PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Gel des solutions concentrées en milieux poreux et application au procédé Hall-Héroult
Auteur: Author:	Roger Pelletier
Date:	2002
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Pelletier, R. (2002). Gel des solutions concentrées en milieux poreux et application au procédé Hall-Héroult [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7070/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/7070/
Directeurs de recherche: Advisors:	Claude Allaire
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

ProQuest Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

GEL DES SOLUTIONS CONCENTRÉES EN MILIEUX POREUX ET APPLICATION AU PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

ROGER PELLETIER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
JANVIER 2002

© Roger Pelletier, 2002

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-71314-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

GEL DES SOLUTIONS CONCENTRÉES EN MILIEUX POREUX ET APPLICATION AU PROCÉDÉ HALL-HEROULT

présentée par : PELLETIER Roger

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. RIGAUD Michel, D.Sc.A., président

M. ALLAIRE Claude, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LADANYI Branko, D.Sc.A., membre

M. KONRAD Jean-Marie, Ph.D., membre

DÉDICACE

À la mémoire de Bertrand qui ne m'aura jamais vu commencé

et celle de Pierrette, qui ne m'aura jamais vu finir...

Et bien sûr, aux deux êtres qui me sont les plus chers,

Valérie, ma femme, et Cassandra, ma fille.

"*(...) il faut être volontairement optimiste.*" [Hubert Reeves]

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu le professeur Claude ALLAIRE de m'avoir dirigé durant ce travail. La confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années, sa disponibilité et ses conseils m'ont été d'une grande utilité. À travers diverses circonstances depuis plus de 13 ans, Claude a été et demeure pour moi un mentor. Plus encore, Claude est un ami.

Je remercie également Pr. Michel RIGAUD, président du jury, Pr. Jean-Marie KONRAD, examinateur externe, et Pr. Branko LADANYI, membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs commentaires constructifs lors de la défense de cette thèse. En particulier, je remercie Pr. LADANYI de nous avoir prêté, disons à long terme, la cellule de gel utilisée lors de cette étude.

Mes remerciements vont également au Pr. Bernard SANSCHAGRIN pour avoir accepté d'être le représentant du doyen dans le jury de cette thèse.

Je remercie Alcan International et le Conseil National de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour leur support financier sans lequel ce projet n'aurait pas été possible. Je remercie également le FCAR de son encouragement par l'entremise de son programme de bourses.

Je ne peux passer sous silence la contribution non quantifiable du groupe CIREP en tant qu'environnement de travail fertil. Le mérite en revient à son fondateur et directeur actuel, Pr. Rigaud, mais également à son personnel et aux étudiants qui y travaillent.

Finalement, je ne pourrai jamais assez remercier Valérie, ma femme, de m'avoir permis, par ses encouragements et sa tolérance, de poursuivre ce travail durant toutes ces années.

RÉSUMÉ

Introduction

À l'origine de ce projet, il y a un besoin particulier de l'industrie de l'aluminium, celui de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des revêtements de cuve d'électrolyse afin d'en améliorer la conception. Un des problèmes qui préoccupent l'industrie est le soulèvement des blocs cathodiques. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer au soulèvement de ces blocs. Depuis plus de trente ans, les efforts ont surtout été mis à comprendre les contributions du gonflement sodique, de la restriction mécanique et de la conversion des réfractaires. Or, l'hypothèse qu'un phénomène s'apparentant au soulèvement gélif des sols puisse également contribuer au soulèvement cathodique demeure en arrière plan sans toutefois faire l'objet d'études approfondies. La présente étude avait donc comme objectif d'essayer de déterminer les probabilités qu'un tel phénomène contribue au soulèvement cathodique.

Les aspects spécifiques qui préoccupent l'industrie sont: l'ampleur des pressions qui peuvent être générées, la gamme des températures dans laquelle le phénomène intervient et l'aspect visuel qu'il devrait avoir.

Approche utilisée

Étant donné la très faible quantité de publication et le paradigme qui règne sur ce sujet, il a été décidé d'aborder le problème comme s'il s'agissait d'un phénomène très près du soulèvement gélif que l'on rencontre dans les sols. Initialement, l'étude devait porter sur la simulation physique du phénomène en utilisant une section de revêtement soumise à un gradient thermique unidirectionnel et dans laquelle du bain cryolithique devait se cristalliser. Cependant, des difficultés expérimentales considérables ont rendu impossible l'étude du système d'intérêt. Il a alors été décidé de se tourner vers une étude

plus fondamentale du phénomène et d'étudier le soulèvement gélif obtenu en présence de solutions aqueuses, en particulier les solutions aqueuses concentrées, pour lesquelles le comportement lors du gel devrait être plus proche de celui des solutions fluorées employées dans le procédé Hall-Héroult. L'étude du gel de solutions aqueuses concentrées dans un milieu poreux dans le but de mieux comprendre la contribution possible de la cristallisation du bain dans le revêtement de cuve d'électrolyse est une première.

Dans l'ensemble, le phénomène de soulèvement gélif peut être décrit comme suit. Il s'agit d'un phénomène se produisant dans les sols fins saturés d'eau et conduisant à la ségrégation de bandes de glace dont l'épaisseur et l'espacement tendent à diminuer avec le taux de refroidissement. L'accumulation d'une quantité importante de glace est possible lorsqu'un flux d'eau provenant de la zone non-gelée alimente la croissance de ce qui sont appelées des lentilles de glace. L'origine de ce flux d'eau liquide a fait l'objet de plusieurs propositions. Ce qui semble être certain, c'est que la capacité d'un milieu poreux à maintenir liquide une certaine quantité d'eau en dessous du point de congélation ainsi que la présence d'un gradient thermique permettent l'apparition d'un gradient de potentiel attirant l'eau vers les températures plus froides. Pour cette raison, le phénomène de soulèvement gélif est souvent abordé comme un problème de drainage restreint. La cinétique du phénomène est donc intimement liée à l'ampleur de ce gradient de potentiel, à la conductibilité hydraulique apparente de la portion de milieu poreux située entre la source de liquide et le site de ségrégation, et à l'amplitude de la restriction mécanique imposée à cette zone de ségrégation.

Le phénomène du soulèvement gélif en présence de solutions aqueuses a été beaucoup moins étudié que celui avec de l'eau pure. Voici dans l'ensemble les effets sur le soulèvement gélif qui sont généralement associés avec la présence de sels (solutés).

1) La pression maximale qui peut être générée diminue à mesure que la concentration augmente.

2) Le soulèvement diminue avec la concentration. Plusieurs attribuent cette diminution à un effet négatif qu'aurait la présence du sel sur la conductibilité hydraulique.

3) Le point de congélation de l'eau diminue en fonction de la concentration. La température à laquelle se produit la ségrégation varie dans le même sens. Ceci revient à dire que la température critique suit le liquidus de la solution.

4) La présence de sel tend à diminuer la tendance à former des bandes de glaces épaisses. On mentionne que les lentilles épaisses devraient être remplacées par une alternance de bandes de glace plus minces et de bandes de sols contenant de la saumure concentrée. Cette apparence serait favorisée par de la surfusion constitutionnelle se produisant en avant du front de gel. Il faut noter que l'aspect visuel a été très peu étudié et que son évolution à moyen terme ne l'a pas été du tout.

Étant donné la faible quantité d'informations concernant le comportement en présence de solutions concentrées et les besoins assez larges liés au problème d'origine, il a été décidé d'étudier ces quatre effets afin d'améliorer la compréhension globale du phénomène.

Le comportement au gel d'une poudre fine inerte saturée d'une solution aqueuse concentrée a servi de modèle physique pour les aspects expérimentaux. Plus d'une soixantaine d'essais de gel totalisant plus de 14 000 heures ont été réalisés. Près du tiers de ces essais ont été réalisés dans des conditions de soulèvement nul afin d'étudier l'effet de certains paramètres sur la pression maximale que peut générer un échantillon. D'autres ont été réalisés dans des conditions de soulèvement libre afin d'observer l'évolution de l'apparence de la zone de ségrégation. Deux sels ont été employés soit le

Na_2CO_3 dont les coordonnées d'eutectique sont –2,1°C, 6%pd et le KCl dont les coordonnées d'eutectique sont –10,7°C, 19,5%pd. Le profil de concentration en sel a également été mesuré dans un certain nombre d'essais afin d'étudier le transport du soluté à travers les différentes zones de l'échantillon.

En ce qui à trait aux aspects théoriques, plusieurs propositions ont été formulées afin de rationaliser les comportements et observations faites dans la présente étude ainsi que d'autres dont les résultats ont été tirés de la littérature.

Principales contributions

Les principales contributions de la présente thèse sont les suivantes:

1) Première description détaillée de l'évolution de la zone de ségrégation en présence de solutions concentrées. En résumé, la tendance à former des lentilles de glace près du front de gel à mesure que celui-ci se déplace diminue à mesure que la concentration en sel s'approche de la valeur eutectique. La ségrégation a davantage tendance à se faire après l'atteinte du régime thermique permanent. On assiste alors au nettoyage de la zone de ségrégation par migration d'amas de particules vers la zone non-gelée. Ce nettoyage tend à produire une bande de glace unique dont la face froide progresse à une vitesse diminuant dans le temps.

2) Énonciation d'une proposition voulant que la cinétique de soulèvement lors du régime thermique stationnaire soit régie en majeure partie par la diffusion du soluté vers la zone non-gelée.

3) Dérivation d'une équation permettant de rationaliser la cinétique de migration des amas de particules à travers la zone de ségrégation et, par le fait même, la cinétique de soulèvement durant le régime thermique stationnaire.

4) Proposition d'une modélisation simple de l'évolution du contenu en liquide avec la température pour les milieux poreux contenant une solution concentrée et pouvant rationaliser l'effet de l'atteinte de la transformation eutectique. Le modèle fait intervenir l'effet de capillarité pour tenir compte de l'effet stabilisant du confinement de la solution dans les pores. La distribution porosimétrique (ou fonction de texture) est ramenée à une équation à trois paramètres qui sont obtenus par un essai de porosimétrie au mercure ou de désaturation. La chute rapide de contenu en liquide à l'atteinte de l'eutectique est obtenue en empêchant la concentration de la solution liquide de dépasser une concentration critique, laquelle pouvant être fixée à la concentration eutectique par simplicité.

5) Simulation numérique du transport de soluté lors d'essais de gel. L'accord raisonnable entre le résultat des simulations et les profils mesurés dans la présente étude et d'autres, appuie l'hypothèse voulant que le transport de sel soit non négligeable dans la zone partiellement gelée de l'échantillon.

6) Mise en évidence de l'absence d'effet de la concentration en sel sur la pression maximale en deçà d'une concentration seuil.

7) Proposition d'une rationalisation permettant d'expliquer l'évolution de la pression maximale en fonction de la concentration en sel. Cette rationalisation est basée sur l'existence d'une teneur critique en liquide à partir de laquelle la pression de la phase liquide n'arrive plus à s'équilibrer avec celle de la source à l'intérieure d'un délai raisonnable. Cette explication est appuyée par une prédiction qui en découle et qui concerne la concentration seuil à partir de laquelle la pression maximale est affectée par la concentration en sel.

8) Proposition d'une rationalisation expliquant l'effet du sel sur la cinétique de soulèvement qui ne nécessite pas de faire intervenir une diminution de la

conductibilité hydraulique. La cinétique plus lente observée en présence de sel serait causée d'une part, par la diminution du gradient de contenu en liquide dans la zone partiellement gelée de l'échantillon (frange gelée) et d'autre part, par la nécessité d'évacuer le sel rejeté aux fronts de gel et de ségrégation afin de poursuivre l'accumulation de glace.

9) Dérivation mathématique théorique, basée sur le modèle phénoménologique proposé, de la gamme de températures dans laquelle la ségrégation liée au soulèvement gélif est possible en présence de solutions concentrées. En bref, le soulèvement gélif est possible grossièrement entre la température de liquidus d'une solution et celle de son solidus selon le degré de restriction imposé.

Applications industrielles

Les connaissances tirées de la littérature au sujet du soulèvement gélif ainsi que la présente étude ont permis de contribuer à l'amélioration de la compréhension du phénomène de cristallisation des solutions fluorées dans les revêtements de cuve d'électrolyse. En particulier, les apports suivants ont été faits:

1) Décortication plus détaillée du problème et mise en évidence des conditions nécessaires pour que du soulèvement de type "gélif" survienne.

2) Révision de la gamme de températures critiques. Basé sur ce qui a été proposé pour les solutions aqueuses, on peut établir que la gamme de températures dans laquelle le soulèvement gélif peut intervenir se situe théoriquement entre 950 et 750°C.

3) Mise en évidence de la diversité d'apparence que peut prendre la zone de ségrégation.

4) Estimation des pressions pouvant théoriquement être générées dans un revêtement.

5) Estimation des probabilités que chacune des conditions nécessaires soient remplies dans les différentes couches du revêtement d'une cuve.

6) Mise en évidence que les probabilités qu'un phénomène s'apparentant au soulèvement gélif survienne dans les revêtements de cuves sont faibles malgré que des pressions significatives puissent être générées dans les blocs de carbones.

ABSTRACT

Introduction

At the basis of this work, there is a fundamental need from the aluminium industry, which is to better understand the degradation mechanisms of electrolysis cells' lining in order to improve their conception. One of the problems that preoccupy this industry is cathode blocks heaving. Many phenomena can contribute to the heaving of those blocks. In the last thirty years, the efforts were mainly aimed at understanding the contributions of sodium swelling, mechanical restriction and insulating refractories conversion. Yet, the hypothesis that a phenomenon related to frost heaving in soils could also contribute to cathode heaving remains present without being thoroughly investigated. Thus, the objective of the present study is to try to determine the probability that such phenomenon could intervene to cathode heaving.

The industry is preoccupied by the following specific aspects: the amplitude of the generated pressure, temperatures at which the phenomena intervenes and the expected visual aspect.

Approach used

Given the limited number of publications and the paradigm surrounding this subject, it was decided to approach the problem as if it was closely related to the phenomenon of frost heaving encountered in soils. Initially, the study was supposed to be on the physical simulation of the phenomenon using a portion of a lining containing cryolitic bath and submitted to a unidirectional thermal gradient promoting bath crystallisation. However, major experimental difficulties made impossible the study of the system of interest. It was then decided, in agreement with the industrial partner, to reorient the study toward a more fundamental investigation of the phenomenon. In order to facilitate the

experimental aspects as well as to benefit from a more abundant literature, it was decided to study the frost heaving obtained with aqueous solutions and in particular concentrated solutions, for which the behaviour should be closer to the fluoride solutions used in the Hall-Héroult process. To the knowledge of the author, it is the first time that experimental investigation of frost heaving in aluminium reduction cells is done using a water model.

Basically, frost heaving can be described as follows. It is a phenomenon occurring in fine water saturated soils leading to the formation of ice band whose thickness and spacing tend to diminish as the cooling rate increases. Important accumulations of ice are possible when a water flux coming from the unfrozen zone nourishes the growth of what is called the ice lenses. The origin of this water flux has been the object of many propositions. What seems to be sure, is that the ability of a porous medium to retain liquid a portion of water under the freezing point as well as the presence of a thermal gradient, induce a potential gradient producing a water flux toward the colder temperatures. For this reason, frost heaving is often perceived as a problem of restricted drainage. It follows that the kinetics of the phenomenon is closely linked to the potential gradient amplitude, the hydraulic conductivity of the zone between the source of liquid and the segregation site, and the amplitude of the mechanical restriction imposed on the segregation zone.

Frost heaving with aqueous solutions is much less studied than with pure water. Here are the effects on frost heaving generally associated with the presence of salts (solutes).

1) The maximum pressure that can be generated decreases when the concentration increases.

2) Frost heaving diminishes when the concentration increases. Several authors attribute this tendency to a negative effect that would have salts on the hydraulic conductivity.

3) Freezing point of water varies with the concentration. The segregation temperature follows the same trend. This is equivalent to say that the critical temperatures follow the liquidus line of the solution.

4) Salts tend to decrease the tendency to form thick ice bands. It is mentioned that thinner closer ice bands alternated with salt rich layers of soil should replace thick ice lenses. This aspect would be favoured by constitutional subfreezing occurring at the freezing front. It should be pointed out that the visual aspect has been very little studied and that its mid term evolution has not been reported in literature.

Due to the limited quantity of knowledge on the effects of concentrated solutions and the broad needs associated with the original problem, it was decided to study these four effects in order to increase the general comprehension of the phenomenon.

The frost heaving behaviour of a fine inert powder saturated with concentrated aqueous solutions served as a physical model in the experimental portion of the study. More than sixty freezing tests making a total of more than 12 000 hours have been made. One third of these tests have been performed in zero heaving conditions in order to study the effects of certain parameters on the maximum pressure that can be generated. Others have been realised in free heaving conditions to observe the visual evolution of the segregation zone. Two salts have been utilised, Na_2CO_3 whose eutectic co-ordinates are –2,1°C, 6%w/w and KCl whose eutectic co-ordinates are -10,7°C, 19,5%w/w. The salt concentration profile in a number of tests were measured in order to study solute transport across the different zones of samples.

Concerning theoretical aspects, many propositions were formulated to rationalise the behaviours and observations made in the present study and others whose results were taken from the literature.

Main contributions

The main contributions of the present thesis are the following:

1) First detailed description of the visual evolution obtained with concentrated solutions. In summary, the tendency to form ice lens close to the freezing front as it moves decreases when the concentration increases and gets closer to the eutectic composition. Segregation tends to happen more after thermal steady state is reached. The cleaning of the segregation zone takes place by particle clusters migration toward the unfrozen zone. This cleaning process tends to produce a unique ice band whose cold limit move toward colder temperatures at a decreasing rate.

2) Presentation of a proposition stating that the heaving kinetics during thermal steady state is mainly governed by the solute diffusion toward the unfrozen zone.

3) Derivation of an equation rationalising the particle clusters migration across the segregation zone, as well as the heaving kinetic during thermal steady state.

4) Proposition of a simple modelling for the liquid content evolution with temperature in porous media containing concentrated solutions and capable of rationalising the behaviour observed when an eutectic transformation is reached. The model uses the capillary effect to take into account the stabilising effect of pores on the solution. Porosimetric distribution (or texture function) is reduced to a three-parameter equation that can be extracted from a mercury intrusion curve or a water retention curve. The rapid drop of liquid content observed at the eutectic is obtained by preventing the liquid solution concentration to exceed a critical concentration, which could be fixed, for simplicity, to the nominal eutectic concentration.

5) Numerical simulations of solutes transport during freezing tests. The reasonable agreement between the results of the simulations and the measured concentration profiles in the present study and others, supports the hypothesis that salt migration is not negligible in the partially frozen zone.

6) Experimental evidences that the solute concentration has no effect on the maximum pressure under a threshold concentration.

7) Proposition of an explanation rationalising the evolution of maximum pressure as a function of solute concentration. This explanation is based on the existence of a critical liquid content from which the liquid phase pressure can no longer equilibrate with the pressure of the source within a reasonable delay. This explanation is supported by a resulting prediction of the threshold concentration from which the maximum pressure is affected by salt concentration.

8) Proposition of an explanation rationalising the effect of salt on the heaving kinetic which does not necessitate a decrease of the hydraulic conductivity. The slower kinetic observed in presence of salt would be the result, firstly of a reduce liquid content gradient in the frozen fringe and secondly, of the necessity to expel the salt rejected at the freezing and the segregation fronts, in order to pursue the ice accumulation.

9) Theoretical derivation based on the proposed phenomenological model of the temperature interval in which *frost heaving-type* segregation is possible in presence of concentrated solutions. In summary, the segregation is possible roughly between the liquidus and the solidus temperatures of a solution depending on the amplitude of the mechanical restriction.

Industrial applications

The knowledge draw from the literature as well as from the present thesis allowed contributing to the better understanding of the salt crystallisation phenomenon in aluminium potlinings. Specifically, the following contributions were made:

1) A more detailed description of the many aspects involved in the problem and an enumeration of the *sine qua non* conditions for a frost heaving-like phenomenon to take place.

2) Rectification of the critical temperature range in which a *frost heaving-like* phenomenon could intervene. The potential critical range should be between 950°C and 750°C.

3) The different visual aspects that could have a segregation zone have been put forward.

4) Estimation of the maximum pressure that could theoretically be generated in a lining.

5) Estimation of the probability that each of the *sine qua non* conditions are met in the different layers of a potlining.

6) Affirmation that the probability that a *frost heaving-like* phenomenon could intervene in potlinings are small, despite the fact that significant pressures could be generated in the cathodic blocks.

TABLE DES MATIÈ RES

DÉDICACE iv
REMERCIEMENTS v
RÉSUMÉ vi
ABSTRACT xiii
TABLE DES MATIÈRES xix
LISTE DES TABLEAUX xxiii
LISTE DES FIGURES xxiv
LISTE DES ANNEXES xxxiii
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS xxxiv
INTRODUCTION 1
1 CHAPITRE I – SOULÈVEMENT DES BLOCS DE FOND 4
1.1 Description du revêtement 4
1.2 Mécanismes de soulèvement des blocs de fond 5
2 CHAPITRE II - CRISTALLISATION DU BAIN DANS LE REVÊTEMENT 13
2.1 Origine du flux de matière 13
2.2 Pression générée par la cristallisation du bain 14
2.3 Température critique 16
2.4 Simulation expérimentale 17
2.5 L'utilisation d'un modèle à l'eau 19
3 CHAPITRE III - CRISTALLISATION DE L'EAU DANS LES MILIEUX POREUX 21
3.1 Introduction 21
3.2 Apparence 23
3.3 Équilibre liquide/solide 26
3.4 Conditions thermiques favorables 27
3.5 Origine du flux de matière 30
3.6 Profils à travers la frange gelée 33

3.7 Critère d'initiation d'une lentille 38
3.8 Pression maximale 42
4 CHAPITRE IV – CRISTALLISATION DES SOLUTIONS DANS LES MILIEUX POREUX 49
4.1 Introduction 49
4.2 La frange gelée 49
4.3 Apparence 51
4.4 Équilibre liquide/solide 52
4.5 Effet d'un soluté sur la teneur en liquide 53
4.6 Effet d'un soluté sur la conductibilité hydraulique 56
4.7 Effet d'un soluté sur la pression maximale 57
4.8 Effet d'une concentration hypereutectique 59
4.9 Transport du soluté lors du gel en milieu poreux 61
5 CHAPITRE V – ASPECTS EXPÉRIMENTAUX 74
5.1 Montage expérimental 74
5.2 Choix du milieu poreux et des sels 75
5.3 Préparation de l'échantillon 76
5.4 Description des types d'essais 77
5.5 Caractérisation du milieu poreux 79
5.6 Mesure de la composition des échantillons après essais 81
5.7 Description des conditions expérimentales 82
6 CHAPITRE VI - APPARENCE DE LA SÉGRÉGATION 85
6.1 Sans sel ajouté (H_2O distillée) 85
6.2 Avec solutions aqueuses concentrées 89
6.3 Conclusions 95
7 CHAPITRE VII - CINÉTIQUE DU SOULÈVEMENT 96
7.1 Introduction 96
7.2 Mesures expérimentales 96
7.3 Migration des amas de particules 98

7.4 Modélisation simple 100
7.5 Conclusion 105
8 CHAPITRE VIII - TRANSPORT DU SEL 106
8.1 Introduction 106
8.2 Modélisation 106
8.3 Description et interprétation des profils de concentration mesurés 121
8.4 Simulation des profils de concentration 123
8.5 Discussion sur certains aspects phénoménologiques 125
9 CHAPITRE IX - PRESSIONS GÉNÉRÉES 127
9.1 Introduction 127
9.2 Effet du taux de refroidissement 128
9.3 Effet de la concentration 129
9.4 Interprétation de la pression maximale 130
10 CHAPITRE X - INTERVALLE DE TEMPÉRATURE CRITIQUE 139
10.1 Introduction 139
10.2 Température de la face chaude de la ZSA (T_{SC}) 139
10.3 Température de la face froide de la ZGA (T_{AF}) 141
10.4 Conclusion 143
11 CHAPITRE XI - INTERPRÉTATION GLOBALE DES RÉSULTATS 144
11.1 Introduction 144
11.2 Découpage des zones et apparence 146
11.3 Cinétique de soulèvement 149
11.4 Pression générée 151
11.5 Gamme importante de température 153
12 CHAPITRE XII - APPLICATION AU CAS DU REVÊTEMENT DES CUVES D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM 154
12.1 Introduction 154
12.2 Zones susceptibles de subir du soulèvement gélif 158
12.3 Apparence 162

12.4 Intervalle de température importante 164
12.5 Pressions 167
12.6 Conclusion 171
13 CHAPITRE XIII – CONCLUSION GÉNÉRALE 174
13.1 Apparence de la zone de ségrégation 174
13.2 Cinétique de soulèvement 175
13.3 Pression maximale 177
13.4 Intervalle de température critique 177
13.5 Applications industrielles 178
14 CHAPITRE XIV - RECOMMANDATIONS 180
RÉFÉRENCES 182
ANNEXES 200

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1: Phénomènes de transport directs et couplés rencontrés dans les milieux poreux partiellement gelés (d'après Perfect et al, 1991) 62
Tableau 5.1: Analyse chimique de la poudre d'alumine. 79
Tableau 5.2: Conditions expérimentales imposées. 83
Tableau 7.1: Données relatives aux calculs de vitesses de soulèvement durant le régime thermique stationnaire 97
Tableau 7.2: Données ayant servies à estimer la vitesse des amas de particules. 98
Tableau 7.3: Valeurs des paramètres employées pour effectuer les calculs de vitesse d'amas de particules. 104
Tableau 7.4: Vitesses des amas de particules calculées à l'aide de l'équation 7.11. 105
Tableau 8.1: Valeurs des paramètres utilisés pour faire l'étude du comportement du programme de résolution numérique. 114
Tableau 8.2: Conditions lors des essais utilisées pour valider le programme de simulation 119
Tableau 8.3: Paramètres des essais dont le profil de concentration a été mesuré. 121
Tableau 9.1: Estimation de la teneur critique en liquide et courbure apparente de l'interface solide/liquide. 134
Tableau 9.2: Concentrations seuils estimées 137
Tableau 12.1: Degré de satisfaction des conditions nécessaires à l'apparition du soulèvement gélif dans les diverses zones d'un revêtement de cuve. 162
Tableau 12.2: Estimation des pressions théoriques maximales générées par la cristallisation dans diverses zones du revêtement 169

LISTE DES FIGURE S

Figure 1.1: Schéma d'une cuve moderne. 201

Figure 1.2: Exemples de cartes de corrosion obtenues avec diverses valeurs de rapport sodique: a) R_{Na} = 1,0, b) R_{Na} = 0,6, c) R_{Na} = 0,3 et d) R_{Na} = 0,0. 202

Figure 3.1: Schéma montrant le découpage conventionnel d'une section de sol subissant du soulèvement gélif ainsi que son profil thermique. 203

Figure 3.2: Apparence de deux types de sols: Type N dans lequel la glace ségréguée n'est pas visible et type V dans lequel le glace est visible. 204

Figure 3.3: Évolution de l'apparence d'un échantillon d'argile de Manaitabashi soumis à un gel prolongé. Le soulèvement mesuré pendant la même période est également présenté. 205

Figure 3.4: Représentation du film d'eau près d'une surface selon Gilpin (1978). (a) Variation assumée du potentiel chimique et la variation de pression résultant dans l'eau libre à proximité de la surface d'un substrat. (b) Le film liquide en équilibre entre le substrat et la glace l'entourant. 206

Figure 3.5: Exemples d'évolution de teneur en eau non gelée en fonction de la température pour des sols de finesses différentes et ne contenant pas de sel (d'après Williams 1988). 207

Figure 3.6: Schéma des profils de pressions lors du soulèvement. 208

Figure 3.7: Mesures expérimentales de la pression en fonction de la température. Notez la déviation par rapport à la droite correspondant à l'équation (III-22) (Takashi et al., 1981). 209

Figure 4.1: Mesures de teneur en liquide résiduel obtenues sur des échantillons de limon de Lanzhou mélangés à des solutions de H_2O-NaCl. La teneur initiale en liquide est exprimée par W_o (%pd) et la concentration en soluté est représentée par S_o (%pd) (Lixin, 1991). 210

Figure 4.2: Schématisation d'une courbe de teneur en liquide lorsqu'une solution concentrée est mélangée au milieu poreux. Les discontinuités sont causées par l'atteinte du liquidus et de l'eutectique de la solution. 211

Figure 4.3: Évolution de la pression générée par des échantillons de sable argileux mélangés à des solutions aqueuses H_2O-NaCl (Hammamji, 1969).....212

Figure 4.4: Effet de la concentration en sel sur le potentiel de ségrégation à différents niveaux de chargement imposés (Konrad, 1990). 213

Figure 4.5: Effet d'une charge imposée sur le soulèvement d'un échantillon de terreau contenant 15,8% de sel (Na_2SO_4 + NaCl) (Chen et al., 1988).....214

Figure 4.6: Diagramme de phase hypothétique simplifié. Le paramètre k_o est une constante. 215

Figure 4.7: Profil de concentration mesuré dans un échantillon de gravelle contenant une solution d'eau de mer (salinité 50 °/oo) et gelé à 1,1°C/h dans un gradient thermique d'environ 0,8°/cm. Les points solides sont des mesures de concentration du liquide résiduel au cours de l'essai. Les points vides correspondent à la concentration globale à la fin de l'essai (Mahar et al., 1983). 216

Figure 4.8: Profil de concentration mesuré dans un échantillon de sable contenant une solution H_2O-NaCl 3,5%pd et gelé de haut en bas à 0,02°C/h dans un gradient thermique d'environ 1°/cm (Baker et Osterkamp, 1989). Les repères horizontaux correspondent à la position du front de gel.....217

Figure 4.9: Schéma du profil de concentration obtenu lors du gel de bas en haut d'échantillon de limon argileux contenant une solution H_2O-NaCl (d'après Konrad et McCammon, 1990). 218

Figure 4.10: Schéma du diagramme de phases d'une solution simple dans lequel les deux solides n'ont pas de solubilité réciproque. 219

Figure 4.11: Schéma représentant l'évolution du profil de concentration obtenu lors de la solidification à vitesse constante d'une solution proeutectique (dont le diagramme de phase est donné à la figure 4.10). Les conditions supposées

sont: coefficient de distribution est constant, pas de diffusion dans le solide et le soluté diffuse dans le liquide. Notez l'établissement d'un régime stationnaire dynamique après que le front de rejet soit chargé de soluté. ...220

Figure 5.1: Photo du montage expérimental dans lequel les essais de soulèvement ont été réalisés. (a) Les principales composantes sont: une enceinte expérimentale, un bâti rigide, deux bains thermostatiques programmables ainsi qu'un système d'acquisition. (b) Vue rapprochée de la cellule contenant l'échantillon que l'on peut voir grâce à une ouverture pratiquée dans l'isolant thermique. 221

Figure 5.2: Schéma de la cellule expérimentale. Elle consiste en un cylindre transparent (S) entouré d'un isolant (F et B) dans lequel l'échantillon (G) est placé. Le piston (C) repose sur l'échantillon. L'échantillon est placé entre deux pierres poreuses (E). Deux échangeurs de chaleur (H et D), un dans le piston et l'autre à la base du cylindre impose l'histoire thermique désirée. Une série de thermocouples (T) permettent de mesurer la distribution thermique. Le liquide est alimenté par un conduit (M) aménagé dans le piston. Le piston est fixé à l'extrémité d'une tige (K) instrumentée permettant de mesurer le soulèvement et la force générée par l'échantillon. 222

Figure 5.3: Diagramme d'équilibre H_2O-Na_2CO_3 en pourcentage poids. 223

Figure 5.4: Diagramme d'équilibre H_2O-KCl en pourcentage poids. 224

Figure 5.5: Distribution granulométrique de la poudre d'alumine fine. 225

Figure 5.6: Distribution porosimétrique d'un échantillon de poudre d'alumine fine préparée selon la méthode décrite puis séchée. 226

Figure 5.7: Courbe d'évaluation de la précision de l'appareillage servant à évaluer la conductance spécifique. Les points ronds ont été obtenus expérimentalement et ceux carrés ont été pris dans le *CRC Handbook of Chem. & Phys.*, 73ième éd. 227

Figure 5.8: Évaluation de la teneur en soluté du liquide utilisé pour préparer un échantillon. Les données représentées par des points carrés ont été prises

dans le *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73ième éd. La ligne pointillée correspond à la projection de la mesure obtenue avec le filtrat de l'échantillon. 228
Figure 6.1: Photo de l'échantillon 48 à la fin de l'essai. 229
Figure 6.2: Photo de l'échantillon 49 : (a) Partie supérieure et (b) partie inférieure (prise à angle) 230
Figure 6.3: Photo de l'échantillon 14 à la fin de l'essai. 231
Figure 6.4: Photo de l'échantillon 50 à la fin de l'essai. 232
Figure 6.5: Photo du dessus de l'échantillon 50 après que sa partie non gelée ait été retirée. 233
Figure 6.6: Évolution de l'apparence de l'échantillon 28 : (a) t = 46,1 h, (b) t = 50,3 h et (c) t = 110 h 234
Figure 6.7: Évolution de l'apparence de l'échantillon 29 : (a) t = 65,3 h, (b) t = 95,9 h et (c) t = 117,2 h 235
Figure 6.8: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant la portion effectuée en soulèvement libre des essais 28 et 29. Les taux de refroidissement lors des essais 28 et 29 ont été respectivement de 0,1°C/h et 0,05°C/h. On note que la capacité à accumuler de la glace est plus faible dans l'échantillon ayant subi le taux de refroidissement le plus élevé. 237
Figure 6.9 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 16 : (a) t = 20 h et (b) t = 90 h. 238
Figure 6.9 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 16 : (c) t = 260 h et (d) t = 336 h. 239
Figure 6.10 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (a) t = 42,5 h, (b) t = 133,7 h, (c) t = 182,4 h, (d) t = 278,6 h et (e) t = 325,5 h. 240
Figure 6.10 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (f) t = 350,6 h, (g) t = 373,4 h, (h) t = 446,6h, (i) t = 470,7 h et (j) t = 493,4 h. 241
Figure 6.10 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (k) t = 547,0 h, (l) t = 879,3 h et (m) t = 1021,7 h. 242

Figure 6.11 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 18 : (a) t = 112 h, (b) t = 185 h, (c) t = 228 h et (d) t = 353 h.....243
Figure 6.11 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 18 : (e) t = 425 h, (f) t = 544 h et (g) t = 587 h. 244
Figure 6.12: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 16, 19 et 18. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la concentration augmente. 245
Figure 6.13 : Apparence des cristaux verticaux obtenus lors de l'essais 16 (a) et (b) lorsque vu du dessus à travers la bande de glace. Notez la similitude dans l'apparence avec les essais 18 et 19.....246
Figure 6.13 (suite): Apparence des cristaux verticaux obtenus lors des essais 19 (c) et 18 (d) lorsque vu du dessus à travers la bande de glace. Notez la similitude dans l'apparence avec l'essai 16.....247
Figure 6.14 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 26 : (a) t = 77,3 h, (b) t = 100,7 h, (c) t = 119,0 h et (d) t = 262,3 h.....248
Figure 6.15 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 25 : (a) t = 89 h, (b) t = 117 h, (c) t = 161 h, (d) t = 263 h et (e) t = 279 h. 249
Figure 6.16 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 27: (a) t = 114,4 h, (b) t = 135,8 h, (c) t = 160,2 h, (d) t = 234,6 h et (e) t = 257,5 h.....250
Figure 6.17: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 26, 25 et 27. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la concentration augmente. 251
Figure 6.18 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 20: (a) t = 13,8 h, (b) t = 46,3 h, (c) t = 91,9 h et (d) t = 186,1 h.....252
Figure 6.18 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 20: (e) t = 256,4 h.....253
Figure 6.19 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 22: (a) t = 15,4 h, (b) t = 88,3 h, (c) t = 157,9 h, (d) t = 236,4 h et (e) t = 254,2 h.....254
Figure 6.19 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 22: (f) t = 306,3 h, (g) t = 358,5 h et (h) t = 373,4 h. 255

Figure 6.20: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 20 et 22. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la pression appliquée est plus grande...256
Figure 6.21 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 30: (a) t = 44,1 h. (b) t = 65,5 h. (c) t = 89,3 h et (d) t = 115 h.....257
Figure 6.21 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 30: (e) t = 138 h et(f) t = 162 h. 258
Figure 6.22: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 29 et 30. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque du sel est ajouté.....259
Figure 7.1: Exemple typique de courbe de soulèvement obtenue lors de refroidissement en échelon. 260
Figure 7.2: Évolution de l'apparence de l'échantillon 17: (a) t = 64 h. (b) t = 135 h. (c) t = 236 h et (d) t = 304 h. 261
Figure 7.3: Schéma d'un amas de particules idéalisé se déplaçant à travers la ZSA. 263
Figure 8.1: Évolution de la teneur en liquide en fonction de la température pour diverses solutions H_2O-KCl en tenant compte du confinement et de la restriction à l'eutectique. 264
Figure 8.2: Résultats de la simulation test obtenus à l'aide du programme de simulation en comparaison avec la méthode Crank-Nicolson combinés à un algorithme Gauss-Seidel. La simulation test est l'évolution d'un profil en échelon. La grande similitude entre les deux courbes confirme la capacité du programme à simuler adéquatement la diffusion dans des conditions de forts gradients de concentration.....265
Figure 8.3 : Organigramme simplifié du programme de simulation. On y voit principalement la stratégie de recherche des conditions d'équilibre. 266
Figure 8.4 : Organigramme simplifié de la sous-routine traitant le bilan de volume. ...267
Figure 8.5 : Mise en évidence de l'effet de la densité du solide sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 268

Figure 8.6 : Mise en évidence de l'effet de la concentration nominale de la solution sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.....269
Figure 8.7 : Mise en évidence de l'effet du coefficient de diffusion sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 270
Figure 8.8 : Mise en évidence de l'effet du gradient thermique sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 271
Figure 8.9 : Mise en évidence de l'effet du taux de refroidissement sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 272
Figure 8.10 : Mise en évidence de l'effet de la durée du plateau sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 273
Figure 8.11 : Mise en évidence de l'effet de la texture du milieu poreux sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation. 274
Figure 8.12 : Histoires thermiques des essais (a) SAP1 et (b) SAP3 (Konrad, 1989)...275
Figure 8.12 (suite): Histoires thermiques des essais (c) SAP9 et (d) S52 (Konrad, 1989). 276
Figure 8.13 : Profils de concentration mesurés et simulés des essais (a) SAP1 et (b) SAP3. 277
Figure 8.13 (suite): Profils de concentration mesurés et simulés des essais (c) SAP9 et (d) S52. 278
Figure 8.14 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 18. 279
Figure 8.15 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 19. 280
Figure 8.16 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 25. 281
Figure 8.17 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 30. 282
Figure 8.18 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 43. 283
Figure 8.19 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 44. 284
Figure 8.20 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 58. 285
Figure 9.1 : Effet du taux de refroidissement sur l'évolution de la pression avec une solution 2%pd Na_2CO_3-H_2O. Les barres verticales correspondent aux moments où le refroidissement se termine. Les numéros apparaissant à droite

des lignes dans la partie inférieure de la légende correspondent aux numéros des essais.....286
Figure 9.2 : Effet de la concentration sur la pression maximale pour le système H_2O-Na_2CO_3. Le taux de refroidissement est de 0.2°C/h et est le même dans tous les essais.....287
Figure 9.3 : Effet de la concentration sur la pression maximale pour le système H_2O-KCl. Le taux de refroidissement est de 0,2°C/h et est le même dans tous les essais.....288
Figure 9.4 : Pression maximale mesurée en fonction de la concentration de la solution H_2O-KCl.....289
Figure 9.5 : Schématisation des profils de pressions dans la zone partiellement gelée (inspiré de Miller (1978)).....290
Figure 9.6 : Fonction de texture de trois matériaux pulvérulents : *Alumine fine*, *litière d'alumine* et une *litière réfractaire*.....291
Figure 9.7 : Schématisation des profils de pressions dans la zone partiellement gelée contenant une solution 4%pd KCl-H_2O.....292
Figure 10.1 : Estimation de la température à la face chaude de la ZSA (T_{SC}).....293
Figure 12.1 : Diagrammes d'équilibres des systèmes : (a) NaF-Na_3AlF_6-Al_2O_3 et (b) Na_3AlF_6-Al_2O_3.....296
Figure 12.2 : Exemple de micrographie montrant l'interface de corrosion d'un réfractaire aluminosiliceux possédant un rapport Al_2O_3/SiO_2 de 1,3 exposé à du bain cryolithique.....297
Figure 12.3 : Exemple de micrographie montrant l'interface de corrosion d'un réfractaire aluminosiliceux possédant un rapport Al_2O_3/SiO_2 de 0,4 exposé à du bain cryolithique.....298
Figure 12.4 : Schémas des profils de teneur en liquide associés aux cinq scénarios retenus : (A) revêtement inerte, (B) litière de type L_B avec brique de type B_H, (C) Litière L_H avec brique B_B, (D) litière L_B avec brique B_B et (E) litière L_H avec brique B_H. Les courbes en petit pointillé sur le graphique du scénario (a)

délimitent qualitativement l'enveloppe des possibilités compte tenu de l'incertitude de la composition chimique. Une enveloppe similaire aurait pu être tracée sur chacun des autres profils. 299

Figure 12.5 : Exemple de cristaux trouvés en dessous des blocs de carbone. Dans ce cas-ci, il s'agit de cristaux de NaF (Villiaumite) presque purs. 300

Figure 12.6 : Diagramme d'équilibre réciproque du système Na_6F_6-Al_2F_6-Al_2O_3-Na_6O_3. Le cercle représente la composition typique d'une cuve. Les deux lignes pointillées délimitent l'enveloppe approximative de l'évolution de la composition du bain à mesure qu'il pénètre dans les blocs de carbone. La flèche représente une tendance moyenne..... 301

Figure 12.7 : Évolution de la teneur en solide d'une solution cryolithique dont la composition change à mesure que la réaction avec le sodium métallique progresse. L'évolution de la composition est présentée sur le diagramme de la figure 12.6. 302

Figure 12.8 : Fonction de texture pour un échantillon de bloc d'anthracite calculée à partir des résultats obtenus par porosimétrie au mercure. 303

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I – FIGURES 200

ANNEXE II – VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DE COMPOSITION DES ÉCHANTILLONS 304

ANNEXE III – OBTENTION DES PARAMÈTRES DE LA FONCTION DE TEXTURE 307

ANNEXE IV – DONNÉES EXPÉRIMENTALES RECUEILLIES LORS DES ESSAIS DE SOULÈVEMENT GÉLIF 309

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

A: Paramètre ajustable dans une fonction

A: Surface d'un amas quelconque de particules

a, a_0, a_1, ...: Paramètres ajustables dans une fonction

a: Rayon d'un défaut plat circulaire; [m]

$a_{l,L}$: Activité du solvant dans la phase liquide

A_P: Fraction surfacique qu'occupent les amas de particules; [adm.]

A_S: Facteur de correction (Miller et al, 1960); [adm.]

B: Paramètre ajustable dans une fonction

b: Paramètre dans une fonction (Banin et Anderson, 1974)

C: Concentration (Banin et Anderson, 1974); [meq/ litre de soln]

CR: Rapport massique NaF/AlF_3 dans le bain électrolytique

Cg: Concentration massique en soluté dans la solution; [%poids]

C_u: Coefficient d'uniformité défini par D_{60}/D_{10}; [adm.]

Cv: Concentration volumique en soluté dans la solution liquide; [g/cm^3 de Soln]

C_α^i: Concentration de l'espèce α dans la phase i; [g/m^3]

D_{10}: Diamètre des particules à 10% passant; [μm]

D_{50} : Diamètre des particules à 50% passant; [μm]

D_{60} : Diamètre des particules à 60% passant; [μm]

D_{eff} : Coefficient de diffusion effectif; [m^2/s]

D^o: Coefficient de diffusion à dilution infinie; [m^2/s]

D*: Coefficient de diffusion apparent dans le milieu poreux non gelé et saturé; [m^2/s]

e: Contenu en soluté (équation 4.7); [meq de sel/ g de sol]

e: Rapport des vides; [cm^3 d'air et de liquide/cm^3 de poudre et de solide]

e: Constante mathématique valant approximativement 2,718; [adm.]

g_α: Propriété générale exprimée par unité de volume

$\Delta_{fus}g$: Variation d'énergie libre de Gibbs lors de la fusion;[J/mol]

h: Soulèvement de l'échantillon; [μm], [mm]

$\Delta_{fus}h°$: Variation standard d'enthalpie lors de la fusion;[J/mol]

I: Taux de création local par unité de volume

j: Flux de matière (équation 4.11)

$\underline{K}$: Courbure moyenne d'une interface; [m]

K_I: Facteur d'intensité de contrainte en mode I; [$Pa \cdot m^{1/2}$]

K_{IC}: Ténacité en mode I; [$Pa \cdot m^{1/2}$]

k: Coefficient de distribution, défini par $C_\alpha^S/C_\alpha^{L,\infty}$ (équation 4.20)

k_o: Coefficient de distribution à l'équilibre

k*: Coefficient de distribution interfacial

K_{Seuil}: Facteur d'intensité de contrainte à partir duquel une fissure peut avancer dans le contexte de la corrosion sous contrainte; [$Pa \cdot m^{1/2}$]

K^{hyd}: Conductibilité hydraulique;[$m^2/Pa \cdot s$]

K^S: Conductibilité hydraulique à l'état saturé; [$m^2/Pa \cdot s$]

L: Longueur de l'échantillon; [mm]

L_{ij}: Coefficient de couplage entre le $i^{ième}$ flux et le $j^{ième}$ gradient de potentiel

n: Porosité; [m^3 pore/m^3 milieu poreux]

n: Paramètre ajustable dans une fonction

m: Paramètre ajustable dans une fonction

m^L: Pente du liquidus

m^S: Pente du solidus

M_α: Masse de l'espèce α; [g]

M_w: Masse moléculaire de l'eau; [g/mol]

P: Pression; [Pa]

P_e: Contrainte intergranulaire effective (Miller, 1978); [Pa]

P_n: Contrainte interstitielle ("*neutral stress*"), (Miller, 1978); [Pa]

P_{max}: Pression maximale qu'un milieu poreux peut générer; [Pa]

P_{sep}: Pression de séparation (Gilpin, 1980); [Pa]

ΔP_{SL}: Différence de pression à l'interface solide/liquide; [Pa]

ΔP_b: Pression de désaturation ("*air-entry value*"); [Pa]

ΔP_{bg}: ΔP_{SL} nécessaire pour que la glace se propage dans le réseau poreux; [Pa]

q: Taille d'un élément dans l'analyse numérique; [m]

r : Rayon de courbure; [m^{-1}]

R: Constante thermodynamique dont la valeur est approximativement 8.3144; [J/K]

R_p: Rayon des particules de sol; [m]

R_{PS}: Rayon de courbure de l'interface particule/solide; [m]

R_{SL}: Rayon de courbure de l'interface solide/liquide; [m]

s: Entropie molaire; [J/mol·K]

S_o: Concentration nominale en soluté (Lixin, 1991); [g sel/ 100 g d'eau]

SP: Potentiel de ségrégation (Konrad, 1990); [$mm^2/s \cdot °C$]

SP_{to}: SP à l'amorce de la dernière lentille (Konrad, 1990); [$mm^2/s \cdot °C$]

T: Température; [K], [°C]

t: Temps; [s], [h], [j]

t_A, t_B: Temps pour lesquels la vitesse de soulèvement a été calculée; [h]

t_i, t_f: Temps servant de références dans des calculs de vitesses d'amas de particules; [h]

t_α: Concentration massique de l'espèce α; [%poids]

T_l: Une température (figure 4.6); [°C]

T_{AF}: Température de la face froide de la ZGA

T_E: Température de la transformation eutectique (figure 4.6); [°C]

T_{Eut}: Température de la transformation eutectique; [°C]

$T_f°$: Température de fusion standard: [K]

T_L: Température du liquidus d'une solution à une concentration donnée; [K]

T_{SC}: Température de la face chaude de la ZSA

T_{SF}: Température à la face chaude de la lentille lorsqu'elle s'initie (Konrad, 1989a); [°C]

T_{SM}: Température à la face chaude de la lentille lorsqu'elle arrête de croître (Konrad, 1989a); [°C]

U_i: Fraction volumique des pores occupée par la phase *i*; [m^3/m^3 de pore]

V: Vitesse; [m/s]

Vr: Catégorie d'aspect visuel de sol (Andersland et Ladanyi,1994)

Vs: Catégorie d'aspect visuel de sol (Andersland et Ladanyi,1994)

v_α: Volume molaire de l'espèce α; [m^3/mol]

W_L: Teneur en liquide résiduel; [g de liquide/100g de sol sec]

W_o: Teneur en eau (Lixin, 1991); [g / g sol sec]

X_α: Fraction molaire de l'espèce α; [mol/mol]

Z: Position verticale; [m]

z: Valence d'un ion (équation 4.7)

ZGA: Zone gelée active

ZGI: Zone gelée inactive

ZSA: Zone de ségrégation apparente

α: Paramètre ajustable dans une fonction

α: Facteur de mobilité; [adm.]

δ: Distance caractérisant l'étendu de la zone dans laquelle $C_\alpha^L > C_\alpha^{L,\infty}$ (équation 4.22)

δ: Petite variation de masse dans le contexte de l'analyse numérique; [g]

ε: Déformation du sol (Konrad et Duquennoi, 1993); [m/m]

ε: Potentiel électrique (équation 4.11); [V]

ε_f: Déformation à la rupture d'un sol (Konrad et Duquennoi, 1993); [m/m]

γ_α: Coefficient d'activité de l'espèce α; [adm]

λ: Paramètre ajustable dans une fonction

μ: Potentiel chimique; [J/mol]

ν_2: Nombre d'ions produits par une molécule de soluté (équation 4.7)

π: Pression osmotique; [Pa]

π: Constante dont la valeur vaut approximativement 3,1416; [Rad]

ρ: Densité; [g/cm^3]

σ_{SL}: Tension interfaciale solide/liquide

θ: Angle de mouillage de l'interface eau/particule/glace; [°]

θ_i: Contenu volumique de la phase "i" dans un élément de volume; [m^3/m^3]

τ_{app}: Facteur de tortuosité; [m^2 de milieu poreux/ m^2 de solution]

χ: Facteur de partition des contraintes dont la valeur se situe entre 0 et 1: [adm.]

Indices:

+, -: Relatif aux ions chargés positivement et négativement

1: Solvant

2: Soluté

(1), (2): Relatif aux systèmes *eau/alumine* et *bain fondu/revêtement*, respectivement.

a: Appliquée

app: Apparent

B: Relatif aux céramiques réfractaires qui tendent à former peu de liquide lorsque exposées aux agents cryolithiques (section 12)

BF: Bain thermostatique froid

BC: Bain thermostatique chaud

c: Coulombique

Eut: Relatif à l'eutectique

f: Final

f^+: Côté chaud du front de solidification (équation 4.24)

f^-: Côté froid du front de solidification (équation 4.24)

fus: Relatif à la fusion

g: Relatif à la glace

g_α: Propriété générale de l'espèce α

H: Relatif aux céramiques réfractaires qui tendent à former beaucoup de liquide lorsque exposées aux agents cryolithiques (section 12)

h: Anthalpique

i: Initiale

i: Compteur de numéro d'éléments dans l'analyse numérique

L: Phase liquide

o: Nominal ou initial

o: État standard

P: Relatif aux amas de particules

S: Phase solide (excluant le milieu poreux)

Soln: Solution

tot: Total

Exposants:

c: Valeur critique d'une variable

f: Relatif au front de solidification ou de gel

fer: Système fermé (Konrad et Duquennoi. 1993)

i: Identificateur général de phase

j: Compteur d'incréments de temps

k: Compteur d'itérations

o: État, système ou valeur référence

ouv: Système ouvert (Konrad et Duquennoi. 1993)

$\underline{L}$: Dans la phase liquide à l'interface (équation 4.21)

$\underline{S}$: Dans la phase solide à l'interface (équation 4.20)

∞: Loin en avant du front de solidification (équation 4.20)

Opérateurs:

d: Différentiel

div: Divergence

∂: Dérivé partielle

Δ: Delta

δ: Petite variation d'une variable

∇: Gradient, dérivé par rapport à une coordonnée spatiale

Autres:

Majuscule grasse: Quantité vectorielle.

INTRODUCTION

Depuis plus de 100 ans l'aluminium est produit à partir du procédé Hall-Héroult. Il s'agit d'un procédé électrochimique par lequel l'alumine (Al_2O_3) est réduite par du carbone avec l'assistance d'un potentiel électrique. Dans ce procédé, l'alumine est dissoute dans un bain de sels fluorés principalement composé de cryolithe (Na_3AlF_6) et maintenu à environ 965°C. L'électrolyse se fait dans de grandes cuves qui sont placées côte à côte et reliées électriquement en série pour former ce qui est appelée une ligne de production. La figure 1.1 présente un schéma d'une cuve moderne. Dans la cuve, l'aluminium se dépose à la cathode, une nappe d'aluminium, et l'oxygène réagit avec l'anode de carbone pour former du gaz carbonique qui est évacué.

La rentabilité de l'opération est fortement liée à la durée de vie moyenne des cuves. Au cours des cent dernières années, la vie moyenne d'une cuve est passée de quelques jours à 2000-3000 jours. Énormément d'efforts ont été investis afin d'améliorer la conception des cuves, la qualité des matériaux entrant dans leur fabrication et l'efficacité du contrôle du procédé. Il est admit que la durée de vie théorique des cuves actuelles est d'environ 4000 jours. Pour atteindre cet objectif ou même le dépasser, il est important de bien comprendre les processus conduisant à la détérioration du revêtement des cuves, en particulier ceux ayant fait l'objet de moins d'attentions par le passé. Le présent projet se situe dans le cadre particulier de cette philosophie.

L'un des problèmes fréquemment rencontrés est le soulèvement des blocs de fond. Il s'agit d'un phénomène progressif qui mène éventuellement à la perte de l'étanchéité de la cuve. Plusieurs mécanismes sont soupçonnés d'être à l'origine de ce soulèvement. Ils sont présentés au chapitre 1.

La cristallisation du bain dans le revêtement est un de ces mécanismes qui est souvent évoqué. Cependant, sa possible contribution n'a jamais été vérifiée expérimentalement et

le mécanisme lui-même n'a que très peu été étudié. Une revue de ce qui a été publié sur ce mécanisme est présentée au chapitre 2. Une attention particulière est portée sur les tentatives expérimentales de mettre en évidence le phénomène.

En prenant en compte les échecs rencontrés dans le passé, une tentative de mettre au point un montage expérimental permettant de simuler à petite échelle la cristallisation du bain dans le revêtement a été faite. Des difficultés expérimentales insurmontables à court terme nous ont forcées à réorienter la partie expérimentale du projet. Il a été alors décidé d'utiliser un modèle à l'eau afin de d'étudier certains aspects fondamentaux entourant le phénomène de la cristallisation des solutions dans les milieux poreux.

Le gel de l'eau dans les sols, et en particulier le soulèvement causé par celui-ci, est étudié depuis plusieurs années par les gens en génie civil et ceux de la science des sols et donc, une quantité importante de connaissances ont été publiées à ce sujet. Le chapitre 3 présente une revue de cette littérature. Le chapitre 4 traite plus spécifiquement de différents aspects entourant le gèle des solutions aqueuses dans les sols.

Le chapitre 5 traite des aspects expérimentaux. Les principaux points abordés sont: la description du montage mise au point pour faire les essais de gel, la justification du milieu poreux et sa caractérisation, la préparation des échantillons, la description des types d'essais réalisés, la présentation des conditions expérimentales et, finalement, la description de la méthode de mesure des concentrations de sel.

Dans les chapitres suivants, on présente et interprète les résultats obtenus. La division des résultats est faite de façon à préparer le terrain pour faciliter la réponse aux principales questions concernant la cristallisation du bain dans le revêtement des cuves d'électrolyse. Cependant, dans ces chapitres, les descriptions ainsi que le travail de compréhension sont basés uniquement sur le système "poudre/solutions aqueuses". Ces chapitres constituent donc le cœur de la contribution scientifique de cette thèse. Voici en

bref les sujets couverts par ces chapitres: Apparence de la ségrégation, chapitre 6; Cinétique du soulèvement, chapitre 7; Transport du sel, chapitre 8; Pressions générées, chapitre 9; Intervalle de températures critiques, chapitre 10.

L'ensemble de ces résultats et analyses est ensuite refondu afin d'en retirer un tout cohérent présenté dans le chapitre 11 qui est intitulé: Interprétation globale des résultats.

Les connaissances tirées de la littérature ainsi que celles générées dans le présent travail sont ensuite appliquées, au chapitre 12, au cas du revêtement des cuves d'électrolyse de l'aluminium. L'objectif de ce chapitre est de déterminer la probabilité que la cristallisation du bain dans le revêtement joue un rôle significatif dans le phénomène du soulèvement des blocs de fond.

1 CHAPITRE I – SOULÈVEMENT DES BLOCS DE FOND

1.1 Description du revêtement

Le revêtement d'une cuve est principalement constitué de carbone et de briques réfractaires disposées dans un caisson d'acier (figure 1.1). La partie directement exposée au bain liquide est faite de carbone. On peut qualifier de "béton" de carbone le type de matériaux carboné employé (en faisant bien sûr abstraction du type de liant utilisé). Le fond de la cuve est constitué de plusieurs blocs de carbone précuits placés côte à côte et dans le sens transversal de la cuve. C'est à l'intérieur de ces blocs que les barres collectrices, qui amène le courant, sont placées. D'autres blocs de carbone sont utilisés pour former les parois latérales de la cuve. Dans certaines cuves, ces blocs sont faits en carbure de silicium. Entre les parois et le fond, un talus de pâte de carbone (béton non cuit) assure l'étanchéité. Très souvent, cette pâte est également employée pour faire le jointoiement des blocs de fond, un peu comme on le ferait avec du mortier.

La partie sous-jacente aux blocs peut contenir jusqu'à quatre composantes.

Litière: Sert à niveler le revêtement afin de bien asseoir les blocs de carbone. Sa composition peut être choisie de façon à agir comme une barrière chimique.

Réfractaire dense: Agit comme une barrière contre les agents cryolithiques.

Réfractaire intermédiaire: Briques semi-isolantes servant à protéger le réfractaire isolant en maintenant la face chaude de ce dernier à une température inférieure au solidus des produits de corrosion.

ou

coupe-vapeur: Il s'agit d'une plaque d'acier ou une plaque de verre (aussi en vrac) ou d'une feuille de carbone qui a pour objectif théorique de bloquer les vapeurs et les liquides corrosifs.

Réfractaire isolant: Limite les pertes thermiques de la cuve.

La litière est le plus souvent faite d'alumine électrolytique. Cependant, la tendance de l'alumine à réagir en produisant un gain de volume appréciable a motivé l'utilisation d'autres matériaux. Certains designs utilisent des litières qui visent à agir comme barrière chimique. Dans ce cas, la fonction litière et celle de barrière sont combinées ce qui simplifie le travail de brasquage. Les barrières chimiques en usage sont à base d'anorthite, de fosterite ou d'olivine.

Pour la zone dense du revêtement, et le cas échéant celle intermédiaire, des briques aluminosilliceuses de divers rapports Al_2O_3/SiO_2 sont utilisées. Il n'existe pas actuellement de consensus clair sur la composition optimum qui devrait être choisie. Les recommandations vont de l'utilisation de briques à haute alumine de type II (classification ISO 1109) aux briques à feux à faible alumine. Les briques à feux (30%pd $\leq Al_2O_3 < 45$%pd) sont cependant le type qui est le plus largement employé.

La partie isolante est constituée soit de panneaux de vermicullite, soit de silicate de calcium, de briques à feux isolantes ou d'un matériau pulvérulent.

1.2 Mécanismes de soulèvement des blocs de fond

Le soulèvement des blocs cathodiques est un phénomène fréquemment observé qui entraîne avec le temps la fissuration des blocs ou l'apparition d'ouvertures dans le revêtement. Le soulèvement des blocs peut se faire par un mouvement en flexion ou par une translation globale vers le haut. En faisant référence aux travaux de plusieurs auteurs, Sørlie et Øye (1994a) résument ainsi les mécanismes et phénomènes pouvant contribuer au soulèvement des blocs:

- Restriction des expansions thermique et sodique.
- Gradients verticaux d'expansions thermique et sodique (non linéaires).
- Conversion du revêtement.

- Cristallisation du bain

Les trois premiers mécanismes ont été l'objet d'un grand nombre de travaux. Bien que le degré de connaissance de ces mécanismes soit nettement plus avancé que celui du dernier, il est de l'avis de l'auteur que la contribution de ces mécanismes au soulèvement des blocs de fond est encore mal quantifiée.

1.2.1 Restriction des gonflements sodique et thermique

Avant de parler de son effet, rappelons brièvement ce qu'est le gonflement sodique. Dans une cuve d'électrolyse, une certaine quantité de sodium métallique est produite soit par déposition électrolytique, soit directement par la réaction chimique suivante (Dewing, 1974):

$$3NaF_{(bain)} + Al_{(l)} \Rightarrow AlF_{3\,(bain)} + 3Na_{(Al)}$$

Le sodium ainsi obtenu est ensuite dissout dans le carbone des blocs cathodiques (Dewing, 1974). La solution solide particulière obtenue est souvent appelée intercalation en raison de la forte tendance qu'ont les atomes de sodium à se loger entre les plans hexagonaux du réseau atomique du graphite (Asher, 1959). L'intercalation du sodium provoque une augmentation de volume. L'ampleur du gonflement sodique est inversement proportionnelle au degré de graphitisation du carbone lequel est fonction de la graphitabilité du carbone employé et de sa température de cuisson (Vadla, 1959; Dewing, 1974; Schreiner et Øye, 1995). Il varie entre 0,5% et 1,5% pour les blocs anthracitiques et entre 0,25% à 0,35% pour les blocs graphitiques (Sørlie et Øye, 1994a).

Le gonflement sodique est fortement influencé par l'application d'une pression (Dewing, 1974). Guilliatt et Chandler (1977) ont mesuré qu'une pression de l'ordre de 10MPa est nécessaire pour éliminer presque complètement le gonflement sodique dans les blocs anthracitiques.

Mentionnons au passage que le sodium dissout dans le carbone augmente sa mouillabilité face au bain électrolytique (Hollingshead, 1963; Welch, Hyland et James, 2001), ce qui permet à ce dernier de pénétrer plus facilement dans le revêtement.

Le gonflement des blocs cathodiques, qu'il soit d'origine sodique ou thermique, est restreint par la réaction du caisson rigide. Cette restriction tend à faire flamber les blocs et donc entraîne une flexion. Le coefficient d'allongement thermique des blocs varie selon la nature du carbone dont ils sont fabriqués. Le coefficient d'allongement thermique moyen entre 25 et 1000°C est de 2 à $4x10^{-6}°C^{-1}$ (Sorlie et Øye, 1989a). Ces valeurs sont faibles par rapport à celles du gonflement sodique mesurées dans la plupart des types de blocs. La composante principale du gonflement est donc celle d'origine sodique. L'ampleur de la flexion peut être diminuée en modifiant la conception de la cuve (Welch, Hyland et James, 2001), en particulier celle du piédestal des blocs. Des calculs faits par Rolf et Peterson (1987) à l'aide d'éléments finis et représentant diverses conditions de restriction, montre que le soulèvement au centre d'une cuve peut varier de 2cm, pour une restriction très faible, à plus de 25cm pour une restriction totale. Comme le font remarquer Rolf et Peterson, la condition de restriction totale constitue un cas limite puisque le matériel autour des blocs et le caisson peuvent se déformer pour relâcher une partie des contraintes.

1.2.2 Gradient de gonflement non-linéaire

Une flexion dans les blocs peut également être obtenue si le gradient thermique ou celui du gonflement sodique n'est pas linéaire. Les contraintes internes générées dans ces circonstances ont tendance à faire courber les blocs vers le haut (Guilliatt et Chandler, 1977). Ces conditions se rencontrent surtout lors du démarrage d'une cuve. Le régime thermique ne prend que quelques jours à se stabiliser. Cependant, le régime transitoire de pénétration du sodium, lui, est plus long et dure quelques mois étant donné que le

coefficient de diffusion du sodium dans le carbone (anthracite) est de $2\text{-}4x10^{-5}cm^2/s$ (Dewing, 1974).

Selon Wilkening (1987), le soulèvement produit par ce phénomène pourrait être de l'ordre de quelques centimètres et serait temporaire. Il se résorberait dès que les gradients diminuent, à moins que du bain ait eu le temps de s'infiltrer et de se solidifier dans la cavité momentanément créée, comme l'ont suggéré Rolf et Peterson (1987).

Il n'est pas certain que le gradient de gonflement sodique se résorbe complètement lorsque la concentration en sodium s'uniformise. La compression responsable de la flexion des blocs (et de tout le revêtement de fond dans le sens longitudinale de la cuve) empêche une partie du gonflement et ce, de façon plus importante à la face froide des blocs. Si la relation contrainte/gonflement n'est pas linéaire (si $\varepsilon_{Na} \neq a_1 \cdot \sigma + a_0$), le champ de déformation (du au gonflement sodique) peut difficilement devenir linéaire. De plus, il est très probable que la face chaude des blocs est ou devient en tension au cours de la vie de la cuve. On peut donc s'attendre à ce que l'ampleur du gonflement sodique dans cette portion des blocs soit supérieure à ce qui est mesuré sur des échantillons libres. Ce qui permettrait d'obtenir une flexion encore plus importante des blocs sans engendrer leur rupture. Cette avenue mériterait d'être explorée.

1.2.3 Conversion du revêtement

Ce sujet est couvert dans un petit nombre d'articles clefs et a déjà fait l'objet de revues. Ce qui suit constitue un résumé des publications suivantes: Dell (1985), Tabereaux (1992), Rutlin (1998), Schoning, Grande et Siljan (1999), et Pelletier, Allaire, Siljan et Tabereaux (2001).

Le revêtement est exposé à un flux de matière provenant de la cuve et à un flux d'air qui s'infiltre par les ouvertures des barres collectrices et le tablier. Les principales espèces actives sont donc: NaF, Na_3AlF_6, Na, O_2 et N_2.

La quantité relative de fluorure par rapport à celle de sodium possède une certaine incidence sur le patron de corrosion dominant dans le revêtement sous les blocs de carbone. Cette proportion relative est quantifiée par le rapport sodique (R_{Na}) qui est défini comme le rapport entre le flux de sodium métallique sur le flux de sodium total entrant dans le revêtement. Lorsque ce rapport est faible, le revêtement est principalement exposé à un mélange NaF et Na_3AlF_6. Lorsqu'il est élevé, la corrosion est dominée par l'effet du Na et du NaF. La valeur du rapport sodique dépend principalement de la perméabilité des blocs de carbone. Une perméabilité élevée favorise l'obtention d'un rapport sodique faible.

Revêtement carboné

Le revêtement de carbone peut être converti en réagissant avec l'air selon les réactions suivantes:

$$4\ Na_{(Soln\ C)} + 2\ C_{(S)} + 3\ O_{2(g)} \Rightarrow 2\ Na_2CO_{3(s)} \qquad (1.1)$$

$$6\ Na_{(Soln\ C)} + 5\ CO_{2(S)} \Rightarrow 2\ Na_2CO_{3(s)} + C_{(s)} + CO_{(g)} \qquad (1.2)$$

$$2\ Na_{(Soln\ C)} + 2\ C_{(S)} + N_{2(g)} \Rightarrow 2\ NaCN_{(s)} \qquad (1.3)$$

Ces réactions se produisent principalement à la face froide des blocs de côté. Dans certains cas, la quantité de carbonate de sodium formée est telle que les blocs de côté se font déplacer. Il arrive également qu'une certaine quantité d'aluminium s'infiltre sous le revêtement de carbone et réagisse avec ce dernier pour former une quantité importante de carbure d'aluminium (Sorlie, Hvistendhal et Øye, 1993).

$$3\ Al_{(l)} + 4\ C_{(s)} \Rightarrow Al_3C_{4(s)} \qquad (1.4)$$

Réfractaires aluminosiliceux

Ce type de réfractaire est endommagé à la présence de sodium métallique et de fluorure de sodium. De façon générale, le patron de corrosion de ce type de réfractaire est le suivant:

$Na_2O + NaF + AlF_3 + [réfractaire] \Rightarrow$

$$[composés\ Na\text{-}Al\text{-}F] + [composés\ Al\text{-}Si\text{-}Na\text{-}O] \qquad (1.5)$$

Les produits de corrosion obtenus varient selon la composition du réfractaire, le rapport cryolithique du bain et le rapport sodique. L'évolution de la composition minéralogique d'un revêtement peut être visualisée à l'aide de cartes de corrosion. La figure 1.2 montre des exemples de cartes de corrosion obtenues avec diverses valeurs de rapport sodique. Ces cartes de corrosion sont en fait des projections du diagramme de coexistence du système $NaF\text{-}AlF_3\text{-}SiF_4\text{-}Na_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Sur ces cartes, une ligne étroite signifie que la cryolithe est stable et une ligne épaisse indique que le fluorure de sodium est stable. Un domaine bordé par ces deux types de ligne contient donc, en plus des oxydes indiqués aux extrémités, du NaF et du Na_3AlF_6. L'évolution de la composition minéralogique d'un réfractaire suit une ligne verticale partant de sa composition initiale (axe des X).

Les réfractaires à haute teneur en alumine, incluant l'alumine en vrac, ont tendance à former de l'alumine-β. Cette réaction s'accompagne d'un gain de volume très significatif. Les briques à feux, elles, ont tendance à se transformer en néphéline combinée à une quantité importante de phase vitreuse. Finalement, les briques à feux à faible teneur en alumine ainsi que les produits siliceux sont le plus souvent complètement transformés en phases amorphes. Dans ce dernier cas, une séparation de phase est souvent observée laquelle mène à l'apparition d'un liquide riche en fluorures surnageant une phase riche en oxydes. Ces réactions ne s'accompagnent pas nécessairement d'un gain de volume. Cependant, l'accumulation des produits de réactions peut occasionner des efforts sous les blocs cathodiques.

Les produits de réactions obtenus à partir d'un réfractaire donné ne sont pas toujours ceux mentionnés au paragraphe précédent. En fait, cela dépend fortement du rapport sodique. On peut diviser le comportement des cuves en deux familles: les cuves humides, dont le rapport sodique est faible, et les cuves sèches dont le rapport sodique est élevé. De façon simplifiée, on peut dire que les comportements décrits au paragraphe précédent sont ceux obtenus dans une cuve humide.

Réfractaires à base d'anorthite

Peu d'études ont été réalisées sur la résistance des réfractaires à base d'anorthite aux conditions retrouvées dans le revêtement de cuve. Ces produits n'ont été testés en laboratoire que dans des conditions "humides". Il en ressort que ce type de produit est susceptible de réagir avec le NaF et le Na_3AlF_6 selon les réactions suivantes.

$$2\ NaF_{(l)} + CaAl_2Si_2O_{8(s)} \Rightarrow CaF_{2(s)} + 2\ NaAlSiO_{4(s)} \qquad (1.6)$$

$$2\ Na_3AlF_{6(l)} + 6\ CaAl_2Si_2O_{8(s)} \Rightarrow 6\ CaF_{2(s)} + 3\ NaAlSi_3O_{8(l)} + 3\ NaAlSiO_{4(s)} + 4\ Al_2O_{3(s)} \qquad (1.7)$$

$$2\ Na_3AlF_{6(l)} + 2\ CaAl_2Si_2O_{8(s)} + 2\ Ca_2Al_2SiO_{6(s)} \Rightarrow CaF_{2(s)} + 2\ NaAlSiO_{4(s)} + 4\ Al_2O_{3(s)} \qquad (1.8)$$

L'idée première derrière l'utilisation des produits à base d'anorthite est de favoriser la formation de produits de corrosion solides aux températures d'opération dans le but de former une barrière *in situ*. Comme pour les aluminosiliceux, les produits de corrosion peuvent s'accumuler et entraîner l'apparition d'une pression sous les blocs de carbone.

Notons au passage que pour compléter la compréhension du comportement de ce type de produits, des essais dans un environnement simulant une cuve sèche seraient utiles.

