

Étude du comportement couplé THMC des argiles raides

ADRIEN HAXAIRE^{1,a}, IRINI DJERAN-MAIGRE¹ ET ALAIN MILLARD²

¹ INSA de Lyon, LGCIE, Bât. Coulomb, 34 Av. des Arts, 69621 Villeurbanne Cedex, France

² CEA Saclay, SEMT/LM2S, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Reçu le 15 mars 2007, accepté le 7 juin 2007

Résumé – Pour étudier le comportement thermo-hydro-mécanique et chimique (THMC) de l'argilite de l'Est, un modèle basé sur la thermodynamique des milieux poreux est proposé. Une réaction de dissolution est étudiée et deux analyses de tendance sur l'argilite sont effectuées à l'aide du code de calcul Cast3M. L'échantillon étudié est une galette d'argilite. L'influence d'une réaction chimique sur la succion est mise en exergue. L'article se termine par une discussion sur les évolutions futures du modèle.

Mots clés : Milieux poreux / couplages / THMC / thermodynamique / réactions chimiques / modélisation

Abstract – **Coupled THMC study of the bure clay argilite.** To study the thermo-hydro-mechanical and chemical (THMC) behaviour of the so-called argilite of the East, a model based on the thermodynamics of porous media is proposed. A dissolution is studied and two analyses of responses of the argilite are computed with Cast3M. The case study is made of a cylindrical sample of argilite. The influence of a chemical reaction on the suction is shown. The paper ends with a discussion of the further improvements of the model.

Key words: Porous media / couplings / THMC / thermodynamics / chemical reactions

1 Nomenclature

ϕ_l	porosité du liquide	[m ³]	ξ	variable d'avancement	[mol]
ϕ_g	porosité du gaz	[m ³]	$\dot{\xi}$	vitesse de réaction	[mol.s ⁻¹]
ϕ	porosité totale	[m ³]	c	concentration	[mol.l ⁻¹]
ϕ_0	porosité totale initiale	[m ³]	c^0	concentration initiale	[mol.l ⁻¹]
ε_{sq}	déformation du squelette	[-]	k	numéro de composant	[-]
ε	déformation de la matrice	[-]	K	constante d'équilibre	[-]
m	masse	[kg]	Q	quotient réactionnel	[-]
n	nombre de moles	[mol]	ν	coefficient stoechiométrique	[-]
M	masse molaire	[kg.mol ⁻¹]			

2 Introduction

La complexité du stockage de déchets nucléaires en formation géologique profonde fait apparaître de nombreux phénomènes. Ceux qui nous intéressent sont les effets thermiques, hydriques, mécaniques et chimiques. La température élevée du milieu modifie fortement les trois autres phénomènes, en particulier les réactions chimiques.

Comme l'a souligné Liu [1], l'absence de résultats expérimentaux en milieu CHM non saturé pose problème. Cependant, il est toujours possible de programmer un modèle pour éprouver son efficacité sur des cas plus simples, ou pour permettre de monter des expériences ad hoc.

La difficulté d'une modélisation THMC réside dans les couplages, puisque tous les phénomènes sont dépendants les uns des autres. Des couplages existent la littérature [2,3] mais nous nous sommes attachés à

^a Auteur correspondant : adrien.haxaire@insa-lyon.fr

développer une théorie globale couplant les quatre types de phénomènes.

Dans la section 3, un modèle THMC est présenté. Il repose sur une formulation thermodynamique, qui entraîne la construction d'une matrice de couplage. La section 4 est consacrée au traitement numérique du modèle. Deux prédictions appliquées à l'argilite sont effectuées. Les simulations numériques sont faites avec le code de calcul Cast3M 2000 du CEA.

3 Modèle théorique

Il repose sur une formulation thermodynamique, à l'instar de [4]. Un potentiel thermodynamique, duquel découlent les lois d'état, est utilisé.

