



HAL
open science

**Proposition en réponse à l'appel à projet
ANCRE_SdBE_2020: Le conditionnement des déchets
nucléaires en matrice cimentaire – Développement de la
modélisation pour l'extrapolation des essais de l'échelle
laboratoire vers l'échelle industrielle**

Pascal Girardin, Pierrette Guichardon, Alain Millard

► **To cite this version:**

Pascal Girardin, Pierrette Guichardon, Alain Millard. Proposition en réponse à l'appel à projet ANCRE_SdBE_2020: Le conditionnement des déchets nucléaires en matrice cimentaire – Développement de la modélisation pour l'extrapolation des essais de l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle. 2019. cea-04837186

HAL Id: cea-04837186

<https://cea.hal.science/cea-04837186v1>

Preprint submitted on 13 Dec 2024

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.

Proposition en réponse à l'appel à projet
ANCRE_SdBE_2020

Le conditionnement des déchets nucléaires en
matrice cimentaire – Développement de la
modélisation pour l'extrapolation des essais de
l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1. | Introduction..... | 4 |
| 1.1 | Objet-Résumé..... | 4 |
| 1.2 | Documents de référence | 5 |
| 1.3 | Glossaire..... | 10 |
| 2. | Contexte industriel du projet : L'enrobage cimentaire des déchets nucléaires | 11 |
| 3. | Contexte du projet : Enonce des besoins de R&D généraux | 12 |
| 4. | Analyse du problème ; Pistes de progrès dans la modélisation de l'enrobage nucléaire, pour le changement d'échelle | 13 |
| 4.1 | L'enrobage des déchets sous forme de boues dans du ciment Portland | 13 |
| 4.2 | L'enrobage cimentaire des Résines Echangeuses d'Ions (REI) | 14 |
| 4.3 | L'enrobage des déchets magnésiens dans du mortier de géopolymère..... | 15 |
| 4.4 | Pistes de progrès dans la modélisation de l'enrobage nucléaire | 16 |
| 4.4.1 | Généraliser les meilleures approches de modélisation | 16 |
| 4.4.2 | Intégrer dans les modélisations d'enrobés les avancées du Génie Civil | 16 |
| 4.5 | Caractère innovant du projet, Adéquation avec l'appel à projet ANCRE | 18 |
| 5. | Enoncé des objectifs à l'échelle de 10-15 ans | 19 |
| 6. | Structuration du plan d'activités à un an, dans le cadre du projet 'Réseau ANCRE' | 20 |
| 7. | Moyens, Partenaires du consortium | 22 |
| 7.1 | Présentation des partenaires du consortium | 22 |
| 7.1.1 | Le laboratoire du CEA/Marcoule/LCBC, 'Laboratoire d'études des Ciments et Bitume pour le Conditionnement'..... | 22 |
| 7.1.2 | Le laboratoire du CEA/Saclay/LM2S, 'Laboratoire de Mécanique Système et Simulation' | 25 |
| 7.1.3 | L'équipe Marseille/M2P2/Procédés et Mécanique aux petites échelles | 25 |
| 7.2 | Partenaires potentiels qui seront approchés lors de la constitution du réseau | 26 |
| 8. | Livrable du 'projet Réseau ' | 27 |
| 9. | Informations additionnelles : Références des partenaires du consortium..... | 28 |
| 9.1 | Travaux du CEA/LCBC particulièrement en rapport avec cette proposition | 28 |
| 9.2 | Capacités de modélisation et travaux du CEA/LM2S particulièrement en rapport avec cette proposition..... | 28 |
| 9.3 | Travaux de l'équipe 'Procédés et mécanique aux petites échelles' du M2P2 particulièrement en rapport avec cette proposition | 29 |
| 10. | Informations additionnelles : références, pratiques et théories qui pourront être mobilisées | 30 |
| 10.1 | Recension des études universitaires de référence, sur des enrobés ou matériaux cimentaires | 30 |
| 10.2 | Homogénéisation par la méthode des milieux effectifs | 30 |
| 10.3 | Questions relatives au malaxage, au mélange, la sédimentation et à la viscosité | 33 |
| 10.4 | Résultats acquis et pistes de modélisation | 34 |
| 10.5 | La modélisation pour le Transfert d'Echelle Diagnostic-Laboratoire-Pilote-Atelier | 35 |
| 10.6 | Difficultés de caractérisation dues à l'imbrication de plusieurs phénomènes | 36 |
| 11. | Conclusions | 37 |

Table des Figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Illustration de la réalisation d'un fût d'enrobé..... | 13 |
| Figure 2 : Champ de température créé par le dégagement thermique à la fabrication du colis..... | 14 |
| Figure 3 : Illustration de l'expansion des enrobés de REI : Epreuve dilatée après solidification..... | 15 |
| Figure 4 : Nature de l'endommagement considéré, suivant la position sur la courbe de traction contrainte/déformation | 17 |
| Figure 5 : Pilote STEMA dans l'installation HERA | 23 |
| Figure 6 : Malaxeur du Pilote STEMA | 23 |
| Figure 7 : Pilote PREMICE dans l'installation HERA | 24 |
| Figure 8 : Versement et malaxage dans le fût, sur le pilote PREMICE | 24 |
| Figure 9 : Décomposition en niveaux d'homogénéisation, dans [Bernard, Ulm, Lemarchand 2003] .. | 31 |
| Figure 10 : Ségrégation dans un enrobé cimentaire de REI, suivant la teneur en superplastifiant..... | 33 |

1. INTRODUCTION

1.1 OBJET-RESUME

Cette note présente une proposition de réponse à l'appel à projet ANCRE_SdBE_2020. Cet appel propose de financer une action « Réseau », par une dotation de 10k€ pour financer les déplacements et réunions. Le livrable attendu par l'ANCRE est une Feuille de Route proposant les verrous à lever sur une thématique relative à l'énergie, à la simulation multi-échelle des procédés et aux interactions fluides (réactifs, corrosifs, ...) /structures/matériaux (incluant la tenue, la fatigue, le vieillissement, etc.).

Notre consortium composé de deux laboratoires du CEA et d'un laboratoire du CNRS propose un projet « Réseau » dédié à la modélisation du conditionnement par enrobage des déchets nucléaires. Le conditionnement par enrobage cimentaire des déchets nucléaires de faible ou moyenne activité est un procédé essentiel pour le secteur économique nucléaire : sa mise en œuvre efficace requiert un effort de R&D important afin de pouvoir traiter économiquement les déchets anciens du programme historique de la filière graphite-gaz, les effluents issus de l'exploitation des réacteurs de puissance REP ainsi que les futurs déchets non-conventionnels du réacteur ITER. La modélisation participe à cette R&D, notamment aux étapes d'optimisation et d'industrialisation, pour accompagner les transferts d'échelles du laboratoire vers les ateliers industriels.

Bien que la modélisation des matériaux cimentaires ait fait de très grand progrès ces 20 dernières années, ces avancées n'ont que partiellement diffusé vers le secteur industriel de l'enrobage nucléaire, certainement du fait de la très grande diversité des natures des matériaux matriciels, des interactions matrice-déchets et des situations à simuler (fabrication, altération d'origine interne, altération d'origine externe sur de très longues périodes). Plusieurs équipes de recherche ont développé des connaissances et du savoir-faire de modélisation exceptionnels, mais circonscrits sur des sujets d'application précis, alors qu'il y a un besoin d'outils synthétisant et complétant ces avancées pour les appliquer à un vaste domaine technique industriel. Un bénéfice opérationnel notable pourrait déjà être obtenu en dégagant une démarche synthétique de modélisation et en couplant les modèles disponibles dans l'état de l'art; dans le même temps nous proposerons un programme d'identification, de priorisation et de modélisation des phénomènes intervenant dans les nouveaux procédés d'enrobage requis par l'industrie nucléaire. Enfin, nous définirons un plan de plus long terme pour traiter les verrous nécessitant un plus gros effort de modélisation/expérimentation, certains certainement relatifs au mélange-malaxage.

Notre consortium est constitué des entités suivantes :

- Le laboratoire CEA/Marcoule/LCBC 'Laboratoire d'études des Ciments et Bitume pour le Conditionnement' développe et industrialise les procédés qui sont l'objet de cette proposition. Le LCBC est le coordonnateur de ce projet.
- Le laboratoire CEA/Saclay/LM2S 'Laboratoire de Mécanique Système et Simulation' est spécialisé dans la modélisation non-linéaire des structures (analyse de composants mécaniques et d'assemblages, génie civil, géomatériaux, éléments combustibles) Il développe et diffuse internationalement le code de modélisation multiphysique Cast3M.
- Le laboratoire M2P2 (UMR 7340 CNRS - Aix-Marseille Université - Centrale Marseille). L'équipe 'Procédés et mécanique aux petites échelles' développe des compétences marquées relevant aussi bien de la mécanique des milieux continus que du génie des procédés tout en combinant approche expérimentale et développement de théories et de modèles.

Notre projet a pour but de mettre en communication les principaux acteurs de la modélisation, pour établir une feuille de route proposant les axes de travail à développer, les modalités pour les développer et les verrous identifiés à lever à l'échelle de 10-15 ans.

1.2 DOCUMENTS DE REFERENCE

| | |
|---------------------------------|--|
| [Bary <i>et al.</i> 2008] | Benoît BARY; Guillaume RANC; Sabine DURAND; Olivier CARPENTIER. A coupled thermo-hydro-mechanical-damage model for concrete subjected to moderate temperatures, <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> , vol.51 n. 11-12 pp. 2847-2862, 2008 |
| [Bary 2011] | Benoît BARY. Estimation of poromechanical and thermal conductivity properties of unsaturated isotropically microcracked cement pastes, <i>Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.</i> , vol.35 n.14 pp.1560–1586, 2011 |
| [Benavent 2016] | BENAVENT, Virginie. Caractérisation de la porosité des géopolymères : évolution temporelle et étude de l'eau confinée, Thèse de l'université de Montpellier, 2016 |
| [Bernales <i>et al.</i> 2017] | B. BERNALES, Pierre HALDENWANG, Pierrette GUICHARDON, Nelson IBASETA. Prandtl model for concentration polarization and osmotic counter-effects in a 2-D membrane channel. <i>Desalination</i> , vol.404 pp.341-359, 2017 |
| [Bernard, Ulm, Lemarchand 2003] | BERNARD, Olivier; ULM, Franz-Josef; LEMARCHAND, Eric. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials, <i>Cement and Concrete Research</i> , vol.33 n.9 pp.1293-1309, 2003 |
| [Bessaies-Bey 2015] | BESSAIES-BEY, Hela. Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique, Thèse de l'université Paris-Est, 2015 |
| [Bizzozero 2014] | BIZZOZERO, Julien, Hydratation and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems, Thèse de l' Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014 |
| [Bostvironnois 1995] | BOSTVIRONNOIS, Jean-Louis, International conference on thermal cracking in concrete at early ages, <i>Materials and Structures</i> , vol.28 n.7 pp.431-433, 1995 |
| [Bourchy 2018] | BOURCHY Agathe, Relation chaleur d'hydratation du ciment : montée en température et contraintes générées au jeune âge du béton, Thèse de l'université de Paris Est, 2018 |
| [Briffaut 2010] | BRIFFAUT, Matthieu, Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures, Thèse de l'ENS Cachan, 2010 |
| [Buffo-Lacarrière 2007] | BUFFO-LACARRIERE Laurie, Prévion et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton, Thèse de l'Université de Toulouse, 2007 |
| [Cantarel <i>et al.</i> 2015] | CANTAREL, V.; NOUAILLE, F.; ROOSES, A.; LAMBERTIN, D.; POULESQUEN, A.; FRIZON, F., Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer, <i>Journal of Nuclear Materials</i> vol.464 pp.16-19, 2015 |
| [Cardinal <i>et al.</i> 2013] | CARDINAL, G.; REGNARD, PH.; TRONCHE, E.; DONNET, L., Cementation in High Energy Mixer of ILW Surrogate Slurry - Demonstration of the Process at Semi-industrial Scale, NUWCEM-2011 - 1st International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, Avignon 11 to 14 October 2011, 2013 |
| [Cast3M] | Cast3M, http://www-cast3m.cea.fr/ |

| | |
|-------------------------------------|---|
| [Cau dit Coumes <i>et al.</i> 2009] | CAU DIT COUMES, Céline; COURTOIS, Simone; PEYSSON, Sandrine; AMBROISE, Jean; PERA, Jean, Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: A potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry, <i>Cement and Concrete Research</i> vol.39 n.9 pp 740-747, 2009 |
| [Cau dit Coumes, Courtois 2003] | CAU DIT COUMES, Céline; COURTOIS, S., Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry - Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology, <i>Cement and Concrete Research</i> vol.33. pp.305-316, 2003 |
| [Champenois 2012] | CHAMPENOIS, Jean-Baptiste, Etude de l'hydratation de ciments sulfoalumineux par des solutions de borate de sodium . De la spéciation du bore au retard à l'hydratation, Thèse de l'Université Montpellier 2, 2012 |
| [Charpin, Ehlacher 2014] | CHARPIN, Laurent; EHRLACHER, Alain. Estimating the poroelastic properties of cracked materials, <i>Acta Mechanica</i> vol.225 n.9 pp.2501-2519, 2014 |
| [Chartier <i>et al.</i> 2014] | CHARTIER, D.; AVRIL, D.; ROUSSET, C.; PINEAU, J.N.; SANCHEZ-CANET, J., Cement waste form development for ion-exchange resins and fine particles ILW of AREVA La Hague Reprocessing Plant, NUWCEM 2014 |
| [Chartier <i>et al.</i> 2017] | D. CHARTIER; B. MUZEAU; L. STEFAN; J. SANCHEZ-CANET; C. MONGUILLO, Magnesium alloys and graphite wastes encapsulated in cementitious materials: Reduction of galvanic corrosion using alkali hydroxide activated blast furnace slag, <i>Journal of Hazardous Materials</i> , vol.326 pp.197-210, 2017 |
| [Chhun 2017] | CHHUN, Ponleu. Thermo-hydro-chemo-mechanical modeling of inner containments of nuclear reactor buildings in prestressed concrete, Thèse de l'université Paul Sabatier Toulouse III, 2017 |
| [Dal Pont 2004] | Stefano DAL PONT, Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004 |
| [Dal Pont 2006] | Stefano DAL PONT, Développement d'un modèle thermo-hydro-mécanique multi-phase dans Cast3m, Notz Technique CEA/DM2S/SEMT/LM2S/RT/06-27/A, 2006 |
| [Decarlis, Jaeger, Martin 2000] | A. DECARLIS; M. JAEGER; R. MARTIN. Determination of the Effective Thermal Conductivity Tensor of Heterogeneous Media Using a Self-Consistent Finite Element Method: Application to the Pseudo-percolation Thresholds of Mixtures Containing Nonspherical Inclusions, <i>J. Heat Transfer</i> . vol.122 n.1 pp.171-175, 2000 |
| [Decarlis, Jaeger 2001] | A. DECARLIS; M. JAEGER. Effective thermal conductivity of heterogeneous two-phase material using the self-consistent finite element method, <i>Scripta Materialia</i> vol.44 n.8-9 pp.1955-1958, 2001 |
| [De Larrard 2010] | DE LARRARD, Thomas. Variabilité des propriétés du béton : caractérisation expérimentale et modélisation probabiliste de la lixiviation, Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010 |
| [D'Ortona, Thomas, Lueptow 2016] | U. D'ORTONA, N. THOMAS and R.M. LUEPTOW, Influence of Rough and Smooth Walls on Macroscale Granular Segregation Patterns, <i>Phys Rev E</i> 93(2), 022906 (2016) |

