitesse ou leur trajectoire. Un calcul rapide à partir de la vitesse ascensionnelle d'une bulle (supposée en régime de Hadamard-Rybczynski, développé en fin de ce chapitre) et de la hauteur du fût nous indique qu'une bulle de diamètre égal à  $600\ \mu\text{m}$  mettrait plus de 10 ans à parcourir la totalité de la hauteur du fût, tandis qu'une bulle de diamètre égal à  $2\ \text{mm}$  parcourrait le fût en moins d'un an. Comme nous avons pu l'observer avec les images de micro tomographie aux rayons X, les bulles peuvent aisément atteindre des diamètres de plusieurs mm. Par rapport à de telles bulles, une bulle de  $600\ \mu\text{m}$  a donc une vitesse ascensionnelle très faible et ne représente qu'une infime partie de l'évacuation de gaz par migration. Elle est pourtant déjà dix fois plus volumineuse qu'un gros agglomérat de sels et donc peu perturbée par sa présence. Par la suite, nous ferons l'hypothèse que l'enrobé est vu comme un continuum par les bulles et nous ne tiendrons pas compte de la présence d'agglomérats de sels pour la migration.

## 1.3 Paramètres matériaux et mécanismes mis en jeu

### 1.3.1 Piégeage de l'hydrogène par le sulfure de cobalt

Les fûts de déchets radioactifs ne contiennent pas tous les mêmes sels, les mêmes quantités de sels et dans les mêmes proportions. La composition des enrobés bitumineux dépend notamment de leur provenance (station de traitement des effluents) et de la période durant laquelle ils ont été produits. Ainsi, après plusieurs années d'entreposage, le gonflement de certains fûts a été constaté. Il s'est avéré que certaines compositions de sels comportaient des sulfures de cobalt et d'autres non. Suite à ce constat, l'effet du piégeage du dihydrogène par ce composé a été étudié [12].

Il existe plusieurs types de sulfure de cobalt. Celui qui a été utilisé comme sel de copré-  
cipitation est l'hydroxosulfure de cobalt, de formule chimique  $\text{CoSOH}$ . L'effet du cobalt  
sur le piégeage du dihydrogène a été mis en évidence grâce à l'activation du cobalt par  
les nitrates [13, 14, 15]. Plusieurs hypothèses ont été formulées quant au mécanisme res-  
ponsable de l'inhibition de la production de dihydrogène ou de son piégeage. Il a été  
proposé [16] que l'hydroxosulfure de cobalt inhibe la formation de l'hydrogène moléculaire  
en piégeant les radicaux créés par les rayonnements ionisants, évitant ainsi les réactions  
de propagation qui conduisent à la production d' $\text{H}_2$ . Néanmoins, cette hypothèse a été  
invalidée [12] et il a été montré que la production de dihydrogène n'était pas affectée par  
la présence de  $\text{CoSOH}$ , mais que le gaz produit était piégé par simple réaction chimique, ce  
piégeage induisant la production d'eau et d'un composé solide qui se forme par mécanisme  
de germination-croissance :



La capacité maximale de piégeage de dihydrogène par l'hydroxosulfure de cobalt est de  
 $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de cobalt [17]. C'est cette valeur que nous pren-  
drons dans le modèle de gonflement.

Pour limiter le gonflement des fûts, il a été décidé de rajouter de l'hydroxosulfure de cobalt  
dans les enrobés bitumineux, de manière à piéger une certaine quantité de gaz produit.  
Connaissant le spectre radioactif initial d'un fût, il est aisé de connaître la quantité de  
 $\text{CoSOH}$  à ajouter pour piéger le dihydrogène produit pendant une période définie. Ainsi,  
pour certains fûts, il a été prévu de piéger le gaz produit pendant une période pouvant aller  
jusqu'à 150 ans, ce qui induit un retard de gonflement. Ce paramètre sera pris en compte  
dans notre modèle de gonflement et les conséquences de ce piégeage sur le gonflement  
maximal seront discutées.

### 1.3.2 Solubilité et coefficient de diffusion du dihydrogène dans l'enrobé

La solubilité du dihydrogène dans le bitume est une grandeur primordiale dans l'élabora-  
tion du modèle de gonflement. Elle correspond à la quantité de gaz qui va pouvoir être  
stockée dans les volumes libres du matériau et s'exprime comme une concentration mas-  
sique. Lorsque la concentration en gaz dans le bitume dépasse cette valeur, on dit que  
le matériau est saturé et cela nous amène à introduire la notion de sursaturation, qui  
correspond à l'excès de concentration par rapport à la limite de solubilité. Passée cette  
limite, des bulles vont commencer à germer avec une cinétique liée à la sursaturation et  
un gonflement va apparaître.