Réfractaires à base de fosterite

Le comportement de ce type de produit est encore moins bien connu que celui des produits à base d'anorthite. En présence de cryolithe, la fosterite réagit comme suit.

$$Na_3AlF_{6(l)} + Mg_2SiO_{4(s)} \Rightarrow 2\ NaMgF_{3(s)} + NaAlSiO_{4(s)} \qquad (1.9)$$

Selon une étude préliminaire de Schoning (1999), la tendance à former des phases solides aux températures d'opération diminue lorsque les produits à base de fosterite sont exposés à du fluorure de sodium. Cependant, ce type de produit montre une bonne stabilité dans des conditions de cuves très sèches selon une autre étude préliminaire réalisée (mais non publiée) par Pelletier et Allaire.

1.2.4 Cristallisation du bain

L'autre mécanisme par lequel les blocs de fond peuvent être soulevés est la cristallisation du bain. Ce mécanisme a été proposé afin expliquer la présence de plaques de cristaux de sels dans le revêtement. Ces plaques de cristaux, que l'on appelle lentilles, sont disposées, lorsqu'on en trouve, parallèlement par rapport aux isothermes dans le revêtement. Avant de décrire ce mécanisme, il faut mentionner que malgré que plusieurs chercheurs tels que Waddington (1963) ainsi que Sørlie, Hvistendhal et Øyé (1993) l'aient suggéré, il n'a pas encore été validé expérimentalement. Une revue complète des publications traitant de la cristallisation du bain dans le revêtement des cuves d'électrolyse est présentée au chapitre suivant.

2 CHAPITRE II - CRISTALLISATION DU BAIN DANS LE REVÊTEMENT

La possibilité que la cristallisation du bain puisse contribuer de façon significative à la dégradation du revêtement, a été mentionnée dans la littérature pour la première fois par Waddington (1963). Les lentilles que Waddington a observées étaient principalement constituées soit de cryolithe, soit de fluorure de sodium. Des lentilles de fluorure de sodium ont également été rapportées dans la littérature par Seltveit en 1987 (référence No.2 de Nygard et Ratkje, 1994) et par Pelletier, Allaire et Gilbert en 1995. Le phénomène de formation de lentilles dans le revêtement des cuves continue donc d'être observé. Malgré cela, très peu de travaux sur ce sujet ont été réalisés et publiés.

2.1 Origine du flux de matière

Selon Waddington (1963), la percolation du bain liquide est produite par deux forces: la pression hydrostatique produite par la colonne de bain liquide, et la thermocapillarité, résultant de l'augmentation de la tension superficielle de l'électrolyte avec une diminution de la température. Pour appuyer cette hypothèse, Waddington rapporte une expérience dans laquelle une goutte de bain, placée sur un fil de platine soumis à gradient thermique, se déplace vers les basses températures et ce, à l'encontre de la gravité. Cependant, l'action de la thermocapillarité dans les milieux poreux est généralement de très faible intensité et est maximale pour des degrés de saturation faibles (Deryaguin et Melnikova, 1956). Il est donc peu probable que la thermocapillarité soit la principale force motrice dans des blocs cathodiques.

Sørlie et Øyé (1994) expliquent, en référant à Everett (1961) que le mouvement du bain se ferait en raison de la croissance préférentielle des cristaux à l'intérieure des plus gros pores.

> *"What takes place is a preferential growth of crystals in the larger pores of a porous solid. If a supercooled liquid begins to freeze in a fine pore and in an interconnected large pore, crystal growth in the small pore will be limited by the pore space in which it is contained. Once a difference in size has been established between crystals, the larger crystals will grow at the expense of the smaller"*

Selon Sørlie et Øyé donc, la force motrice du flux de matière serait la différence de potentiel chimique qui existe spontanément entre les cristaux de NaF ou de Na_3AlF_6 situés dans les petits pores et ceux situés dans les plus grands pores.

Nygard et Ratkje (1994) ont traité le problème du transport du bain dans un gradient thermique dans le cadre de la thermodynamique irréversible. En référence avec d'autres de leurs travaux qu'ils ont effectués sur des argiles saturées d'eau, ils ont proposé que le transport du bain liquide vers les lentilles de cristaux se fait grâce à un couplage très important entre le flux de chaleur et le flux de matière (le bain liquide).

Il apparaît que l'origine du flux de matière dans le revêtement n'a pas été expliquée ou présentée avec suffisamment de détails. La revue du cas de l'eau dans les sols permettra de palier cette lacune.

2.2 Pression générée par la cristallisation du bain

Même si des lentilles de cristaux sont fréquemment trouvées dans les revêtements, il n'a jamais été vérifié expérimentalement que le bain pouvait générer des pressions

importantes en cristallisant. Malgré cela, le principe selon lequel la cristallisation du bain génère des pressions dans le revêtement est généralement accepté.

Waddington (1963) fait remarquer que les pressions générées sont perpendiculaires aux isothermes et donc dans la direction de croissance des cristaux. Cette idée a été reprise intégralement par Sørlie et Øyé. Cette affirmation doit être interprétée d'un point de vue macroscopique et dans un contexte où une lentille est déjà formée.

À l'échelle microscopique, à l'intérieur des pores, la pression générée par les cristaux n'est pas unidirectionnelle. Lorsqu'un cristal croit dans un milieu poreux, il finit par s'appuyer sur une partie de la paroi du pore qui le contient. Si une pression est générée, elle est appliquée sur toute cette surface de contact, non pas selon une direction particulière. De plus, comme le fait remarquer entre autres O'Neil (1983), bien qu'un cristal puisse supporter un état de contrainte complexe, il a tendance à "relaxer" afin d'uniformiser sont état de contrainte. Théoriquement et de façon simplifiée, cette relaxation devrait conduire à l'application d'une contrainte isotrope à l'intérieure des pores.

Si une telle pression est générée dans une portion donnée d'un milieu poreux rigide, il y aura apparition, aux limites de cette zone, d'une contrainte de scission ainsi que d'une composante normale si la déformation dans cette direction est restreinte. Lorsqu'une fissure apparaît, donc lorsqu'une lentille se forme, la composante en cisaillement est relaxée et il ne reste alors que la composante normale. C'est de cette composante dont parlent Waddington, Sørlie et Øyé sans qu'ils ne l'aient expliquée clairement.

Un des aspects les plus importants concernant la cristallisation du bain est la pression maximum qu'elle peut générer. Il n'existe à ce jour aucune mesure expérimentale de la pression que génère le bain en se cristallisant dans le revêtement en service.

2.3 Température critique

À mesure que le bain percole à travers le revêtement, il se refroidit. Lorsqu'il atteint sa température de liquidus, un solide primaire commence à cristalliser. La solution en équilibre avec ce solide peut ensuite continuer à percoler vers des isothermes de plus en plus bas (plus froids) ce qui entraîne la poursuite de la solidification. Selon la complexité du système, la solution résiduelle peut rencontrer un certain nombre de points invariants le long de son chemin de cristallisation. À chacun de ces invariants, un autre solide commence à se solidifier. À la température du dernier invariant, un eutectique ou un péritectique, la solution restante cristallise.

Waddington (1963) suggère, puisque le bain peut rencontrer plusieurs invariants sur son chemin de cristallisation, qu'il existe peut-être plusieurs isothermes critiques où une lentille pourrait apparaître, moyennant certaines conditions mécaniques. Il ajoute que la diminution de la capacité isolante du revêtement avec le temps, pourrait favoriser l'apparition d'une série de lentilles pour chaque isotherme critique.

Les explications et propositions de Waddington (1963) sont basées sur des observations faites avant 1963. À cette époque, la résistance mécanique des revêtements de carbone, entre autres ceux faits de pâte non précuite, était bien inférieure à ceux d'aujourd'hui. De plus, l'isolation du fond des cuves est nettement plus importante de nos jours, ce qui aide à maintenir plus chaude la face froide des blocs. Il est bien possible que ces changements soient responsables du fait qu'il est plutôt rare maintenant de voir des blocs cathodiques contenant des lentilles de cristaux comme celles qu'observait Waddington (Read, 1995). Ceci suggère que soit les isothermes critiques ne sont normalement plus à l'intérieur des blocs, soit la résistance mécanique accrue de ces derniers rend plus difficile l'initiation des lentilles. Malgré cela, si un ou plusieurs isothermes critiques existent, leur connaissance est essentielle afin d'en tenir compte dans la conception des

cuves et le choix des matériaux. De façon générale dans l'industrie, on considère critique l'intervalle de température 850-880°C (Hale, 1989).

2.4 Simulation expérimentale

La même année que Waddington publiait son article sur le rôle possible de la cristallisation du bain dans la dégradation du revêtement des cuves, Bacon (1963) fit une tentative de simulation du phénomène. Bacon prit des échantillons de blocs de carbone et de graphite (1,9cm x 1,9cm x 5,1cm) et les imprégna avec de la cryolithe à une pression de 1,38MPa et à une température de 1000°C. Il n'est pas clairement spécifié s'il s'agissait d'échantillons vierges mais le contexte suggère que ce soit le cas. Les blocs imprégnés ont été placés dans un contenant avec de l'aluminium et de la cryolithe puis ils ont été cyclés thermiquement entre 650 et 1000°C trente fois sur une période de 3 jours. Bacon n'a trouvé aucune évidence d'endommagement à l'examen microscopique des échantillons. Il fait lui-même remarquer que les conditions expérimentales de ses expériences sont significativement différentes des conditions de services réelles, et donc que l'absence d'endommagement ne permet pas d'éliminer la possibilité que la cristallisation puisse causer du dommage. En fait, plusieurs aspects de son expérience peuvent avoir nuient à l'obtention de dommage. Premièrement, le fait que les blocs aient été imprégnés de force sans que le carbone ne soit mouillable, change considérablement le comportement du bain liquide en particulier lorsqu'il se cristallise. Il est toutefois possible que la présence d'aluminium ait permis de générer du sodium pour rendre une partie de l'échantillon mouillable avant la fin des essais. Deuxièmement, le taux moyen de chauffage et de refroidissement lors des essais était extrêmement élevé, soit environ 300°C/h. Étant donné que l'intervalle de solidification de la solution cryolithique est souvent d'au plus 300°C, cela implique que l'échantillon disposait de moins d'une heure à chaque cycle pour développer une certaine pression, après quoi elle redescendait à zéro. Une partie de ce temps doit de plus servir à pomper du liquide à l'intérieure des

blocs puisque lors de la fusion, le bain subit une expansion volumique de l'ordre de 15-20%. Finalement, l'aspect qui peut avoir le plus compromis le succès de la simulation est le fait que les échantillons n'aient pas été soumis à un gradient thermique. Bacon lui-même fait remarquer cette lacune.

Depuis Bacon, une seule autre tentative de simulation de la cristallisation du bain a été publiée. Nygård et Ratkje (1994) ont placé des échantillons cylindriques (ϕ = 25mm x 110mm) dans un creuset dont la base possédait une cavité remplie de bain liquide. Les échantillons ont été fabriqués à partir de blocs de carbone anthracitique comptant 1600 jours d'utilisation. L'ensemble fût soumis à un gradient thermique unidirectionnel dont l'intensité a été variée d'un essai à l'autre. La température dans la partie supérieure de l'échantillon était toujours la même, soit 885°C. Celle à la base a été fixée à 900, 895 et 890°C. Le bain placé à la base des échantillons et qui servait de source de liquide, avait la composition eutectique (NaF - 23%pd AlF_3), donc une température de fusion de 888°C. Le liquidus du bain contenu dans les échantillons avant essai se situait, selon Nygård et Ratkje, entre 920 et 930°C. Les essais ont durée 12 jours.

Dans aucun des essais, un changement de dimension attribuable à la formation d'une lentille n'a été mesuré. Comme le font remarquer les auteurs, il est possible que la durée des essais ait été insuffisante. Cependant, étant donné que le liquidus de la source de bain était 30 à 40°C inférieur à celui contenu dans les échantillons, il est probable que la fusion du bain dans l'échantillon ait été davantage favorisée que sa cristallisation.

La reproduction du phénomène de cristallisation du bain dans le revêtement de cuve est une tâche très difficile. Le bain est extrêmement corrosif envers les oxydes et le carbone se consume rapidement en présence d'oxygène à des températures de 900-1000°C. Le fait que le carbone soit un bon conducteur thermique rend très difficile l'obtention de gradients thermiques significatifs, à moins d'utiliser des échantillons de grande taille. De plus, l'utilisation d'échantillons pris sur des blocs usés limite la capacité de contrôler la

composition du bain qu'ils contiennent. De l'autre côté, l'imprégnation d'échantillons vierges doit être faite en présence de sodium, ce qui complique le processus d'imprégnation. De plus, la libération rapide d'une grande quantité de sodium peut entraîner l'apparition de forts gradients de gonflement sodique dans les échantillons ce qui risque de causer leur rupture.

2.5 L'utilisation d'un modèle à l'eau

Initialement, il était prévu de mettre au point un montage permettant de simuler à plus petite échelle la cristallisation du bain liquide dans un revêtement de cuve soumis à un gradient thermique unidirectionnel. En raison d'un certain nombre de difficultés expérimentales, entre autres le maintien d'une sole étanche, il a été impossible de poursuivre les expérimentations dans le système *solutions fluorées/revêtement de cuve*.

Il est apparu à ce moment raisonnable d'utiliser un modèle plus simple, afin d'améliorer le niveau de connaissance fondamentale sur la cristallisation du bain dans les revêtements de cuve d'électrolyse. Le choix d'un modèle à l'eau est tout naturel étant donnée qu'une grande quantité de travaux de recherche ont été faits sur le gel de l'eau dans les sols. Le fait que les températures nécessaires pour étudier le gel des solutions aqueuses soient beaucoup plus basses que celles pour des sels fondus, permet une plus grande liberté dans le choix des matériaux entrant dans la fabrication du montage expérimental. Par exemple, il est possible d'utiliser une enceinte expérimentale en polymère transparent ce qui permet l'observation directe du phénomène.

À la base du présent travail de recherche, il y a une conviction profonde que les phénomènes fondamentaux gouvernant la cristallisation d'une solution dans un milieu poreux, sont communs à toutes les solutions. Par conséquent, basée sur cette idée, les

résultats obtenus avec des solutions aqueuses devraient être qualitativement les mêmes que ceux attendus avec du bain cryolithique.

3 CHAPITRE III - CRISTALLISATION DE L'EAU DANS LES MILIEUX POREUX

La cristallisation de l'eau dans les milieux poreux est abordée ici par le cas du gel de l'eau dans les sols, et plus particulièrement par le phénomène du soulèvement gélif.

3.1 Introduction

Le soulèvement gélif est le résultat d'une ségrégation de la glace alimentée par un flux d'eau dirigé vers le front de gel. Ce flux d'eau est causé par un gradient de pression qui apparaît dans le sol gelé, et qui est lui-même induit par un gradient de température (Konrad et Morgenstern, 1980; Ladanyi et Shen, 1989). La ségrégation de glace peut se produire près de la surface ou plus profondément jusqu'à plusieurs mètres sous la surface, à mesure que le front de gèle progresse dans le sol. Tel que décrit par de nombreux auteurs, en autres Konrad et Morgenstern (1980), la glace ségréguée a tendance à former une succession de plaques minces, appelées lentilles, dont l'épaisseur est d'autant plus grande que la vitesse de déplacement du front de gel diminue et que le gradient thermique diminue. Lorsque le taux de refroidissement est très élevé, les lentilles tendent à être très minces et très rapprochées. En fait, même lorsque le taux de refroidissement est trop élevé pour permettre la formation de lentilles distinctes visibles à l'œil, il peut y avoir accumulation de glace et soulèvement gélif.

Le soulèvement total obtenu par ce phénomène dépend de plusieurs facteurs. En citant Miller (1978), Chamberlain (1981), O'Neill (1983) ainsi que Perfect et al., Marion (1995) a dressé une liste des principaux facteurs:

- Texture du sol (les limons sont plus susceptibles que les sables ou les argiles)

- Taille des pores (elle contrôle les effets de capillarité et la conductibilité hydraulique)
- Taux de refroidissement (il y a un taux de soulèvement maximum obtenu à un taux de refroidissement intermédiaire)
- Gradient thermique (il affecte l'épaisseur et donc la conductibilité hydraulique de la frange gelée; laquelle est située entre le front de gel et la lentille en croissance)
- Accessibilité de l'eau (un sol saturé avec une nappe phréatique près de la surface est davantage susceptible de produire un fort soulèvement)
- Restriction mécanique (plus grande est la restriction, et plus faible est le soulèvement)
- Présence de soluté (en général, la présence de sel diminue le soulèvement)

Conventionnellement, on divise une section de sol subissant du soulèvement gélif en trois zones: la zone non-gelée, la frange gelée et la zone gelée. La figure 3.1 montre une représentation de ce découpage. La zone non-gelée n'est en fait que le milieu poreux saturé de liquide. Dans la frange gelée, dont l'épaisseur peut varier considérablement en fonction de plusieurs facteurs, il subsiste une certaine quantité de liquide qui forme un réseau de canaux permettant le transport de liquide vers la lentille en croissance. La zone gelée, elle, comprend la ou les lentilles et les bandes de sol gelé qui les séparent. Cette zone devrait être perçue davantage comme étant inactive que complètement gelée (Konrad et Morgenstern, 1980), puisqu'une certaine quantité de liquide peut encore s'y trouver. La zone gelée (inactive) contient toutes les lentilles puisqu'il a été souvent observé en laboratoire que la formation d'une nouvelle lentille coupait l'approvisionnement à celles situées à des températures plus froides (Hoekstra, 1969; Magneau et Morgenstern, 1979).

3.2 Apparence

Il ne s'agit pas ici de décrire toutes les formes que peut prendre la glace dans les sols gelés. Il convient de s'attarder aux conditions similaires à celles rencontrées lors des essais réalisés dans le cadre de cette étude; soit un refroidissement rapide à lent, mais qui ne se prolongent pas sur des temps géologiques. Il existe une classification des sols gelés. Andersland et Ladanyi (1994) présentent en détail cette classification dans un ouvrage traitant de l'ingénierie des sols gelés.

La première étape de cette classification est indépendante du comportement au gel. Elle consiste à reconnaître les différents composants granulométriques du sol et leur proportion. La poudre utilisée dans la présente étude ne contient que des fines (-200 mesh ou <74μm) et donc serait classée dans le même groupe que les limons ou les argiles.

La deuxième étape est de classer l'apparence du sol gelé. On distingue deux grandes classes. Il y a les sols dans lesquels la glace ségréguée n'est pas visible à l'œil nu (type N), et les sols dans lesquels il y a de la glace ségréguée visible (type V). La figure 3.2 montre l'apparence de ces deux classes de sols. Les sols de type N contiennent de la glace mais elle se situe principalement dans les pores. Si le degré de saturation est suffisant, ces cristaux de glace (souvent de forme allongée) peuvent devenir visibles. La formation de ces cristaux n'est pas le résultat d'une ségrégation macroscopique, elle est principalement causée par l'augmentation de volume de l'eau lors du gel et par le dépassement du volume des pores. Les sols du type V se divisent en quatre sous-catégories. Les plus pertinentes ici sont celles concernant les sols contenant des formations de glace irrégulières ou orientées, et ceux possédant de la glace stratifiée ou clairement orientée. La glace formée dans cette dernière catégorie se présente comme des feuillets de glace d'épaisseurs variables mais ne contenant pas de particule. Cependant, comme les feuillets de glace peuvent être très minces, le sol peut avoir

l'apparence d'un mélange finement dispersé de glace et de particules. Lorsqu'il y a formation de bande de glace, d'épaisseur importante, on peut désigner cette zone comme étant à proprement dit de la "glace" ou une lentille de glace. On peut également faire la distinction entre une lentille contenant des inclusions de sol et une lentille sans inclusion.

Tel que décrit précédemment, lorsque la ségrégation de la glace se produit sous la surface, elle a tendance à former des bandes horizontales de glace en alternance avec des bandes de sol. L'épaisseur de ces bandes augmente pour des vitesses de refroidissement plus lentes. Dans un échantillon en laboratoire, les bandes, ou lentilles de glace, sont souvent continues sur toute la surface de l'échantillon.

Il est très souvent possible de distinguer à l'intérieur des lentilles, des cristaux orientés perpendiculairement à celles-ci, donc parallèlement aux flux de chaleur. De très fines bulles d'air peuvent également s'aligner selon la même orientation.

Il arrive également que de minces bandes verticales (ou filons) de glace apparaissent. MacKay (1974) suggère qu'elles apparaissent dans les sols compressibles lorsqu'il y a retrait latéral causé par un assèchement résultant de la migration latérale de l'eau sur de courtes distances. Un sol saturé qui s'assèche devient plus compact ce qui permet de créer des espaces qui se remplissent de glace. Il s'agit d'un processus similaire à ce qui se passe lors du séchage des argiles à la différence que dans le présent cas, les fissures sont remplies de glace.

L'apparence des échantillons peut changer au fil du temps même après l'immobilisation du front de gel. Généralement, de tels changements ne sont pas rapportés puisque les essais sont soit trop courts, soit tout simplement arrêtés après l'immobilisation du front de gel. Ces changements résulteraient de l'action de la regélation. Miller (1970) explique que ce phénomène, qui entraîne une migration des particules de sol dans la glace, se

produit par un processus continue de fusion, migration et gel de l'eau autour des particules de sol.

Orhai et Yamamoto (1985) ont fait des observations prolongées sur un échantillon d'argile de Manaitabashi ($d_{50} \approx 5\mu m$) soumis à un gradient thermique de 2,0-2,3°C/cm. Leur échantillon de 6cm de haut fût gelé sous une pression de 0,39MPa. À la fin du refroidissement, la pression fût augmentée à 2,45MPa et après stabilisation, elle fût diminuée à 0MPa. Le moment où la pression est complètement enlevée correspond au temps t = 0 des observations. La figure 3.3 montre l'évolution de l'apparence de l'échantillons ainsi que le soulèvement observé durant la même période. Un certain nombre d'observations peuvent être faites. D'abord, la partie la plus froide (2,5 à 3cm) n'a pas subi de modification, probablement parce que la température y était trop froide pour que la regélation ait un effet significatif durant la période observée. Ensuite, la section centrale de l'échantillon s'est enrichie en glace en entraînant une augmentation lente ($\approx 3\mu m/h$) de la hauteur de l'échantillon. La taille de la zone de l'échantillon ne contenant pas de glace visible est demeurée inchangée à 8,5cm à partir de l'image de t = 166h. Cependant, une couche de plus faible teneur en glace visible en dessous de cette zone est apparue et s'est épaissie. Cette couche devient visible à partir de la photo prise à 1006h. Cette couche se forme à partir du matériel déplacé vers le haut par la progression de la glace dans la section centrale de l'échantillon.

Zhestkova (1978) rapporte des observations similaires pour un sol argileux. Cependant, dans ses expériences, les variations de structures ayant été obtenues dans un régime thermique non constant, il est plus difficile de les interpréter.

Ce genre d'observations supporte l'existence du phénomène de regélation et son importance dans le processus de soulèvement gélif lorsque celui-ci se prolonge à moyen et à long terme. Très peu d'observations de ce type ont été rapportées dans la littérature.

3.3 Équilibre liquide/solide

La solidification de l'eau dans un milieu poreux ne se produit pas à une température fixe comme cela se produit lorsqu'elle se solidifie de façon libre. Le confinement modifie les conditions nécessaires au maintien de l'équilibre *liquide/solide*.

La relation d'écrivant les conditions nécessaires pour maintenir l'équilibre entre un liquide et un solide pur est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron.

$$v_L(P_L\text{-}P^\circ) - v_S(P_S\text{-}P^\circ) = -\Delta_{fus}g \cong \Delta_{fus}h^\circ(T\text{-}T_f^\circ)/T_f^\circ \qquad (3.1)$$

Dans l'équation (3.1), $\Delta_{fus}g$, $\Delta_{fus}h^\circ$ et T_f° sont respectivement l'énergie molaire de Gibbs de fusion, l'enthalpie molaire standard de fusion et la température standard de fusion. Des évidences expérimentales de la validité de l'équation de Clausius-Clapeyron ont été apportées par plusieurs auteurs tels que Vignes et Dijkema (1974), Biermans Dijkema et DeVries (1978), Hoekstra (1969) ainsi que Radd et Oertle (1973), du moins pour des températures près de T_f°. L'équation de Clausius-Clapeyron est très largement utilisée pour décrire les conditions d'équilibre lors du gel de l'eau dans les sols. L'équation (3.1) peut être simplifiée de différentes façons afin de tenir compte de certaines conditions de pressions particulières.

Dans les cas où l'eau mouille bien le milieu poreux et que la glace ne le mouille pas, il apparaît une interface courbe entre la glace et l'eau liquide. Dans ces conditions données de mouillage, la pression dans la glace doit être supérieure à celle de l'eau liquide. La condition d'équilibre de cette interface courbe s'exprime par

$$P_S = P_L + 2\sigma_{SL}\underline{K} \qquad (3.2)$$

où σ_{SL} est la tension interfaciale *solide/liquide*. La courbure $\underline{K}$ moyenne est définie comme suit

$$\underline{K} \equiv \tfrac{1}{2}\,(1/r_1 + 1/r_2) \qquad (3.3)$$

où r_1 et r_2 sont les principaux rayons de courbure. L'introduction de l'équation (3.2) dans celle (3.1) donne

$$\Delta_{fus}v\,(P_S\text{-}P°) - v_L 2\sigma_{SL}\,\underline{K} = -\Delta_{fus}g(T) \cong \Delta_{fus}h°(T\text{-}T_f°)/T_f° \qquad (3.4)$$

ou

$$\Delta_{fus}v\,(P_L\text{-}P°) - v_S 2\sigma_{SL}\,\underline{K} = -\Delta_{fus}g(T) \cong \Delta_{fus}h°(T\text{-}T_f°)/T_f° \qquad (3.5)$$

Ces deux expressions sont équivalentes. Seule la variable exprimée de façon explicite diffère. Des équations équivalentes sont utilisées par plusieurs auteurs afin de décrire l'équilibre *eau/glace* dans les sols, entre autres O'Neil et Miller (1985), Konrad et Morgenstern (1980), Aguirre-Puente et Bernard (1978), Gilpin (1980), Black et Miller (1990).

Les équations (3.4) et (3.5) mettent en évidence qu'à mesure que la température descend en dessous de $T_f°$, l'interface solide/liquide doit augmenter sa courbure. Lors que le contenu en liquide devient très faible, il n'est pas certain que la représentation géométrique à l'origine des équations (3.4) et (3.5) soit valable de façon stricte. Cependant, Black et Tice (1989) ont démontré expérimentalement que ce type d'équation demeurait valide jusqu'à des teneurs en liquide très faibles. Il faut, dans ces circonstances, interpréter $\underline{K}$ comme une courbure apparente de l'interface *solide/liquide*.

3.4 Conditions thermiques favorables

Il n'est pas suffisant que le milieu poreux soit susceptible au soulèvement gélif et qu'il soit suffisamment saturé en liquide pour qu'il y ait soulèvement lors du gel. Il faut également qu'il y ait imposition de conditions thermiques favorables.

Pour qu'il y ait soulèvement, il faut qu'il y ait accumulation de glace. Le gel de l'eau libère une chaleur latente ($\Delta_{fus}h°$). Le processus de pompage de l'eau et, le cas échéant,

de travail mécanique, puise son énergie de cette libération d'enthalpie. Cependant, une portion de cette énergie est dissipée sous forme de chaleur et doit donc être évacuée. Pour que cette chaleur ne contribue pas à augmenter localement la température, et donc à renverser le processus de gel, il faut que le bilan de conduction thermique au front de ségrégation soit négatif. Ceci n'est possible que lorsque l'environnement subit un refroidissement.

De préférence, ce refroidissement doit être relativement lent. Martin (1959) ainsi que Williams et Smith (1989) expliquent pourquoi il doit en être ainsi comme suit. Pour qu'il y ait accumulation, la température de la face chaude d'une lentille doit être maintenue à l'intérieur d'un intervalle critique, lequel est propre à chaque sol. L'isotherme critique peut demeurer en contact avec la face chaude d'une lentille aussi longtemps que la chaleur latente libérée par le gel de l'eau qui alimente sa croissance est capable de compenser la différence entre les flux de chaleur entrant et sortant de la lentille par conduction. Si le taux d'extraction de chaleur est très grand, la chaleur libérée par le gel de l'eau ne peut suffire à maintenir la température au front de gel ou au front de ségrégation. Ces deux fronts se déplacent alors rapidement ne laissant que très peu de temps pour accumuler de la glace à une position donnée. La conductibilité hydraulique en avant de la lentille de glace joue également un rôle majeur dans la capacité à maintenir cette condition de croissance. Une faible conductibilité hydraulique tend à diminuer le flux d'eau acheminée à la bande de glace et donc la capacité de compenser la différence de flux de chaleur.

Étant donnée que la vitesse de soulèvement dépend du taux de refroidissement, il est clair qu'un soulèvement gélif maximum est obtenu lorsqu'un taux de refroidissement adéquat (ou optimum) est maintenu sur une longue période plutôt que lorsqu'il diminue progressivement vers une valeur nulle. Cependant sur le terrain (dans les sols), le taux de refroidissement tend à ralentir rapidement au fur et à mesure que le front de gel pénètre profondément. Lorsqu'il atteint des valeurs très faibles, typiquement 0,05°C/jour dans

les sols (Knutsson, Domaschuk et Chandler, 1985; Konrad, 1993), le taux de refroidissement se stabilise et peut alors se maintenir assez longtemps.

Pour que le soulèvement gélif puisse continuer pendant une longue période et ainsi devenir très important, il faut que le front de gel et le front de ségrégation puisse se maintenir dans une gamme de températures bien particulière, laquelle dépend de la finesse du sol (milieu poreux), de l'amplitude de la pression qui lui ait appliquée et du taux de refroidissement. En effet, suite à des études menées entre autres par Konrad (1989a), il semble que pour un ensemble de conditions données, les lentilles de glace s'initient à une température particulière (T_{SF}) et cessent leur croissance lorsque la température à leur face chaude descend en dessous d'une température (T_{SM}) elle aussi constante, mais légèrement plus froide. Aussi longtemps que le taux de refroidissement est tel que cette condition est remplie, la lentille en formation peut continuer de croître.

Deux situations permettent normalement de maintenir un certain taux de refroidissement: 1) le régime thermique transitoire n'est pas terminé ou 2) la température aux frontières est abaissée continuellement. Il arrive que même si l'échantillon soit globalement en refroidissement (très lent), la température au front de ségrégation, elle, augmente légèrement. En laboratoire, ceci se produit lorsque l'équilibre thermique est presque atteint, plusieurs heures après que les températures de consigne soient fixées. Un certain nombre d'auteurs disent avoir constaté ce phénomène pendant la croissance de la dernière lentille (Ishizaki et Nishio, 1985; Piper, Holden et Jones, 1988). Lorsque les températures imposées aux extrémités sont maintenues fixes, le réchauffement à la face chaude est causé par l'allongement de l'échantillon causé par la croissance de lentilles (Konrad et Morgenstern, 1980). En effet, on s'attend à ce que la résistance thermique globale de l'échantillon augmente en raison de: 1) l'augmentation de sa longueur et 2), l'apparition des lentilles elles-mêmes, lesquelles sont très souvent plus isolantes que le sol environnant.

La nécessité d'avoir un bilan négatif de conduction thermique au front de ségrégation est valable de façon stricte que lorsqu'il y a accumulation de glace. Évidemment, il est toujours nécessaire d'avoir une certaine période de refroidissement pour qu'il y ait amorce de la cristallisation dans le milieu poreux. Cependant, si le soulèvement est complètement restreint par une pression externe (ou interne dans le cas d'un matériau cohérent), il n'est pas essentiel de maintenir un certain taux de refroidissement pour qu'il y ait maintient de la pression. Ce qui veut dire que des pressions peuvent demeurer même après que le taux de refroidissement soit devenu nul.

3.5 Origine du flux de matière

À l'intérieur de la frange gelée, il s'établit un gradient de succion (potentiel) qui génère un flux de liquide vers la lentille. Dans ce qui suit, on présente les principaux phénomènes qui ont été proposées afin d'expliquer l'apparition de cette succion.

Capillarité

Comme il a été question à la section 3.3, lorsque l'eau gèle dans le sol, il se crée des interfaces courbées qui font en sorte que la pression dans la phase liquide est inférieure à celle dans la glace. La courbure qu'adopte l'interface dépend de la différence de pression nécessaire pour maintenir en équilibre l'eau liquide et la glace. Cette différence de pression peut être calculée à l'aide des équations (3.4) ou (3.5). L'augmentation de la courbure ne peut se faire qu'en forçant l'interface liquide/solide à pénétrer des anfractuosités de plus en plus petites. C'est pourquoi la succion capillaire augmente progressivement lorsque la température diminue, c'est-à-dire lorsque la teneur en liquide diminue.

À mesure que l'on se déplace dans la frange gelée vers des températures de plus en plus froides, la différence de pression entre la glace et l'eau doit augmenter. Le gradient de

pression hydraulique ainsi créé devrait entraîner un flux de liquide vers le front de gel et celui de ségrégation.

Osmose

La diffusion osmotique survient lorsqu'une différence de concentration de soluté introduit une différence de potentiel chimique. Un gradient de potentiel osmotique tend à faire diffuser le soluté vers les concentrations les plus faibles et le solvant dans la direction opposée. On appelle "pression osmotique" la pression qui devrait être appliquée sur une solution afin que le potentiel chimique de l'eau de cette solution égale à celui de l'eau pure, toutes autres choses étant égales.

$$\pi \equiv P_{soln} - P_L \quad \text{(à l'équilibre)} \tag{3.6}$$

Elle peut également être définie à partir de la concentration de la solution.

$$\pi \cong -(1/v^{\circ}_{l.L})RT\ln a_{l.L} \tag{3.7}$$

Lorsqu'elles sont mises dans l'eau, les particules de sol se chargent en surface et se retrouvent entourées de contre-ions; en accord avec la théorie de la double couche diffuse. Les particules de sol sont donc entourées d'une solution aqueuse (lyosphère).

Horiguchi (1987) a proposé un modèle expliquant le soulèvement gélif dans lequel l'origine du flux d'eau est le gradient de pression osmotique dans la lyosphère entourant les particules de sol. Il explique qu'un tel gradient devrait apparaître dans le sol partiellement gelé en raison du gradient thermique. En effet, lorsqu'un sol gèle, sa teneur en liquide diminue, l'épaisseur de la double couche autour des particules diminue et la concentration en soluté dans la lyosphère augmente. Le gradient de pression osmotique ainsi obtenu pourrait créer un appel d'eau vers les températures les plus froides.

Il faut toutefois mettre en perspective l'effet osmotique de la double couche diffuse. L'effet le plus prononcé est attendu pour des niveaux de concentrations faibles, lorsque la double couche est la plus épaisse et que la concentration dans la lyosphère peut être plusieurs fois supérieure à celle de la solution en volume.

Adsorption

Le potentiel chimique de l'eau est modifié à proximité d'une surface étrangère par l'effet, entre autres, des forces de van de Waals (Takagi, 1980, 1992; Dash, 1991; Kuroda, 1985; Vignes-Adler, 1977). Le potentiel chimique de l'eau diminue en fonction de la position (y) lorsqu'on s'approche d'une surface hydrophile comme celle d'une particule de sol. La présence d'une surface produit un effet stabilisant similaire à celui obtenu par la présence de solutés, d'où la similitude avec la pression osmotique évoquée par Vignes et Dijkema (1974) ainsi que Takagi (1980).

Afin de faciliter la visualisation, Takagi a suggéré de mettre en équilibre, dans une construction de l'esprit, l'eau du film avec de l'eau en volume par l'entremise d'un tensiomètre virtuel. Pour être en équilibre, l'eau en volume devrait être en dépression. Conceptuellement, on peut dire que c'est cette dépression équivalente qui pompe l'eau vers le film d'eau situé entre la surface des particules et la glace.

Plutôt que d'invoquer une dépression virtuelle, on peut imaginer une attraction causée par un puits de potentiel chimique. Examinons, comme l'a fait Gilpin (1979), la principale conséquence de la présence de ce puits de potentiel. Afin de maintenir l'équilibre thermodynamique à travers le film liquide (avec de l'eau libre à P°), l'abaissement du potentiel chimique tend à être compensé (vers le haut) par une force qui attire l'eau vers la surface des particules et ainsi en augmente la pression ($P_L(y)$) à mesure que l'on se rapproche de la surface de la particule (figure 3.4). L'abaissement de la température à des valeurs inférieures à $T_f°$ entraîne le gel ce qui provoque une amputation progressive de la couche d'eau adsorbée. Pour compenser, la glace doit appliquer une pression (P_S) sur la couche résiduelle afin de maintenir l'équilibre. Si la pression P_S ne peut augmenter suffisamment, l'eau dans la couche liquide se trouve en dépression par rapport à l'eau située à la même distance (y) de la surface mais à une température plus élevée. La présence d'un gradient thermique induirait donc un gradient

de pression dans la couche adsorbée si la glace n'arrive pas à imposer le gradient de pression nécessaire au maintien de l'équilibre.

La force d'attraction invoquée dans l'explication de Gilpin permettrait à l'eau liquide de se maintenir entre la glace et les particules. Cette pression appelée "pression disjoignante" ("*disjoining pressure*") (Derjaguin, 1986) serait responsable d'autres phénomènes similaires comme par exemple, la difficulté à faire se toucher deux plaques entre lesquelles un liquide mouillant est introduit.

La diminution de l'énergie libre de l'eau contenue dans le film, par rapport à celle de l'eau libre, a également été traitée par Dash (1989) et Kuroda (1985) en terme d'énergie interfaciale. Selon ces auteurs, la diminution de l'énergie libre de l'eau est le résultat d'une diminution de l'énergie interfaciale entre la situation où on a une interface *solide/particule*, donc "sèche", et celle où on a une interface *solide/eau/particule*, et donc humide. D'ailleurs, ce phénomène de mouillage d'un solide par un film mince de son liquide à des températures inférieures à celles de fusion, n'est pas unique à l'eau. Il est appelé fusion de surface ("*surface melting*") et est également observé avec d'autres substances, par exemple le plomb (Zangwill, 1988).

3.6 Profils à travers la frange gelée

Les deux grands défis que présente la frange gelée sont d'une part de modéliser adéquatement sous forme d'équation les processus qui s'y déroulent, et d'autre part, de mesurer ses propriétés avec suffisamment de précision. Cependant, pour comprendre les processus qui s'y déroulent, une connaissance qualitative ou semi-quantitative des différentes variables est suffisante.

3.6.1 Profil de contenu en eau liquide

L'un des aspects les plus importants concernant la frange gelée est son profil de contenu en eau liquide. La teneur résiduelle en eau liquide est fondamentalement dépendante de l'évolution de son potentiel chimique, à mesure que sa fraction volumique dans le milieu poreux diminue. Elle dépend principalement de la finesse et de la géométrie du réseau poreux en plus, bien sûr, de varier en fonction de la température. Plusieurs techniques sont rapportées avoir été utilisées afin de mesurer la teneur en liquide résiduel: calorimétrie (DTA, DSC), dilatométrie, diffraction de rayon X, résonance magnétique nucléaire (NMR),... Le lecteur est référé à l'article de Anderson et Morgenstern (1973) pour plus de détails concernant ces techniques.

La figure 3.5 montre des exemples d'évolution de la teneur en eau non gelée en fonction de la température pour des sols de finesses différentes et ne contenant pas de sel (Williams, 1988). La teneur en eau liquide varie le plus souvent de façon exponentielle (ou selon une loi de puissance) en fonction de la température. Elle peut souvent être exprimée par une équation du type

$$W_L = A(\Delta T)^{-B} \tag{3.8}$$

où W_L est exprimé en pourcentage par rapport au poids de sol sec, ΔT est l'écart de température avec la température normale de gel de l'eau, soit 0°C, et A et B sont des constantes propres à chaque sol (Andersland et Ladanyi, 1994). La teneur en eau liquide peut également être exprimée en fonction d'autres paramètres, comme par exemple, la différence de pression (ΔP_{SL}) entre la glace et l'eau (Black, 1989, 1990). Dans ce cas, on utilise des fonctions du type

$$U_L = (\Delta P_{SL}/\Delta P_b)^{-\alpha} \tag{3.9}$$

ou

$$U_L = (1/1+\lambda\Delta P_{SL})^n)^m \tag{3.10}$$

où ΔP_b est la pression de désaturation ("*air-entry value*") et α, λ, n et m sont des paramètres variables permettant de reproduire les données expérimentales. La variable

U_L est la fraction du volume des pores occupée par de l'eau liquide. D'autres fonctions ont également été proposées (Black, 1990).

La façon la plus simplifiée d'estimer théoriquement le profil de teneur en eau liquide est d'utiliser une équation similaire à celle (3.8) en connaissance du profil thermique. Si on souhaite tenir compte des conditions de pressions appliquées et d'accessibilité de l'eau liquide, il vaut mieux utiliser des approches nécessitant la connaissance de ΔP_{SL} en combinaison avec des équations du type de celles (3.9) ou (3.10). On estime alors ΔP_{SL} avec l'équation de Clausius-Clapeyron en connaissant le profil thermique et les autres conditions. Lorsque l'une des deux méthodes mentionnées est employée, on suppose implicitement que l'eau dans la frange gelée est en équilibre thermodynamique localement. On peut argumenter que même si la frange gelée n'est pas macroscopiquement en équilibre, elle est localement très près d'être à l'équilibre en chaque instant, étant donnée la lenteur relative des processus qui s'y déroulent et la grande surface d'échange qui existe entre la glace et l'eau liquide.

D'un autre côté, on peut également argumenter que l'écart à l'équilibre local est suffisant pour produire un effet significatif sur la valeur des variables intensives (pressions). Certains auteurs ont proposé des équations d'états afin de tenir compte de cet écart à l'équilibre (Konrad et Duquennoi, 1993; Miyata et Akagawa, 1998).

Entre autres, Konrad et Duquennoi (1993) ont suggéré de faire la distinction entre l'équilibre survenant dans un *système fermé* et celui survenant dans un *système ouvert*. Selon Konrad et Duquennoi, étant donné que les données relatives au contenu en eau non gelée, $W_L(\Delta T)$, sont acquises dans des conditions dites d'un *système fermé*, contrairement aux conditions rencontrées lors d'essais de soulèvement gélif, il faut appliquer une correction à ΔT avant de l'introduire dans la relation $W_L(\Delta T)$. À partir de la connaissance de la température et de la pression à un endroit donné de la frange gelée (*système ouvert*), la transformation consiste à calculer la température pour laquelle l'eau

liquide possède le même potentiel chimique dans le système fermé de référence. L'équation d'état décrivant le système fermé de référence est l'équation de Clausius-Clapeyron (équation 3.1) dans laquelle $P_S = 0$. Dans l'ensemble, cette procédure a un effet semblable, sans être identique, à celui qui résulte de l'utilisation d'équations du type (3.9) ou (3.10). Il faut noter que Konrad et Duquennoi posent que la glace dans la frange gelée est à pression atmosphérique alors que les équations (3.9) et (3.10) peuvent être utilisées sans imposer explicitement la pression de la glace dans la frange gelée.

3.6.2 Profil de conductibilité hydraulique

Comme on l'a vu, il s'établit à travers la frange gelée, un gradient de contenu en liquide. Par conséquent, il apparaît un profil de conductibilité hydraulique en fonction de la position dans la frange gelée.

La conductibilité hydraulique des sols partiellement gelés est traitée de façon similaire à celle des sols non-gelés mais partiellement saturés.

Dans la littérature, on trouve des expressions mathématiques exprimant la conductibilité en fonction: de la température, de la teneur en liquide et également en fonction de la pression capillaire (Black et Tice, 1990; Konrad et Duquennoi, 1993; Tarnawski et Wagner, 1996). Ces expressions ont les formes générales suivantes

$$K^{hyd} = K^{S} \cdot (\Delta T)^{a} \tag{3.11}$$

$$K^{hyd} = K^{S} \cdot (U_L)^{a} \tag{3.12}$$

$$K^{hyd} = K^{S} \cdot (\Delta P_b / \Delta P_{SL})^{a} \tag{3.13}$$

où K^S est la conductibilité hydraulique du sol non gelé et saturé et a est une constante propre à chaque sol (milieu poreux). D'autres formes utilisant ΔP_{SL} ont également été

proposées (voir Black, 1990). Dans le cas de l'équation (3.12), la valeur de l'exposant *a* se situe souvent entre 5 et 10 (Nixon, 1991; Konrad et Duquennoi, 1993; Jones, 1995). Les expressions utilisant le contenu en liquide ou la pression capillaire (ΔP_{SL}) sont fondamentalement plus justes et permettent théoriquement d'estimer la conductibilité hydraulique dans des conditions différentes de celles dans lesquelles les paramètres ont été mesurés.

3.6.3 Profil de pression

Pour maintenir l'eau liquide en équilibre avec de la glace en dessous de 0°C ($T_f°$), une différence de pression doit s'établir entre ces deux phases. Lorsque l'on utilise l'équation de Clausius-Clapeyron pour décrire cet état de chose, on conclu que l'eau doit être en dépression par rapport à la glace pour que leur potentiel chimique demeurent égaux. Il doit donc y avoir un gradient de différence de pression ($\nabla(\Delta P_{SL})$) qui doit s'installer pour que l'équilibre soit maintenu en chaque point. Ce gradient de ΔP_{SL} peut être soit obtenu par une augmentation progressive de la pression du solide (P_S) ou par une diminution de la pression du liquide (P_L). Le profil obtenu dépend de la capacité de l'environnement à faire augmenter P_S, de la conductibilité hydraulique de la frange gelée (et du sol non-gelé) et du taux d'extraction de la chaleur aux limites de l'échantillon et en particulier aux fronts de gel et de ségrégation.

Dans les cas où la pression P_S peut augmenter, soit parce que l'environnement impose une force sur le milieu ou par ce que le milieu est cohérent, le gradient hydraulique est moins important et l'ampleur du flux de liquide est moindre. Cette condition défavorise la croissance rapide d'une éventuelle lentille.

La figure 3.6 présente un schéma possible des profils de pression lorsqu'il y a du soulèvement. Deux choses sont à noter. La première est que la pression dans le solide (la glace) à la face chaude de la lentille est égale à la pression appliquée. La seconde est que

l'utilisation de l'équation (3.1), sans autre restriction, conduit naturellement à la prédiction de l'apparition éventuelle d'un maximum dans le profil de pression du solide. Ce type de profil est accepté par plusieurs chercheurs, entres autres Miller (1978), Gilpin (1980), O'Neill et Miller (1985), Piper, Holden et Jones (1988) et Nixon (1991). Sheng, Axelsson et Knutsson (1995). Cependant, d'autres profils ont été proposés ou utilisés lors de modélisations. Par exemple, Ladanyi et Shen (1989), ont supposé par simplicité que le profil de la pression dans la glace est linéaire entre 0 et P_a (la pression appliquée).

D'un autre côté, Konrad (1994) a suggéré que la pression de la phase solide (glace) demeure atmosphérique jusqu'à la base de la dernière lentille de glace (la lentille la plus chaude) où elle subit un échelon pour atteindre la pression appliquée. Cette proposition a été faite par suite de l'observation de la non variation des propriétés gélives de la partie d'un échantillon déjà parcourue par une frange gelée lors d'essais de gel et dégel consécutifs.

En résumé, bien que l'hypothèse de l'existence d'un maximum dans le profil de pression de la glace soit la plus acceptée, il ne s'agit pas d'une certitude.

3.7 Critère d'initiation d'une lentille

Le comportement le plus souvent observé lors d'un soulèvement gélif est l'apparition de lentilles dont l'épaisseur et l'espacement augmentent à mesure que le taux de refroidissement diminue. Pour qu'une lentille apparaisse, il faut que la glace génère une pression capable de s'opposer à la pression appliquée en plus d'un certain excès nécessaire si le sol, ou le milieu poreux, offre une résistance à l'ouverture. La pression appliquée est constituée du poids du sol situé au-dessus de la lentille active et, le cas échéant, de toute charge présente sur le sol ou de structure offrant une restriction au soulèvement.

En modélisation, un critère d'initiation est indispensable si l'on souhaite simuler l'aspect rythmique du soulèvement gélif. Un certain nombre de critères de complexité plus ou moins grande ont été utilisés pour effectuer des simulations. Tous arrivent à mimer le comportement rythmique, mais la prédiction fidèle de la position et la taille des lentilles n'est pas encore possible. Dans ce qui suit, on présente les principaux critères d'initiation proposés dans la littérature.

3.7.1 Teneur critique en glace

Une façon simple de définir l'initiation du soulèvement gélif est de dire que si la teneur en glace excède une valeur dite critique, alors les grains de sol se déplaceront pour faire place à la coalescence des cristaux de glace. Pour Kay et al. (1977) la teneur critique en glace est défini par rapport au volume initialement disponible, c'est-à-dire le volume de pore. Dans cet ordre de pensée, Taylor et Luthin (1978) ont utilisé U_S = 0,85 comme teneur critique en glace.

3.7.2 Valeur critique de P_S

Gilpin (1980) proposa qu'une lentille peut commencer à se former lorsque la pression de la glace (P_S) dépasse la pression appliquée d'une quantité qu'il nomme pression de séparation ("*separation pressure*").

$$P_S > P_a + P_{sep} \tag{3.14}$$

Le surplus de pression nécessaire dans le model de Gilpin provient d'une certaine rétention capillaire similaire à ce qui est observé avec les sols mouillés non gelés. La pression de séparation serait de l'ordre de grandeur de

$$P_{sep} \cong 2\sigma_{SL}/R_p \tag{3.15}$$

où R_p est le rayon des particules.

Dans sa modélisation, Nixon (1991) utilise une pression de séparation constante qu'il doit ajuster, à défaut d'avoir des valeurs mesurées ou estimées théoriquement, pour que ses prédictions de soulèvement corroborent des résultats expérimentaux. Comme le rapporte Nixon, un certain nombre d'évidences expérimentales suggèrent que la pression de séparation pourrait se situer entre 20kPa et 150kPa selon le sol étudié (Tsytovich, 1975; MacKay, 1980; Geotechnical Science Laboratories, 1988).

3.7.3 Contrainte intergranulaire effective nulle

Miller (1978) a proposé que l'initiation d'une nouvelle lentille peut se faire lorsque la contrainte intergranulaire effective ("*effective intergranular stress*") devient nulle à une position donnée. Dans cette condition, la contrainte appliquée n'est plus du tout supportée par les contacts particule/particule. Cette proposition est basée sur le concept que la contrainte appliquée (P_a) peut être décomposée en deux selon l'équation de Terzaghi

$$P_e = P_a - P_n \tag{3.16}$$

où P_e est la contrainte intergranulaire effective. La contrainte interstitielle ("*neutral stress*"), identifiée P_n, est la portion de la pression appliquée qui est soutenue par l'eau (solide et liquide) dans les pores. Miller estime cette dernière à l'aide d'une version modifiée d'une équation proposée par Bishop et Blight (1963) et initialement dérivée pour des sols humides insaturés

$$P_n = \chi P_L + (1-\chi)P_S \tag{3.17}$$

où χ est un facteur de partition des contraintes dont la valeur se situe entre 0 et 1. Dans la grande majorité des modélisations utilisant cette approche, χ est une fonction du contenu en eau liquide

$$\chi = [U_L]^m \tag{3.18}$$

où l'exposant m est une constante dont la valeur a été fixée entre 1 et 3 selon les auteurs (Miller, 1978; Miller et Koslow, 1981; Holden, Piper et Jones, 1985).

Dans cette approche, comme dans le calcul de la pression de séparation dans le modèle de Gilpin, on suppose que l'eau résiduelle agit par capillarité pour maintenir en contact les particules de sol. Dans ce contexte, on comprend que pour qu'une nouvelle lentille apparaisse, la pression dans la glace doit être supérieure (au moins légèrement) à la contrainte appliquée.

Bien que mathématiquement et numériquement pratique, on doit garder à l'esprit, comme le souligne Konrad et Duquennoi (1993), que le choix de la valeur de l'exposent *m*, et même de la fonction de partition, demeure relativement arbitraire.

3.7.4 Valeur critique de la déformation dans la frange gelée

Au moment de l'initiation, le flux d'eau du côté froid d'une lentille continue est fortement restreint, sinon nul, puisque la lentille agit comme une barrière contre le mouvement de l'eau. Selon Konrad et Duquennoi (1993), à ce moment, chaque élément de volume de sol situé entre la nouvelle et l'ancienne lentille subit un gel in-situ instantané. Cette transformation serait provoquée par une modification de l'équilibre thermodynamique au moment où l'eau contenue dans les pores passe d'un système dit "ouvert" à un système dit "fermé". Le gel de cette quantité d'eau provoquerait, dans chaque élément de volume, une déformation dont l'ampleur est proportionnelle à la variation de contenu en eau au cours de la transformation.

$$\varepsilon = \Delta V = n \cdot (U_L^{ouv} - U_L^{fer})\, v_S/v_L \qquad (3.19)$$

Le postulat de Konrad et Duquennoi est que l'initiation se produit au moment et à la position où la déformation dans la frange gelée atteint la déformation à la rupture (ε_f) du sol gelé. Konrad utilise comme déformation à la rupture pour une argile limoneuse à -0,2°C, une valeur de 5×10^{-4} $^{m}/_{m}$.

Comme pour le critère de la contrainte effective nulle, le critère de Konrad et Duquennoi n'a pas été totalement validé. L'aspect le plus délicat est de savoir quelle est l'ampleur

réelle du changement de volume que provoque l'isolement d'une bande de sol entre l'ancienne lentille active et celle qui s'initie.

D'autre part, il semble *a priori* plus difficile de justifier un tel critère, sans modification, pour des liquides normaux, c'est-à-dire, dont le $\Delta_{fus}v$ est positif. Or, un certain nombre d'auteurs rapportent avoir obtenu du soulèvement gélif sous forme de structure en bandes avec ce genre de liquide (Taber, 1930; Radd et Oertle, 1973).

3.7.5 Dépassement de la ténacité du milieu poreux

Lorsque le milieu poreux est cohérent, et donc, possède une résistance à la fissuration, il n'est plus suffisant pour la pression de la glace d'atteindre la contrainte appliquée. La ténacité du matériau doit être approchée ou légèrement dépassée. Walder et Hallet (1985) ont utilisé ce principe pour proposer un model de fissuration des roches soumises au gel. Dans leur modèle, ils assimilent les fissures à des défauts plats circulaires ("*penny-shaped cracks*") pour lesquels le facteur d'intensité de contrainte est le suivant

$$K_I = P_S (4a/\pi)^{1/2} \qquad (3.20$$

où a est le rayon d'un défaut. Plutôt que d'utiliser K_{IC} comme critère de rupture, ils utilisent une valeur inférieure ($0{,}35K_{IC}$). Les auteurs justifient ce choix par le fait que la roche se fissure progressivement à $K_{Seuil} < K_I < K_{IC}$ grâce à un processus similaire à ce qui est appelé "fissuration par corrosion sous contrainte" dans le cas des métaux.

3.8 Pression maximale

L'application d'une charge sur un sol réduit considérablement la vitesse de soulèvement et le soulèvement lui-même. Un des aspects les plus utiles à connaître, et en même temps difficiles à prédire, est la charge maximum qui empêchera le soulèvement d'un sol donné

(ou milieu poreux). En d'autres mots, quelle est la pression maximale que peut générer un sol donné.

3.8.1 P_{max} générée au front de gel

Les premières estimations théoriques de cette pression ont été faites dans le contexte du modèle de ségrégation au front de gel. Dans ce modèle, aussi appelé *"ice-intrusion model"* ou *"primary frost heaving"*, on considère que ΔP_{bg} est la différence de pression nécessaire pour que le front de glace se propage dans le réseau poreux. On assume donc que la pression maximale est produite au front de gel. La valeur de cette pression est fonction du rayon de courbure moyen que doit adopter le front de gel pour qu'il puisse pénétrer dans le sol. Everett et Haynes (1965) ont proposé une équation pour estimer la différence de pression qui doit être compensée afin d'empêcher la croissance d'une lentille.

$$P_{max} = \Delta P_{bg} = 2\,\sigma_{SL}\,(\cos\theta / R_{PS} + 1/R_{SL})\cdot A_S \qquad (3.21)$$

où:

σ_{SL} : tension d'interface solide/liquide

θ : angle de mouillage liquide/solide/particule

R_{SL} : rayon de courbure de l'interface solide/liquide

R_{PS} : rayon de courbure de l'interface particule/solide

A_S : facteur de correction utilisé pour convertir la pression appliquée aux interfaces particule/glace à une pression moyenne répartie sur une unité de surface de sol. Miller et al. (1960) ont déterminé théoriquement que pour des sphères empilées de façon compacte et non compacte, les valeurs de A_S devraient être de 0,907 et 0,785 respectivement.

Bien que l'expression (3.21) soit simple, elle n'en demeure pas moins difficile à appliquer pour des sols. Le défi est de déterminer des valeurs de R_{SL} et R_{PS} qui soient significatives. Pour des sphères de diamètres identiques, la valeur critique du rapport R_{PS}/R_{SL} a été estimée théoriquement à 6,46 et expérimentalement à 5,6 par Everett et

Haynes (1965). Penner (1966) a trouvé que l'expression (3.21) peut être appliquée avec un certain succès à des sphères de diamètres identiques et des tranches granulométriques minces de sols.

Pour des sols, plusieurs façons de choisir R_{PS} et R_{SL} ont été proposées. Pour R_{PS}, $0{,}5D_{50}$ et $0{,}5D_{10}$ ont été suggérés; le premier étant le plus souvent utilisé avec des tranches granulométriques minces, et le dernier avec des sols complets. Pour R_{SL}, des ratios obtenus théoriquement et expérimentalement allant de $R_{PS}/2{,}41$ à $R_{PS}/9{,}75$ ont été proposés, ainsi que des méthodes expérimentales basées sur la rétention capillaire de l'eau (ex.: "*air entry test*" et "*suction-water content*"). Ces méthodes mettent à profit la similitude qui existe entre la géométrie de l'interface eau/air lors du drainage, et celle eau/glace lors du gel.

Dans une étude comparative des différentes méthodes, Sutherland et Gaskin (1973) ont obtenu un certain succès dans la prédiction de la pression maximale pour des sols non colloïdaux, inertes et bien compactés. Selon eux, les meilleures prédictions sont obtenues en utilisant $R_{PS} = 0{,}5D_{10}$ et $R_{SL} = R_{PS}/5{,}6$.

Cependant, le choix de D_{10}, bien plus petit que le diamètre moyen, peut paraître relativement arbitraire. Les estimations de R_{SL} par des méthodes basées sur la rétention capillaire, elles, conduisent souvent à des prédictions de pressions maximales inférieures aux valeurs mesurées (Sutherland et Gaskin, 1973; Penner, 1967; Loch et Miller, 1975), ce qui irait, à l'encontre du principe accepté et vérifié par Koopmans et Miller (1966) ainsi que Black et Tice (1989) de similitude entre la géométrie de l'interface eau/air lors du drainage, et celle eau/glace lors du gel. Penner (1967) interprète cet apparent désaccord par le fait que les plus gros pores ne participent pas à l'interface; l'interface devant toujours s'arrêter là où la glace rencontre les plus petits des pores. Cette interprétation a été mise en doute entre autres par Miller (1972).

Étant donné qu'il y a de nombreuses évidences expérimentales confirmant que l'accumulation de glace se fait le plus souvent à une certaine distance derrière le front de gel (Hoekstra, 1966; Loch et Kay, 1978; Penner et Walton, 1979; Yoneyama, Ishizaki et Nishio, 1983), on devrait s'attendre à ce que la géométrie du front de gel ne soit pas celle qui gouverne la pression maximale. Ceci ne signifie toutefois pas que la géométrie de l'interface liquide/solide quelque part dans la zone gelée ou celle partiellement gelée n'est pas déterminante.

À mon avis l'erreur obtenue avec l'approche capillaire ne vient pas principalement de l'utilisation du concept de la capillarité, elle vient surtout de la mauvaise estimation de la position de l'interface responsable de la pression maximum mesurée.

3.8.2 P_{max} générée derrière le front de gel

Dans le contexte des modèles où la ségrégation se fait à l'arrière du front de ségrégation, la pression maximale est, elle aussi, générée à l'arrière du front de gel. L'équation qui décrit l'équilibre solide/liquide a été présentée précédemment :

$$v_L(P_L\text{-}P^\circ) - v_S(P_S\text{-}P^\circ) = -\Delta_{fus}g \cong \Delta_{fus}h^\circ(T\text{-}T_f^\circ)/T_f^\circ \qquad (3.1)$$

Lorsqu'on souhaite prédire la pression que peut générer la glace, la difficulté est d'estimer la température et la pression de l'eau à la position d'intérêt. Plus la pression de l'eau est faible, plus la pression dans la glace sera faible. Cependant, sachant que lorsque le soulèvement est restreint, le profil de P_L a tendance à s'aplanir et à converger vers la pression de la source (près de P°), on peut estimer que la pression maximale théorique dans la glace ne dépend que de la température.

$$P_{max} \approx (P_S\text{-}P^\circ) = \Delta_{fus}h^\circ(T_f^\circ\text{-}T)/T_f^\circ\, v_S \qquad (3.22)$$

La dérivée de cette équation en fonction de la température donne 1,12 MPa/°C. On comprend que si aucun autre critère ou limitation supplémentaire n'est ajouté, la pression maximale devrait pouvoir atteindre des valeurs considérables. L'idée qu'il n'existe pas de pression de blocage (*"shut-off pressure"*) a d'ailleurs été proposée par Penner et Ueda (1977). D'après eux, des pressions énormes peuvent se bâtir à condition que l'expérience ou le gel dure suffisamment longtemps. Les sols qui demeurent gelés plusieurs centaines ou même milliers d'années pourraient donc produire des pressions colossales.

Lorsqu'une ou des lentilles sont présentes, la pression maximale que peut produire le soulèvement gélif est liée à la température à la face chaude de la lentille active (ou qui était active puisque par définition P_{max} est atteinte lorsque la croissance est arrêtée) (Radd et Oertle, 1973; Konrad et Morgestern, 1982). Une dépendance linéaire entre la température et la pression maximale, correspondant à l'équation (3.22), a été mesurée par Radd et Oertle (1973) ainsi que par Takashi et al. (1981).

Ces derniers ont également observé que la courbe (P_{max} = f(T)) qu'ils ont obtenue expérimentalement déviait de la droite théorique (équation 3.22) à partir d'une certaine température (voir figure 3.7). Selon Takashi et al, cette déviation est associée avec la perte de continuité dans le réseau de transport de l'eau de la zone non gelée vers un éventuel front de ségrégation. Ceci revient à dire que l'hypothèse principale qui a servi à simplifier l'équation (3.1) afin d'obtenir l'équation (3.22) n'est plus respectée.

Takashi et al (1981) suggèrent l'idée qu'il existe une température critique à partir de laquelle la pression dans le liquide ne peut plus s'équilibrer avec celle de la source parce que le réseau de microcanaux, que forme le liquide résiduel, devient interrompu. Cette température critique serait une propriété de chaque sol. Étant donné que dans leurs expériences la pression maximale n'est pas atteinte dès qu'il y a déviation de la linéarité, Takashi et al. prennent comme température critique la température qui, projeté sur la droite théorique (équation 3.22), produirait la pression maximale. Cette procédure est

équivalente à découper la courbe expérimentale en deux sections linéaires et à assumer que la déviation de la linéarité ne se fait qu'à la température où P_{max} est atteinte.

Blachère et Young (1973) ont tenté de vérifier l'applicabilité de l'équation (3.22) aux céramiques poreuses à l'aide d'un dilatomère-DTA. Ils ont estimé que les pressions générées par la glace à l'intérieures des échantillons de plusieurs céramiques étaient plus de 10 fois supérieures à ce que prédit l'équation (3.22). Blachère et Young en concluent que l'équation (3.22) ne semble pas être applicable aux céramiques. Ils ont également remarqué que l'allongement des échantillons était plus prononcé lorsque le taux de refroidissement était plus élevé, et que l'allongement avait tendance à relaxer lorsque la température était maintenue près (et en dessous) de 0°C.

Étant donné que les essais ont eu lieu à température uniforme, il est très possible que les échantillons de Blachère et Young se soient comportés comme des systèmes fermés dans lesquelles l'expulsion du 9%vol d'eau excédentaire a été fortement restreint. Dans ces conditions expérimentales, la pression générée suit davantage l'équation de Thompson

$$P_{max} = \Delta_{fus}h°(T-T_f°)/T_f° \, \Delta_{fus}v \qquad (3.23)$$

laquelle prédit des pressions d'un ordre de grandeur supérieures. Pour éviter de restreindre l'expulsion d'eau, il suffit de geler lentement l'échantillon en maintenant une extrémité à $T > T_f°$. Ceci est peut-être difficile à réaliser dans un dilatomètre-DTA, mais c'est toujours ce qui est imposé lors d'essai de soulèvement gélif.

En résumé de cette section, on retient que la théorie du soulèvement gélif primaire ne peut prédire des pressions maximales adéquates que lorsque la ségrégation se fait (ou tend à se faire) au front de gel. Dans les autres cas, la pression maximale devrait suivre l'équation théorique (3.22), sauf si l'échantillon se comporte comme un système fermé. Il apparaît improbable que la pression ne soit pas bornée. Takashi et al. (1981) suggèrent qu'il existe une température critique à laquelle la communication entre les canaux de liquide est fortement limitée de sorte que la pression de la glace ne peut plus augmenter.

Personnellement, je ne pense pas que la définition d'une température critique soit le meilleur choix, bien que ceci présente certains avantages.

4 CHAPITRE IV – CRISTALLISATION DES SOLUTIONS DANS LES MILIEUX POREUX

Comme pour le chapitre précédent, ce chapitre est abordé par l'entremise du gel des sols, cette fois-ci contenant des solutions aqueuses.

4.1 Introduction

Les effets connus des solutés sur le soulèvement gélif a été bien résumé par Kay et Perfect (1983) ainsi que par Henry (1988). En général, l'ajout d'un soluté diminue le soulèvement ainsi que la vitesse de soulèvement (Beskow, 1935; Yong, Osler et Janiga, 1973; Sheeran et Yong, 1975; Chamberlain, 1983; Konrad, 1990). Des exceptions sont cependant possibles. Beskow (1935) rapporte que l'utilisation d'une solution de NaCl 0,05mol/l augmente la susceptibilité d'un sol au soulèvement. Il mentionne cependant que cette tendance est renversée pour une solution de NaCl 0,1 mol/l.

La présence d'un soluté affecte plusieurs aspects du soulèvement gélif. La taille, la composition et la conductibilité hydraulique de la frange gelée sont particulièrement affectées. Le processus de succion de l'eau vers le front de ségrégation est également fortement freiné de sorte que l'apparence, elle aussi, est affectée.

4.2 La frange gelée

L'épaisseur de la frange gelée dépend de l'évolution de la teneur en liquide résiduel en fonction de la température. De façon générale, moins cette teneur diminue rapidement et plus l'épaisseur de la frange gelée tend à être importante. Étant donné que la présence

d'un soluté peut augmenter considérablement la teneur en liquide, il est attendu qu'elle favorise l'accroissement de la taille de la frange gelée.

Chamberlain (1983) suggère que l'effet des solutés est de créer une zone contenant plusieurs petites lentilles actives de glace séparées par des zones enrichies en solutés. Plusieurs de ces mini-lentilles pourraient croître simultanément. Un mécanisme de formation de ces mini-lentilles a été proposé par Hallet (1978). Il fait intervenir le phénomène de surfusion constitutionnelle. Hallet a suggéré que la progression du front de gel se fasse par bon, chaque nouvelle mini-lentille apparaissant juste en avant de la précédente, là où la surfusion constitutionnelle est suffisamment importante. La distance entre chacune des lentilles serait une fraction importante de la zone enrichie en soluté en avant du front de gel. Étant donné l'absence de mesures directes, Hallet se base sur des observations qu'il a faits lors d'essais de gel de solution en volume, pour suggérer que l'espacement entre les mini-lentilles devrait être de l'ordre du millimètre. En accord avec la proposition de Hallet, Kay et Groenevelt (1983) rapportent une progression du front de gel par bon. Cependant, leurs mesures de profil de concentration n'ont pas pu mettre en évidence un nombre correspondant de zones riches en soluté, potentiellement en raison de la trop faible résolution spatiale de la technique employée.

Chamberlain (1983) suggère également qu'à mesure que les mini-lentilles se forment et que la teneur en liquide résiduel entre elles diminue, l'accessibilité de l'eau pour les mini-lentilles les plus froides diminue jusqu'à devenir nulle. De plus, l'augmentation de la concentration en sel près de chaque mini-lentille en croissance exige une température progressivement plus froide pour continuer le processus de gel. Ceci est possible à moins que, comme le suggère Mahar et al (1983), le transport de soluté vers les températures plus chaudes permette de compenser le rejet aux sites de croissance de la glace. En fait, on devrait s'attendre à ce que moins il y a de redistribution macroscopique de soluté, plus la conceptualisation de Chamberlain soit correcte.

4.3 Apparence

Très peu d'emphase a été mise sur l'évolution de l'aspect visuel des sols salins lors de leur gel. Pourtant, il s'agit là d'une source d'information utile à la compréhension des processus microscopiques et macroscopiques.

Selon la description la plus courante des processus entourant le gel des sols contenant des solutions salines, on devrait s'attendre à observer une alternance de lentilles minces rapprochées. Pour un sol très susceptible au soulèvement gélif, les lentilles devraient être beaucoup plus minces que dans le cas sans sel (sans soluté). Les sols argileux, même sans soluté ajouté, ont déjà cette tendance à former de petites lentilles minces rapprochées qui ressemblent à des feuillets. Cette similitude entre l'apparence théorique des sols salins gelés et le comportement des argiles a d'ailleurs été évoquée par Chamberlain (1983).

Des photos d'échantillons testés en laboratoire et corroborant le concept de Chamberlain n'ont jamais été publiées. Celles qu'il présente (Chamberlain, 1983) ne sont pas suffisamment explicites. Si la ségrégation dans les échantillons de Chamberlain forme effectivement une structure telle qu'il décrit, la taille et l'espacement de ces lentilles doivent être nettement inférieures à l'échelle du millimètre, tel qu'avancé par Hallet (1978), puisqu'elles ne sont pas invisibles à l'œil nu.

Une variable déterminante pour l'aspect visuel du soulèvement gélif est sans doute la concentration en soluté. Étant donné le type de milieux poreux utilisés pour effectuer les essais de soulèvement gélif, il y a toujours une certaine quantité de soluté dans l'eau. L'aspect visuel typique du soulèvement gélif sans soluté "ajouté" est en fait l'aspect obtenu à de très faibles concentrations. Jusqu'à une certaine concentration donc, l'aspect visuel ne devrait pas être affecté significativement. La concentration à partir de laquelle la structure des lentilles est significativement modifiée n'est pas documentée dans la

littérature. Il est possible que la transition se fasse de façon continue et qu'elle dépende du type de sol (milieu poreux) employé.

4.4 Équilibre liquide/solide

Pour un système binaire, la variation de l'énergie libre de Gibbs de l'eau dans la phase solide et celle liquide peut s'exprimer de la façon suivante (DeHoff, 1993)

$$d\mu_{1,S} = -s_{1,S}dT + v_{1,S}dP_S + \mu_{12,S}dX_{2,S} \quad (4.1)$$

$$d\mu_{1,L} = -s_{1,L}dT + v_{1,L}dP_L + \mu_{12,L}dX_{2,L} \quad (4.2)$$

dans lesquelles les indices *1* et *2* symbolisent respectivement le solvant et le soluté; $s_{i,j}$ est l'entropie partielle (molaire) de l'espèce "i" dans la phase "j"; $v_{i,j}$ représente le volume partiel (molaire) de l'espèce "i" dans la phase "j". Le terme $\mu_{12,j}$ correspond à la variation du potentiel chimique du solvant à température et pression constante due à une variation de la proportion de soluté dans la phase "j", par exemple:

$$\mu_{12,L} \equiv (\partial\mu_{1,L}/\partial X_{2,L})_{T,P} \quad (4.3)$$

Souvent, comme c'est le cas pour les solutions aqueuses, le solide (ici la glace) est pratiquement pur donc, $dX_{2,S}$ vaut zéro et $\mu_{12,S}$ ne peut être défini. Afin de maintenir l'équilibre lorsqu'une propriété intensive évolue, la variation de potentiel chimique du solvant doit être la même dans les deux phases. Il en résulte l'expression suivante:

$$(s_{1,L} - s_{1,S})dT + v_{1,S}dP_S - v_{1,L}dP_L - \mu_{12,L}dX_{2,L} = 0 \quad (4.4)$$

Après intégration et en assumant que $v_{1,L} \approx v^\circ_{1,L}$ où $v^\circ_{1,L}$ est le volume molaire de l'eau pure, on obtient.

$$v^\circ_{1,L}(P_L - P^\circ) + RT\ln a_{1,L} - v^\circ_{1,S}(P_S - P^\circ) \cong -\Delta_{fus}g_1 \quad (4.5)$$

Le deuxième terme de droite de l'équation (4.5) peut être associé à l'effet de la pression osmotique π. En regroupant les contributions hydraulique et osmotique (P_L et π), et en exprimant P_L et P_S par rapport à la pression ambiante (P°), l'équation (4.5) se ramène à:

$$v^\circ_{1,L}(P_L - \pi) - v^\circ_{1,S}P_S = -\Delta_{fus}g_1 \quad (4.6)$$

L'équation (4.6) est appelée l'équation "*Clapeyron généralisée*" par O'Neill (1983) et est équivalente à celle dérivée par Loch (1978).