| | |
|-------------------------------------|---|
| [D'Ortona, Thomas, Lueptow 2017] | U. D'ORTONA, N. THOMAS, and R.M. LUEPTOW, Axial segregation in spherical and cylindrical rotating tumblers. EPJ Web of Conf. 140, 03011 (2017) |
| [D'Ortona, Thomas, Lueptow 2018] | U. D'ORTONA, N. THOMAS and R.M. LUEPTOW, Recirculation cells for granular flow in cylindrical rotating tumblers, Phys. Rev. E 97(5), 052904 (2018) |
| [Eshelby 1957] | ESHELBY, J. D., The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems, Proceedings of the Royal Society A, Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol.241 pp.376-396, 1957 |
| [Falk, D'Ortona 2002] | V. FALK, U. D'ORTONA, A polydisperse sedimentation and polydisperse packing model, Powder Technology 128, 229-35 (2002) |
| [Félix, Falk, D'Ortona 2002] | G. FÉLIX, V. FALK, U. D'ORTONA, Segregation of dry granular material in rotating drum : Experimental study of the flowing zone thickness, Powder Technology 128 (2002), 314-9 |
| [Flatt 2004] | FLATT, R.J., Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, Materials and Structures, vol.37 pp.289-300 , 2004 |
| [Guichardon, Falk, Vellermaux 1997] | GUICHARDON P., L. FALK and J. VILLERMAUX, Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media, Chem. Eng. Sci., 52 (24), (1997), 4649 - 4658 |
| [Guichardon, Falk 2000] | GUICHARDON P., L. FALK, Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: Experimental procedure, Chem. Eng. Sci., 55, (2000), 4233 - 4243 |
| [Guichardon, Falk, Vellermaux 2000] | GUICHARDON P., L. FALK and J. VILLERMAUX, Characterisation of micromixing efficiency by the iodideiodate reaction system. Part II: Kinetic study, Chem. Eng. Sci., 55, (2000), 4245 – 4253 |
| [Guichardon, Falk, Andrieu 2001] | GUICHARDON P., L. FALK, M. ANDRIEU, Experimental Comparison of the iodide-iodate and the diazocoupling test reactions in stirred reactors., Chem. Eng. Research and Design, 79 (8), (2001), 906 - 914 |
| [Haas 2012] | Jérémy HAAS, Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO ₂ -(Al ₂ O ₃)-H ₂ O, thèse de l'Université de Bourgogne, 2012 |
| [Hillerborg <i>et al.</i> 1976] | HILLERBORG, A.; MODEER, M.; PETERSSON, P.-E., Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements, Cement and Concrete Research, vol.6 n.6 pp.773-781, 1976 |
| [Kröner 1958] | KRÖNER, Ekkehart, Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, Z. Phys. vol.151 n.4 pp.504-518, 1958 |
| [Lafond 2013] | LAFOND, Emilie, Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire, Thèse de l'Université de Bourgogne, 2013 |
| [Lafond <i>et al.</i> 2014] | LAFOND, E; CAU DIT COUMES, C.; GAUFFINET, S.; CHARTIER, D.; LE BESCOP, P.; STEFAN, L., On the swelling behavior of cationic exchange resins saturated with Na ⁺ ions in a C3S paste, NUWCEM 2014 |
| [Lambertin <i>et al.</i> 2012] | LAMBERTIN, David; FRIZON, Fabien; BART, Florence, Mg–Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na- |

| | |
|----------------------------------|--|
| | geopolymer with sodium fluoride inhibitor, Surface & Coatings Technology vol.206 pp.4567-4573, 2012 |
| [Le Floch 2016] | LE FLOCH, Anaïs. Etude phénoménologique et modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés, Thèse de l'Ecole Centrale Marseille, 2016 |
| [Le Hung Nguyen 2013] | NGUYEN, Le Hung. Béton de structure à propriétés d'isolation thermique améliorées : approche expérimentale et modélisation numérique, Thèse de l'Université de Cergy-Pontoise, 2013 |
| [Lewis, Schrefler 1998] | R.W. LEWIS; B.A. SCHREFLER, The Finite Element Method in the Static and Dynamic Deformation and Consolidation of Porous Media, John Wiley, Chichester 1998 |
| [Lopez 2014] | Gustavo HENDEL LOPES, On the coupling of membrane transport to hydrodynamics and bulk mass transfer in reverse osmosis : numerical modeling and experimental studies, Thèse de l'Ecole Centrale Marseille, 2014 |
| [Macqueron <i>et al.</i> 2015] | MACQUERON, C.; WILLIAM, J.; LE GALL, R.; DEMARTHON, R.; PIOT, G.; RAGOULLIAUX, A. Waste homogénéisation tank : experimental validation of a numerical study, Paper 5204, GLOBAL 2015 |
| [Mainguy, Coussy, Eymard 1999] | Marc MAINGUY ; Olivier COUSSY; Robert EYMARD, Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux : application au séchage des matériaux à base de ciment, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Rapport OA-32, 1999 |
| [Millard, L'Hostis 2012] | Alain MILLARD; Valérie L'HOSTIS, Modelling the effects of steel corrosion in concrete, induced by carbon dioxide penetration, European Journal of Environmental and Civil Engineering, vol.16 n.3-4 pp.375-391, 2012 |
| [Mokéddem 2012] | MOKEDDEM, Samir. Contrôle de la rhéologie d'un béton et de son évolution lors du malaxage par des mesures en ligne à l'aide de la sonde Viscoprobe, Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes, 2012 |
| [Morenon 2017] | MORENON, Pierre. Modélisation des réactions de gonflement interne des bétons avec prise en compte des couplages poro-mécaniques et chimiques, Thèse de l'université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017 |
| [Mori, Tanaka 1973] | MORI, T.; TANAKA, K., Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, Acta Metallurgica, vol.21 n.5 pp.571-574, 1973 |
| [Morenon 2017] | Pierre MORENON, Modélisation des réactions de gonflement interne des bétons avec prise en compte des couplages poro-mécaniques et chimiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017 |
| [Neji 2014] | NEJI, Mejd. Modélisation chimie mécanique et simulation numérique du comportement expansif de résines échangeuses d'ions enrobées dans une matrice cimentaire, Thèse de l'université de Lille 1, 2014 |
| [Nicoli, Denet, Haldenwang 2015] | NICOLI C., DENET B. and HALDENWANG P, Rich Spray-Flame Propagating through a 2DLattice of Alkane Droplets in Air, Combustion & Flame, Vol. 162(12), pp. 4598-4611 (2015) |
| [Nicoli, Haldenwang, Denet 2019] | NICOLI C., HALDENWANG P. and DENET B., Premixed flame dynamics in presence of mist, Combustion Science & Technology, Vol. 191(2), pp. 197-207 (2019) |

| | |
|---|--|
| [Poullain 2003] | POULLAIN Philippe, Étude comparative de l'écoulement d'un fluide viscoplastique dans une maquette de malaxeurs pour bétons : PIV, IRM et simulation numérique. Thèse de l'université de Nantes, 2003 |
| [Rifai 2017] | RIFAI, Farah. Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé : étude expérimentale et numérique. Thèse de l'université Paris-Saclay, 2017 |
| [Rahal 2015] | RAHAL, Saïd. Influence de l'anisotropie induite par la fissuration sur le comportement poromécanique de géomatériaux. Thèse de l'université de Toulouse, 2015 |
| [Sauvage 2009] | SAUVAGE, Emilien, Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid inductif, Thèse de Institut polytechnique de Grenoble, 2009 |
| [Schaer, Guichardon, Falk, Plasari 1999] | SCHAER E., P. GUICHARDON, L. FALK and E. PLASARI, Determination of local power dissipation in impinging jets by a chemical reaction method, Chem. Eng. J., 72, (1999), 125 - 138 |
| [Schrefler 2002] | Bernhard A SCHREFLER, Mechanics and thermodynamics of saturated/unsaturated porous materials and quantitative solutions, Applied Mechanics Reviews vol.55 n.4 pp.351-388, 2002 |
| [Sellier 1995] | SELLIER, Alain. Modélisations probabilistes du comportement de matériaux et de structures en génie civil, Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1995 |
| [Sellier <i>et al.</i> 2013, I] | SELLIER, A.; CASAUX-GINESTET, G.; BUFFO-LACARRIERE, L.; BOURBON, X., Orthotropic damage coupled with localized crack reclosure processing. Part I: Constitutive laws, Engineering Fracture Mechanics vol.97 pp.148-167, 2013 |
| [Sellier <i>et al.</i> 2013, II] | SELLIER, A.; CASAUX-GINESTET, G.; BUFFO-LACARRIERE, L.; BOURBON, X., Orthotropic damage coupled with localized crack reclosure processing. Part II: Applications, Engineering Fracture Mechanics vol.97 pp.168-185, 2013 |
| [Stora 2007] | STORA, Eric. Modélisation multi-échelle et simulations du comportement chimie-mécanique des matériaux cimentaires dégradés, Thèse de l'université Paris-Est, 2007 |
| [Thimothee, Chauveau, Halter, Nicoli, Haldenwang, Denet 2017] | THIMOTHEE R., CHAUVEAU C, HALTER F., NICOLI C., HALDENWANG P., DENET B., Microgravity experiments and numerical studies on ethanol/air spray-flames, Comptes Rendus Acad. Sc. Mécanique, Vol. 345(1), pp. 99-116 (2017) |
| [Thomas, D'Ortona 2018] | N. THOMAS and U. D'ORTONA, Evidence of reverse and intermediate size segregation in dry granular flows down a rough incline, Phys. Rev. E 97(2), 022903 (2018) |
| [Tognazzi 1998] | TOGNAZZI, Claire. Couplage fissuration - dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation. Thèse de l'INSA Toulouse 1998 |
| [Tognevi 2012] | TOGNEVI, Amen. Modélisation multi-échelle et simulation du comportement thermo-hydro-mécanique du béton avec représentation explicite de la fissuration, Thèse de l'ENS Cachan, 2012 |
| [Toutou, Roussel 2006] | TOUTOU, Z.; ROUSSEL, N., Multi Scale Experimental Study of Concrete Rheology: From Water Scale to Gravel Scale, Materials and Structures vol.39 pp.189-199, 2006 |

| | |
|------------------------------|--|
| [Tronche <i>et al.</i> 2015] | TRONCHE, E.; CARDINAL, G.; REGNARD, Ph.; DE CONINCK, P.; GIRARDIN, P., Up-Scaling Methodology to provide knowledge for a process book - Application to a cementation process, GLOBAL 2015 - 21st International Conference \& Exhibition: "Nuclear Fuel Cycle For a Low-Carbon Future" - Paris, September 21-24, 2015 |
| [Zaoui 2002] | ZAOUI, A., Continuum Micromechanics: Survey, Journal of Engineering Mechanics, vol.128 n.8 pp.808-816, 2002 |
| [Zheng, Du 2001] | ZHENG, Q.-S.; DU, D.-X., An explicit and universally applicable estimate for the effective properties of multiphase composites which accounts for inclusion distribution, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol.49 n.11 pp.2765-2788, 2001 |
| [Zumpicchiat 2015] | Guillaume ZUMPICCHIAT, Modélisation numérique de la diffusion-corrosion des alliages de zirconium, Thèse de l'Université Paris-Saclay, 2015 |

1.3 GLOSSAIRE

| Terme / sigle | Définition |
|-------------------|---|
| ANCRE | Alliance Nationale de Coordination de la Recherche en Energie |
| C-S-H | Hydrates de silicate de calcium, dans la notation cimentaire |
| C ₃ S | Silicate tricalcique (Alite), dans la notation cimentaire |
| C ₂ S | Silicate bicalcique (Bélite) |
| C ₃ A | Aluminate tricalcique (Célite) |
| C ₄ AF | Ferro-aluminate tétracalcique (Ferrite) |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| e.f. | Eléments finis |
| ITZ | Portion de pâte cimentaire directement au contact des granulats, en anglais 'Interfacial Transition Zone' |
| MKP | Magnésium-Potassium-Phosphore |
| MLE | Principe du maximum de vraisemblance (en anglais 'Maximum-Likelihood Estimation') |
| REI | Résines échangeuses d'ions |

2. CONTEXTE INDUSTRIEL DU PROJET : L'ENROBAGE CIMENTAIRE DES DECHETS NUCLEAIRES

Dans le domaine nucléaire, les activités industrielles et de recherche génèrent des effluents et des déchets de nature physique, d'activité radiologique et de composition chimique extrêmement diverses.

Une grande partie de ces effluents/déchets est de faible ou moyenne activité radiologique. Un moyen attractif pour les gérer consiste à conditionner ces effluents/déchets en les enrobant dans un mortier cimentaire, puis après solidification à les stocker de manière définitive dans un site en surface ou souterrain.