Un autre paramètre physique important pour notre travail de modélisation est le coef-  
ficient de diffusion du dihydrogène dans le bitume. Cette grandeur s'exprime en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  
elle quantifie en quelque sorte la vitesse de propagation du gaz à travers la matrice par

diffusion. Ce coefficient sera utile dans notre cas pour déterminer la vitesse d'approvisionnement en gaz des bulles, car celles-ci vont se nourrir du gaz dissous dans la matrice et ce dernier va devoir cheminer jusqu'aux bulles par diffusion.

La solubilité et le coefficient de diffusion peuvent être déterminés lors de la même expérience qui consiste à faire passer du gaz à travers la matrice de bitume. La mesure consiste à déterminer la quantité de dihydrogène diffusée à travers le bitume. Cela est réalisé à l'aide d'une cellule de diffusion, comportant deux compartiments de même dimension séparés par une couche de bitume d'épaisseur définie. Le compartiment amont contient une quantité finie de dihydrogène à une pression donnée, tandis que le compartiment aval contient de l'azote à la même pression que le compartiment amont et est relié à une chromatographie en phase gazeuse. Le suivi par chromatographie au cours du temps permet de connaître la quantité de dihydrogène qui a traversé le bitume et ainsi d'en déduire un débit. On calcule ensuite le coefficient de diffusion à partir du débit observé et de l'épaisseur de bitume traversé.

La solubilité est quant à elle déterminée à l'issue de la mesure de diffusion. On connaît la quantité initiale de gaz contenue dans le compartiment amont, la quantité de gaz restante dans ce compartiment à la fin de la mesure et la quantité de gaz ayant traversé l'échantillon (gaz présent dans le compartiment aval à l'issue de la mesure). En soustrayant les 2 quantités de gaz restantes dans les deux compartiments à la quantité initiale contenue dans le compartiment amont, on obtient la quantité de gaz restant dans l'échantillon. Connaissant le volume de l'échantillon de bitume, il est aisé de déterminer la concentration du gaz dans la matrice, ce qui correspond à la solubilité.

Les caractérisations des couples bitume - dihydrogène et enrobé bitumineux - dihydrogène en termes de solubilité et de coefficient de diffusion ont été menées au CEA de Marcoule par Akou [18]. L'influence de l'irradiation a été étudiée et les résultats montrent que ces deux paramètres ne sont influencés ni par la dose reçue, ni par le débit de dose. Cependant, on note une différence entre les valeurs obtenues pour le bitume pur et pour l'enrobé bitumineux. La présence de sels semble donc avoir une influence sur la diffusion. Le coefficient de diffusion du dihydrogène vaut  $1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  dans le bitume pur et  $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  dans l'enrobé bitumineux. La solubilité du dihydrogène vaut environ 5% volumique dans le bitume pur, ce qui représente une concentration massique de  $4,5 \text{ g m}^{-3}$ , et 3% volumique dans l'enrobé, ce qui représente une concentration massique de  $2,7 \text{ g m}^{-3}$ . Ces valeurs alimenteront notre modèle de gonflement.

### 1.3.3 Radio-oxydation du bitume en surface

Le bitume est composé à plus de 90% de carbone et d'hydrogène. Il comporte également du soufre en quantité non négligeable (4%) tandis que sa teneur en oxygène est faible (0,53%) [5]. Cela lui offre un caractère sensible à l'oxydation et ce phénomène est rendu possible dans la réalité car, les fûts n'étant pas hermétiques, l'oxygène présent dans l'air est en contact avec le bitume en surface du fût. Mouazen a quantifié l'influence de l'oxydation du bitume sur son comportement rhéologique. Pour cela, il a irradié des échantillons de

bitume à 3 doses différentes (1, 2 et 4 MGy) et il a ensuite fait la caractérisation rhéologique de ces échantillons en 3 endroits distincts : au fond, au milieu et en surface de l'échantillon. Pour chaque dose reçue, les résultats sont superposables pour le fond et le milieu de l'échantillon, tandis qu'à partir d'une dose de 2 MGy, il a constaté une élévation de la viscosité en surface de l'échantillon. Cette différence est considérable et augmente avec la dose reçue. Pour 2 MGy, la viscosité en surface est 3,5 fois supérieure à celle à cœur du matériau et, pour 4 MGy, elle est 15 fois supérieure à celle à cœur [19].