4.5 Effet d'un soluté sur la teneur en liquide

L'ajout d'un soluté dans un liquide augmente la stabilité de la phase liquide par rapport à celle solide. La solidification commence donc à une température plus froide. De plus, la glace possède une très faible tendance à dissoudre des solutés. Le soluté doit donc être rejeté dans la phase liquide ce qui en augmente la concentration et stabilise davantage le liquide résiduel. Les teneurs en liquide résiduel lors du gel des solutions peuvent donc être plusieurs fois supérieures à celles obtenues avec de l'eau pure. L'ampleur de ce phénomène dépend évidemment de la concentration nominale de la solution.

4.5.1 Modélisation

Banin et Anderson (1974) ont proposé l'équation suivante pour estimer (prédire) la quantité de liquide résiduel

$$T_L - T_f^o = \ln[b/(C + b)]\ R\cdot(T_f^o)^2/\Delta_{fus}h^\circ \qquad (4.7)$$

dans laquelle:

$b = 10^6 z/(M_w \nu_2)$

z: la valence de l'ion

M_w: masse moléculaire du solvant

ν_2: nombre d'ions produits par une molécule de soluté

$C = 1000\cdot e\cdot \rho_{Soln}/W_L$ [meq/ litre de soln]

e: contenu en soluté [meq de sel/ g de sol]

ρ_{Soln}: densité de la solution [g/cm^3]

W_L: teneur en liquide résiduel [g/ g de sol]

L'équation (4.7) assume que la solution a un comportement Raoultien, qu'il n'y a pas d'effet capillaire, que la concentration en soluté C est simplement inversement proportionnelle à la teneur en liquide, et que l'interaction du sel avec le film d'eau de surface autour des particules est négligeable. Pour une concentration de NaCl 0,5 N (≈2,9%pd), leur prédiction est excellente. Cependant, pour des concentrations de 1,0 N et 1,5 N, leurs prédictions sous-estiment légèrement l'abaissement de point de fusion de 10 à 20%. Banin et Anderson n'ont pas effectué de mesures de contenu en liquide permettant de valider les prédictions de teneur en liquide résiduel. Cependant, on peut s'attendre à ce que lorsqu'une solution atteint des concentrations plus grandes que 1N, les prédictions de contenu en liquide obtenues à l'aide de l'équation (4.7) soient surestimées.

Yong, Cheung et Sheeran (1979) ont développé un modèle de prédiction de la quantité de liquide résiduel qui tient compte explicitement de l'effet du sel sur la double couche diffuse autour des particules de sol. Ce modèle prédit que lorsque la concentration en NaCl dans l'argile montmorillonite passe de 10^{-4}M à 10^{-1}M ($6x10^{-4}$ à 0,6 %pd), la quantité de liquide résiduel maintenue dans la double couche diminue très significativement pour des températures situées entre 0 et –4°C. Pour la même variation de concentration, la quantité de liquide résiduel prédit par le modèle de solution en volume (celui de Banin et Anderson, 1974) augmente d'environ la même quantité. En additionnant les deux composantes, Yong Cheung et Sheeran (1979) ont obtenu une prédiction de comportement se rapprochant de ce qu'ils ont observé expérimentalement avec l'argile montmorillonite. Pour cette argile, ils ont observé que la quantité de liquide résiduel diminue entre 0 et $5x10^{-3}$M, puis elle remonte tel que prévu par l'effet normal d'un soluté. Pour une concentration de 10^{-1}M, la prédiction correspond bien aux mesures expérimentales, alors que la contribution de la double couche devient négligeable.

On peut conclure, comme le font Yong, Cheung et Sheeran (1979) que la nécessité d'utiliser un modèle tenant compte de l'effet du sel sur l'épaisseur de la double couche

diminue lors que les concentrations deviennent élevées puisque la double couche devient alors très comprimée.

4.5.2 Mesures expérimentales

Des mesures de teneur en liquide résiduel sur des milieux poreux salins ont été réalisées par quelques auteurs (Litvan, 1976; Lixin, 1991; Lixin et Xiaozu, 1994). La figure 4.1 montre un exemple de courbes qu'a obtenu Lixin (1991) avec un limon de Lanzhou mélangé avec des solutions salines (H_2O-NaCl) dont la teneur initiale en eau (W_o dans l'article de Lixin) était de 0,15g par gramme de sol sec. Une schématisation de telles courbes est présentée à la figure 4.2. La courbe peut être divisée en deux zones: la première pendant laquelle la glace est en équilibre avec la solution

$$H_2O_{(S)} \Leftrightarrow H_2O_{(Soln\text{-}L)} \tag{4.8}$$

et une deuxième où la solution est en équilibre avec un mélange solide glace/sel hydraté.

$$H_2O_{(S)} \Leftrightarrow H_2O_{(Soln\text{-}L)} \tag{4.9a}$$

$$NaCl{\cdot}2H_2O_{(S)} \Leftrightarrow 2H_2O_{(Soln\text{-}L)} + NaCl_{(Soln\text{-}L)} \tag{4.9b}$$

Notons au passage que le nombre de zones dépend du nombre de composantes dans la solution et de la complexité de son chemin de cristallisation à travers le diagramme de phase en question. Le début de la première transformation (équation 4.8) se fait à une température d'autant plus froide que la concentration en sel est élevée; tel que prévu par le diagramme de phase. Dans la première zone, la diminution de la teneur en liquide résiduel se fait de façon lente, comme le prédit également le diagramme de phase. Lorsque la température du début de la deuxième transformation est atteinte, la teneur en liquide diminue très rapidement, comme elle le fait à la première transformation lorsqu'il n'y a pas de soluté. Lixin (1991) fait remarquer que la température du début de deuxième transformation est d'autant plus froide que la concentration en soluté (S_o) est faible, que la teneur en eau (W_o) est faible et que le sol est fin. L'auteur explique très peu l'origine de ces observations. Il fait également remarquer que la variation de la teneur en liquide

lors de la deuxième transformation est d'autant plus abrupte que la teneur en soluté et la teneur en eau sont grandes. Lixin attribue cette observation au fait que la quantité d'eau présente dans le film liquide entourant les particules est plus importante lorsque W_o et S_o sont plus élevées. Une plus grande disponibilité de l'eau faciliterait la deuxième transformation.

Le comportement lors de la deuxième transformation gagnerait à être interprété en tenant compte de l'effet de la capillarité. Le confinement du liquide résiduel pourrait être à l'origine de plusieurs des observations qu'a faits Lixin.

4.6 Effet d'un soluté sur la conductibilité hydraulique

A priori et comme le mentionnent Cary et Mayland (1972) l'augmentation de la teneur en liquide causée par la présence d'un soluté devrait augmenter la conductibilité hydraulique et donc favoriser le soulèvement lors du gel. Cette augmentation du soulèvement gélif a été observée par Beskow (1935). Cependant, dans la très large majorité des expériences, l'ajout de soluté a conduit à une diminution du soulèvement. Plusieurs auteurs en sont donc venus à la conclusion que l'ajout d'un soluté (souvent du sel), a pour effet de diminuer la conductibilité hydraulique.

Entre autres, Chamberlain (1983) a proposé que la croissance simultanée de plusieurs mini-lentilles diminue la conductibilité hydraulique de la zone active, ce qui empêche les lentilles de devenir épaisses.

La conductibilité hydraulique peut également être modifiée par l'action stabilisante/déstabilisante des solutés. Derjaguin et Churaev (1986) mentionnent que l'addition d'un surfactant, ou d'un additif qui diminue la dispersion des particules, diminue la conductibilité hydraulique et donc, devrait réduire la vitesse de soulèvement.

En testant des terreaux ("*loam*") contenant du tétraalkylammonium, Kay et Scott (1973) sont arrivés à la conclusion que la diminution de la susceptibilité au soulèvement était presque exclusivement due à la diminution de la conductibilité hydraulique.

Bien qu'il soit indiscutable que l'ajout d'un soluté a un effet sur la conductibilité hydraulique, il semble improbable que ce soit là la cause principale de la diminution de la tendance au soulèvement dans la plupart des conditions. Cet aspect sera approfondi au chapitre 11.

4.7 Effet d'un soluté sur la pression maximale

L'étude de la pression maximale qui peut être générée lors du gel d'un milieu poreux saturé avec une solution, n'est pratiquement pas abordée dans la littérature.

Hammamji (1969) a réalisé des essais avec un limon et un sable argileux en utilisant des solutions aqueuses de 0,001N, 0,01N et 0,1N en NaCl. La figure 4.3 constitue un bon exemple de la tendance des résultats qu'a obtenu Hammamji. Notez que, bien qu'elle ne soit pas montrée sur cette figure, la pression qu'il a mesurée avec de l'eau pure, n'est pas significativement différente de celle mesurée avec la solution NaCl 0,001N. La principale conclusion de Hammamji est que la pression maximale diminue lorsque la concentration en soluté (NaCl) augmente. L'origine de cette diminution n'est toutefois pas expliquée par Hammamji.

Cary (1978) a proposé une façon de tenir compte de la présence de soluté dans la modélisation du soulèvement gélif. Dans son analyse, il mentionne que plus la concentration en soluté est élevée, plus la pression maximale que peut générer la glace est faible. Cette affirmation est mathématiquement et thermodynamiquement vrai si l'on fixe la température. Cependant, dans un milieu soumis à un gradient thermique, la

température où la pression maximale est générée n'est pas *a priori* fixée. Cette façon simple de concevoir l'origine de la pression maximale que peut générer un milieu poreux ne peut donc pas être retenue.

Konrad (1990) a fait une étude de l'effet d'une charge fixe sur le soulèvement gélif obtenu avec un limon argileux ("*Devon silt*") contenant des solutions de NaCl entre 0 et 33 g/L. Son étude ne porte pas directement sur la pression maximale, mais elle apporte certaines informations sur l'effet d'un soluté, ici un sel. Ses résultats sont présentés sous la forme d'un indice de vitesse de croissance ("*segregation potential*", SP)[1] en fonction de la salinité pour différentes charges fixes (figure 4.4). En résumé, plus la concentration en soluté est élevée, plus le potentiel de ségrégation est faible peu importe la charge appliquée. De plus, l'augmentation de la charge appliquée fait diminuer considérablement le potentiel de ségrégation, du moins, pour les concentrations inférieures à 10g/L. Étant donné que les pressions maximales se développent dans des situations où la croissance est nulle, les données les plus pertinentes pour nous dans la figure 4.4 sont celles obtenues à un *SP* près de zéro. À première vue, il semble que la pression nécessaire pour ramener le SP_{to} à une valeur nulle diminue lorsque la concentration augmente. Cependant, on remarque que plus la pression est élevée, moins l'effet du sel semble important en proportion. Par exemple, les SP_{to} à 130 kPa pour 8 et 15 g/L ne sont pas significativement différents, bien que tous deux soient très faibles. On peut donc penser que la pression nécessaire pour empêcher le soulèvement pourrait être indépendante de la concentration.

Il faut garder à l'esprit que SP_{to} est par définition une mesure dynamique, et donc de façon stricte, ne peut pas être utilisé pour caractériser l'état d'équilibre que nécessite l'obtention de P_{max}. Cependant, les observations que l'on peut faire sur les résultats de

[1] Le potentiel de ségrégation (SP) est le rapport du taux d'arrivée d'eau à la lentille, exprimée en $mm^3/s/mm^2$, sur le gradient thermique en °C/mm. La valeur du potentiel de ségrégation au début de la croissance de la dernière lentille, au moment où le taux de gel est faible, est identifiée SP_{to}.

Konrad, bien que basées sur un très faible nombre de mesures, semblent contredire les résultats de Hammamji.

Bien que le processus de gel d'une solution dans un milieu poreux soit théoriquement décrit par une expression se rapprochant de l'équation (4.5), il subsiste des inconnues qui permettraient de calculer ou d'estimer la pression maximale. Comme dans le cas de l'eau pure, il est impensable que la pression maximale puisse être infinie. L'existence de restrictions phénoménologiques est nécessaire. Ces restrictions ne peuvent être mises en évidence que par des observations et des mesures expérimentales.

4.8 Effet d'une concentration hypereutectique

Lorsqu'une solution hypereutectique gèle dans un sol susceptible, on observe du soulèvement salin ("*salt heaving*" ou "*salt expansion*"). Ce soulèvement cause aux constructions civils des problèmes similaires à ceux produits par de l'eau pure ou des solutions hypoeutectiques (Xueliang et Bin, 1993). Il est observé dans les sols contenant une très forte concentration de sel. Dans ces sols, c'est principalement la cristallisation de l'hydrate du sel qui génère le soulèvement. Des exemples de sels qui sont reconnus capables de générer un soulèvement sont le NaCl, le Na_2CO_3 et le Na_2SO_4 (Chen, Qiu, Wang et Shen, 1988; Xueliang et Bin 1993; Xiao-Bai, Ya-Quig et Yong-Qin, 1994; Xiaozu, Jiacheng, Lixin et Yousheng, 1997). Les transformations qui sont responsables du soulèvement sont du type (Xueliang et Bin 1993):

$$Na_2SO_{4(Soln,L)} + 10\ H_2O_{(Soln,L)} \Rightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(S)} \qquad (4.10)$$

Étant donné que le processus commence lorsque la température franchie le liquidus de l'hydrate (et non celui de l'eau), la gamme critique de températures est significativement plus élevée que dans le cas du soulèvement obtenu avec des solutions hypoeutectiques. Des essais réalisés par Xueliang et Bin (1993) sur des lœss (dépôt pulvérulent d'origine

éolienne) avec des solutions contenant de 15 à 20%pd de Na_2SO_4 montrent une forte tendance au soulèvement entre +15 et –5°C.

Comme pour le cas de l'eau pur, l'augmentation de volume lors de la solidification n'est pas l'origine du soulèvement. À titre de preuve, dans l'équation (4.10) le volume nominal des réactifs est de 233cm^3 (Na_2SO_4: 142g à 2,68g/cm^3; $10H_20$: 180g à 1,0g/cm^3) alors que celui du produit est de 220cm^3 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: 322g à 1,564g/cm^3]. Cet exemple permet de voir que l'accumulation du produit est bien l'origine du soulèvement.

L'approvisionnement de la croissance des cristaux d'hydrate se fait par migration du sel en solution vers la zone froide (Chen, Qiu, Wang et Shen, 1988). La tendance est donc inversée par rapport au cas des solutions hypoeutectiques.

La tendance au soulèvement salin dépend de la concentration. Xiaozu et al. (1997) ont réalisés des essais à l'aide de solutions très concentrées de NaCl, de Na_2CO_3 ou de Na_2SO_4. Bien que les tendances ne soient pas toujours faciles à définir à partir de leurs résultats, on peut affirmer que le soulèvement tend à augmenter avec la concentration pour des concentrations hypereutectiques. En considérant l'ensemble de leurs résultats (conditions proeutectiques et hypereutectiques), la tendance au soulèvement était minimum pour les concentrations près et légèrement au-dessus de celle eutectique.

Des observations faites sur le terrain et lors d'essais en laboratoire suggèrent que le processus d'accumulation de sel (d'hydrate) n'est pas totalement réversible et que le soulèvement s'accentue dans des conditions de cycles thermiques (Chen, Qiu, Wang et Shen 1988; Xiaozu, Jiacheng, Lixin et Yousheng, 1997).

L'application d'une charge (pression) diminue le soulèvement salin. Chen et al. (1988) ont obtenu les résultats montrés à la figure 4.5 en utilisant un terreau ("*loam*") contenant 15,8%pd de sel (Na_2SO_4+NaCl). On peut y voir que l'application d'une pression de

10kPa réduit de moitié le soulèvement. Cependant, l'allure de la relation soulèvement/pression suggère que pour empêcher complètement le soulèvement, des pressions beaucoup plus importantes sont nécessaires. Ceci n'est pas sans rappeler l'effet d'un sel sur la pression maximale obtenue avec des solutions hypoeutectiques.

4.9 Transport du soluté lors du gel en milieu poreux

Étant donné l'étendu du sujet, nous nous attarderons principalement au cas des solutions aqueuses. Néanmoins, les équations et raisonnements présentés sont valables également pour un grand nombre de solutions.

4.9.1 Forces motrices

Le transport du soluté ou du solvant peut être obtenu par l'effet de plusieurs types de gradient. Dans le cadre de la thermodynamique irréversible, on exprime ce fait de la façon suivante (Perfect, Groenevelt et Kay, 1991)

$$j_1 = -L_{1h}\nabla T/T - \mathbf{L_{11}}\nabla P_L - L_{12}\nabla\pi - L_{1c}\nabla\varepsilon \qquad (4.11a)$$

$$j_2 = -L_{2h}\nabla T/T - L_{2w}\nabla P_L - \mathbf{L_{22}}\nabla\pi - L_{2c}\nabla\varepsilon \qquad (4.11b)$$

où j_1 et j_2: flux de solvant et de soluté respectivement

∇T, ∇P_L, $\nabla \pi$ et $\nabla\varepsilon$: gradients de température, de pression hydraulique, de concentration de soluté et de potentiel électrique

L_{ij}: coefficient de couplage entre le $i^{ième}$ flux et le $j^{ième}$ gradient de potentiel

Les phénomènes de transport associés aux divers coefficients L_{ij} sont énumérés au tableau 4.1. Les phénomènes directs de transport ($\mathbf{L_{ii}}$) sont dans la majorité des conditions ceux qui dominent. Par exemple, un phénomène comme l'électro-osmose ne devient significatif dans un milieu poreux qui gèle que lorsqu'un potentiel électrique très

important est appliqué (Hoekstra et Chamberlain, 1964). L'effet Soret, de son côté, a généralement un effet négligeable sur le transport des solutés dans le sol (Cary et Mayland, 1972).

Tableau 4.1: Phénomènes de transport directs et couplés rencontrés dans les milieux poreux partiellement gelés (d'après Perfect et al, 1991)

Flux	Force motrice			
	∇T	∇P_L	$\nabla \pi$	$\nabla \varepsilon$
j_1	Thermo-osmose	**Loi de Darcy**	Osmose capillaire	Électro-osmose
j_2	Effet Soret	Osmose inverse	**Loi de Fick**	Électrophorèse

(Marion, 1995)

En général donc, l'eau se déplace du chaud vers le froid, d'une région possédant une faible concentration en soluté vers une région ayant une forte concentration, et d'une zone possédant un contenu en liquide élevé vers une possédant un plus faible contenu en liquide. Les deux principaux phénomènes causant un transport de soluté (sel) lors du gel en milieu poreux, sont les gradients hydrauliques et la diffusion. Les gradients hydrauliques entraînent une convection de la phase liquide qui transporte le soluté et ce, souvent même en sens inverse du gradient de concentration.

4.9.2 Bilan de matière et lois de comportements

Les équations de bilan de matière pour le solvant et soluté s'obtiennent à partir de l'équation générale de conservation (Bear, 1972)

$$\partial g_\alpha / \partial t + \mathrm{div}(g_\alpha \mathbf{V}g_\alpha) = Ig_\alpha \qquad (4.12)$$

où $\mathbf{V}g_\alpha$: vecteur vitesse de la quantité g_α

Ig_α: taux de création local de g_α

g_α: propriété générale exprimée par unité de volume

dans laquelle la propriété générale est remplacée par la densité (g/cm^3 tot) de l'espèce α dans un élément de volume (ρ_α). Le flux de matière ($g_\alpha \mathbf{V} g_\alpha$) peut être divisé en une portion diffusive ($\mathbf{J}_\alpha$) et une convective ($\rho_\alpha \mathbf{V}$) pour donné l'expression suivante.

$$\partial\rho_\alpha/\partial t + \text{div}(\mathbf{J}_\alpha) + \text{div}(\rho_\alpha \mathbf{V}^i) = I_\alpha^i \qquad (4.13)$$

Un bilan semblable doit être fait pour chacune des phases "i" dans lesquelles l'espèce α est présente. Comme la fraction du volume qu'occupe chacune des phases peut varier d'un endroit à l'autre, la densité doit être exprimée par $\rho_\alpha = \theta_i C_\alpha^i$, où θ_i est la fraction volumique de la phase "i" dans l'élément de volume (cm^3 de i/cm^3 tot) et C_α^i est la concentration de l'espèce α dans la phase "i" (g de α/cm^3 de "i"). En utilisant les lois de comportements suivantes

$$\text{Darcy} : \theta_L \mathbf{V}^L = - K^{hyd} \nabla \mathbf{P}_L \qquad (4.14)$$

$$\text{Fick} : \mathbf{J}_\alpha = - D_{eff}\ \theta_L \nabla C_\alpha^L \qquad (4.15)$$

où $D_{eff} = D^\circ\ \tau_{app}\ \alpha$: coefficient de diffusion effectif

D°: coefficient de diffusion en solution libre (m^2/s)

τ_{app}: facteur de tortuosité (m^2 de sol/ m^2 de solution)

α: facteur de mobilité (adm.)

dans l'équation (3.13) on obtient une expression souvent utilisée pour la modélisation du transport de solutés dans les milieux poreux (Burton, Prim et Slichter, 1953; Cary,1978; Panday et Corapcioglu, 1991; Oliverra, Carrera, Gens et Alonso, 1996).

$$\partial(C_\alpha^L \theta_L)/\partial t - \theta_L \text{div}(D_{eff} \nabla C_\alpha^L) - \text{div}(C_\alpha^L K^{hyd} \nabla \mathbf{P}_L) = I_\alpha^L \qquad (4.16)$$

Pour le gel d'une solution, un bilan de solutés doit être fait pour la solution interstitielle, pour le solide (s'il y a précipitation) et, si nécessaire, pour la solution contenue dans des inclusions à l'intérieur de la glace (Oliverra et al, 1996). L'équation du bilan pour le sel solide peut s'écrire comme suit:

$$\partial(C_\alpha^S \theta_S)/\partial t = I_\alpha^S \qquad (4.17)$$

Si l'on néglige les inclusions de solution dans la glace, le bilan du sel s'obtient en additionnant les équations (4.16) et (4.17) en tenant compte que $I_\alpha^L = - I_\alpha^S$. S'il n'y a pas de précipitation, l'équation (4.17) n'est pas nécessaire et $I_\alpha^L = 0$.

Le bilan des autres espèces, et entre autres du solvant, doit être fait selon la même approche.

4.9.3 Rejet et redistribution du soluté

Avant d'aborder la redistribution des solutés lors du gel en milieu poreux, voici une brève revue des concepts importants qui ont été développés pour le cas des solutions en volume.

Coefficient de distribution ou de partage

Lorsqu'un solide et une solution liquide hypoeutectique sont en équilibre, la teneur en soluté dans le solide est inférieure à celle dans la solution. Pour une température comprise entre T_l et T_E (voir figure 4.6), la concentration en soluté dans le liquide et celle dans le solide valent respectivement

$$C_\alpha{}^L = (T - T_f^\circ)/m^L \qquad (4.18a)$$

$$C_\alpha{}^S = (T - T_f^\circ)/m^S \qquad (4.18b)$$

où m^L et m^S représentent la pente du liquidus et du solidus respectivement. Si m^L et m^S sont des constantes, le rapport entre $C_\alpha{}^L$ et $C_\alpha{}^S$ demeure constant et donc

$$k_o = m^L/m^S = C_\alpha{}^S / C_\alpha{}^L \qquad (4.19)$$

où k_o est une constante appelée le coefficient de distribution à l'équilibre (Porter et Easterling, 1992). Cependant, le rapport $C_\alpha{}^S/C_\alpha{}^L$ ne vaut k_o que lorsque le refroidissement se fait à l'équilibre dans le solide et dans le liquide; c'est-à-dire pour des vitesses de refroidissement extrêmement lentes.

Pour des vitesses de refroidissement plus grandes, il est usuel de définir un coefficient de distribution efficace (ou apparent)

$$k = C_\alpha^S / C_\alpha^{L,\infty} \tag{4.20}$$

où C_α^S est la concentration de soluté dans le solide à l'interface, et $C_\alpha^{L,\infty}$ est la concentration dans la phase liquide loin en avant du front de solidification (Burton et al, 1953; Terwilliger, 1970). Afin de caractériser plus fondamentalement les processus microscopiques, certains auteurs utilisent un coefficient de distribution interfacial (Burton et al. 1953; Terwillinger. 1970; Kadlec et al. 1988)

$$k^* = C_\alpha^S / C_\alpha^L \tag{4.21}$$

Facteurs influençant le coefficient de distribution

Burton et al. (1953) ont montré que k peut être exprimé théoriquement par une expression de la forme:

$$k = k^*/[k^*+(1-k^*)\exp(-V^f \delta/D_{eff})] \tag{4.22}$$

avec: $V^f = dZ^f/dt$: vitesse de déplacement de l'interface solide/liquide

δ: distance caractérisant l'étendu de la zone dans laquelle $C_\alpha^L > C_\alpha^{L,\infty}$.

Selon Burton, si la solidification se fait à l'équilibre à l'interface, on peut remplacer k^* par k_o dans l'équation (4.22).

La tendance de k que procure l'équation (4.22) correspond à ce qui est observé expérimentalement; c'est-à-dire que l'augmentation de la vitesse de refroidissement fait augmenter le coefficient de distribution apparent et donc diminue la redistribution du soluté. Cependant, elle ne montre pas de façon explicite l'effet de la concentration globale. Or, le coefficient de distribution apparent, de même que celui interfacial, augmente avec la concentration globale. Terwillinger (1970) a mis en évidence ce fait pour des solutions de NaCl de 0,005 à 0,10 mol/l. Kadlec et al. (1988) ont régressé les résultats de Terwillinger par l'équation suivante

$$k^* = 1-\exp[-19{,}7(C_\alpha^L)^{1,41}\,(V^f)^{0,854}] \tag{4.23}$$

dans laquelle C_α^L et V^f sont exprimés en mg/cm^3 et en cm/s respectivement. La comparaison des exposants affublés à C_α^L et à V^f suggère même que, pour les conditions couvertes par Terwillinger, l'effet de concentration est plus important que celui de la vitesse de refroidissement.

Dans la plupart des travaux qui ont été publiés sur le sujet, des solutions relativement peu concentrées ont été utilisées. Dans ces conditions, la zone dans laquelle le rejet du soluté a lieu est mince. Elle est mince parce que l'intervalle de température dans lequel la majorité de la solidification se fait est petit. Par exemple, une solution de 1 g/L de NaCl est solidifié à 80% en 0,3°C alors qu'une solution de 33 g/L exige près de 10°C pour atteindre ce même degré de solidification. Le fait que la zone dans laquelle le rejet s'effectue soit mince permet de la modéliser comme une interface planaire séparant de façon nette la zone gelée de celle non gelée. Il est également plus aisé de définir un coefficient de redistribution interfacial dans ces conditions. Lorsque la zone dans laquelle le rejet a lieu est plus épaisse, la modélisation du transport du sel ne peut plus se faire en associant le rejet à une source ponctuelle (en réalité planaire). De plus, dans ces cas, il subsiste une quantité importante de liquide derrière le front de gel. Comme le font remarquer Konrad et McCammon (1990), ceci peut permettre au transport du soluté de se poursuivre après le passage du front de gel. Dans ces conditions, le profil mesuré après l'essai peut ne plus être celui qui était juste après le passage du front de gel.

Distribution de solutés dans les milieux poreux

Le phénomène de redistribution des solutés lors du gel des sols (milieux poreux) est comparable à celui de la solidification des solutions en volume. Certains aspects rendent cependant l'analyse un peu plus complexe.

Hallet (1978) fait remarquer qu'en raison de l'aspect tortueux de l'interface liquide/solide dans un milieu poreux, il est probablement plus facile et fréquent qu'une pochette saline

se retrouve prisonnière dans la glace, comparé au cas des solutions en volume. La redistribution lors du passage du front de gel s'en trouve donc moins favorisée.

Kay et Groenevelt (1983) ont fait des expériences de redistribution de soluté en utilisant un sol relativement grossier (45% entre 0,25-0,5mm, 33% entre 0,5-1mm) et en le gelant de bas en haut. Ce milieu poreux fut choisi afin de minimiser la quantité de liquide du côté froid du front de gel et ainsi réduire le déplacement du soluté après le passage du front de gel. Les profils de concentration qu'ils ont obtenus montrent une certaine redistribution. Les rapports C_α^S/C_α^o et C_α^L/C_α^o qu'ils ont obtenus dans un de ces essais (où C_α° valait 369 ppm Cl^- (786 ppm de KCl)) sont respectivement de 0,81 et 1,12. Dans cet essai, la V^f a varié grossièrement entre 11 et 1,4 cm/h et le gradient thermique se situait entre 0,3 et 1°C/cm. Ce résultat a donc été obtenu pour un taux de refroidissement qui a progressivement diminué de 11 à 0,8 °C/h, approximativement. Bien qu'une certaine redistribution de soluté ait eu lieu, les auteurs concluent qu'il n'y a pas de redistribution à l'échelle macroscopique. Cependant, dans un raisonnement théorique similaire à celui de Terwilliger et Dizio (1970) et en utilisant des valeurs types des différents paramètres, ils développent une expression approximative décrivant la redistribution microscopique et reliant la concentration en soluté dans le liquide du côté gelé à la concentration initiale. Cette expression est la suivante

$$(C_\alpha^L/\theta_L)\,|_{f^-} = (C_\alpha^o/\theta_L)\,|_{f^+} + 80\,(1-k)\,(C_\alpha^o/\theta_L)\,|_{f^+} \qquad (4.24)$$

où f et f^+ signifient respectivement "du côté froid" et "du côté chaud" du front de solidification. L'équation (4.24) suggère qu'au front de solidification, il peut y avoir une forte augmentation de la concentration en soluté (jusqu'à 80 fois). Ceci amène Kay et Groenevelt à conclure que la surfusion constitutionnelle est très probable et que le front de solidification a de fortes chances d'avancer par bons, laissant derrière lui des couches de sol fortement salin. Ils attribuent la faible redistribution macroscopique qu'ils observent à l'abandon derrière le front de gel de ces couches à forte concentration en soluté.

Mahar et al. (1983) ont eux effectué des essais de gel sur des gravelles contenant de 0 à 80 ppt de NaCl en les gelant du haut vers le bas. L'analyse des données qu'ils fournissent permet d'estimer le gradient thermique et la vitesse du front de gel durant leurs essais à 1.4°C/cm et 0.8cm/h respectivement ($dT/dt \approx 1.1$°C/h). Leurs mesures de salinité dans la zone partiellement gelée montrent une certaine redistribution du soluté ainsi que l'apparition d'un gradient de concentration important dans la solution liquide résiduelle (figure 4.7). Une des conclusions des auteurs est que le transport de sel est possible si l'échantillon est maintenu dans un gradient thermique suffisamment longtemps. Ceci suggère que le transport peut se faire après le passage du front de gel; soit par convection, soit par diffusion. Selon les auteurs, la convection serait possible en raison du gradient de densité de la solution résiduelle. Il faut noter que ceci n'est possible que si le gel se fait du haut vers le bas, comme dans les essais de Mahar. Le transport par diffusion est rendu possible par la présence du gradient de concentration derrière le front de gel. Ce transport diffusif entraîne le soluté hors de la zone partiellement gelée. La forte tendance à maintenir la concentration d'équilibre dans cette zone stimule le gel d'une quantité supplémentaire de liquide. Ceci assure le maintien du gradient de concentration dans la solution résiduelle ce qui permettrait au transport diffusif de continuer. Mahar suggère même que ce processus peut mener jusqu'à la purification complète de la zone partiellement gelée si le gradient thermique est maintenu suffisamment longtemps.

Baker et Osterkamp (1989) ont fait des essais de gel sur des colonnes de sable (250-600μm) saturées avec une solution de NaCl 35 ‰ en les gelant à des vitesses constantes de 1 à 20 mm/j ($4x10^{-3}$ à $8x10^{-2}$°C/h). Leurs résultats montrent une redistribution importante du sel lors des essais où le gel fut fait de haut en bas (figure 4.8). Ceci contraste avec les résultats qu'ils ont obtenus en gelant de bas en haut, où très peu de redistribution a eu lieu. Baker et Osterkamp en concluent donc que l'écoulement par gravité de la saumure rejetée au front de gel et dans la zone partiellement gelée a un effet substantiel sur la redistribution du sel dans les conditions expérimentales testées. Des

coefficients effectifs de redistribution ont été calculés pour différentes vitesses de solidification. Les valeurs de k ont été calculées à partir des salinités mesurées au-dessus de la zone de transition et au-dessous du front de gel. Leur rationalisation fût faite à l'aide d'une équation similaire à celle de Burton (1953)

$$k = k_o/[k_o+(1-k_o)\exp(-V^r a] \qquad (4.25)$$

où k_o et a sont des paramètres à ajuster. Par régression, Baker et Osterkamp ont trouvé $k_o \approx 0{,}34$ et $a \approx 0{,}076$. Les points expérimentaux sont cependant assez étalés pour demeurer prudent sur la validité de l'utilisation de l'équation (4.25), comme le font remarquer les auteurs. Une autre chose qu'ont notée Baker et Osterkamp est qu'après le passage du front de gel, la concentration en soluté diminue jusqu'à un minimum (10-15‰). Ils calculent que cette concentration équivaut à une fraction volumique en glace de 90 à 95% dans les pores. D'après eux, cette valeur correspond à la fraction volumique de glace nécessaire pour empêcher le transport du soluté vers la portion non gelée de l'échantillon.

Konrad (1989c) et Konrad et McCammon (1990) ont réalisé des essais de gel sur un limon argileux ("*Devon Silt*", $D_{50} = 12\mu m$) contenant de 0 à 33g/L de NaCl en les gelant du bas vers le haut. Ces essais sont de type échelon, c'est à dire que la température du côté chaud est maintenue constante alors que celle du côté froid est variée abruptement au début de l'essai et par la suite gardée constante. Dans ces conditions, le taux de refroidissement subi par l'échantillon passe graduellement de plusieurs degrés à l'heure à moins de 0,5°C/j. Ce type de conditions fait en sorte qu'au début de l'essai, peu ou pas de distribution n'est possible. Elle ne débute qu'au moment où le taux de refroidissement devient suffisamment faible. La figure 4.9 montre un schéma du profil de concentration qu'ont obtenu Konrad et McCammon lors de ce type d'essai, pour des concentrations de l'ordre de 2 à 4 g/L. En supposant qu'il n'y avait plus de redistribution de soluté une fois le front de gel passé et en inférant le profil de concentration en avant du front de gel pendant son déplacement, Konrad et McCammon ont pu calculer des coefficients de

redistribution interfacial (k*) pour différentes conditions. Une régression de ces données expérimentales est donnée par

$$k^* = 1 \qquad \text{pour } dT/dt\,|^f > 3{,}0\ °C/j \qquad (4.26a)$$

$$k^* = 1 - 0{,}48(3\text{-}dT/dt\,|^f)^{0.57} \qquad \text{pour } dT/dt\,|^f < 3{,}0\ °C/j \qquad (4.26b)$$

où $dT/dt\,|^f$ est le gradient thermique au front de gel. On constate que pour des taux de refroidissement supérieurs à environ 3°C/j (0,13°C/h), il n'y a plus de redistribution, c'est à dire que tout le sel se retrouve emprisonné dans des poches salines après le passage du front de gel.

4.9.4 Profils de concentration

Le profil de concentration et son évolution sont le résultat d'un ensemble de processus qui s'additionnent et interagissent ensemble. La pondération de chacun d'eux afin de prédire, ne serait-ce que qualitativement, l'évolution du profil de concentration est donc difficile. Les facteurs et processus qui influencent le profil de concentration sont les suivants: gradient de densité de la solution, gradient de pression hydraulique, gradient de concentration et la variation de volume lors de la transformation liquide/solide.

Attardons-nous d'abord sur le cas simplifié de la solidification en volume d'une solution ayant le diagramme de phase de la figure 4.10, où il n'y a pas de diffusion dans le solide, où le soluté est transporté par diffusion, où la solidification se fait pas l'avancement à vitesse constante (V^f) d'un plan, et finalement, où le coefficient de distribution est constant. Dans cette situation, il y aura une rapide accumulation de soluté en avant du front de solidification laquelle aura pour conséquence d'entraîner une diminution de la concentration dans le solide dans la première portion du profil (figure 4.11a). Lorsque la concentration dans le solide atteint la concentration initiale, C_a^o, l'accumulation de soluté en avant du front de solidification cesse et un état stationnaire dynamique est obtenu. Pendant ce stade, la concentration à l'interface côté liquide est théoriquement de

C_α^o/k (figure 4.11b). De plus, pour qu'il y ait état stationnaire, il faut le profil de concentration soit tel que l'égalité suivante est respectée.

$$V^f (C_\alpha^L - C_\alpha^S) = -D_{eff}\, \partial(C_\alpha^L)/\partial Z \,|_{f^+} \qquad (4.27)$$

Le profil de concentration pendant le stade stationnaire est donné approximativement par l'équation suivante

$$C_\alpha^L = C_\alpha^o (1 + (1-k)/k \exp[-(Z-Z^f)V^f/D_{eff}]) \qquad (4.28)$$

où Z^f est la position en tout temps de l'interface de solidification (Porter et Easterling, 1992). Dans ces conditions, la taille de la zone riche en soluté peut être caractérisée par le rapport D_{eff}/ V^f.

Konrad (1989) fait remarquer que dans un sol contenant une solution saline, le rejet s'effectue principalement à deux endroits: (1) au front de gel et, (2) à la base de la lentille la plus chaude. On peut ajouter qu'en théorie, à chaque position où il y a augmentation de la teneur en solide (glace), il doit y avoir rejet de soluté. Si les conditions sont telles que le front de gel et celui de ségrégation sont très proches l'un de l'autre, alors le rejet de sel se fait comme si une source ponctuelle (planaire) se déplaçait à mesure que l'échantillon gèle. Dans la situation contraire, le rejet résulte de l'action d'une multitude de sources ponctuelles dont les deux principales sont celles situées aux endroits mentionnés par Konrad.

Gray et Granger (1986) mentionnent qu'une partie du sel qui est rejeté est ramené par convection avec l'eau pompée jusqu'à la lentille, si elle est active. L'ampleur de ce flux est déterminée par la vitesse de croissance de la lentille et par conséquent, du taux de soulèvement. Cette composante peut certainement être négligée dans les situations où le soulèvement gélif est fortement ou complètement restreint.

Une autre composante de convection est celle qui est produite par la différence de densité entre le solide et la solution. L'augmentation d'environ 9% du volume molaire de l'eau lorsqu'elle gèle provoque un refoulement vers les températures plus chaudes d'une

certaine fraction de la solution contenue dans les pores et, avec elle, le sel qu'elle contient. À l'opposé, dans les systèmes où le $\Delta_{fus}v$ est positif, ce phénomène peut créer un appel de liquide et donc un apport de soluté.

Un gradient de densité important dans la solution en raison d'un fort gradient de concentration peut également faire apparaître une composante convective (Baker et Osterkamp, 1989). Cette composante a plus de chance de produire un flux de matière lorsque le milieu poreux est gelé du haut vers le bas.

Toutes les composantes de convection sont fortement contrôlées par la conductibilité hydraulique. À son tour, la conductibilité dépend très fortement de la concentration en soluté. La présence d'un soluté peut dans certains cas augmenter la conductibilité et dans d'autres, la diminuer. La conductibilité peut donc varier dans l'espace et dans le temps de façon complexe.

Comme il a été mentionné précédemment, la diffusion peut être une composante importante du transport du soluté. L'importance de la diffusion dépend des gradients de concentration et du coefficient de diffusion effectif. Étant donné que la concentration en soluté dans la phase liquide tend à s'approcher de celle prédite par le liquidus du soluté, le gradient de concentration dépend du type de soluté et bien sûr du gradient thermique. Le coefficient de diffusion dépend, comme la conductibilité hydraulique, de la teneur en liquide résiduel par l'entremise du coefficient de tortuosité. Le coefficient de diffusion dépend en plus de la concentration en sel et de la température, mais dans une plus faible mesure (Perry et Green, 1993).

Le transport du soluté peut également être diminué en raison d'une réaction chimique avec le milieu poreux ou d'une adsorption (Henry, 1988).

On doit donc s'attendre à ce que le flux diffusif varie, comme celui convectif, dans l'espace et dans le temps.

5 CHAPITRE V – ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

5.1 Montage expérimental

La fonction du montage est de soumettre un échantillon granulaire, donc poreux, saturé avec une solution aqueuse à un gradient thermique unidirectionnel et de mesurer sa réponse à un changement de température dans des conditions de restrictions mécaniques choisies et imposées. Des photos du montage sont présentées à la figure 5.1. Le schéma de la cellule expérimentale est montré à la figure 5.2. L'échantillon est situé dans un cylindre transparent, en polycarbonate, de 10cm de diamètre qui est entouré d'un isolant thermique. Le gradient thermique est imposé par l'entremise de deux échangeurs de chaleur situés l'un dans la plaque de fond du montage, et l'autre à la base du piston qui vient s'appuyer sur l'échantillon. La température du liquide caloporteur circulant dans ces échangeurs de chaleur est contrôlée par deux bains thermostatiques digitaux programmables. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide de huit thermocouples de type T distribués verticalement (espacés de 11mm, le premier est à Z = 18 mm) dans la paroi du cylindre transparent en contact avec l'échantillon. La cellule expérimentale loge à l'intérieure d'un meuble isolé duquel sort la tige fixée au piston. Le déplacement du piston est mesuré à l'aide d'un capteur de déplacement LVDT ("*Linear Voltage Displacement Transducer*"). Au besoin, une cellule de charge peut également être appuyée sur la tige. Le bâti du montage est également muni d'un vérin pneumatique auquel la cellule de charge est attachée, ce qui permet d'appliquer à l'échantillon une charge donnée. La partie supérieure de l'échantillon est reliée à un réservoir de solution de la même composition que celle dans l'échantillon. Une autre cellule de charge est utilisée pour mesurer la quantité de liquide qui entre ou sort de l'échantillon durant l'essai.

Toutes les données: les températures, le soulèvement du piston, la quantité de liquide entrant et la charge imposée sur l'échantillon, sont récupérées par un système d'acquisition de données lequel consiste en un ordinateur muni d'une carte d'acquisition universelle Validyne UPC 601.

Une partie de l'isolant autour de la cellule expérimentale peut être retirée afin de voir l'échantillon au cours des essais et de prendre des photos.

5.2 Choix du milieu poreux et des sels

Le milieu poreux choisi est une poudre d'alumine (A-12 d'Alcoa) dont le D_{50} = 6,1µm. La caractérisation du milieu poreux est présentée plus en détails à la section 5.5. Cette poudre a été choisie pour trois raisons.

(1) Il est nécessaire d'utiliser une poudre assez fine pour être susceptible de générer un soulèvement important afin de pouvoir facilement observer et mesurer l'effet d'un soluté sur l'ampleur et la cinétique de soulèvement. Une poudre possédant un D_{50} de 6,1µm constitue un milieu très susceptible au gel lorsque testé avec de l'eau pure.

(2) L'alumine n'est pas particulièrement hydrophile de sorte que les comportements observés lors des essais devraient être plus généraux que ceux observés avec d'autres milieux susceptibles au gel telles que les argiles.

(3) Finalement, une poudre a été préférée à un matériau poreux rigide ou cohérent parce qu'avec une poudre, il n'est pas nécessaire qu'il y ait rupture du matériau avant de pouvoir mesurer un déplacement significatif ainsi que la pression interne générée par le gel.

Le principal critère de sélection du sel est qu'il doit posséder une température d'eutectique suffisamment élevée pour être capable de maintenir dans un échantillon d'environ 6cm le liquidus et le solidus. Avec un équipement possédant une capacité d'extraction de chaleur de 660 W, et étant donnée la bonne conductibilité thermique du milieu poreux choisi (poudre d'Al_2O_3), le nombre de sels candidats est restreint. Les deux sels employés au cours de cette étude sont: le Na_2CO_3 et le KCl. Les diagrammes d'équilibre binaires de ces deux sels avec l'H_2O sont présentés aux figures 5.3 et 5.4.

5.3 Préparation de l'échantillon

Lors des premiers essais, la préparation des échantillons n'était pas la même d'un essai à l'autre. Lors de ces 13 essais, les échantillons d'environ 1kg de poudre ont été compactés à la main, certains à sec, d'autres avec l'ajout progressif de 100 à 200g de liquide. Ces échantillons n'étaient donc pas saturés avant l'essai et leur compacité variait entre 0,25 et 0,45. Étant donné que les conditions expérimentales lors de ces essais sont moins bien connues, ces résultats n'ont pas été retenus lors de la rédaction de cette thèse.

La préparation des échantillons utilisés dans les essais 14 à 63 est demeurée la même. Les étapes sont les suivantes:

1) Préparation des solutions à partir d'eau distillée et déionisée et du sel préalablement déshydraté à 110°C pendant 24 heures, si nécessaire[1].
2) Malaxage des poudres (1,5kg) et de la solution pendant 5 minutes. La proportion H_2O/poudre est de 0,261 (20,7% poids) peu importe la concentration de la solution, ce qui correspond à environ 50% en volume (selon la densité de la solution).
3) Vibration du mélange sur une table vibrante (déplacement 5mm, fréquence 60Hz) pendant 5 minutes.

[1] Des sels utilisés, seul le Na_2CO_3 a présenté une perte de poids significative lors d'un chauffage à 110°C.

4) Dégazage du mélange dans une cloche soumise à un vide mécanique ($\sim 10^{-2}$ atm).
5) Période de repos de 24 heures.
6) Introduction de l'échantillon dans la cellule expérimentale qui a préalablement été enduite de gelée de pétrole.
7) Période de repos de 12 heures pendant laquelle l'échantillon est soumis au poids combiné du piston et du système de mesure de déplacement (5,5kg), ce qui entraîne une certaine consolidation que l'on peut mesurer par le capteur de déplacement en contact avec le piston.

5.4 Description des types d'essais

Deux types de chargement thermique et de chargement mécanique ont été imposés. Dans certains essais, un échelon de température a été imposé à l'échantillon, alors que dans d'autres, le refroidissement a été fait en rampe. Dans tous les cas, l'échantillon est refroidi par le bas.

Refroidissement en échelon

Comme son nom l'indique, ce type de refroidissement correspond à une variation brusque de la température de consigne des bains thermostatiques. Avant l'échelon, une période de 10 heures est utilisée afin d'imposer un gradient thermique désiré. Pendant cette période, la partie la plus froide de l'échantillon est maintenue à une température au-dessus du liquidus de la solution utilisée. L'échelon de température est imposé simultanément au haut et au bas de l'échantillon. Ceci permet de garder presque constant le gradient thermique dans l'échantillon tout au long de l'essai. Les deux températures des bains (T_{BF} et T_{BC}) sont déterminées de façon à inclure le solidus et le liquidus à l'intérieure de l'échantillon après l'échelon. Le taux de refroidissement dans l'échantillon obtenu lors d'un échelon varie dans le temps; il passe progressivement d'environ 5 à 0°C/h.

Refroidissement en rampe

Le choix des températures T_{BF} et T_{BC} avant et après la rampe se fait selon les mêmes critères que pour le refroidissement en échelon. L'intérêt de la rampe est quelle permet d'imposer un taux de refroidissement constant au cours de l'essai. Combiné à la variation simultanée des températures T_{BF} et T_{BC}, on obtient un taux de refroidissement constant dans le temps et dans l'espace; de bas en haut de l'échantillon. Après la rampe, le profil thermique est maintenu constant jusqu'à la fin de l'essai.

Le montage permet d'imposer différents chargements mécaniques: (1) une charge fixe, (2) un déplacement nul ou (3) une charge nulle afin de permettre un soulèvement libre. Presque tous les essais ont été réalisés soit à déplacement nul, soit à charge nulle. Dans chacun de ces types d'essais, l'accessiblité à la source de liquide est maintenue. La composition de cette source est la même que celle de la solution introduite dans l'échantillon lors de sa préparation.

Essais à déplacement nul

Lors de ces essais, la cellule de charge est placée entre le bâti et la tige du piston. À l'aide d'une pièce dont la longueur peut être ajustée, la tige du piston est mise en contact avec la cellule de charge dès le début de l'essai. Lors du gel, l'échantillon qui tente de s'allonger appuye sur la cellule, ce qui permet de mesurer la force nécessaire pour empêcher le soulèvement. De façon plus rigoureuse, le déplacement n'est pas complètement nul, la complaisance des deux cellules utilisées est respectivement de 2,8 µm/kg et de 0,7 µm/kg pour la cellule de 0,9kN et celle de 3,3kN. De plus, l'échantillon peut subir une certaine consolidation durant l'augmentation de la charge.

Essais à chargement nul

Pour ces essais, la cellule de charge n'est pas utilisée. Aucune charge n'est appliquée sur l'échantillon. Seul le poids du piston et du système de mesure de déplacement, soit environ 5,5kg, repose sur l'échantillon.

Essais à chargement mixte

Dans certains essais, la tige du piston n'était pas mise en contact avec la cellule de charge dès le début de l'essai. L'échantillon pouvait donc s'allonger librement pendant une partie de l'essai jusqu'à ce que la tige du piston atteingne la cellule de charge. La première partie de ces essais est donc faite en condition de chargement nul et la dernière partie est faite à déplacement nul.

5.5 Caractérisation du milieu poreux

Le milieu poreux est constitué d'une poudre commerciale d'alumine (α-Al_2O_3) qui n'a pas subi de traitement particulier.

Composition chimique

La composition chimique de la poudre est donnée au tableau 5.1. La poudre est constituée à 98% d'alumine alpha.

Tableau 5.1: Analyse chimique de la poudre d'alumine.

composant	Analyse [%pd]
Al_2O_3	99,7
Na_2O	0,17
SiO_2	0,02
Fe_2O_3	0,01
CaO	0,04
MgO	<0,001

Granulométrie

La distribution granulométrique est montrée à la figure 5.5. Il s'agit d'une distribution bimodale contenant une population entre 10 et 2µm (5µm) et une autre entre 0,5 et 0,2µm (0,3µm). Son D_{50} est de 6,1µm et son coefficient d'uniformité ($C_u = D_{60}/D_{10}$) est

de 21. La surface spécifique de la poudre est de 0,7 m^2/g (par B.E.T., d'après la fiche technique du fournisseur).

Porosimétrie

La distribution de la taille des pores du milieu poreux a été mesurée par porosimétrie au mercure. L'échantillon utilisé pour faire ces mesures a été préparé de la même façon qu'un échantillon ordinaire, puis a été séché. L'angle de mouillage Hg/Al_2O_3 utilisé pour effectuer les calculs est de 127° (Winslow, 1978). La distribution porosimétrique du milieu poreux est présentée à la figure 5.6. Le R_{50} est de 0.57µm et son coefficient d'uniformité ($C_u = R_{60}/R_{10}$) est de 2,2.

Densité vraie

La densité des particules elles-mêmes a été mesurée par pycnométrie à gaz (Accupyc 1330) et est de $3,97 g/cm^3$.

Conductibilité hydraulique

La conductibilité hydraulique du matériau (à H_2O/poudre de 0,261) a été évaluée dans un perméamètre à charge variable selon le standard ASTM D 5084-90. Le fluide utilisé était de l'eau ordinaire. À 20°C, la conductibilité hydraulique du milieu est de $1.0x10^{-11}$ $m^2/Pa{\cdot}s$.

Solubilité dans l'eau

Un échantillon a été préparé selon la méthode décrite précédemment en utilisant 1kg de poudre et de l'eau distillée et déionisée. Après 48 heures de repos, une partie de l'échantillon a été filtré afin de récupérer 50 ml de filtrat. Une partie du filtrat a été introduite dans la cellule d'électrophorèse d'un *Zeta-metre 3.0* (cellule: GT-2, grandeur: 0.0, k: 66). La mesure de conductance spécifique du filtrat a ensuite été faite par l'appareil. Une valeur de 2678 µmhos/cm a été mesurée.

Afin de vérifier la précision de l'appareil, une série de mesures ont été faites sur des solutions de concentrations connues en KCl. La figure 5.7 montre le résultat de ces mesures (corrigées afin de tenir compte de la température ambiante) ainsi que les valeurs références prises dans le *Handbook of Chemistry and Physics* (73e édition. CRC Press. 1992-93). Les valeurs obtenues avec le *zeta-metre* surestiment d'environ 7% les valeurs références.

La principale impureté soluble dans la poudre A-12 est l'oxyde de sodium. L'estimation de la concentration en soluté a donc été faite en assumant que la totalité des ions proviennent du NaOH. La figure 5.8 montre les valeurs références de conductance spécifique pour les solutions de H_2O-NaOH (*Handbook of Chemistry and Physics*, 1992-93) ainsi que la projection de la mesure obtenue avec le filtrat. La concentration en NaOH est estimée à 0,011 mol/l (0,045%pd). La température du liquidus de cette solution est d'environ -0,04°C (*Handbook of Chemistry and Physics*. 1992-93).

5.6 Mesure de la composition des échantillons après essais

La composition poudre/H_2O/sel des échantillons après essais a été déterminée de façon gravimétrique. La procédure expérimentale est la suivante:

1. Peser 50 à 100 g de mélange dans un bécher de masse connue.
2. Mettre à l'étuve (95°C) et attendre que les échantillons soit d'apparence sèche.
3. Augmenter la température à 110°C
4. Peser l'échantillon à tous les 24h jusqu'à ce que son poids demeure constant.
5. La différence de poids avec la valeur initiale donne le poids d'eau.
6. Reformer une suspension en ajoutant de l'eau distillée et déionisée.
7. Effectuer une filtration à l'aide d'un tamis ayant une membrane dont les pores sont < 0,12µm.

8. Répéter les étapes 6 et 7 deux autres fois.
9. Faire sécher le gâteau et réduire le filtrat dans l'étuve à 95°C jusqu'à ce qu'ils soient d'apparence sèche.
10. Procéder comme aux étapes 3 et 4.
11. Peser la poudre et le sel dans leur contenant respectif.
12. Calculer la teneur en H_2O: $t_{H2O} = 100 \times M_{H2O}/(M_{H2O} + M_{Poudre})$
13. Calculer la concentration de la solution: $C_{Sel} = 100 \times (M_{Sel}/(M_{Sel} + M_{H2O})$

Une validation de la méthode d'analyse est fournie à l'annexe II.

5.7 Description des conditio ns expérimentales

Le tableau 5.2 contient les conditions imposées lors des essais. Les températures $T_{BC,i}$ et $T_{BF,i}$ sont celles des bains thermostatiques "chaud" et "froid", respectivement, au début de l'essai. L'amplitude de la variation de température est donnée dans la colonne ΔT. La longueur initiale de l'échantillon (L_o) exclue la présence d'une pierre poreuse (dont l'épaisseur est de 11,6mm) à la base de l'échantillon.

Tableau 5.2: Conditions expérimentales imposées.

Essai [No.]	Sel	[Sel] [%pd]	Histoire Thermique	$T_{BC,i}$ [°C]	$T_{BF,i}$ [°C]	ΔT [°C]	dT/dt [°C/h]	L_o [mm]	Soulèvement charge [kPa]	t_{tot} [h]	Pho.[b] Page
14	-	-	Échelon	8	-1	-3	n.a.	71,0	Mixte	340	231
15	-	-	16 Échln	8	-1	-5	n.a.	71.0	Restreint	960	-
16	Na_2CO_3	1	Échelon	9	1	-5	n.a.	61,4	Libre	354	238
17	Na_2CO_3	2	Échelon	9	1	-5	n.a.	57.2	Libre	640	261
18	Na_2CO_3	4	Échelon	9	1	-6	n.a.	60.5	Libre	587	243
19	Na_2CO_3	2	Échelon	10	1	-8	n.a.	59,7	Mixte	1000	240
20	Na_2CO_3	2	Échelon	14	5	-12	n.a.	58.8	29	256	252
21	Na_2CO_3	2	Échelon	19	10	-16	n.a.	59,4	57	89	-
22	Na_2CO_3	2	Échelon	19	10	-16	n.a.	62,3	56	373	254
23	-	-	Échl+rmp	19,5	10	-16.5	0,1[a]	61,3	25	70	-
24	-	-	Échelon	10	1	-6	n.a.	58,7	56	284	-
25	KCl	6,34	Échelon	38	1	-24	n.a.	62,3	Libre	286	249
26	KCl	2,12	Échelon	40	0	-24	n.a.	77,9	Libre	266	248
27	KCl	17,06	Échelon	32	-7	-18	n.a.	74,4	Libre	235	250
28	-	-	Rampe	9,5	0	-10	0,1	73,0	Mixte	110	234
29	-	-	Rampe	12	-4	-6	0,05	53,4	Mixte	190	235
30	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,05	63,0	Mixte	210	257
31	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,05	73,7	Mixte	195	-
32	Na_2CO_3	4	Rampe	12	-4	-6	0,1	68,9	11	81	-
33	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,1	70,9	Restreint	165	-
34	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,2	70.9	Restreint	117	-
35	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,2	70,9	Restreint	nil[c]	-

a: Amplitude de la variation de température durant la rampe finale: 1,5°C.
b: Photos montrants les échantillons. Le numéro indiqué dans la colonne corespond à la première page contenant les photos de cet essai.
c: L'essai a été intérompu en raison de difficultés.

Tableau 5.2 (suite): Conditions expérimentales imposées.

Essai [No.]	Sel	[Sel] [%pd]	Histoire Thermique	$T_{BC,i}$ [°C]	$T_{BF,i}$ [°C]	ΔT [°C]	dT/dt [°C/h]	L_o [mm]	Soulèvement	t_{tot} [h]	Phot. Page
36	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,75	72,4	Restreint	300	-
37	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,75	70,9	Restreint	72	-
38	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,75	70,6	Restreint	87	-
39	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,4	71,4	Restreint	88	-
40	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	1,5	69,9	Restreint	91	-
41	Na_2CO_3	2	Rampe	12	-4	-6	0,2	70,9	Restreint	117	-
42	KCl	2	Rampe	31	-8	-16	0,2	69,9	Restreint	200	-
43	KCl	4	Rampe	35	-4	-18	0,2	70,4	Restreint	230	-
44	KCl	8	Rampe	30	-9	-14	0,2	73,8	Restreint	325	-
45	KCl	16	Rampe	30	-12	-27	0,2	71,4	Restreint	300	-
46	KCl	20	Rampe	27	-6	-17	0,2	69,1	Restreint	160	-
47	KCl	8	Rampe	27	-6	-17	0,2	76,5	Restreint	158	-
48	-	-	Échelon	32	-4	-14	n.a.	48,4	Libre	87	229
49	-	-	Échelon	32	-4	-7	n.a.	52,2	Libre	45	230
50	-	-	Échelon	8	0	-8	n.a.	51,0	Libre	151	232
51	-	-	Rampe	34	-4	-13	0,2	71,4	Restreint	133	-
52	Na_2CO_3	6	Rampe	33	-6	-17	0,2	70,4	Restreint	451	-
53	-	-	7 Échln	43	7	-23,5	n.a.	51,3	Libre	335	-
54	Na_2CO_3	10,7	Échelon	49	10	-20	n.a.	71,7	Libre	376	-
58	KCl	4	Rampe	27	-4	-16	0,2	68,4	Restreint	90	-
59	KCl	12	Rampe	23	-13	-8	0,2	68,9	Restreint	328	-
60	KCl	10	Rampe	26,5	-6	-12,5	0,2	73,4	Restreint	295	-
61[d]	-	-	Rampe	31,5	-1	-12,5	0,2	72,2	Restreint	642	-
62[e]	-	-	Rampe	31,5	-1	-12,5	0,2	69,4	Restreint	506	-
63	Na_2CO_3	1	Échelon	12	4	-8	n.a.	71,8	Libre	375	-

d: Réalisé avec un échantillon de barrière chimique en poudre.

e: Réalisé avec un échantillon d'alumine grossière.

6 CHAPITRE VI - APPARENCE DE LA SÉGRÉGATION

L'observation des structures formées lors du gel vise deux objectifs: 1) documenter les diverses apparences que peuvent prendre les lentilles de glace en présence de sel et 2), comprendre l'effet d'un soluté sur le phénomène de ségrégation lors de la solidification en milieu poreux. L'apparence des lentilles de glace qui se forment dans la zone de ségrégation apparente[1] (ZSA), dépend de plusieurs facteurs. Les principaux facteurs qui ont eu une influence observable lors de la présente étude sont: la concentration de sel, le type de refroidissement et l'ampleur du gradient thermique.

Seulement un petit nombre d'essais ont été réalisés sans sel ajouté. La description de la ZSA observée lors de ces essais est faite en premier afin de servir de base de comparaison.

6.1 Sans sel ajouté (H_2O distillée)

L'apparence de la ZSA lors de ces essais est similaire à ce qui a été rapporté dans la littérature. Dans le but de simplifier la synthèse des observations, il apparaît naturel de faire la distinction entre les résultats obtenus lors de refroidissements en échelon et ceux obtenus lors de refroidissements en rampe.

6.1.1 Refroidissement en échelon

Les échantillons présentent une tendance à former une ZSA en forme de bandes horizontales parallèles aux isothermes. La ZSA peut contenir une ou plusieurs bandes de glace et l'épaisseur de ces bandes peut aller de plusieurs millimètre à un dixième de

[1] Le terme "apparent" veut dire ici "visible à l'oeil nu".

millimètre. Cette limite inférieure de l'épaisseur d'une bande de glace est arbitraire puisqu'elle est fixée par la capacité de différentier à l'œil nu une ligne transparente (la glace) d'un fond blanc (la poudre d'alumine). C'est d'ailleurs pourquoi l'expression "zone de ségrégation apparente" est utilisée dans cette thèse.

Les bandes de glace se forment au fur et à mesure que l'échantillon gèle. Une fois formées, leur apparence ne varie pas ou très peu. Ceci est symptomatique du fait que la ségrégation n'est surtout possible que dans un intervalle de température très étroit. Avec un milieu poreux comme celui utilisé dans cette étude, composé de particules de l'ordre de quelques micromètres, cet intervalle de température critique est au plus de quelques dixièmes de degré. Dans ces circonstances, les bandes de glace se forment sur le parcours de l'isotherme critique à mesure que celui-ci se déplace dans l'échantillon. Une fois l'isotherme critique ou l'intervalle critique passé, l'apparence de la ZSA se trouve pratiquement figée. Il subsiste toutefois une certaine activité, puisque le soulèvement continue à des vitesses extrêmement faibles.

L'épaisseur des bandes de glace a tendance à augmenter à mesure que la vitesse de déplacement du front de gel diminue. Ceci est typique des essais dont le refroidissement est fait en échelon. En effet, tel que mentionné dans la revue de littérature, plus le taux de refroidissement diminue, plus longtemps l'intervalle de température critique peut demeurer en contact avec la face chaude d'une lentille de glace en croissance.

Les ZSA obtenues avec des gradients thermiques plus faibles sont plus épaisses. De plus, elles contiennent plus de bandes de glace et ces dernières sont plus minces, moins espacées et moins bien délimitées. Cet effet peut être observé en comparant les échantillons des essais 48 (figure 6.1) et 49 (figure 6.2) avec ceux des essais 14 (figure 6.3) et 50 (figure 6.4). Dans les deux premiers essais, le ∇T était respectivement 2,1 et 1,5°C/cm, alors que lors des deux derniers, il était respectivement 0,7 et 0,5°C/cm.

Les bandes de glace observées contiennent toujours une certaine quantité d'amas de particules. Le diamètre de ces amas varie de quelques dixièmes de millimètre à 1 ou 2 millimètres. La proportion de ces amas dans les bandes de glace peut être très faible, comme dans les échantillons 48 et 49, ou plus élevée comme dans ceux des essais 14 et 50. Il a été remarqué que ces amas migrent très lentement à travers les bandes de glace vers les températures plus chaudes. Ces amas semblent se former, au moins en partie, par un morcellement résultant de la croissance de petites bandes de glace horizontales à travers une zone contenant des cristaux de glace verticaux. Au moment de retirer l'échantillon, il est possible de voir ce phénomène de morcellement. La figure 6.5 montre une photo prise du dessus de l'échantillon 50 après que sa partie non gelée ait été retirée. La surface froide de la bande de glace, que l'on voit par transparence, présente une surface très irrégulière. Elle contient un grand nombre de marques qui ressemblent à des lacérations. Il s'agit en fait de cristaux de glace ayant la forme de paillette et qui sont orientés préférentiellement dans l'axe vertical. Étant donnée la finesse de la poudre utilisée, ces cristaux sont probablement ce que MacKay (1974) appelle des "veines de glace réticulées" ("*reticulate ice veins*") et qui apparaissent dans les sols compressibles lorsqu'il y a retrait latéral causé par un assèchement. Plus bas dans l'échantillon (20 à 25 mm audessus de la plaque froide), on retrouve également une structure similaire, mais de plus en plus fine. À une certaine profondeur, il n'est plus possible de distinguer les "veines".

6.1.2 Refroidissement en rampe

Dans ce type d'essais, l'intervalle de température critique balaie l'échantillon du bas vers le haut à une vitesse constante. Les figures 6.6 et 6.7 montrent l'apparence des échantillons 28 et 29. Il faut savoir que ces deux échantillons n'ont été en condition de soulèvement libre que durant une partie de l'essai seulement. La condition de soulèvement libre se terminait lorsque les échantillons en soulèvement venaient

s'appuyer contre la cellule de charge. Pour l'essais 28, le soulèvement libre a duré 70 sur 110 heures et seule la partie inférieure contient les traces de ce soulèvement libre. Lors de l'essai 29, il a durée 120 sur 190 heures.

De façon générale, la ségrégation a une apparence stratifiée comme pour les essais où le refroidissement se fait en échelon. Cependant, la présence de bande de glace continue couvrant la totalité de l'échantillon est plutôt rare.

Comme pour les essais où le refroidissement est effectué en échelon, un taux de refroidissement plus lent permet d'accumuler beaucoup plus de glace sur le passage de l'isotherme critique. L'échantillon de l'essai 29 a été soumis à un taux de refroidissement deux fois plus faible que celui de l'essai 28 (0,1 comparé à 0,05°C/h). L'augmentation de la capacité à accumuler de la glace peut être mise en évidence en traçant le soulèvement en fonction de la position d'une isotherme près de celle critique. La figure 6.8 montre ces courbes pour la portion effectuée en soulèvement libre des essais 28 et 29. Pour chaque millimètre franchi par l'isotherme critique, respectivement 0,21mm et 0,66mm de glace ont été accumulés lors des essais 28 et 29. On peut donc affirmer que le fait de diminuer de 0,1 à 0,05°C/h le taux de refroidissement a permis de multiplier par 3,2 la capacité d'accumuler de la glace lors du passage de l'isotherme critique. Étant donné que la relation entre le taux de refroidissement et la vitesse de soulèvement n'est pas simplement proportionnelle, il n'est pas possible d'utiliser cette observation et de la généraliser. Cependant, la tendance qu'elle met en évidence peut, elle, être généralisée.

En conclusion, on peut dire que l'apparence de la ZSA formée lors d'essais où le refroidissement se fait en rampe n'est pas fondamentalement différente de celle obtenue lorsque le refroidissement se fait en échelon. La capacité à accumuler de la glace augmente lorsque le taux de refroidissement diminue. À partir d'un certain taux d'accumulation, la glace peut former une bande continue sur toute la surface de l'échantillon. Des bandes de glace épaisses ne peuvent se former que lorsque la vitesse

de déplacement de l'isotherme critique est similaire à la vitesse de soulèvement. Cette vitesse qui maximise l'accumulation, et donc le soulèvement, est propre à chaque milieu poreux puisqu'elle dépend entre autres de sa perméabilité.

6.2 Avec solutions aqueuses concentrées

Comme pour les essais sans sel ajouté, la description des ZSA est faite en deux parties selon le type de refroidissement utilisé lors des essais. À la connaissance de l'auteur, c'est la première fois qu'est fait avec autant de détails la description de l'évolution de l'aspect visuel d'échantillons contenant des solutions aqueuses concentrées et ayant subi du soulèvement gélif. Les deux principales différences avec le cas de l'eau pure sont: 1) la beaucoup plus faible tendance à accumuler de la glace lors du passage de l'isotherme critique et 2) le maintien d'une activité importante dans la ZSA près de l'établissement du régime thermique stationnaire. Afin de vérifier l'effet potentiel du type de sel, deux solutions ont été testées: H_2O-Na_2CO_3 et H_2O-KCl. Quelques observations sur l'effet d'une pression ajoutée ont également pu être faites.

6.2.1 Refroidissement en échelon

Les deux solutions employées ont donné des résultats similaires relativement aux deux aspects les plus importants. Les observations sont toutefois classées par solution et par concentration.

Solutions de Na_2CO_3

Des montages des photos prises lors des essais 16, 19 et 18 sont présentées aux figures 6.9 à 6.11. La concentration massique en sel dans ces essais est de 1%, 2% et 4% respectivement. Rappelons que la concentration à l'eutectique de cette solution est de 5,91%.

La première photo de chacun des montages correspond à peu près au début du régime thermique stationnaire. Pour aucun des échantillons à ce moment, il est possible de distinguer une bande de glace. Ceci suggère que la tendance à accumuler de la glace lors du passage de l'isotherme critique est significativement plus faible que lorsque de l'eau pure est utilisée. Cette tendance s'accentue à mesure que la concentration des solutions employées augmente. Ce phénomène peut être mis en valeur en traçant l'évolution du soulèvement en fonction de la position d'un isotherme proche de celui critique. La figure 6.12 montre cette relation pour les trois essais dont il est question ici. Le rapport dh/dZ durant le stade transitoire des essais 16, 19 et 18 vaut respectivement 0,32, 0,12 et 0,037. Il semble que le fait de doubler la concentration diminue d'un facteur 3 la capacité d'accumuler de la glace. Cependant, étant donné que le taux de refroidissement instantané lors de chacun de ces essais n'était pas le même, il n'est pas possible de généraliser cette apparente corrélation. La tendance qualitative qu'elle démontre peut cependant, elle, être généralisée.

L'aspect qui retient le plus l'attention est la forte activité qui persiste une fois le régime thermique stationnaire établi. Cette activité se manifeste par l'accumulation progressive de glace dans la ZSA. On peut diviser l'évolution de la ségrégation de la glace dans cette zone en trois étapes.

La première est la formation de cristaux de glace verticaux. Ces cristaux sont minces et orientés préférentiellement de façon verticale. Ils deviennent visibles à l'œil vers la fin du régime thermique transitoire. Leur extrémité dépasse souvent la position verticale de ce qui deviendra la face chaude de la ZSA. Les cristaux verticaux trouvés dans les échantillons des essais 16, 18 et 19 sont très similaires à ceux observés dans les échantillons des essais où de l'eau pure a été utilisée. La figure 6.13 montre l'apparence des cristaux verticaux lorsque vus du dessus à travers la bande de glace formée dans la

ZSA des échantillons 16, 19 et 18. La seule différence perceptible est la distance apparemment plus petite entre les cristaux obtenus lorsqu'une solution saline est utilisée.

La deuxième étape est l'apparition de feuillets de glace horizontaux entre les cristaux verticaux. Elle débute au commencement du régime thermique stationnaire. En se formant, ces feuillets découpent la ZSA, déjà traversée verticalement par les cristaux verticaux, en amas de particules. Ces amas ont une largeur variant de quelques dixièmes de millimètres à environ 2 millimètres, ce qui est la distance typique entre deux cristaux de glace verticaux. Leur épaisseur ne dépasse pratiquement jamais 1 millimètre. Une fraction importante du nombre de feuillets qui se formeront apparaissent à peu près en même temps dès le début de la deuxième étape. Parmi ces feuillets, ceux situés près de la face chaude de la ZSA épaississent plus rapidement. D'autres feuillets s'ajoutent de sorte que la face froide de la ZSA se déplace progressivement vers des températures de plus en plus froides, mais à un rythme assez lent.