3.1 Variables du problème

Le volume poreux total ϕ est somme du volume occupé par la phase liquide ϕ_l et du volume occupé par la phase gazeuse ϕ_g , i.e. $\phi = \phi_l + \phi_g$. La porosité initiale du milieu est ϕ_0 . La dilatation volumique du système est définie par (1) :

$$tr(\underline{\underline{\varepsilon}}) = (1 - \phi_0)tr(\varepsilon_{sq}) + \phi_l + \phi_g - \phi_0 \quad (1)$$

Pour la composante thermique, on utilise la température T , avec les lois usuelles.

Pour la partie chimique, la variable d'avancement ξ de De Donder est la plus pertinente. En effet, elle résume à elle seule l'évolution de la réaction chimique, puisque chaque composant y est lié, comme le montre l'équation (2) :

$$\xi = \frac{n_k}{\nu_k} = \frac{m_k}{\nu_k M_k} = \frac{c_k \phi}{\nu_k} \quad (2)$$

De plus, ξ prend en compte la variation de la masse des composants ou de leur concentration, ce qui permettra de relier simplement les équations de transport au modèle THM. Les apparitions et disparitions de matière sont donc traitées directement via cette variable.

3.2 Matrice tangente de couplage

Cette partie présente l'élaboration de la matrice de couplage, clef de voûte du modèle. Elle découle des dérivées totales du potentiel thermodynamique défini en (3) :

$$\Psi = \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \quad (3)$$

La dérivée totale du potentiel s'écrit :

$$\dot{\Psi} = \frac{d\Psi}{dt} = \underline{\underline{\sigma}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + p_l \dot{\phi}_l + p_g \dot{\phi}_g - S \dot{T} - A \dot{\xi} \quad (4)$$

avec :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} &= \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \sigma(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \\ p_l &= \frac{\partial \Psi}{\partial \phi_l} = p_l(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \\ p_g &= \frac{\partial \Psi}{\partial \phi_g} = p_g(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \\ -S &= \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -S(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \\ -A &= \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = -A(\underline{\underline{\varepsilon}}, \phi_l, \phi_g, T, \xi) \end{aligned} \quad (5)$$

Les équations (5) définissent cinq variables d'état. La contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ est associée à la déformation du squelette. Les pressions de liquide et de gaz p_l et p_g sont définies à partir des volumes occupés dans les pores. S est l'entropie du système, et A est l'affinité chimique de la réaction. Comme Ψ est un potentiel de classe C^2 , chaque variable d'état dépend des mêmes variables que Ψ , d'après le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes [5]. Une seconde dérivation entraîne :

$$\begin{aligned} \dot{\underline{\underline{\sigma}}} &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial \phi_l} \dot{\phi}_l + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial \phi_g} \dot{\phi}_g + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial T} \dot{T} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial \xi} \dot{\xi} \\ \dot{p}_l &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l \partial \phi_l} \dot{\phi}_l + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l \partial \phi_g} \dot{\phi}_g + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l \partial T} \dot{T} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_l \partial \xi} \dot{\xi} \\ \dot{p}_g &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_g \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_g \partial \phi_l} \dot{\phi}_l + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_g \partial \phi_g} \dot{\phi}_g + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_g \partial T} \dot{T} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi_g \partial \xi} \dot{\xi} \\ -\dot{S} &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial \phi_l} \dot{\phi}_l + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial \phi_g} \dot{\phi}_g + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial T} \dot{T} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial \xi} \dot{\xi} \\ -\dot{A} &= \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi \partial \phi_l} \dot{\phi}_l + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi \partial \phi_g} \dot{\phi}_g + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi \partial T} \dot{T} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi \partial \xi} \dot{\xi} \end{aligned} \quad (6)$$