Cette forte augmentation de la viscosité en surface peut être vue comme un durcissement du bitume. On est en présence d'une croûte de bitume en surface du fût. Cette variation de viscosité n'est cependant constatée que sur une faible épaisseur (inférieure à 1 cm), car la diffusion de l'oxygène dans le bitume est très limitée [20]. Cette croûte va avoir pour effet de ralentir les bulles quand elles arrivent en haut du bitume (la vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité du fluide [6]) et potentiellement augmenter le gonflement. Cependant, en se durcissant, le bitume devient également plus fragile et cassant. Des phénomènes de fissuration sont alors à prendre en compte, ce qui aurait tendance à limiter le gonflement en facilitant l'évacuation de gaz.

Néanmoins, l'effet de cette croûte sur le gonflement est discutable, car un ralentissement des bulles en surface va conduire à une accumulation de celles-ci, favorisant ainsi la coalescence et donc leur migration. De plus, l'épaisseur de cette croûte (environ 1 cm), est très faible comparée à la hauteur d'un fût et les conséquences macroscopiques sur le gonflement restent donc à évaluer.

### 1.3.4 Recensement des phénomènes mis en jeu

Dans cette section, nous allons recenser et décrire les différents mécanismes qui régissent le comportement du dihydrogène dans le bitume. L'objectif initial était de tous les intégrer dans le modèle de gonflement développé au cours de cette thèse. Néanmoins, faute de temps, tous n'ont pas pu être approfondis, notamment la coalescence qui fera l'objet d'une étude consécutive à cette thèse. Quant à la germination, il est très difficile d'obtenir des données expérimentales, elle sera modélisée de plusieurs manières car son mécanisme n'est pas parfaitement connu.

#### Diffusion

La diffusion est un mécanisme naturel qui tend à homogénéiser les concentrations de matière. Elle est la conséquence macroscopique d'un phénomène microscopique : l'agitation thermique. Individuellement, chaque particule de l'espèce diffusante se déplace dans une direction aléatoire. Imaginons deux zones d'un matériau présentant des concentrations en une espèce chimique différentes. Il y a beaucoup de particules dans la zone à forte concentration (nommée zone 1) et, par conséquent, il y aura un nombre considérable de particules qui vont se déplacer en direction de la zone à faible concentration (nommée zone 2). Par contre, dans la zone 2, il y a peu de particules et, par conséquent, très peu de particules qui vont se déplacer dans la direction de la zone 1. Il y a la même proportion

de particules de la zone 2 qui vont dans la direction de la zone 1 que l'inverse. Mais, étant donné qu'il y a dans l'absolu plus de particules dans la zone 1, il y aura plus de particules allant de la zone 1 à la zone 2 que l'inverse. Cela se traduit macroscopiquement par un flux de particules de la zone 1 vers la zone 2, c'est la diffusion.

Ce phénomène est régi par 2 équations appelées les lois de Fick. La première loi énonce que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration (loi analogue à la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur) et la seconde est un bilan local de masse : la variation de concentration dans un volume donné est égal à l'opposé du flux total sortant de ce volume.

- première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \cdot \overrightarrow{grad}(c) \quad (1.1)$$

où  $J$  ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) est le flux de matière de l'espèce diffusante,  $D$  le coefficient de diffusion du couple espèce diffusante - milieu traversé ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) et  $c$  la concentration de l'espèce diffusante dans le milieu ( $\text{kg m}^{-3}$ ). La concentration est fonction du temps et de l'espace.

- seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \int \int_V c \cdot dV = - \int \int_S \vec{J} \cdot \vec{dS} \iff \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}) = 0 \quad (1.2)$$

où  $V$  ( $\text{m}^3$ ) est le volume sur lequel on fait le bilan de masse et  $S$  ( $\text{m}^2$ ) est la surface de ce volume.

En combinant ces deux lois, on obtient l'équation de diffusion, qui est analogue à l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1.3)$$

## Germination

La germination est la naissance des bulles, c'est le début de l'histoire. Cependant, c'est également le mécanisme le moins connu. La germination fait appel à la notion de sur-saturation définie précédemment. Cette grandeur représente l'écart à l'équilibre : plus elle est élevée, plus le système est instable. Dans le cas d'un gaz dissous dans une matrice, cette

instabilité se traduit par la difficulté du fluide à maintenir tout le gaz dissous. Lorsque le système est trop instable (forte sur-saturation), la germination peut avoir lieu, c'est une sorte de démixtion locale.