Une difficulté vient de ce que les phénomènes complexes intervenant dans la solidification cimentaire sont souvent contrariés suivant la nature chimique et physique du déchet. Même après la solidification des interactions matrice/déchets peuvent survenir et affaiblir l'intégrité du colis.

De ce fait, la mise au point d'un procédé de conditionnement adapté à un déchet/effluent particulier demande un effort de développement et de qualification significatif ; de nombreuses équipes de R&D dans le monde travaillent ainsi sur des procédés d'enrobage cimentaire pour conditionner la plus large gamme de déchets (sous la forme de liquide, de boue ou de poudre) dans des matrices industrielles (ciment Portland) ou prospectives (géopolymère, ciments sulfo-alumineux, ciments phospho-magnésiens...). Il est nécessaire d'étudier et de proposer à l'industriel une matrice compatible, définir le procédé de conditionnement et ensuite l'extrapoler vers les conditions de mise en œuvre et confirmer l'agencement technique.

Une partie des déchets qui sont l'objet d'études proviennent des activités historiques du secteur nucléaire français et de la filière graphite-gaz : leur nature et état de stockage est divers et parfois mal documenté ; cela inclut par exemple des résidus présents dans un silo de stockage ayant subi un incendie.

Des procédés de conditionnement cimentaire des effluents et des résines échangeuses d'ions issus de l'exploitation des réacteurs de puissance actuels sont également étudiés, dans le but d'augmenter les taux d'incorporation et de participer à la compétitivité économique des industriels. Enfin, les nouvelles filières nucléaires (notamment le réacteur de fusion ITER) entraînent des types de déchets inédits (tels que des poudres tungstène-béryllium tritiées) dont il est nécessaire de définir une filière de conditionnement et de stockage.

3. CONTEXTE DU PROJET : ENONCE DES BESOINS DE R&D GENERAUX

Que ce soit à Marcoule ou sur les autres sites nucléaires français et internationaux, les déchets appelés à être conditionnés présentent une forte diversité concernant leur nature et leurs propriétés physico-chimiques. Les équipes de R&D reçoivent des sollicitations pour étudier des procédés de traitement et de conditionnement en matrice cimentaire de déchets spécifiques et variés, et travaille de ce fait sur une gamme de procédés d'enrobage basés sur des matrices solides relativement différentes. Les principaux besoins de développement scientifiques et techniques concernent :

- La maîtrise de la réactivité et de l'ouvrabilité au jeune âge des enrobés 'déchets+matrice' élaborés ;
- L'évaluation de la durabilité de ces nouveaux enrobés cimentaires, y compris sous irradiation ;
- L'efficacité de la mise à l'échelle et de la modélisation des procédés de cimentation proposés.

Cette mise à l'échelle intervient pour extrapoler et confirmer des résultats acquis à l'échelle du laboratoire vers l'échelle industrielle ; elle utilise des outils de modélisation numérique dont le développement est l'objet de cette présente note. Cette modélisation intervient pour soutenir les changements d'échelles entre les différents types d'essais : des tests en laboratoire sur des simulants peuvent ainsi exécutés pour préparer des essais plus proches (en taille, en réalisme) des conditions industrielles. On pourra être ainsi confronté à des changements d'échelles en géométrie, en temps et en réalisme.

Les besoins de R&D du conditionnement des déchets nucléaires concernent en priorité :

- La rhéologie de la suspension cimentaire en présence d'un déchet qui peut avoir des propriétés physico-chimiques très particulières (composition ionique complexe des effluents, propriétés hydrophobes du graphite pulvérulent, zéolithes, résines échangeuses d'ions, ...) ;
- L'analyse et la modélisation des interactions pâte cimentaire/ effluent ou déchets, qui peuvent être de nature chimique, thermo-chimique et mécanique ;
- La mécanique de la solidification au jeune âge des pâtes cimentaires, en général ;
- La solidification et le mûrissement des matrices nouvelles (évolution de la porosité des pâtes de géopolymère, solidification des pâtes de ciments phospho-magnésiens et de ciments activés, ...).

Les matériaux d'enrobage suivent un cycle de vie comportant plusieurs étapes, typiquement la fabrication, l'entreposage, et l'altération. Dans ces étapes plusieurs situations sont plus particulièrement problématiques, et doivent donc être étudiées et modélisées :

- L'opération de mélange et de malaxage des composants est cruciale.
- L'étape de solidification est souvent exothermique, et peut induire un endommagement initial.
- Des phénomènes d'altération à court, moyen et long terme peuvent se produire du fait de la croissance de phases internes (typiquement des phases minérales expansives, telle que la formation d'ettringite secondaire, la réaction alcali-granulats, l'attaque sulfatique interne), de l'entrée d'un réactif (carbonatation par entrée de CO₂, attaque sulfatique) ou d'une irradiation interne induisant la création de bulles d'hydrogène moléculaire.
- La mesure de certaines caractéristiques physiques des enrobés peut être relativement difficile, du fait de leur nature très hétérogène, et du grand nombre de réactions thermiques, chimiques et physiques qui peuvent les affecter, suivant des échelles de temps très différentes.

Enfin, la définition et l'étude de chaque procédé d'enrobage doit prendre en compte des fluctuations vraisemblables sur la nature et la composition des déchets, ainsi que sur la réactivité des matériaux cimentaires : les simulations doivent englober les conséquences de telles fluctuations et incertitudes sur les quantités et caractéristiques des entrants.

4. ANALYSE DU PROBLEME ; PISTES DE PROGRES DANS LA MODELISATION DE L'ENROBAGE NUCLEAIRE, POUR LE CHANGEMENT D'ECHELLE

A travers le monde, des travaux de recherche importants sont menés par des équipes académiques et industrielles pour définir et mettre au point des procédés d'enrobage de déchets nucléaires dans des matrices cimentaires. En terme de modélisation, ces travaux de qualité butent sur l'ampleur des questions scientifiques et techniques posées par les spécificités associées à chaque couple 'matrice+déchets'.

Alors que dans le Génie Civil (secteur techniquement voisin), les études de modélisation concernent très majoritairement le comportement de bétons à base de ciment ordinaire Portland suivant l'état hydraté, les travaux sur l'enrobage nucléaire doivent au contraire porter sur une grande variété de matrices et de déchets, dans des situations divers (mélange, fabrication, altération, irradiation, ...). Nous avons sélectionné trois cas permettant de couvrir une large gamme des problèmes de modélisation rencontrés :

- L'enrobage des déchets sous forme de boues (issues du traitement d'effluents par coprécipitation) dans du ciment Portland ;
- L'enrobage cimentaire des résines échangeuses d'ions (REI) ;
- Et l'enrobage des déchets (solides) magnésiens dans du mortier de géopolymère.

Ces trois exemples de procédés d'enrobage sont décrits ici pour définir et illustrer les objectifs de développement de modélisation (pour le changement d'échelle) que nous pouvons nous fixer.

4.1 L'ENROBAGE DES DECHETS SOUS FORME DE BOUES DANS DU CIMENT PORTLAND

Le traitement des effluents nucléaires par coprécipitation produit des boues (c'est-à-dire des suspensions aqueuses) qui peuvent être mêlées à un mortier cimentaire. Le ciment ordinaire Portland qui est utilisé est un matériau complexe, composé des quatre anhydres principaux auxquels s'ajoutent des ajouts et des adjuvants, puis (au cours de l'hydratation) les hydrates formés et tous les composés intermédiaires. Il a cependant été étudié intensivement depuis plus d'un siècle, et des représentations homogénéisées de son comportement chimique et mécanique ont été proposées dans la littérature.

Le procédé d'enrobage avec cette matrice cimentaire est relativement mature, avec plusieurs installations industrielles dans le monde, mais les travaux de R&D se poursuivent pour augmenter le taux d'incorporation et la gamme de déchets admissibles. La mise en service du nouvel atelier de traitement des effluents de Marcoule (STEL Marcoule) a ainsi été précédé d'un important travail de développement, de vérification, d'industrialisation et de qualification ([Cardinal *et al.* 2013], [Tronche *et al.* 2015]).



Figure 1 : Illustration de la réalisation d'un fût d'enrobé

De manière générale, la mise au point des procédés d'enrobage cimentaire des boues issues des stations de traitement doit prendre en compte plusieurs difficultés liées aux propriétés de la matrice cimentaire, à la composition de l'effluent et aux interactions ciment/déchets.

Une difficulté réside ainsi dans la maîtrise de la réactivité du ciment en présence du déchet, du fait de la nature chimique complexe de la boue. Plusieurs composés ioniques éventuellement présents dans l'effluent viennent retarder (cas du bore, des phosphates) ou accélérer (cas du lithium) l'hydratation des différents anhydres (C3S, C2S, C3A, C4AF, autres anhydres tels que la ye'elinite, le laitier, la fumée de silice, ...).

A cause du caractère exothermique de l'interaction effluent/ciment, la simulation de la solidification doit mettre l'accent sur la représentation des phénomènes intervenant 'au jeune âge' dans des conditions de température relativement élevée (jusqu'à 80°C).

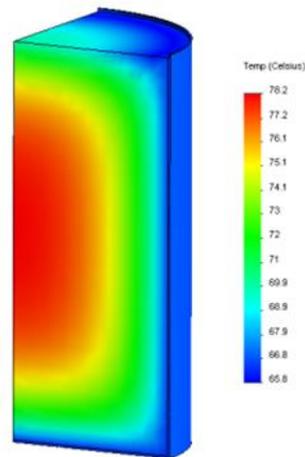


Figure 2 : Champ de température créé par le dégagement thermique à la fabrication du colis

Une autre difficulté est également créée par l'inévitable variabilité des conditions opératoires industrielles (température de fabrication, gamme de composition des effluents, variabilité dans la composition/proportion des entrants en ciment et granulats, ...) qui vont modifier le transitoire de solidification par rapport au procédé nominale défini.

A l'issue de ce transitoire de solidification, les enrobés subissent un certain retrait, qui doit rester limité. On constate parfois une fissuration interne à la fabrication (visualisé par découpe longitudinale de fûts témoins, en inactif). La présence de phases expansives (formation d'ettringite secondaire, la réaction alcali-granulats, l'attaque sulfatique interne) pose également un risque d'endommagement à moyen terme, sur la durée de l'entreposage. Cet endommagement doit rester limité pour ne pas dégrader outre mesures les propriétés physiques générales : les spécifications pour le stockage définitif des fûts d'enrobés de déchets nucléaires comportent des dispositions relatives à la perméabilité au gaz (notamment au tritium) et à la tenue vis-à-vis de la lixiviation. Le comportement de l'enrobé sous auto-irradiation est également un point à décrire dans les dossiers réglementaires.

4.2 L'ENROBAGE CIMENTAIRE DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS (REI)

Les résines échangeuses d'ions sont d'un emploi très général dans l'industrie et la recherche nucléaire, pour assainir les effluents aqueux faiblement contaminés. Après usage, ces résines deviennent bien sûr un déchet à conditionner ; les deux déchets les plus notables sont les résidus historiques de REI des différentes usines de La Hague et les REI usagées des systèmes de filtration des réacteurs nucléaires de type REP (Réacteurs à Eau Pressurisée).

Les déchets à traiter sont des suspensions comportant des REI pouvant être sous un état physique très dégradé (sous l'effet de la radiolyse). La composition chimique du déchet peut être complexe, suivant l'historique.

Les procédés de conditionnement par enrobage cimentaire sont en développement à l'échelle internationale ; les mortiers considérés sont basés sur des ciments activés par une base ou des ciments au laitier (voir par exemple [Chartier *et al.* 2014]).

La maîtrise de la réactivité du ciment en présence du déchet est un problème, surtout s'il y a des ions boratés (retardateur de prise), comme dans les résidus des filtres des REP.

Une fois mêlées au mortier, les REI peuvent subir des phénomènes physico-chimiques supplémentaires, telle qu'une dégradation supplémentaire au contact avec l'eau porale cimentaire, et une expansion du fait de phénomènes osmotiques ([Neji 2014], [Lafond *et al.* 2014]).



Figure 3 : Illustration de l'expansion des enrobés de REI : Eprouvette dilatée après solidification

4.3 L'ENROBAGE DES DECHETS MAGNESIENS DANS DU MORTIER DE GEOPOLYMERE

L'enrobage des déchets magnésiens de l'usine UP1 de Marcoule est prévu dans une matrice constitué d'un mélange de sable et de géopolymère, lui-même produit par activation de métakaolin avec du silicate de soude. Cette matrice a été choisie pour minimiser les interactions chimiques avec les morceaux d'alliage ([Lambertin *et al.* 2012]); Il s'agit d'un matériau récent, et qui fait constamment l'objet de travaux internationaux pour compléter et affiner les descriptions physico-chimiques.

Un procédé d'enrobage des déchets magnésiens a été développé et est maintenant en cours de qualification ; la phase d'utilisation industrielle est programmée sur les années à venir.

Une difficulté dans sa mise en œuvre concerne la maîtrise de l'ouvrabilité du mortier et la prévention de la ségrégation du sable. La polymérisation est un phénomène exothermique et la composition du mortier doit être ajustée pour que l'élévation de température à la fabrication du colis reste limitée ([Rifai 2017]). Une fois l'enrobé préparé, un phénomène de corrosion entre la solution porale du géopolymère et les déchets solides métalliques est constaté, s'accompagnant d'un dégagement d' H_2 . Des interactions thermomécaniques se produisent également lors de la fabrication du fait de la différence entre les coefficients de dilatation des constituants (sable, géopolymère, gaines, eau et air) mais la composition choisie a permis d'éviter tout dommage visible et d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

Il est par contre nécessaire de porter attention aux phénomènes en lien avec l'humidité. La spécification prescrivant l'absence d'humidité résiduelle en surface 24 heures après la fabrication est respectée, mais il est cependant constaté dans les essais une certaine tendance au ressuage, en fonction de la nature des parois du récipient. De même, il a été observé une légère fissuration de certains enrobés (dans des fûts découpés longitudinalement) au cours du séchage.