La troisième étape est l'augmentation de la teneur en glace de la ZSA. Ceci se fait de deux façons. La première est simplement l'épaississement des feuillets de glace. Elle est surtout perceptible au début de la phase de "nettoyage" de la ZSA. La deuxième façon est la migration des amas de particules vers les températures les plus chaudes. Lorsque les amas atteignent la face chaude de la ZSA, ils s'intègrent à la portion de l'échantillon situé au-dessus de la ZSA. Ce phénomène est particulièrement visible pour les essais 19 et 18 (voir figures 6.10 et 6.11). Ceci implique que la portion de l'échantillon située au-dessus de la ZSA, s'allonge au cours de l'étape de nettoyage de la ZSA.

Le nettoyage presque complet d'une bande de glace prend quelques centaines d'heures. Pour l'essais 16, une bande de glace semblant bien dégagée apparaît entre 90 et 260 heures. Lors de l'essais 18, cela a pris entre 230 et 350 heures. Pour l'essais 19, le processus a été influencé par l'application d'une pression statique mais après 325 heures.

la ZSA contenait visiblement encore une proportion importante d'amas de particules. Le nettoyage c'est tout de même accompli entre 550 et 880 heures.

En même temps que le processus de nettoyage s'accomplit, de nouveaux feuillets, et donc de nouveaux amas de particules se forment à la face froide de la ZSA. Le processus ralenti avec le temps, mais étant donnée la durée limitée que peuvent avoir les essais, il n'a pas été possible d'en observer la fin. C'est ce processus qui fait en sorte que la face froide de la ZSA est plutôt irrégulière alors que celle de la face chaude, elle, est mieux définie.

L'apparition de nouveaux feuillets de glace du côté froid de la ZSA indique que cette dernière n'est pas imperméable au transport de liquide. Ceci constitue une différence majeure avec le cas où de l'eau pure est utilisée. Comme il sera discuté plus loin, la présence d'une quantité importante de sel permet d'augmenter la "perméabilité" de la ZSA, du moins, tant qu'elle contient une certaine proportion d'amas de particules. Cette perméabilité permet le transport de sel et d'eau (en sens inverse) dans la ZSA. Cet aspect est suffisamment déterminant pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte dans une modélisation.

Solutions de KCl

Des montages des photos prises lors des essais 26, 25 et 27 sont présentées aux figures 6.14 à 6.16. La concentration en sel dans ces essais est de 2,12%, 6,34% et 17,06% respectivement. Rappelons que la concentration à l'eutectique de cette solution est de 19,55%.

Les mêmes étapes et processus que ceux mentionnés pour les solutions de carbonate de sodium sont observés pour les solutions de chlorure de potassium. La faible accumulation de la glace lors du passage de l'isotherme critique est également observée lors de ces essais. La figure 6.17 montre l'évolution du soulèvement en fonction de la

position d'un isotherme proche de celui critique pour les essais 26, 25 et 27. Le rapport dh/dZ durant le stade transitoire de ces essais vaut respectivement 0,027, 0,025 et 0,009. Comme pour les solutions contenant du Na_2CO_3, l'augmentation de la concentration en KCl tend à faire diminuer l'accumulation de glace lors du régime transitoire. Pour bien saisir jusqu'à quel point ces valeurs sont faibles, il faut savoir que l'expansion de l'eau contenue dans les pores pourrait théoriquement produire un rapport *dh/dZ* maximal de

$$(-\Delta_{fus}v_{H2O})\cdot n = 0{,}0916 \times 0{,}5 = 0{,}046 \qquad (6.1)$$

Cette très faible tendance à accumuler de la glace lors du régime transitoire implique que la majorité de l'excédent de volume produit par le gel de l'eau est accommodé par l'expulsion de solution vers la partie non gelée de l'échantillon.

La seule différence notable avec les échantillons contenant des solutions de Na_2CO_3 est que les ZSA obtenues dans ceux contenant des solutions de KCl sont visuellement plus homogènes, c'est-à-dire que les amas de particules sont plus petits et plus nombreux, formant ainsi un mélange poudre/glace mieux dispersé. Ceci ne semble pas empêcher la possibilité d'obtenir une ZSA contenant une forte proportion de glace. Par exemple, la zone de ségrégation qui s'est formée dans l'échantillon 27 contient près de 87%vol. de glace.

Remarques sur l'effet de l'application d'une pression

Lors de certains essais, une charge statique a été appliquée. Ceci n'a pas empêché une ZSA de se former. Nous nous attarderons brièvement sur les essais 20 et 22. L'échantillon 20 a subi une pression de 29kPa tout au long de l'essai. L'échantillon 22 a été soumis à une pression de 56kPa pendant 237 heures, après quoi elle fut enlevée. Voici quelques observations faites lors de ces essais.

Les figures 6.18 et 6.19 montrent l'évolution de la ZSA apparue dans les échantillons 20 et 22. Dans ces deux essais, il semble que les cristaux verticaux ne se soient pas formés. De fait, l'application d'une pression a réduit l'accumulation durant le stade thermique transitoire. Le rapport dh/dZ pour les essais 20 et 22 sont respectivement de 0,021 et 0,0023 (voir figure 6.20). Les photos montrent que la face chaude de la ZSA est beaucoup plus irrégulière que dans le cas où aucune pression n'est appliquée sur l'échantillon. L'aspect irrégulier de la face chaude est causé par l'impossibilité des amas de complètement s'intégrer à la zone non gelée. Ce phénomène est réversible puisque la face chaude dans l'échantillon 22 est devenue beaucoup plus régulière après que la pression ait été enlevée.

6.2.2 Refroidissement en rampe

Seul l'essai 30 a été réalisé dans des conditions de refroidissement en rampe et de soulèvement libre. En fait, le soulèvement n'a été libre que jusqu'à ce que l'échantillon vienne s'appuyer contre la cellule de charge, c'est-à-dire 100 heures sur 210. La figure 6.21 montre l'évolution de l'apparence de cet échantillon. Le taux de refroidissement lors de cet essai est le même (0,05°C/h) que celui de l'essai 29 où de l'eau pure a été utilisée. Les photos montrent bien que l'accumulation de glace sur le trajet de l'isotherme critique est nettement moins important lorsqu'il y a présence de sel. Le rapport dh/dZ lors du régime thermique transitoire de l'essai 30 est de 0,35 contre 0.66 pour l'essai 29 (voir figure 6.22). On remarque également que les feuillets de glace ont moins tendance à être orientés horizontalement lorsqu'il y a présence de sel. Selon les descriptions données par Andersland et Ladanyi (1994), l'échantillon 30 serait de type *Vr*, c'est-à-dire contenant des formations de glace orientées de façon aléatoire ou irrégulière. L'échantillon 29 serait classé *Vs*, donc contenant des formations de glace stratifiées ou orientées de façon préférentielle.

6.3 Conclusions

L'alternance de bandes horizontales de glace et de milieux poreux que produit typiquement le soulèvement gélif lorsque de l'eau pure est utilisée est significativement modifiée par la présence de sel. La présence de sel diminue très fortement l'accumulation de glace lors du régime thermique transitoire. comme en témoignent les valeurs mesurées du rapport dh/dZ. La bande de glace qui se forme, lorsque le régime thermique stationnaire est maintenu suffisamment longtemps, a tendance à contenir une quantité importante d'inclusions, du moins, au début de son existence. L'utilisation de solutions concentrées diminue donc la tendance à la ségrégation de la glace, mais elle ne l'élimine pas.

7 CHAPITRE VII - CINÉTIQUE DU SOULÈVEMENT

7.1 Introduction

La figure 7.1 présente la schématisation des courbes de soulèvement obtenues lorsqu'un refroidissement en échelon a été effectué. Elle peut être divisée en deux parties principales: 1) régime thermique transitoire et 2) régime thermique stationnaire. Durant le régime transitoire la vitesse de soulèvement est très rapide, souvent près de 1mm/h, mais elle diminue très rapidement. La vitesse de soulèvement lors du régime stationnaire est beaucoup plus lente, ici moins de 20μm/h, mais elle semble pouvoir se maintenir très longtemps. Si les essais sont de courtes durées, la contribution du régime stationnaire peut être négligée. Cependant, pour de très longues durées, elle devrait être significative, voir même, largement supérieure à la contribution du régime transitoire. Étant donnée son importance potentielle et le fait qu'il ait été peu étudié, nous nous attarderons sur le régime stationnaire.

7.2 Mesures expérimentales

La vitesse de soulèvement tend à diminuer très lentement au cours du régime stationnaire. Pour être capable de comparer le plus possible les divers essais, il faut choisir un temps référence auquel la vitesse est évaluée. Afin de s'assurer que les effets liés au régime transitoire sont terminés, on utilisera conventionnellement la vitesse de soulèvement à 100 heures après la fin du régime thermique transitoire (t_A). La vitesse plus tard durant l'essai ou à la fin de celui-ci peut être également utile pour des fins de comparaisons (t_B). Ces mesures de vitesses sont présentées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1: Données relatives aux calculs de vitesses de soulèvement durant le régime thermique stationnaire.

Essais [No.]	Sel	[sel] [%pd]	Pression [kPa]	t_A [h]	dh/dt à t_A [µm/h]	t_B [h]	dh/dt à t_B [µm/h]
16	Na_2CO_3	1	7	130	10	200	4,5
17	Na_2CO_3	2	7	270	11	515	7,5
18	Na_2CO_3	4	7	210	8	465	4,5
19	Na_2CO_3	2	7	150	8,1	280	6,7
20	Na_2CO_3	2	7	100	13,1	240	11,5
22	Na_2CO_3	2	29	120	4,6	285	3,4
24	-	0	56	-	-	250	1,6
25	KCl	6,34	7	115	14,3	250	9,9
26	KCl	2,12	7	115	11	250	4,8
27	KCl	17,06	7	110	8,4	230	7,2
48	-	0	7	-		60	1,5
49	-	0	7	-	-	43	6,9
50	-	0	7	-		140	8,2
53	-	0	7	-	-	122	4,5
63	Na_2CO_3	1	7	135	9,8	363	6,2

Il ne semble pas y avoir une corrélation très forte entre la concentration en sel et la vitesse de soulèvement lors du régime stationnaire. En fait, la vitesse de soulèvement au début du régime stationnaire est assez similaire pour toutes les concentrations. On peut cependant affirmer que lorsqu'il n'y a pas de sel ajouté, la vitesse est plus faible.

Cette absence de corrélation est dans une certaine mesure inattendue. Il se peut que d'autres facteurs doivent être pris en compte afin de mettre en évidence la corrélation. Des facteurs tel que le coefficient de diffusion du sel et le gradient thermique devraient jouer un rôle majeur dans la cinétique de soulèvement.

7.3 Migration des amas de particules

La cinétique de soulèvement pendant le régime stationnaire est liée à la cinétique d'accumulation de glace dans la ZSA. Cette dernière est, comme on l'a vu précédemment, fonction de la cinétique de nettoyage et en particulier de la vitesse de migration des amas de particules (V_P). Dans quelques essais, il a été possible de suivre la montée d'amas particuliers. Le tableau 7.2 présente la vitesse estimée de certains amas ainsi que les données ayant servi à calculer ces vitesses. Les valeurs Z_i et Z_f sont les positions verticales des amas aux temps t_i et t_f respectivement (les amas choisis sont montrés aux figures 6.3 à 6.5, 6.8, 6.9 et 7.2).

Tableau 7.2: Données ayant servies à estimer la vitesse des amas de particules.

Essai [No.]	Amas	page	Z_i [mm]	Z_f [mm]	t_i [h]	t_f [h]	V_P [µm/h]
17	A	261-2	40,8	47,2	134,5	637,3	13
18	B	243	42,3	43,3	228	353	8
18	C	"	42,7	44,1	228	353	11
18	B	243-4	43,3	44,1	353	425	11
18	D	244	43,0	44,2	425	544	10
18	B	"	44,1	45,4	425	544	11
18	E	"	43,7	44,6	425	544	8
18	E	"	44,6	45,0	544	587	9
18	F	"	44,0	44,3	544	587	7
18	G	"	44,5	44,9	544	587	9
19	H	240	60,4	61,4	133,7	182,4	21
19	I	"	60,1	61,2	278,6	325,5	24
19	J	240-1	59,0	59,5	325,5	350,6	20
19	K	"	60,2	60,9	325,5	350,6	28
19	L	"	58,7	58,9	325,5	350,6	8
19	L	241	58,9	59,4	350,6	373,4	22
19	L	"	59,4	60,5	373,4	446,6	15
19	M	241-2	56,5	58,4	446,6	547	19
22	N	254-5	58,3	59,8	254,2	373,4	13
25	O	249	55,1	55,8	89	117	25

Le tableau 7.2 contient presque exclusivement des données relatives aux essais effectués avec du Na_2CO_3 parce que les amas observés dans les échantillons contenant du KCl sont plus petits et beaucoup plus difficiles à discerner avec certitude.

Bien qu'il existe une variation assez importante pour un même essai, il semble que le fait d'augmenter la concentration tende à faire diminuer la vitesse de migration des amas. C'est ce que l'on constate en comparant les vitesses obtenues dans les essais 17, 19 et 22 (2%pd Na_2CO_3) avec celles mesurées lors de l'essai 18 (4%pd Na_2CO_3).

En comparant les mesures de vitesses d'amas avec celles de vitesse de soulèvement, il apparaît que les amas de particules se déplacent en moyenne près de deux fois plus vite que le soulèvement de la surface de l'échantillon se soulève. Il ne faut pas voir dans la valeur 2 de ce facteur une signification précise. Ce qui est important, c'est que les amas migrent à travers la ZSA à une vitesse supérieure à celle du soulèvement. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse que durant le régime stationnaire, le soulèvement est en bonne partie produit par déplacement des amas de particules de la ZSA vers la zone non gelée causant ainsi l'allongement de celle-ci. Le volume qu'occupait les amas se remplit de glace et ainsi la ZSA se nettoie progressivement. Le fait que le soulèvement soit moins rapide que la vitesse des amas est même nécessaire puisque la fraction de la surface qu'occupe les amas (A_P) est inférieure à 1. Si le soulèvement prenait son origine uniquement du nettoyage de la ZSA, et si les amas se déplaçaient à une vitesse moyenne ($\underline{V}_P$) et que les isothermes étaient immobiles, la vitesse de soulèvement devrait être:

$$dh/dt = \underline{V}_P \cdot A_P \qquad (7.1)$$

Cette équation prédit qu'à moins que la vitesse des amas n'augmente, ce qui n'est pas ce qui a été mesuré, la vitesse de soulèvement devrait diminuer à mesure que la ZSA se nettoie. C'est effectivement la tendance qui est observée.

Les deux modes d'accumulation de la glace dans la ZSA sont: 1) l'extension de la ZSA à partir de sa face chaude et 2) le nettoyage de la ZSA. Dans les deux cas, l'eau arrive par la zone non gelée et se transforme en glace à la face chaude de la ZSA. Cependant, dans le deuxième cas, la présence des amas permet à la glace d'être liquéfiée temporairement et localement et de franchir une distance supplémentaire équivalent au diamètre d'un amas. Le passage successif d'amas permet à l'eau d'être transportée plus profondément dans la ZSA. La différence entre les deux modes est que seul le premier implique le déplacement de la face chaude de la ZSA vers le haut. Or, la position de la face chaude de la ZSA dans les essais varient peu ou pas durant le régime stationnaire. Dans tous les cas, elle monte moins rapidement que la vitesse de soulèvement. Ce qui est compréhensible puisque durant le régime stationnaire, le refroidissement de l'échantillon est terminé et donc la position des isothermes devrait être pratiquement stable. Le faible déplacement de la face chaude de la ZSA qui est souvent observé durant le régime stationnaire n'est possible que parce que l'accumulation de glace dans la ZSA produit une légère modification de la résistance thermique de l'échantillon et de sa longueur. Tout ceci suggère que l'hypothèse suivante est valable: Le principal mode d'accumulation de la glace, et donc de soulèvement, durant le régime stationnaire est le nettoyage de la ZSA.

7.4 Modélisation simple

Supposons que le déplacement des amas de particules soit limité par la diffusion du sel en solution qu'ils contiennent. Une telle approche a donné des résultats satisfaisants dans la modélisation et la rationalisation de la migration d'inclusions de saumure dans la glace (Hoekstra, Osterkamp et Weeks, 1965). Dans ces conditions, la modélisation du transport des particules peut se faire comme suit. Prenons un amas de section quelconque (A) mais constante tel que présenté à la figure 7.3. Durant un intervalle de

temps *dt*, cet amas se déplace d'une distance *dZ*. La quantité de glace qui doit se former derrière l'amas est:

$$dM_{H2O} = AdZ \cdot \rho_g \tag{7.2}$$

Le taux de formation de glace par unité de surface derrière l'amas est de:

$$d(M_{H2O}/A)/dt = V_P \rho_g \tag{7.3}$$

Cette glace s'est formée à partir d'une solution et donc, pour chaque unité de glace formée, une certaine quantité de sel doit être rejetée. La relation qui unit ces deux quantités est la suivante:

$$dM_{H2O}/A = (dM_{Sel}/A) \cdot (\rho_{soln} - C_v)/C_v \tag{7.4}$$

où ρ_{soln} et C_v sont respectivement la densité de la solution et sa concentration volumique en [g/cm^3]. Le taux de diffusion du sel à travers l'amas (vers son côté chaud) peut s'exprimer comme suit:

$$d(M_{Sel}/A)/dt = -D^\circ \cdot \tau_{app} \cdot \alpha \cdot U_L \cdot n \cdot (dC_v/dZ) \tag{7.5}$$

En combinant les équations 7.3 à 7.5 et en réorganisant pour isoler V_P, on obtient:

$$V_P = \frac{-D^\circ \tau_{app} \alpha U_L n}{\rho_g C_V} \cdot (\rho_{soln} - C_V) \cdot \frac{\partial C_V}{\partial Z} \tag{7.6}$$

Cette expression donne la vitesse théorique d'un amas de particules (Vp) si la diffusion du sel rejeté est le phénomène limitant. Cette équation peut être rendue plus pratique en utilisant le fait que la concentration en sel (C_v) est une fonction dépendant principalement de la température lorsque celle-ci est inférieure au liquidus. De plus, la concentration volumique est approximativement inversement proportionnelle à U_L.

$$C_v \cong C_v^\circ / U_L \tag{7.7}$$

L'équation (7.6) devient alors:

$$V_P = \frac{-D^\circ \tau_{app} \alpha C_V^\circ n}{\rho_g C_V^2} \cdot (\rho_{soln} - C_V) \cdot \frac{\partial C_V}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} \tag{7.8}$$

où C_v° est la concentration volumique nominale. Puisque $Cv(\Delta T_f)$ est disponible et que ρ_{soln} est une fonction de C_v, il ne reste que le facteur de tortuosité à estimer.

La tortuosité apparente est le rapport entre la distance réelle parcourue par une particule (ex. un ion) et la longueur apparente qu'elle a franchie. Elle est donc une fonction de la teneur en liquide résiduel. Nous supposerons qu'elle est approximativement proportionnelle à la teneur en liquide U_L. Le facteur de tortuosité étant le carré de la tortuosité, nous utiliserons:

$$\tau_{app} \propto (U_L)^2 \tag{7.9}$$

Une simplification similaire a été faite par Aubertin et al. (1996) et elle a mené à des résultats satisfaisants. Cependant, au lieu d'utiliser la fraction de liquide résiduel (U_L), ils ont utilisé le rapport des vides ("*void ratio*", e). La progression de e et U_L n'est pas exactement la même au fur et à mesure que la quantité de solide augmente mais, e tend vers U_L assez rapidement. L'exposant (donné à e) qu'ils ont obtenu à partir de résultats expérimentaux est de *2,16* ce qui est proche de la valeur *2* choisie dans l'équation 7.9. L'approximation de l'équation (7.9) est donc jugée satisfaisante pour les présents besoins. La valeur de τ_{app} à U_L = 1 n'est pas l'unité, elle dépend du milieu poreux employé et peut être traitée comme une constante multiplicative dans l'expression (7.9). Dans ce contexte, on peut utiliser la relation suivante:

$$D^{\circ}\, \tau_{app}\, \alpha \cong D^{*}\, (U_L)^2 \tag{7.10}$$

où D^* est le coefficient de diffusion apparent du sel dans le milieu poreux non gelé et saturé en liquide. En utilisant cette approximation, l'équation (7.8) devient:

$$V_P \cong \frac{-D^{*}\left(C_V^{\circ}\right)^3 n}{\rho_g (C_V)^4} \cdot \left(\rho_{soln} - C_V\right) \cdot \frac{\partial C_V}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} \tag{7.11}$$

Cette relation, bien qu'approximative, devrait être qualitativement correcte. Elle suggère que la vitesse d'un amas de particules devrait être moins grande: 1) avec des solutés ayant un coefficient de diffusion plus faible, 2) pour des températures plus froides, 3) lorsque la concentration nominale est plus grande (à U_L donné), 4) quand la pente du liquidus de la solution est plus faible, et 5) lorsque le gradient thermique est plus faible. Il est à noter que l'effet de la température devrait être d'autant plus prononcé que la concentration nominale est faible.

Le tableau 7.3 contient les valeurs des paramètres utilisés dans l'équation (7.11) afin d'en valider les tendances en les comparant aux mesures expérimentales. Les fonctions types pour $Cv(\Delta T_f)$, $Cg(\Delta T_f)$ et $\rho_{Soln}(Cg)$ sont les suivantes:

$Cv(\Delta T_f)$ ou $Cg(\Delta T_f) = \Sigma_{(i=0..3)} a_i \cdot (\Delta T_f)^i$. avec ΔT_f exprimé en [°C].

$\rho_{Soln}(Cg) = a_0 \exp[a_1 \cdot Cg]$. avec Cg exprimé en [%poids].

Les polynômes ont été calculés à partir de données prises dans le *Handbook of Chemistry and Physics* (67e éd.,1986-87). Les coefficients de diffusion apparents ont été estimés à l'aide de l'équation (7.10). Le coefficient de diffusion libre (D^o) du KCl a été pris dans Robinson et Stokes (1959) ($19{,}93 \times 10^{-6} cm^2/s$) et celui du Na_2CO_3 a été estimé à l'aide l'équation générale suivante

$$D^o = (z_+ + |z_-|)\, D_+ D_- /(z_+ D_+ + |z_-|\, D_-) \qquad (7.12)$$

tirée de *Handbook of Chemistry and Physics* (78e éd., 1997-98) dans laquelle les z sont les valences des ions et les D sont les coefficients d'autodiffusion des ions à dilution infinie et à 25°C ($D_+^{Na(+)} = 13{,}3 \times 10^{-6}$; $D_-^{CO3(2-)} = 9{,}22 \times 10^{-6} cm^2/s$). Le facteur de tortuosité employé a été obtenu en faisant une moyenne des valeurs mesurées pour des limons et des argiles saturées et compilées par Shackelford et Daniel (1991) (τ_{app} = 0,226). Le facteur de mobilité a été estimé avec le rapport des viscosités (Li et Gregory, 1974) de l'eau à 25 et à –1°C obtenues à l'aide d'un polynôme de régression calculé à partir des données fournies dans *Handbook of Chemistry and Physics* (78e éd., 1997-98) (α = 0,50).

Tableau 7.3: Valeurs des paramètres employées pour effectuer les calculs de vitesse d'amas de particules.

	Cv(T) [g/cm^3]	Cg(T) [%pd]	ρ_{Soln}(Cg) [g/cm^3]	D* [cm^2/s]
Na_2CO_3:				
a_0	0	0	0,9982	$1,15x10^{-6}$
a_1	-0,02152	- 2,175	0,009966	
a_2	0,008693	0,767		
a_3	0,0022523	0,2201		
KCl				
a_0	0	0	0,9982	$2,23x10^{-6}$
a_1	-0,022292	- 2,2439	0,00624	
a_2	0,00002262	-0,036683		
a_3	0,000016634	0,00019971		
Essai [No.]	Sel	Concentration [%pd]	dT/dZ [°C/cm]	T_L [°C]
17	Na_2CO_3	2	0,5	-0,76
18	Na_2CO_3	4	0,5	-1,4
19	Na_2CO_3	2	0,9	-0,76
22	Na_2CO_3	2	0,75	-0,76
25	KCl	6,34	2,7	-3,0

La vitesse des particules a été mesurée entre la face chaude de la ZSA et quelques millimètres plus bas. Les vitesses ont donc été calculées à l'aide de l'équation (7.11) pour les températures correspondant à 0,5 et 3mm plus bas que la position du liquidus en tenant compte de la concentration et du gradient thermique spécifique à chaque essai. Les résultats des calculs sont présentés au tableau 7.4:

En comparant les valeurs prédites avec celles obtenues, on voit que l'ordre de grandeur est le bon et que la tendance des résultats en fonction du sel et de la concentration est assez bonne. Cependant, les variations dans les mesures sont assez grandes et le modèle prédit une plage de vitesse assez large également. Le recoupement des deux (expérimental et théorique) n'est donc pas, dans ces conditions, une preuve très forte de l'exactitude du modèle. On doit donc se contenter de dire que les prédictions du modèle sont en accord acceptable avec les mesures expérimentales.

Tableau 7.4: Vitesses des amas de particules calculées à l'aide de l'équation 7.11.

Essai [N°]	V_P à $Z(T_L)$-0,5mm [µm/h]	V_P à $Z(T_L)$-3mm [µm/h]	V_P mesurée [µm/h]
17	14,5	7,6	13
18	8,2	5,6	11 – 7
19	23,4	7,8	24 – 8
22	20.3	8,0	13
25	31.8	14.3	25

7.5 Conclusion

Ces résultats suggèrent que la migration des amas de particules dans les conditions expérimentales utilisées est contrôlée en bonne partie par la diffusion du soluté. Étant donné le lien qui existe, selon toute vraisemblance, entre le nettoyage de la ZSA et le soulèvement, on doit conclure que la cinétique de soulèvement lors du régime stationnaire du soulèvement est très probablement dictée par les phénomènes entourant le transport du soluté. Une expression mathématique permettant de rationaliser la vitesse des amas de particules a été dérivée.

8 CHAPITRE VIII - TRANSPORT DU SEL

8.1 Introduction

Le transport du sel semble avoir une grande importance sur le phénomène de soulèvement gélif. Dans ce qui suit, on propose une approche de modélisation du transport du sel basée sur les observations faites et les conclusions précédentes et l'on compare les prédictions obtenues par ce modèle avec les mesures faites lors de cette étude et d'autres. La compréhension supplémentaire qu'apporte la modélisation est ensuite utilisée afin de commenter les phénomènes entourant le soulèvement gélif en présence de solutions aqueuses concentrées.

8.2 Modélisation

8.2.1 Introduction

L'objectif premier de cette modélisation est de tenter de confirmer l'importance relative d'un certain nombre de phénomènes sur le transport du sel lors du gel d'un milieu poreux saturé avec une solution concentrée. Un bon modèle phénoménologique pondère adéquatement les phénomènes qu'il tient en compte et permet ainsi de faire des prédictions au moins qualitativement justes. Il n'est pas essentiel de modéliser tous les phénomènes. Le modèle doit être le plus simple possible tout en permettant de simuler le plus adéquatement les observations faites. Même si les simulations ne sont pas complètement satisfaisantes, le modèle peut tout de même servir de base dans l'interprétation des observations et la compréhension des phénomènes.

8.2.2 Équations de bilan et équations constitutives

Le modèle proposé est très simple au niveau des équations de bilan. Il impose la conservation des masses d'eau et de sel contenus dans l'échantillon. Il tient compte de la présence d'eau à l'état solide et à l'état liquide. Le bilan de sel se fait sur la solution liquide et également sur le sel solide s'il y a lieu.

Le flux de sel est divisé en deux composantes découplées: diffusive et convective. La composante diffusive est supposée suivre la loi de Fick (équation 4.15). Comme lors de la simulation de la migration des amas de particules, l'approximation (7.10) est utilisée. La composante convective est obtenue en imposant un bilan de volume constant. Aucune tentative n'est faite dans le but de tenir compte de la convection provenant de gradients hydrauliques. Il faut donc s'attendre à ce que les prédictions dans le cas de soulèvements libres soient moins précises. Cependant, la restriction de volume constant est tout à fait appropriée pour les essais à soulèvement restreint. Le bilan de volume est géré par l'équation suivante:

$$M_{H2O,S}/\rho_g + M_{Sel,S}/\rho_{Sel} + M_{Soln}/\rho_{Soln} = n \qquad (8.1)$$

dans laquelle,

$$M_{Soln} = M_{H2O,L} + M_{Sel,L}$$

$$\rho_{Soln} = f(Cg)$$

Seule la solution liquide est supposée pouvoir être déplacée par convection. Le changement de volume est principalement produit par le gel de l'eau. Puisque ces changements se produisent lentement, on suppose que l'expulsion ne nécessite pas l'apparition de gradient hydraulique important et que tout le volume de solution excédentaire arrive à être transféré aux éléments voisins durant un incrément de temps.

Le cœur du problème est l'équation constitutive qui régit l'équilibre solide/liquide. C'est elle qui dictera la transformation de l'eau et la concentration en sel de la solution en

équilibre avec la glace. Dans le modèle proposé, on utilise l'équation de Clapeyron généralisée (équation 4.6) dans laquelle l'effet de la capillarité (équation 3.2) est introduit de façon explicite. On obtient alors l'équation suivante

$$\Delta_{fus}v_{H2O}\, P_L - v°_{H2O,S}\, 2\sigma_{SL}\underline{K} - v°_{H2O,L}\,\pi = -\Delta_{fus}g(T) \cong \Delta_{fus}h°(T-T_f°)/T_f° \qquad (8.2)$$

où

$$\pi \cong -(1/v°_{H2O,L})RT\ln a_{H2O,L}$$

La composante osmotique (π) est divisée en deux:

$$-v°_{H2O,L}\,\pi = RT\ln X_{H2O,L} + RT\ln \gamma_{H2O,L} \qquad (8.3)$$

La portion non idéale de l'activité est, pour des raisons de simplicité, supposée dépendre uniquement de la concentration, ce qui est raisonnable pour des intervalles de température faibles. L'enthalpie partielle de mélange est donc mise sous la forme polynomiale suivante:

$$RT\ln \gamma_{H2O,L} = X_2\,(a_0 + a_1X_2 + a_2\,X_2^{\,2}) \qquad (8.4)$$

Pour chacune des solutions utilisées, les coefficients du polynôme sont déterminés par régression afin de pouvoir reproduire à l'aide de l'équation (8.2) (avec $P_L = 0$ et $\underline{K} = 0$) le liquidus de la solution à pression atmosphérique (diagramme d'équilibre standard).

La texture du milieu poreux est prise en compte grâce à une fonction caractérisant le réseau de pores. Cette fonction exprime la courbure d'un corps pénétrant, ici la glace, en fonction de la fraction volumique résiduelle, ici occupée par la solution:

$$\underline{K} = a\cdot(\exp[(U_L)^{(-1/m)}]-e)^{(1/n)} \qquad (8.5)$$

où *e* est une constante mathématique (e ≅ 2,718...), *m* et *n* sont des paramètres à ajuster. Les travaux de Fredlund et Xing (1994) ont montré que la forme de cette fonction est bien adaptée pour simuler le profil des courbes de désaturation ("*soil/water characteristic curve*"). Dans la présente modélisation, la courbure est la variable dépendante au lieu de la succion dans les travaux de Fredlund et Anquing. L'obtention des paramètres de la fonction de texture s'est faite par régression sur des données

expérimentales obtenues en effectuant des essais de porosimétrie au mercure et de désaturation sur un échantillon de milieu poreux. Pour plus de détails sur cet aspect, voir l'annexe III.

Une attention particulière doit être apportée à la condition limite que constitue l'atteinte de la deuxième transformation (eutectique). Lors d'une solidification libre en volume, la totalité de la solution résiduelle se solidifie à l'atteinte de l'eutectique. Lors de solidification confinée, les choses ne se passent pas ainsi. Tout d'abord, la température de l'eutectique est décalée légèrement ou de façon importante selon la finesse du milieu poreux. Deuxièmement, comme l'ont montré les mesures expérimentales de Lixin (1991), la solution résiduelle ne gèle pas totalement à l'eutectique. De façon générale, la teneur en liquide diminue rapidement de façon similaire à ce qui est observé lors de l'atteinte de la première transformation (liquidus) avec les solutions faiblement concentrées.

Dans le modèle proposé, l'atteinte de l'eutectique est traitée de façon originale. À partir de l'eutectique, la concentration de la solution en équilibre avec la glace n'est plus libre d'augmenter comme elle le fait dans des conditions proeutectiques. Idéalement, il faudrait tenir compte de l'effet du confinement sur les deux solides voulant se former pour calculer la concentration de la solution en équilibre avec ceux-ci. En supposant que les deux solides aient la même courbure moyenne, celui qui possède le produit "volume molaire" x "tension interfaciale" le plus grand devrait être davantage déstabilisé. Sa courbe de liquidus devrait descendre de façon plus abrupte et donc la concentration de l'eutectique devrait être décalée de son côté et continuer à le faire à mesure que la température descend en dessous de la température de l'eutectique. Cependant, cette déviation peut être considérée assez faible. Dans le modèle proposé, on suppose que la concentration eutectique demeure inchangée peu importe la température.

L'interdiction pour la solution d'augmenter sa concentration à partir de l'eutectique a une conséquence très importante. Pour stabiliser la solution, il ne reste que l'effet du confinement lequel est lié, dans le modèle, à la fraction volumique occupée par la glace. Le modèle induit donc spontanément une diminution brusque de la teneur en liquide après l'atteinte de l'eutectique. La figure 8.1 montre l'évolution théorique de la teneur résiduelle en liquide en fonction de la température pour diverses solutions H_2O-KCl en tenant compte du confinement et de la restriction à l'eutectique. Ces courbes simulent assez bien le comportement observé par Lixin (1991). La température de l'eutectique est davantage décalée pour les milieux poreux fins et pour les concentrations faibles. La seule différence avec les observations est que, passées l'atteinte de l'eutectique, toutes les courbes se superposent pour un même milieu poreux peu importe la concentration initiale. Pour mieux simuler cet aspect particulier du comportement observé, il faudrait augmenter légèrement la concentration de l'eutectique pour les solutions à plus faibles concentrations. Cependant, afin de conserver le modèle proposé le plus simple possible, cet ajustement mineur ne sera pas appliqué.

8.2.3 Résolution numérique

L'objectif est de pouvoir simuler le transport du sel lors du gel d'un échantillon poreux saturé avec une solution concentrée à partir: d'une histoire thermique donnée, des diverses propriétés d'une solution et de la caractérisation de la texture du milieu poreux.

Étant donnée la complexité des équations constitutives, il a été choisi d'utiliser la méthode des différences finies pour effectuer les simulations numériques. Le calcul du flux de diffusion est fait avec la méthode d'Euler explicite, c'est-à-dire comme suit:

$$j_{Sel}\,|^{(t+dt)} = -D^{o}\,\tau_{app}\,\alpha\,\theta_{L}\,(dt/q^{2})\,[Cv_{(i+1)}\,|^{(t)} - Cv_{(i)}\,|^{(t)}] \qquad (8.6)$$

où j_{Sel} est le flux de sel, dt est l'incrément de temps, q est la taille des éléments et i est l'indice associé à la position de l'élément. De cette façon, les équations constitutives et les équations de bilans ne sont solutionnées que localement sans restriction de continuité avec les autres éléments, ce qui simplifie l'algorithme et les conditions de convergence. Cette simplification a pour conséquence de diminuer globalement la précision de la simulation puisque la méthode de Euler n'est que conditionnellement stable. Afin de compenser cette lacune, il est nécessaire de diminuer la taille des éléments et la durée de l'incrément de temps. Afin d'assurer la stabilité de l'algorithme et ne pas rapetisser indûment la taille des éléments, la condition suivante (condition de Fourier) doit être respectée dans le choix des valeurs d'incréments (Rappaz, Bellet et Deville, 1998):

$$D^* \, dt/q^2 \leq 0{,}5 \qquad (8.7)$$

La durée de l'incrément de temps a fait l'objet d'une optimisation rudimentaire. Pour un certain nombre de simulations possédant des conditions proches de celles rencontrées lors des essais, la durée de l'incrément a été variée entre 5 et 0.01 heures. Dans l'ensemble, le profil de concentration obtenu a varié légèrement jusqu'à une certaine valeur d'incrément après laquelle aucune modification appréciable n'était visible. Pour des valeurs près de 0,01heure, une certaine instabilité pouvait apparaître. Des durées d'incrément de 0.2 h et de 0.1 h pour les solutions H_2O-Na_2CO_3 et H_2O-KCl respectivement ont été jugées optimum afin de concilier précision et temps de calcul. Afin de valider la précision de la méthode et le choix de l'incrément optimum, une même analyse n'impliquant que de la diffusion a été réalisée avec le programme de simulation ainsi qu'avec un autre programme utilisant la méthode de Crank-Nicolson et l'algorithme de solution de Gauss-Seidel, lesquels sont reconnus pour être inconditionnellement stable et très précis. À noter que la taille des éléments et la durée de l'incrément de temps sont les mêmes dans les deux analyses. La simulation test est l'évolution d'un profil en échelon sans source. Cette simulation a été choisie parce qu'elle constitue une situation beaucoup plus sévère que celles que le modèle aura à simuler en ce qui à trait à la diffusion. Les résultats de ces simulations sont présentés à la figure 8.2. Les deux courbes obtenues sont très proches et comme prévu, celle obtenue avec le programme de

simulation surestime légèrement le flux de diffusion. On peut conclure que la précision de la résolution numérique de la diffusion est amplement satisfaisante. De plus, étant donné que les profils de concentration lors des simulations d'essais ne sont jamais aussi abrupts, la précision devrait être encore meilleure. Cela ne veut pas dire que le calcul des flux diffusifs de sel sera sans erreur avec le programme de simulation. Disons simplement que l'erreur principale viendra davantage d'autres facteurs, que de l'imprécision des calculs numériques.

L'organigramme simplifié du programme de simulation est présenté aux figures 8.3 et 8.4. Les deux parties les plus intéressantes sont: 1) la stratégie de recherche des conditions d'équilibre et 2) la procédure de maintien du volume constant.

Stratégie de recherche des conditions d'équilibre

À partir de la température et de la teneur en glace actuelle, on calcule à l'aide du modèle la concentration que devrait avoir la solution dans l'élément afin d'être à l'équilibre (C_L^k). On calcule également, à partir de la valeur actuelles de la concentration et de la teneur en liquide, la température à laquelle devrait être l'élément pour être à l'équilibre (T_L^k). Si cette température est différente de plus de 0,001°C de celle de l'élément ($T^{j+1}{}_i$), une action est posée. Cette action doit rapprocher la température d'équilibre de la température de l'élément. L'action dépend des conditions.

Par exemple, si cette température d'équilibre est inférieure à celle de l'élément, que la concentration est inférieure à celle de l'eutectique et qu'il n'y pas de sel solide, l'action sera de geler une certaine quantité d'eau. Cette quantité est calculée grâce à la méthode de Newton-Raphson, c'est-à-dire avec l'équation suivante:

$$M_{H2O,L}{}^{k+1} = M_{H2O,L}{}^{k} + A\,(T^{j+1}{}_i - T_L{}^{k})/[\partial T_L/\partial M_{H2O,L}]^k \qquad (8.8)$$

La dérivé $\partial T_L/\partial M_{H2O,L}$ étant très laborieuse à obtenir analytiquement, elle est plutôt évaluée numériquement de la façon suivante:

$$[\partial T_L/\partial M_{H2O,L}]^k = -[T_L(M_{H2O,L}-\delta)-T_L(M_{H2O,L})]/\,\delta \qquad (8.9)$$

Le facteur A est une constante dont la valeur ici est de 0,333 et qui a pour rôle d'augmenter la stabilité du processus de convergence (relaxation). Un principe similaire est utilisé pour les autres actions.

Procédure de maintien du volume constant

Après chaque action, la sous-routine de bilan de volume est utilisée. Son algorithme est montré à la figure 8.4. Le volume de ce qui est contenu dans l'élément est calculé en premier. Si le volume en excès est différent de plus de $1x10^{-7}cm^3$ de zéro, une action est posée. Si le volume en excès est positif, un même volume de solution est retiré de l'élément et gardé pour transfert ultérieur ($\Delta M_{H2O,i}$ et $\Delta M_{Sel,i}$). Si le volume en excès est négatif, c'est-à-dire qu'il manque de la solution, on tente d'abord de la récupérer de la quantité réservée pour transfert ultérieur. Si cette quantité est insuffisante, le manque est retiré de l'élément suivant (e_{i+1}). Dans l'éventualité rarissime où le volume de solution de l'élément e_{i+1} serait insuffisant, le programme accepte que l'élément e_i se retrouve en situation de désaturation. Le fait que l'élément e_{i+1} se fasse vider de sa solution dans ces circonstances n'a pas de conséquence grave puis lorsque les calculs d'équilibre se feront pour cet élément, le volume manquant de solution sera de nouveau puisé dans l'élément d'après. Ce processus peut se continuer ainsi d'élément en élément. Ce scénario est de toutes façons extrêmement improbable puisque les simulations d'intérêts sont celles où il y a un refroidissement monotone pour lequel il y a une expulsion globale de solution (puisque $\rho_{Soln} > \rho_S$).

Lorsque les conditions d'équilibre ont été atteintes dans un élément, la solution en excès gardée en réserve durant les itérations est transférée à l'élément suivant pour y être ajoutée avec la solution déjà présente. Ce transfert constitue la composante convective du transport du sel.

Afin de visualiser l'effet des paramètres les plus importants, une série de simulations a été réalisée. Pour toutes ces simulations, les conditions de références sont présentées au tableau 8.1.

Tableau 8.1: Valeurs des paramètres utilisés pour faire l'étude du comportement du programme de résolution numérique.

Paramètre	Valeur	Unité
Solution	H_2O-KCl	-
Concentration en sel	1	[%pd]
Longueur de l'échantillon	8	[cm]
Taux de refroidissement	0,2	[°C/h]
Gradient thermique	2	[°C/cm]
Durée du plateau après le refroidissement	0	[h]
Coefficient de diffusion	$2{,}23 \times 10^{-6}$	[cm^2/s]
Paramètres de la texture du matériau	$a = 1{,}5 \times 10^{6}$	[m^{-1}]
	$m = 1{,}31$	adm.
	$n = 7{,}22$	adm.
Densité de la glace	0,916	[g/cm^3]

Ces valeurs ont été choisies parce qu'elles sont assez proches de celles rencontrées dans les essais effectués. Pour les analyses dans lesquelles D^* est le paramètre varié, l'incrément de temps dt a été ajusté en conséquence afin que le rapport D^*dt/q^2 conserve la même valeur. Également, l'histoire thermique a été ajustée afin que l'isotherme associée avec le liquidus nominal de la solution soit toujours positionnée au même endroit à la fin; c'est-à-dire $Z = 60$ mm.

Une série de courbes a été tracée afin de visualiser l'effet de chacun des paramètres importants. Ces courbes sont représentées aux figures 8.5 à 8.11.

Densité du solide

Tel que mentionné précédemment, le modèle impose une variation de volume nulle ce qui génère un flux convectif si la densité de la solution est différente de celle du ou des solide(s). Dans la plupart des modèles, on assume que les densités du solide et de la solution sont les mêmes. La courbe bleue (ρ_g = 1,0 g/cc) de la figure 8.5 ressemble au profil typique que l'on obtient dans cette condition. Le profil présente une zone appauvrie du côté d'où le refroidissement se fait et un pic là où le front de gel est situé. Le passage du front de gel produit un effet de raclage dont l'ampleur dépend des conditions. Une fois chargé de sel, le front ne fait que se déplacer sans effet apparent sur la teneur initiale en sel. Lorsque la densité du solide est plus faible, une certaine quantité de solution, dont la concentration augmente pour des températures plus froides, est expulsée en direction de la zone dégelée. Ceci tend à faire diminuer la concentration globale dans les zones contenant une plus forte proportion de solide. Cependant, la partie la plus chaude de la zone partiellement gelée voit sa solution remplacée en partie par une solution plus concentrée. C'est pourquoi la concentration, dans la zone où la diffusion est peu active, augmente vers les températures plus chaudes. L'effet inverse se produit lorsque la densité du solide est supérieure à celle de solution. Une succion de solution est alors faite vers les températures plus froides. Ce flux de solution se fait à sens inverse de celui de la diffusion, ce qui devrait diminuer la distance de diffusion en avant du front de gel. D'après les courbes, le programme de simulation arrive à reproduire ce phénomène. Finalement, on observe une discontinuité du profil de concentration un peu en bas de 10 mm. Cette discontinuité est causée par l'atteinte de l'eutectique et la variation rapide en solide qu'il produit.

Concentration nominale de la solution

Le phénomène de raclage produit toujours un pic au front de gel (figure 8.6). Cependant, l'ampleur relative de ce pic diminue au fur et à mesure que la concentration nominale augmente. Le même commentaire s'applique à la zone appauvrie.

La discontinuité causée par l'eutectique se déplace vers la droite simplement parce que l'intervalle de solidification de la solution diminue lorsque la concentration augmente et que le profil thermique a été ajusté dans chacune des simulations afin que l'isotherme du liquidus demeure à 60 mm.

Coefficient de diffusion

L'augmentation du coefficient de diffusion permet d'augmenter le phénomène de raclage du sel (figure 8.7). La diminution de la concentration globale dans la zone plus froide conduit à une augmentation de la teneur en solide et par conséquent à une expulsion supplémentaire de sel. L'augmentation du coefficient de diffusion a donc un effet primaire et un effet secondaire, de moindre importance, qui tendent à appauvrir la partie plus froide de la zone partiellement gelée. On note également que le front de gel est situé à des températures légèrement plus froides lorsque le coefficient de diffusion est plus grand. Ceci s'explique par le fait que le front de gel est situé à l'endroit où le premier solide peut être en équilibre avec la solution. Plus la concentration de la solution est élevée, et plus la température d'équilibre est froide.

Gradient thermique

Dans ce cas-ci encore, le profil thermique des simulations a été ajusté afin de fixer la position du liquidus nominal à 60 mm. C'est pourquoi la discontinuité associée au solidus est d'autant plus haute dans l'échantillon que le gradient thermique est élevé (figure 8.8). La force motrice de la diffusion est le gradient de concentration (potentiel chimique). Or, dans la zone partiellement gelée, le gradient de concentration est imposé en grande partie par la courbe du liquidus (diagramme d'équilibre) et le gradient thermique. Donc, pour un même sel, la force motrice devrait être approximativement directement proportionnelle au gradient thermique. Les courbes de la figure 8.8 montrent bien ce phénomène. Le phénomène d'expulsion causé par la moins grande densité de la glace par rapport à la solution est également moins prononcé lorsque le gradient thermique est plus faible puisque la température dans la zone la plus froide de

l'échantillon est alors beaucoup moins froide, ce qui en retour produit un plus faible volume de solide.

Taux de refroidissement

Pour le type d'histoire thermique imposée lors des simulations, l'effet du taux de refroidissement est exactement le même que celui du coefficient de diffusion (figure 8.9). Le modèle prédit que plus le taux de refroidissement est faible, ou le coefficient de diffusion est élevé, et plus le phénomène de raclage du sel devient important.

Durée du plateau

Les différents profils de concentration présentés à la figure 8.10 peuvent être vus comme l'évolution dans le temps du profil obtenu après l'arrêt du refroidissement (courbe rouge). Étant donné que le modèle suppose que le sel peut se déplacer malgré le gel partiel du milieu poreux, celui-ci prédit un appauvrissement progressif en sel derrière le front de gel. La forme du profil derrière le front de gel dépend fortement de la fonction utilisée pour décrire l'évolution du facteur de tortuosité en fonction de la teneur en solide (ou de la température dans d'autres modèles). Plus la fonction fait diminuer le facteur de tortuosité rapidement, plus le creux derrière le front de gel est profond et moins l'appauvrissement se fait sentir loin derrière le front. On remarque que le modèle prédit que la concentration à la limite du front de gel varie de façon assez complexe après l'arrêt du refroidissement. D'après le modèle, elle devrait monter rapidement pour redescendre à partir du moment où la teneur en glace juste derrière le front de gel augmente suffisamment pour nuire à la diffusion du sel. De plus, étant donnée que la taille de la zone non-gelée n'est pas infinie, il pourrait arriver, comme le prédit le modèle, que la concentration y augmente de façon telle que la concentration au front de gel soit forcée d'augmenter à son tour. Cette variation de la concentration en sel au front de gel devrait entraîner son déplacement. Ceci n'est pas visible sur la figure 8.10 parce que ce déplacement est assez faible et que la discrétisation (taille des éléments dans l'analyse) n'est pas très fine.

Texture du milieu poreux

Les différentes courbes de la figure 8.11 ont été obtenues en variant le facteur a de la fonction caractérisant la texture du milieu poreux. On remarque principalement deux effets. D'abord, plus la taille des pores est fine, plus les températures de transitions sont abaissées. Pour les courbes obtenues avec $a = 1{,}5\text{x}10^{7}\text{m}^{-1}$ et $a = 5\text{x}10^{7}\text{m}^{-1}$, le modèle prédit que l'eutectique n'est même plus localisé dans l'échantillon. L'autre effet est la diminution de la quantité de sel qui diffuse vers la partie non gelée de l'échantillon. Le pic de rejet qui est facilement visible avec $a = 1{,}5\text{x}10^{5}\text{m}^{-1}$ est très amoindri avec $a = 1{,}5\text{x}10^{7}\text{m}^{-1}$ et devient pratiquement inexistant avec $a = 5\text{x}10^{7}\text{m}^{-1}$. Il n'y a pas présentement de données expérimentales disponibles qui permettraient de valider ce comportement prédit par le modèle. L'origine de ce comportement est également présentée à la figure 8.11 où on montre les profils de concentration de la solution associés à chacun des profils de concentration globale. On voit bien que pour les valeurs élevées de a, le gradient de concentration de la solution est beaucoup moins élevé que ceux prédits avec des valeurs de a plus faibles. Ce plus faible gradient de concentration, surtout près du front de gel, rend plus difficile la diffusion du sel en avant du front de gel.

8.2.4 Validation du modèle

Afin de tester le programme de simulation, un certain nombre de simulations ont été réalisées à l'aide de données indépendantes recueillies lors d'essais similaires réalisés par Konrad (1989c, 1990) ainsi que Konrad et McCammon (1990). Le tableau 8.2 contient les conditions expérimentales lors de ces essais. Les histoires thermiques utilisées sont montrées à la figure 8.12.

Les paramètres liés au système H_2O-NaCl nécessaires à la simulation sont les suivants:

ρ_{Soln} : $a_0 \exp[a_1 \cdot Cg]$, $a_0 = 0{,}9982$ et $a_1 = 0{,}006987$; [g/cm^3]

C_{Eut} : 23,3 ; [%pd]

$RT\ln \gamma_{H2O,L} = X_2 (a_0 + a_1 X_2 + a_2 X_2^2)$. $a_0 = 185.72$; $a_1 = 34.596$ et $a_2 = -34347$; [J/mol]

Tableau 8.2: Conditions lors des essais utilisés pour valider le programme de simulation.

Essai	SAP1	SAP3	SAP9	S52
Conc. [%pd]	0,72	0,77	0,35	2,7
Pression [kPa]	50	130	100	0
L_f [cm]	10.4	10.7	13.0	11.4
h [mm]	3,0	0,4	6,3	6,5
Durée [h]	68	92	100	90

Ils ont été calculés à partir de données prises dans le *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (67e ed.). La valeur du coefficient de diffusion effectif (D*) employée est la même que celle utilisée par McCammon et Konrad (1990), c'est-à-dire $1{,}8 \times 10^{-6} cm^2/s$. Le milieu poreux utilisé par Konrad dans ses essais est un sol connu sous le nom de *Devon silt*. La porosité a été évaluée à l'aide de la densité à sec ($2{,}7\ g/cm^3$) et la teneur moyenne en eau ($W_L = 30\%$). Une valeur de porosité de 0,54 a été utilisée[1]. La fonction de texture du *Devon silt* a été extraite de la courbe de contenu en eau non gelée mesurée par Konrad et Duquennoi (1993). Pour ce faire, on a utilisé une méthode que Koopmans et Miller (1966) ainsi que Black et Tice (1989) ont employée. Elle consiste à calculer la pression capillaire nécessaire pour maintenir liquide l'eau résiduelle en fonction de la température. Cette pression est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$v_{H2O,L}\, \Delta P_{SL} \cong -\Delta_{fus} h^\circ_{H2O} \cdot (T - T_f^\circ)/T_f^\circ \qquad (8.10)$$

Pour exprimer les résultats en fonction de la courbure, il suffit de transposer les résultats à l'aide de l'équation de Laplace: $\Delta P_{SL} = 2\sigma_{SL}\underline{K}$. La valeur des paramètres de la fonction de texture (équation 8.5) a ensuite été calculée par régression. Les valeurs obtenues sont les suivantes: $a = 8{,}7 \times 10^5 m^{-1}$; $m = 1{,}001$ et $n = 2{,}46$.

[1] Après révision, une valeur de 0,45 aurait due être utilisée.

Les profils de concentration mesurés et simulés des essais SAP1, SAP3, SAP9 et S52 sont présentés à la figures 8.13. Dans l'ensemble, les profils obtenus par simulation sont en accord raisonnable avec ceux mesurés. Celui pour qui la simulation donne les meilleurs résultats est le profil de l'essai SAP3. L'amplitude du pic de rejet de sel, la profondeur de la zone appauvrie et même la position de la face chaude de la ZSA sont adéquatement prédits. De tous les essais, SAP3 est celui pendant lequel il y a eu le moins de soulèvement, soit 0,4 mm. Les conditions imposées durant cet essai (concentration: 0,77%pd et pression: 130kPa) sont celles qui ont le plus défavorisé la succion de liquide vers la ZSA et donc l'accumulation de glace. Étant donné que le programme de simulation ne tient pas compte de l'apport par succion, il est compréhensible que l'essai durant lequel il y a eu le moins de succion soit celui le mieux simulé.

L'essai SAP1 a été réalisé avec une solution de concentration similaire mais, à une pression plus faible. Le soulèvement mesuré durant cet essai est significativement plus élevé (3mm) mais la qualité de la simulation semble encore très satisfaisante.

Les essais SAP9 et S52 ont été réalisés dans des conditions assez différentes mais ils ont tous deux mené à un soulèvement du même ordre (6,4±0,1mm). Cependant, lors de l'essai SAP9, l'accumulation de glace s'est faite de façon plus concentrée près de la face chaude de la ZSA. Ceci contribue sans doute à faire s'éloigner les conditions expérimentales de celles que peut simuler le modèle.

Dans l'ensemble on peut dire que le très bon accord entre les profils prédits et ceux simulés procure un support à l'utilisation des hypothèses utilisées dans le programme de simulation développé. Ces hypothèses sont d'autant plus respectées que les conditions font en sorte que le soulèvement est défavorisé. La qualité des simulations devrait donc être meilleure lorsque le soulèvement est restreint par l'application d'une pression ou que la concentration en sel est élevée.

8.3 Description et interprétation des profils de concentration mesurés

Des mesures de profil de concentration ont été effectuées sur seulement sept échantillons. Cependant, ces essais couvrent assez bien toute la gamme de conditions rencontrées dans l'ensemble des essais. Le tableau 8.3 contient certaines conditions imposées et d'autres mesurées durant ces essais. Les profils mesurés sont présentés aux figures 8.14 à 8.20.

Tableau 8.3: Paramètres des essais dont le profil de concentration a été mesuré.

Essai	18	19	25	30	43	44	58
Sel	Na_2CO_3	Na_2CO_3	KCl	Na_2CO_3	KCl	KCl	KCl
Conc. [%pd]	4,0	2,0	6.34	2.0	4.0	8,0	4,0
Pression [kPa]	7[a]	66	7[a]	58[b]	67	76	56
L_f [cm]	6,53	6,74	6,77	7,82	7,05	7,40	6,86
h [mm]	4.9	7,7	5,4	15,2	~0,1	0,2	0.2
dT/dt [°C/h]	5 – 0	5 - 0	5 - 0	0.05	0.2	0.2	0.2
Refroidis.[h]	15	50	15	130	100	80	90
Plateau [h]	485	950	270	80	115	295	0

a: Correspond au poids du piston.

b: La pression s'est appliquée lorsque l'échantillon a fait s'appuyer la tige du piston contre la cellule de charge.

On remarque dans ces profils de concentration, comme lors des essais réalisés par Konrad (1989c), une forte tendance à former un profil en double triangle. A priori, ce type de profil peut être obtenu de deux façons: pendant le refroidissement, si le taux de refroidissement diminue, et après le refroidissement, si le front de gel demeure immobile suffisamment longtemps.

L'essai 58 (figure 8.20) a été effectué afin de vérifier si un taux de refroidissement de 0,2 °C/h pouvait générer un raclage significatif. L'essai a été arrêté tout de suite après la

fin du refroidissement. La longueur de la zone partiellement gelée de cet échantillon a été augmentée volontairement de façon à obtenir le plus de mesures possible derrière le font de gel. Malheureusement, l'échantillon a été gelé pratiquement sur toute sa longueur de sorte qu'aucune donnée n'est disponible au devant du front de gel.

On peut voir que le profil de concentration ne présente pas une zone appauvrie significative derrière le front de gel. Par comparaison, l'essai 43 (figure 8.18), réalisé dans les mêmes conditions sauf pour un plateau de 115 heures, présente un profil en double triangle. Ceci démontre que la diffusion du sel est possible derrière le front de gel et qu'elle tend à transporter le sel vers la zone non gelée.

La teneur en eau est demeurée pratiquement inchangée dans les échantillons par rapport à la teneur initiale sauf évidemment dans la ZSA. Cependant, on peut observer que la teneur en eau de la zone non gelée est souvent légèrement inférieure à celle nominale. Cela est causé dans certains cas par l'application d'une pression et dans les autres par drainage vers la ZSA. Le fait que la zone non gelée des échantillons ne se soit que légèrement "asséchée" par rapport à la condition initiale constitue une indication que les échantillons étaient relativement bien consolidés au début des essais.

Dans les échantillons dont le soulèvement n'a pas été restreint et ayant subi un refroidissement en échelon, la ZSA correspond à une bande de glace qui s'est nettoyée progressivement au cours de l'essai. Bien qu'une seule mesure de la teneur en eau de la bande de glace ait été faite, dans l'échantillon 25 (figure 8.16), les photos prises montrent bien que les bandes de glace des échantillons 18 (figure 6.11) et 19 (figure 6.10) possèdent une teneur en eau très élevée, entre 50 et 100%. Les profils de concentration contiennent donc une discontinuité très importante à la ZSA (figure 8.14 et 8.15).

L'échantillon 30 (figure 8.17) possède un profil présentant une augmentation très significative de sa teneur en eau dans sa partie basse, sans toutefois que la concentration

en sel ne soit différente de celle nominale. Cette augmentation de la teneur en eau provient simplement de la ségrégation, laquelle est très bien visible sur les photographies (figure 6.21). La teneur en eau diminue environ à une valeur près de celle nominale entre Z = 50 et Z = 55 mm. Cette zone correspond à l'endroit où se situait l'intervalle de solidification de la solution au moment où l'échantillon est venu s'appuyer contre la cellule de charge et donc à partir duquel le soulèvement devenait restreint. Même si le front de gel continuait à se déplacer, la ségrégation devenait de plus en plus difficile.

On constate de plus que la concentration en sel, dans la partie de cet échantillon montrant le plus de ségrégation, n'est pas différente de celle nominale. C'est donc dire que la solution qui a été attirée dans cette zone est demeurée en entier sur place. Ceci implique que dans cette portion, l'échantillon est constitué de bandes irrégulières de glace en alternance avec des zones contenant une forte concentration de sel. Ce qui ressemble assez bien à la description que fait Chamberlain (1983) de la ZSA dans un sol salin. Cependant, dans le cas présent, la température dans la partie froide de l'échantillon est bien en dessous de la température de l'eutectique. Les pores situés dans les zones contenants une forte teneur en sel devraient donc être presque en totalité remplies d'un mélange solide glace/sel (dans ce cas-ci glace/$10H_2O{\cdot}Na_2CO_3$). La quantité de liquide dans cette zone doit être extrêmement faible et donc le transport du sel par diffusion devrait y être pratiquement nul. Ce qui expliquerait que la concentration globale dans la zone la plus froide est demeurée la concentration nominale.

8.4 Simulation des profils de concentration

Les données et conditions expérimentales relatives aux essais dont le profil de concentration a été mesuré ont été introduites dans le programme de simulation. Le résultat de ces simulations est présenté sur les mêmes graphiques que ceux montrant les mesures expérimentales (figures 8.14 à 8.20).

Dans l'ensemble, le programme arrive à simuler assez bien les essais durant lesquels le soulèvement a été restreint dès le début, comme lors des essais 43 (figure 8.18) et 44 (figure 8.19). On note toutefois une tendance systématique à sous-estimer légèrement le transport de sel durant le régime stationnaire. Les deux causes les plus probables de cette sous-estimation sont: un facteur de tortuosité trop faible et une fonction reliant imparfaite la teneur au facteur de tortuosité.

Pour l'essai 58 (figure 8.20), le programme prédit adéquatement le fait que le raclage ne contribue pas de façon importante au transport de sel dans ces conditions.

Tel que prévu, dans les essais dans lesquels il n'y avait pas de pression d'appliquée, le programme de simulation sous-estime la quantité de sel transporté dans la zone non gelée. Dans ces essais, il se forme une ZSA qui tend à se nettoyer pour ne laisser qu'une bande de glace. La majorité de l'eau qui forme cette bande provient de la zone non-gelée laquelle est alimentée par un réservoir. La forte quantité de sel que l'on mesure en avant de la ZSA résulte du rejet qui se produit lorsque l'eau de la solution gèle pour s'intégrer dans la ZSA. Puisque le programme ne tient pas compte de cette contribution, il sous-estime la quantité de sel à la face chaude de la ZSA lorsque le soulèvement est important ou, dit autrement, lorsque l'échantillon génère un appel de liquide appréciable.

Les échantillons 18 (figure 8.14) et 30 (figure 8.17) ne semblent pas respecter le précédent énoncé. On voit dans le profil simulé de l'échantillon 18 qu'il y a une zone appauvrie très profonde derrière la ZSA. Il est très possible que le modèle ait surestimé le transport de sel dans cette zone et que cela ait permis de compenser le déficit du côté non gelé normalement observé dans les conditions de soulèvement libre. La très grande ressemblance entre le profil prédit et celui mesuré, dans la zone non gelée, n'est probablement que fortuite.

La qualité de la simulation pour l'échantillon 30 est assez similaire à celle des échantillons 43 et 44. Il en est ainsi parce qu'une pression était appliquée lors de la fin du refroidissement et durant le plateau, ne permettant pas ainsi la formation d'une ZSA riche en glace près du front de gel.

Ces résultats suggèrent que le modèle et le programme de simulation sont phénoménologiquement adéquats au moins dans les cas où le soulèvement est en partie restreint soit par l'application d'une résistance mécanique, soit par la présence d'une forte concentration de sel (soluté). Bien sûr, la valeur quantitative des simulations diminue lorsque les conditions à simuler s'éloignent de celles décrites mais, même dans ces conditions, la valeur qualitative demeure et peut servir de base ou de référence dans l'interprétation des observations.

8.5 Discussion sur certains aspects phénoménologiques

Les mesures de profil de concentration appuient l'hypothèse qu'il y a transport de sel à travers la zone partiellement gelée. On observe un appauvrissement en sel derrière le front de gel dans tous les essais, y compris ceux dans lesquels une ZSA importante se forme. Lorsqu'il n'y a pas formation d'une ZSA, on peut assez facilement accepter l'idée qu'il existe une continuité dans la phase liquide permettant la diffusion du sel. Lorsqu'il y a formation d'une ZSA conduisant à l'apparition d'une bande de glace, il est plus difficile de voir comment le sel arrive à traverser du côté dégelé. D'autant que de façon générale dans la littérature, on considère qu'une lentille de glace constitue un obstacle infranchissable. Voici une suggestion d'explication permettant de comprendre les observations. On peut tout d'abord faire une distinction entre deux modes de transport: la diffusion conventionnelle et la diffusion que nous appellerons "en lots".

Si la ZSA contient suffisamment de "milieu poreux" pour qu'il subsiste une continuité dans la phase liquide, le sel arrive à diffuser à travers la ZSA en empruntant les "ponts" qui unissent les amas de particules ou les bandes étroites de milieu poreux. Le processus est conventionnel mais un peu plus long étant donné le caractère potentiellement plus sinueux de la trajectoire à effectuer.

Lorsqu'il n'y a pas continuité de la phase liquide dans la ZSA, le sel peut toujours traverser la ZSA à l'intérieur des amas de particules que l'on voit se diriger vers la face chaude. Comme on l'a présenté au chapitre 7, il semble d'ailleurs très probable que le déplacement de ces amas soit motivé, ou au moins contrôlé, par la diffusion du sel à l'intérieur d'eux. Les amas de particules joueraient donc un rôle de "convoyeur" dans le transport du sel vers la zone non gelée. Le flux de sel à travers la ZSA dépend dans ces conditions de la fraction de la surface qui est occupée par des amas se déplaçant et de la vitesse de ces amas. Cette dernière dépend, selon la modélisation présentée à la section 7.4, de plusieurs facteurs tels que: la température, la concentration, le gradient thermique, le coefficient de diffusion du sel et de la courbe du liquidus ($C^L = f(T)$). En fait, le transport du sel serait intimement lié au phénomène de nettoyage de la ZSA et donc, par conséquent, à la cinétique de soulèvement durant le régime stationnaire.

Il n'y a pas de raison de croire que le mode de transport en lots ne puisse pas également intervenir lors qu'il y a une certaine continuité à travers la ZSA. Sa contribution relative, dans ce cas, devrait dépendre du degré de continuité à l'intérieur de la ZSA.

9 CHAPITRE IX - PRESSIONS GÉNÉRÉES

9.1 Introduction

Nous sommes principalement intéressés à connaître l'effet de la concentration en sel sur la pression maximale qui peut être produite lors du gel de milieux poreux contenant une solution aqueuse non diluée. En d'autres mots, l'augmentation de la concentration vers la composition eutectique influence-t-elle la pression que peut générer un système? Si les phénomènes fondamentaux contrôlant la pression maximale sont généraux, qualitativement le même comportement devrait être observé dans une majorité de système. Afin de vérifier, au moins partiellement, cette hypothèse, deux systèmes ont été étudiés soit: H_2O-Na_2CO_3 et H_2O-KCl. Le premier possède un intervalle de solidification très court (2,1°C) et le second, un intervalle un peu plus long (10,7°C).

Étant donnée que, d'une part, selon les équations théoriques, la pression maximale dépend de la capacité à équilibrer la pression du liquide dans la zone partiellement gelée avec celle du liquide dans la zone non gelée, et que d'autre part, cette capacité devrait être influencée par la vitesse d'avancement du front de gel, il a été jugé utile de réaliser quelques essais afin d'étudier l'effet du taux de refroidissement.

Les résultats sont présentés en deux temps. D'abord, l'effet du taux de refroidissement et ensuite, regroupés, les effets de la concentration et du type de sel. Par la suite, une interprétation des observations est présentée.

9.2 Effet du taux de refroidissement

Lors d'un essai à soulèvement restreint (système ouvert), le déplacement du front de gel nécessite l'expulsion d'un certain volume de liquide. La fraction volumique excédentaire est de l'ordre de:

$$n \cdot \Delta U_L \, (1/\rho_g - 1) \qquad (9.1)$$

Pour un gel complet du liquide, cela représente un excès volumique d'environ 5%. Lorsque la croissance est permise, une grande partie de cette eau peut être aspirée et intégrée à une lentille de glace mais, lorsque le soulèvement est empêché, cette eau doit normalement être expulsée vers la zone non gelée[1]. Pour que cela soit possible, un gradient de pression positif doit apparaître. Plus le taux de refroidissement est élevé, plus fort doit être ce gradient. L'eau dans la frange gelée devrait donc, dans ces conditions, être à des pressions supérieures à celle de la source. Cette augmentation de pression du liquide par rapport à la référence devrait forcer la pression de la glace à augmenter afin de demeurer en équilibre. Lorsque que le front de gel s'immobilise, la source de l'excédent de volume est éliminée et la surpression devrait s'estomper après un certain temps. En résumé, on devrait s'attendre à ce que l'ampleur de la surpression augmente lorsque le taux de refroidissement augmente lui aussi. On peut espérer mesurer cette évolution si l'ampleur de la surpression est suffisante.

Également, si la concentration en sel a une incidence sur la pression maximale, on pourrait s'attendre à ce qu'une variation de la vitesse de refroidissement ait un effet indirect étant donné que le transport du sel est lui-même affecté par le taux de refroidissement.

Afin de limiter le nombre d'expériences, l'effet du taux de refroidissement n'a été étudié qu'avec des solutions H_2O-Na_2CO_3 2%pd. Les courbes "Pression vs temps" des essais

[1] Dans le cas des sols compressibles, une partie de l'eau exédentaire peut quand même être gelée sur place.

concernés ont été rassemblées sur la figure 9.1. L'axe du temps de chacune des courbes a été recalé afin de pouvoir superposer le plus possible les courbes. La petite barre verticale associée à chaque courbe correspond au moment où la rampe de refroidissement se termine. Pour les essais effectués aux taux de refroidissement plus rapides, ce moment ne correspond toutefois pas exactement au moment où les isothermes sont immobilisées.

On remarque sur la figure 9.1 (page 286) que toutes les courbes possèdent la même pente au départ et qu'elles finissent à des valeurs rapprochées, soit 62 ± 6 kPa. L'absence de diminution de pression après l'immobilisation des isothermes suggère que la vitesse de refroidissement est trop faible pour que l'expulsion de liquide ne produise une augmentation importante de la pression (P_L) dans la frange gelée. Nous en concluons que la vitesse de refroidissement n'a pas d'effet significatif, dans les conditions testées, sur la pression maximale mesurée.

9.3 Effet de la concentration

L'effet du sel utilisé et celui de la concentration ont été étudiés sur des solutions de H_2O-Na_2CO_3 et H_2O-KCl de concentrations variant de 0 à $C_{Eut}°$. Les deux aspects sont traités dans la même section. Pour ces essais, le même taux de refroidissement de 0,2°C/h a été utilisé. Les résultats sont présentés aux figures 9.2 et 9.3 (pages 287 et 288).

Les deux graphiques sont similaires et conduisent aux mêmes conclusions. Le type de sel peut avoir des effets quantitatifs mais, le comportement est qualitativement le même pour les deux systèmes. Ceci appuie l'hypothèse que les observations faites sont générales et dictées par le comportement des solutions concentrées.

Pour décrire l'effet de la concentration, nous nous attarderons principalement au système H_2O-KCl pour lequel plus d'essais ont été réalisés. Les pressions maximales mesurées avec ce système sont présentées en fonction de la concentration sur la figure 9.4 (page 289). Il apparaît qu'en dessous d'une certaine concentration seuil, la concentration en sel n'a aucun effet significatif sur la pression maximale que le soulèvement gélif peut produire. Les pressions mesurées dans ces conditions sont similaires à celles obtenues avec de l'eau pure. À des concentrations supérieures à la valeur seuil, la pression augmente dramatiquement avec la concentration. L'ampleur de cette augmentation dépend du système. Par exemple, près de la concentration eutectique et dans le milieu poreux utilisé, le système H_2O-Na_2CO_3 produit une pression maximale de 160-200kPa, alors que le système H_2O-KCl, lui, génère une pression de plus de 400 kPa. Finalement, la concentration seuil dépend du système. Étant donné le petit nombre d'essais réalisés avec le système H_2O-Na_2CO_3, on ne peut pas en établir sa concentration seuil. Pour le système H_2O-KCl, la concentration seuil est près de 8%pd.

9.4 Interprétation de la pression maximale

Les résultats de la présente étude n'appuient pas les conclusions de Hammamji (1969) à savoir que la pression maximale diminue avec l'augmentation de la concentration en sel. Il faut toutefois rappeler que les solutions utilisées par Hammamji étaient en générale beaucoup moins concentrées (0,006%pd, 0,06%pd et 0,58%pd).