Pour alléger l'écriture, le système d'équations (6) peut être écrit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \dot{\underline{\underline{\sigma}}} \\ \dot{p}_l \\ \dot{p}_g \\ -\dot{S} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{\varepsilon\varepsilon} & C_{\varepsilon l} & C_{\varepsilon g} & C_{\varepsilon T} & C_{\varepsilon \xi} \\ C_{l\varepsilon} & C_{ll} & C_{lg} & C_{lT} & C_{l\xi} \\ C_{g\varepsilon} & C_{gl} & C_{gg} & C_{gT} & C_{g\xi} \\ C_{T\varepsilon} & C_{Tl} & C_{Tg} & C_{TT} & C_{T\xi} \\ C_{\xi\varepsilon} & C_{\xi l} & C_{\xi g} & C_{\xi T} & C_{\xi\xi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} \\ \dot{\phi}_l \\ \dot{\phi}_g \\ \dot{T} \\ \dot{\xi} \end{pmatrix} \quad (7)$$

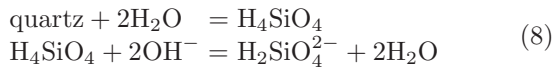
La matrice C est appelée matrice tangente de couplage. Elle explicite de manière directe les couplages entre les différents phénomènes. Ses coefficients, de natures tensorielles diverses, sont des lois d'évolution générales ou singulières. Lorsqu'il existe des équations constitutives pour chaque terme du vecteur du second membre, elle est symétrique définie positive par construction. Il y a donc quinze coefficients tensoriels. Ceux sur la diagonale caractérisent les phénomènes isolés, comme par exemple $C_{\varepsilon\varepsilon}$ qui correspond au module d'élasticité linéaire de la loi de Hooke pour un matériau standard. $C_{T\varepsilon}$ est le tenseur de dilatation thermo-mécanique $\underline{\underline{\alpha}}$ usuel.

Les couplages hydro-mécaniques sont représentés par la matrice 3×3 reliant les triplets $(\underline{\dot{\sigma}}, \dot{p}_l, \dot{p}_g)$ et $(\underline{\dot{\varepsilon}}, \dot{\phi}_l, \dot{\phi}_g)$. Le passage du non saturé au saturé se fait en supprimant les troisièmes ligne et colonne, car alors $\dot{\phi}_g = 0$. Les interactions entre le liquide et le gaz sont traduites par le coefficient C_{gl} en représentant les effets d'interface entre les deux phases ; cependant l'état actuel de nos recherches ne nous permet pas de nous prononcer clairement. La matrice C permet donc d'isoler des phénomènes pour mieux les étudier et les coupler par la suite. Il est à noter qu'une transformation de Legendre permet de retrouver une formulation en contraintes et en pressions comme dans [6] ou [7]. Dans ce cas, il est possible d'utiliser le modèle élasto-plastique endommageable de [8], adapté à l'argilite de l'Est.

Le choix de la variable d'avancement ξ permet d'exprimer les couplages chimiques d'une manière simple et claire. Elle symbolise ainsi le lien entre la mécanique des milieux poreux et la chimie.

3.3 Réaction chimique

L'utilisation de ξ permet l'introduction directe des réactions chimiques dans un modèle THM. Considérons donc un exemple de réaction chimique susceptible de se produire dans l'argilite : la dissolution du quartz. En milieu aqueux, le quartz réagit avec l'eau pour donner du H_4SiO_4 , qui est dissous par les ions OH^- . Les équations bilan s'écrivent :



La dissolution est congruente, c'est-à-dire que les produits formés sont sous phase liquide. Le volume dans lequel se produit la réaction est donc ϕ_l . Comme le milieu est ouvert, l'espèce limitante est H_4SiO_4 .

$\dot{\xi}$ est la vitesse de la réaction chimique. Ses lois d'évolution sont dictées par la cinétique chimique. Grâce à cette formulation, il est possible de tirer profit des études menées en chimie, les grandeurs cinétiques sont incorporées directement dans le modèle. Ainsi, la grandeur cinétique k_{quartz} , déterminée dans [9], permet d'exprimer l'évolution de ξ :

$$\dot{\xi} = k_{\text{quartz}}[OH^-]^{0,5} \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (9)$$

Dans l'équation (9), le rapport $\frac{Q}{K}$ traduit le rapprochement vers l'équilibre, qui est atteint quand $Q = K$. On obtient alors $\dot{\xi} = 0$ et $\xi = \text{const.}$ En général, équilibre ne signifie pas fin de réaction. Cependant, le milieu est ouvert et alimenté en OH^- . L'équilibre correspond donc ici à la fin de la réaction, i.e. $\xi = 1$. De plus, d'après [9], le quartz est dissous sans reformation dans le sens inverse de la réaction, ce qui appuie notre raisonnement. Nous considérons donc la réaction (8.b) comme allant de la gauche vers la droite.