Enfin, les phénomènes conduisant à la formation de la porosité matricielle et à son évolution sont encore l'objet d'études d'identification, de caractérisation et de modélisation [Benavent 2016]. Ces phénomènes ont bien sûr des conséquences sur l'établissement des propriétés de perméabilité au gaz.

4.4 PISTES DE PROGRES DANS LA MODELISATION DE L'ENROBAGE NUCLEAIRE

Dans nos travaux nous avons identifié deux pistes majeures pour progresser dans nos méthodes de modélisation de l'enrobage des déchets nucléaires, pour les employer en soutien au développement de procédé, et en particulier pour soutenir les changements d'échelles du laboratoire vers les ateliers industriels. Nous voulons développer dans le cadre d'un réseau de scientifiques et d'experts, soutenu par un 'Projet Réseau ANCRE', les deux démarches suivantes :

- Analyser les spécificités des besoins d'études et de modélisation relatives aux enrobés de déchets, et synthétiser (dans un but de généralisation) les approches efficaces et innovantes qui ont pu être employées pour y répondre.
- Intégrer dans les modélisations d'enrobés les avancées qui ont été faites dans le domaine général des matériaux cimentaires, et qui sont maintenant fréquemment déployées dans des études scientifico-techniques de Génie Civil.

4.4.1 Généraliser les meilleures approches de modélisation

Du fait de la diversité des déchets à conditionner, de la nature des matrices considérées et des modes d'altération dont il faut se prémunir, les études des procédés d'enrobage de déchets nucléaires sont souvent dissemblables les unes aux autres. Les points critiques peuvent y être étudiés avec une grande attention et donner lieu à des modélisations très avancées, mais de manière compréhensible les auteurs tendent à concentrer leurs efforts sur ces points critiques spécifiques. On pourrait donc souhaiter l'établissement d'une démarche qui synthétiserait les meilleures méthodes de modélisation (à la fois précises dans les descriptions phénoménologiques mais également économes en délai d'implémentation et en besoins de caractérisation), et qui pourrait s'appliquer à la plus large gamme possible de couples matrice/déchets.

Des éléments d'une telle démarche de généralisation sont certainement présents dans la thèse [Rifai 2017] de Farah Rifai sur l'enrobage de déchets magnésiens dans un mortier de laitier activé à la soude. Il s'agit d'un remarquable travail de collaboration effectué entre le laboratoire d'étude du comportement des bétons et des argiles (LECBA) du CEA/Saclay et le laboratoire de mécanique et de technologie (LMT) de l'Ecole Normale Supérieure de Paris-Saclay (ENS Paris-Saclay), et financé par l'industriel ORANO ; la matrice a été proposée par le CEA/Marcoule ([Chartier *et al.* 2017]). L'auteur y combine un large ensemble de méthodes expérimentales (calorimétrie semi-adiabatique, mesures de rétreint, gravimétrie, électrochimie) pour construire et caractériser des modèles numériques thermo-chemo-mécaniques de la solidification d'un colis industriel, puis de la corrosion des déchets par interaction avec la matrice. Le modèle mécanique inclut des représentations de retrait endogène (comprenant la contraction de Le Chatelier et le retrait d'auto-dessiccation, et considéré proportionnel à l'avancement de la réaction), de la cinétique d'expansion des produits de corrosion, du fluage propre et de l'endommagement (suivant un modèle isotrope de Mazars). La démarche suivie aboutit à comparaisons calculs/essais sur des éprouvettes et taille décimétrique et des prévisions pour des colis de taille industrielle ; de manière plus générale elle répond à des préoccupations rencontrées dans une très large gamme de procédés d'enrobage.

Un autre exemple est le travail [Neji 2014] de Mejd Neji consacré à l'expansion des résines changeuses d'ions dans une matrice cimentaire. Un modèle couplé transport-chimie-mécanique décrit le comportement macroscopique induit par les phénomènes d'échanges d'ions entre la solution porale et REI et de création de de portlandite à l'interface matrice/REI. Les équilibres ioniques sont détaillés. Le caractère multi-échelles du ciment et du composite ciment/REI est pris en compte dans l'évaluation des caractéristiques et dans la construction des modèles mécaniques. Les principes de la poromécanique sont utilisées pour écrire les relations entre les contraintes et pressions dans les microphases, suivant le formalisme tensoriel de la micromécanique.

4.4.2 Intégrer dans les modélisations d'enrobés les avancées du Génie Civil

La R&D relative au matériaux du Génie Civil répond à des préoccupations industrielles et économiques très différentes de celles qui concernent l'enrobage des déchets nucléaires. Certains thèmes scientifiques ont tout particulièrement été étudiés, et depuis le début des années 2000, des avancées notables sont intervenues dans la modélisation multiphysique des phénomènes relatifs aux matériaux cimentaires employés. Ces avancées ont permis aux industriels du Génie Civil de préparer de nouveaux

outils numériques basés sur la méthode des éléments finis et décrivant les couplages entre les mécanismes chimiques, hydriques, thermiques et mécaniques (élasticité, fluage, endommagement). Ces outils numériques ont pu être validés par des comparaisons calculs/essais portant sur des pièces massives de dimension métrique. Plusieurs laboratoires de recherche français ont participé directement au développement de tels modèles multiphysiques dédiés aux matériaux cimentaires du Génie Civil, dans le cadre de la durabilité des structures du futur laboratoire de stockage des déchets nucléaires CIGEO, et des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires d'EDF.

Dans ces modélisations, des avancées remarquables ont été réalisées suivant plusieurs thèmes scientifiques particulièrement d'intérêt pour l'enrobage cimentaire ; leur intégration dans les modélisations d'enrobés est certainement une priorité. Nous citons ici :

- La modélisation d'un endommagement orthotrope, de nature diffuse puis localisée en fonction de son intensité ([Sellier *et al.* 2013, I] et [Sellier *et al.* 2013, II]).
- La représentation des transferts hydriques en distinguant les phases d'eau liquide, vapeur ainsi que l'air sec, à partir de considérations thermodynamiques.
- La prise en compte de la variabilité des entrants (notamment les proportions des constituants du béton) à la fabrication.

Au sein du laboratoire LMDC de l'INSA/Toulouse le professeur Alain Sellier a développé un modèle d'endommagement orthotrope particulièrement élaboré, prenant en compte le caractère adoucissant du matériau cimentaire lors de la traction : un endommagement de traction post-pic est corrigé en écrivant que l'énergie dissipée est égale à l'énergie de rupture (comme dans [Hillerborg 1976]).

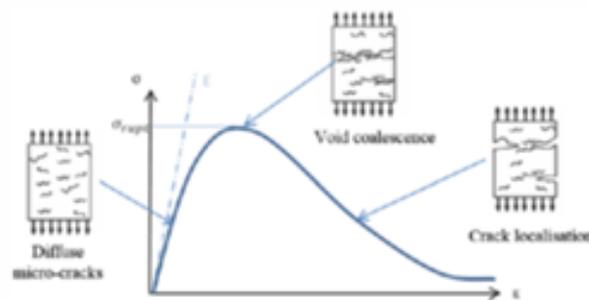


Figure 4 : Nature de l'endommagement considéré, suivant la position sur la courbe de traction contrainte/déformation

Dans chaque direction principale un endommagement diffus de traction est déduit d'une contrainte Rankine ; lorsque la contrainte de traction maximale est atteinte la phase adoucissante du comportement démarre, avec une énergie dissipée égale à l'énergie de fissuration par unité de surface (mesurée sur des essais de rupture d'éprouvette).

En compression l'endommagement est isotrope et se déduit d'un critère de plasticité de Drucker-Prager.

Une description et une application récente de ce modèle d'endommagement pour des matériaux cimentaires comportant une phase expansive est donné par [Morenon 2017]. Des considérations poromécaniques additionnelles permettent de prédire l'évolution anisotrope du tenseur de perméabilité en fonction de la fissuration (voir par exemple [Rahal 2015]).

Une autre avancée remarquable dans la modélisation cimentaire est relative à la représentation des transports hydriques. Précédemment les modèles hydriques employés reposaient sur des hypothèses très simplificatrices, et notamment l'hypothèse que la pression de gaz dans le matériau est uniforme et égale à la pression atmosphérique ; or cette hypothèse n'est étayée par aucune constatation expérimentale. Plusieurs auteurs ont donc suggéré et développé des modèles thermodynamiques plus complexes, qui s'abstiendraient de telles hypothèses simplificatrices et qui permettraient l'évaluation des quantités d'air sec, d'eau vapeur et d'eau liquide dans les matériaux poreux, dans une large gamme de situations (dont les incendies affectant les structures bétonnées, et la diffusion de solutés corrosifs). Des travaux à l'Ecole des Ponts et Chaussées [Mainguy, Coussy, Eymard 1999] montrent nettement la supériorité de ces modèles thermodynamiques en termes d'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans le cadre d'une collaboration avec des experts de l'université de Padoue, un modèle très documenté ([Lewis, Schrefler 1998], [Schrefler 2002]) a été intégré dans le code de modélisation multiphysique (utilisant la méthode de résolution numérique des éléments finis) [Cast3M] du CEA/DM2S/SEMT. Le modèle est présenté dans les références [Dal Pont 2006] et [Dal Pont 2004]. Le modèle représente un milieu poreux insaturé constitué de quatre phases (un solide poreux (le squelette), de l'eau liquide, de l'eau vapeur et de l'air sec), et résout les conditions thermodynamiques d'un milieu continu en calculant trois variables d'état : la température, la pression capillaire (la différence entre la pression de gaz et la pression liquide) et la pression de gaz (totale). Toutes les autres variables d'intérêt relatives à l'état hydrique du matériau s'en déduisent.

Enfin, les chercheurs travaillant dans le secteur industriel du Génie Civil se sont souvent préoccupés des conséquences sur la sécurité des conditions industrielles de réalisation des structures. Les conséquences de la variabilité des flux entrants dans la fabrication du béton sont étudiées par exemple dans les références [Sellier 1995] et [De Larrard 2010].

Il serait tout à fait souhaitable d'intégrer dans nos modélisations de la fabrication/altération des colis d'enrobés nucléaires ces représentations de l'endommagement orthotrope, du transport thermodynamique de l'humidité et de la variabilité des flux entrants.

4.5 CARACTERE INNOVANT DU PROJET, ADEQUATION AVEC L'APPEL A PROJET ANCRE

Par rapport à l'état de l'art national et international, la mise en œuvre des deux démarches précédemment décrites (définir une approche synthétique des modélisations de transferts d'échelles pour les enrobés nucléaires, et y intégrer les meilleures pratiques de modélisation du secteur industriel du Génie Civil) représenterait une avancée scientifique et technique majeure.

D'un point de vue scientifique, disposer de tels modèles permettrait d'accroître nos connaissances concernant les phénomènes intervenant dans des colis hétérogènes de taille importante (typiquement de 2.7 m³) relatifs à l'endommagement et à la fissuration, à l'instabilité dimensionnelle, aux transferts hydriques (séchage, ressuage) et aux transferts gazeux (gaz de radiolyse, gaz de corrosion, tritium).

D'un point de vue technique, ces modèles permettraient de conforter nos actions de qualification de procédés et d'accélérer leur déploiement industriel.

Notre projet est en pleine adéquation avec les énoncés et les objectifs et les thèmes de l'appel à projet ANCRE_SdBE_2020.

Appliqués sur des matrices innovantes, les modèles de transfert d'échelles peuvent aider à résoudre des problèmes apparaissant uniquement aux grandes échelles, du fait par exemple d'interactions inattendues entre phénomènes. Notre projet aurait donc pour résultat de renforcer les capacités des acteurs nationaux de l'enrobage nucléaire à développer des technologies (nouvelles matrices) en rupture par rapport à l'état de l'art actuel.

Notre projet permet donc de préparer l'émergence de ruptures scientifiques (en participant à la complexification des modèles de matériaux fortement hétérogènes) et technologiques (en participant à la mise au point des nouvelles matrices de conditionnement).

Notre projet s'inscrit totalement dans la thématique de l'AAP 2020, à savoir la simulation multi-échelle des procédés. Nous mettrons en particulier l'accent sur la synthèse des actions d'homogénéisation des états thermiques et mécaniques microscopiques qui ont pu être appliquées aux différents matériaux concernés, dans les différentes situations d'intérêt (solidification, dilatation thermique, altération, lixiviation, etc.). Nous étudierons comment la méthode de milieux effectifs avec simple ou double inclusion peut être utilisée pour bâtir une démarche polyvalente, pouvant s'appliquer à une grande variété de situations comportant une ou plusieurs micro-phases expansives.

Associées aux autres actions du projet, cette démarche de synthétisation permettra de traiter plus facilement la diversité des procédés d'enrobage, la variabilité des propriétés des déchets et des réactants, ainsi que la diversité des modes d'altération.

Du fait qu'il traitera principalement de la modélisation de l'endommagement de matériaux très fortement hétérogènes et imbibés d'eau, ainsi que du malaxage des mortiers, notre projet portera sur la thématique de l'ANCRE_SdBE_2020 'Interactions fluides (réactifs, corrosifs, etc.) / structures / matériaux : tenue, fatigue, vieillissement'.

5. ENONCE DES OBJECTIFS A L'ECHELLE DE 10-15 ANS

Pour accompagner le développement, la qualification et le déploiement industriel des procédés d'enrobage de déchets nucléaires, nous proposons trois objectifs programmatiques à l'échelle de 10-15 ans :

- Disposer le plus rapidement possible d'un modèle général applicable à une grande variété de colis d'enrobés de déchets, regroupant ensemble (et de manière interconnectée) les différentes fonctionnalités de modélisation existantes que nous avons précédemment citées. La préparation et de de modèle général, et sa mise en œuvre de modèles seront l'occasion d'une assimilation des connaissances et méthodes disponibles.
- A moyen terme caractériser expérimentalement (après les avoir priorisé et modélisé) les phénomènes majeurs intervenant dans la fabrication et l'altération des enrobés réalisés suivant les trois groupes de procédés suivants :
 - L'enrobage d'effluents sous forme de boues dans du ciment Portland
 - L'enrobage cimentaire des Résines Echangeuses d'Ions (REI)
 - L'enrobage des déchets métalliques dans des mortiers innovants (géopolymère, ciment MKP)
- A long terme, exécuter les efforts de modélisation/expérimentation permettant une complète optimisation et qualification des procédés d'enrobage requis pour l'assainissement des sites nucléaires français. Cela nécessite d'identifier les questions de simulation qui nécessitent encore un long programme de modélisation/expérimentation à venir, et qu'il faut donc lancer le plus tôt possible. Seront certainement inclus les phénomènes intervenant lors du mélange-malaxage.