9.4.1 Interprétation phénoménologique

L'effet observé de la concentration en sel sur la pression est compatible avec ce à quoi on devrait s'attendre si la pression maximale était dictée par une teneur en liquide que l'on pourrait qualifier de critique. En dessous d'une certaine concentration, la teneur critique pourrait être obtenue avant l'atteinte de l'eutectique. Dans ces conditions, c'est la

morphologie de l'interface entre la glace et le liquide, à l'endroit où la teneur critique est atteinte, qui dicterait la pression maximale que le système peut imposer. À des concentrations supérieures, la teneur critique ne pourrait être atteinte qu'en franchissant l'eutectique. Dans ces conditions, le solide en équilibre avec le liquide résiduel est un mélange de glace et de sel (ou d'hydrate). La géométrie de l'interface solide/liquide de ce mélange est certainement plus complexe et sa tension interfaciale est différente ce qui permettrait de générer des pressions différentes. À des concentrations encore plus élevées, la quantité de sel dans le mélange eutectique augmente ce qui expliquerait l'évolution de la pression induite. Les sels (et leurs hydrates) possèdent une tension interfaciale bien supérieure à celle de la glace. Il serait donc compréhensible que lorsque des saumures sont utilisées, la pression maximale augmente dans les cas où c'est un mélange eutectique qui est responsable de celle-ci. Dans les autres systèmes, la tendance variera selon que le premier solide possède une tension interfaciale supérieure ou inférieure à celle du mélange eutectique.

Si l'explication proposée est exacte, on peut faire la prédiction que la pression maximale devrait augmenter également pour des concentrations hypereutectiques (avec les systèmes aqueux) jusqu'à ce que, de nouveau, il ne soit plus nécessaire de faire intervenir l'eutectique pour obtenir la teneur critique en liquide. Dans ce dernier cas, la pression dépendrait intimement de la tension interfaciale du sel (ou de l'hydrate) au même titre qu'elle dépend intimement de la tension interfaciale glace/solution pour les solutions hypoeutectiques moins concentrées.

L'explication proposée de l'origine de la pression maximale est similaire à celle qu'a amenée Takashi et al (1981). Takashi a proposé que la pression maximale soit dictée par une température critique à partir de laquelle la continuité dans la phase liquide deviendrait insuffisante pour permettre à la pression de l'eau résiduelle de s'équilibrer avec celle dans la zone non gelée. Ce qui est proposé comme interprétation est légèrement différent et s'exprime comme suit: Ce qui contrôle fondamentalement la

condition critique est la teneur en liquide résiduelle et la conductibilité hydraulique qui en résulte. Basée sur cette proposition, à partir d'une certaine conductibilité hydraulique, la pression du liquide dans la frange gelée ne peut plus s'équilibrer (dans un temps raisonnable) avec celle de la zone non gelée. Il s'ensuit donc une limitation de la pression maximale que peut générer la glace (le solide).

La figure 9.5 présente une schématisation de ce que devraient être les profils de pressions dans la zone partiellement gelée. Cette schématisation est inspirée en partie de celle que propose Miller (1978). Pour construire ce schéma, on a supposé que P_n est régi par les équations suivantes.

$$P_n = \chi P_L + (1-\chi)P_S \tag{3.17}$$

$$\chi = [U_L]^m, \qquad m = 1 \tag{3.18}$$

$$\underline{K} = a\cdot(\exp[(U_L)^{(-1/m)}]-e)^{(1/n)} \tag{8.5}$$

$$P_S - P_L = 2\sigma_{SL}\underline{K} \tag{3.2}$$

$$v_L(P_L-P°) - v_S(P_S-P°) = -\Delta_{fus}g \cong \Delta_{fus}h°(T-T_f°)/T_f° \tag{3.1}$$

Trois éléments sont à noter sur le schéma de la figure 9.5.

Le premier est que la pression de la glace peut être supérieure à la pression appliquée dans une portion importante de la zone partiellement gelée.

Le deuxième est que le gradient de pression dans le liquide est presque nul dans la portion plus chaude du schéma. Il doit en être ainsi puisque celui-ci représente les conditions où P_{max} est atteint donc, lorsque le flux de liquide est nul. Plus précisément, la pression du liquide dans la zone partiellement gelée devrait demeurer à toute fin pratique constante jusqu'à l'endroit où la continuité devient trop faible pour permettre l'équilibration dans un temps raisonnable. Passé ce point critique, la pression dans la phase liquide devrait décroître.

Finalement, on doit s'attendre à ce que la pression interstitielle augmente de façon abrutpte derrière le front de gel. Il doit en être ainsi en partie parce que la pression de la glace augmente bien sûr, mais principalement par ce que le contenu en glace augmente rapidement.

Étant donné la forme du profil de P_L, la pression interstitielle (P_n) ne peut pas dépasser une certaine valeur maximum, laquelle est égale à la valeur de la pression mesurée (P_a). Il en est ainsi puisque c'est le comportement de l'échantillon qui détermine l'ampleur de la pression appliquée.

Plus loin dans l'échantillon, donc à des températures plus basses, la forme du profil de P_n est incertaine. Une chose est sûre, c'est que P_n n'augmente pas puisque autrement la pression appliquée serait supérieure. Dans la schématisation de Miller, P_n, P_S et P_L diminuent très abrupte audelà la position où P_n atteint son maximum. Le gradient important de pression P_L est nécessaire pour tenir compte du flux de liquide non nul à travers la frange gelée. Lorsque le flux de liquide est nul (ou très faible), la chute de pression (en fonction de la position Z) ne peut pas être aussi abrupte. Il est alors plus logique de penser que P_n demeure à peu près stable, que P_S diminue lentement et que P_L diminue d'une façon telle qu'elle respecte les exigences de l'équation 3.1.

Selon l'approche proposée, c'est la géométrie de l'interface solide/liquide à la teneur critique qui devrait contrôler l'amplitude de la pression maximale. Or, la géométrie de l'interface est dictée par la fonction de texture $\underline{K} = f(U_L)$. Connaissant cette fonction et la pression maximum mesurée expérimentalement, il devrait être possible de calculer la courbure apparente de l'interface solide/liquide critique.

9.4.2 Estimation des valeurs critiques

De façon à simplifier les hypothèses, nous allons assumer que la pression P_L demeure égale à P_L^o jusqu'à la position critique où P_n atteint P_a. Dans ces conditions, on peut obtenir une expression simple reliant la pression interstitielle à la teneur en liquide en introduisant les équations 3.2, 8.5 et 3.18 dans l'équation 3.17. On obtient alors :

$$P_n = (1- U_L)\, 2\sigma_{SL}\, a\cdot(\exp[(U_L)^{(-1/m)}]-e)^{(1/n)} \qquad (9.2)$$

La pression maximale est celle obtenue à la valeur critique de teneur résiduelle en liquide U_L^c. À cet endroit, P_n, P_a et P_{max} sont égales. On peut donc dire que la pression maximale que peut générer un milieu poreux est une fonction de sa texture et de sa teneur critique en liquide.

$$P_{max} = f(\underline{K}(U_L), U_L^c) \qquad (9.3)$$

La fonction de texture de trois milieux poreux a été mesurée par porosimétrie au mercure. Les courbes $\underline{K}(U_L)$ de ces trois matériaux sont présentées à la figure 9.6. Le matériau identifié "alumine fine" est celui qui a été utilisé dans la plupart des essais de la présente étude. Les deux autres, nommés *litière réfractaire* et *litière d'alumine*, sont deux produits couramment utilisés dans les revêtements de cuve d'électrolyse de l'aluminium. Pour chacun des trois milieux poreux, on a déterminé à l'aide de P_{max} et des équations 3.17, 3.18 et 3.2 la teneur critique en liquide et la courbure apparente qui y est associée. Ces résultats sont présentés au tableau 9.1.

Tableau 9.1: Estimation de la teneur critique en liquide et courbure apparente de l'interface solide/liquide.

Matériau	P_{max} [kPa]	P_S [kPa]	$\underline{K}^c$ [10^6 m^{-1}]	U_L^c [cm^3/cm^3][a]
Alumine fine	70	117	1,8	0,4
litière réfractaire	~630	743	12	0,15
litière d'alumine	~140	165	2,6	0,15

a: centimètre cube de liquide résiduel par centimètre cube de pore.

Il faut noter que les mesures de pression maximale pour les deux litières sont approximatives puisque les essais dans lesquelles elles ont été testées ont été interrompus avant que la pression n'ait été complètement stabilisée malgré des durés supérieures à 500 heures. Les valeurs de P_{max} dans ces deux cas sous-estiment donc un peu les véritables valeurs. Il s'ensuit que les valeurs calculées de U_L^c sont légèrement surestimées par rapport à celles que l'on devrait obtenir pour des conditions complètement à l'équilibre.

La valeur de U_L^c obtenue pour l'alumine fine est à première vue très élevée. Il est difficile de comprendre que la conductibilité hydraulique à U_L = 0,4 soit à ce point faible que la continuité de la phase liquide soit compromise. De plus, la pression P_{max} obtenue avec ce milieu poreux est très faible comparée à des sols ayant un D_{50} (6.1µm) similaire. La cause exacte de ces résultats est incertaine. Cependant, la pression P_{max} mesurée est cohérente avec ce que prédit l'équation développée par Everett et Haynes (1965)

$$\Delta P = 2\,\sigma_{S,L}\,(\cos\theta/\,R_{PS} + 1/R_{SL})A_S \qquad (3.21)$$

dans laquelle R_{PS}/R_{SL} et A_S valent respectivement 5.6 et 0.785. L'équation 3.21 prédit que P_S = 122kPa et P_N = 73kPa à U_L^c = 0,4 en utilisant $R_{PS} = D_{50}/2$. La distribution porosimétrique très serrée de ce milieu poreux fait peut-être en sorte qu'il se comporte de façon similaire à un empilement de sphères de même diamètre.

Les deux autres matériaux (litières) possèdent une teneur résiduelle critique en liquide d'environ 0,15. Étant donné que la conductibilité hydraulique suit la teneur résiduelle en liquide selon une loi de puissance dont l'exposant varie entre 5 et 9, on peut estimer que dans ces conditions, la conductibilité hydraulique de ces deux matériaux est 4 à 8 ordres de grandeur plus faible qu'elle ne l'était avant le gel. Il semble donc assez plausible qu'à cette teneur la capacité à équilibrer la pression dans la phase liquide soit compromise.

9.4.3 Quelques mots sur l'effet du sel

Si l'explication proposée est exacte, la concentration en sel ne devrait pas influencer P_{max} pour des concentrations inférieures à la concentration seuil. Cependant, la présence de sel devrait influencer significativement le profil des pressions (P_L, P_S et P_n). L'ajout de sel produit une augmentation de la teneur en liquide, pour une température donnée, et fait en sorte que le gradient de U_L est beaucoup plus faible dans le milieu partiellement gelé. Il s'ensuit que tous les profils de pression devraient être beaucoup plus plats. La position où les conditions critiques sont rencontrées devrait donc être beaucoup plus loin derrière le front de gel. La figure 9.7 présente une schématisation des profils de pression pour le cas où une solution de H_2O-KCl 4%pd est utilisée. Les profils ont été estimés grâce aux équations 3.2, 3.17, 3.18 et 8.2 à 8.5 en utilisant l'approximation $C_{KCl,L} = C_{KCl,L}{}^{\circ}/U_L$ ainsi que les paramètres de la fonction de texture associés à l'alumine fine. La portion extrapolée a été obtenue en imposant P_n constant.

En comparant les schémas des figures 9.7 et 9.5, on voit bien que suivant l'approche phénoménologique proposée, le lieu où la pression P_{max} est générée se situe bien plus loin derrière le front de gel lorsque le milieu poreux contient une solution concentrée (à noter que le gradient thermique est 4 fois plus grand dans la figure 9.7). Le fait d'avoir des profils de pression plus plats fait également en sorte que la zone dans laquelle la ségrégation serait possible, advenant une diminution de la restriction de soulèvement, est beaucoup plus épaisse. Ceci est en accord avec l'épaississement progressif par le côté froid de la ZSA qui est observée lors des essais à soulèvement libre.

9.4.4 Prédiction de la concentration critique en sel

Basée sur l'approche phénoménologique proposée, il est simple de calculer une estimation de la concentration critique à partir de laquelle la pression P_{max} devrait augmenter. La pression maximale devrait augmenter si, à l'endroit où la transition

eutectique est atteinte, la teneur en liquide résiduelle est supérieure à sa valeur critique. On peut exprimer cette condition comme suit.

$$U_L(Z=Z^{Eut}) > U_L{}^c \tag{9.4}$$

L'endroit où l'eutectique est atteint peut être défini, de façon simplifiée, comme étant celui où la glace est en équilibre avec une solution de concentration eutectique. De plus, la concentration volumique en sel peut être estimée approximativement de la façon suivante.

$$C_V \cong C_V{}^\circ/U_L \tag{9.5}$$

La concentration seuil s'exprime donc simplement comme suit.

$$C_V{}^c \cong C_V{}^{Eut} \cdot U_L{}^c \tag{9.6}$$

Les concentrations volumiques à l'eutectique pour les systèmes H_2O-KCl et H_2O-Na_2CO_3 sont de 0,2211 et de 0,06267 g/cm^3 respectivement. Le tableau 9.2 présente les concentrations seuils théoriques pour les deux systèmes dans les trois matériaux étudiés.

Tableau 9.2: Concentrations seuils estimées

		Alumine fine	litière d'alumine	litière réfractaire
$U_L{}^c$	[cm^3/cm^3]	0,4	0,15	0,15
H_2O-KCl				
$C_V{}^c$	[g/cm^3][a]	0,08846	0,03317	0,03317
$C_g{}^c$	[%pd]	8,4	3,25	3,25
H_2O-Na_2CO_3				
$C_V{}^c$	[g/cm^3][a]	0,02507	0,009395	0,009395
$C_g{}^c$	[%pd]	2,45	0,93	0,93

a: gramme de sel par centimètre cube de solution.

Les prédictions de concentrations seuils pour l'alumine fine sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Pour le système H_2O-Na_2CO_3, des mesures ne sont disponibles que pour 2% et 6%, mais les résultats sont tout de même cohérents avec les prédictions. Pour le système H_2O-KCl, la prédiction correspond exactement aux mesures

expérimentales puisque ces dernières indiquent que la concentration seuil se situe très près de 8%pd. Ceci suggère que l'approche phénoménologique proposée est adéquate.

Il est à noter que l'estimation de la concentration seuil a été faite en supposant que la concentration globale ($C_V°$) était égale à celle initiale. Cependant, il a été montré que le transport de sel dans la zone partiellement gelée peut entraîner une diminution significative de la concentration globale derrière le front de gel. Il faut donc s'attendre à ce que le comportement de P_{max} soit un peu plus complexe à des concentrations globales initiales légèrement supérieures à celles seuils.

10 CHAPITRE X - INTERVALLE DE TEMPÉRATURE CRITIQUE

10.1 Introduction

Connaître la gamme de température dans laquelle le soulèvement gélif est actif permet d'en tenir compte lors d'un processus de conception. Nous essayerons donc de cerner, du mieux que nous le pouvons, cet intervalle de température.

Lorsque le soulèvement gélif est fait avec de l'eau pure, la température critique se situe de façon générale entre zéro degré Celsius et quelques dixièmes de degré plus froids. Cette légère différence entre la T_{sc} et la $T_f°$ est causée par l'effet de confinement du milieu poreux et des restrictions mécaniques nécessaires à l'initiation d'une lentille de glace. L'ajout de sel dans un système donné a pour effet de décaller toute l'intervalle de température critique: T_L, T^f et T_{SC}. Dans le cas des solutions diluées ou faiblement concentrées, l'intervalle de température critique devrait être simplement décalé d'une valeur correspondant à $T_f°$-T_L. Pour des concentrations plus élevées, telles que celles utilisées dans la présente étude, l'addition simple des différents effets peut ne plus s'appliquer. C'est pourquoi il a été décidé de porter une attention particulière à l'intervalle de température dans laquelle des signes visibles de soulèvement gélif apparaissent ou peuvent apparaître.

10.2 Température de la face chaude de la ZSA (T_{SC})

À partir des photos prises lors des essais et des mesures de températures, il est possible d'estimer la température à la face chaude de la ZSA (T_{SC}). Le graphique de la figure 10.1 présente le résultat de ces calculs. Les données obtenues avec différents sels sont rationalisées par rapport à leur température eutectique respective. Le graphique ne

contient que des données concernant des essais de soulèvement libre puisqu'il n'y a pas formation d'une zone de ségrégation visible lorsque le soulèvement est restreint.

La tendance des résultats obtenus suggère fortement que la température maximum à laquelle le soulèvement gélif peut intervenir suit de proche le liquidus nominal de la solution qui se solidifie, et ce, dans tout le domaine proeutectique. On note toutefois que la T_{SC} est systématiquement plus froide que la température du liquidus, de quelques dixièmes de degrés à plus d'un degré. Les trois causent les plus probables de cette déviation sont les suivantes.

Premièrement, il y a l'effet de confinement du milieu poreux. Cet effet n'est pas différent de celui qui se produit avec de l'eau pure. Plus les pores d'un milieu poreux sont fins, plus la température du front de gel (T^f) est abaissée. Étant donnée que T_{SC} doit toujours être plus petite que T^f, plus T^f est froide, plus faible doit être la valeur maximum que peut avoir T_{SC}. Cependant, la distribution porosimétrique du milieu poreux utilisé peut difficilement expliquer, dans le présent cas, un abaissement de la T_{SC} supérieur à 0,1°C.

Deuxièmement, il y a l'effet d'une pression appliquée. Même si ces essais ont été réalisés dans des conditions de soulèvement libre, une certaine pression a quand même été appliquée sur les échantillons. Le poids du piston et de diverses petites pièces produit une pression d'environ 7kPa. Lorsque de l'eau pure est utilisée, une pression aussi faible ne produit normalement pas un effet significatif sur la température de ségrégation. Cependant, tel qu'expliqué à la section 9.4.3, lorsque des solutions concentrées sont utilisées, les profils de pressions devraient être plus plats. La température à laquelle la pression P_n atteint P_a, si faible soit-elle, devrait donc se situer plus loin derrière le front de gel. L'ampleur de ce décalage dépend de l'ampleur de la pression appliquée, de la distribution porosimétrique du milieu et de la concentration globale de la solution. Une estimation de cette contribution a été calculée pour les systèmes H_2O-KCl et H_2O-Na_2CO_3 en tenant compte des caractéristiques porosimétriques de l'alumine fine. Ces

estimations ont été obtenues en calculant, à l'aide de l'équation 9.2, la teneur en liquide (U_L') pour laquelle $P_n = P_a$ = 7kPa. Cette valeur a été ensuite utilisée dans une forme réorganisée de l'équation 8.2 afin de calculer T_{SC}. L'expression obtenue est la suivante.

$$T_{sc} = \frac{\left[-V_{H_2O,S} \cdot \left(\frac{P_a}{1 - U_L'} \right) + \Delta_{fus} h^{\circ}_{H_2O} + RT \ln \gamma_{H_2O,L} \right]}{\left[\frac{\Delta_{fus} h^{\circ}_{H_2O}}{T_f^{\circ}} - R \ln \left(1 - \frac{X^{\circ}_{H_2O,L}}{U_L'} \right) \right]} \qquad (10.1)$$

Les résultats de ces calculs sont présentés (en pointillé) sur la figure 10.1. Les courbes obtenues suivent bien la tendance des mesures expérimentales. Il se peut donc que ce phénomène soit responsable d'une bonne partie de la déviation expérimentale observée.

Finalement, le troisième effet pouvant contribuer à abaisser la température de ségrégation est l'accumulation de sel au front de gel. Les mesures de profil de concentration ont montré qu'une augmentation très significative de la concentration en soluté se produit en avant de la zone de ségrégation. Si la température T^f et celle T_{SC} sont proches l'une de l'autre, un abaissement de la première doit entraîner un abaissement similaire de la seconde. D'ailleurs, il a été observé que des cristaux verticaux de glace apparaissent souvent au-dessus de la zone de ségrégation pour disparaître lorsque la ligne de sa face chaude se prononce. Ceci suggère que le front de gel recule vers la face chaude de la ZSA sous l'effet de l'accumulation du sel.

10.3 Température de la face froide de la ZGA (T_{AF})

Selon la définition proposée de la zone de ségrégation, l'accumulation de glace n'est pas possible à des températures plus basses que celle de la face froide de la ZGA (T_{AF}). Étant donné qu'il n'y a pas de signe visuel distinctif à la face froide de la ZGA, il n'est

pas possible de faire des mesures expérimentales. Nous allons donc utiliser la définition théorique proposée de cette position afin d'estimer la température où elle est située.

La face froide de la ZGA devrait être située par définition à l'endroit où U_L^c est atteint. Afin de calculer une valeur qui soit la plus froide possible, dans l'objectif de déterminer un intervalle pessimiste, nous étudierons le cas où le soulèvement est restreint.

En utilisant la même méthode que celle employée pour calculer T_{SC}, il est possible de calculer la température à la face froide de la ZGA. La formule 10.1 est utilisée en remplaçant P_a par P_{max} et U_L' par U_L^c. Cette procédure a été appliquée pour des solutions H_2O-KCl aux trois matériaux granuleux étudiés dans cette étude. Les résultats sont présentés à la figure 10.2.

On constate que plus U_L^c est faible, plus la courbe plonge rapidement vers le solidus de la solution. Également, plus P_{max} est élevée, plus T_{AF} descend en dessous de la température de l'eutectique. Une portion des courbes est pointillée puisque, comme il a été mentionné précédemment, la modélisation du comportement passé l'eutectique est beaucoup plus incertaine. Dans ce cas-ci, sauf pour le cas de l'alumine fine pour laquelle nous connaissons un peu plus le comportement, la pression P_{max} a été supposée constant même après l'atteinte de l'eutectique. On doit donc s'attendre à ce que cette portion des courbes sous-estime la descente de T_{AF} aux concentrations plus élevées. Cependant, étant donnée la forte tendance à la solidification qui se produit à l'eutectique, il est plutôt improbable que ces courbes s'abaissent de façon importante passée ce point. Pour des matériaux particuliers possédant une forte proportion de pores de diamètre inférieure à 0,1 ou 0,01 µm, l'abaissement pourrait être plus grand, de l'ordre de quelques degrés.

L'aspect qui semble le plus important est que la température de l'eutectique constitue *grosso modo* la limite inférieure de la T_{AF} pour la majorité des systèmes et ce, toutes granulométries et concentrations confondues. À cette affirmation, il faut cependant

ajouter trois remarques. Premièrement, elle est d'autant plus vraie que U_L^c est petit. Deuxièmement, la température de l'eutectique dans le milieu poreux devrait être inférieure à celle standard de la quantité approximative suivante:

$$T_{Eut}^{o} - T_{Eut} \approx \frac{v_{H_2O,S} \cdot T_f^o}{\Delta_{fus} h_{H_2O}^o} \cdot \frac{P_{max}}{\left(1 - U_L^c\right)} \qquad 10.2$$

Troisièmement, dans les cas où l'eutectique doit être franchi, l'atteinte de la condition $U_L = U_L^c$ se fait à une température encore légèrement inférieure ($T_{AF} < T_{Eut}$).

10.4 Conclusion

En se basant sur des observations expérimentales et sur une analyse découlant de l'approche proposée, il est possible de tirer la conclusion que la gamme de températures, dans laquelle le soulèvement gélif peut être actif, se situe approximativement entre le liquidus et le solidus standard de la solution employée. Les bornes correspondent aux deux cas limites que sont le soulèvement libre et le soulèvement restreint. Il apparaît donc après toutes ces analyses et observations que la conclusion finale est assez conforme avec ce à quoi on pouvait s'attendre intuitivement.

11 CHAPITRE XI - INTERPRÉTATION GLOBALE DES RÉSULTATS

11.1 Introduction

Cette section a pour objectif de rassembler les connaissances tirées de la littérature et celles générées par la présente thèse de façon à dégager une vision globale du phénomène du soulèvement gélif en présence de solutions. Une attention particulière est portée aux aspects qui différencient le comportement observé en présence d'eau pure et celui en présence de solutions. Dans l'ensemble, on peut dire que la majorité de ces différences sont causées par l'effet stabilisant du sel sur la phase liquide. Avant de discuter d'aspects plus particuliers, commençons d'abord par présenter le soulèvement gélif dans un contexte plus général.

La force motrice du soulèvement gélif provient de la tendance naturelle des systèmes à diminuer les gradients de potentiel hydraulique et chimique en eux. L'accumulation visible de glace n'est toutefois possible qu'en raison de l'incapacité du système à maintenir les conditions nécessaires à l'atteinte de l'équilibre convoité. Voici de façon plus détaillée ce que cela signifie.

À la base, les systèmes capables de produire du soulèvement gélif sont des milieux poreux fins contenant un liquide mouillant. D'autres caractéristiques sont cependant nécessaires pour que le soulèvement gélif soit possible. Entre autres, les pores doivent avoir une géométrie complexe et le liquide ne doit pas avoir tendance à former un solide amorphe comme le font les verres et certains liquides organiques. De plus, l'angle de mouillage du liquide à l'interface triple *-solide-liquide-matériaux poreux-* doit être supérieur à 90°, idéalement égale 180°. Le matériau constituant la partie solide du milieu

poreux doit être le plus inerte possible face au liquide. Par exemple, il ne doit pas être soluble de façon significative dans le liquide. Finalement, le milieu poreux ne doit pas avoir une résistance mécanique trop élevée.

Le fait d'imposer un gradient thermique à ce genre de système induit l'apparition d'un gradient hydraulique important à partir de la température du liquidus. Étant donné le caractère mouillant du liquide, le système arrive à trouver à chaque température (et chaque position) un arrangement permettant de maintenir en équilibre le liquide et le solide par l'établissement d'une différence de pression entre ces deux phases. La différence de pression nécessaire pour maintenir l'équilibre n'étant pas la même le long de ce continuum, il y a apparition d'un gradient hydraulique. Ce gradient induit un flux de liquide dont l'objectif est d'équilibrer la pression.

L'uniformisation de la pression du liquide par rapport à celle de la source, oblige à augmenter la pression du solide afin de maintenir localement l'équilibre solide/liquide. Si le milieu poreux peut résister à cette pression interne, le flux de liquide s'arrête sans qu'il n'y ait soulèvement gélif. S'il ne peut pas résister, il y a accumulation du solide, la pression dans le solide ne peut pas augmenter, le gradient hydraulique est maintenu et le flux de liquide continue. L'accumulation du solide est donc directement liée à l'incapacité du milieu poreux à supporter les conditions d'équilibre.

Lorsqu'un soluté est ajouté, le système dispose d'un degré de liberté supplémentaire pour atteindre les conditions d'équilibre. En particulier, le fait que la glace ne dissolve pas de sel, facilite la stabilisation de la phase liquide par rapport à celle solide. De plus, comme il a été démontré, la présence d'une quantité importante de sel réduit considérablement l'intensité du gradient hydraulique induit par le gradient thermique. Le système compense en faisant apparaître un gradient de concentration en sel. Or, comme le gradient hydraulique, ce gradient de concentration est instable et donc, il induit un transport de masse. Ce gradient de concentration est plus difficile à faire disparaître

puisque le système solidifie progressivement la solution restante afin de maintenir l'équilibre solide/liquide. Ce faisant, le système est forcé localement d'augmenter la différence de pression solide/liquide parce qu'une plus grande fraction des pores devient occupée par du solide.

C'est donc dire que la présence de sel diminue l'apparition, au départ, du gradient hydraulique ou du gradient de pression dans le solide mais, à long terme, l'évacuation du sel fait réapparaître progressivement la nécessité pour le système de supporter un gradient de pression interne. Cependant, la capacité d'évacuer le sel est limitée par la perméabilité du milieu poreux. Il en est de même pour la capacité à équilibrer la pression dans la phase liquide. Comme pour le cas sans sel, le solide pourrait théoriquement générer des pressions énormes mais, en pratique, ceci est limité par la capacité à effectuer le transport de matière.

Résumons maintenant les aspects plus spécifiques qui se dégagent de la présente thèse.

11.2 Découpage des zones et apparence

Dans le cas du soulèvement gélif en présence de solutions aqueuses, il est préférable de visualiser cinq zones (au lieu de trois): zone non-gelée, frange gelée, zone de ségrégation apparente (ZSA), zone gelée active (ZGA) et la zone gelée inactive (ZGI). La figure 11.1 montre la position relative de ces zones. La zone de ségrégation apparente remplace la lentille de glace. La ZSA est la seule zone que l'on peut distinguer visuellement. Elle contient une quantité de glace qui dépasse nettement le volume de pore initial et peut à la limite être composée à ~100% de glace. La ZGA est située juste au-dessous de la ZSA. Dans cette zone, la glace est confinée à l'intérieur du volume de pore. La teneur de glace ($1-U_L$) n'est cependant pas assez élevée pour empêcher le transport de matière et

en particulier celui du sel. La ZGI est semblable à la ZGA cependant, la teneur en glace (ou en solide) y est trop élevée pour qu'un transport de matière significatif s'y produise.

La ZSA apparaît normalement lorsque le taux de refroidissement devient plus lent. Elle s'épaissit alors principalement du côté de sa face chaude en suivant *grosso modo* le déplacement des isothermes. Il arrive également, surtout pour des concentrations en sel plus élevées, que la ZSA n'apparaisse pas avant que les isothermes soient pratiquement immobilisées. Seule la présence de quelques cristaux verticaux peut dans certains cas trahir l'existence d'une ZSA. Peu de temps après l'immobilisation des isothermes, la ZSA devient progressivement plus visible et mieux définie. Étant donné que la ZSA n'est pas formée d'une lentille de glace continue, le transport de matière peut se faire à travers celle-ci. Le transport de matière dans la ZSA et la ZGA permet la formation de feuillets de glace dans cette dernière. La ZSA peut ainsi prendre progressivement de l'expansion du côté de sa face froide. Cette progression pourrait théoriquement se continuer jusqu'à ce que la ZGA soit complètement incluse dans la ZSA. Cependant, le transport devient de plus en plus difficile à mesure que la face froide de la ZSA atteint des températures plus froides et que la teneur en glace augmente.

Durant la même période, la ZSA se nettoie progressivement. Le nettoyage se fait par migration d'amas de particules dont le déplacement est contrôlé par la diffusion du sel qu'ils contiennent. Les observations faites et la modélisation simple proposée montrent que la vitesse de migration augmente avec la température. C'est pourquoi la ZSA se nettoie à partir de sa face chaude. Le nettoyage conduit éventuellement à la formation d'une bande de glace que l'on peut alors nommer lentille de glace. Cependant, dans certaines conditions, le nettoyage est plus difficile. Il semble que la nature du sel ait un effet sur la capacité à former une lentille de glace pure. En particulier, il a été remarqué que les amas de particules qui se forment en présence de KCl sont plus petits que ceux avec du Na_2CO_3. La cause de ce comportement n'a pas été étudiée dans cette thèse.

L'évolution de l'aspect visuel de la ZSA est en partie compatible avec la description faite par Miller (1978, 1985) du model de glace rigide ("*rigid-ice model*"). "Compatible" parce que, une fois le régime thermique stationnaire instauré, la glace semble former un réseau se comportant comme un seul corps. "Partiellement" compatible seulement parce que, dans la formulation de Miller, la glace se déplace par regélation à travers le réseau poreux constitué des particules. Or, ce qui a été observé dans la présente étude, c'est que le corps de glace semble immobile. Ce sont les particules et amas de particules, donc le milieu poreux, qui migrent à travers la glace, laquelle sert de trame de fond. Évidemment, la migration des "morceaux" de milieu poreux entraîne un transport progressif d'eau de la zone non-gelée vers la ZSA. De façon macroscopique donc, les deux descriptions conduisent à un résultat équivalent. En apparence, il semble ne s'agir que d'une différence de système de référence. Ce choix différent de référentiel peut en partie provenir du type d'essais réalisés. Le fait de geler les échantillons par le bas ou par le haut peut conduire spontanément à un choix différent de référence. Cependant, étant donné que le transport apparent de glace est dicté par le comportement des amas de particules, du moins dans la présente étude, il apparaît fondamentalement plus rigoureux de comprendre et de modéliser la ségrégation de la glace en terme de migration du milieu poreux qu'en terme de déplacement rigide de la glace.

En résumé, la présence du sel diminue la capacité à former des lentilles de glace lors du refroidissement mais, elle permet à la ségrégation de se produire après, durant le régime stationnaire, à travers une zone assez épaisse. La ségrégation est possible grâce à la migration d'amas de particules à travers la glace qui semble former un corps rigide et immobile.

11.3 Cinétique de soulèvement

Comparé avec le cas de l'eau pure, le soulèvement obtenu avec des solutions concentrées est beaucoup moins important. Le sel agit comme un frein de sorte que la cinétique de ségrégation est fortement ralentie. Le sel agit de deux façons: il abaisse la température de fusion de la glace et il augmente la teneur en liquide pour une température donnée. De plus, étant donné qu'il n'est pas significativement soluble dans la glace, il s'accumule là où de la glace se forme.

Imaginons une lentille qui se forme lors d'un refroidissement. Les conditions responsables de la croissance de cette lentille génèrent un appel de liquide. Sans sel, le flux de liquide est intégré à la lentille et sa croissance peut ainsi être très rapide. Lorsqu'il y a du sel, celui-ci doit être rejeté juste à la surface de la lentille (ou autre corps de glace) à mesure qu'elle croit. Cette source ponctuelle cause une augmentation locale de la concentration en sel laquelle entraîne une diminution de la température du liquidus. Si le liquidus de la solution atteint la température locale, la croissance de lentille ne peut thermodynamiquement plus continuer. Cependant, la diffusion du sel vers l'avant et le déplacement des isothermes permettent de maintenir le léger déséquilibre nécessaire au maintien de la croissance de la lentille.

Comme le fait remarquer Hallet (1978), cette situation favorise l'obtention de surfusion constitutionnelle. Dans un tel cas, il devient parfois plus facile de continuer la solidification à une certaine distance en avant de la lentille. Un comportement semblable a été observé lors des essais pour lesquels le refroidissement se faisait en rampe. La zone de ségrégation obtenue n'est cependant pas composée de lentilles minces rapprochées et couvrant la totalité de l'échantillon. La structure observée est beaucoup plus irrégulière. Les bandes de glace sont cependant visibles dans toute la partie gelée de l'échantillon. Ce n'est pas ce qui a été observé dans les échantillons ayant subi un refroidissement en échelon. Dans ceux-ci, une ségrégation visible n'apparaît pas avant que les isothermes

n'aient pratiquement arrêté de se déplacer. Ce qui ne veut pas dire qu'il n'y a pas de ségrégation. Elle doit se faire à une échelle plus microscopique puisque souvent une portion importante du soulèvement se produit avant que la ZSA ne devienne visible.

Lorsque les isothermes se sont immobilisés, le soulèvement continue mais a une vitesse beaucoup plus lente. À ce moment, il n'y a plus que la diffusion qui contribue à maintenir le déséquilibre rendant possible la poursuite du gel de la solution. Étant donnée que la ZSA et la ZGA sont perméables au sel, la ségrégation peut s'y poursuivre très longtemps. Théoriquement, la ségrégation peut continuer tant qu'il y a un gradient de concentration et que la teneur résiduelle en liquide n'est pas trop faible. Cependant, le gradient de concentration et la teneur résiduelle tendent à diminuer. En effet, les simulations numériques effectuées ont montré que le transport du sel vers la zone non-gelée entraîne progressivement une diminution de la concentration globale dans la ZSA et la ZGA laquelle entraîne une augmentation de la teneur en glace. De plus, il se crée une accumulation de sel dans la zone non-gelée laquelle peut éventuellement diminuer le gradient de concentration global. Il apparaît donc que, lentement, le transport de sel devient plus difficile. Si l'approche voulant que la ségrégation soit limitée par la diffusion du sel est exacte, on devrait s'attendre à ce que la vitesse de soulèvement diminue lentement après l'atteinte du régime stationnaire. C'est exactement ce qui a été observé expérimentalement.

L'autre phénomène qui contribue à diminuer la vitesse de soulèvement durant le refroidissement est la diminution du gradient de teneur en liquide dans la frange gelée. Lorsque qu'il n'y a pas de sel, ce gradient est très prononcé puisque la principale action qui contribue alors à maintenir en équilibre l'eau et la glace est l'action capillaire (et autres contributions provenant des interactions *substrat/eau liquide* mais dont l'ampleur dépend également de la quantité de liquide résiduel). On peut montrer qu'un gradient de teneur en liquide induit l'apparition d'un gradient de pression dans le liquide si la pression de la glace demeure faible, comme par exemple lors d'un essai à soulèvement

libre. C'est ce fort gradient de pression (potentiel) à travers la mince frange gelée qui attire l'eau vers la lentille en croissance. Lorsqu'une solution concentrée est utilisée, le système n'a plus besoin de diminuer autant la teneur en liquide pour obtenir l'équilibre. Le rejet du sel lors du gel produit un effet stabilisant supérieur à l'action capillaire dans la plupart des conditions. Si le gradient de teneur en liquide est beaucoup plus faible, le gradient de pression dans la phase liquide doit, lui aussi, être beaucoup plus faible. Ceci tend à diminuer le flux de liquide attiré vers la zone de ségrégation (ou la lentille).

Dans l'approche proposée, la cinétique de soulèvement durant le régime stationnaire est liée au transport du sel vers la zone non gelée. Tant que la ZSA contient une quantité importante de particules, la diffusion peut se faire par le continuum liquide. Cependant, à partir d'un certain point, ce n'est plus possible. Tel qu'expliqué précédemment, le transport du sel s'effectue alors grâce à la migration d'amas de particules dans un processus que l'on a appelé diffusion en lots. Il est difficile à dire si c'est la diffusion du sel qui entraîne la formation et la migration des amas, puisqu'une migration semblable peut également être observée dans un système sans sel ajouté. Cependant, puisque les prédictions obtenues à l'aide d'une modélisation simple, assumant que la diffusion est le processus dominant, sont en accord raisonnable avec les observations, on peut affirmer que, c'est la diffusion qui contrôle probablement la cinétique.

Selon les explications proposées, l'effet de la présence d'un soluté sur la conductibilité hydraulique serait secondaire sur la cinétique de soulèvement, contrairement à ce qui est rapporté le plus souvent dans la littérature.

11.4 Pression générée

L'aspect important qui ressort de ce qui a été présenté précédemment est le suivant. Il semble que la pression générée par un système soit dictée par une teneur critique en

liquide. Cette affirmation est supportée expérimentalement d'une façon aussi inattendue qu'originale.

En voulant étudier l'effet de la concentration en sel sur la pression maximale, on a observé qu'elle n'en avait aucun jusqu'à l'atteinte d'une concentration que l'on a qualifiée de seuil. Basée sur l'hypothèse de l'existence d'une teneur critique (U_L^c), il a été possible de prédire des concentrations seuils théoriques. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées expérimentalement.

L'hypothèse de l'existence d'une teneur critique en liquide permet de comprendre l'absence d'effet de la concentration sur la pression maximale lorsque la concentration est inférieure à la valeur seuil. Dans les faits, la présence de sel ne change rien aux conditions géométriques qui sont responsables de la pression mesurée. Ce que le sel change, c'est la température à laquelle la teneur critique est atteinte. Comme il a été montré à la figure 9.6, la présence de sel déplace considérablement vers les températures plus froides la position où la teneur critique est atteinte. De plus, cette tendance s'accentue pour des concentrations plus élevées pour deux raisons. La première est l'abaissement du liquidus. La seconde est l'effet amplificateur du rejet de sel qui stabilise davantage la solution ce qui tend à aplanir encore plus les profils de pression.

La position de la teneur critique devrait continuer à se déplacer après l'arrêt du refroidissement. La position de la teneur critique montrée dans l'exemple de la figure 9.6 a été obtenue en ne considérant pas la diffusion du sel. Or, il a été démontré qu'il y a transport de sel de la ZSA et la ZGA vers la zone non-gelée. L'appauvrissement progressif en sel devrait, dans la plupart des cas, ramener la position de la teneur critique vers les températures plus chaudes. D'après les prédictions obtenues avec le programme de simulation, la position $Z(U_L^c)$ tend à remonter très près derrière le front de gel si le régime stationnaire est maintenu suffisamment longtemps.

11.5 Gamme importante de température

La gamme de températures qui nous intéresse ici est celle dans laquelle le soulèvement gélif peut causer des dommages. Il n'est pas indispensable de spécifier des limites très précises, seulement des principes directeurs. L'objectif est de fournir des balises afin de permettre à un ingénieur de tenir compte du soulèvement gélif dans un processus de conception.

Basé sur des observations expérimentales et sur une analyse découlant de l'approche proposée, il a été possible de démontrer que la gamme de température, dans laquelle le soulèvement gélif en présence de solutions est actif, se situait approximativement entre le liquidus et le solidus standard de la solution employée. Ces bornes correspondent aux deux cas limites que sont le soulèvement libre et le soulèvement restreint.

12 CHAPITRE XII - APPLICATION AU CAS DU REVÊTEMENT DES CUVES D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

L'objectif de cette section est d'utiliser les connaissances tirées de la littérature et celles produites dans cette thèse afin de déterminer la probabilité que le soulèvement gélif intervienne dans la dégradation du revêtement des cuves d'électrolyse. Tel que mentionné précédemment, nous avons la conviction que les règles générales qui régissent la solidification des solutions dans les milieux poreux sont communes à tous les systèmes. Il doit donc être possible de transférer une partie des connaissances acquises dans des systèmes aqueux au système cryolithique. Cependant, nous sommes conscients qu'il s'agit d'une transposition théorique sans validation expérimentale dans le système d'intérêt. Il convient donc d'admettre dès le départ que les affirmations et conclusions présentées sont de nature spéculative.

12.1 Introduction

Le système *bain cryolithique / revêtement de cuve* est nettement plus complexe que le système *solution aqueuse / poudre d'alumine*. Des différences majeures se retrouvent à plusieurs égards.

D'abord, le bain cryolithique est une solution contenant plus que deux composants. Les trois principaux sont le NaF, AlF_3 et le Al_2O_3 mais, plusieurs additifs sont ajoutés tels que: MgF_2, CaF_2, LiF et le KF. Le chemin de cristallisation de cette solution est donc beaucoup plus complexe. À plusieurs moments au cours de la solidification, un solide s'ajoute ce qui donne à la courbe de teneur en liquide en fonction de la température une forme irrégulière et possédant plusieurs discontinuités de pente. Pour le système

principal Na_6F_6-AlF_6-Al_2O_3-Na_6O_3, une portion significative du diagramme est connue. Ce diagramme est présenté à la figure 12.1 Cependant, pour le système réel, il n'existe pas de diagramme d'équilibre satisfaisant. Tout au plus, disposons-nous de régressions polynomiales décrivant le liquidus au-dessus de la cryolithe. Il est donc impossible de calculer théoriquement, à partir d'un diagramme de phase, l'évolution de la fraction solide en fonction de la température pour le système réel.

Deuxièmement, le revêtement est constitué d'un empilement de plusieurs matériaux très différents. Le bloc de carbone, la litière et les briques réfractaires possèdent des caractéristiques bien différentes. Le comportement lors du "gel" de ce genre de sandwich est plus complexe que celui d'un milieu poreux régulier et plus homogène comme celui utilisé au cours de la présente thèse.

Troisièmement, le revêtement d'une cuve d'électrolyse est le siège d'un certain nombre de réactions chimiques. La composition de la solution qui entre à la face chaude des blocs de carbone évolue donc à mesure qu'elle descend et qu'elle entre dans les autres couches du revêtement. Les deux réactions qui contribuent à modifier la composition du bain sont: 1) la réaction avec le sodium métallique et 2) la conversion du revêtement réfractaire. La première tend à faire augmenter le rapport NaF/AlF_3 de la solution. La seconde produit des modifications beaucoup plus importantes. Dans le cas des réfractaires aluminosiliceux, on peut résumer ces modifications comme suit. L'attaque par le bain seul provoque une diminution du rapport NaF/AlF_3, la formation de néphéline et, le plus souvent, l'apparition d'une solution liquide d'oxyfluorures. L'ajout de sodium métallique complique encore un peu le résultat de la corrosion. Les diagrammes de phase des solutions d'oxyfluorures sont encore plus mal connus que ceux des fluorures rendant pratiquement impossible le calcul de l'évolution de la fraction solide des produits de corrosion. De plus, les solutions d'oxyfluorures obtenues possèdent une forte tendance à vitrifier lors de leur solidification. Ce comportement enfreint les conditions nécessaires à l'obtention de soulèvement gélif.

Quatrièmement, le réseau poreux subit des modifications importantes. Cet aspect est directement lié à la corrosion des réfractaires. La litière et la portion de la couche de briques mises en contact avec le bain (bain + $Na^{(m)}$) voient leur distribution porosimétrique modifiée. Le bain cryolithique possède une forte capacité à dissoudre les aluminosiliceux. Il apparaît donc très probable que les particules les plus fines de la litière –sinon la litière en entier – ainsi qu'une bonne partie du réseau poreux des briques soient dissout après un certain temps. D'ailleurs, l'observation de l'interface brique/bain (brique/produits de corrosion) révèle que le milieu poreux d'origine disparaît presque totalement, sinon complètement. Des exemples de telles micrographies sont montrées aux figures 12.2 et 12.3. Ceci constitue également une limitation très importante à la possibilité de produire du soulèvement gélif

Cinquièmement, le revêtement est initialement vide de toute solution. Le remplissage de la porosité se fait progressivement par gravité et capillarité après que le sodium métallique ait pénétré le revêtement de carbone. Le soulèvement gélif est favorisé par un degré de saturation élevé. Le degré de saturation des blocs de carbone augmente au cours des premiers mois et premières années mais, il est difficile de savoir si la saturation complète est atteinte. Le remplissage des plus petits pores et des plus petites anfractuosités est très important pour que des pressions élevées puissent être générées. Expérimentalement, les échantillons de sol (ou poudre) sont souvent dégazés sous vide pour être certains que tous les pores soient saturés et ce, même si l'eau mouillent bien la majorité des sols (et des oxydes). Étant donné le mode de saturation des blocs, on ne peut donc pas être certain que les plus petits pores contiennent de la solution.

Sixièmement, le système ne subit pas un refroidissement aussi important, toutes proportions gardées, que celui que subit un sol ou un échantillon lors d'un essai en laboratoire. Tout le revêtement ne subit pas un refroidissement correspondant à l'intervalle de solidification de la solution. Globalement, le revêtement est soumis à un régime thermique permanent avec assez peu de refroidissements (mis à part les arrêts

non désirés du procédé). En fait, deux types de refroidissements se produisent dans un revêtement de cuve. D'abord, il y a les refroidissements de courtes durées qui surviennent après des surchauffes causées par des effets anodiques. Généralement, il s'agit de variations de 5 à 15°C (Welch, Hyland, Patterson et Stevens-McFadden, 2000) dans le bain qui produisent des variations certainement de plus faibles amplitudes plus bas dans le revêtement. Occasionnellement, une surchauffe plus importante se produit suite à un effet anodique prolongé. L'autre type de refroidissement est celui causé par la dégradation des propriétés isolantes de la partie réfractaire du revêtement. Dans ce cas, il y a déplacement complexe des isothermes. Disons de façon simplifiée, que les zones plus froides réchauffent et que celles plus chaudes (bloc de carbone et peut-être la partie supérieure du revêtement réfractaire) refroidissent. L'ampleur de ce refroidissement dépend de plusieurs facteurs tels que: l'épaisseur de la zone corrodée, le rapport des conductibilités thermiques avant et après corrosion des produits réfractaires, et la conception globale de l'isolation. Un autre facteur vient modifier l'histoire thermique du revêtement. Il s'agit de l'érosion des blocs de carbone. À mesure que l'épaisseur d'un bloc diminue, la température à sa face froide devrait augmenter ainsi que celle de la partie supérieure du revêtement réfractaire. L'ampleur de ce réchauffement devrait être proportionnelle à la fraction de l'épaisseur qui est érodée et l'écart de température qui règne initialement entre la face chaude et la face froide du bloc. Le bilan net des deux effets à long terme (corrosion et érosion) n'est pas facile à établir. Il est même possible que le bilan net soit un réchauffement progressif de la portion supérieure du revêtement. Si tel est le cas, la probabilité que du soulèvement gélif important survienne serait grandement diminuée puisque ce dernier est favorisé par un refroidissement lent ou au moins un maintien des températures.

Finalement, une partie du revêtement possède une résistance mécanique. Les blocs de carbone et les briques réfractaires possèdent une résistance mécanique assez élevée. La formation d'une lentille dans ce type de matériau nécessite des pressions capables d'excéder leur résistance à la fissuration. D'un autre côté, le revêtement possède un

certain nombre d'interfaces lesquelles n'offrent aucune résistance mécanique. L'interface bloc/litière, les interfaces *briques/briques* (si aucun mortier n'est utilisé) et bien sûr la litière elle-même constituent des sites privilégiés d'un point de vue mécanique pour l'amorce d'une lentille. À ces endroits, la pression nécessaire afin de provoquer un soulèvement est dictée en bonne partie par la masse du revêtement situé au dessus et par la pression qu'exerce le contenu de la cuve. Chaque zone doit donc être examinée indépendamment afin de vérifier laquelle est la plus susceptible de donner naissance à du soulèvement gélif.

12.2 Zones susceptibles de subir du soulèvement gélif

Un survol de la littérature démontre bien qu'il n'existe pas un scénario unique de dégradation de revêtement. Il apparaît utile de schématiser les divers scénarios observés et ceux probables. À partir de ces scénarios, on examinera pour chaque zone la possibilité que du soulèvement gélif puisse survenir.

La figure 12.4 présente une série de profils de teneur en liquide associés aux cinq scénarios retenus. Le scénario *A* représente le cas où le bain ne réagit pas avec la litière ni le réfractaire dense. Il n'est pas réaliste mais, il peut être utile pour des fins de comparaisons. Notez que sur ce graphique, comme sur les autres, le profil dans le bloc de carbone est mis sous la forme d'une enveloppe de façon à faire ressortir l'incertitude de la composition du bain qui s'y trouve. Le scénario *B* est celui d'une litière dont la composition tend à faire augmenter la teneur en solide (identifiée L_B) avec une brique dense à faible rapport Al_2O_3/SiO_2 (B_H). Le scénario *C* est l'inverse, une litière qui favorise l'apparition d'un liquide visqueux (L_H) et une brique dense possédant un rapport Al_2O_3/SiO_2 plus élevé (B_B). Les deux autres scénarios constituent les deux autres combinaisons des mêmes types de matériaux.

12.2.1 Bloc de carbone

Les blocs de carbone possèdent plusieurs des caractéristiques essentielles pour être le siège de pression de cristallisation et éventuellement de soulèvement gélif. Ils possèdent un réseau de pores de géométrie complexe, ils sont relativement inertes face au bain fluoré et ils sont mouillés par le bain après absorption (dissolution) de sodium métallique. Cependant, quelques aspects demeurent incertains. Le degré de saturation par le bain n'est pas nécessairement complet. On ignore également la mouillabilité relative sur les parois des pores du ou des solides qui s'y cristallisent par rapport à celle du liquide. De plus, les blocs possèdent une certaine résistance mécanique laquelle rend plus difficile l'apparition de lentille. Finalement, l'aspect le plus incertain, est le profil de teneur en solide qu'ils contiennent. Celui-ci est fonction de la distribution des isothermes dans le revêtement et de la composition chimique du bain dans le bloc.

On peut tracer un portrait de l'enveloppe des conditions probables de teneur en solide. Idéalement, il faut regarder les technologies de cuve individuellement puisque la distribution des isothermes dépend fortement de la conception du revêtement. Disons de façon générale que la température à la face froide des blocs de carbone peut se situer entre 940°C au centre et près de 700°C vers les bords. Ceci suggère que le problème n'est pas tant de savoir si des teneurs en solide élevées peuvent être atteintes que de savoir quelle fraction de la surface (ou du volume) d'un bloc est à risque. Pour cela, il faut connaître la gamme de températures critiques. Il en sera question plus loin.

12.2.2 Litière

Une litière constitue un milieu poreux dont la granulométrie peut être très semblable à celle d'un sol. Il n'y a aucun doute qu'une litière vierge possède un réseau de pores de géométrie complexe. Comme les sols, elles ne possèdent pas non plus une résistance

mécanique significative. La mouillabilité de la litière par le liquide est également assurée, étant donnée l'affinité des sels fluorés fondus pour les oxydes. Cependant, comme pour les blocs de carbone, on ne peut être certain que cette affinité du liquide est supérieure à celle des solides cristallisant. En fait, la limitation majeure qui risque d'être rencontrée est la dissolution partielle ou totale du milieu poreux dans le bain cryolithique. Une litière qui tend à former des liquides visqueux à bas point de fusion (type L_H) sera dissoute jusqu'au front de corrosion. La disparition du milieu poreux rend impossible l'obtention de soulèvement gélif, du moins, sous sa forme connue et étudiée dans la présente thèse. Les litières situées de l'autre côté du spectre de comportements (L_B), telle l'alumine, ont une plus forte probabilité de maintenir un réseau poreux. Cependant, deux phénomènes peuvent fortement compromettre le maintien du réseau. Il s'agit de la dissolution des particules les plus fines et de la conversion chimique. La dissolution peut se produire même si le bain est déjà saturé en alumine (dissolution/précipitation). La conversion de la litière en produits de corrosion solides constitue une disparition du milieu poreux d'origine. La tendance naturelle de ce genre de réaction est de former des particules de solide de tailles plus grossières que celles initiales, ne serait-ce que par frittage réactif. Il semble donc peu probable que les litières les plus couramment utilisées, même celles de type L_B, constitue un milieu propice au soulèvement gélif.

12.2.3 Brique

Le comportement des briques est très similaire à celui des litières à la différence près que les premières possèdent une résistance mécanique qualifiable de moyenne à bonne, au moins initialement. Donc, selon leur composition chimique, la mise en contact avec le bain mènera à la formation de plus ou moins de liquide, tel qu'illustré dans les scénarios de la figure 12.4. Une différence majeure entre la litière et le revêtement de briques est la certitude de l'existence d'un front de pénétration dans le deuxième. La

teneur en liquide exogène doit nécessairement atteindre zéro. Ceci ne constitue pas une condition suffisante. Il faut que le réseau poreux constitué de la brique résiduelle et des produits de corrosion solides possèdent les caractéristiques nécessaires. Comme dans le cas des litières, la probabilité que cela soit respecté est soit faible, soit nulle.

12.2.4 Note sur les liquides

Lors du soulèvement gélif, un liquide ou un composant d'un liquide se cristallise dans un milieu poreux fin. Pour qu'il y ait création d'un gradient de pression dans la phase liquide, il faut qu'une différence de pression entre le liquide et son solide puisse s'établir. Une des conditions essentielles à l'apparition de cette différence de pression, est que le milieu poreux ne soit pas le solide se cristallisant. L'obtention d'un pourcentage élevé de solide ne constitue donc pas une condition suffisante. Un autre aspect fondamental est qu'il doit y avoir cristallisation. Un liquide qui se solidifie en passant par un état vitreux ne peut donc pas générer du soulèvement gélif. Or, le front de corrosion des réfractaires est très souvent caractérisé par la présence de phase liquide dont la composition chimique leur confère une forte tendance à la vitrification. Par contre, les solutions de fluorures fondus n'ont pas cette tendance à vitrifier.

12.2.5 Résumé

Le tableau 12.1 résume, pour chacune des zones, le degré de satisfaction des conditions nécessaires à l'apparition du soulèvement gélif. Pour chacune des conditions, une note entre 1 et 5 est donnée. La note 5 correspond à une satisfaction certaine, 1 indique que la condition n'est certainement pas remplie et 3 signifie une incertitude neutre.

Dans l'ensemble, on doit arriver à la conclusion que le milieu le plus propice à l'obtention du soulèvement gélif est le bloc de carbone. En fait, on devrait inclure

également l'interface entre les blocs de carbone et la litière puisque à cet endroit, les effets bénéfiques du bloc peuvent encore se faire sentir et de plus, l'initiation d'une lentille y est plus facile. Les litières et les briques qui réagissent peu avec les agents de corrosion ou qui ont tendance à former des produits de corrosions solides (L_B et B_B). possèdent une certaine probabilité de générer du soulèvement gélif. Cependant, cette probabilité doit être considérée de très faible à faible. Les scénarios *B*, *C* et en particulier *D* sont les plus "dangereux".

Tableau 12.1: Degré de satisfaction des conditions nécessaires à l'apparition du soulèvement gélif dans les diverses zones d'un revêtement de cuve.

Zone Conditions	Bloc	Litière	Briques
Porosité fine	5	1^a-3^b	1^c-3^d
Inerte	5	1^a-2^b	1^a-2^d
Liquide mouillant	4	5	5
Solide non-mouillant	3	3	3
Saturation	4	4	4
Liquide cristallisable	5	1^a-3^b	1^c-3^d
Faible résistance mécanique	1	5	1

a: Valeur associée avec l'utilisation d'une litière de type L_H.
b: " " " " " " de type L_B.
c: Valeur associée avec l'utilisation de briques de type B_H.
d: " " " " " " de type B_B.

12.3 Apparence

Dans le système *eau pure/poudre*, le soulèvement gélif génère des bandes de glace (lentilles) dans lesquelles on arrive assez souvent à distinguer la forme des cristaux verticaux. De plus, sauf peut-être pour les sols très fins ou argileux, ces lentilles sont pratiquement exemptes de particules. Lorsque des solutions aqueuses concentrées sont utilisées, on obtient plutôt une zone de ségrégation. Comme il a été décrit

précédemment, cette zone est souvent peu apparente au départ puis, elle se prononce par la migration des particules qu'elle contient. Ce processus de "nettoyage" peut mener jusqu'à l'obtention d'une lentille de glace pratiquement pure. Dans un certain nombre d'expériences toutefois, la zone de ségrégation ne s'est pas nettoyée même après plusieurs centaines d'heures. Dans ces cas, l'apparence cristalline de la "lentille" est peu visible.

C'est donc dire que le résultat visuel du soulèvement gélif n'est pas toujours une lentille d'apparence très cristalline. Il faut toutefois amener une distinction. La principale raison pour laquelle les lentilles obtenues avec des solutions aqueuses sont d'apparence moins cristalline est qu'elles sont "contaminées" par des particules. Ceci n'est possible que si le milieu poreux est une poudre. Dans les milieux poreux rigides, comme les blocs de carbone, le soulèvement gélif, s'il se produit, devrait prendre la forme de lentilles d'apparence très cristalline. Par contre, dans la litière et les briques corrodées le comportement pourrait être similaire à ce qui a été observé dans le système eau/poudre.

La figure 12.5 présente un exemple de cristaux trouvés en dessous des blocs de carbone. Les analyses chimique et minéralogique montrent qu'il s'agit de cristaux de NaF (Villiaumite) pratiquement purs. Il est important de rappeler que le fait de trouver de tels cristaux dans les revêtements de cuve lors de post-mortem ne constitue pas une preuve que du soulèvement gélif s'y soit produit. D'un autre côté, si du soulèvement gélif se produit, les cristaux montrés à la figure 12.5 correspondent assez bien à ce qu'on s'attendrait à trouver.

Le fait de ne pas trouver de lentilles de cristaux ne veut pas dire qu'il n'y ait pas de pression générée. Dans les matériaux rigides, comme les blocs de carbone, des pressions substantielles doivent être générées afin de créer une fissure et ainsi permettre à une lentille de croître. Rappelons toutefois que c'est l'accumulation de solide et non pas la pression qui produit le soulèvement, bien qu'une certaine pression soit nécessaire pour

permettre l'accumulation. Autrement dit, même si un bloc de carbone est soulevé de plus de 15cm, si aucune lentille de cristaux n'est présente dans le bloc, la cristallisation du bain dans le bloc ne peut être à l'origine de ce soulèvement, peu importe les pressions générées.

En résumé, il faut être vigilant. La présence de lentille de cristaux dans un revêtement de cuve usée ne signifie pas pour autant qu'il y ait eu soulèvement gélif durant l'opération et, à l'inverse, il est possible qu'une zone de ségrégation, causée par du soulèvement gélif, soit contaminée de particules et donc qu'elle ne présente pas une apparence aussi cristalline que ce à quoi on pourrait s'attendre.

12.4 Intervalle de température importante

Basée sur les résultats obtenus avec les solutions aqueuses concentrées, l'intervalle de température critique se situe approximativement entre le liquidus et le solidus de la solution utilisée. La limite chaude a été obtenue en supposant l'application d'une faible pression et la limite froide a été estimée en assumant l'application de la pression P_{max} que peut générer le matériaux. Le deuxième cas revient à estimer la température à laquelle la teneur en liquide critique U_L^c est atteinte. Il s'agit là de cas extrêmes. En réalité, si une lentille apparaît, elle le fera à la température nécessaire pour atteindre la teneur en liquide requise pour générer la pression capable de fissurer et/ou de soulever les structures situées au-dessus d'elle. L'aspect de la pression sera traité à la section suivante. Voyons d'abord, en fonction de la position dans le revêtement, les intervalles de température critique les plus probables.

La composition du bain dans le revêtement varie en fonction de la distance par rapport à la face chaude des blocs de carbone (entre autres Brilloit et al., 1992). Près de la face chaude des blocs, la composition du bain est similaire à celle de l'électrolyte situé dans

la cuve, au-dessus des blocs. La température du liquidus est donc celle du bain d'origine, typiquement 955°C. Le solidus du bain dans les blocs dépend du degré de conversion qu'il a subi par la réaction avec le Na métallique présent dans le carbone. Le diagramme d'équilibre du système réciproque $NaF\text{-}Na_2O\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$ (figure 12.6) permet de visualiser de façon approximative les différentes possibilités.

Ce diagramme ne tient pas compte des additifs (CaF_2, MgF_2, LiF). Les températures qu'on y voit doivent donc être considérées comme des maxima. De plus, la fin des chemins de cristallisation devrait être légèrement différente. La composition du bain dans la cuve se situe dans le cercle (voir figure 12.6). À mesure que la réaction avec le sodium progresse, la quantité de NaF augmente et celle de cryolite diminue. Une certaine quantité d'alumine ou d'alumine-bêta ainsi que de carbure d'aluminium peuvent également se former selon que de l'oxygène est disponible ou non. En se référant à la figure 12.6, la composition globale dérive dans la direction indiquée par la flèche discontinue et à l'intérieur de la zone délimitée par les lignes pointillées originant du cercle de composition initiale. Tant qu'elle n'a pas franchi la ligne *cryolithe/alumine*, le chemin de cristallisation se termine au péritectique P_3 (liquide + Na_3AlF_6 => $Na_5Al_3F_{14}$) dont la température est 723°C. Lorsque la composition franchit la ligne *cryolithe/alumine*, le chemin de cristallisation se termine à l'eutectique E_1 (Liquide => Na_3AlF_6 + NaF + $\beta\text{-}Al_2O_3$) à une température de 880°C[1].

À mesure que la composition évolue, la quantité de solide varie pour une même température. Afin de visualiser cette variation, l'évolution de la teneur en solide d'une trajectoire hypothétique est présentée à la figure 12.7. Cette trajectoire correspond à la ligne pointillée sur la figure 12.6. Les estimations ont été obtenues en utilisant la règle du *levier inverse* en sachant qu'elles n'ont qu'une valeur semi-quantitative dans ce type de diagramme. Les courbes obtenues montrent que la teneur en solide augmente jusqu'à

[1] Nous négligeons l'effet du triangle $Na_3AlF_6/\beta\text{-}Al_2O_3/\alpha\text{-}Al_2O_3$ dans lequel le chemin de cristallisation se termine au péritectique P_2.

ce que la frontière cryolithe/alumine soit atteinte puis, elle descend avant de remonter beaucoup plus tard. Les deux courbes présentées sur cette figure montrent qu'il n'y a qu'une faible différence entre la quantité de solide à 900°C et celle juste avant l'atteinte de l'invariant pertinent (P_3 ou E_1).

Dans l'ensemble, la teneur en solide est élevée uniquement lorsque la composition est près de la ligne *cryolithe/alumine*. La ligne tracée à 0,85 correspond approximativement à la teneur critique ($1\text{-}U_L^c$) calculée pour deux des trois milieux poreux étudiés (si les pores sont complètement remplis de bain). Même sans connaître la teneur critique d'un bloc de carbone typique, on peut affirmer que sauf pour une bande de composition étroite, cette teneur n'est atteinte qu'à partir de la température des invariants E_1 ou P_3. Étant donné que la température à la face froide des blocs de carbone se situe grossièrement entre 940 et 700°C, on peut affirmer, qu'à tout moment, une portion du volume des blocs contient une solution dont la fraction solidifiée est élevée. Cette portion augmente très significativement lorsque la composition franchit la ligne *cryolithe/alumine*. Notez qu'il y a une distinction importante entre une teneur en solide élevée et une fraction solidifiée élevée. Si le degré de saturation des pores est élevé alors les deux expressions deviennent équivalentes.

En résumé, l'analyse présentée suggère que la limite inférieure de l'intervalle de température critique à l'intérieur des blocs de carbone est dans presque toutes les conditions soit 723°C, soit 880°C. Évidemment, ces deux températures doivent être légèrement corrigées à la baisse pour tenir compte de l'effet des additifs. Étant donné que la limite inférieure est fixée par l'atteinte de la teneur critique en solide, il existe un court intervalle de composition, autour de 50%mol Na_6F_6 (CR = 1,5), pour lequel la limite inférieure peut être aussi élevée que 960°C (moins l'effet des additifs). Étant donnée la façon dont évolue la composition dans les blocs, la limite inférieure devrait être 723°C au cours de la première partie de la vie d'une cuve. Durant une période probablement assez brève, la limite inférieure monte et passe par un maximum de 960°C (moins l'effet

des additifs) puis, elle redescent à 880°C pour le demeurer pour le reste de la vie des blocs. Évidemment, comme la composition du bain dans les blocs n'est pas uniforme, il est possible qu'un certain nombre d'isothermes soient dangereuses en même temps mais à des endroits différents.

La situation dans la partie du revêtement située en dessous des blocs est plus complexe. La composition du bain peut être fortement modifiée en raison de la réaction avec le revêtement. Le liquide résultant est dans la plupart des cas une solution d'oxyfluorures contenant une forte proportion de SiO_2 et de Al_2O_3 pour des réfractaires aluminosiliceux. Les chemins de cristallisation de ces mélanges sont très peu connus. Cependant, un certain nombre de pseudo-binaires ont été tracés entre autres par Siljan (1990), Gaeroyvik (1994) et Rutlin (1998). Dans l'ensemble, l'intervalle de solidification des solutions obtenues avec la plupart des aluminosiliceux se situe entre 950°C et 855°C. Tel que mentionnée précédemment, la température à laquelle peut se former la zone de ségrégation (lentille) dépend de la pression nécessaire pour créer une ouverture. Comme l'initiation d'une lentille dans la litière ne nécessite pas une pression élevée, il est probable que la température critique soit plus proche du liquidus que de la température des invariants accessibles. Contrairement au cas des blocs de carbone, il ne fait aucun doute qu'une partie des isothermes critiques se situe dans cette portion du revêtement. Disons qu'ici le problème n'est pas tant l'atteinte des isothermes critiques que le respect des conditions nécessaires pour rendre possible le soulèvement gélif.

12.5 Pressions

La connaissance de la pression que peut générer la cristallisation est importante afin de savoir si du soulèvement gélif est possible. Chaque portion du revêtement possède une pression à partir de laquelle le soulèvement devient possible. Il faut donc comparer les pressions générées avec la résistance qu'offre chacune des composantes du revêtement.

Étant donnée qu'il n'existe pas pour le moment de données expérimentales au sujet des pressions générées par la cristallisation du bain dans le revêtement, des approximations obtenues par la transposition des mesures effectuées dans le système aqueux sont utilisées.

Les résultats de la présente étude suggèrent que la pression maximale que peut générer un système (liquide/milieu poreux) est dictée par une teneur critique en solide (U_L^c) à laquelle est associée une courbure apparente d'interface *solide/liquide* ($\underline{K}^c$). On a déjà déterminé[1], la valeur de ces deux paramètres pour deux matériaux utilisés dans le revêtement de cuves, soit une litière d'alumine et une litière réfractaire. Pour obtenir une estimation de la pression qui peut être générée dans un bloc de carbone, il est obligatoire pour le moment de supposer la valeur critique de la teneur en solide. Dans l'incertitude, deux valeurs limites seront prises afin d'établir un intervalle probable. L'intervalle observé dans le système aqueux est entre 0,4 et 0,15.

L'autre facteur important est la valeur de la tension interfaciale solide/liquide. Pour l'eau, cette valeur est de 0,032 N/m selon Everett (1961). Toujours selon Everett, on peut considérer que la tension interfaciale solide/liquide est grossièrement la moitié de celle liquide/vapeur. La tension interfaciale *liquide/vapeur* de la cryolithe et de la villiaumite sont d'environ 0,14 N/m et 0,19 N/m d'après Grjotheim, Krohn, Malinosky, Matia et Thonstad (1982). Ainsi, pour des lentilles de fluorures selon la considération simplificatrice d'Everett, la tension interfaciale *liquide/solide* devrait être entre 0,07 et 0,1 N/m. Ces valeurs sont certainement surestimées par apport aux véritables valeurs.

L'estimation de la pression maximum pouvant théoriquement être générée est faite avec l'équation suivante.

$$P_{max} = [1-U_L^c]\cdot 2\cdot\sigma_{SL}\cdot\underline{K}(U_L^c) \qquad (12.1)$$

[1] La détermination a été faite par des essais de gel en condition de soulèvement restreint sur des échantillons saturés en eau.

Pour les blocs anthracitiques, la valeur de U_L^c doit être estimée. La fonction $\underline{K}(U_L)$ est obtenue par porosimétrie au mercure. La figure 12.8 montre cette fonction pour un bloc d'anthracite.

Une série d'estimation de pressions maximales ont été calculées en utilisant l'équation (12.1) ainsi que les données énumérées précédemment. Le résultat de ces calculs est présenté au tableau 12.2.

Tableau 12.2: Estimation des pressions théoriques maximales générées par la cristallisation dans diverses zones du revêtement.

Matériau	σ_{SL} [N/m]	U_L^c [cm^3/cm^3]	$\underline{K}^c$ [$10^6\ m^{-1}$]	P_{max} [MPa]
Litière d'alumine	0,07 - 0,1	0,15	2,6	0,31 – 0,44
Litière réfractaire	0,07 - 0,1	0,15	12	1,4 – 2,0
Bloc d'anthracite	0,07 - 0,1	0,4	0,16	0,013 – 0,019
		0,15	25	3 – 4,3

L'estimation de la pression maximum est imposée par la valeur de U_L^c utilisée pour déterminer $\underline{K}^c$. Dans le cas des deux litières, nous disposons d'une estimation obtenue dans le système aqueux. Cependant, les valeurs de P_{max} calculées pour les deux litières ne sont justes que dans la mesure où la valeur U_L^c est similaire dans les deux systèmes. Pour le bloc d'anthracite, selon le choix de U_L^c, les pressions estimées peuvent varier de plus de deux ordres de grandeur.

On peut vérifier si les pressions estimées sont potentiellement capables de propager une fissure dans un bloc de carbone en utilisant la mécanique de la rupture. Le défaut le plus sévère dans un bloc de carbone peut être associé à une fissure circulaire plane dont le

diamètre est de 2 cm lequel correspond à la taille maximum des agrégats. Le facteur d'intensité de contrainte d'une telle fissure soumise à une pression interne est donnée par l'équation suivante

$$K_I = \Delta P\,(4a/\pi)^{1/2} \qquad (12.2)$$

où *a* est le rayon de la fissure. En introduisant les pressions estimées pour les blocs de carbone dans cette expression, on obtient des facteurs d'intensité de contrainte allant de 1,8 ± 0,3 kPa·m$^{1/2}$ à 410 ± 70 kPa·m$^{1/2}$ selon la valeur de U_L^c choisie. Les valeurs de ténacité disponible pour ce type de matériau se situent entre 600 à 1000 kPa·m$^{1/2}$ (Varrin, 1994; Mirtchi, 1995). On constate que dans le scénario pessimiste, il existe une certaine probabilité de propagation, compte tenu du caractère très incertain des estimations. Rappelons toutefois que les pressions estimées ne peuvent survenir que si les conditions nécessaires au soulèvement gélif, décrites précédemment, sont remplies.

Une lentille qui voudrait s'amorcer dans la litière ou à l'interface bloc/litière ou litière/briques n'aurait pas à générer une pression aussi importante. La restriction à la croissance dans ce cas provient principalement du poids de ce qui est situé au-dessus en plus d'une certaine restriction associable à de la friction à la périphérie des blocs de carbone. La deuxième composante est difficile à évaluer et ne sera pas prise en compte dans la présente analyse. La composante liée au poids provient essentiellement du carbone, de l'aluminium et du bain. En prenant une épaisseur de bloc de carbone de 50cm, une nappe de métal de 20cm et 15cm de bain, la pression appliquée par les blocs est d'environ 18 kPa. En comparant cette valeur avec les pressions estimées (tableau 12.2), il n'y a aucun doute que si la litière était inerte face au bain cryolithique, les pressions générées par la cristallisation seraient capables d'initier une lentille ou une zone de ségrégation.