On note l'existence de deux types de germination : homogène et hétérogène [21]. La première consiste à faire germer une bulle par pure sur-saturation, sans déclencheur, tandis que la seconde est une germination aidée par une irrégularité géométrique dans le fluide. Ce peut-être une porosité sur la surface du contenant, une inclusion d'air, la présence d'une poussière... Cette deuxième possibilité nécessite des niveaux de sur-saturation beaucoup moins importants [22] et semble être privilégiée dans notre cas. En effet, l'enrobé bitumineux contient de nombreux sels, de géométries, tailles et porosités très différentes. Même si leur bonne dispersion ne nous permet pas de localiser de sites de germination privilégiés, il est très probable que les bulles se forment à leur surface. Nous ferons donc l'hypothèse que les bulles apparaissent par germination hétérogène et que la sur-saturation reste faible (très inférieure à 1).

La modélisation de la germination revêt une difficulté particulière. Plusieurs approches seront étudiées pour l'intégrer dans le modèle de gonflement. Elles seront présentées dans le chapitre 2 consacré à la modélisation du problème.

## Croissance

Nous allons ici brièvement présenter le phénomène de croissance car il sera étudié en détails dans le chapitre 2. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Amon et Denson [23], Rayleigh et Silberman et Plesset [24] [25], et Navon et al. [26] pour appréhender ce mécanisme. Ils ont étudié la croissance de bulles dans le cas de formation d'émulsions et de laves de volcan, respectivement. Une bulle située dans un fluide est soumise à un équilibre de contraintes : une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, une tension de surface et une contrainte visqueuse, qui va réguler sa vitesse de croissance.

Amon et Denson [23] et Navon et al. [26] ont montré que la croissance d'une bulle pouvait être divisée en deux phases. Dans un premier temps, la bulle suit une croissance exponentielle, c'est ce qu'on appelle le régime hydrodynamique. La croissance de la bulle dans cette phase est limitée par la contrainte visqueuse du fluide environnant. Puis, dans un second temps, la bulle suit une croissance en racine carrée du temps, c'est le régime diffusif. Dans ce dernier cas, le facteur limitant la croissance est l'apport de gaz par diffusion de la matrice vers la bulle.

Le détail des équations régissant la croissance d'une bulle ainsi que les solutions asymptotiques des différents régimes associés sont exposés dans le chapitre 2. Ces équations n'étant pas solvables analytiquement, un code de calcul a été développé pour résoudre la croissance.



### Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un mécanisme ayant lieu dès lors qu'il y a plusieurs bulles dans le fluide. Il est donc propre au cas d'une population. Il repose sur les lois de Henry et de Laplace. La première indique que, pour une bulle de gaz dans un fluide, la concentration en gaz dissous à l'interface de la bulle est proportionnelle à la pression de gaz dans la bulle :

$$c = Hp_i \quad (1.4)$$

où  $c$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) est la concentration en gaz dissous dans la matrice à la surface de la bulle,  $p_i$  (Pa) est la pression dans la bulle et  $H$  ( $\text{s}^2 \text{m}^{-2}$ ) est la constante de Henry, qui dépend du couple gaz - matrice.

La loi de Laplace indique que la pression dans une bulle à l'équilibre mécanique est inversement proportionnelle à son rayon :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.5)$$

où  $\Delta p$  (Pa) représente la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle,  $\gamma$  ( $\text{N m}^{-1}$ ) est la tension de surface et  $R$  (m) est le rayon de la bulle.

Ainsi, la loi de Laplace nous indique qu'une grosse bulle aura une faible pression interne, puis, par déduction, la loi de Henry nous indique que cette grosse bulle verra une faible concentration en gaz dissous dans le fluide à son interface (figure 1.16). A l'inverse, une petite bulle aura une forte pression interne et donc une forte concentration en gaz dissous dans le fluide à son interface. Pour deux bulles de tailles différentes dans un même voisinage, la concentration en gaz dissous autour de la grosse bulle sera plus faible que celle autour de la petite. On est donc en présence d'un gradient de concentration dans le fluide qui va engendrer un flux de diffusion de gaz de la petite bulle vers la grosse. D'un point de vue global, les grosses bulles croissent au détriment des petites.