La mise en œuvre de ce programme à 10-15 pourrait débuter par la mise en place, pendant un an, d'un réseau sous l'égide de l'ANCRE.

6. STRUCTURATION DU PLAN D'ACTIVITES A UN AN, DANS LE CADRE DU PROJET 'RESEAU ANCRE'

Le plan d'activité est défini de manière à pouvoir au bout d'un an présenter le livrable, à savoir une feuille de route établissant les axes de travail à développer, les modalités pour les développer et les verrous identifiés à lever à l'échelle de 10-15 ans, pour atteindre les objectifs programmatiques.

Pour établir cette feuille de route, nous proposons sur un an les activités suivantes :

- Lister et décrire les similarités dans les différentes études d'enrobés et de composés cimentaires disponibles, pour dégager une démarche synthétique de modélisation. Cela comprendra certainement une revue (et une éventuelle unification des notations) des actions d'homogénéisation des états thermiques et mécaniques microscopiques qui ont pu être appliquées aux différents matériaux concernés, dans les différentes situations d'intérêt (solidification, dilatation thermique, altération, lixiviation, etc.).
- Etablir une modélisation couplant un modèle d'endommagement anisotrope avec un modèle thermodynamique de transport hydrique, et vérifier sa fiabilité, ses conséquences et ses limites par un essai de réalisation d'enrobé de taille industrielle.
- Lister et prioriser les phénomènes et mécanismes les plus subtils qui sont à l'œuvre dans la solidification et l'altération des enrobés, pour préparer les progrès dans leur étude et modélisation.
- Décrire les actions expérimentales et les actions de modélisation nécessaires pour représenter, à long terme les microphénomènes influents ou problématiques, et notamment ceux relatifs au mélange/malaxage.

Une première action consistera en une revue bibliographique relative aux études des enrobés de déchets (nucléaires ou conventionnels), pour mettre en évidence les points communs dans les différentes actions de modélisation et signaler leur efficacité pour représenter des transferts d'échelle géométrique ou temporels. Nous porterons notre attention sur les méthodes d'homogénéisation employées : nous étudierons comment la méthode des milieux effectifs (avec simple [Zaoui 2002] ou double [Zheng, Du 2001] inclusion) peut être utilisée pour bâtir une démarche polyvalente, pouvant s'appliquer à une grande variété de situations comportant une ou plusieurs micro-phases expansives.

Notre intention est également de mettre en œuvre immédiatement un effort de mobilisation suivant l'état de l'art, en préparant sur un cas-test de solidification une modélisation numérique regroupant le modèle d'endommagement anisotrope du Toulouse/LMDE avec le modèle thermodynamique de transport hydrique du CEA/Saclay/LM2S.

Cette application numérique et sa comparaison avec des résultats expérimentaux (obtenus sur un colis à taille industrielle) permettra de valider l'utilisation combinée de ces deux modèles (endommagement anisotrope et transport hydrique thermodynamique), et de tester des hypothèses et déductions additionnelles qui leur sont liés, comme par exemple l'évaluation de la perméabilité anisotrope par l'application d'une méthode d'homogénéisation à double inclusion.

Nous listerons et prioriserons les phénomènes d'intérêt spécifiques aux enrobés de type :

- Ciment Portland / effluents sous forme de boue.
- Ciment au laitier / résines échangeuses d'ions (REI).
- Géopolymère ou ciment MKP / déchets métalliques.

Nous utiliserons les équipements du LCBC pour identifier les phénomènes actifs aux échelles industrielles, et qui auraient pu être manqués ou sous-estimés lors des études en laboratoire à petite échelle. L'expérience du CNRS/Marseille/L2M2 concernant l'étude des phénomènes à petites échelles permettra de définir les axes de travail, les modalités pour les développer et les verrous scientifiques. Plus généralement, les partenaires du consortium identifieront les équipes en France et à l'étranger susceptibles de participer, à moyen et long terme à un large effort de modélisation, de caractérisation et d'expérimentation sur les procédés d'enrobage de déchets nucléaires.

Enfin, nous sélectionnerons les phénomènes nécessitant des actions d'études à long terme (afin de préparer celles-ci) ou requérant des dispositifs expérimentaux particuliers.

Les études de formulation de procédé peuvent mettre en évidence des phénomènes actifs au très petites échelles, ou dont la description/modélisation est aujourd'hui encore notablement insuffisante, ou encore qui pourraient avoir une influence particulière sur les performances attendues des colis. Des phénomènes spécialement d'intérêt sont ainsi relatifs à la rhéologie du mortier, et interviennent au cours du malaxage, du mélange et au cours de la potentielle (et indésirable) sédimentation qui peut survenir lors de la fabrication. Les connaissances du CNRS/Marseille/L2M2 sur les écoulements des fluides complexes et le micro-mélange seront mises en application sur la problématique des mortier d'enrobage pour établir des axes de travail avec leurs modalités et identifier les verrous.

De manière plus générale, l'acquisition de certaines données pour renseigner les modèles globaux nécessitera certainement la mise en œuvre d'actions à planifier sur plusieurs années, telle que la construction de petits bancs d'essai spécifiques (comme un anneau de retrait thermostaté) et la mise en œuvre et modélisation de diagnostics particuliers (nano-indentation, essais de traction par fendage, mesure du coefficient de dilatation thermique au très jeune âge, ...). Dans la rédaction de la Feuille de Route, nous listerons et décrirons ces moyens de diagnostics.

7. MOYENS, PARTENAIRES DU CONSORTIUM

Les moyens attendus sont le financement de 10 k€ mis à disposition par l'ANCRE pour dotation en couvrir les frais de déplacements et réunions.

7.1 PRESENTATION DES PARTENAIRES DU CONSORTIUM

7.1.1 Le laboratoire du CEA/Marcoule/LCBC, 'Laboratoire d'études des Ciments et Bitume pour le Conditionnement'

Le CEA/Marcoule/LCBC est le coordonnateur de cette proposition adressée à l'ANCRE.

Au sein du Département de recherche sur les technologies pour l'Enrichissement, le Démantèlement et les Déchets et de son Service d'Etudes des technologies pour l'Assainissement-Démantèlement et l'étanchéité, le LCBC développe des matrices cimentaires et les procédés associés et étudie le comportement des enrobés bitumes et des matériaux de conditionnement sous irradiation.

Concernant la cimentation, les travaux du LCBC portent sur :

- L'augmentation du taux d'incorporation des déchets dans les matrices cimentaires par le biais de la formulation et des essais de plateforme, moyennant une expertise du laboratoire sur
 - La réactivité des déchets (interactions physico-chimiques),
 - La rhéologie des boues et des ciments
 - Et la thermique des colis cimentaires.
- Et le développement de nouveaux liants par exemple
 - Les géopolymères en substitution des ciments silico-calciques pour les déchets métalliques réactifs (alliages Mg, alliages Al, ...) et liquides organiques,
 - Les ciments sulfo-alumineux pour les déchets contenant du zinc, du bore, du chlore (résines échangeuses d'ions, cendres...).
 - Et les ciments phospho-magnésiens (MKP) pour le conditionnement de l'aluminium métallique.

L'effectif total du LCBC est de 30 personnes. Le SEAD/LCBC dispose de moyens très importants de diagnostics et d'essai pour réaliser des études scientifiques de haut niveau sur la formulation des matrices de cimentation, et ensuite développer et qualifier les procédés d'enrobage en les portant à l'échelle industrielle.

Les moyens de caractérisation incluent des appareils de microcalorimétrie et de thermogravimétrie, plusieurs rhéomètres thermostatés, plusieurs machines d'essai mécanique et une enceinte climatique. Des diagnostics plus classiques sont également disponibles (microscope optique, microscope électronique à balayage, diffractomètre de rayons X, etc.). Des essais d'altération sous l'effet de la radiolyse peuvent être menés dans l'irradiateur GAMMATEC.

Le LCBC dispose de deux plateformes technologique à l'échelle semi-industrielle, permettant de conditionner des fûts de taille industrielle (380 litres) en une ou deux opérations, pour étudier et qualifier les transitoires de fabrication.

Le pilote STEMA a été construit en appui à un projet visant à traiter par cimentation les effluents liquides à faible activité du centre de Marcoule, par l'atelier STEL. Il comprend notamment un malaxeur de dimensions réduites (échelle 1/5) d'une capacité de 150 litres, instrumenté en puissance et en température, et doté d'un mobile interne, d'une cuve rotative (incliné à 10°) et d'un racleur fixe. Le mortier est ensuite transféré par gravité dans le fût de stockage.



Figure 5 : Pilote STEMA dans l'installation HERA



Figure 6 : Malaxeur du Pilote STEMA

Le pilote PREMICE est un investissement réalisé dans le cadre des projets de conditionnement des déchets radioactifs des fosses de Marcoule. Le malaxage est fait dans le fût industriel de stockage, par une pale qui peut être rétractée ou laissée dans le fût (pale perdue).



Figure 7 : Pilote PREMICE dans l'installation HERA



Figure 8 : Versement et malaxage dans le fût, sur le pilote PREMICE

7.1.2 Le laboratoire du CEA/Saclay/LM2S, 'Laboratoire de Mécanique Système et Simulation'

Le laboratoire LM2S (23 agents) exécute des études mécaniques et thermiques relatives à des structures complexes, réalise des expérimentations et développe/valide/diffuse à l'échelle internationale le logiciel multiphysique Cast3M.

Des études sont réalisées sur l'analyse du comportement thermique et quasi-statique non linéaire de composants ou d'assemblages de composants nucléaires. Les spécialités étudiées sont l'analyse non-linéaire : non linéarités matériaux (plasticité, fluage...), géométriques (contact-frottement, flambement...) et les couplages multi-physiques : thermomécanique stationnaire et transitoire, effets de l'irradiation, diffusion chimique, magnétostatique...

Des études sont également menées sur la tenue mécanique de structures en béton armé et leur vieillissement : enceinte de confinement, galerie d'entreposage, tours réfrigérantes, colis de déchets nucléaires, ... ainsi que sur l'entreposage et le stockage géologique de déchets nucléaires : futs et alvéoles de stockage, transport de radionucléides dans le milieu géologique... Pour cela, sont développés des modèles et méthodes numériques adaptés : modélisation de l'endommagement et de la fissuration du béton, du ferrailage et des câbles de précontrainte, de la corrosion des armatures, du séchage et de la dégradation du béton ou encore, du transport d'espèces chimiques en milieu poreux insaturé.

La modélisation des combustibles nucléaires est abordée : modèles de fissuration des pastilles combustibles, analyse mécanique de crayons... Des outils de modélisation des matériaux à l'échelle de leur microstructure sont développés : modélisation d'agrégats polycristallins, de combustibles à particules...

La maintenance et le développement du logiciel Cast3M sont réalisés en réponse aux besoins des trois autres thématiques. Elle met en œuvre, en premier lieu, des compétences de haut niveau dans le domaine des méthodes numériques et des algorithmes : conditionnement et résolution directe ou itérative de systèmes linéaires, développement de méthodes d'accélération de convergence, de traitements automatiques de la non-convergence (instabilités, bifurcations...), de lois de comportement, de méthodes de régularisation... Elle met également en œuvre des compétences en informatique : programmation de nouvelles méthodes, adaptation des programmes à l'évolution des moyens numériques (parallélisme), portage sous différentes plateformes (Linux, Windows...), ainsi que dans la gestion du développement logiciel en équipe et sur plusieurs décennies.

7.1.3 L'équipe Marseille/M2P2/Procédés et Mécanique aux petites échelles

Le laboratoire M2P2 (UMR 7340 CNRS - Aix-Marseille Université - Centrale Marseille). L'équipe 'Procédés et mécanique aux petites échelles' développe des compétences marquées relevant aussi bien de la mécanique des milieux continus que du génie des procédés tout en combinant approche expérimentale et développement de théories et de modèles. Les principaux domaines d'étude de l'équipe sont la micro-fluidique des fluides complexes et bio-fluides, le micro-mélange, les séparations membranaires barométriques, les écoulements granulaires monodisperses et bidisperses en tambour tournant et la modélisation des équilibres de phases et des enthalpies de mélange dans les mélanges complexes de fluides.

L'unité mixte de recherche est rattachée à l'Université Aix-Marseille, à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes du CNRS (INSIS) et à Centrale Marseille. Le laboratoire est aussi membre de la Fédération Fabri de Peiresc, de la Fédération ECCOREV et du labex Mécanique & Complexité. Le laboratoire possède une position originale avec une recherche couvrant les domaines de la Mécanique des Fluides Numérique et du Génie des Procédés. Cette activité est menée au sein de six équipes localisées sur le Technopôle de Château-Gombert à Marseille et l'Europôle de l'Arbois à Aix en Provence.

7.2 PARTENAIRES POTENTIELS QUI SERONT APPROCHES LORS DE LA CONSTITUTION DU RESEAU

Le laboratoire de l'INSA/Toulouse LMDC 'Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions' comprend le pôle 'Durabilité des ouvrages' qui a pour vocation d'améliorer la connaissance des mécanismes de dégradation des matériaux de construction ; il se base sur des essais accélérés et sur une modélisation thermo-hydro-chemo-mécanique (THCM) très avancée des phénomènes intervenant dans les structures cimentaires.

Au sein du LMDC, le pôle « Durabilité des ouvrages » développe des connaissances sur les mécanismes de dégradation des matériaux de construction. Corrélée sur des résultats d'essais accélérés, la modélisation représente les couplages thermo-hydro-chemo-mécaniques (THCM) pour prévoir les durées de vie des ouvrages sur des périodes allant de la durée de vie moyenne d'un bâtiment (50 ans) à celle de conteneurs pour le stockage de déchets radioactifs (plus de 100 000 ans), en passant par les ouvrages sensibles, tels les grands barrages ou les centrales nucléaires. Dans ce pôle sont ainsi poursuivies des études pour l'ANDRA, le CEA, le CERIB, EDF...