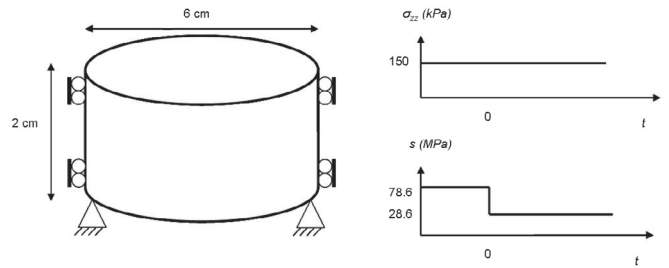


Fig. 1. Schéma de l'échantillon et conditions aux limites.

Le quotient réactionnel Q est fonction des concentrations c_k et des coefficients stoechiométriques ν_k , selon l'équation (10) :

$$Q = \prod_k c_k^{\nu_k} \quad (10)$$

Par définition, ξ dépend aussi des concentrations (cf. Éq. (2)), et Q peut donc être autrement exprimé en fonction de ξ :

$$Q = \prod_k \left(\frac{\xi}{\phi_l}\right)^{\nu_k} = \nu_p \left(\frac{\xi}{\phi_l}\right)^{\nu_s} \quad (11)$$

où l'on a posé $\nu_p = \prod_k \nu_k^{\nu_k}$ et $\nu_s = \sum_k \nu_k$. La constante d'équilibre K est déterminée à partir de l'expression de Q , ce qui implique :

$$K = Q_{\text{eq}} = Q_{\xi=1} = \nu_p \phi_l^{-\nu_s} \quad (12)$$

En injectant les équations (11) et (12) dans (9), et après simplification, $\dot{\xi}$ s'écrit :

$$\dot{\xi} = k_{\text{quartz}}[OH^-]^{0,5} (1 - \xi^{\nu_s}) \quad (13)$$

L'équation (13) nécessite donc moins de paramètres que (9). C'est une équation différentielle en ξ . Sa résolution permet d'accéder directement aux concentrations des composants d'après l'équation (2).

Il est aussi possible de coupler plusieurs réactions chimiques en affectant à chaque réaction une variable d'avancement différente, comme par exemple la dissolution de l'interstratifié illite/smectite ou encore la précipitation d'un C(A)SH suite aux dissolutions. On utilise alors la théorie des phénomènes irréversibles [10] pour coupler ces réactions.

L'utilisation de la variable d'avancement ξ a donc permis de raccorder les réactions chimiques à un modèle THM en utilisant les théories propres à la chimie, comme la cinétique chimique.

4 Modélisation numérique

Le système d'équations (7) est implémenté dans le code de calcul Cast3M du CEA. La procédure globale appelle quatre sous-procédure qui calculent les contributions thermique, chimique, hydrique et mécanique. L'assemblage des réponses du système se fait en fin de boucle itérative.