L'équation de Gibbs-Thomson reprend les deux équations précédentes et donne directement la relation entre la taille d'une bulle et la concentration en gaz dissous à son interface. L'équation de Gibbs-Thomson linéarisée est valable dans notre cas pour des bulles d'une taille  $R$  supérieure à  $3,69 \mu\text{m}$ <sup>10</sup> :

$$c_R = c_s \cdot \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{k_B \mathcal{N} T R}\right) \simeq c_s \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{k_B \mathcal{N} T R}\right) \quad (1.6)$$

---

<sup>10</sup>. Pour les paramètres physiques du bitume ( $T = 275 \text{ K}$ ,  $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $\gamma = 0,03 \text{ N m}^{-1}$ ) et en admettant une erreur de 1%

où  $c_R$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) est la concentration massique en dihydrogène à la surface d'une bulle de taille  $R$  (m),  $c_s$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) est la concentration massique en dihydrogène à la surface d'une bulle de rayon infini (interface plane) : c'est la concentration à saturation,  $k_B$  ( $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) la constante de Boltzmann,  $\mathcal{N}$  ( $\text{mol}^{-1}$ ) le nombre d'Avogadro,  $T$  la température (K) et  $V_m$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) le volume molaire moyen du gaz.

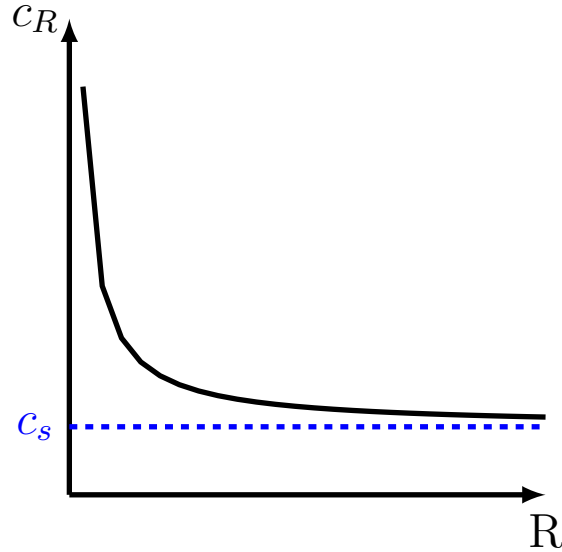


FIGURE 1.16 – Illustration de l'équation de Gibbs-Thomson linéarisée

Lifshitz et Slyozov [7], suivis par de nombreux auteurs dont Wagner [27], ont étudié le mûrissement d'Ostwald et ses conséquences sur une population de précipités dans des métaux (le mécanisme de croissance de précipités étant analogue à celui de croissance de bulles dans un fluide, leurs travaux s'appliquent à notre cas). Ils ont montré que le mûrissement d'Ostwald conduisait la population de précipités vers une distribution asymptotique, population nommée LSW en référence aux travaux de Lifshitz, Slyozov et Wagner [7] [27]. Cette convergence est plus ou moins rapide selon les paramètres du matériau, mais la forme atteinte est toujours la même. Globalement, on observe un étalement de la population, car les grosses bulles croissent tandis que les petites décroissent et disparaissent (figure 1.17). Dans notre cas, cette convergence vers une population asymptotique pourra sélectionner une taille de bulles avant qu'elles n'aient entamé leur migration, ce qui pourrait simplifier la modélisation de la remontée des bulles. Cela sera discuté en détails au chapitre 4.