Au sein du pôle sont tout particulièrement étudiés les trois thématiques suivantes :

- La physico-chimie pour la durabilité des ouvrages : les processus de dégradation exogènes et endogènes ; la corrosion des armatures.
- Les phénomènes de transfert et de durabilité des ouvrages : les transferts multi-espèces en milieux poreux réactifs ; la diffusion, migration ionique, perméabilité, capillarité, transferts couplés de masse et de chaleur ; l'impact de la fissuration, l'auto-cicatrisation.
- Le comportement thermo-hydro-chemo-mécanique : les couplages chemo-mécaniques (hydratation, lixiviation...); le comportement différé des bétons sous sollicitation ; la poromécanique (réactions expansives), la fissuration.

Le Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique (LMA) à Marseille comprend l'équipe 'Matériaux et Structures', où travaille le professeur Thierry Desoyer sur les méthodes analytiques d'homogénéisation. Il pourrait nous aider à mettre en œuvre les méthodes d'homogénéisation analytiques les plus avancées, telles que les méthodes dites 'à double inclusion' (inclusion-matrice-composite) dont la version explicite dite 'IDD' (pour 'interaction direct derivative') proposée par [Zheng, Du 2001] et utilisée dans [Tognevi 2012] pour évaluer la perméabilité aux gaz en fonction de l'endommagement.

L'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille comprend l'équipe CIMEND 'Chimie, matériaux et procédés pour un nucléaire durable', dont la responsable est Murielle Rivenet. Dans cette équipe, le professeur Catherine A. Davy a développé une expertise de renommée internationale concernant les matériaux cimentaires ; elle travaille en particulier sur la perméabilité des géomatériaux et sur les géopolymères.

L'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) est situé à Nantes ; il comprend l'équipe MEO 'Matériaux-Environnement-Ouvrages', dont le responsable est Ahmed Loukili, qui a dirigé de nombreux travaux universitaires sur le comportement des structures en béton. Dans son équipe, Benoît Hilloulin travaille sur les processus microscopiques de cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires. Son expertise pourrait nous être utile pour étudier les moteurs de l'évolution de la porosité dans les géopolymères.

L'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'aménagement et des Réseau (IFSTARR) est actif sur le thème de la modélisation du malaxage du béton. L'équipe 'Granulats et procédés d'élaboration des matériaux' dirigée par Bogdan Cazacliu est basée à Nantes.

8. LIVRABLE DU 'PROJET RESEAU '

Le livrable qui sera transmis à l'issue de ce 'Projet Réseau' est une feuille de route établissant les axes de travail à développer, les modalités pour les développer et les verrous identifiés à lever à l'échelle de 10-15 ans.

Cette Feuille de Route contiendra les informations suivantes :

- La description des objectifs de modélisation à atteindre dans le cadre de la R&D sur l'enrobage des déchets nucléaires, et la manière dont ces objectifs entraînent le choix des axes et thèmes de travail (comportement des matériaux constitutifs des matrices et des déchets, interactions matrice/déchets, méthode d'identification et de priorisation des phénomènes d'intérêt, méthodes de modélisation, moyens expérimentaux d'identification et de vérification, méthodes d'homogénéisation, ...)
- L'Etat de l'art actuel sur ces thèmes de travail.
- Les modalités pour les développer suivant une échéance de 15 ans, incluant
 - Le développement des méthodes de traitement des équation hydrodynamiques et mécaniques, évaluation des caractéristiques,
 - La définition et mise en œuvre des expériences de vérification,
 - La cas-tests numériques couplant ensemble les modèles mathématiques proposés,
 - La définition et mise en œuvre des expériences de qualification des modèles couplés, à l'échelle industrielle.
- Les verrous identifiés lors de ce travail prospectif d'un an.
- La liste de laboratoires contactés lors de ce 'projet réseau' d'un an, avec la présentation de leurs activités et des proposition d'insertion dans le programme à 15 ans.

9. INFORMATIONS ADDITIONNELLES : REFERENCES DES PARTENAIRES DU CONSORTIUM

9.1 TRAVAUX DU CEA/LCBC PARTICULIEREMENT EN RAPPORT AVEC CETTE PROPOSITION

Les résultats des études du CEA/Marcoule/LCBC relatifs à l'enrobage cimentaires sont anciens et ont souvent été publiés dans des revues à haut facteur d'impact ; le LCBC a en particulier développé une très forte expertise sur la réactivité des milieux cimentaires en présence de déchets. Par exemple, l'article [Cau dit Coumes *et al.* 2009] présente une étude de procédé et de formulation visant à incorporer un effluent de composition chimique complexe dans un mélange de ciment Portland et de ciment sulfo-alumineux.

Parmi les résultats les plus en rapport avec le thèmes techniques de notre proposition, nous pouvons citer les travaux de Céline Cau-Dit-Coumes sur la réactivité du ciment Portland mélangé à des effluents phosphatés ([Cau dit Coumes, Courtois 2003]), de David Chartier sur l'emploi des ciments au laitier pour enrober les déchets magnésiens ([Chartier *et al.* 2017]), et de David Lambertin sur les géopolymères pour conditionner les huiles organiques radioactives ([Cantarel *et al.* 2015]).

Les études du LCBC sont souvent conduites dans le cadre de travaux universitaires de thèses, comme par exemple :

- J.B. Champenois a étudié les interactions entre les ions borates et différents ciments, en particulier des ciments sulfo-alumineux à forte teneur en ye'elime dans [Champenois 2012].
- Jérémie Haas a fait une description de l'hydratation du ciment Portland, pour en modéliser les processus dans [Haas 2012].
- Emilie Lafond a étudié les phénomènes chimiques induisant le comportement expansif des résines échangeuses d'ions cationiques lors de leur enrobage dans une matrice cimentaire ([Lafond 2013], [Lafond *et al.* 2014]).

9.2 CAPACITES DE MODELISATION ET TRAVAUX DU CEA/LM2S PARTICULIEREMENT EN RAPPORT AVEC CETTE PROPOSITION

Comme nous l'avons présenté précédemment, le Laboratoire de Mécanique Système et Simulation (LM2S) du CEA/Saclay conduit depuis plusieurs décennies de larges activités d'études, d'expérimentation, de développement logiciel dans le domaine de la mécanique de la thermodynamique et du comportement des matériaux de structure, et donc en rapport plus ou moins avec le sujet de cette proposition.

Parmi tous ces accomplissements, nous signalons dans cette section d'une part des études associées à des développements de modélisation (du logiciel Cast3m) dans les domaines de l'endommagement et de la thermo-mécanique-hydrrique des matériaux cimentaires, et d'autre part des travaux relativement récents portant sur la corrosion du béton armé.

La littérature contient des études de solidification cimentaire comportant des simulations par le code Cast3M, basées sur des modélisations couplées des phénomènes mécaniques, thermique, hydriques et d'endommagement ; une référence est le rapport de thèse [Buffo-Lacarrière 2007], dédiée à l'étude des conditions de fissuration précoce des pièces en béton.

[Rahal 2015] présente une application du modèle d'endommagement anisotrope du LMDC de Toulouse ([Sellier *et al.* 2013, I], [Sellier *et al.* 2013, II]) qui est basée sur le code Cast3M, appliquée à l'évaluation des propriétés de perméation en présence d'un endommagement orthotrope. Outre ses résultats d'études directs, ce travail de thèse démontre que Cast3M dispose de toutes les fonctionnalités requises à cette implémentation.

Une importante partie de l'activité du laboratoire CEA/Saclay/LM2S étant relative à la modélisation du comportement de structures en béton armé, plusieurs études ont été consacrées aux interactions entre le béton et les structures ferraiées. L'article [Millard, L'Hostis 2012] présente ainsi une modélisation

des processus de corrosion des armatures par carbonatation du béton armé, en couplant le comportement hydrique du béton au transport de l'oxygène, à la réaction de corrosion, ainsi qu'à l'endommagement mécanique du béton.

Dans la thèse [Zumpicchiati 2015] encadrée par Serge Pascal du CEA/Saclay/LM2S, la croissance de la couche corrodée est modélisée en prenant en compte l'effet sur le coefficient de diffusion des états de contraintes (effets 'Dollins' et 'Stevenson').

9.3 TRAVAUX DE L'EQUIPE 'PROCEDES ET MECANIQUE AUX PETITES ECHELLES' DU M2P2 PARTICULIEREMENT EN RAPPORT AVEC CETTE PROPOSITION

Les travaux de l'équipe M2P2/'Procédés et mécanique aux petites échelles' sont caractérisés par une échelle micro-nano d'observation et d'analyse de taille micro-nanométrique, un rôle des interfaces prépondérant ou l'implication d'un fluide complexe.

Les publications suivantes illustrent l'expertise du M2P2 sur le thème du Micromélange :

- Guichardon P., L. Falk and J. Villiermaux, Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media, *Chem. Eng. Sci.*, 52 (24), (1997), 4649 - 4658
- Schaer E., P. Guichardon, L. Falk and E. Plasari, Determination of local power dissipation in impinging jets by a chemical reaction method, *Chem. Eng. J.*, 72, (1999), 125 - 138.
- Guichardon P., L. Falk, Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: Experimental procedure, *Chem. Eng. Sci.*, 55, (2000), 4233 - 4243
- Guichardon P., L. Falk and J. Villiermaux, Characterisation of micromixing efficiency by the iodideiodate reaction system. Part II: Kinetic study, *Chem. Eng. Sci.*, 55, (2000), 4245 – 4253
- Guichardon P., L. Falk, M. Andrieu, Experimental Comparison of the iodide-iodate and the diazocoupling test reactions in stirred reactors., *Chem. Eng. Research and Design*, 79 (8), (2001), 906 - 914

Les publications suivantes illustrent l'expertise du M2P2 sur le thème des Ecoulements réactifs :

- Nicoli C., Denet B. and Haldenwang P, Rich Spray-Flame Propagating through a 2DLattice of Alkane Droplets in Air, *Combustion & Flame*, Vol. 162(12), pp. 4598-4611 (2015)
- THIMOTHEE R., CHAUVEAU C, HALTER F., NICOLI C., HALDENWANG P., DENET B., Microgravity experiments and numerical studies on ethanol/air spray-flames, *Comptes Rendus Acad. Sc. Mécanique*, Vol. 345(1), pp. 99-116 (2017)
- NICOLI C., HALDENWANG P. and DENET B., Premixed flame dynamics in presence of mist, *Combustion Science & Technology*, Vol. 191(2), pp. 197-207 (2019)

Les publications suivantes illustrent l'expertise du M2P2 sur le thème des Ecoulements granulaires :

- U. D'Ortona, N. Thomas and R.M. Lueptow, Influence of Rough and Smooth Walls on Macroscale Granular Segregation Patterns, *Phys Rev E* 93(2), 022906 (2016)
- U. D'Ortona, N. Thomas and R.M. Lueptow, Recirculation cells for granular flow in cylindrical rotating tumblers, *Phys. Rev. E* 97(5), 052904 (2018)
- N. Thomas and U. D'Ortona, Evidence of reverse and intermediate size segregation in dry granular flows down a rough incline, *Phys. Rev. E* 97(2), 022903 (2018)
- G. Félix, V. Falk, U. D'Ortona, Segregation of dry granular material in rotating drum : Experimental study of the flowing zone thickness, *Powder Technology* 128 (2002), 314-9
- U. D'Ortona, N. Thomas, and R.M. Lueptow, Axial segregation in spherical and cylindrical rotating tumblers. *EPJ Web of Conf.* 140, 03011 (2017)
- V. Falk, U. D'Ortona, A polydisperse sedimentation and polydisperse packing model, *Powder Technology* 128, 229-35 (2002)

10. INFORMATIONS ADDITIONNELLES : REFERENCES, PRATIQUES ET THEORIES QUI POURRONT ETRE MOBILISEES

Dans cette section, nous rapportons (de manière non-exhaustive) des informations additionnelles qui pourront être utilisées dans la préparation de la Feuille de Route.

10.1 RECENSION DES ETUDES UNIVERSITAIRES DE REFERENCE, SUR DES ENROBES OU MATERIAUX CIMENTAIRES

Une des actions prévues consistera à examiner l'état de l'art pour mettre en évidence les points communs dans les différentes démarches de modélisation et leur efficacité pour représenter des transferts d'échelle géométrique ou temporels.

Cette revue bibliographique inclura les références suivantes :

- La thèse [Tognevi 2012] sur les transports hydriques dans le béton fissuré, à l'ENS Cachan ;
- La thèse [Bizzozero 2014] sur l'expansion de phases aluminates, à Polytechnique Lausanne ;
- La thèse [Rahal 2015] sur la perméabilité en fonction de l'endommagement/fissuration anisotrope, à l'INSA Toulouse ;
- La thèse [Neji 2014] sur l'expansion de résines échangeuses d'ions dans du ciment à base de C3S, à l'université de Lille, sous la direction de B. Bary du CEA/Saclay/DPC ;
- La thèse [Rifai 2017] sur la thermomécanique d'un enrobé industriel pour La Hague, à l'ENS Cachan ;
- La thèse [Morenon 2017] sur la réaction alcali-silice et la formation d'ettringite différée, à l'université de Toulouse ;
- Et la thèse [Chhun 2017] sur l'état chimico-mécanique du béton, du jeune âge à la mise en contraintes de service, à l'université de Toulouse.

Cette liste n'est pas exhaustive, elle constitue seulement un point de départ.

10.2 HOMOGENEISATION PAR LA METHODE DES MILIEUX EFFECTIFS

Des méthodes d'homogénéisation analytiques ont été appliquées aux matériaux cimentaires dans de nombreuses références de la littérature, pour étudier leurs propriétés mécaniques ou thermiques (par exemple dans la thèse [Le Hung Nguyen 2013]). Plusieurs schémas d'homogénéisation sont cités, mais ils suivent souvent une même démarche assez classique (initiée par [Eshelby 1957]) et appelée 'méthode des milieux effectifs'. Les différences entre ces études proviennent alors des notations utilisées, et des hypothèses géométriques et mécaniques considérées.