L'interface *bloc/litière* constitue un endroit particulièrement à risque. Même dans les scénarios assez pessimistes (U_L^c = 0,4), la pression estimée est proche de celle nécessaire au soulèvement des blocs. L'interface *bloc/litière* est à mon avis l'endroit le

plus à risque du revêtement puis qu'il bénéficie de l'effet d'un milieu poreux adéquat (le bloc de carbone) et qu'il n'est pas sujet à la nécessité de propager une fissure.

Des mesures de porosimétrie n'ont pas été réalisées sur des échantillons de briques. Il n'est donc pas possible d'estimer l'ampleur des pressions théoriques qui pourraient s'y développer. Toutefois, certains éléments d'informations suggèrent que la probabilité de fissurer des briques est plus faible que celle de fissurer un bloc de carbone. En effet, la taille maximale des défauts dans les briques est au moins 5 fois plus petite et leur ténacité est en générale bien supérieure. De plus, la probabilité que les conditions nécessaires au soulèvement gélif y soient remplies est assez faible.

12.6 Conclusion

L'objectif de cette section était de déterminer les probabilités que le soulèvement gélif intervienne dans la dégradation du revêtement des cuves d'électrolyse. Une analyse plus raffinée que ce qui avait été fait dans le passé des différences entre le système *eau/sol* et celui *bain fondu/revêtement de cuve* a été faite. Cette analyse a permis de prendre conscience que plusieurs conditions essentielles à l'obtention du soulèvement gélif possèdent une probabilité assez faible d'être remplies dans certaines portions du revêtement. Trois aspects ont fait l'objet d'une attention plus particulière: l'apparence, l'intervalle de températures critiques et les pressions générées.

Si le soulèvement gélif a un effet significatif sur le soulèvement des blocs de fond, on s'attend à observer des lentilles horizontales de cristaux verticaux dont l'épaisseur serait du même ordre que le soulèvement. À la lumière des connaissances actuelles, on peut affirmer que la présence de lentille de cristaux dans un revêtement de cuve usée ne signifie pas pour autant qu'il y ait eu soulèvement gélif durant l'opération. À l'inverse, les expériences réalisées avec des solutions aqueuses concentrées ont montré qu'il est

possible qu'une zone de ségrégation (lentille) soit contaminée de particules et donc qu'elle ne présente pas une apparence aussi nette que ce à quoi on pourrait s'attendre. En conséquence, les observations faites lors d'analyses post-mortem doivent être faites avec une vision plus large tout en gardant à l'esprit que des lentilles de cristaux peuvent se former à l'arrêt de la cuve, lors de son refroidissement.

Les observations faites dans les systèmes aqueux ainsi que le développement mathématique proposé suggèrent que l'intervalle de températures critiques dans lequel le soulèvement gélif est possible se situe approximativement entre le liquidus du bain dans la cuve (~955°C) et le solidus du bain (ou mélange bain résiduel et produit de corrosion) dans le revêtement. Cependant, plus la pression nécessaire à l'accumulation de solide est grande, plus la limite supérieure de l'intervalle se rapproche du solidus. Étant donnée que la composition du mélange se solidifiant varie dans le temps et en fonction de la position dans le revêtement, il est impossible de spécifier un intervalle de température unique. Dans les blocs de carbone et à l'interface *bloc/litière*, la limite froide varie de 723°C à 880°C et même 950°C dans certaines conditions, ce qui peut englober une fraction importante des blocs et de l'interface. En dessous des blocs, l'intervalle dépend de la composition de la litière et des briques. Pour la plupart des aluminosilicates, le solidus se situe autour de 855°C (Siljan, 1990)[1]. Évidemment, chaque famille de réfractaire possède son intervalle de température critique.

L'ampleur des pressions estimées suggère que l'apparition d'une lentille est théoriquement possible dans chacune des composantes du revêtement. Cependant, la façon d'obtenir ces estimations supposent que les conditions nécessaires à l'obtention du soulèvement gélif sont parfaitement remplies. La prise en compte du respect de l'ensemble des conditions nécessaires restreint la zone probable où des pressions significatives peuvent être générées aux blocs de carbone et à l'interface *bloc/litière*.

[1] Dans une discussion récente avec Siljan (en 2001), il a suggéré que pour certaines compositions, le solidus des aluminosilicates exposés aux agents cryolithiques peut être aussi bas que 700°C.

L'apparition d'une lentille dans un bloc de carbone est cependant moins probable qu'à l'interface *bloc/litière* étant donnée la nécessité d'y propager une fissure.

En résumé, la présente analyse mène à la conclusion que la probabilité que le soulèvement gélif contribue pour une partie significative au soulèvement des blocs cathodiques est faible. Cependant, les blocs de carbone sont probablement soumis dans une portion de leur volume à des pressions de cristallisation significatives. Il apparaît donc important de maintenir élevée leur résistance mécanique, en particulier leur ténacité, afin de garder faible la probabilité d'une fissuration.

13 CHAPITRE XIII – CONCLUSION GÉNÉRALE

Les principales contributions et conclusions de la présente thèse sont résumées dans ce qui suit.

13.1 Apparence de la zone de ségrégation

La description au-delà de l'atteinte du régime thermique stationnaire de l'évolution de la zone de ségrégation obtenue en présence de solutions concentrées a été faite. Le patron en bandes très minces de glace qui est associé par plusieurs auteurs à l'utilisation de solutions, n'est pas celui qui a été observé. En fait, avant l'atteinte du régime thermique stationnaire, la zone de ségrégation est souvent très peu visible. On assiste alors au nettoyage de la zone de ségrégation par migration d'amas de particules vers la zone non-gelée. Ce nettoyage tend à produire une bande de glace unique dont la croissance se fait par la face froide.

Cela ne veut toutefois pas dire que la conceptualisation qui est généralement associée avec l'utilisation de solutions soit erronée. En fait, on peut suggérer au moins deux raisons qui pourraient expliquer la divergence entre l'apparence attendue et celle observée. D'abord, la taille des bandes de glace produites lors du régime transitoire est peut-être trop petite pour être observée à l'œil nu. La couleur de la poudre utilisée lors de la présente étude ne facilite pas la distinction de structures de glace très fines. D'autre part, les solutions utilisées étaient très concentrées par rapport à leur concentration eutectique respective. Dans ces conditions, la tendance à la ségrégation de la glace est certainement très diminuée. Cela semble indiquer que l'apparence de la zone de ségrégation dépend du rapport $C/C_{Eut}°$.

13.2 Cinétique de soulèvement

Une rationalisation expliquant l'effet du sel sur la cinétique de soulèvement pendant le régime transitoire a été proposée. Tel que mentionné précédemment, le phénomène du soulèvement gélif est lié à la capacité d'un milieu poreux à maintenir liquide une certaine quantité d'eau en dessous du point de congélation ainsi qu'à la présence d'un gradient thermique permettant l'apparition d'un gradient de pression qui attire l'eau vers les températures plus froides. La présence d'un soluté donne au système un degré de liberté supplémentaire. Étant donné que le système peut générer un gradient de concentration, il y a diminution de la nécessité de générer un fort gradient de pression pour maintenir les conditions d'équilibre.

En tenant compte de cet effet, la cinétique plus lente observée en présence de sel serait donc causée par deux effets principaux: 1) la diminution du gradient de contenu en liquide dans la zone partiellement gelée de l'échantillon (frange gelée) et 2) la nécessité d'évacuer le sel rejeté aux fronts de gel et de ségrégation et ce, afin de maintenir le léger déséquilibre thermodynamique servant de force motrice à la poursuite de l'accumulation de glace. Contrairement à l'explication qui est souvent rapportée dans la littérature, celle proposée ici ne nécessite pas de faire intervenir une diminution de la conductibilité hydraulique causée par le sel.

Il est proposé que la cinétique de soulèvement lors du régime thermique stationnaire soit régie en majeure partie par la diffusion du soluté vers la zone non-gelée. La dérivation d'une équation, permettant de calculer la vitesse des amas de particules, s'appuyant sur cette hypothèse a permis de rationaliser la cinétique de migration des amas de particules à travers la zone de ségrégation et, par le fait même, la cinétique de soulèvement durant le régime thermique stationnaire.

Il faut toutefois demeurer prudent sur le degré de validité de l'équation développée. Les données qui ont servi pour sa validation sont assez peu nombreuses et leur étalement est relativement important. De plus, il est à prévoir que son domaine d'applicabilité n'inclut pas les solutions diluées étant donné que, entre autres, la teneur en liquide dans ces conditions est davantage dictées par d'autres effets que celui des solutés. Il est à noter également que l'équation développée ne contient pas de terme fortement influencé par une pression appliquée. Cependant, la justesse de l'ordre de grandeur qu'elle prédit ainsi que des dépendances vis-à-vis des principaux facteurs qu'elle suggère constitue une bonne indication de son adéquation, même dans un contexte limitatif.

Un programme permettant d'effectuer des simulations numériques du transport de soluté lors d'essais de gel a été réalisé. Ce programme tient compte de l'effet de confinement et des solutés sur l'équilibre *liquide/solide*. Il tient également compte d'un certain transport convectif de solution, en raison de l'imposition d'un bilan volumique nul, ainsi que d'un transport diffusif du soluté. De plus, ce programme est capable de gérer l'atteinte de températures sub-eutectiques d'une façon cohérente, pour ce qui est du contenu en liquide, avec les observations rapportées dans la littérature. L'accord raisonnable entre le résultat des simulations et les profils mesurés dans la présente étude et d'autres, appuie l'hypothèse voulant que le transport de sel soit non négligeable dans la zone partiellement gelée de l'échantillon, derrière le front de gel.

Étant donné que le programme impose un bilan volumique nul, il est mieux adapté à la simulation des essais de gel à soulèvement restreint ou nul. Certaines analyses faites pour des essais durant lesquelles un peu de soulèvement a eu lieu suggèrent que le programme demeure qualitativement adéquat dans ces circonstances. Également, si la concentration employée est trop faible, des interactions entre les ions du soluté et la surface des particules, dont on ne tient pas compte dans le programme, peuvent avoir une incidence majeure sur la mobilité du soluté.

13.3 Pression maximale

Les mesures expérimentales ont permis de mettre en évidence l'absence d'effet de la concentration en sel sur la pression maximale en deçà d'une concentration seuil. Ce résultat va à l'encontre de ce que l'on retrouve dans la littérature. Il faut toutefois noter que la quantité de résultats expérimentaux sur ce sujet dans la littérature est extrêmement limitée.

Une proposition permettant de rationaliser l'évolution de la pression maximale en fonction de la concentration en sel a été faite. Cette rationalisation est basée sur l'existence d'une teneur critique en liquide à partir de laquelle la pression de la phase liquide n'arrive plus à s'équilibrer avec celle de la source à l'intérieur d'un délai raisonnable. Cette explication est appuyée par une prédiction qui en découle et qui concerne la concentration seuil à partir de laquelle la pression maximale est affectée par la concentration en sel. Cette teneur critique en liquide peut être estimée en connaissant la pression maximale que le milieu poreux (poudre, sol) est capable de générer et la distribution porosimétrique.

Évidemment, cette façon d'estimer la teneur critique ne procure pas une mesure directe. Elle procure une valeur *apparente*. L'utilisation de valeurs dites *apparentes* est assez répandue dans le domaine des milieux poreux (sols et autres) étant données la difficulté d'effectuer des mesures directes, la nature stochastique des paramètres décrivant ce type de milieu et les incertitudes entourant les phénomènes de surface à cette échelle.

13.4 Intervalle de température critique

Lorsqu'il y a peu ou pas de sel dans l'eau, l'intervalle de température critique est étroit et très près du point de congélation de l'eau ou de la température du liquidus de la solution.

Lorsqu'une solution concentrée est utilisée, cet intervalle peut s'élargir considérablement selon le système en question. Une dérivation mathématique théorique basée sur le modèle phénoménologique proposé, a permis de mettre en évidence que la gamme de température dans laquelle la ségrégation liée au soulèvement gélif est possible, tend à être beaucoup plus étendue en présence de solutions concentrées. En bref, l'accumulation de solide causé par le soulèvement gélif est possible entre les températures nominales de liquidus et de solidus selon le degré de restriction imposé.

Cette conclusion est d'autant plus valable que la teneur critique en liquide est petite. Rappelonsque cette teneur critique en liquide correspond, dans l'approche proposée, à la teneur liquide en dessous de laquelle un transport de matière significatif n'est plus possible. Bien entendu, si les pores du matériau sont extrêmement fins, les températures du liquidus et du solidus peuvent être abaissées significativement.

13.5 Applications industrielles

Les connaissances tirées de la littérature au sujet du soulèvement gélif ainsi que la présente étude ont permis de contribuer à l'amélioration de la compréhension du phénomène de cristallisation des solutions fluorées dans les revêtements de cuve d'électrolyse. En particulier, les apports suivants ont été faits:

1) Décortication plus détaillée du problème et mise en évidence des conditions nécessaires pour que du soulèvement de type "gélif" survienne. Chaque couche du revêtement a été analysée séparément.

2) Révision de la gamme de températures critiques. Basé sur ce qui a été proposé pour les solutions aqueuses, on peut établir que la gamme de température dans laquelle le soulèvement gélif peut intervenir se situe théoriquement entre 950 et un peu plus de

700°C. Il s'agit en fait de l'intervalle de solidification approximatif du bain électrolytique en tenant compte le plus possible des réactions survenant dans le revêtement.

3) Estimation des probabilités que chacune des conditions nécessaires soient remplies dans les différentes couches du revêtement d'une cuve. L'effet des réactions chimiques se produisant dans le revêtement ainsi que le type de matériaux utilisés ont été pris en considération.

4) Estimation des pressions pouvant théoriquement être générées dans les diverses couches d'un revêtement. Ce type d'évaluation est malheureusement le mieux que l'on puisse faire dans l'impossibilité jusqu'à présent d'effectuer des mesures expérimentales.

5) Mise en évidence que les probabilités qu'un phénomène s'apparentant au soulèvement gélif survienne dans les revêtements de cuve sont faibles malgré que des pressions de cristallisation significatives puissent être générées dans les blocs de carbone.

6) Mise en garde sur la diversité d'apparence que peut prendre la zone de ségrégation. Les observations faites sur le système aqueux ont permis de mettre en évidence que le soulèvement gélif en présence de solutions concentrées n'est pas obligatoirement associé avec la présence de bandes de glace pure. Lorsque l'on cherche des indices de la manifestation du soulèvement gélif dans les revêtements de cuve, on ne devrait donc pas uniquement chercher des bandes de cristaux purs.

14 CHAPITRE XIV - RECOMMANDATIONS

Afin d'approfondir certains aspects et d'en confirmer d'autres, voici une courte liste de travaux qui pourraient être entrepris.

1) Afin de valider davantage le caractère général des comportements observés, utiliser des solutions contenant d'autres solutés en utilisant la même poudre comme milieu poreux. L'utilisation de poudres de finesses différentes et saturées de solutions KCl-H_2O serait également intéressant.

2) Étudier l'évolution de P_{max} dans la région hypereutectique à l'aide d'échantillons de plus grande longueur et moins bons conducteurs thermiques (ex. poudre de verre de SiO_2).

3) Mesurer l'évolution du profil de concentration derrière le front de gel à l'aide de sondes implantées dans l'échantillon.

4) Déterminer le facteur de tortuosité apparent en fonction du contenu en glace (ou du contenu en liquide résiduel) de façon précise.

5) Étudier l'effet d'utiliser un empilement de matériaux constitué d'une poudre et d'un matériau poreux cohérent ou d'un sandwich composé de deux morceaux cohérents entre lesquels une poudre fine serait placée.

6) Étudier l'évolution à long terme de la zone de ségrégation que l'on obtient en présence d'une solution concentrée. Entre autres, la position de la face froide s'immobilise-t-elle après un certain temps?

7) Valider expérimentalement la capacité de l'approche proposée à modéliser et prédire quantitativement l'évolution de contenu en liquide résiduel en fonction de la température. Faire une étude combinant mesure du contenu en liquide et mesure de la concentration en condition isotherme sur un milieu poreux dont la porosité (texture) a été caractérisée.

8) Étudier avec plus de minutie la migration des amas de particules. L'utilisation d'un système optique plus performant (à plus fort grossissement) et la prise de photos de façon plus rapprochée dans le temps devraient être envisagées. L'utilisation d'une cellule possédant une face plane pourrait également aider.

9) Introduire dans le programme de simulation l'effet du gradient hydraulique dans la partie partiellement gelée.

10) Tenter de confirmer si on arrive à produire un phénomène semblable à celui du soulèvement gélif en utilisant un métal liquide infiltré dans une poudre céramique.

11) Essayer de confirmer, par des mesures en usine durant l'opération, la présence de plaques de cristaux de sel en dessous des blocs de carbone. Ceci devrait être possible en retirant d'une série de cuves en opération des carottes de revêtement allant jusqu'aux blocs de carbone. La découverte d'une quantité importante de fluorures cristallisés en contact avec le revêtement ou avec des produits de corrosion solides, permettant la transmission d'efforts mécaniques, serait un argument en faveur de l'idée qu'un soulèvement s'apparentant au soulèvement gélif contribue au soulèvement des blocs cathodiques dans le revêtement de cuve d'électrolyse de l'aluminium.

RÉFÉRENCES

AGUIRRE-PUENTE, J. et BERNARD, J.J. (1978). Comportement au gel des matériaux de construction, Le comportement thermique des matériaux dans la construction, Édition du bâtiment et des travaux publics, Paris, France

ANDERSLAND, O.B. et LADANYI, B. (1994). Frozen Ground Engineering, Chapman & Hall, 35-40

ANDERSON, D.M. et MORGENSTERN, N.R. (1973). Physics, Chemistry, and Mechanics of Frozen Grounds: a Review, comptes rendus de la 2e conf. Int. sur le pergélisol, 257-288

ASHER, R.C. (1959). A Lamellar Compound of Sodium and Graphite, J. Inorg. Nucl. Chem., (10), 238-249

AUBERTIN, M., BUISSIÈRE, B. et CHAPUIS, R. (1996). Hydraulic Conductivity of Homogenised Tailings from Hard Rock Mines, Canadian Geotechnical J., 33, 470-482

BACON, L.E. (1963). Trends in Cathodes Lining Materials, Extractive Metallurgy of Aluminum vol. 2, pub. Interscience, 461-483

BAKER, G.C. et OSTERKAMP, T.E. (1989). Salt Redistribution during Freezing of Saline Sand Columns at Constant Rates, Water Resources Research, 25, (8), 1825-1831

BANIN, A. et ANDERSON, D. (1974). Effects of Salt Concentration Changes During Freezing on the Unfrozen Water Content of Porous Materials, Water Resources Research, 10, (1), 124-128

BEAR, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media, éd. Elsevier

BESKOW, G. (1935). Soil Freezing and Frost Heaving with Special Application to Roads and Railroads, The Swedish Geological Society, série C, No.375, year book No.31, traduit du suédois en 1947

BIERMANS, M.B.G.M., DIJKEMA, K.M. et DEVRIES, D.A. (1978). Water Movement in Porous Media through an Ice Front, J. Hydrology, 37, 137-148

BISHOP, A.W. et BLIGHT, G.E. (1963). Some Aspect of Effective Stress in Saturated and partly Saturated Soils, Géotechnique, 13, 177-197, 1963

BLACHÈRE, J.R. et YOUNG, J.E. (1973). Failure of Capillary Theory of Frost Damage as Applied to Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 57, (5), 212-216

BLACK P. B. et TICE A. R. (1989). Comparison of Soil Freezing Curve and Soil Water Curve Data for Windsor Sandy Loam, Water Resources Research, 35, (10), 2205-2210

BLACK, P.B. (1989). On the Use of the ϕ-variable to describe the state of water in porous media, rapport CRREL No.89-3

BLACK, P.B. (1990). Three Functions that Model Empirically Measured Unfrozen Water Content Data and Predict Relative Hydraulic Conductivity, rapport CRREL No.90-5

BLACK, P.B. et MILLER, R.D. (1990). Hydraulic Conductivity and Unfrozen Water Content of Air-Free Frozen Silt, Water Resources Research, 25, (2), 323-329

BLACK, P.B. et TICE, A.R. (1989). Comparison of Soil Freezing Curve and Soil Water Curve Data for Windsor Sandy Loam, Water Resources Research, 25, (10), 2205-2210

BRILLOIT, P., LOSSIUS, L.P. et ØYE, H.A. (1993). Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes During Aluminium Electrolysis: Part II. Industrial Cathodes, Light Metals 1993, Éd. DAS S.K., Denver, USA, 331-340

BURTON, J.A., PRIM, R.C. et SLICHTER, W.P. (1953). The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. Part I. Theoretical, The J. of Chemical Physics, 21, (11)

CARY, J.W. (1978). A New Method for Calculating Frost Heaving Including Solute Effects, Water Resources Research, 23, (8), 1620-1624

CARY, J.W. et MAYLAND, H.F. (1972). Salt and Water Movement in Unsaturated Frozen Soil, Soil Science Society of America Proceedings, 36, 549-555

CHAMBERLAIN, E.J. (1981). Frost Susceptibility of Soil: Review of Index Tests, rapport CRREL numéro 81-2

CHAMBERLAIN, E.J. (1983). Frost Heave of Saline Soils, comptes rendus de la 4e conférence international sur le pergélisol, 1, National Academy Press, 121-126

Chemistry and Physics of Solids Surfaces VII, Chapitre 16 – Surface Melting, Ed. Vanselow et Howe, Springer-Verlag, 477-483, 1988

CHEN,X.B., QIU, G.Q., WANG, Y.Q. et SHEN, W.K. (1988). On Salt Heave of Saline Soil, comptes rendus du 5th Int. Symposium on Ground Freezing, ed. Jones et Holden, Rotterdam, 35-39

DASH, J.G. (1989). Thermomolecular Pressure in Surface Melting: Motivation for Frost Heaving, Science, 246, 1591-1593

DASH, J.G. (1991). Frost Heave and the Surface Melting of Ice, Phase transition in Surface Films – Vol.2, éd. Taub et al., Plenum Press, 339-356

DeHOFF, R.T. (1993). Thermodynamics in Materials Science, McGraw-Hill

DELL, M.B. (1985). Potlining Failure Modes, Light Metals 1985, The Minerals, Metals and Materials Society, 957-966

DERJAGUIN, B.V. et CHURAEV, N.V. (1986). Flow of Non-freezing Water Interlayers and Frost Heaving, Cold Regions Science and Technology, 12, (1), 57-66

DERJAGUIN, B.V. et MELNIKOVA, M.K. (1956). Experimental Study of the Migration of Water Through the Soil under the Influence of Salt Concentration, Température and Moisture Gradients, comptes rendus du sixième congrès de la science du sol, Paris, 305-31

DEWING, E.W. (1974). Longitudinal Stress in Carbon Lining Due to Sodium Penetration, comptes rendus 103e conférence de l'AIME, Dallas, 879-887

EVERETT, D.H. (1961). The Thermodynamic of Frost Damage to Porous Solids, Trans. Faraday Soc., 57, 1541-1550

EVERETT, D.H. et HAYNES, J.M. (1965). Capillary Properties of some Model Pore Systems with Special Reference to Frost Damage, RILEM Bulletin, No.27, 31-38

FREDLUND D.G. et XING A. (1994). Equations for the soil-water characteristic curve, Can. Geotech. J., (31), 521-532

Geotechnical Science Laboratories, 1988, "Canada-France ground Freezing Experiment: Phase VII: Spatial Variability of Heave around a Pipeline and the Effects of Freezing and Thawing", Carleton University, Ottawa

GILPIN, R.R. (1979). A Model of the "Liquid-Like" Layer Between Ice and a Substrate with Applications to Wire Regelation and Particle Migration, J. of Colloid and Interface Science, 68, (2), 235-251

GILPIN, R.R. (1980). A Model for the Prediction of Ice Lensing and Frost Heave in Soils, Water Resources Research, 16, (5), 918-930

GRAY, D.M. et GRANGER, R.J. (1986). In situ Measurements of Moisture and Salt Movement in Freezing Soils, Canadian Journal of Earth Science, 23, 696-704

GRJOTHEIM, K., KROHN, C., MALINOSKY, M., MATIA, K. et THONSTAD, J. (1982). Aluminium Electrolysis – Fundamentals of the Hall-Héroult Process, Aluminium Verlag, Düsseldorf, Allemagne

GUILLIATT, I.F. et CHANDLER, H.W. (1977). Stress Analysis in Carbon Beams during Electrolysis, Light Metals 1977, 437-451

HALE, W.R. (1989). Improving the Useful Life of Aluminum Industry Cathodes, JOM, 89, (11), 20-25

HALLET, B. (1978). Solute Redistribution in Freezing Ground, comtes rendus de la 3e conférence internationale sur le permafrost, 1, Conseil National de Recherche du Canada, Edmonton, 86-91

HAMMAMJI, Y. (1969). Some Factors Affecting Heaving Pressures of Frozen Soils, Mémoire de maîtrise, Dépt. Génie Civil et de Mécanique Appliquée, Univ. McGill

HENRY, K. (1988). Chemical Aspects of Soil Freezing, Rapport CRREL No. 88-17

HOEKSTRA, P. (1966). Moisture Movement in Soils Under Temperature Gradients with the Cold-Side Temperature Below Freezing, Water Res. Research, 2, (2), 241-250

HOEKSTRA, P. (1969). Water movement and freezing pressures, Soil science society of America proceedings, 33, (4), 512-518

HOEKSTRA, P. et CHAMBERLAIN, E. (1964). Electro-osmosis in Frozen Soil, Nature, 203, 1406

HOEKSTRA, P., OSTERKAMP, T.E. et WEEKS, W.F. (1965). The Migration of Liquid Inclusion in Single Ice Crystals, J. of Geophysical Research, 70, (20), 5035-5041

HOLDEN, J., PIPER D. et JONES, R. (1985). Some Developments of a Rigid-Ice Model of Frost Heaving, comptes rendus du Fourth International Symposium on Ground Freezing, Sapporo, Japon, 93-99

HOLLINGSHEAD, E.A. (1963). Discussion à la fin de l'article de DELL, M.B. (1963). Reaction between Carbon Lining and Hall Bath, Extractive Metallurgy of Aluminium, 2, éd. Gerard, Inter-Science, 403-416

HORIGUCHI, K. (1987). An Osmotic Model for Soil Freezing, Cold Region Science and Technology, 14, 13-22

ISHIZAKI, T. et NISHIO, N. (1985). Experimental Study of Final Ice Lens Growth in Partially Frozen Saturated Soil, comptes rendus du Fourth International Symposium on Ground Freezing, Sapporo, Japon, 71-78

JONES, R.H. (1995). Ground Freezing in Practice, chapitre 3 - Properties of Freezing, Frozen and Thawed Soils, éd. Harris et Telford, 26-69

KADLEC, R.H., Li, X.-M. et COTTEN, G.B. (1988). Modeling Solute Segregation During Freezing of Peatland Waters, Water Resources Reseach, 24, (2) 219-224

KAY, B.D. et GROENEVELT, P.H. (1983). The Redistribution of Solutes in Freezing Soil: Exclusion of Solutes, comptes rendus de la 4th Int. Conf. on Permafrost, National Academy Press, Fairbanks, 584-588

KAY, B.D. et SCOTT, W.S. (1973). Reduction of Frost Heaving by Tetraalkylammonium ions, Canadian Journal of Soil Science, 53, 421-427

KAY, B.D., SHEPARD, M.I.et LOCH, J.P.G. (1977). A Preliminary Comparison of Simulated and Observed Water Redistribution in Soils Freezing under Laboratory and Field Conditions, comptes rendus du International Symposium on Frost Action in Soils, Lulea, Suède, 29-40

KNUTSSON, S., DOMASCHUK, L. et CHANDLER, N. (1985). Analysis of a Large Scale Laboratory and In-Situ Frost Heaving Tests, comptes rendus du Fourth International Symposium on Ground Freezing, Sapporo, Japon, 65-70

KONRAD, J.-M. (1989a). Influence of Cooling Rate on the Temperature of Ice Lens Formation in Clayey Silts, Cold Region Science and Technology, 16, 25-36

KONRAD, J.-M. (1989b). Physical Processes During Freeze-Thaw Cycles in Clayey Silts, Cold Region Science and Technology, 16, 291-303

KONRAD, J.-M. (1989c). Ice Formation in Saline Soils, Vol. 2 et 3, Geological Survey of Canada, open file 2117

KONRAD, J.-M. (1990). Segregation potential – pressure – salinity relationships near thermal steady state for a clayey silt, Canadian Geotechnical Journal, 27, 203-215

KONRAD, J.-M. (1994). Frost Heave in Soils: Concept and Engineering, Canadian Geotechnical Journal, 31, 223-245

KONRAD, J.-M. et DUQUENNOI, C. (1993). A model for water transport and ice lensing in freezing soils, Water resources research, 29, (9), 3109-3124.

KONRAD, J.-M. et McCAMMON, A. W. (1990). Solute partitioning in freezing soils, Canadian Geotechnical Journal, 27, 726-736

KONRAD, J.-M. et MORGENSTERN, N.R. (1980). A Mechanistic Theory of Ice Lens Formation in Fine-grained Soils, Can. Geotech.J., 17, 473-486

KONRAD, J.-M., et MORGENSTERN, N.R. (1982). Effects of Applied Pressure on Freezing Soils, Canadian Geotechnical Journal, 19, 494-505

KOOPMANS, R.W.R.et MILLER, R.D. (1966). Soil Freezing and Soil Water Characteristics Curves, Soil Science Society of America Proceedings, 30, 680-685

KURODA, T. (1985). Theoretical Study of Frost Heaving – Kinetic Process at Water Layer between Ice Lens and Soil Particles, comptes rendus du 4th Int. Symp. on Ground Freezing, Sapporo, 39-45

LADANYI, B. et SHEN, M. (1989) Mechanics of Freezing and Thawing in Soils, Int. Symp. of Frost in Geotechnical Engineering 1, Finlande, éd. Rathmayer, 74-103

LI, Y.-H. et GREGORY, S. (1974). Diffusion of Ions in Sea Water and in deep-sea Sediments, Geochimica et cosmochimica acta, 38, (5), 703-714

LITVAN, G.G. (1976). Frost Action in Cement in the Presence of De-Icers, Cement and Concrete Research, 6, (3), 351-356

LIXIN Z. et XIAOZU, X. (1994). The influence of Freezing-Thawing Process on the Unfrozen Water Content of Frozen Saline Soil, comptes rendus Ground Freezing 94, Ed. Frémond, 375-377

LIXIN, Z. (1991). The Law of Unfrozen Water Content Change in Frozen Saline (NaCl) soils, comptes rendus Ground Freezing 91, éd. Yu & Wang, 113-119

LOCH, J.P.G. (1978). Thermodynamics Equilibrium between Ice and Water in Porous Media, Soil Science, 126, 77-80

LOCH, J.P.G. et KAY, B.D. (1978). Water Redistribution in Partially Frozen, Saturated Silt Under Several Temperature Gradients and Overburden Loads, Soil Science Society of America Journal, 42, (3), 400-406

LOCH, J.P.G. et MILLER, R.D. (1975). Test of the Concept of Secondary Frost Heaving, Soil Science Society of America Journal, 39, (6), 1036-1041

MacKAY, J.R (1980). The Origin of Hummocks, Western Arctic Coast, Canada, Canadian Journal of Earth Science, 17, (8), 996-1006

MacKAY, J.R. (1974). Reticulate Ice Veins in Permafrost, Northern Canada, Canadian Geotechnical Journal, 11, 230-237

MAGEAU, D. et MORGENSTERN, N.R. (1979). Observations on moisture migration in frozen soils, Canadian Geotechnical Journal, 17, 54-60

MAHAR, L.J., WILSON, R.M. et VINSON, T.S. (1983), Physical and Numerical Modeling of Uniaxial Freezing in a Saline Gravel, comptes rendus du 4th Int. Conf. on Permafrost, National Academy Press, Fairbanks, 773-778

MARION, G.M. (1995). Freeze-Thaw Processes and Soil Chemistry, rapport CRREL numéro 95-12

MARTIN, R.T. (1959). Rhythmic Ice Banding in Soil, Highway Research Board, Bulletin 218, 11-23

MILLER R.D. et KOSLOW, E. (1981). Computation of Rate of Heave versus Load under Quasi-Steady State, Cold Region Science and Technology, 3, 442-447

MILLER, R.D. (1970). Ice Sandwich: Functional Semipermeable Membrane, Science, 169, 584-585

MILLER, R.D. (1972). Freezing and Heaving of Saturated and Unsaturated Soils, Highway Research Record, No. 393, 1-11

MILLER, R.D. (1978), Frost Heaving in Non-Colloidal Soils, comptes rendus de la 3e conférence international sur le pergélisol, 1, Edmonton, 708-713

MILLER, R.D. (1978). Frost Heaving in Non-Colloidal Soils, comptes rendus de la Third Conference on Permafrost, 1, Edmonton, 708-713

MILLER, R.D., BAKER, J.H. et KOLAIAN, J.H. (1960). Particle Size, Overburden Pressure, Pore Water Pressure and Freezing Temperature of Ice Lens in Soil, comptes rendus de la 7th Int. Conf. Soil Sci., Madison, Wisconsin, 122-129

MIRTCHI, A.A. (1995). Characterisation of Vibrated and Extruded Cathode Blocks, Light Metals 1995, 775-781.

MIYATA, Y. et AKAGAWA, S. (1998). An Experimental Study of Dynamic Solid-Liquid Phase Equilibrium in a Porous Medium, JSME International Journal series B, 41, (3), 590-600.

NIXON, J.F. (1991), Discrete Ice Lensing Theory for Frost Heave in Soils, Canadian Geotechnical Journal, 28, 843-859

NYGÅRD, I. et KJELSTRUP RATKJE, S. (1994). Temperature Gradient Melt Transport and Chemical Reaction in Used Carbon Cathode, Light Metals 1994, 457-461

OHARI, T. et YAMAMOTO, H. (1985). Growth and Migration of Ice Lenses in Partially Frozen Soil, 4th Int. Symposium on Ground Freezing, Sapporo, Japon, 79-84

OLIVELLA, S., CARRERA, J., GENS, A. et ALONSO, E.E. (1996). Porosity Variations in Saline Media Caused by Temperature Gradients Coupled to Multiphase Flow and Dissolution/Precipitation, Transport in Porous Media, 25, 1-25

O'NEILL, K. (1983). The Physics of Mathematical Frost Heaving Models: a Review. Cold Regions Science and Technology, 6, 275-291

O'NEILL, K. et MILLER, R.D. (1985), Exploration of a Rigid Ice Model of Frost Heave, Water Resources Research, 21, (3), 281-296

PANDAY, S. et CORAPCIOGLU, M.Y. (1991). Solute Rejection in Freezing Soils. Water Resources Research, 27, (1), 99-108

PELLETIER, R., ALLAIRE, C. et GILBERT, C. (1995). Cathode Block Heaving in Aluminium Reduction Cells: an Update on Frost Heaving. Recent Metallurgical Advances in Light Metals Industries, éd. MacEwen et Gilardeau, Vancouver, 179-192

PELLETIER, R., ALLAIRE, C., SILJAN, O.-J. et TABEREAUX, A.T. (2001). Corrosion of Potlining Refractories: A Unified Approach, Journal of Minerals, Metals and Materials, 53, (8), 18-22

PENNER, E. (1966). Pressure Developed During the Unidirectional Freezing of Water Saturated Porous Materials", Int. Conf. on Low Temperature Science, 1, (2), Sapporo, Japon, 1401-1412

PENNER, E. (1967). Heaving Pressure in Soils during Unidirectional Freezing, Can. Geotech. J., 14, 398-408

PENNER, E. et UEDA, T. (1977). The Dependence of Frost Heaving on Load Application – Preliminary Results, Int. Symp. on Frost Action in Soils, 1, Lulea, 92-101

PENNER, E. et Walton, T. (1979). Effects of Temperature and Pressure on Frost Heaving, Engineering Geology, 13, 29-39

PERFECT, E., GROENEVELT, P.H. et KAY, B.D. (1991). Transport Phenomena in Frozen Porous Media, Transport Processes in Porous Media, Kluwer Academic Publishers, 243-270

PERRY, R.H., GREEN, D.W., et MALONEY, J.O. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7e édition, McGraw-Hill

PIPER, D., HOLDEN, J.T. et JONES, R.H. (1988). A Mathematical Model of Frost Heaving in Granular Materials, 5th Int. Conf. on Permafrost, 1, Trondheim, Norway, 370-376

PORTER, D.A. et EASTERLING, K.E. (1992). Phase Transformations in Metals and Alloys, 2ième édition, Éd. Chapman & Hall

RADD, F.J. et OERTLE, D.H. (1973). Experimental Pressure Studies of Frost Heave Mechanisms and the Growth/fusion Behavior of Ice, 2e conf. Int. sur le pergélisol, 377-384

RAPPAZ, M., BELLET, M. et DEVILLE, M. (1998). Traité des Matériaux, (10), Modélisation numérique en science en génie des matériaux, Chapitre 2

READ, M. (1995). communication privée, Alcan Internationnal

ROBINSON, R.A. et STOKES, R.H. (1959). Electrolyte solutions, 2nd Ed., Butterworths Scientific Publications, London, England

ROLF, R.L. et PETERSON, R.W. (1987). Compressible Insulation to Reduce Potlining Heaving in Hall-Heroult Cells, Light Metals 1987, 209-213

RUTLIN, J.L. (1998). Chemical reactions and mineral formation during sodium aluminium fluoride attack on aluminosilicate and anorthite based refractories, thèse soumise à Institutt for uorganisk kjemi, IUK-thesis:90, Trondheim, Norvège

SCHONING, C., GRANDE T., et SILJAN, O.-J. (1999). Cathode Refractory Materials for Aluminium Reduction Cells, Light Metals 1999, The Minerals, Metals and Materials Society, 231-238

SCHREINER, H. et ØYE, H.A. (1995). Sodium Expansion of Cathode Materials Under Pressure, Light Metals 1995, 463-470

SELTVEIT, A. (1987). Autopsi av elektrolyseovner, Kjemisk osetninger Teoretiske betrakninger, Lecture donnée à NIF-course: Ildfaste materialer i aluminimsindustrien. Porsgrunn, Norvège

SHACKELFORD, C.D. et DANIEL, D.E. (1991). Diffusion in Saturated Soil. I: Background, J. of Geotechnical Eng., 117, (3), 467-506

SHEERAN, D.E. et YONG, R.N. (1975). Water and Salt Redistribution in Freezing Soils, Conf. on soil water problems in cold regions, Division of Hydrology, American Geophysical Union, Calgary, 58-69

SHENG, D., AXELSSON, K. et KNUTSSON, S. (1995). Frost Heave due to Ice Lens Formation in Freezing Soils – 1. Theory and Verification, Nordic hydrology, 26, 125-146

SILJAN, O.-J. (1990). Sodium aluminium fluoride attack on alumino-silicate refractories: chemical reactions and mineral phase. Thèse pour le titre de Dr Ing., thèse IUK: 61, Norwegian Technical University, Trondheim, Norvège.

SØRLIE, M. et ØYE, H.A. (1994). Cathode in Aluminium Electrolysis, 2e édition, Chapitre IV-Physical Changes during cell operation, Aluminium-Verlag

SØRLIE, M., HVISTENDHAL J. et ØYE, A.H. (1993). Early Failure Mechanisms in Aluminium Cell Cathodes", Light Metals 1993, 299-308

SUTHERLAND, H.B. et GASKIN, P.N. (1973). Pore Water and Heaving Pressures Developed in Partially Frozen Soils, 2nd Int. Conf. on Permafrost, 409-418

TABER, S. (1930), The Mechanics of Frost Heaving, Journal of Geology, 38, 303-317

TABEREAUX, A.T. (1992). Reviewing Advances in Cathodes Refractory Materials, Journal of Minerals, Metals and Materials, 44, (11), 20-26

TAKAGI, S. (1980). The Adsorption Force Theory of Frost Heaving, Cold Regions Science and Technology, 3, 57-81

TAKAGI, S. (1992). Chemical Potential of a Layer of Water Adsorbed on a Solid Surface, J. Colloid and Interface Science, 153, (2), 521-528

TAKASHI, T., TAKAHIRO, T., OHARI, YAMAMOTO, H. et OKAMOTO, J. (1981). Upper Limit of Heaving Pressure Derived by Pore-Water Pressure Measurements of Partially Frozen Soil, Engineering Geology, 18, 245-257

TARNAWSKI, V.R. et. WAGNER, B. (1996). On the Prediction of Hydraulic Conductivity of Frozen Soils, Canadian Geothechnical Journal, 33, 176-180

TAYLOR, G.S. et LUTHIN, J.N. (1978). A Model for Coupled Heat and Moisture Transfer during Soils Freezing, Canadian Geotechnical Journal, 15, 548-555

TERWILLIGER, J.P. et DIZIO, S.F. (1970). Salt Rejection Phenomena in the Freezing of Saline Solutions, Chemical engineering science, 25, 1331-1349

TSYTOVICH, N.A. (1975), The Mechanics of Frozen Ground, McGraw-Hill, NewYork

VADLA, J.J. (1959). The Disruption of Carbon Compositions by Alkali Attack, comptes rendus 4th Carbon Conference, 169-174

VARRIN, J.-P. (1994). Évaluation du montage expérimental de caractérisation thermo-chimico-mécanique (T.C.M.), NSERC Chair – Refractory Materials, École Polytechnique, Montréal, Canada

VIGNES, M. et DIJKEMA, K.M. (1974). A Model for the Freezing of Water in a Dispersed Medium, Journal of Colloid and Interface Science, 49, (2), 165-172

VIGNES-ADLER, M. (1977). On the Origin of the Water Aspiration in a Freezing Dispersed Medium, Journal of Colloid and Interface Science, 60, (1), 162-171

WADDINGTON, J. (1963). Processes Occurring during Life in the Carbon Lining of an Aluminium Reduction Cell, Extractive Metallurgy of Aluminium – Vol. 2, Interscience Publishers, 435-452

WALDER, J. et HALLET, B. (1985). A Theoretical Model of the Fracture of Rock during Freezing, Geological Society of America Bulletin, 96, 336-346

WELCH, B.J., HYLAND, M.M., PATTERSON, E.C. et STEVENS-McFADDEN, F. (2000). Aluminium Fluoride Consumption and Control in Smelting Cells, 6th Molten Slags, Fluxes and Salts Conferences, Stockholm, 1-16

WELCH, B.J., HYLAND, M.M.et JAMES, B.J. (2001), Future Materials Requirements for the High-Energy-Intensity Production of Aluminum, J. of Minerals, Metals and Materials (JOM), 53, (2), 13-18

WILKENING, S. (1987). Third Aluminum Workshop – Hall Heroult Cathodes, Carneggie-Mellon University, Pittsburg, PA

WILLIAMS, P.J. (1988). Thermodynamics and mechanical conditions within frozen soils and their effects, contre rendu 5e conf. int. sur le pergélisol, 1, Trondheim, 493-498

WILLIAMS, P.J. et SMITH, M.W. (1989). The Frozen Earth: Fundamentals of Geocryology, chapitre 8:Hydrology of frozen ground, Cambridge Univ. Press

WINSLOW, D.N. (1978) The Validity of High Pressure Mercury Intrusion Porosimetry, Journal of Colloid and Interface Science, 67, (1), 42-47

XIAO-BAI, C., YA-QUIG, W. et YONG-QIN, D. (1994). Some Behaviours of Saline Soils mixed with Na_2SO_4 and NaCl during Cooling, Ground Freezing 94, éd. Frémond, 385-389

XIAOZU, X., JIACHENG, W. LIXIN, Z. et YOUSHENG, D. (1997). Salt Expansion and Frost Heave of Freezing Saline Soils, Ground Freezing 97, éd. Knutsson, 407-414

XUELIANG F. et BIN, L. (1993). The Compressing Properties and Salt Heaving Mechanism Study of Sulphate Salty Soil, 6th Conference on Permafrost 2, 1096-1099

YONEYAMA, K. ISHIZAKI, T. et NISHIO, N. (1983). Water Redistribution Measurements in Partially Frozen Soil by X-Ray Technique, 4th Int. Conf. Permafrost, National Academy Press, Washington, 1445-1450

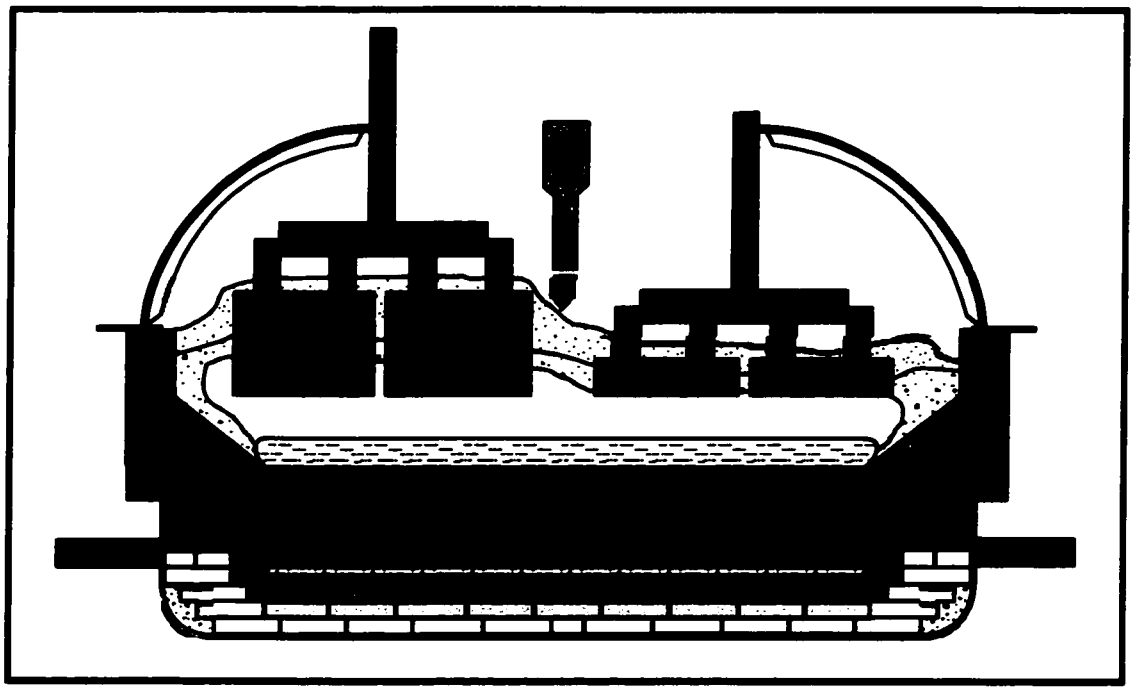
YONG, R.N., CHEUNG, C.H. et SHEERAN, D.E. (1979). Prediction of Salt Influence on Unfrozen Water Content in Frozen Soils, Engineering Geology, 13, 137-155

YONG, R.N., OSLER, J.C.et JANIGA, P.V. (1973). Salt Migration and Frost Heaving of Salt Treated Soils in view of Freezing and Thawing, comptes rendus du Symposium on Frost Action on Roads, Paris, France, 439-450

ZANGWILL, A. (1988). Physics at Surfaces, Éd. Cambridge University Press, chapitre 5, 110-137.

ZHESTKOVA, T.N. (1978), Results of Experimental Studies of the Freezing Process in very Fine-grained Soils, 3e Conf. Int. sur le pergélisol, 1, Edmonton, 156-162

ANNEXE I – FIGURES



Légende:

Bleu: Produits carbonés

Rouge: Céramique réfractaire servant de barrière

Orange, jaune, vert: Céramiques réfractaires isolantes

Brun: Conducteur métallique (barres collectrices)

Rose: Alimentation en alumine

Blanc ligné: Aluminium liquide

Blanc: Électrolyte fondu

Figure 1.1: Schéma d'une cuve moderne.

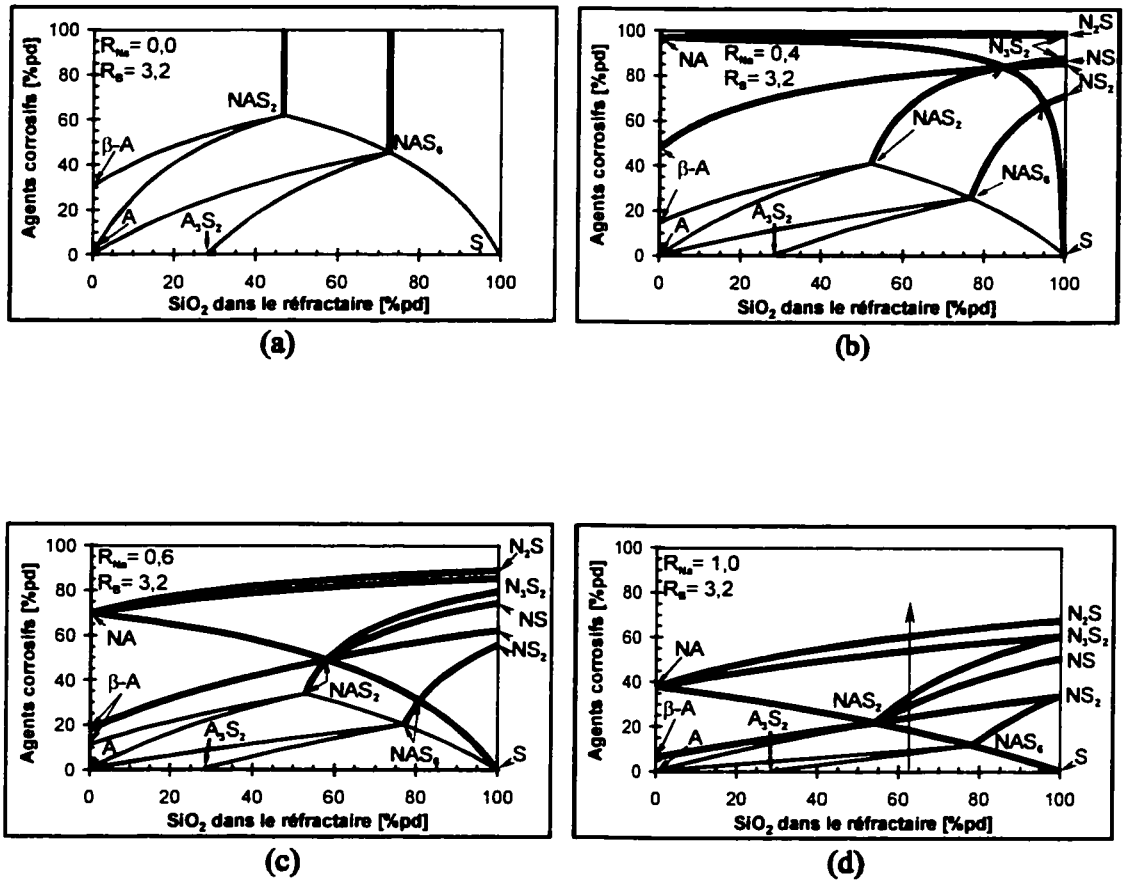


Figure 1.2: Exemples de cartes de corrosion obtenues avec diverses valeurs de rapport sodique: a) $R_{Na} = 1,0$, b) $R_{Na} = 0,6$, c) $R_{Na} = 0,3$ et d) $R_{Na} = 0,0$.

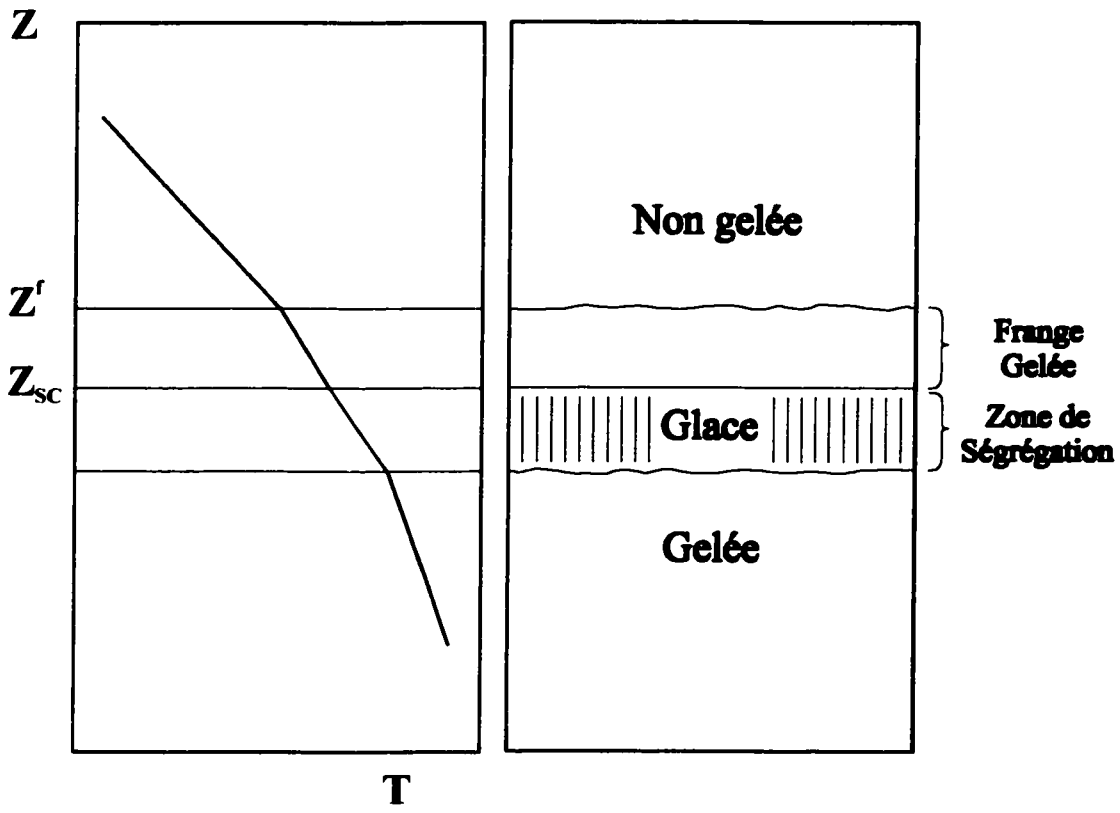
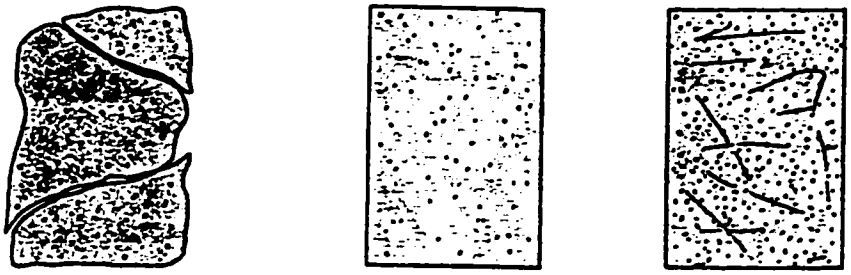


Figure 3.1: Schéma montrant le découpage conventionnel d'une section de sol subissant du soulèvement gélif ainsi que son profil thermique.



Nf

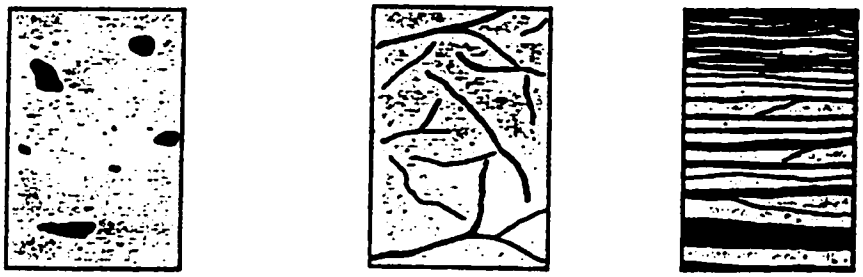
Faiblement lié

Nbn

Bien lié, sans glace excédentaire

Ne

Bien lié, avec glace excédentaire



Vx

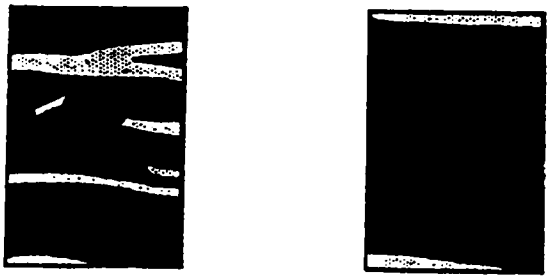
Inclusions individuelles de Glace

Vr

Formations de glace aléatoires ou orientées de façon irrégulière

Vs

Formations de glace stratifiées ou orientées de façon distinctive.



Glace et sol

Glace

Figure 3.2: Apparence de deux types de sols: Type N dans lequel la glace ségréguée n'est pas visible et type V dans lequel le glace est visible (ANDERSON et LADANYI, 1994).

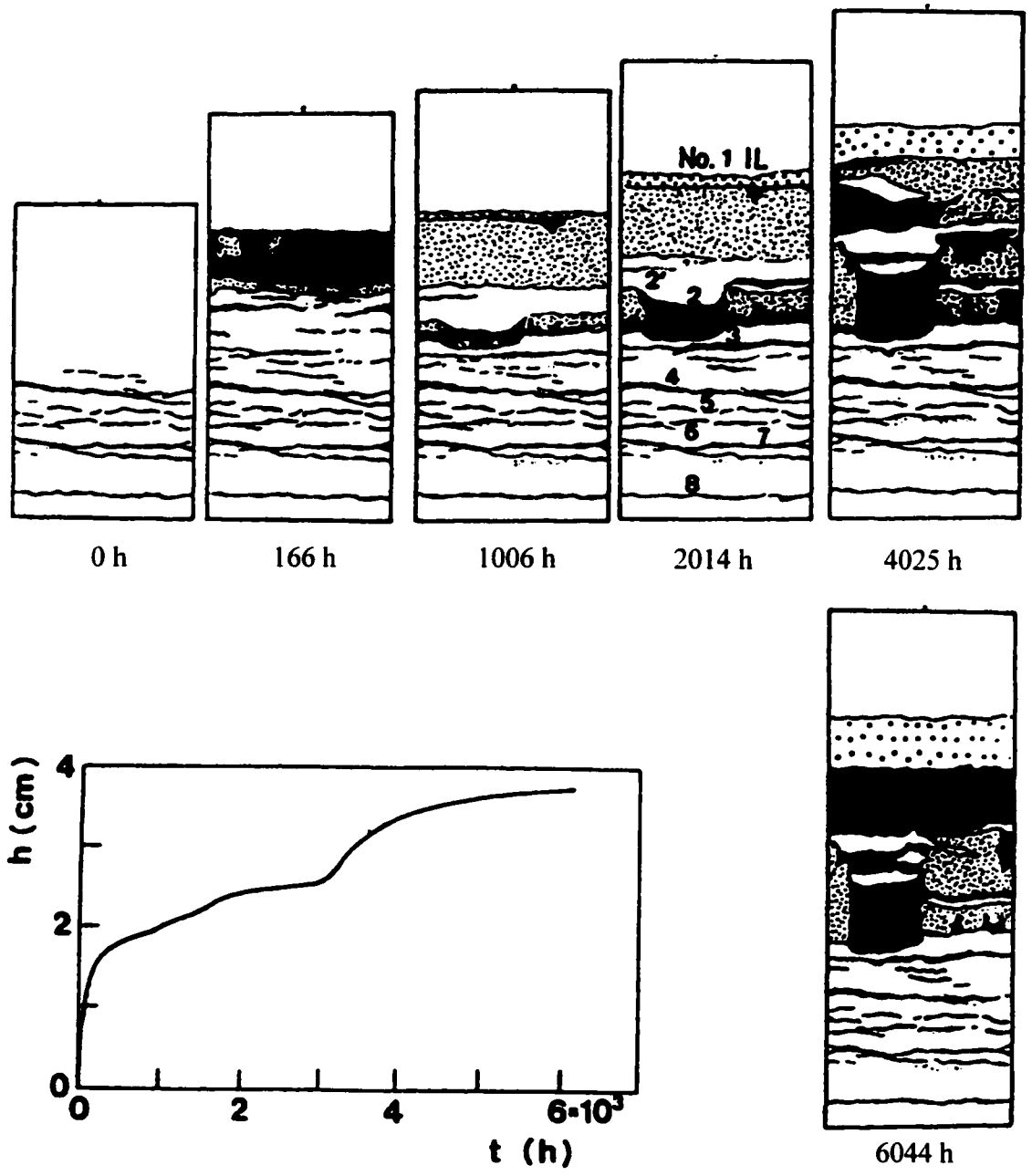
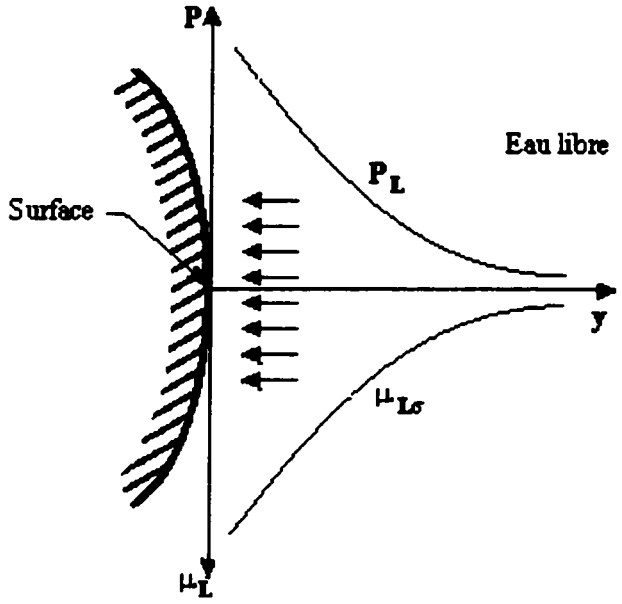
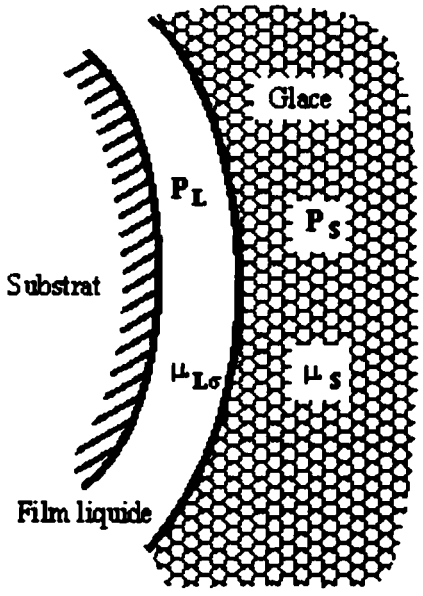


Figure 3.3: Évolution de l'apparence d'un échantillon d'argile de Manaitabashi soumis à un gel prolongé. Le soulèvement mesuré pendant la même période est également présenté.



(a)



(b)

Figure 3.4: Représentation du film d'eau près d'une surface selon Gilpin (1978). (a) Variation assumée du potentiel chimique et la variation de pression résultant dans l'eau libre à proximité de la surface d'un substrat. (b) Le film liquide en équilibre entre le substrat et la glace l'entourant.

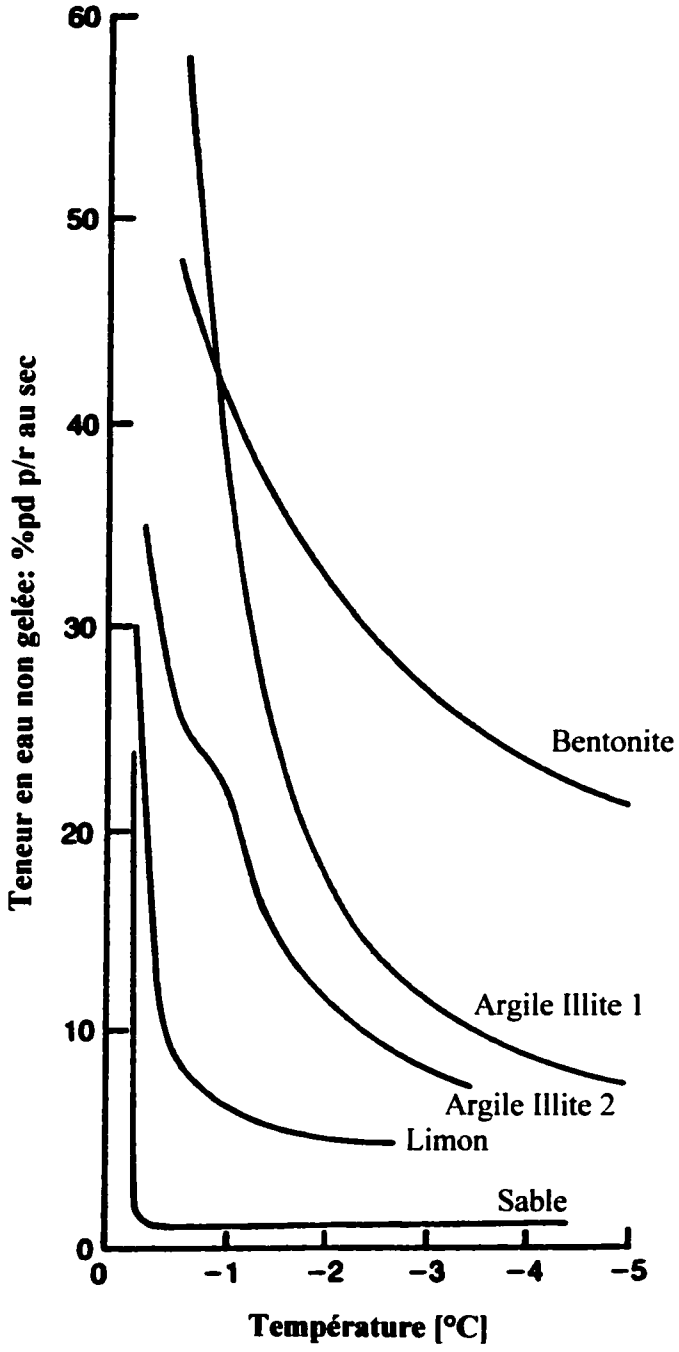


Figure 3.5: Exemples d'évolution de teneur en eau non gelée en fonction de la température pour des sols de finesses différentes et ne contenant pas de sel (d'après Williams 1988).

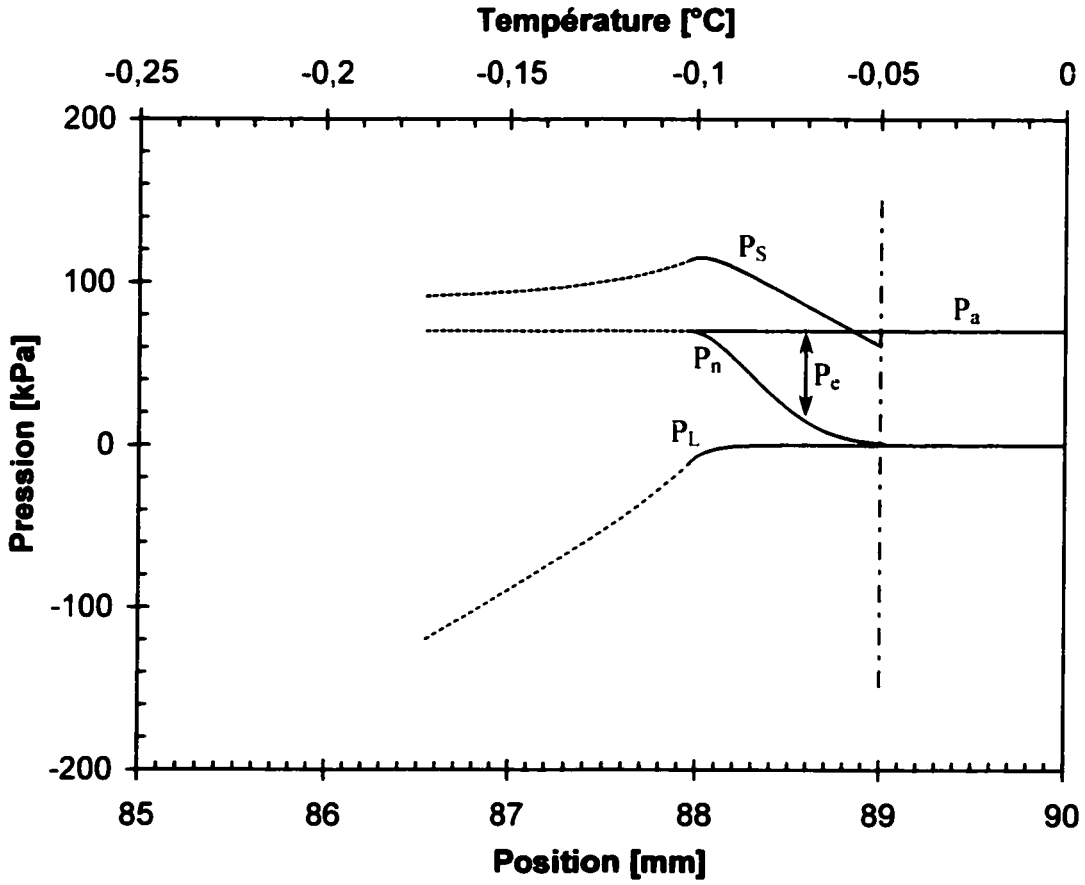


Figure 3.6: Schéma des profils de pressions lors du soulèvement.

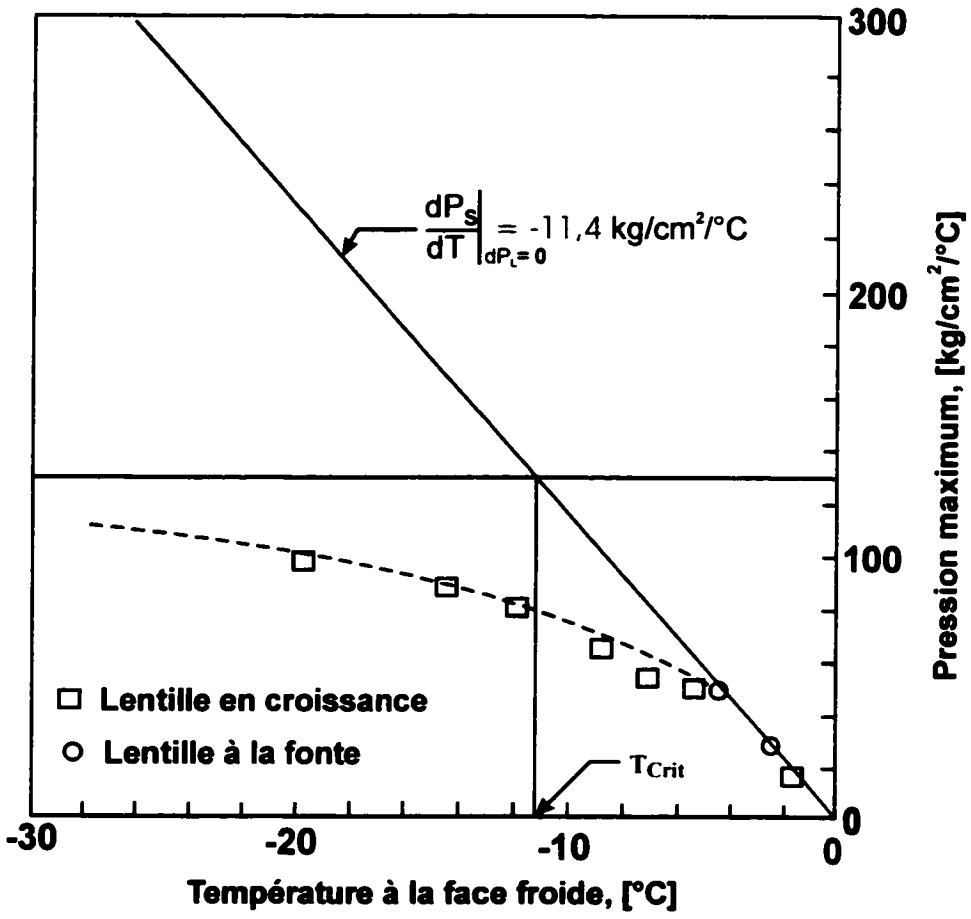


Figure 3.7: Mesures expérimentales de la pression en fonction de la température. Notez la déviation par rapport à la droite correspondant à l'équation (3.22) (Takashi et al., 1981).