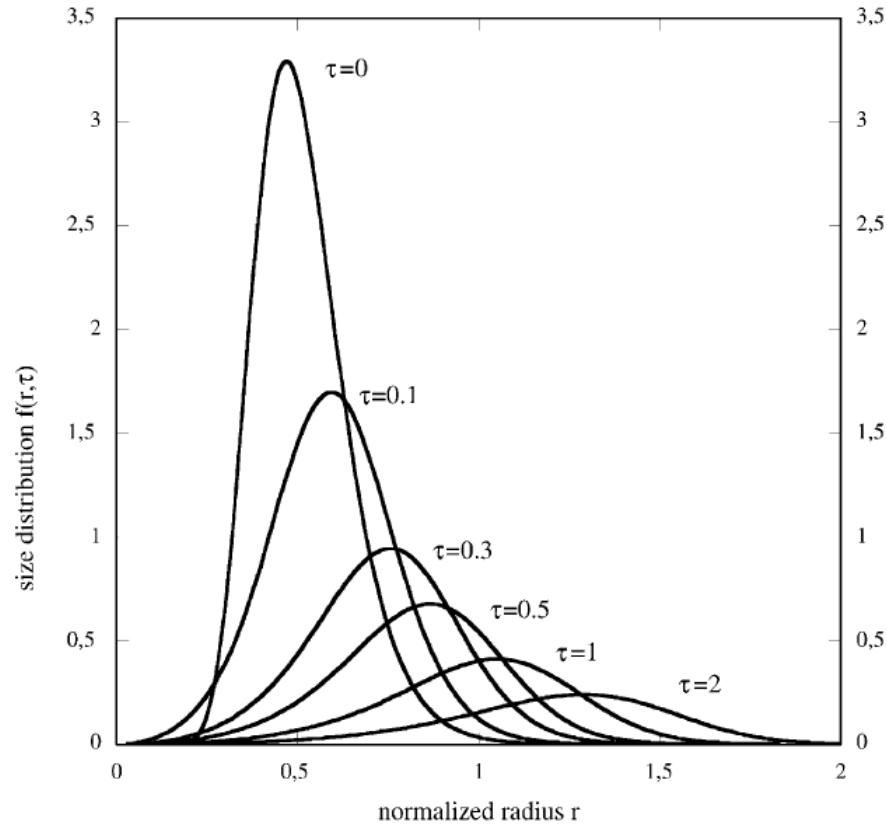


FIGURE 1.17 – Régime de LSW : étalement d'une population de bulles au cours du temps dû au murissement d'Ostwald [28],  $\tau$  étant un temps adimensionnel

### Migration

Dans un fluide, les bulles de toutes tailles sont sujettes à la migration, conséquence de la poussée d'Archimède si la densité des bulles est différente de celle du fluide. Les bulles de toute petite taille sont supposées parfaitement sphériques et indéformables, car la tension de surface (proportionnelle à  $R^2$ ), qui tend à donner une forme sphérique à la bulle, est prépondérante devant les effets de déformation liés à la masse et donc au volume de la bulle (proportionnel à  $R^3$ ). Dans ce cas, la bulle est assimilée à une sphère d'interface rigide. La loi de Stokes, valable pour des écoulements rampants, donne alors la valeur de la force de frottement s'exerçant sur la sphère en mouvement dans le fluide :

$$F_{trainée} = 6\pi\eta RV_z \quad (1.7)$$

$R$  (m) étant le rayon de la bulle,  $\eta$  (Pa s) la viscosité du fluide et  $V_z$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la vitesse de la bulle.

L'hypothèse de l'écoulement rampant (donc de vitesses faibles) est bien vérifiée dans le cas de bulles de petite taille car la seule force motrice (poussée d'Archimède proportion-

nelle à  $R^3$ ) est faible et les forces de frottement (proportionnelles à la surface donc à  $R^2$ ) sont relativement importantes. En écrivant l'équilibre des forces auxquelles est soumise la bulle assimilée à une sphère rigide (la poussée d'Archimède, la force de frottements et son poids), on obtient sa vitesse dans un fluide purement visqueux :

$$V_z = \frac{2(\rho_{bitume} - \rho_{gi})gR^2}{9\eta} \quad (1.8)$$

où  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) désigne une masse volumique et  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) l'accélération de la pesanteur. Dans le cas des bulles plus grosses, l'interface va être déformée au cours du mouvement car les effets de masse (et donc de volume) ne seront plus négligeables devant la tension de surface de la bulle. Les bulles sont supposées sphériques mais avec une interface libre, c'est le régime de Hadamard-Rybczynski. Leur vitesse de migration diffère alors simplement de l'équation (1.8) d'un préfacteur  $3/2$  :

$$V_z = \frac{(\rho_{bitume} - \rho_{gi})gR^2}{3\eta} \quad (1.9)$$

Malgré le très faible nombre de Reynolds (de l'ordre de 0.001) associé à la migration des bulles, nous considérerons dans le modèle un régime de Hadamard-Rybczynski pour leur remontée [29]. En effet, celles-ci peuvent atteindre des tailles de l'ordre du cm et avoir une interface libre. A cette taille, la tension de surface n'est pas suffisamment forte pour maintenir une bulle parfaitement sphérique. Cette considération est appuyée par les images de microtomographie qui montrent des bulles de forme non sphérique, même pour de petites tailles.

Au cours de leur migration, les bulles vont engendrer une traînée dans le fluide. Cela va avoir une conséquence sur l'évacuation de gaz dans le cas d'une population de bulles. Les bulles situées sous une bulle en migration vont voir leur remontée facilitée par la traînée de la première, ce qui peut, en outre, mener au phénomène de coalescence si la seconde bulle rattrape la première.