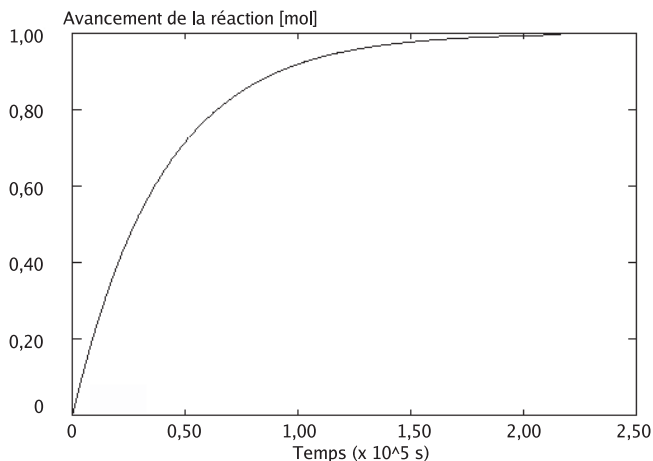


Fig. 2. Évolution de l'avancement en fonction du temps.

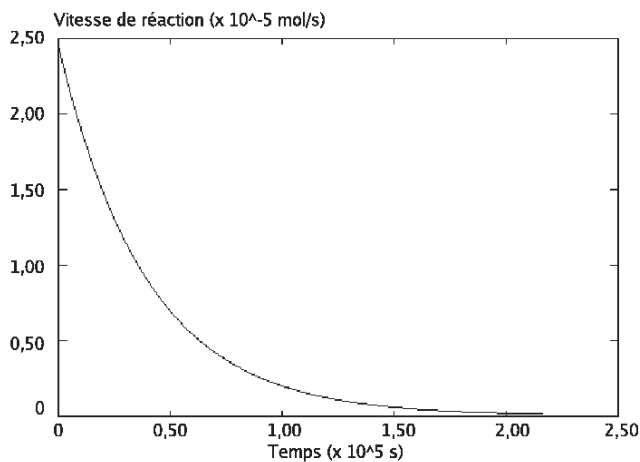


Fig. 3. Évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps.

Pour étudier l'influence des phénomènes THMC dans l'argilite, on considère un échantillon cylindrique de 6 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur placé dans un œdomètre (Fig. 1). La contrainte verticale σ_{zz} est égale à 150 kPa, et est appliquée de manière constante le long de l'essai à partir de t_0 . La réaction chimique considérée est la dissolution (8b). Une concentration de 1 mole par litre est maintenue constante à partir de t_0 . La succion initiale est de 78,6 MPa, ce qui correspond à un degré de saturation de 0,39. La succion est fixée à 28,6 MPa en face supérieure et à 78,6 en face inférieure. Les paramètres utilisés, propres à l'argilite de l'Est, sont tirés de la littérature.

Les figures 2 et 3 présentent les évolutions de ξ et de $\dot{\xi}$.

La figure 4 présente l'évolution de la succion pour 5 min, une heure, et quatre heures. Le calcul a été fait en mode axisymétrique avec 50 éléments-finis mixtes hybrides de type quadratique le long de l'échantillon. Il sert de référence pour évaluer l'influence d'une réaction chimique sur la succion. La distribution de la succion se

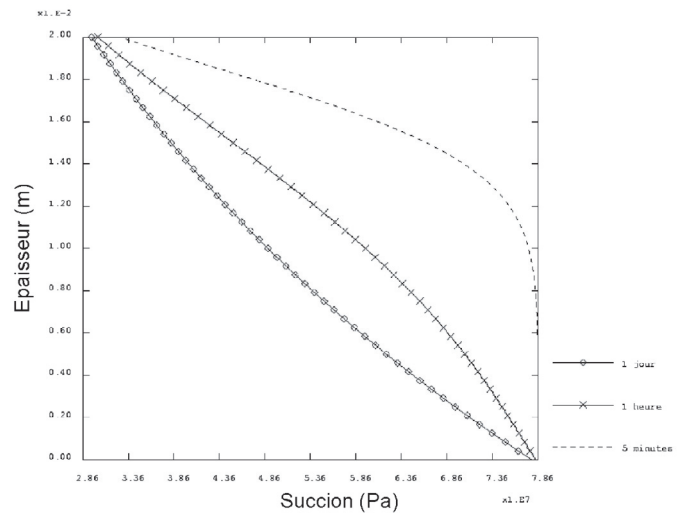


Fig. 4. Évolution de la succion le long de l'épaisseur de l'éprouvette.