Dans la formalisation ([Zaoui 2002]) de cette méthode que nous retenons, on distingue les trois étapes de '**Représentation**', de '**Localisation**', et enfin d'**Homogénéisation**'. Pour présenter ces trois étapes, nous nous rapportons à l'étude [Bernard, Ulm, Lemarchand 2003].

Le matériau considéré est un béton composé à partir de ciment Portland ; les hydrates de silicate de calcium (notés 'C-S-H' dans la notation cimentaire) sont l'élément principal dans la pâte de ciment durci, liant le sable et des agrégats.

L'étude commence par une action de **Représentation** : la microstructure est décrite suivant des échelles géométriques différentes, au nombre de quatre :

- Le Niveau I, représentant le gel d'hydrate, constitué d'un mélange de C-S-H interne 'tendre' et de C-S-H externe 'dur'.
- Le Niveau II, représentant la pâte, constituée du mélange d'hydrates, d'anhydres, et de pores remplis d'eau et d'air.
- Le Niveau III, représentant le mortier, mélange de pâte et de sable, avec une zone interfaciale (ITZ pour 'Interfacial Transition Zone') pouvant éventuellement être considérée.
- Le Niveau IV, représentant le béton, mélange de mortier et de granulats, avec une zone interfaciale ITZ.

Les quatre niveaux de représentation figurent sur le graphique suivant.

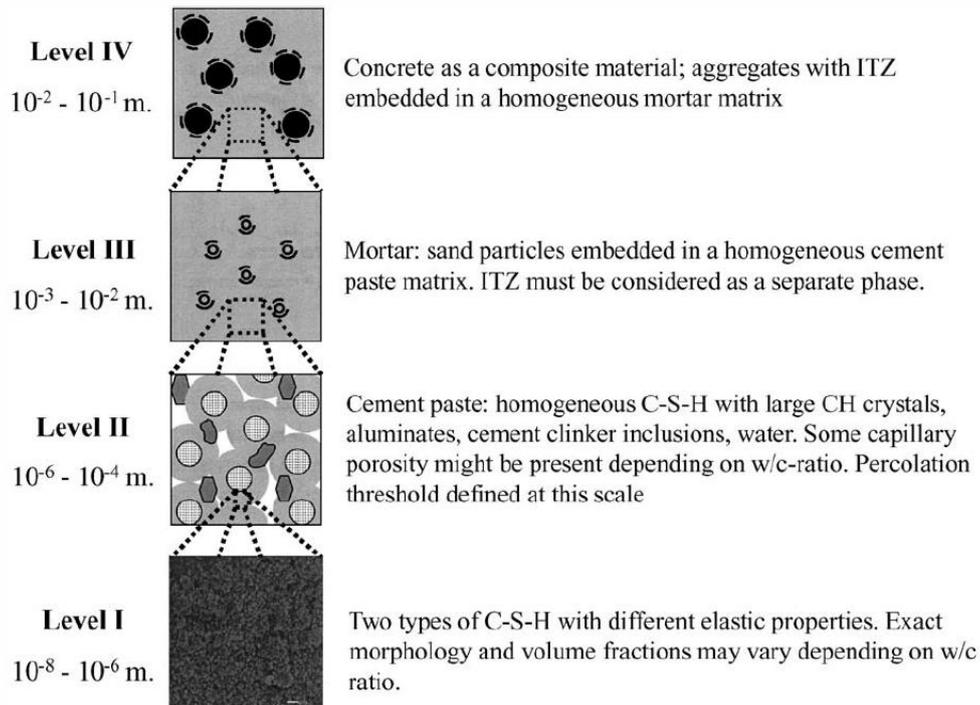


Figure 9 : Décomposition en niveaux d'homogénéisation, dans [Bernard, Ulm, Lemarchand 2003]

La **Localisation** est l'écriture, pour chaque Niveau, des relations entre les grandeurs microscopiques (associées aux phases) et les grandeurs macroscopiques (homogénéisées).

Nous utilisons le formalisme tensoriel ; dans le cas élastique isotrope, chaque phase (de base ou homogénéisée sur un niveau) est caractérisée par un tenseur de raideur (d'ordre 4) \mathbb{C} , dont les composants s'écrivent en fonction du module d'élasticité isostatique K et du module de cisaillement G :

$$\mathbb{C}_{ijkl} = K \delta_{ij} \delta_{kl} + G \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right)$$

avec $\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$

Pour rappel, ces deux modules sont reliés au module de Young E et au coefficient de Poisson ν par les relations

$$K = \frac{1}{3} \frac{E}{(1-2\nu)} \text{ et } G = \frac{E}{2(1+\nu)} .$$

Nous employons la notation suivante : les vecteurs sont soulignés, les tenseurs d'ordre 2 sont écrits en 'gras', et les tenseurs d'ordre 4 sont écrits en 'ajouré'.

Considérons un volume élémentaire représentatif ('r.e.v.' en anglais) sur le domaine V , constitué de n phases homogènes. Nous cherchons l'expression du tenseur (d'ordre 4) élastique homogénéisé \mathbb{C}_{hom} , en fonction des fractions volumiques f_r des différentes phases, des modules d'élasticité isostatiques k_r et des modules de cisaillement g_r , l'indice r allant de 1 à n .

Nous écrivons une condition limite homogène à la frontière du domaine (c.l. dite 'de Hashin') : sur ∂V :

$$\underline{\underline{u}}(\underline{\underline{x}}) = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{x}}$$

avec $\underline{\underline{x}}$ le vecteur position à l'échelle macroscopique, $\underline{\underline{u}}(\underline{\underline{x}})$ le vecteur du déplacement macroscopique, et $\underline{\underline{E}}$ le tenseur des déformations macroscopiques sur le domaine.

Ce tenseur macroscopique E est relié au champ de déformations microscopiques $\underline{\varepsilon}(\underline{x})$ par l'intégrale :

$$E = \langle \underline{\varepsilon}(\underline{x}) \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \underline{\varepsilon}(\underline{x}) dV$$

La micromécanique linéaire suppose que le tenseur des déformations macroscopiques E peut être relié à la déformation microscopique moyennée ε_r de chaque phase r par un produit tensoriel contracté avec un tenseur de localisation A_r :

$$\varepsilon_r = \frac{1}{V_r} \int_{V_r} \underline{\varepsilon}(\underline{x}) dV = A_r : E$$

Ces tenseurs A_r peuvent être calculés en utilisant des hypothèses sur la configuration géométrique et la forme des inclusions (ellipsoïdes), dans la théorie élastique ([Eshelby 1957]) par :

$$A_r = [\mathbb{I} + S_r^{Esh} : (C_0^{-1} : C_r - \mathbb{I})]^{-1} : \langle [\mathbb{I} + S_q^{Esh} : (C_0^{-1} : C_q - \mathbb{I})]^{-1} \rangle_V^{-1}$$

avec \mathbb{I} le tenseur unité d'ordre quatre, et pour chaque phase le tenseur d'élasticité C_r .

La méthode suppose de définir un milieu de référence, dont le tenseur d'élasticité est C_0 . De même, pour chaque phase il est défini un tenseur d'Eshelby S_r^{Esh} , qui dépend de C_0 et des caractéristiques géométriques de la phase d'indice r .

Les auteurs de [Bernard, Ulm, Lemarchand 2003] justifient leur choix de localisation (choix de la phase de référence, géométrie des phases considérée) pour les différents Niveaux :

- Pour les Niveaux I, III et IV, hypothèse de Mori-Tanaka, c'est-à-dire en considérant des inclusions dans une matrice. Le tenseur C_0 est fixé explicitement égal au tenseur de la phase considérée comme matrice :
 $C_0 = C_{phase\ matrice}$.
- Pour le Niveau II, schéma auto-consistant (SCS), correspondant à un polycristal désordonné. La rigidité C_0 est considéré implicitement égal à celle du milieu homogénéisé : $C_0 = C_{hom}$.

L'**Homogénéisation** consiste à écrire le tenseur homogénéisé d'élasticité C_{hom} , ici par un produit tensoriel contracté entre les tenseurs d'élasticité C_r et les tenseurs de localisation A_r , pondéré par les fractions volumiques f_r des différentes phases :

$$C_{hom} = \sum_r (f_r C_r : A_r)$$

Il est à noter que les fractions volumiques à considérer sont spécifiques au système multiphasé que l'on homogénéise.

Suivant les hypothèses géométriques (notamment la définition du milieu de référence) qui ont été choisies dans l'étape de 'Localisation', cette méthode généralisée permet de retrouver les approximations classiques de Voigt et de Reuss, l'approximation de Mori-Tanaka ([Mori, Tanaka 1973]), ainsi que l'approximation donnée par le 'schéma auto-consistant' (SCS en anglais) ([Kröner 1958]).

Outre les propriétés élastiques (module d'élasticité isostatique, module de glissement), la méthode des milieux effectifs peut être utilisée pour estimer la conductivité thermique (macroscopique), le coefficient de dilatation thermique, le coefficient de diffusion et les caractéristiques poromécaniques d'un matériau hétérogène à l'échelle microscopique. Elle peut également être utilisée pour établir les relations (par les tenseurs de localisation) entre les états physiques (contraintes, déformation, températures) caractéristiques des différentes échelles (macroscopiques et microscopiques). Une variable d'endommagement macroscopique (scalaire ou tensorielle) peut également se déduire des déformations microscopiques, suivant un critère à choisir.

Pour surmonter des limitations propres aux modèles à simple inclusion, une autre classe de modèles (que l'on peut qualifier 'par double inclusion', car ils traitent les interactions mécaniques entre l'inclusion et son milieu composé de la phase matricielle, l'ensemble étant inclut dans le matériau composite homogénéisé) a été développée dans la communauté scientifique. Basé sur une simplification algébrique validée, un modèle a été proposé par [Zheng, Du 2001] dans une version implicite et une version explicite (dite 'IDD' pour 'interaction direct derivative'). Des comparaisons entre les valeurs obtenues par le modèle IDD et ceux obtenus avec les autres modèles ainsi qu'avec des résultats de calculs numériques (par éléments finis) sont favorables ([Stora 2007], [Charpin, Ehlacher 2014]). Ce modèle à double inclusion en version explicite a en particulier été utilisé pour modéliser la perméabilité des matériaux cimentaires en fonction de l'endommagement ([Bary *et al.* 2008], [Bary 2011]).

10.3 QUESTIONS RELATIVES AU MALAXAGE, AU MELANGE, LA SEDIMENTATION ET A LA VISCOSITE

Le malaxage est la conjonction du mélange des éléments de départ (par exemple ciment, sable, granulats et effluent dans le cas de l'enrobage STEMA) avec les autres phénomènes intervenant du fait du brassage, tels que l'adsorption d'eau à la surface des granulats, l'abrasion des grains d'anhydres, l'adsorption de certains additifs à la surface des grains, la mise en suspension des constituants, l'éventuelle agglomération d'une partie d'entre eux, l'entraînement d'air, un début d'hydratation (selon la durée dans le malaxeur) et un léger dégagement thermique.

L'ouvrabilité est le délai (après fabrication) pendant lequel le mortier est suffisamment fluide pour remplir correctement le fût, sans laisser d'espace vide.

La ségrégation est un phénomène néfaste se manifestant quand l'un des composants du mélange tend à se concentrer par gravité en partie inférieure ou supérieure du fût ou du colis.

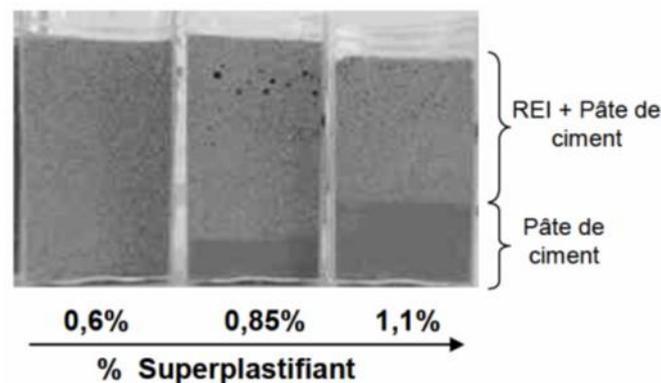


Figure 10 : Ségrégation dans un enrobé cimentaire de REI, suivant la teneur en superplastifiant

La viscosité est évidemment une propriété intervenant de manière majeure lors de la fabrication et du remplissage du colis ; une viscosité forte gêne (voire empêche) le mélange et le versement, mais une viscosité faible (typiquement par excès de superplastifiant) peut s'accompagner d'un phénomène de ségrégation des composants du mortier, le sable se concentrant dans le bas du colis.

La viscosité est fortement dépendante de la formulation du mélange (notamment la teneur en eau, en superplastifiant et en agent de rétention d'eau), de la température, des propriétés granulométriques des granulats et du ciment (qui peuvent fixer de l'eau en quantité variable) et des caractéristiques du déchet à enrober (teneur en eau et état de dégradation des résines échangeuses d'ions, par exemple).

Dès l'opération de fabrication, une forte variabilité peut affecter cette viscosité. Suivant les procédés et projets de conditionnement, cela peut avoir un fort impact sur le respect des spécifications et sur les performances opérationnelles.

Des questions à caractère opérationnel sont ainsi posées :

- Comment expliquer les dispersions des mesures expérimentales de viscosité observées par le diagnostic du cône d'écoulement ? Outre la formulation, quels sont les déterminants de la viscosité du mortier ? Quel est l'impact du vieillissement des matières premières (ciment, métakaolin) ?
- Quelles seront les conséquences sur la viscosité et le remplissage des inévitables fluctuations opérationnelles de la composition et des conditions de malaxage, en conditions industrielles ?
- En fonction de la composition et des conditions de malaxage, quelle est l'ouvrabilité du mortier ? En situation incidentelle, comme par exemple un arrêt momentané du malaxeur, comment va évoluer cette viscosité du mortier en fonction du temps et de la température ?

10.4 RESULTATS ACQUIS ET PISTES DE MODELISATION

Des études expérimentales menées au CEA/Marcoule/LCBC ont permis de donner des informations sur l'influence de certains paramètres. Dans la littérature internationale, des descriptions mécanistiques du malaxage sont proposées (fracturation des réactants). Il est sans doute nécessaire de poursuivre les investigations expérimentales.