## Coalescence

La coalescence résulte en la formation d'une grosse bulle à partir de deux bulles de taille plus petite qui se rencontrent suite à leur migration et qui fusionnent (figure 1.18<sup>11</sup>). Elle est rendue possible par les instabilités de l'interface bulle - milieu continu [30]. Elle est toujours composée, d'après les travaux de Acharya et Ulbrecht [31], de trois étapes :

- tout d'abord, la bulle qui suit entre dans le sillage de la bulle en tête.

---

11. Ces images ont été obtenues avec le dispositif expérimental décrit dans les perspectives de ce travail

- dans un second temps, la bulle qui suit s'approche rapidement de la bulle en tête, car étant dans le sillage de la bulle précédente, elle rencontre bien moins de résistance à l'avancement. Ce rapprochement s'effectue jusqu'à ce que les deux bulles entrent en collision et ne soient alors séparées que par un fin film liquide.
- si les forces extérieures maintiennent les deux bulles l'une contre l'autre suffisamment longtemps, le film liquide entre les deux bulles s'amincit et finit par se rompre.

Il est à noter que la dernière étape est elle-même décomposée en deux phases [32] :

- tout d'abord, on observe un amincissement très rapide du film liquide séparant les deux bulles, jusqu'à atteindre un état de quasi-équilibre du film.
- ensuite, ont lieu l'amincissement et la rupture du film en état de quasi-équilibre.

C'est cette toute dernière étape qui définit le temps de coalescence. Les étapes précédentes constituent la phase d'approche, depuis l'entrée de la bulle suiveuse dans le sillage de la précédente jusqu'à l'obtention du film en quasi-équilibre. Pour donner un ordre de grandeur, les temps de coalescence observés par Acharya et Ulbrecht [31] sont environ d'un dixième de seconde pour des bulles d'un centimètre de diamètre dans une solution aqueuse à 0,5% en masse de PAAm (polyacrylamide), mais elles varient avec la taille des bulles et la nature du fluide.

De nombreux facteurs ont un impact sur la coalescence et peuvent en augmenter ou le nombre ou le temps. Parmi eux, les plus importants sont la concentration en surfactant, la taille des bulles et la viscosité du milieu continu. La viscosité joue un rôle favorable sur la coalescence [31]. En effet, une forte viscosité va entraîner un sillage plus important et de plus longue portée derrière la bulle de tête. Cela va augmenter le nombre de coalescences car on augmente les chances que des bulles entrent dans le sillage de la bulle de tête. Une fois que la bulle suiveuse est dans le sillage de la précédente, elle la rattrape inexorablement [32]. Cependant, Acharya et Ulbrecht [31] notent qu'il est commun que des bulles se rencontrent puis se séparent. La coalescence n'est donc pas systématique, même après que la bulle suiveuse soit entrée dans le sillage de la bulle de tête.

L'influence de la concentration de surfactant a été étudiée par Kim et Lee [33]. Ils observent une chute brutale du pourcentage de coalescence pour une certaine concentration de surfactant. Passé cette concentration, il n'y a plus aucune coalescence. Ils ont également étudié l'influence de la taille des bulles sur la coalescence. Leurs expériences les ont menés à conclure que, pour des bulles de taille plus petite, la concentration de surfactant pour laquelle la chute du nombre de coalescence a lieu est plus élevée. Cela indique que la taille des bulles est également un paramètre influant sur la coalescence. Les bulles de petite taille coalescent plus facilement que celles de taille supérieure. Acharya et Albrecht [31] expliquent cela par le fait que, plus les bulles sont grosses, plus la zone de contact entre celles-ci est étendue ; de ce fait, la surface du film à étirer est plus importante et le temps de coalescence est plus long.

Un bref calcul détaillé ci-dessous permet de quantifier l'influence de la coalescence sur l'évacuation de gaz par migration. Il montre que, dans l'hypothèse où deux bulles de taille identique coalescraient, l'évacuation de gaz est augmentée d'un facteur 1,59. La coalescence joue donc un rôle primordial sur le gonflement.