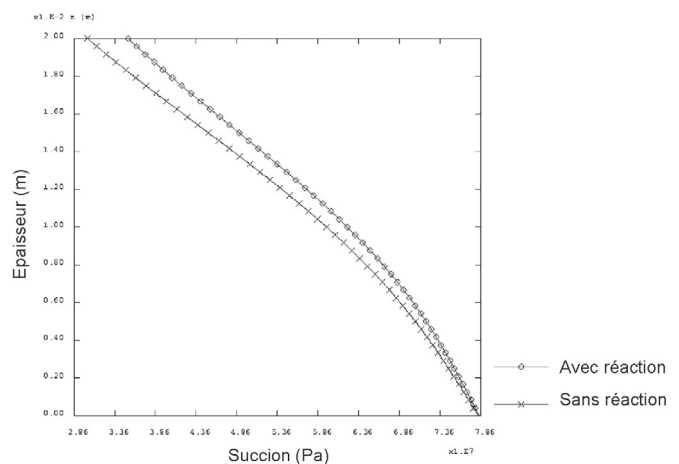


Fig. 5. Évolution de la succion à 1 h en présence d'une réaction chimique.

déplace de la valeur initiale vers une limite atteinte au bout de quatre heures. Elle passe d'une allure concave à une allure convexe au bout de deux heures. Les tendances des courbes sont similaires à celles obtenues dans [1].

La figure 5 illustre l'influence de la réaction chimique (8b) sur la succion. Les courbes correspondent à durée d'une heure. On remarque que la succion est plus importante quand il y a dissolution. Cela est dû aux vides créés par la dissolution d'une partie du squelette solide. Les calculs pour des durées plus longues montrent que la succion tend à atteindre la même limite que pour le cas de référence.

5 Conclusions

Dans cet article, un modèle THMC a été présenté. Le point clef de ce modèle est la matrice de couplage qui

permet d'exprimer directement les réponses du système suite à des sollicitations THMC. Le modèle a été implémenté dans le code de calcul Cast3M, ce qui a permis d'étudier une réaction de dissolution dans l'argilite. Des résultats pour l'argilite de l'Est sont en gestation, ils permettront d'effectuer des prédictions sur son comportement THMC dans le cadre de l'enfouissement de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Les perspectives sont nombreuses, à commencer par l'application du modèle à d'autres cas et essais. De plus, des lois pour la détermination des coefficients de couplage doivent être établies afin de permettre une utilisation plus souple du modèle.

Références

- [1] Z. Liu, N. Boukpeti, X. Li, F. Collin, J.-P. Radu, T. Hueckel, R. Charlier, Modelling chemo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated clays: a feasibility study, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 29 (1995) 919–940
- [2] T. Hueckel, Chemo-plasticity of clays subjected to stress and flow of a single contaminant, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 21 (1997) 43–72
- [3] B. Loret, T. Hueckel, A. Gajo, Chemo-mechanical coupling in saturated porous media: elastic-plastic behaviour of homoionic expansive clays, *Int. J. Solids Structures* 39 (2002) 2773–2806
- [4] O. Coussy, *Poromechanics*, Wiley, Chichester, UK 2004
- [5] P. Glandsdorff, I. Prigogine, *Structure stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971
- [6] O. Coussy, P. Dangla, *Approche énergétique du comportement des sols non saturés*, Mécanique des Sols Non Saturés, Hermès Science, Paris, 2002
- [7] J.-M. Pereira, *Étude des couplages hydromécaniques et effets de non-saturation dans les géomatériaux, application aux ouvrages souterrains*, Thèse de Doctorat, École Nationale des Travaux Publics de l'État, Vaux-en-Velin (2005)
- [8] N. Aublivé-Conil, *Modélisation du comportement mécanique des argilites raides avec prise en compte de l'endommagement : application aux argilites de l'Est* Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2003
- [9] T. Roussel, *Étude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du laboratoire Meuse/Haute-Marne*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2001)
- [10] S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1969