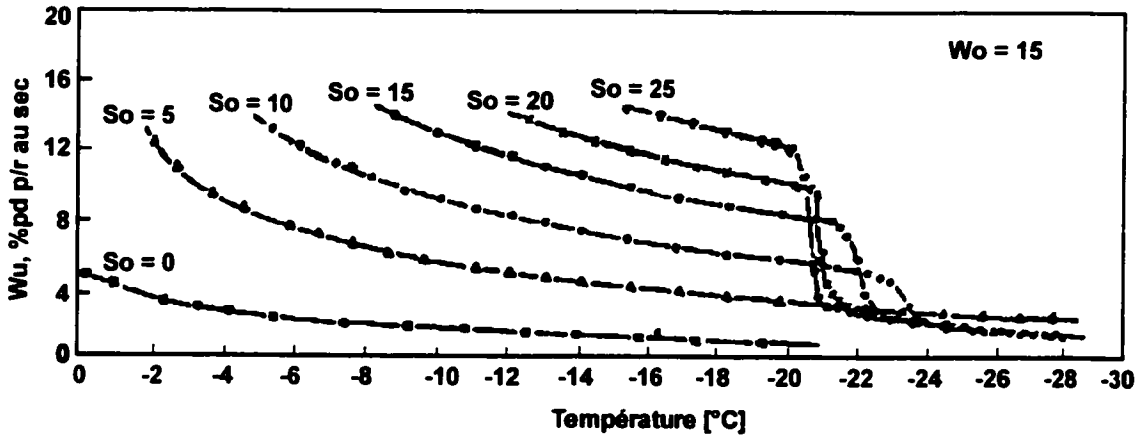


Figure 4.1: Mesures de teneur en liquide résiduel obtenues sur des échantillons de limon de Lanzhou mélangés à des solutions de H_2O-NaCl. La teneur initiale en liquide est exprimée par W_o (%pd) et la concentration en soluté est représentée par S_o (%pd) (Lixin, 1991).

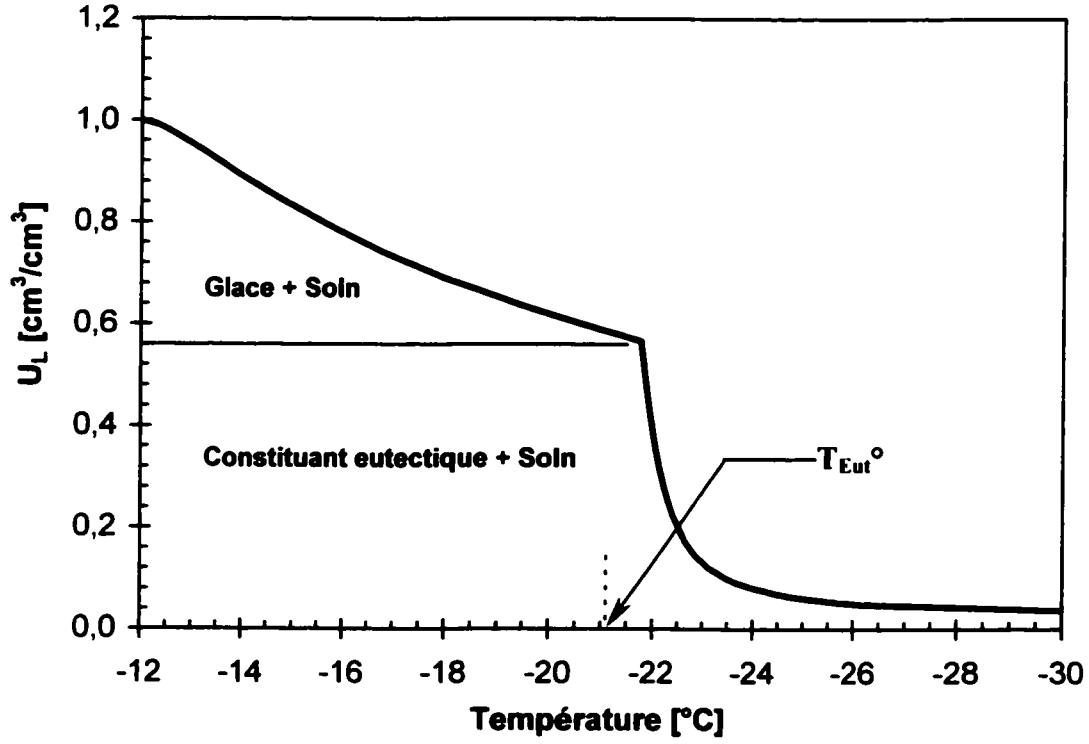


Figure 4.2: Schématisation d'une courbe de teneur en liquide lorsqu'une solution concentrée est mélangée au milieu poreux. Les discontinuités sont causées par l'atteinte du liquidus et de l'eutectique de la solution.

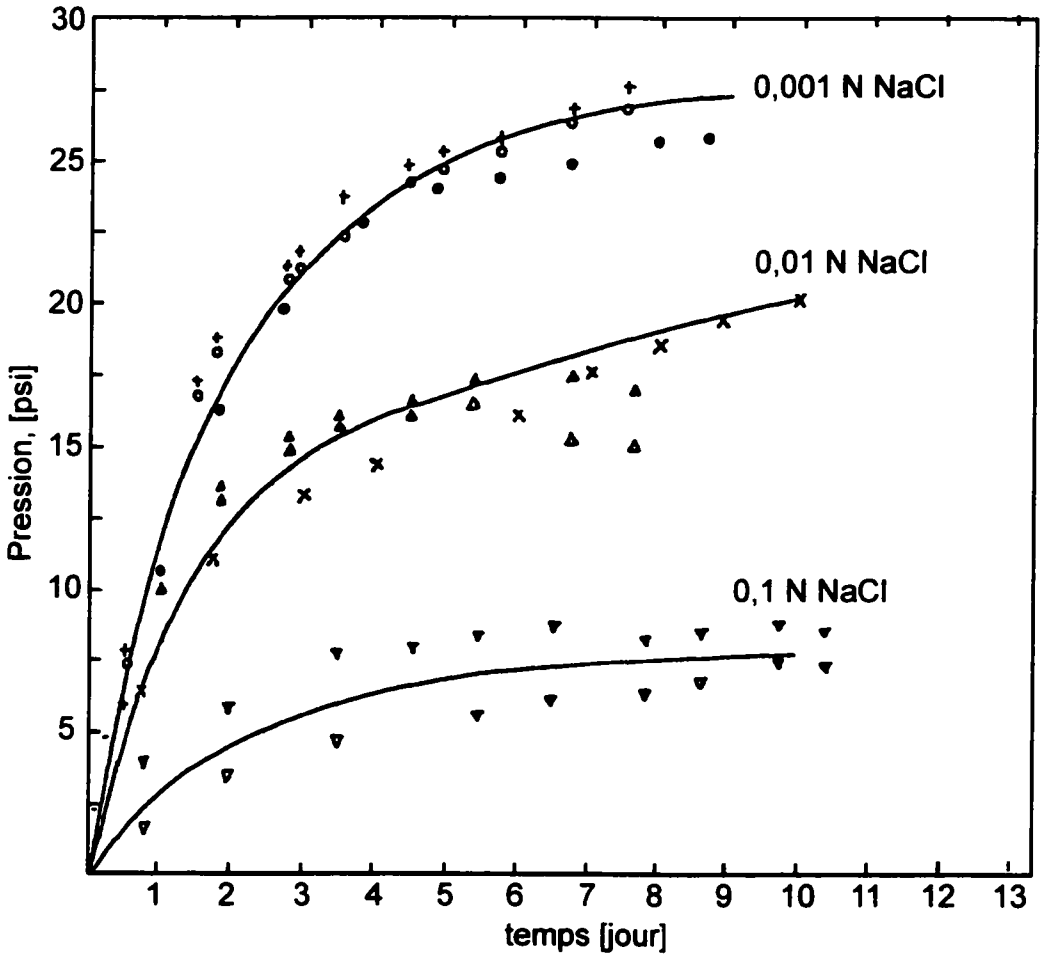


Figure 4.3: Évolution de la pression générée par des échantillons de sable argileux mélangés à des solutions aqueuses H_2O-NaCl (Hammamji, 1969).

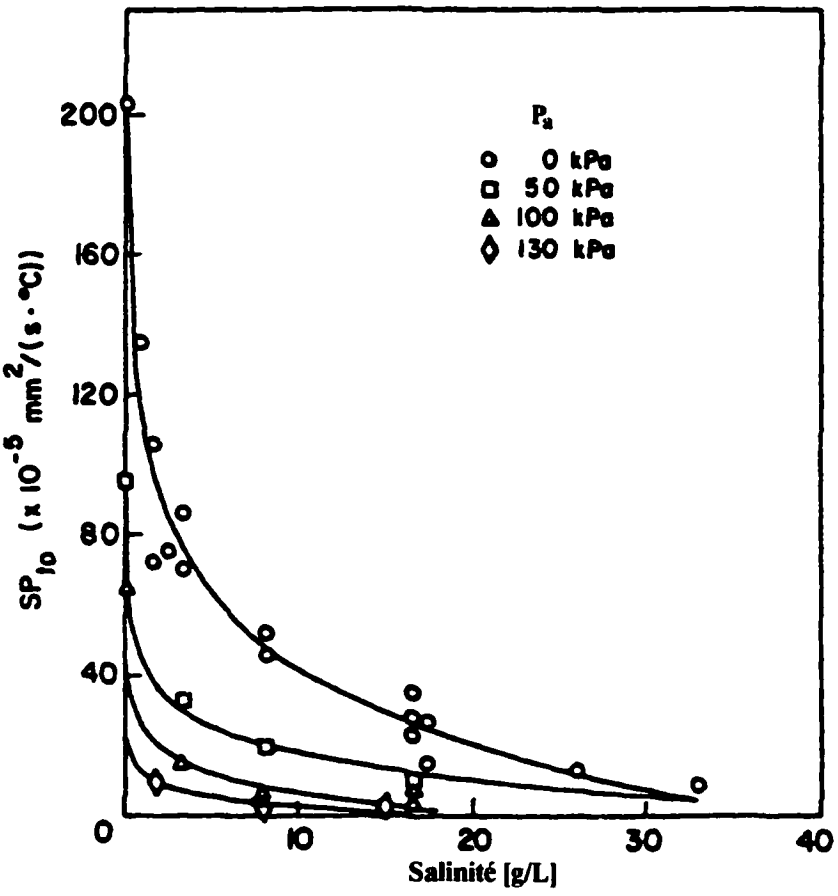


Figure 4.4: Effet de la concentration en sel sur le potentiel de ségrégation à différents niveaux de chargement imposé (Konrad, 1990).

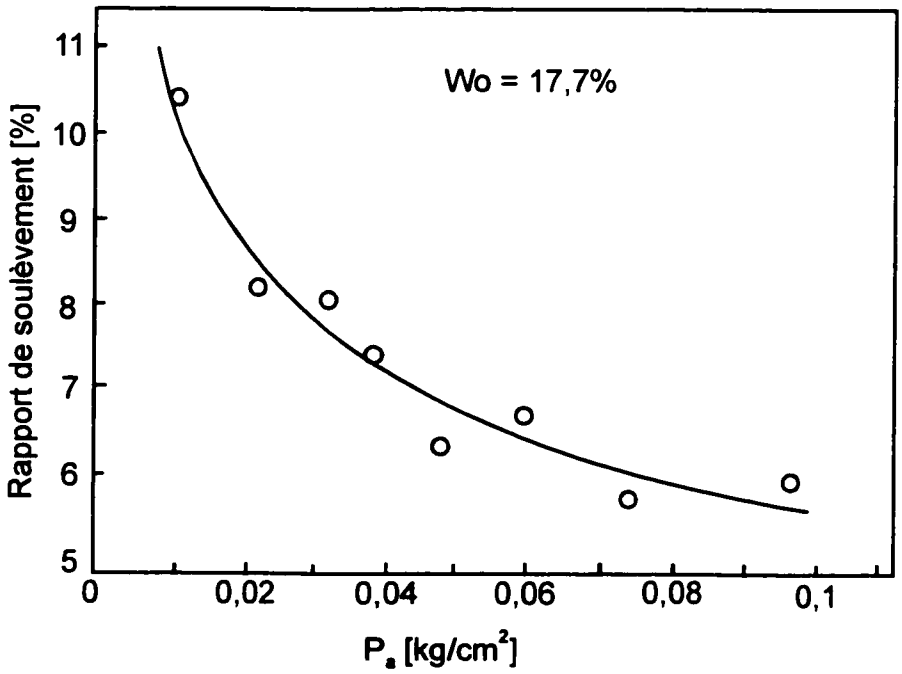


Figure 4.5: Effet d'une charge imposée sur le soulèvement d'un échantillon de terreau contenant 15,8% de sel (Na_2SO_4 + NaCl) (Chen et al., 1988).

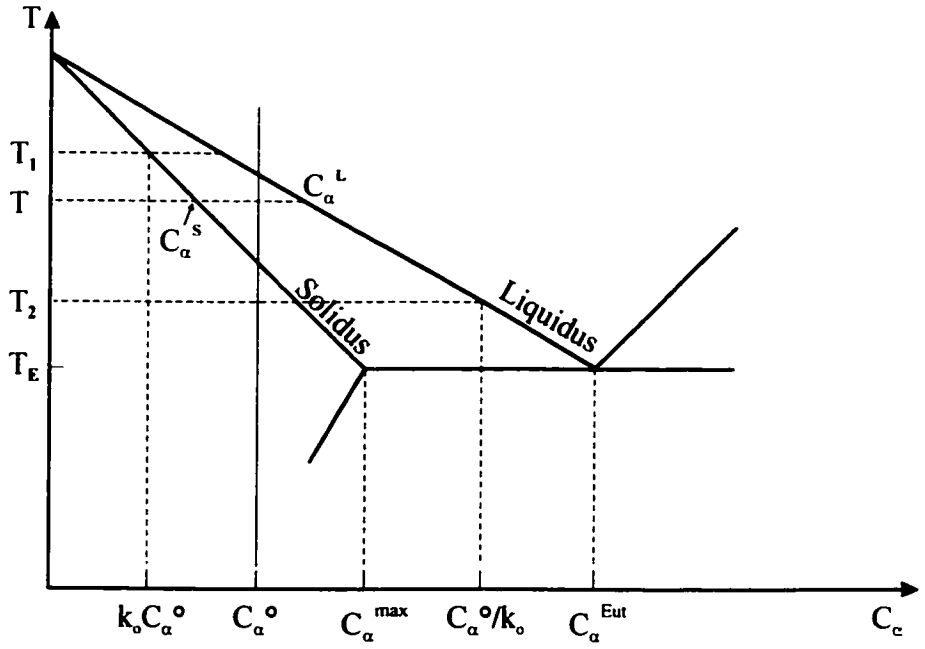


Figure 4.6: Diagramme de phase hypothétique simplifié. Le paramètre k_o est une constante.

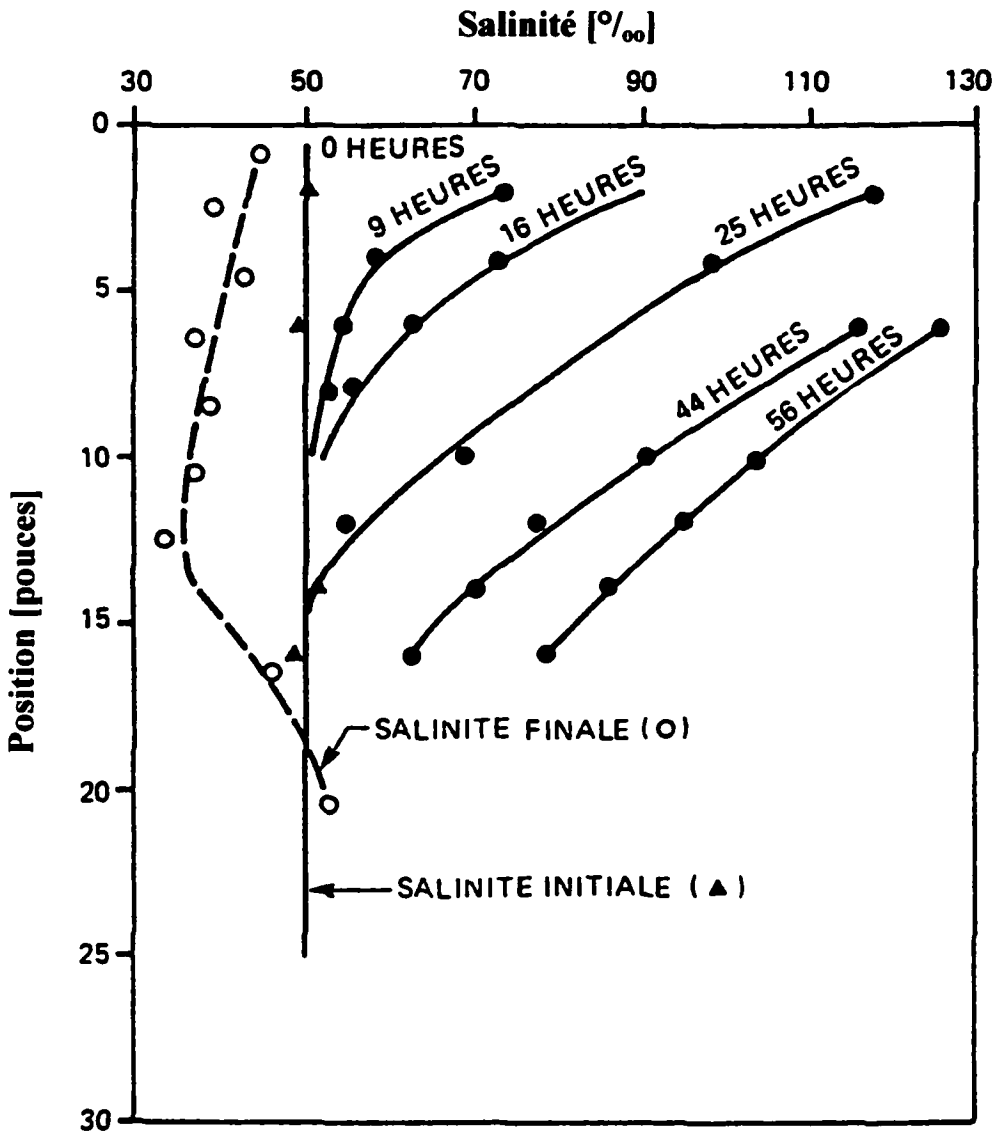


Figure 4.7: Profil de concentration mesuré dans un échantillon de gravelle contenant une solution d'eau de mer (salinité 50 °/oo) et gelé à 1,1°C/h dans un gradient thermique d'environ 0,8°/cm. Les points solides sont des mesures de concentration du liquide résiduel au cours de l'essai. Les points vides correspondent à la concentration globale à la fin de l'essai (Mahar et al., 1983).

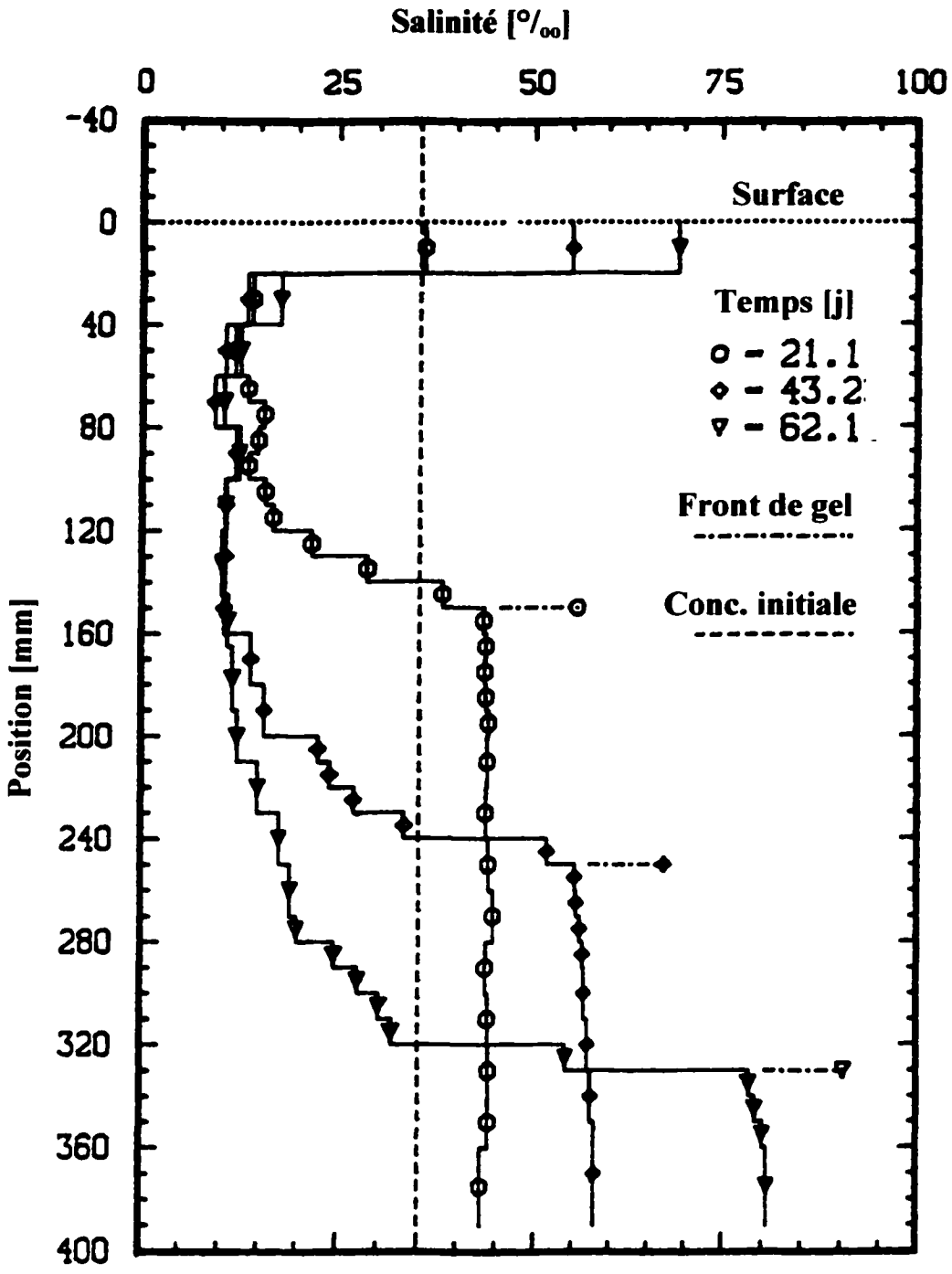


Figure 4.8: Profil de concentration mesuré dans un échantillon de sable contenant une solution H_2O-NaCl 3,5%pd et gelé de haut en bas à 0,02°C/h dans un gradient thermique d'environ 1°/cm (Baker et Osterkamp, 1989). Les repères horizontaux correspondent à la position du front de gel.

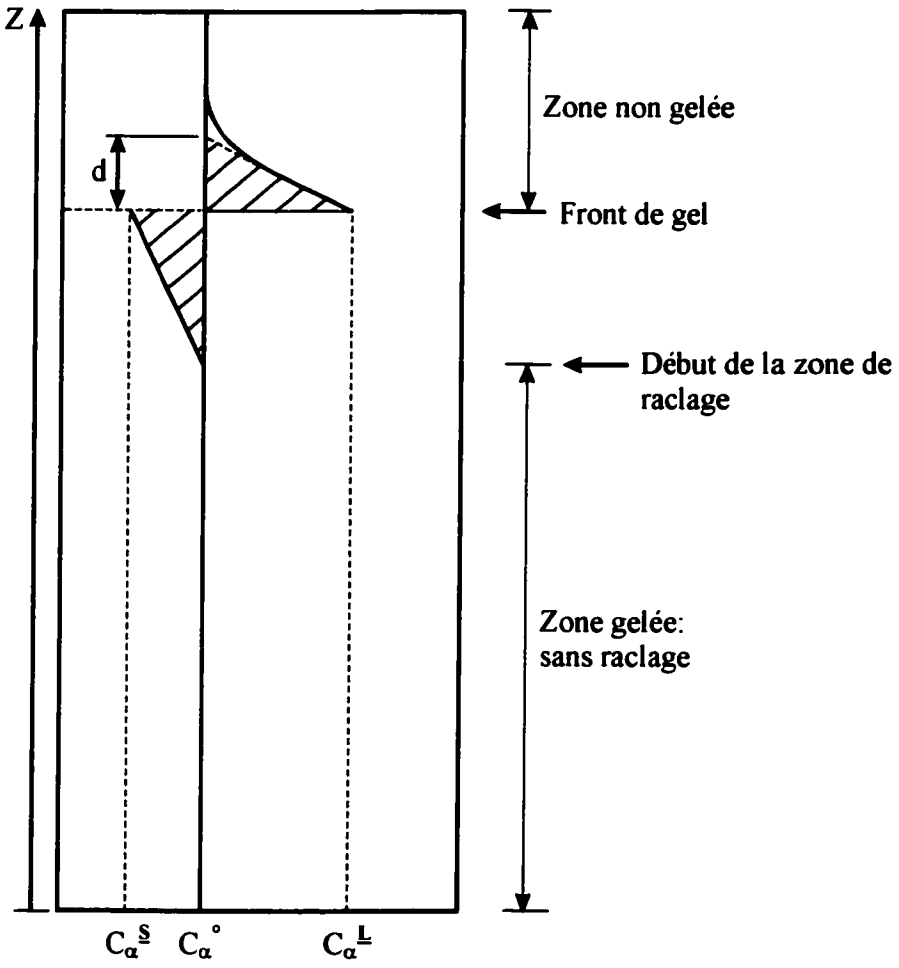


Figure 4.9: Schéma du profil de concentration obtenu lors du gel de bas en haut d'échantillon de limon argileux contenant une solution H_2O-NaCl (d'après Konrad et McCammon, 1990).

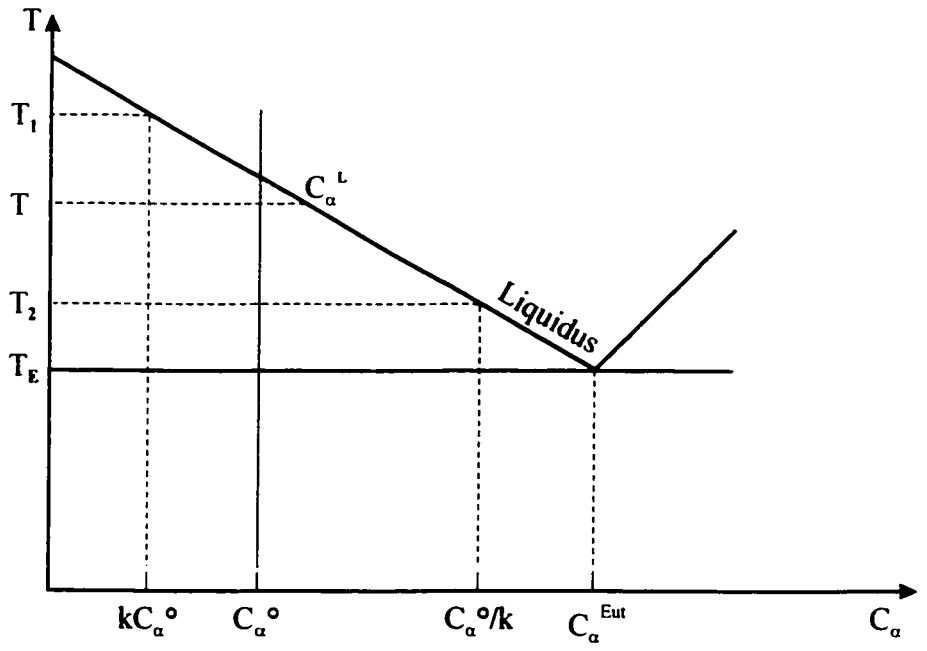


Figure 4.10: Schéma du diagramme de phases d'une solution simple dans lequel les deux solides n'ont pas de solubilité réciproque.

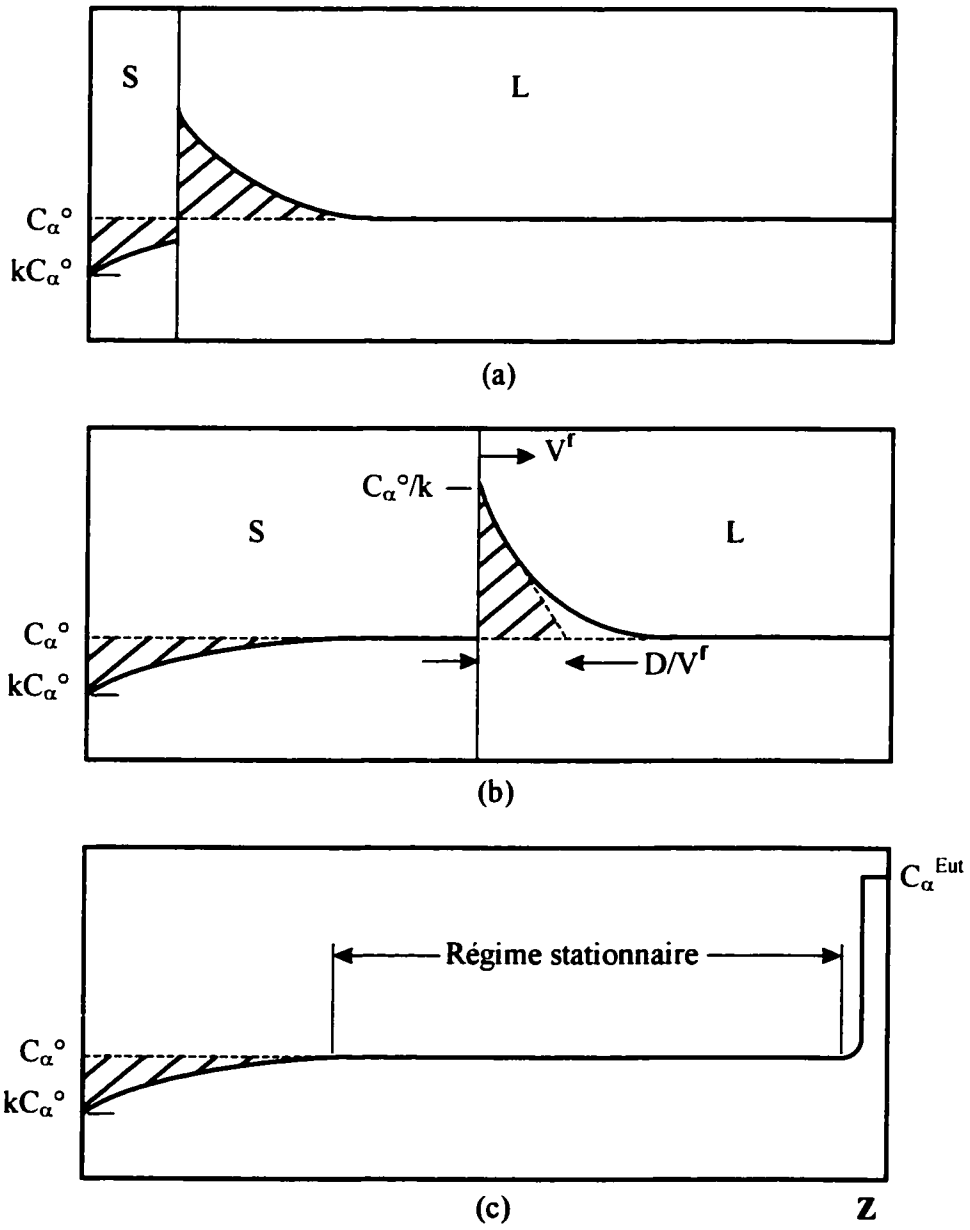
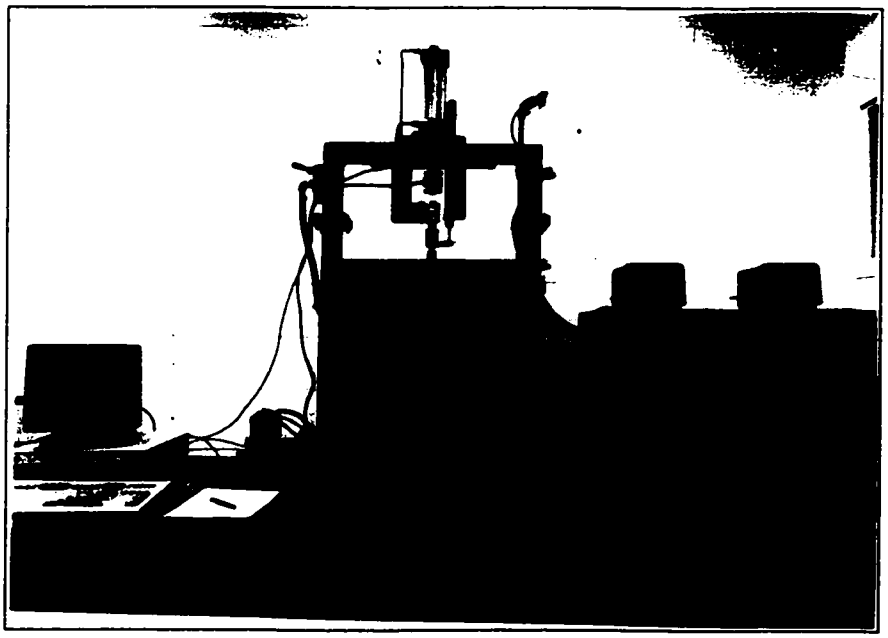
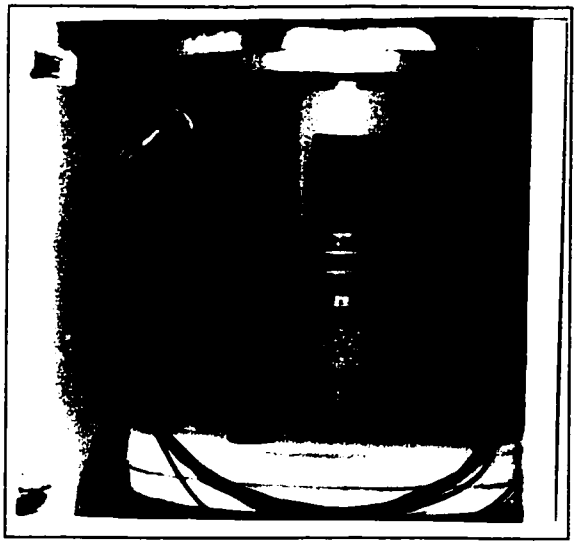


Figure 4.11: Schéma représentant l'évolution du profil de concentration obtenu lors de la solidification à vitesse constante d'une solution proeutectique (dont le diagramme de phase est donné à la figure 4.10). Les conditions supposées sont: coefficient de distribution est constant, pas de diffusion dans le solide et le soluté diffuse dans le liquide. Notez l'établissement d'un régime stationnaire dynamique après que le front de rejet se soit chargé de soluté.



(a)



(b)

Figure 5.1: Photos du montage expérimental dans lequel les essais de soulèvement ont été réalisés. (a) Les principales composantes sont: Une enceinte expérimentale, un bâti rigide, deux bains thermostatiques programmables ainsi qu'un système d'acquisition. (b) Vue rapprochée de la cellule contenant l'échantillon que l'on peut voir grâce à une ouverture pratiquée dans l'isolant thermique.

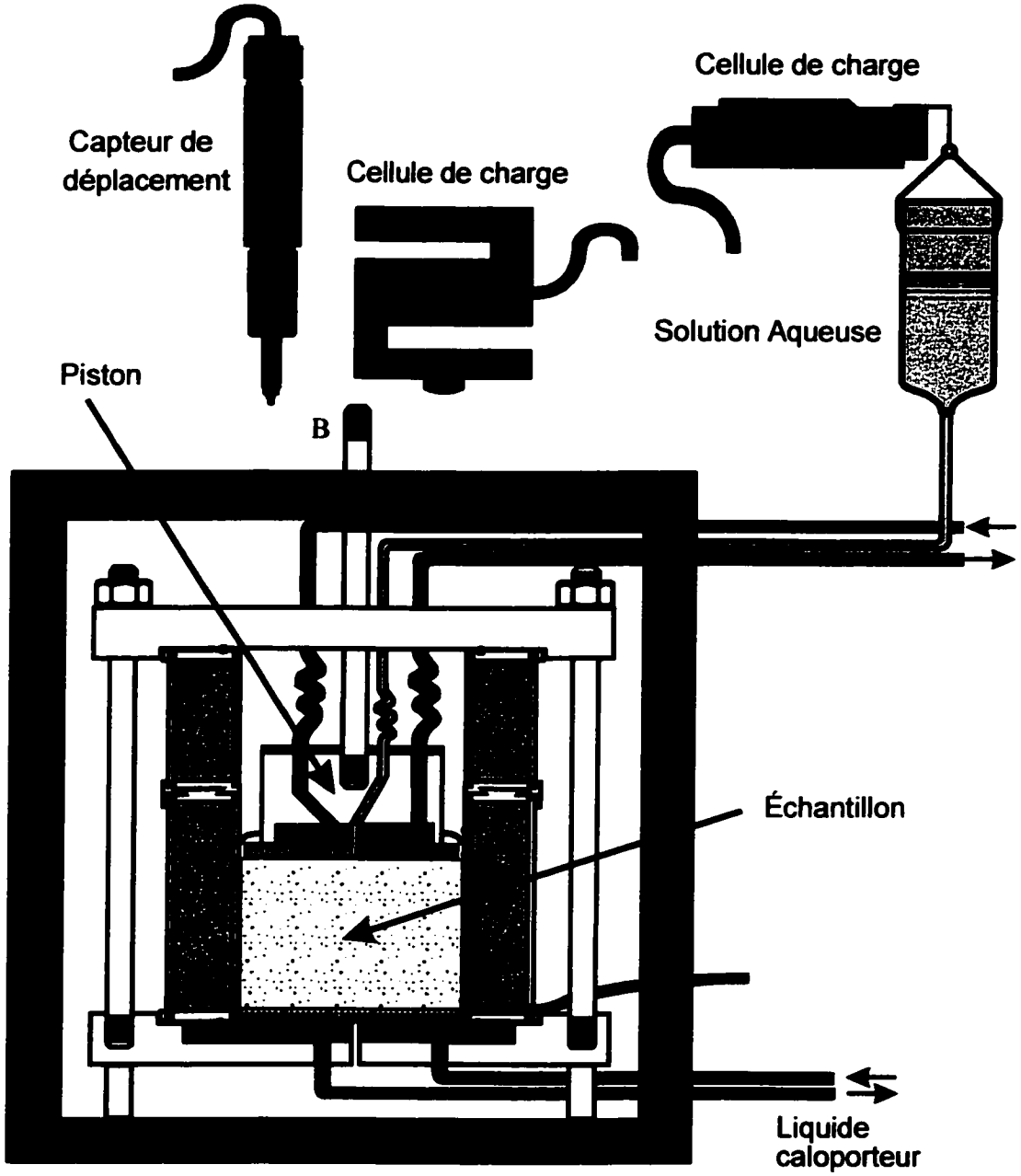


Figure 5.2: Schéma de la cellule expérimentale. Elle consiste en un cylindre transparent entouré d'un isolant (A) dans lequel l'échantillon est placé. Deux échangeurs de chaleur, un dans le piston et l'autre à la base du cylindre impose l'histoire thermique désirée. Une série de thermocouples permettent de mesurer la distribution thermique. Le piston est fixé à l'extrémité d'une tige (B) instrumentée permettant de mesurer le soulèvement et la force générée par l'échantillon.

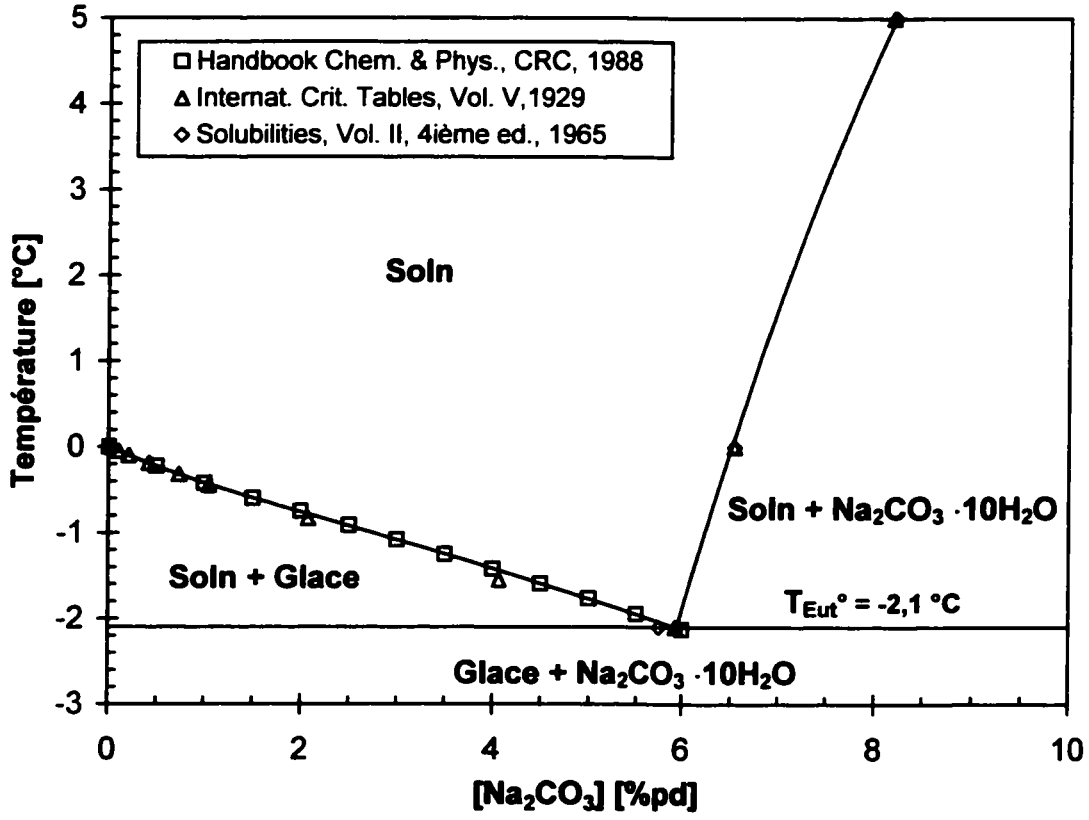


Figure 5.3: Diagramme d'équilibre H_2O-Na_2CO_3 en pourcentage poids.

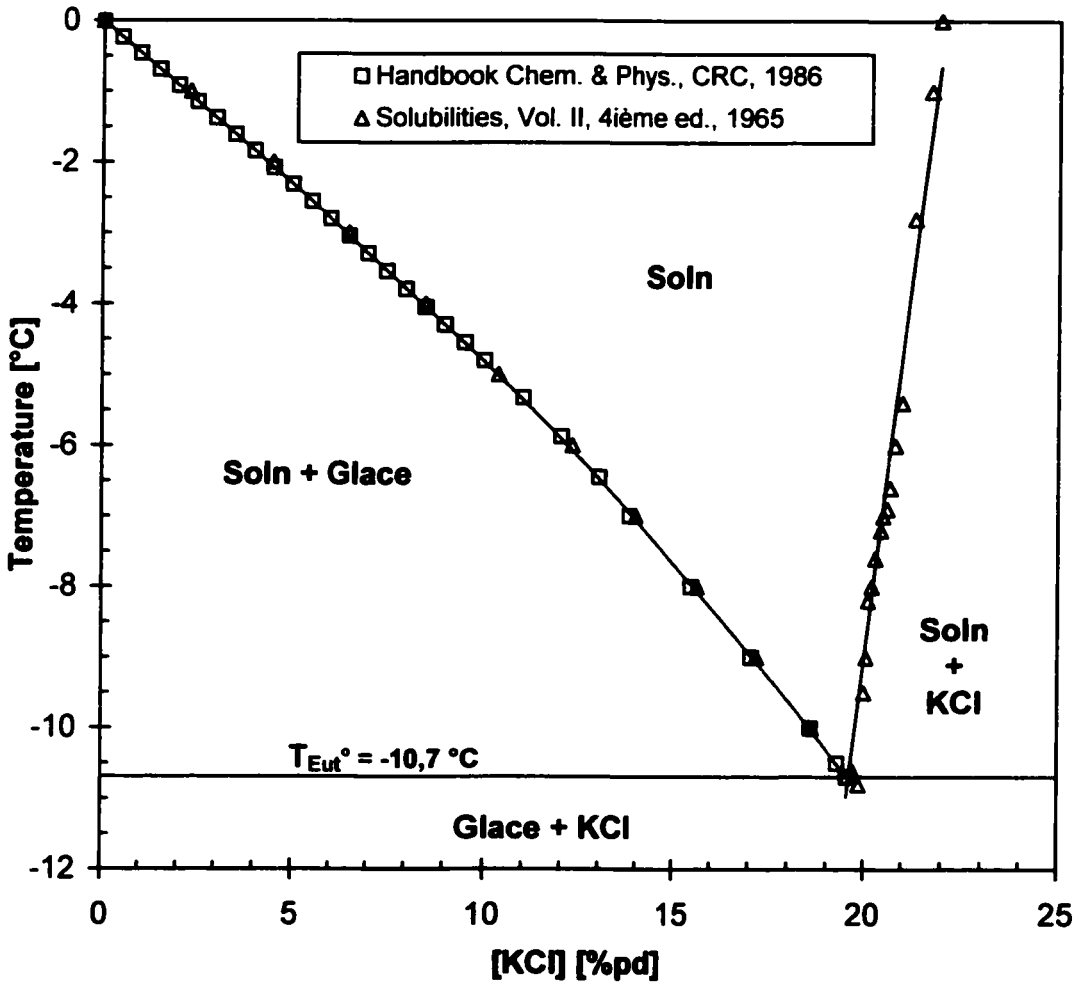


Figure 5.4: Diagramme d'équilibre H_2O-KCl en pourcentage poids.

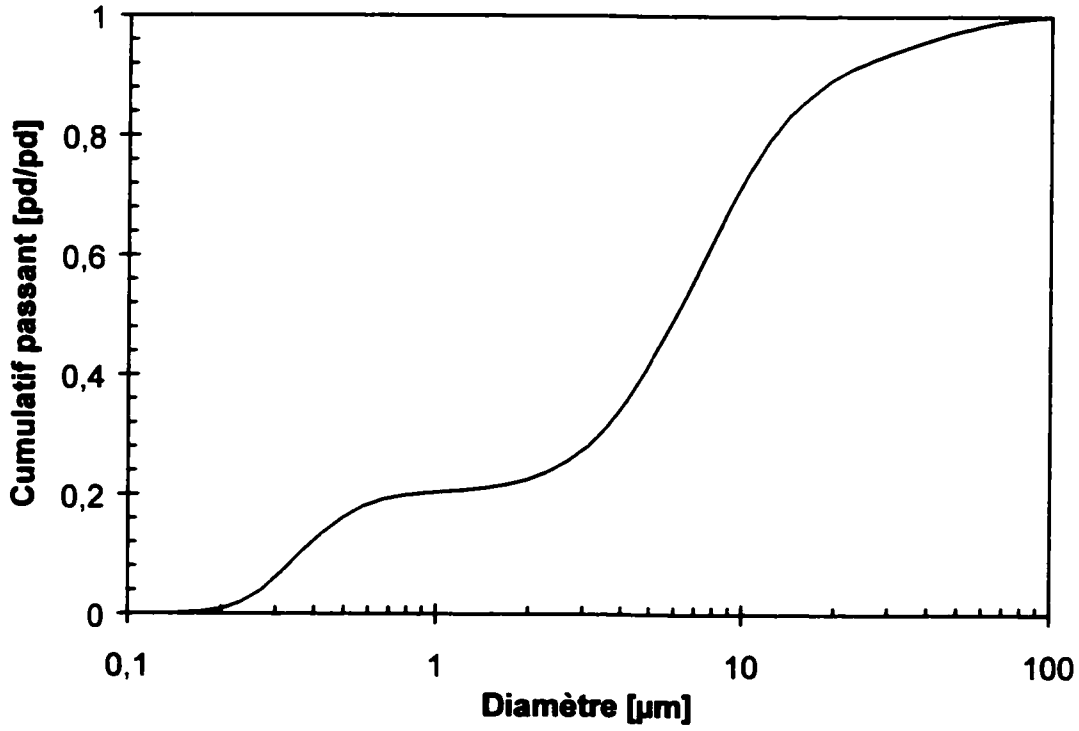


Figure 5.5: Distribution granulométrique de la poudre d'alumine fine.

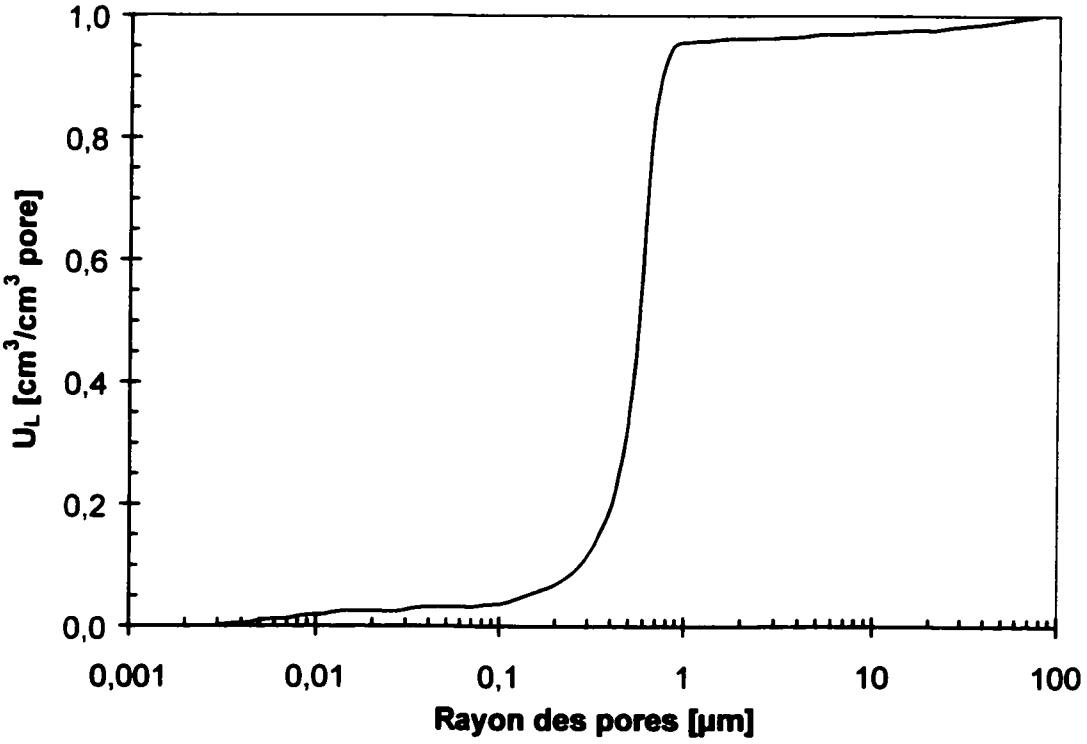


Figure 5.6: Distribution porosimétrique de la poudre d'alumine fine.

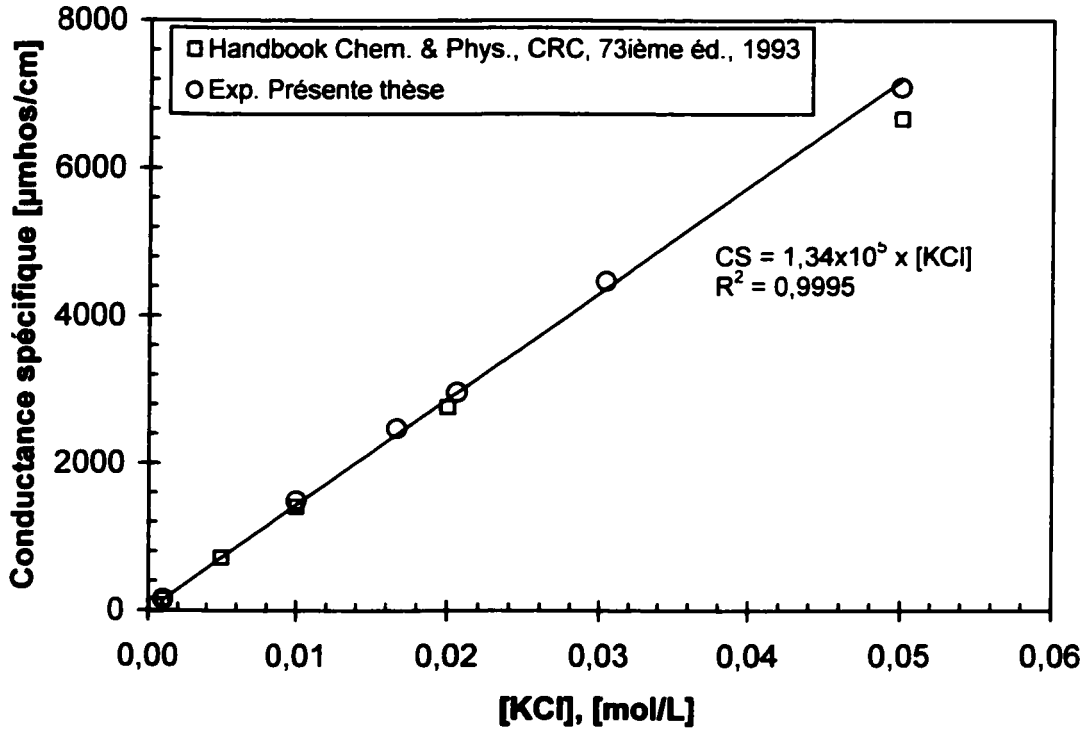


Figure 5.7: Courbe d'évaluation de la précision de l'appareillage servant à évaluer la conductance spécifique (CS). Les points ronds ont été obtenus expérimentalement et ceux carrés ont été pris dans le *CRC Handbook of Chem. & Phys.*, 73ième éd.

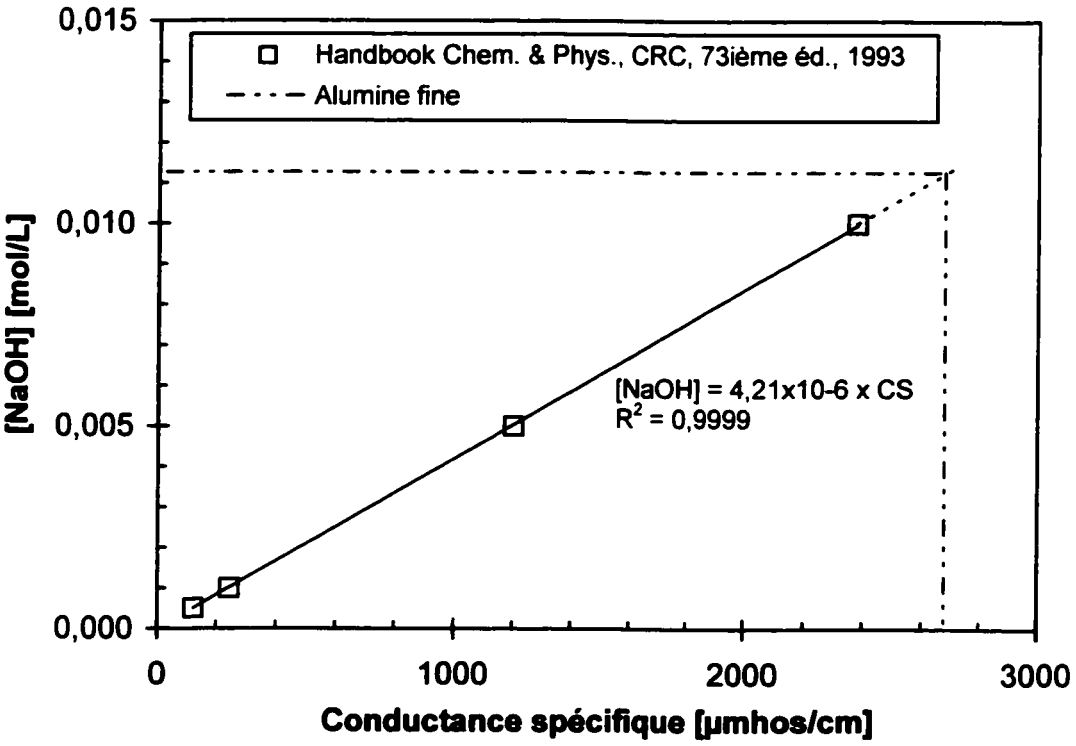


Figure 5.8: Évaluation de la teneur en soluté du liquide utilisé pour préparer un échantillon. Les données représentées par des points carrés ont été prises dans le *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73ième éd. La ligne pointillée correspond à la projection de la mesure obtenue avec le filtrat de l'échantillon.



Figure 6.1: Photo de l'échantillon 48.



(a)



(b)

Figure 6.2: Photo de l'échantillon 49 : (a) Partie supérieure et (b) partie inférieure (prise à angle).

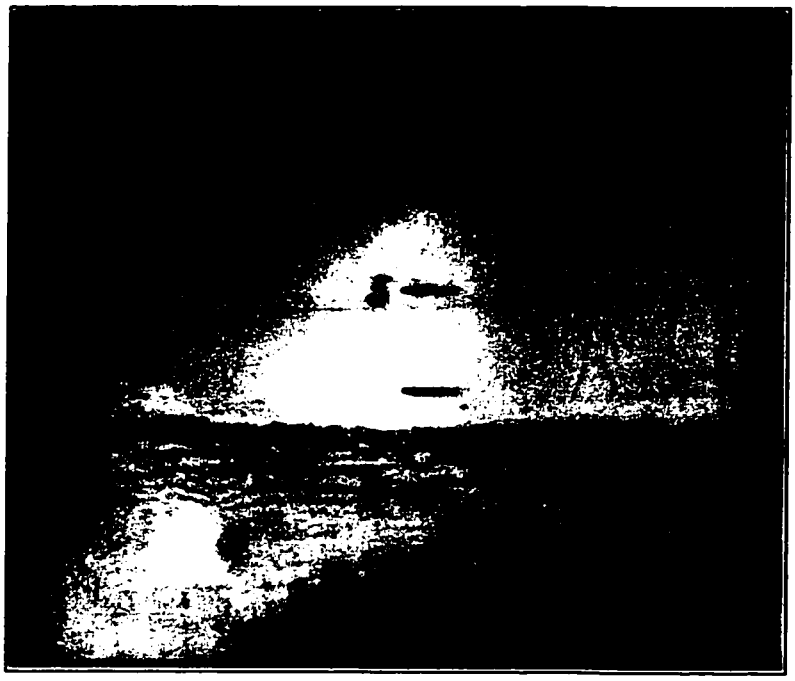


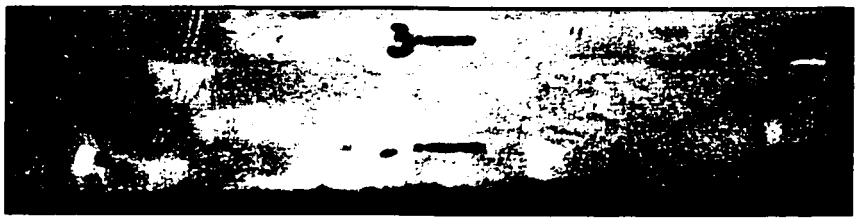
Figure 6.3: Photo de l'échantillon 14.



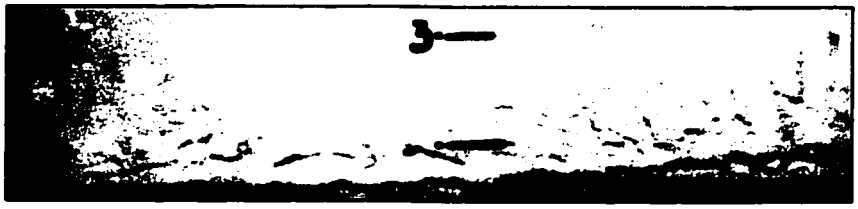
Figure 6.4: Photo de l'échantillon 50.



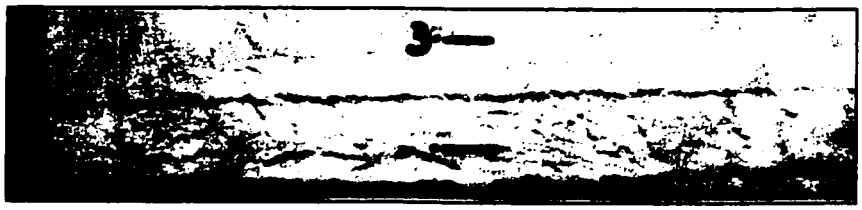
Figure 6.5: Photo du dessus de l'échantillon 50 après que sa partie non gelée ait été retirée.



(a)

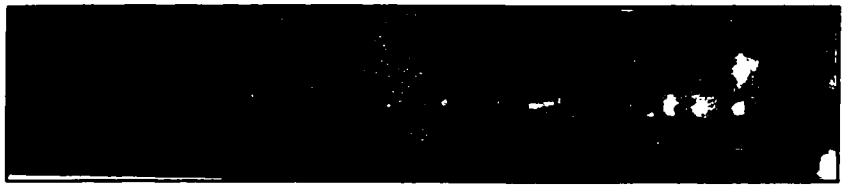


(b)

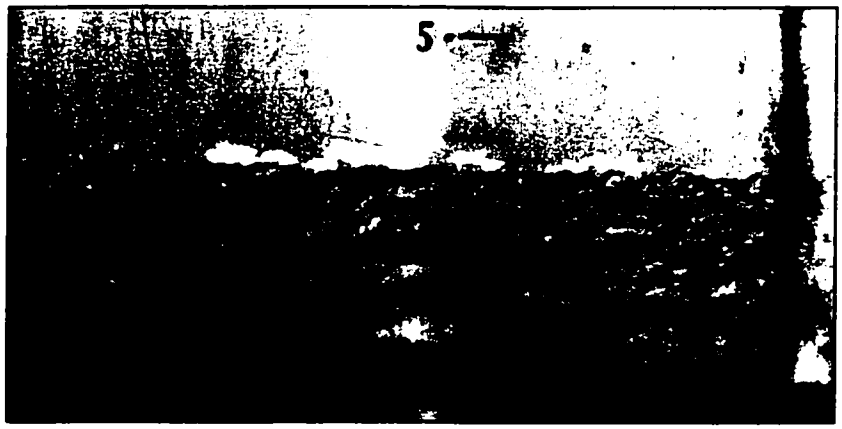


(c)

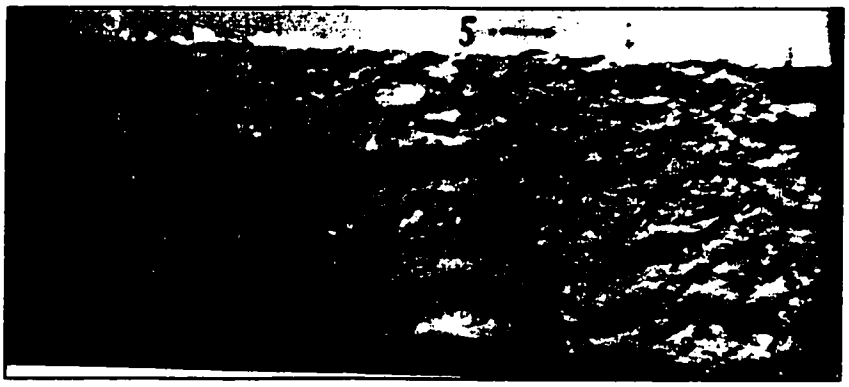
Figure 6.6: Évolution de l'apparence de l'échantillon 28 : (a) t = 46,1 h, (b) t = 50,3 h et (c) t = 110 h.



(a)

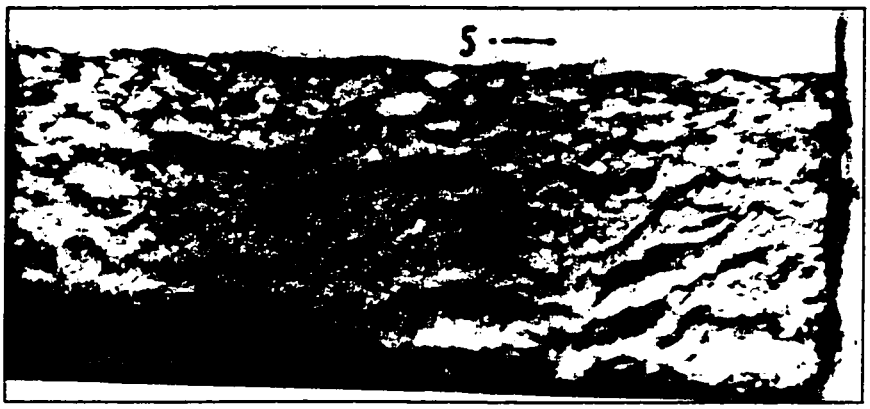


(b)

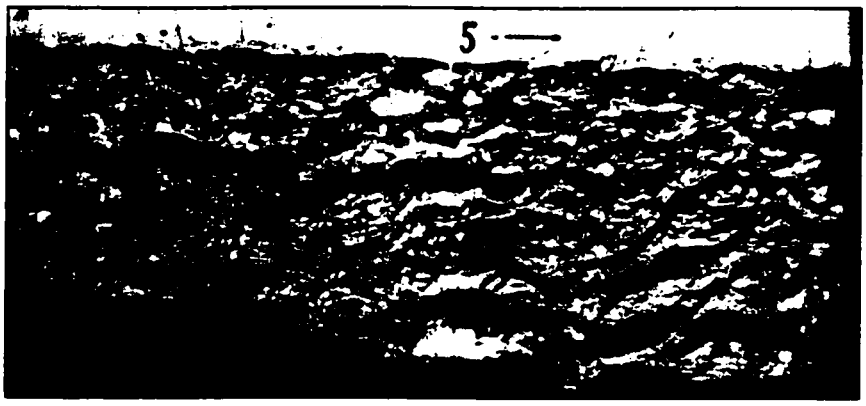


(c)

Figure 6.7: Évolution de l'apparence de l'échantillon 29 : (a) t = 65,3 h, (b) t = 95,9 h et (c) t = 117,2 h.



(d)



(e)

Figure 6.7 (suite) : Évolution de l'apparence de l'échantillon 29 : (d) t = 142,2 h et (e) t = 190 h.

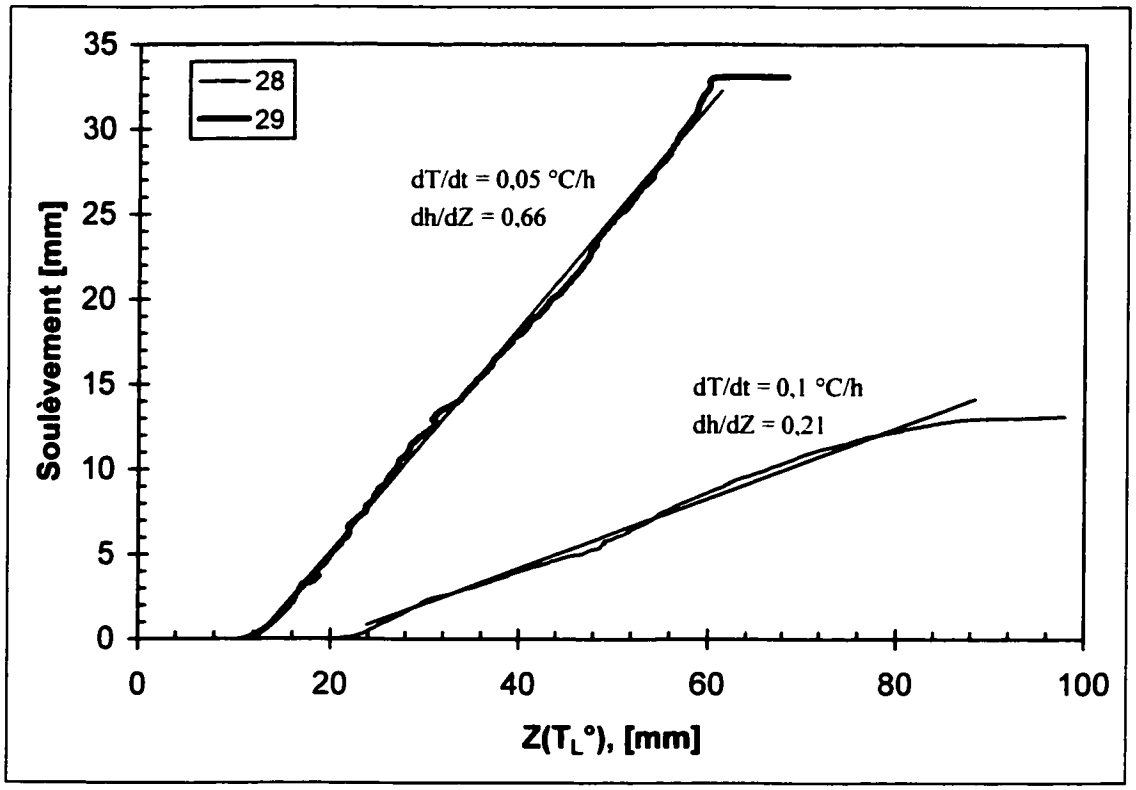
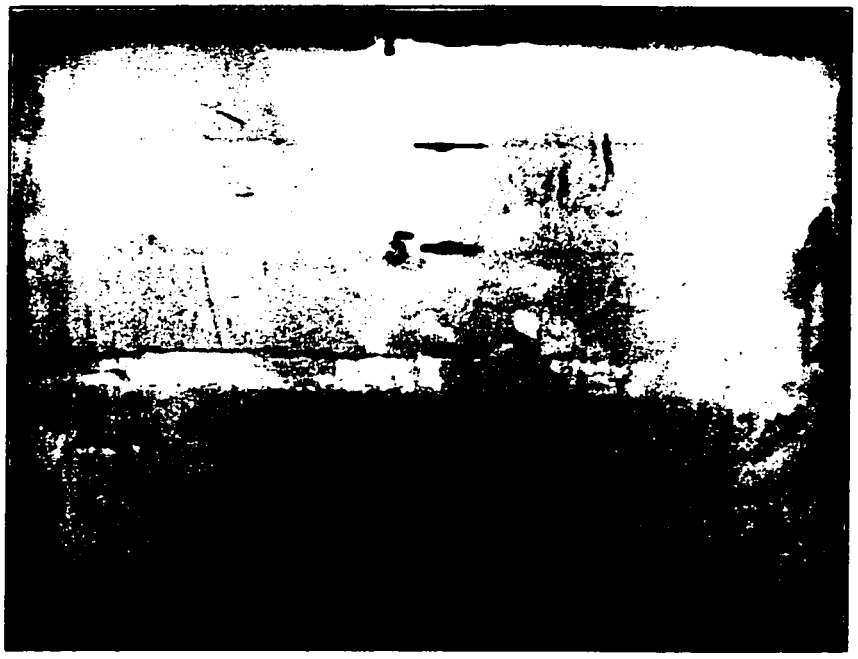


Figure 6.8: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant la portion effectuée en soulèvement libre des essais 28 et 29. Les taux de refroidissement lors des essais 28 et 29 ont été respectivement de 0,1°C/h et 0,05°C/h. On note que la capacité à accumuler de la glace est plus faible dans l'échantillon ayant subi le taux de refroidissement le plus élevé.



(a)



(b)

Figure 6.9 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 16 : (a) t = 20 h et (b) t = 90 h.



(c)



(d)

Figure 6.9 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 16 : (c) t = 260 h et (d) t = 336 h.