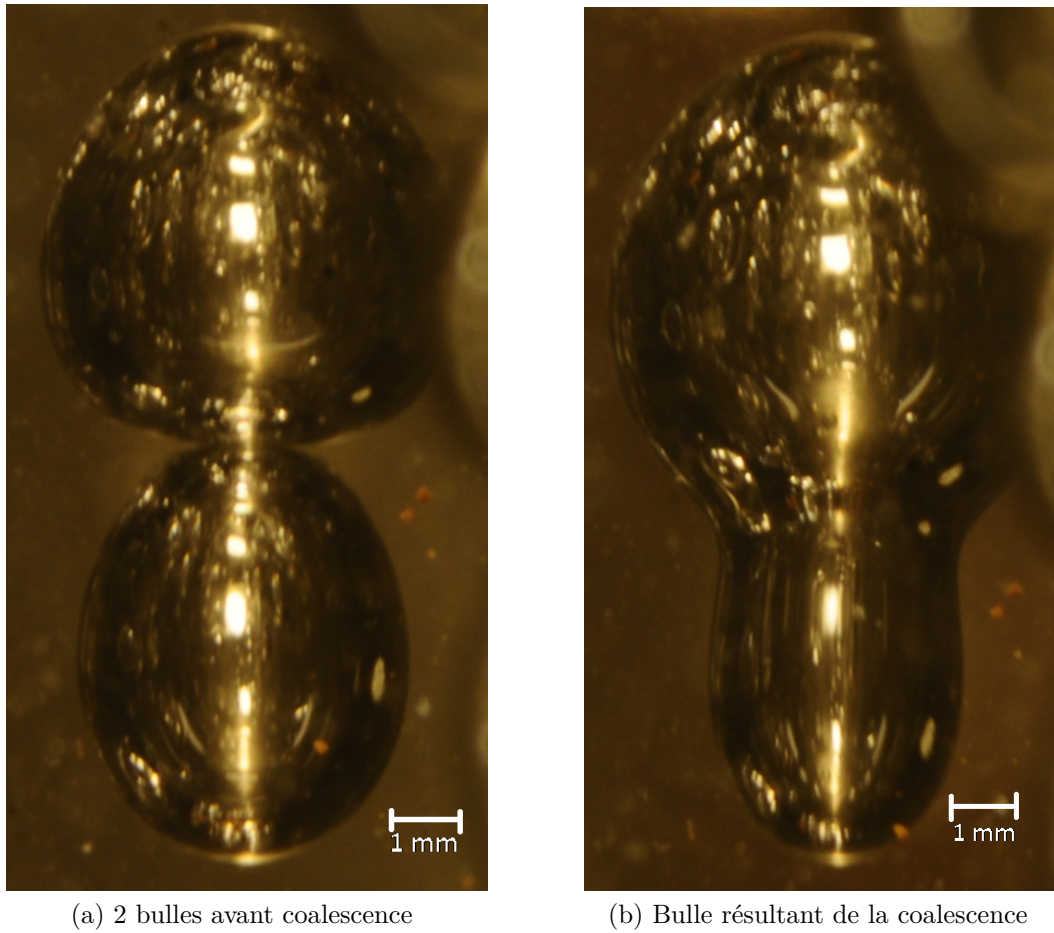


FIGURE 1.18 – Coalescence de 2 bulles d'hélium dans du Polydiméthylsiloxane

Admettons que nous ayons initialement deux bulles de rayon identique  $R_1$  et qu'elles coalescent pour former une bulle de rayon  $R_2$ . Le volume total avant et après coalescence doit être identique, donc :

$$\frac{4\pi}{3}R_2^3 = 2\frac{4\pi}{3}R_1^3 \iff R_2 = \sqrt[3]{2}R_1 \quad (1.10)$$

L'évacuation (notée  $Ev$ ) de gaz peut être quantifiée en multipliant le nombre de bulles par leur volume et par leur vitesse de migration, ce qui donne dans notre cas avant et après coalescence :

$$Ev_1 = 2 \frac{4\pi}{3} R_1^3 \frac{\Delta\rho g R_1^2}{3\eta} \quad (1.11)$$

$$Ev_2 = \frac{4\pi}{3} R_2^3 \frac{\Delta\rho g R_2^2}{3\eta} \quad (1.12)$$

Calculons désormais le rapport d'évacuation de gaz après et avant coalescence :

$$\frac{Ev_2}{Ev_1} = \frac{R_2^5}{2R_1^5} = 2^{2/3} = 1.59 \quad (1.13)$$

Des observations de coalescence (présentées succinctement en fin de manuscrit) ont pu être obtenues dans ce travail à l'aide d'un dispositif expérimental. Cependant, ces informations n'ont pas pu être intégrées au modèle de gonflement faute de temps, mais elles constituent une base solide pour de futurs travaux visant à enrichir le modèle.