Une démarche de modélisation va considérer le matériau d'enrobage comme un assemblage emboîté de suspensions. De manière générique, les forces agissantes dans ces suspensions sont de nature électrostatique, de Van der Waals, brownienne, inertielle, visqueuse, et gravitaire ([Flatt 2004]). Dans sa thèse [Bessaies-Bey 2015] sur la pâte de ciment ordinaire Portland, Hela Bessaies-Bey analyse les conséquences de l'ajout de polymères organiques ; son travail détaille l'origine de ces forces (forces de Van der Waals entre les grains, forces électrostatiques dues aux ions calcium adsorbées à la surface des particules, forces induites par les polymères, ...), et cite également les forces inter-particulaires élastiques liées à la nucléation des hydrates.

Une première étape consiste à identifier les niveaux de description de l'emboîtement de suspensions. Par exemple, dans [Toutou, Roussel 2006] :

- Le béton est considéré comme une suspension de gros granulats et de mortier,
- Le mortier comme une suspension de sable et de pâte cimentaire,
- La pâte cimentaire comme une suspension d'anhydres dans une suspension, nanométrique de silicates,
- Cette suspension nanométrique de silicates étant composée d'eau, de nanoparticules de silicates et de plastifiant.

Par des études expérimentales, les auteurs montrent que la suspension nanométrique de silicates se comporte comme un fluide de Bingham, avec une contrainte de cisaillement seuil τ_0 pouvant être décrite (en fonction de la part de nanoparticules ϕ) suivant la relation $\tau_0 = m_1 \frac{(\phi - \phi_0)^2}{\phi_M(\phi_M - \phi)}$

La suspension de ciment a par contre un comportement dilatant ('shear thickening'), et sa contrainte de cisaillement seuil qui suit la relation de Flatt. La suspension de mortier a un comportement dilatant ('shear thickening'), et une contrainte de cisaillement seuil. La suspension de béton suit le modèle de Bingham (contrainte seuil, puis courbe linéaire) dans les limites de taux de cisaillement des essais réalisés.

La modélisation de la ségrégation pourrait débuter par l'écriture de l'équilibre des forces dans les suspensions.

La modélisation du malaxage peut se fixer comme but, d'une part de viser dans l'appareil un taux de cisaillement relativement uniforme, et d'autre part de décrire l'évolution de l'état rhéologique. Dans une cuve de malaxage des matériaux cimentaires, les prélèvements et les mesures en ligne sont malaisés : on peut mesurer la puissance consommée, la température, le taux d'humidité et la viscosité (par des sondes). L'homogénéité du mélange (définie par un écart-type des concentrations) est inaccessible directement en ligne, mais on peut utiliser comme indicateur le taux de fluctuations temporelles sur la mesure d'humidité ou de force de traînée (thèse [Mokédem 2012]).

Par une modélisation hydrodynamique basée sur la méthode des volumes finis, il serait envisageable de calculer le champ de vitesse induit par tout type de brassage dans des volumes de toutes dimensions. Les logiciels CFD ('Computational Fluid Dynamics') commerciaux sont ainsi utilisés pour représenter le brassage du verre fondu (thèse [Sauvage 2009]), ou de suspensions aqueuses (boues)

([Macqueron *et al.* 2015]). On peut envisager l'application de tels outils de calcul au brassage des matériaux cimentaires pour représenter les champs de vitesses et étudier l'influence de la viscosité sur le champ des taux de cisaillement, comme cela est fait dans la thèse [Poullain 2003] qui arrive à montrer l'influence sur ce type d'écoulement du nombre de Bingham (le rapport entre la contrainte de cisaillement seuil et la contrainte visqueuse).

10.5 LA MODELISATION POUR LE TRANSFERT D'ECHELLE DIAGNOSTIC-LABORATOIRE-PILOTE-ATELIER

Il nous faut indiquer les spécificités du Transfert d'Echelle et de la modélisation qui lui est associé pour distinguer celle-ci de la modélisation qui peut être faite lors des études de formulation de procédé, et surtout pour pouvoir décrire avec la plus d'exhaustivité possible les problèmes qui pourraient surgir lors du changement d'échelle physique, et donc les anticiper.

Le Transfert d'Echelle est l'extrapolation ou l'application de connaissances relatives à un ensemble de situations (objets, phénomènes, ...) de caractéristiques relativement proches et notées suivant une 'échelle', vers une autre famille de cas nettement différents (et donc caractérisés suivant une autre échelle).

Lorsque l'on extrapole des situations se déroulant dans un appareil de diagnostic ou dans une salle de laboratoire vers celles appelées à survenir dans un pilote ou dans un atelier industriel, les échelles modifiées peuvent être de différentes natures (de type géométrique, temporelle ou de réalisme). Ce type d'échelle à transférer peut influencer sur les hypothèses physiques à expliciter, le choix des méthodes de modélisation à utiliser, et les précautions à employer lors des simulations.

Dans le domaine des déchets nucléaires, il est fréquent que l'exploitation des résultats expérimentaux pour simuler une situation de stockage (géologique) doive se faire par un triple changement d'échelles. Si l'on prend l'exemple (trouvé dans [Tognazzi 1998]) d'un essai de lixiviation d'un petit bloc de ciment par une solution de nitrate d'ammonium, l'extrapolation des résultats requiert ainsi un changement d'échelles à la fois géométrique, temporel et de réalisme (chimique). La démarche de modélisation doit alors prendre en compte des difficultés associées à ces trois changements.

Les échelles géométriques sont ordonnées suivant la gamme de taille (microscopique, macroscopique, industrielle) des objets que l'on manipule ou que l'on étudie. Les échelles macroscopiques et industrielles sont triviales : elles sont ordonnées suivant la taille des échantillons, des fûts ou du colis. Notons que suivant cette taille, les différents phénomènes et effets physiques pourront s'ordonner de manière différente, par exemple du fait de l'évolution du rapport entre la surface et le volume des échantillons. Le transfert d'échelles géométrique se fait de manière courante par la méthode des éléments finis, en adaptant la précision des descriptions des géométries.

Les échelles temporelles concernent tous les phénomènes transitoires, mais plus particulièrement les modes d'altération. Des expériences de lixiviation usuelles s'exécutent suivant une échelle en semaines; d'autres essais requièrent des années; en stockage les durées considérées vont jusqu'à 50 000 ans. Les phénomènes transitoires affectant les matériaux cimentaires incluent également le séchage, l'évolution possible de la porosité (pour le géopolymère) et les modes d'altération interne et externe. L'identification des différentes étapes des phénomènes physico-chimiques d'altération est un élément important pour la fiabilité des simulations.

Il existe aussi des échelles de réalisme : les essais de laboratoire ou en pilote semi-industriel peuvent porter sur la cimentation de solutions inactifs simulant l'effluent réel, comme ce qui a été fait sur la pilote STEMA; les essais pilotes peuvent porter sur une situation nominale, ou dégradées; la situation industrielle réelle influera nécessairement des fluctuations (des quantités et des propriétés des entrants, de l'environnement). Les essais peuvent également être modifiés substantiellement pour amplifier les phénomènes étudiés, comme dans le cas des essais d'altération : le fluide de lixiviation choisi peut être du nitrate d'ammonium (connu pour sa capacité à dégrader les composés cimentaires [Tognazzi 1998]), la corrosion peut être accélérée par un courant électrique, et en irradiation un très fort débit de dose peut être mis en œuvre, avec l'inconvénient d'entraîner des phénomènes particuliers à identifier et prendre en compte dans les modélisations.

Il est à noter que la qualité d'un Transfert d'Echelle dépend non seulement de la justesse des modèles employés, mais également de la fiabilité et de la précision des données relatives aux différentes situations de travail. La fiabilité des données en laboratoire est bien meilleure que celle des données

obtenues sur un atelier industriel distant de 1000 km. On peut se situer à un stade d'étude où l'on considère des caractéristiques déterminées, évaluées par des données expérimentales ponctuelles, peut-être issues de corrélations (par des plans d'expériences orthogonaux ou par l'analyse dimensionnelle) ; un autre stade plus avancé prendra en compte les incertitudes associées à ces caractéristiques, et évaluera les conséquences de ces incertitudes. La vraisemblance des hypothèses physiques peut également être évaluée par des tests probabilistes. Dans les simulations, il y a donc une graduation dans la qualité des appréciations des données, avec une prise en compte progressive de la fiabilité réelle des informations et hypothèses. Des méthodes probabilistes modernes sont disponibles pour cette prise en compte, comme par exemple l'estimation du maximum de vraisemblance.

Les travaux de R&D relatifs au conditionnement par enrobage des déchets nucléaires amènent à faire des essais très différents des conditions réelles d'emploi. Nos travaux pour appuyer les transferts d'échelle peuvent donc nous conduire à devoir employer un panel assez vaste de méthodes mathématiques.

10.6 DIFFICULTES DE CARACTERISATION DUES A L'IMBRICATION DE PLUSIEURS PHENOMENES

Dans certaines opérations de caractérisation des matériaux cimentaires (et notamment au jeune âge), la concomitance de plusieurs phénomènes complique l'interprétation des résultats de mesure.

Une première difficulté de diagnostic apparaît ainsi dès l'évaluation de la conductivité thermique du coulis : la méthode classique (dite 'du fil chaud') consistant à mesurer un gradient de température est contrariée par la nature pâteuse du mortier et par le dégagement thermique dû à l'hydratation.

De même, le dispositif de mesure du coefficient de dilatation thermique au jeune âge doit prendre en compte le fait qu'à cet instant, le spécimen est également soumis à des déformations (du même ordre de grandeur) dues à la contraction 'Le Chatelier' (la diminution de volume due directement à la réaction chimique) et aux tensions hydriques.

L'évaluation des paramètres associés au comportement visqueux d'un matériau cimentaire est un élément significatif d'un programme d'étude.

Il est à noter que, aux premiers stades de son hydratation, le comportement visqueux d'un matériau cimentaire, ainsi que l'accroissement de sa rigidité peuvent induire (de manière contre-intuitive) des effets négatifs sur son état final à l'issue de sa solidification, suivant les conditions thermiques de celle-ci. Le dégagement thermique associé à l'hydratation produit un échauffement de la pièce, suivi naturellement d'un refroidissement par l'évacuation de cette chaleur. L'élévation initiale de température intervient dans un matériau encore partiellement visqueux, qui peut donc accommoder les déformations et les contraintes (plutôt de compression). Le rétreint mécanique induit par le refroidissement génère ensuite des contraintes internes de traction, qui elles ne sont pas accommodées, car l'hydratation a amené à une solidification du matériau : ces contraintes peuvent alors générer des dommages. Paradoxalement, le comportement visqueux du matériau et ensuite l'augmentation de son module d'élasticité ont un impact négatif sur son état de contraintes internes final ([Bostvironnois 1995]). La modélisation du comportement visqueux du matériau cimentaire est donc très importante par rapport à nos objectifs.

Dans la littérature universitaire, nous trouvons des exemples de montage expérimentaux permettant de séparer les effets thermo-mécaniques, basés sur le principe de l'anneau de retrait thermostaté (voir par exemple les thèses [Briffaut 2010] et [Bourchy 2018]).

Enfin, il est à noter qu'en situation industrielle, des fluctuations peuvent affecter plusieurs facteurs tels que les proportions des entrants ou leur réactivité. Ces fluctuations doivent être estimées, pour pouvoir en évaluer par calcul les conséquences.

11. CONCLUSIONS

Dans ce document nous présentons notre réponse à l'appel à projet de l'ANCRE 2020 'Sciences de base pour l'énergie'.

Notre consortium, constitué des laboratoires CEA/Marcoule/LCBC, CEA/Saclay/LM2S et CNRS/Marseille/M2P2/'Procédés et mécanique aux petites échelles' propose de préparer avec l'aide de l'ANCRE la Feuille de Route d'un réseau dédié à la modélisation (pour le transfert d'échelle) des procédés d'enrobage des déchets nucléaires de faible et moyenne activité.

Du fait des besoins de développement et de qualification des procédés d'enrobage, nous visons à une échéance de 10-15 ans les trois objectifs suivants :

- Construire à court terme un modèle numérique (basé sur le code Cast3M) relativement polyvalent, capable d'être employé de manière souple et rapide pour accompagner les transferts d'échelle dans le développement des procédés en simulant les situations et transitoires d'intérêt.
- Modéliser et caractériser expérimentalement les phénomènes majeurs intervenant dans la fabrication et l'altération des enrobés réalisés suivant trois principaux groupes de procédés précédemment décrits (enrobage des boues dans du ciment ordinaire Portland, enrobage des REI dans ciment au laitier activé, enrobage des déchets magnésiens dans des matrices innovantes).
- Modéliser et caractériser les phénomènes les plus complexes, notamment ceux intervenant lors du mélange-malaxage.

Pour préparer ce programme, nous allons rédiger en 2020 une Feuille de Route en contactant les principaux acteurs de la modélisation, en proposant les axes de travail, en décrivant les modalités pour les développer ainsi que les verrous identifiés.

Pour établir cette Feuille de route, nous exécuterons en 2020 les actions suivantes :

- Nous étudierons les similarités dans les différentes études d'enrobés et de composés cimentaires disponibles, pour dégager une démarche synthétique de modélisation basée sur l'homogénéisation des états thermiques et mécaniques induits par les phénomènes microscopiques lors des situations et transitoires d'intérêt.
- Nous établirons une modélisation couplant un modèle d'endommagement anisotrope avec un modèle thermodynamique de transport hydrique, et nous la validerons par un essai de réalisation d'un colis d'enrobé.
- Nous étudierons en détail les phénomènes et mécanismes à l'œuvre dans la solidification et l'altération des enrobés, pour préparer les progrès dans leur étude et modélisation.
- Nous décrirons les actions expérimentales et les actions de modélisation nécessaires pour caractériser les phénomènes influents ou problématiques, et notamment ceux relatifs à la dilatation thermique, au retrait endogène et au mélange/malaxage.

Ces actions seront entreprises en associant le maximum de partenaires extérieurs.