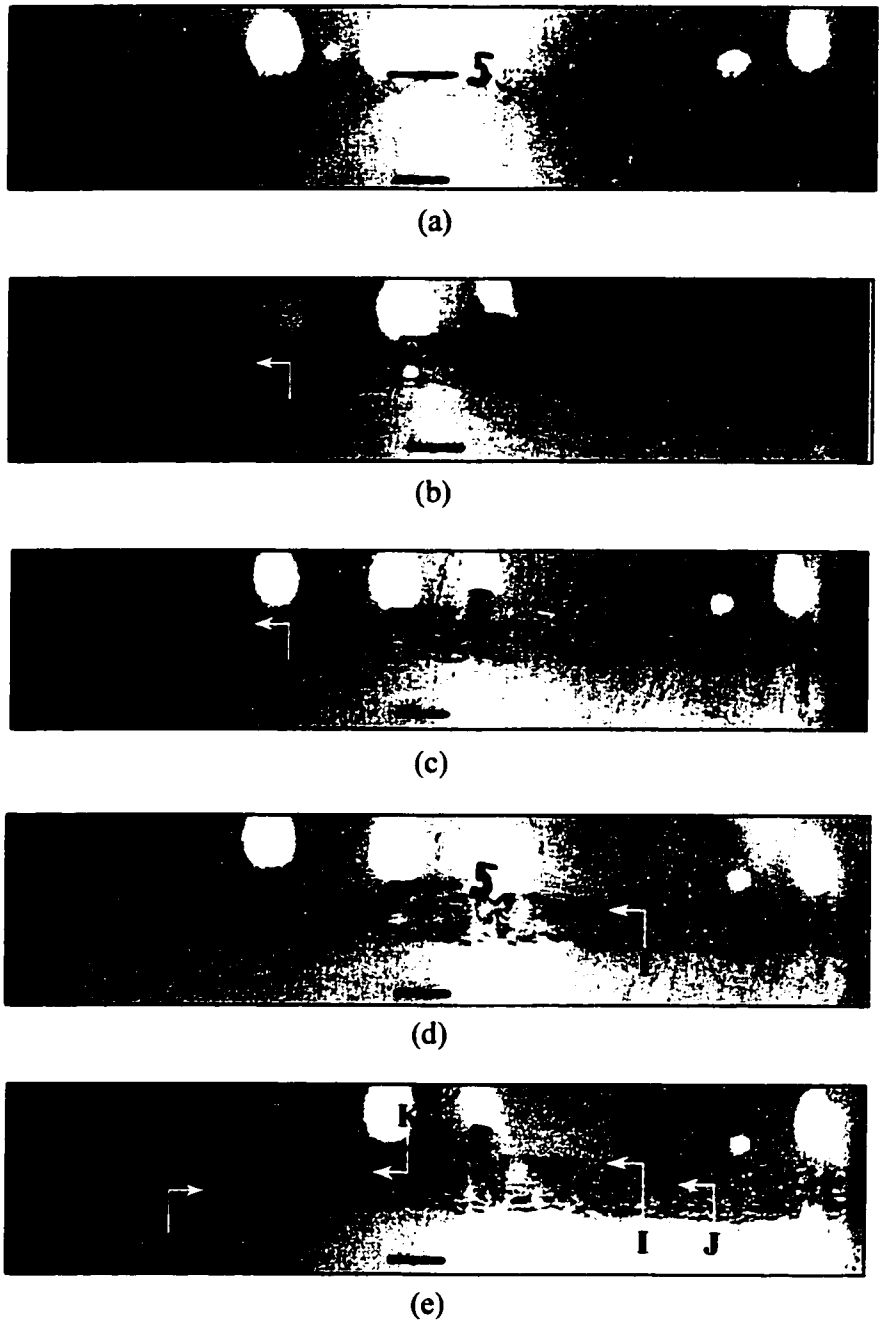
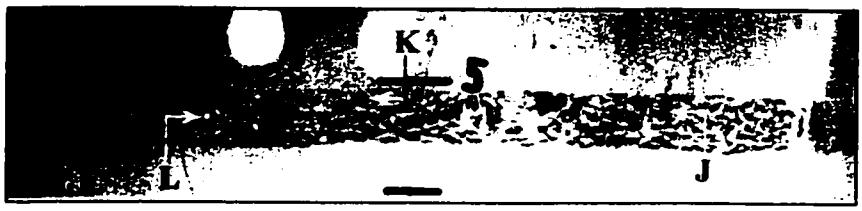


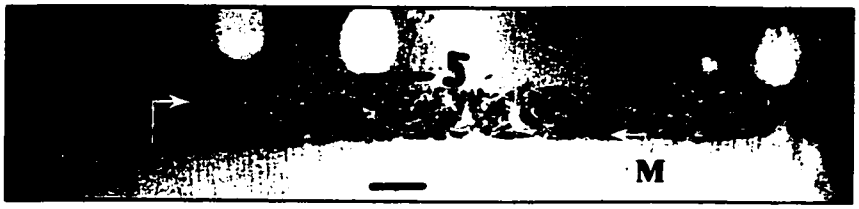
Figure 6.10 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (a) t = 42,5 h, (b) t = 133,7h, (c) t = 182,4 h, (d) t = 278,6 h et (e) t = 325,5 h.



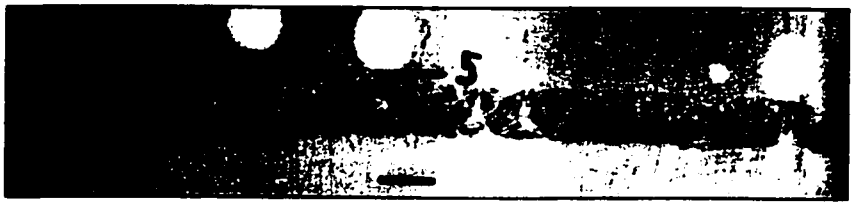
(f)



(g)



(h)



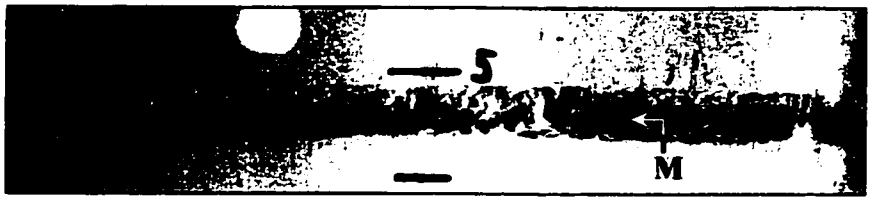
(i)



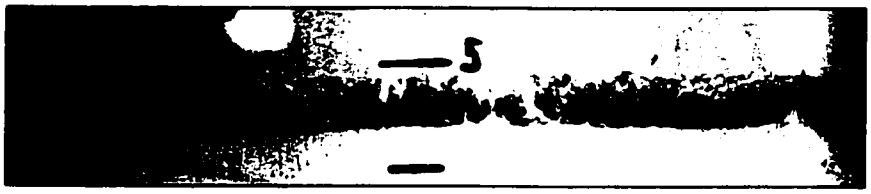
(j)

Figure 6.10 (suite) : Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (f) t = 350,6 h, (g) t = 373,4 h, (h) t = 446,6h, (i) t = 470,7 h et (j) t = 493,4 h.

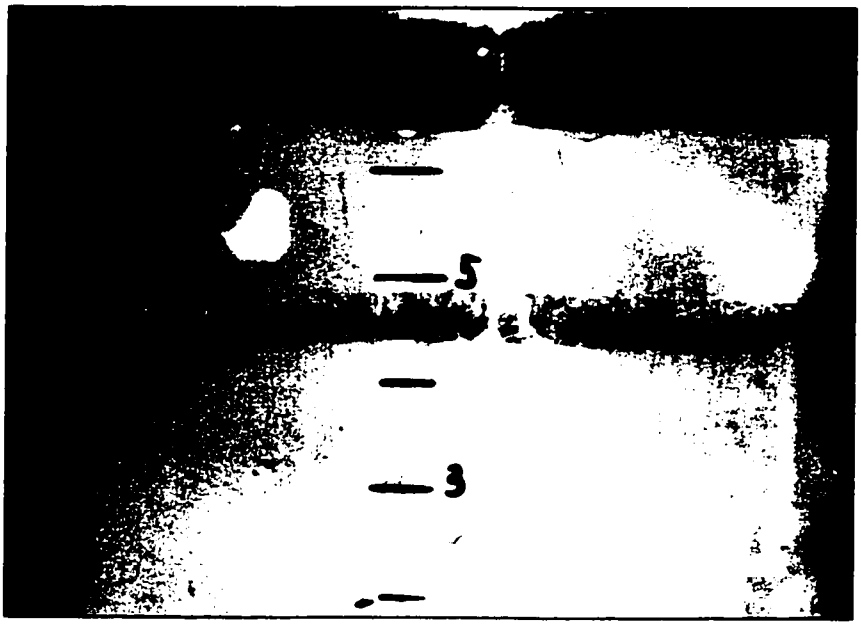
00



(k)



(l)

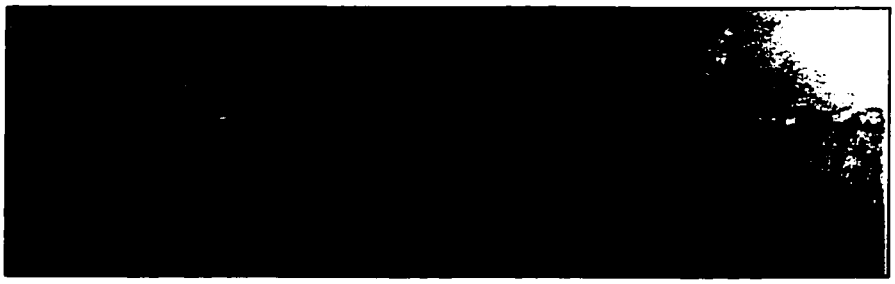


(m)

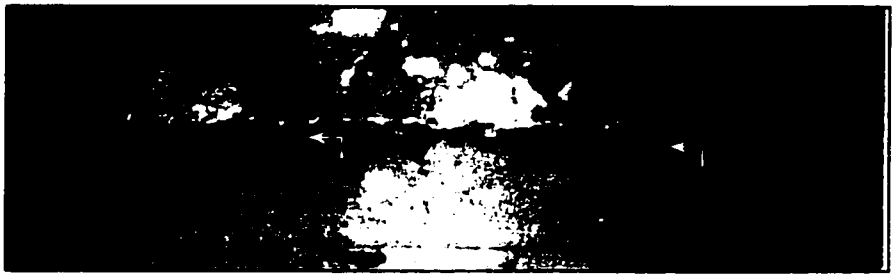
Figure 6.10 (suite) : Évolution de l'apparence de l'échantillon 19 : (k) t = 547,0 h, (l) t = 879,3 h et (m) t = 1021,7 h.



(a)



(b)

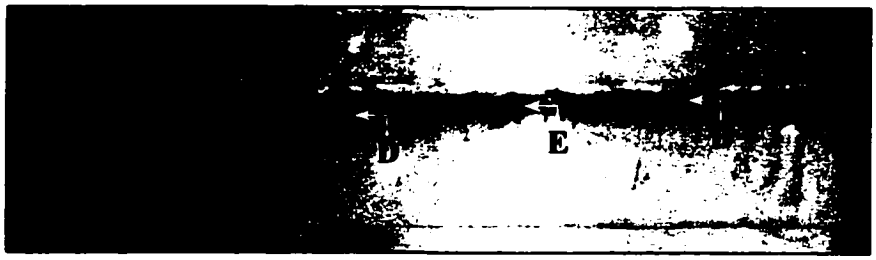


(c)



(d)

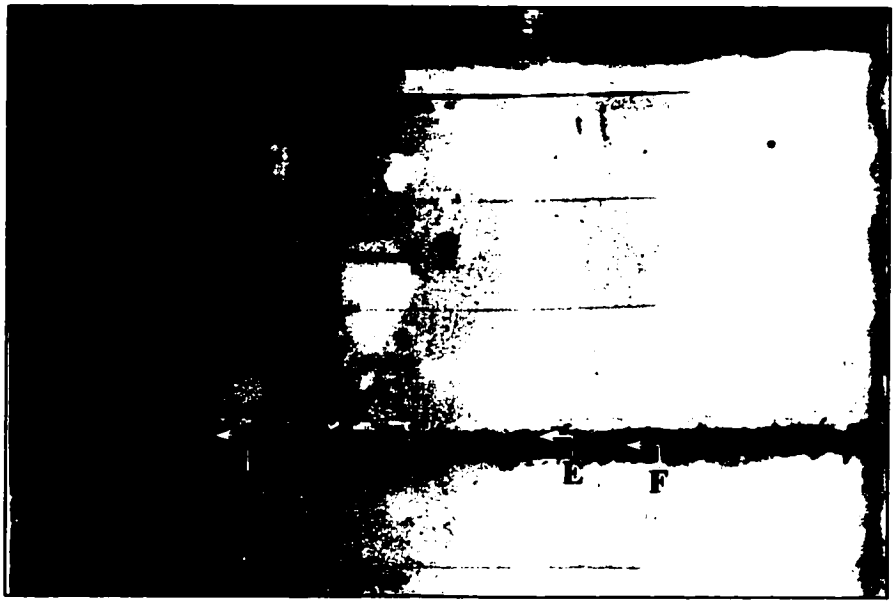
Figure 6.11: Évolution de l'apparence de l'échantillon 18 : (a) t = 112 h, (b) t = 185 h, (c) t = 228 h et (d) t = 353 h.



(e)



(f)



(g)

Figure 6.11 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 18 : (e) t = 425 h, (f) t = 544 h et (g) t = 587 h.

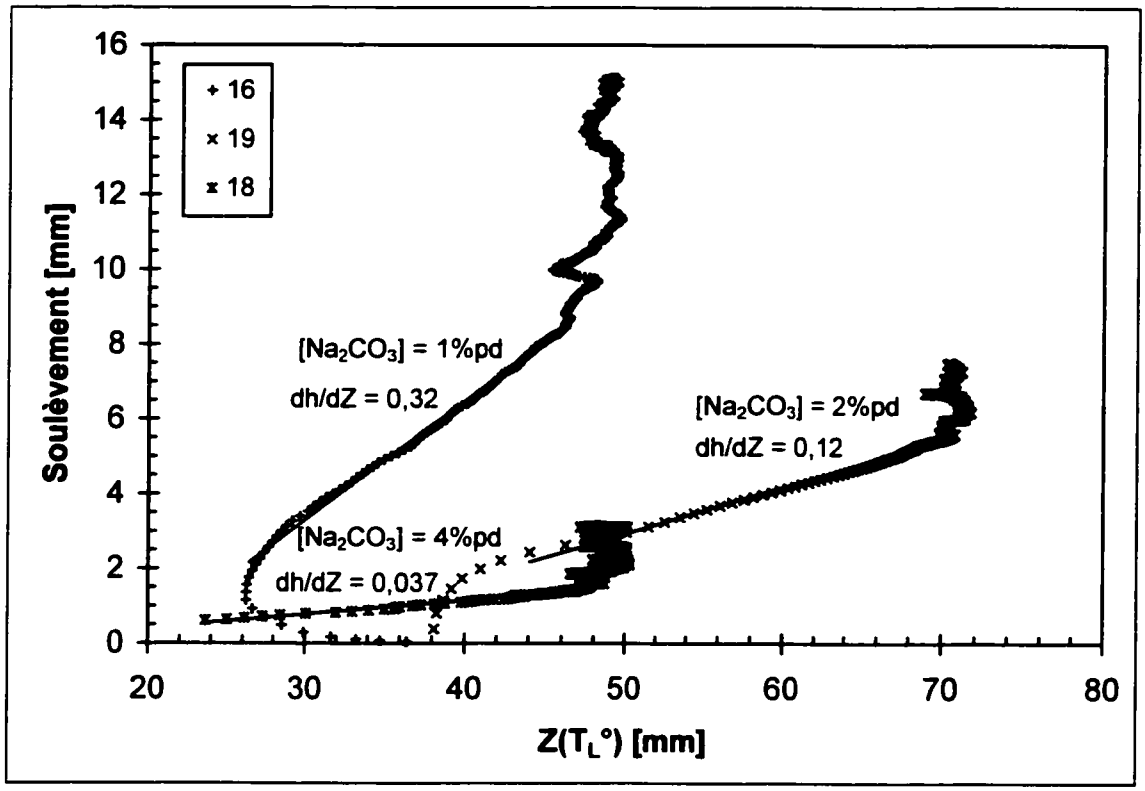


Figure 6.12: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 16, 19 et 18. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la concentration augmente.

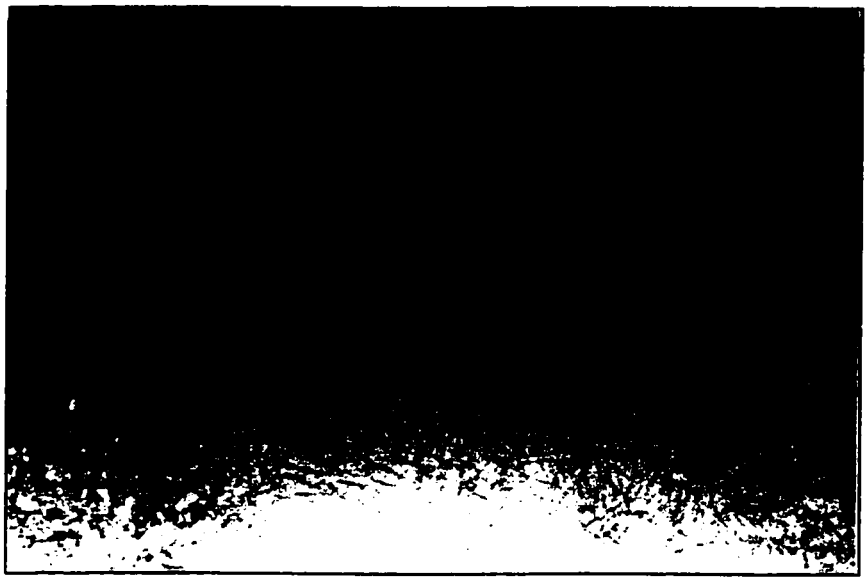


(a)

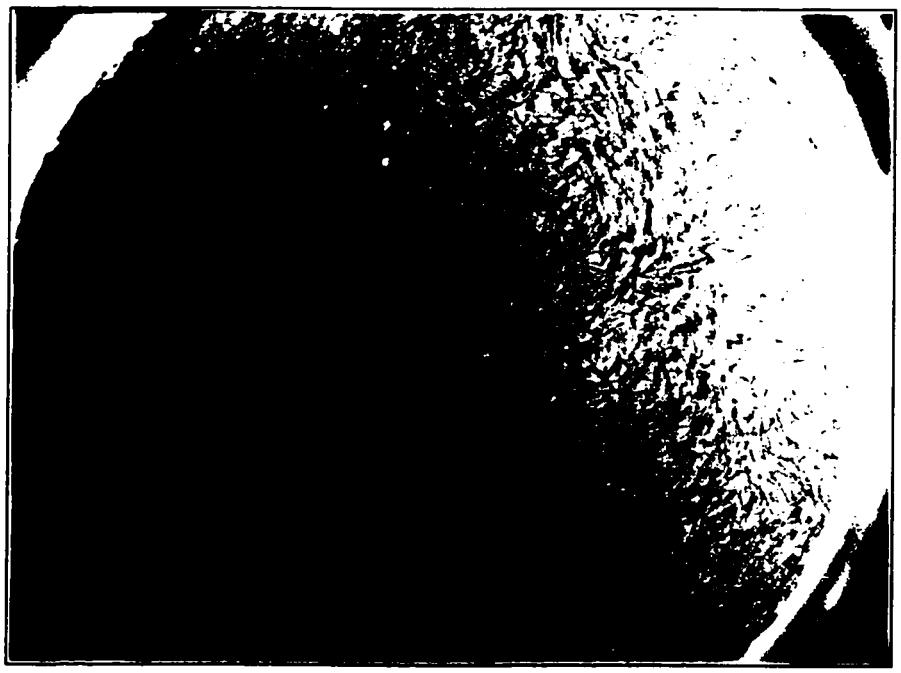


(b)

Figure 6.13 : Apparence des cristaux verticaux obtenus lors des essais 16 (a) et (b), 19 (c) et 18 (d) lorsque vu du dessus à travers la bande de glace. Notez la similitude dans l'apparence.

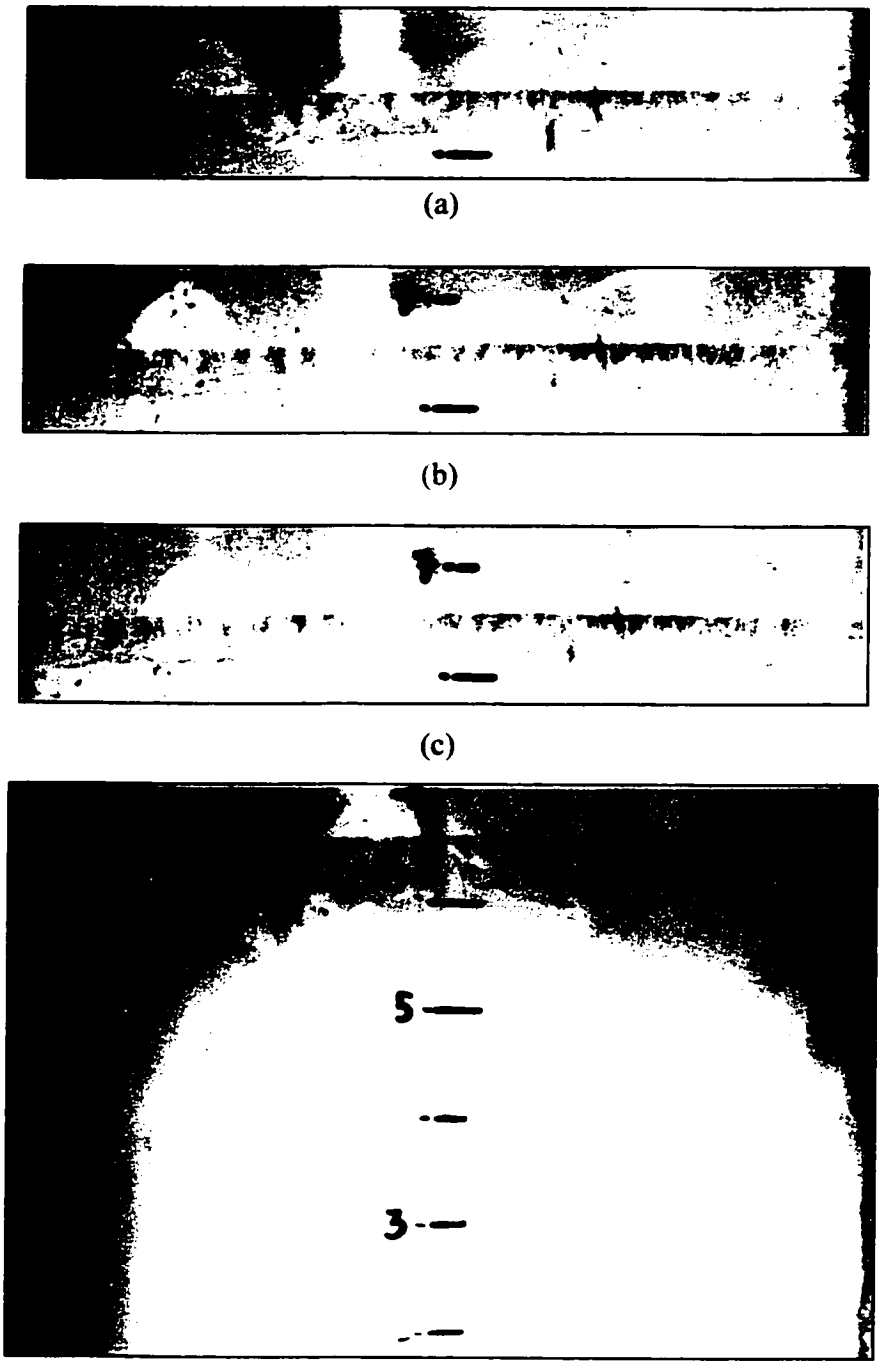


(c)



(d)

Figure 6.13 (suite): Apparence des cristaux verticaux obtenus lors des essais 16 (a) et (b), 19 (c) et 18 (d) lorsque vu du dessus à travers la bande de glace. Notez la similitude dans l'apparence.



(a)

(b)

(c)

(d)

Figure 6.14 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 26 : (a) t = 77,3 h, (b) t = 100,7h, (c) t = 119,0 h et (d) t = 262,3 h.



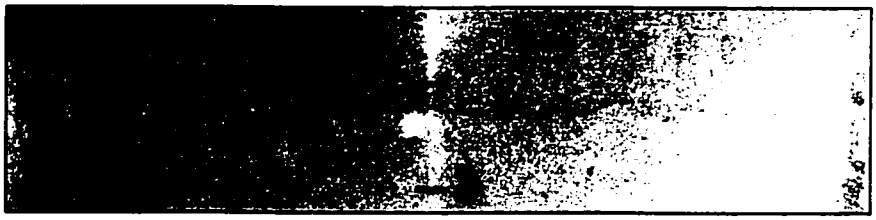
(a)



(b)



(c)



(d)

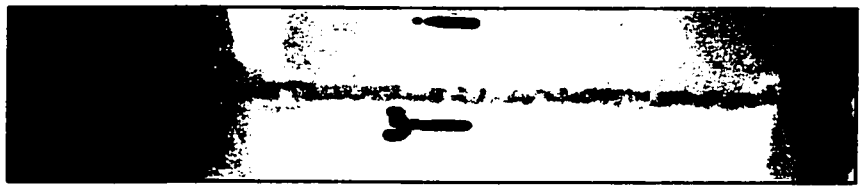


(e)

Figure 6.15 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 25 : (a) t = 89 h, (b) t = 117 h, (c) t = 161 h, (d) t = 263 h et (e) t = 279 h.



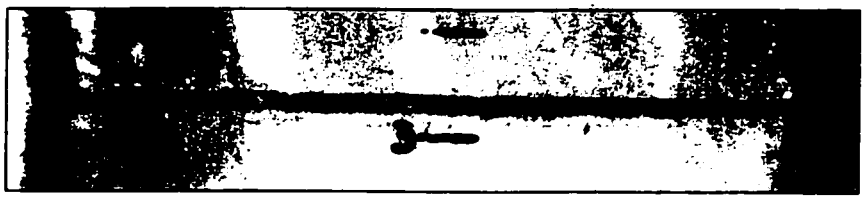
(a)



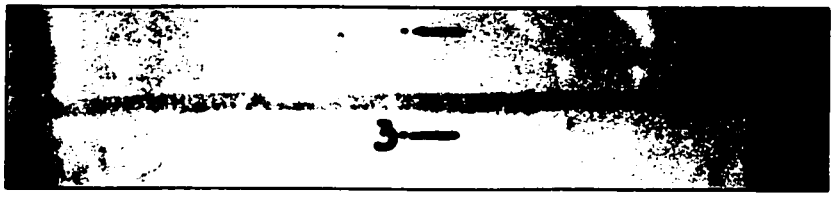
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 6.16: Évolution de l'apparence de l'échantillon 27: (a) t = 114,4 h, (b) t = 135,8 h, (c) t = 160,2 h, (d) t = 234,6 h et (e) t = 257,5 h.

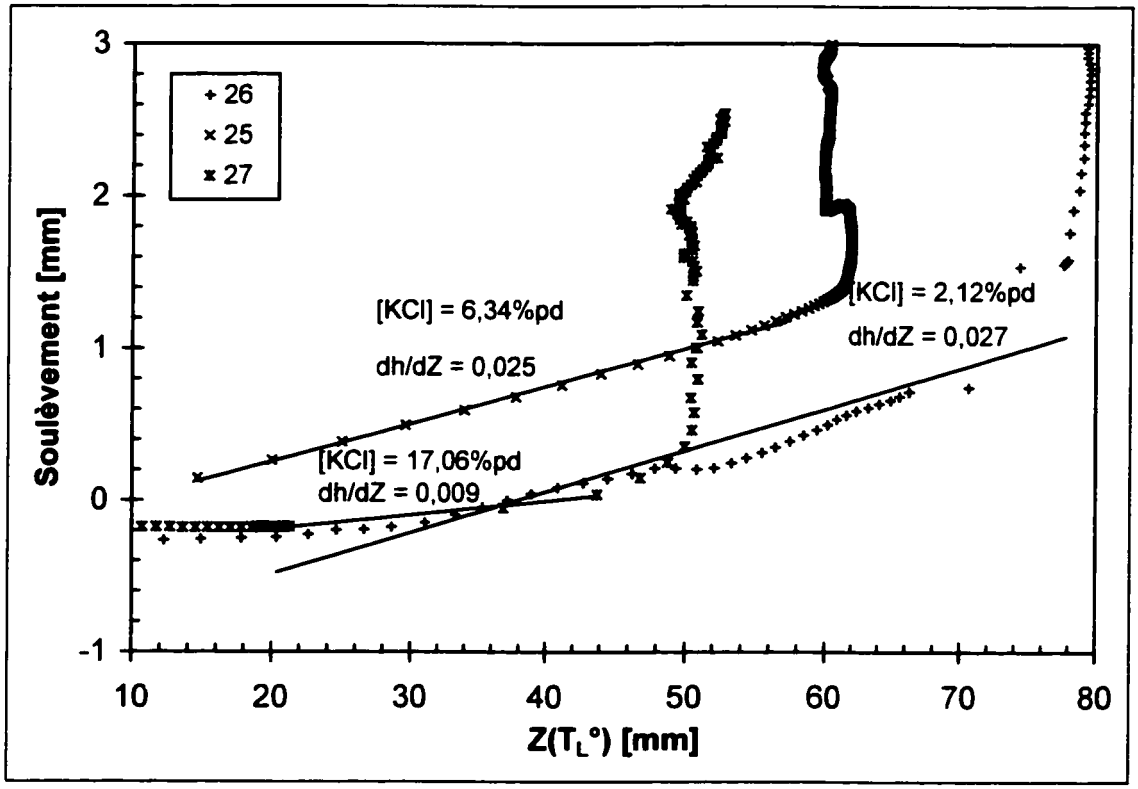
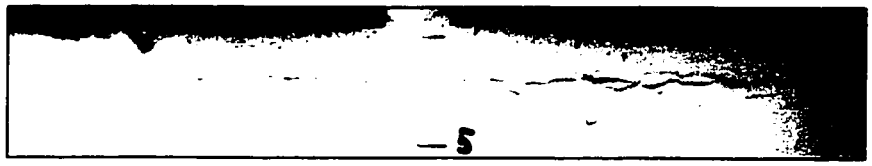
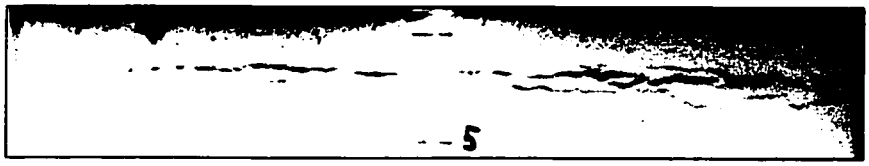


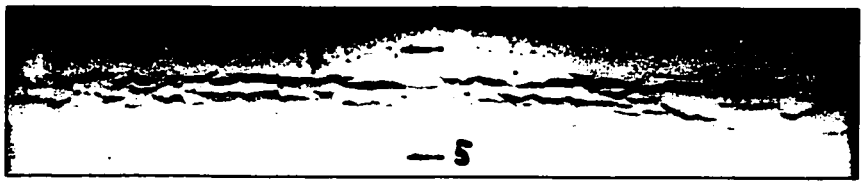
Figure 6.17: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 26, 25 et 27. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la concentration augmente.



(a)



(b)



(c)



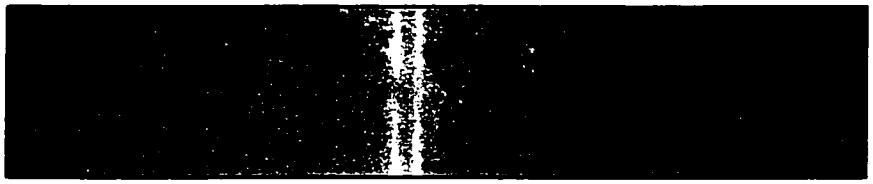
(d)

Figure 6.18: Évolution de l'apparence de l'échantillon 20: (a) t = 13,8 h, (b) t = 46,3 h, (c) t = 91,9 h et (d) t = 186,1 h.



(e)

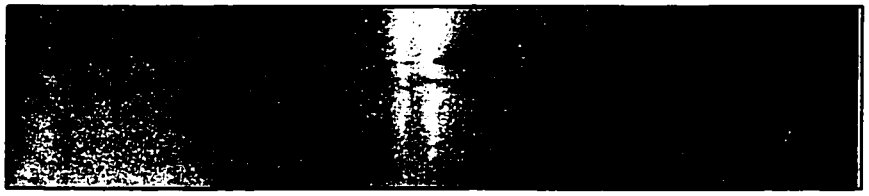
Figure 6.18 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 20: (e) t = 256,4 h.



(a)



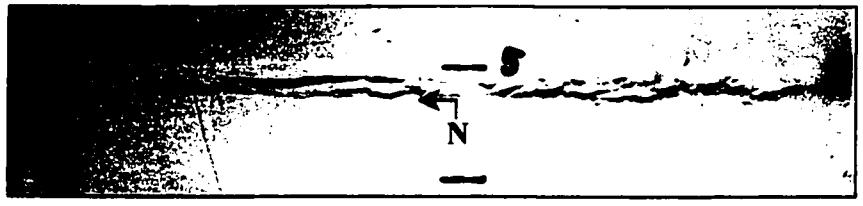
(b)



(c)

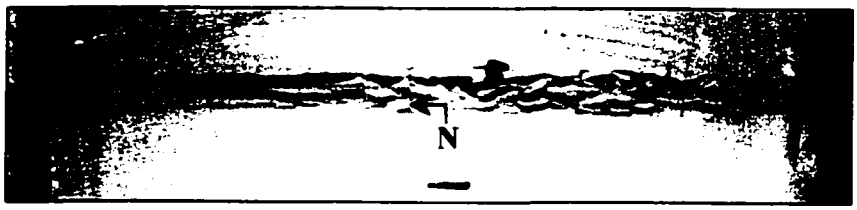


(d)

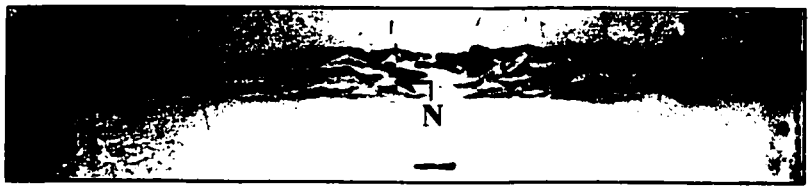


(e)

Figure 6.19 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 22: (a) t = 15,4 h, (b) t = 88,3 h, (c) t = 157,9 h, (d) t = 236,4 h et (e) t = 254,2 h.



(f)



(g)



(h)

Figure 6.19 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 22: (f) t = 306,3 h, (g) t = 358,5 h et (h) t = 373,4 h.

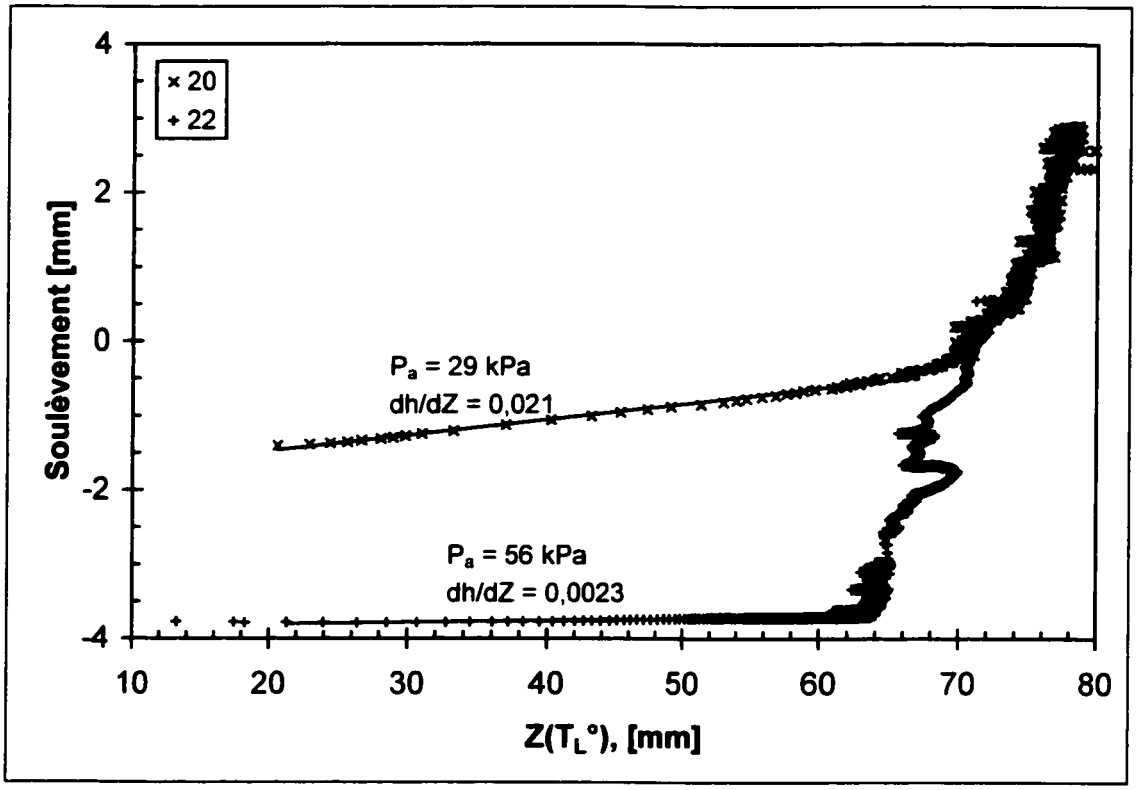


Figure 6.20: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 20 et 22. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque la pression appliquée est plus grande.



(a)



(b)



(c)

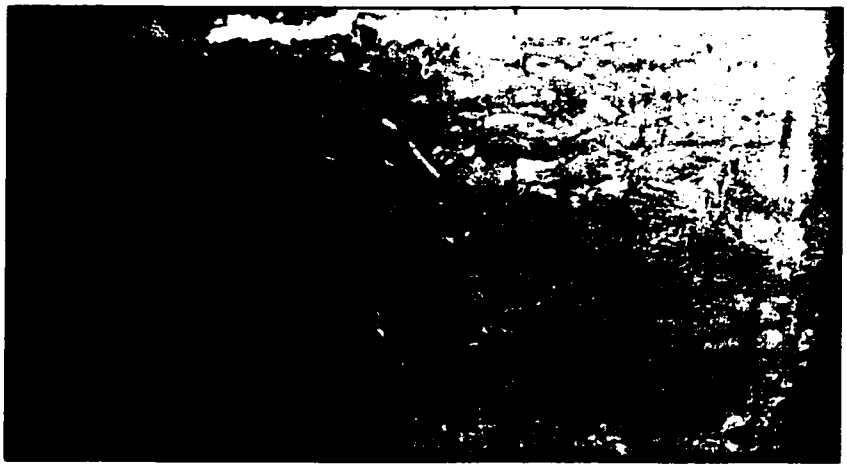


(d)

Figure 6.21 : Évolution de l'apparence de l'échantillon 30: (a) t = 44,1 h, (b) t = 65,5 h, (c) t = 89,3 h et (d) t = 115 h.



(e)



(f)

Figure 6.21 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 30: (e) t = 138 h et (f) t = 162 h.

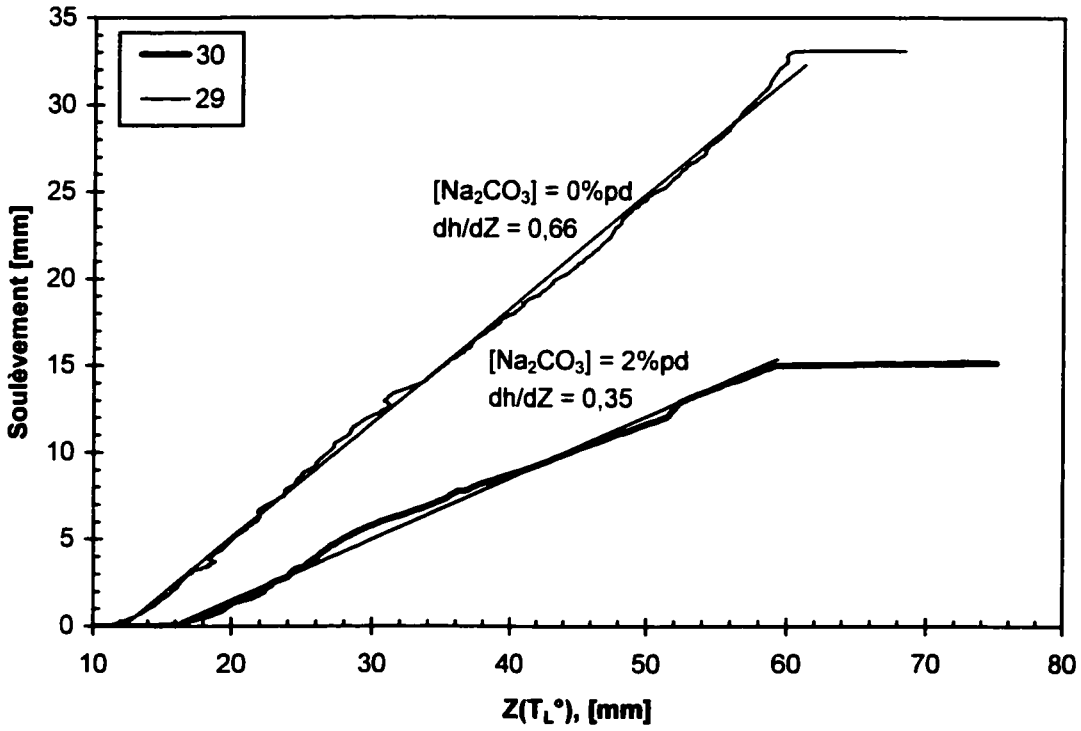


Figure 6.22: Courbes du soulèvement en fonction de la position de l'isotherme $T_L°$ durant les essais 29 et 30. On note que la capacité à accumuler de la glace dans l'échantillon diminue lorsque du sel est ajouté.

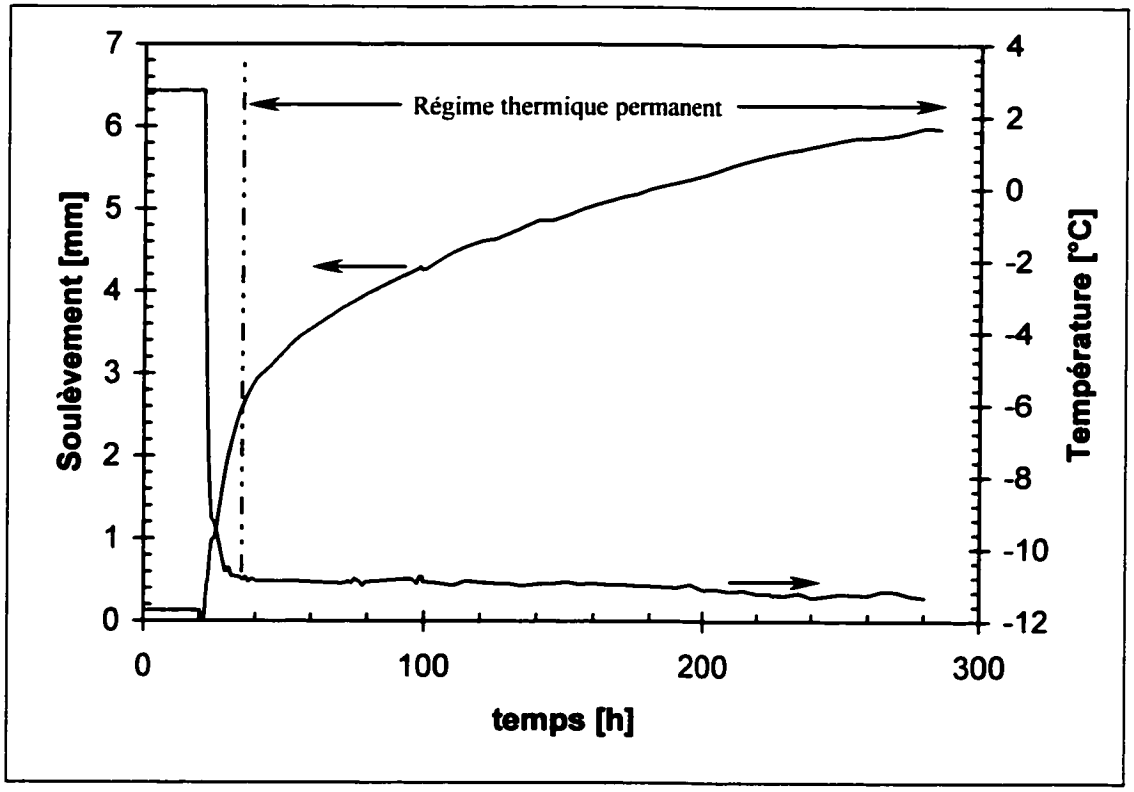


Figure 7.1: Exemple typique de courbe de soulèvement obtenue lors de refroidissement en échelon.



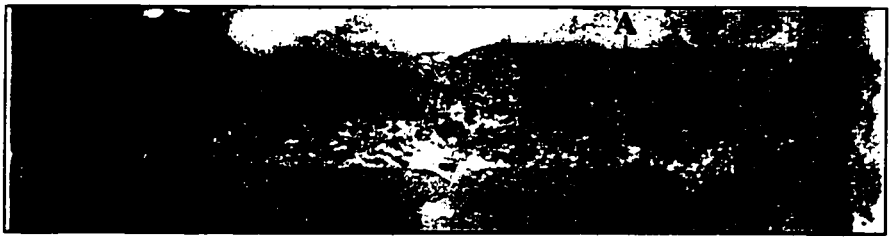
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7.2: Évolution de l'apparence de l'échantillon 17: (a) t = 64 h, (b) t = 135 h, (c) t = 236 h et (d) t = 304 h.



(e)



(f)



(g)

Figure 7.2 (suite): Évolution de l'apparence de l'échantillon 17: (e) t = 452 h, (f) t = 566 h et (g) t = 637h.

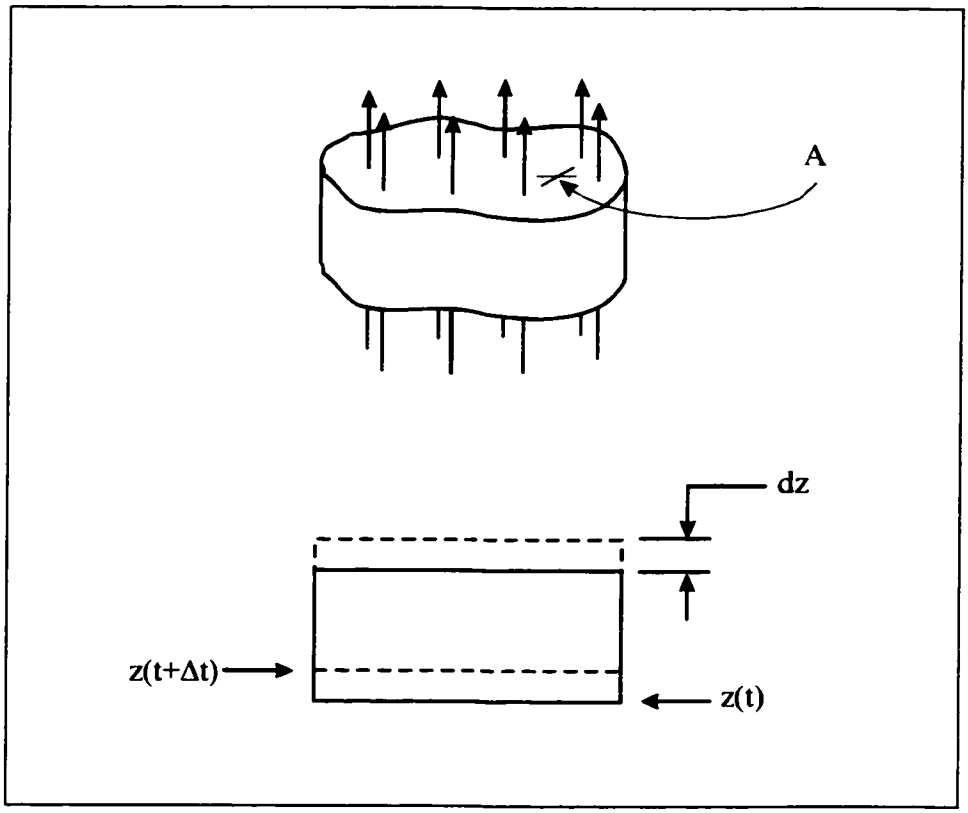


Figure 7.3: Schéma d'un amas de particules idéalisé se déplaçant à travers la ZSA.

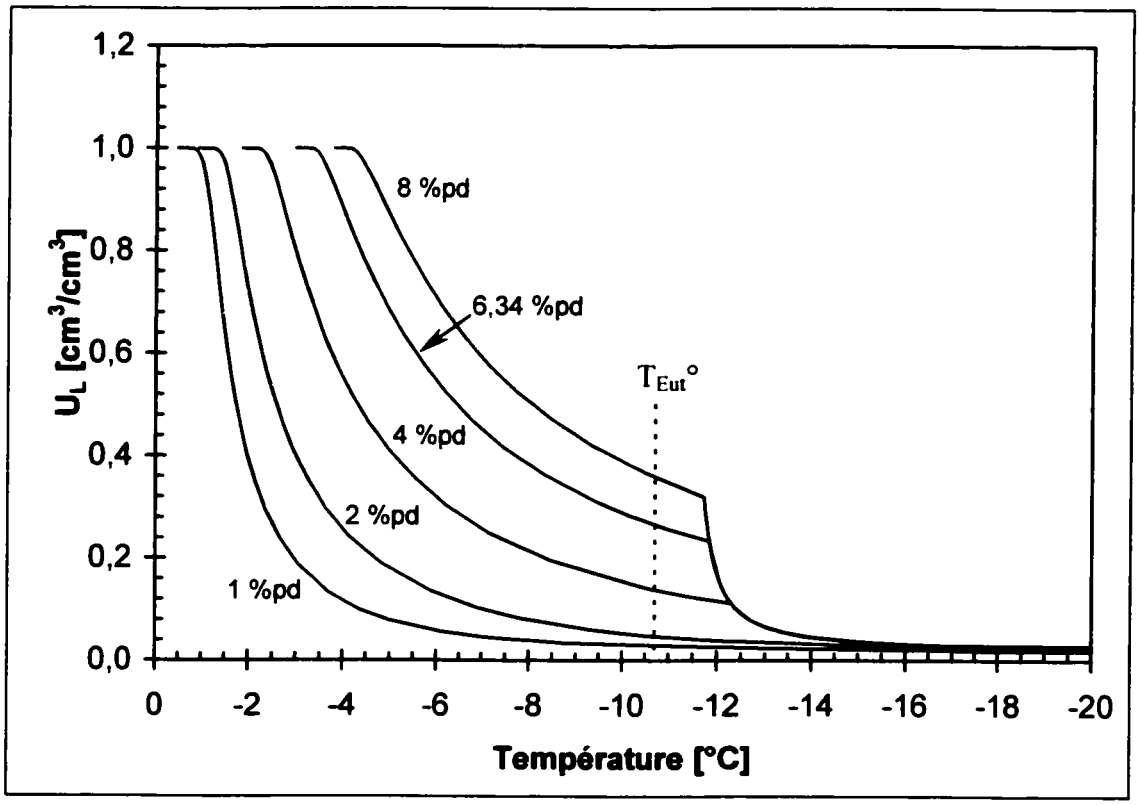


Figure 8.1: Évolution de la teneur en liquide en fonction de la température pour diverses solutions H_2O-KCl en tenant compte du confinement et de la restriction à l'eutectique.

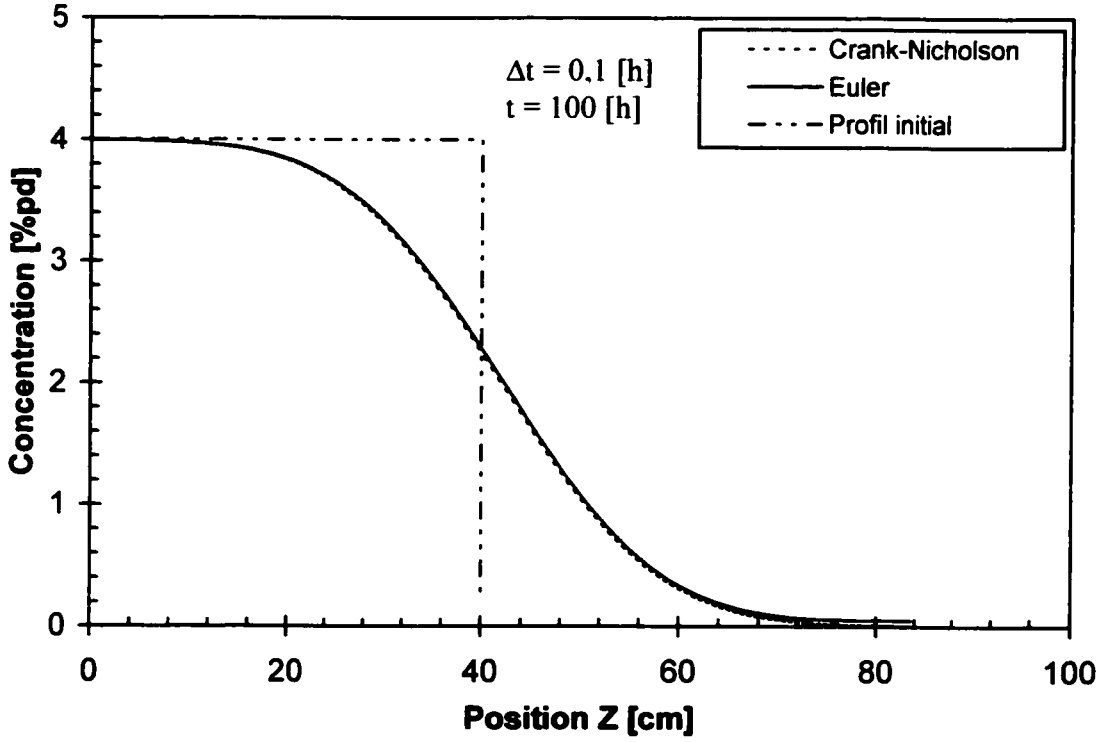


Figure 8.2: Résultats de la simulation test obtenus à l'aide du programme de simulation en comparaison avec la méthode Crank-Nicolson combinés à un algorithme Gauss-Seidel. La simulation test est l'évolution d'un profil en échelon. La grande similitude entre les deux courbes confirme la capacité du programme à simuler adéquatement la diffusion dans des conditions de forts gradients de concentration.

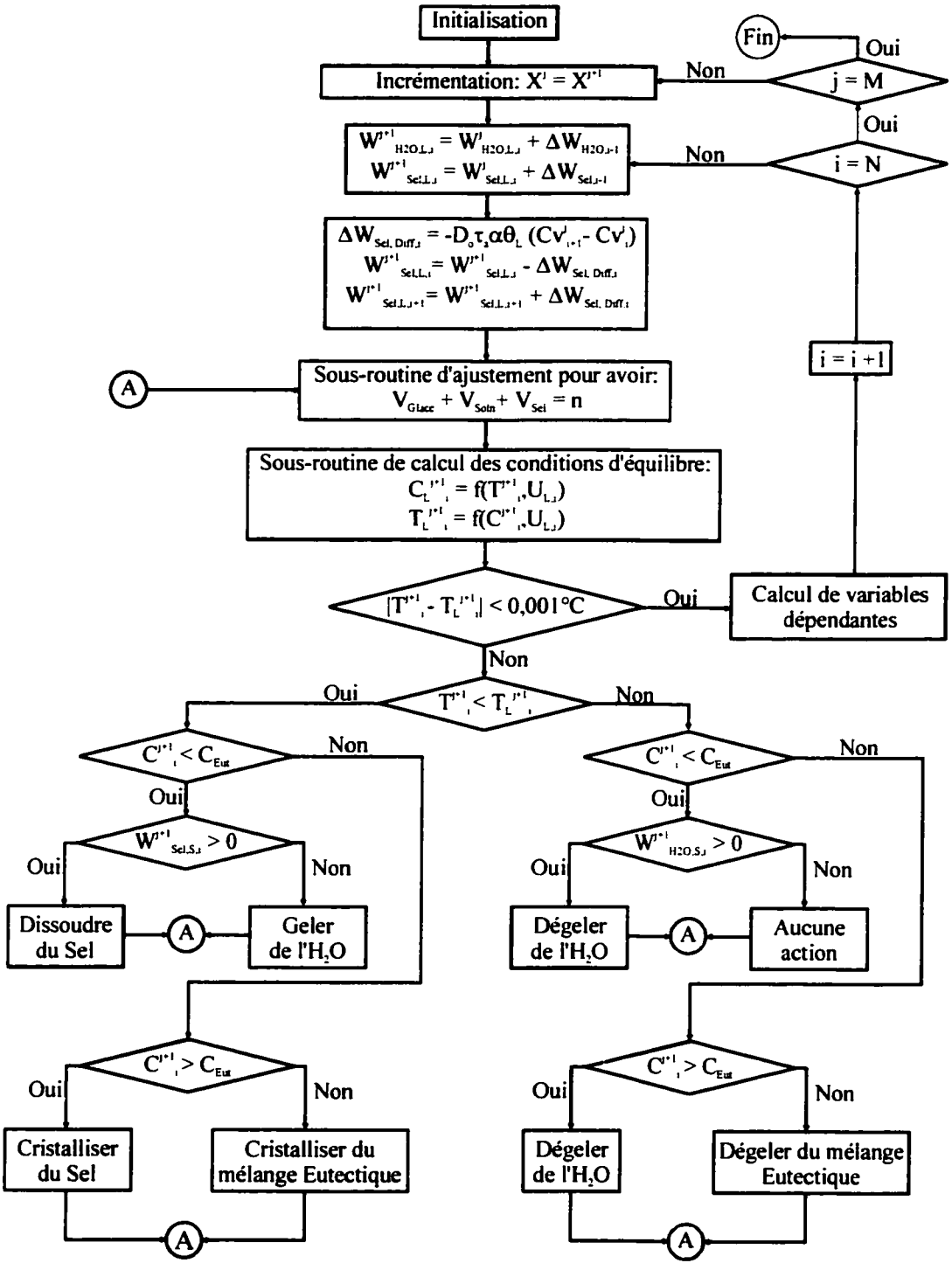


Figure 8.3 : Organigramme simplifié du programme de simulation. On y voit principalement la stratégie de recherche des conditions d'équilibre.

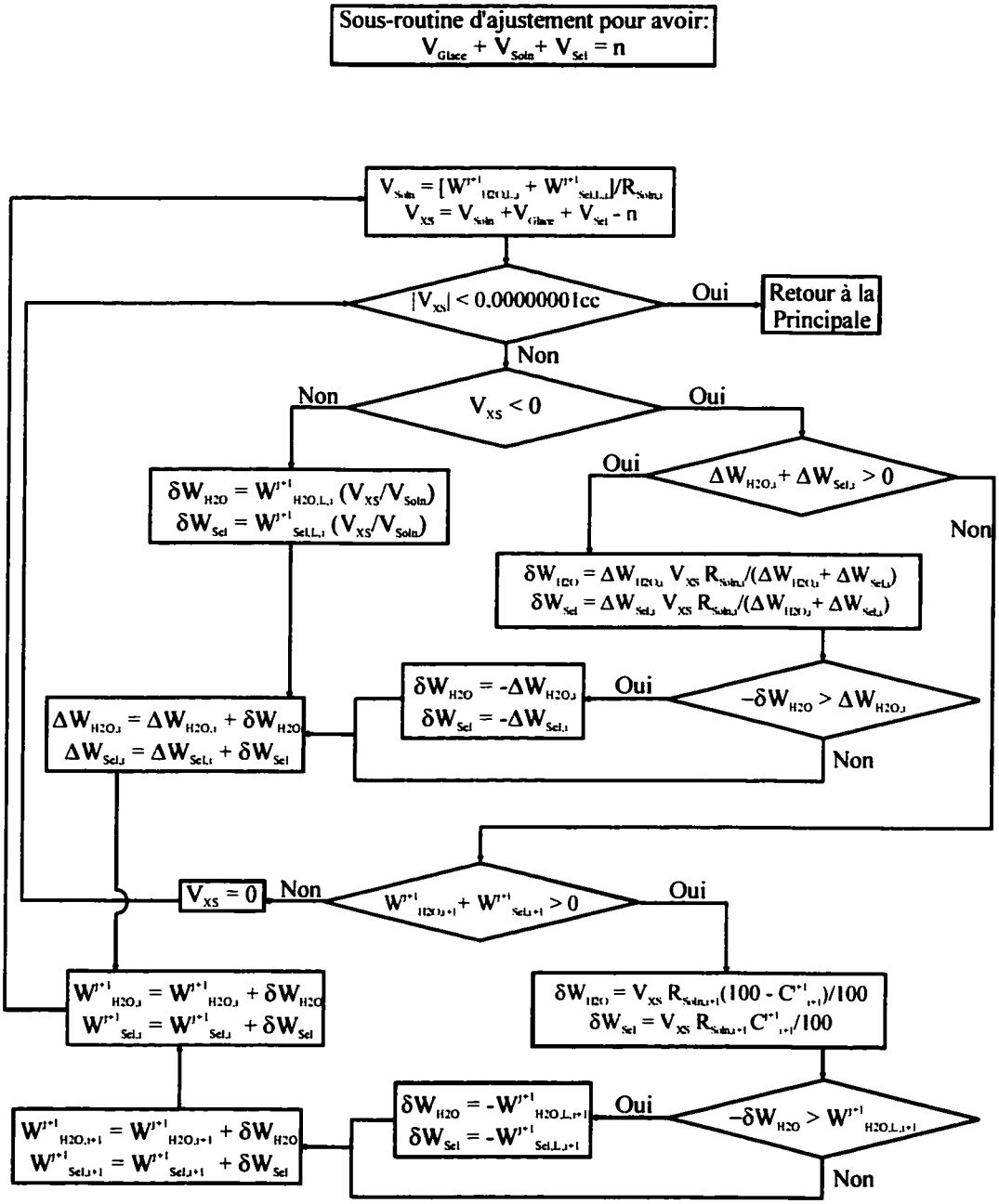


Figure 8.4 : Organigramme simplifié de la sous-routine traitant le bilan de volume.

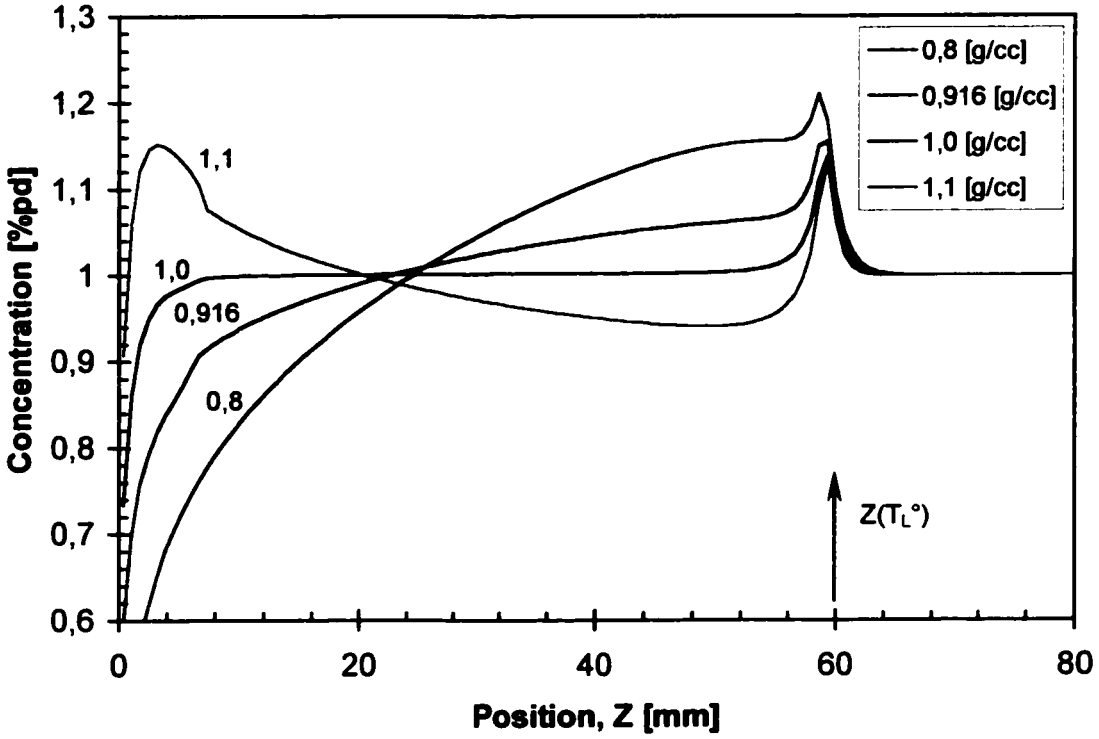


Figure 8.5 : Mise en évidence de l'effet de la densité du solide sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

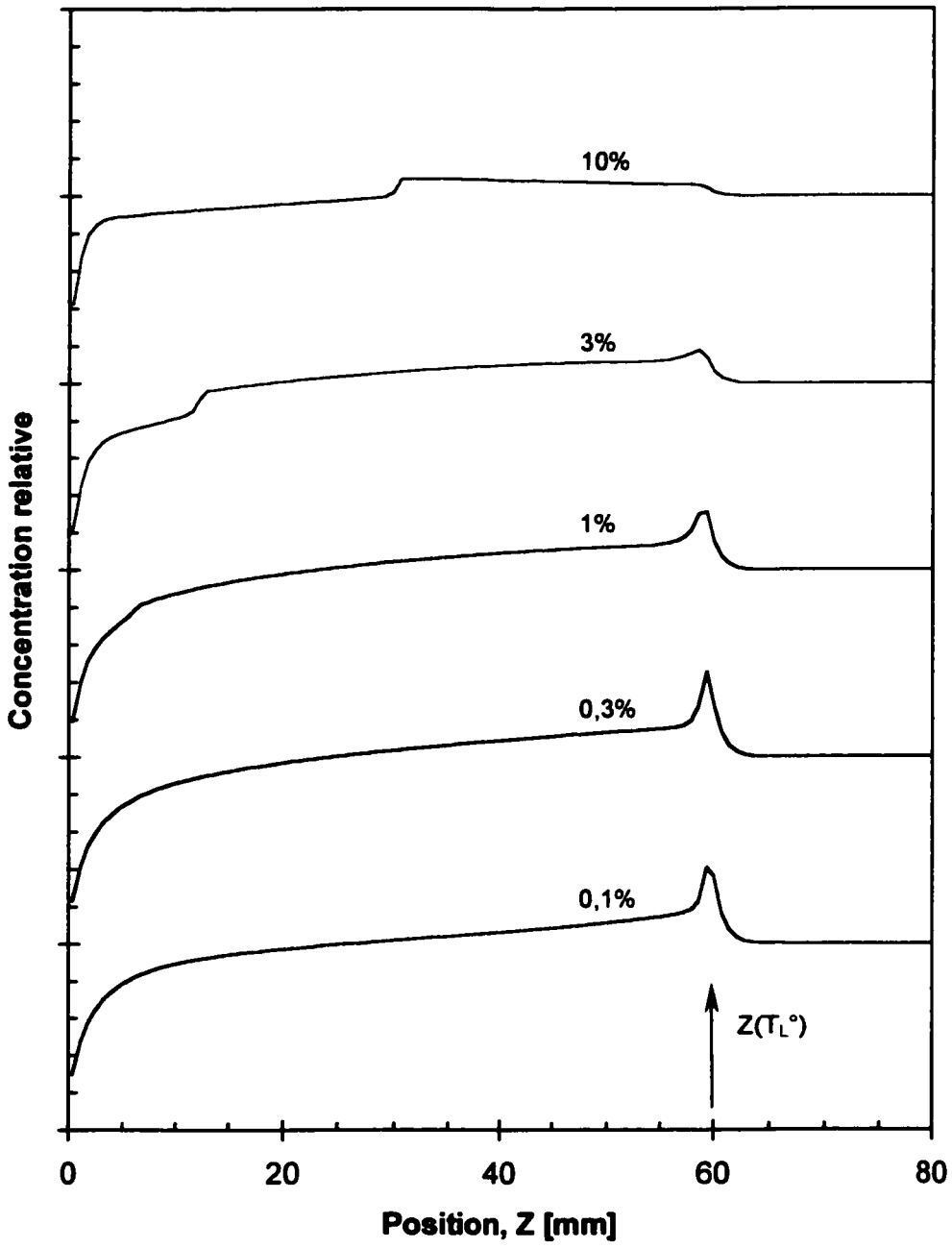


Figure 8.6 : Mise en évidence de l'effet de la concentration nominale de la solution sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

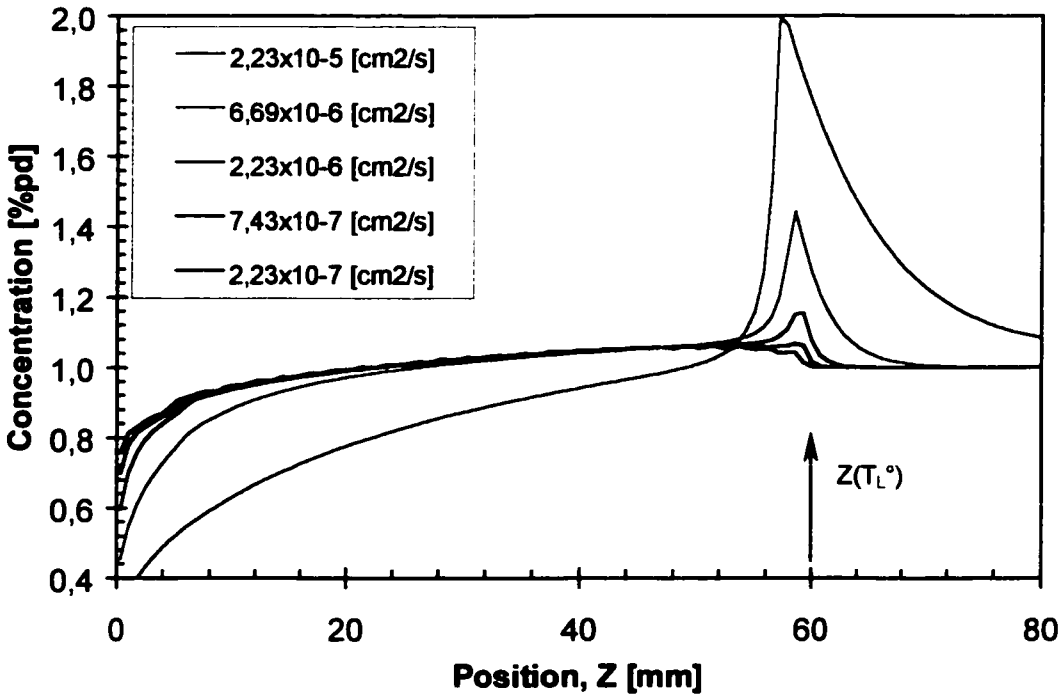


Figure 8.7 : Mise en évidence de l'effet du coefficient de diffusion sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

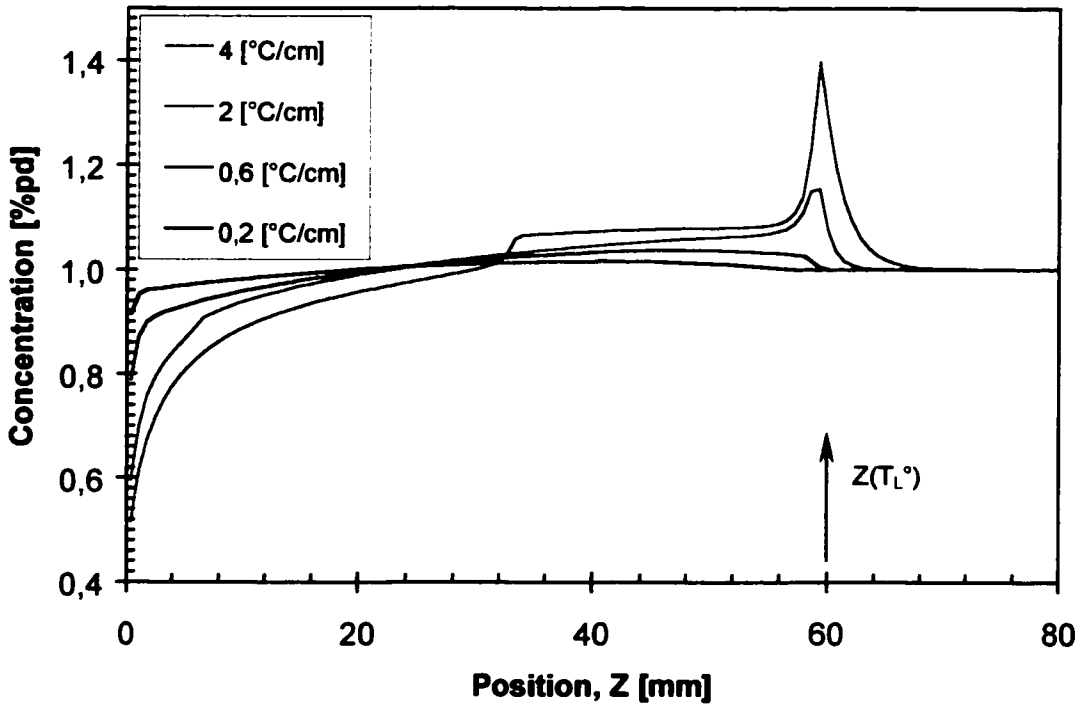


Figure 8.8 : Mise en évidence de l'effet du gradient thermique sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

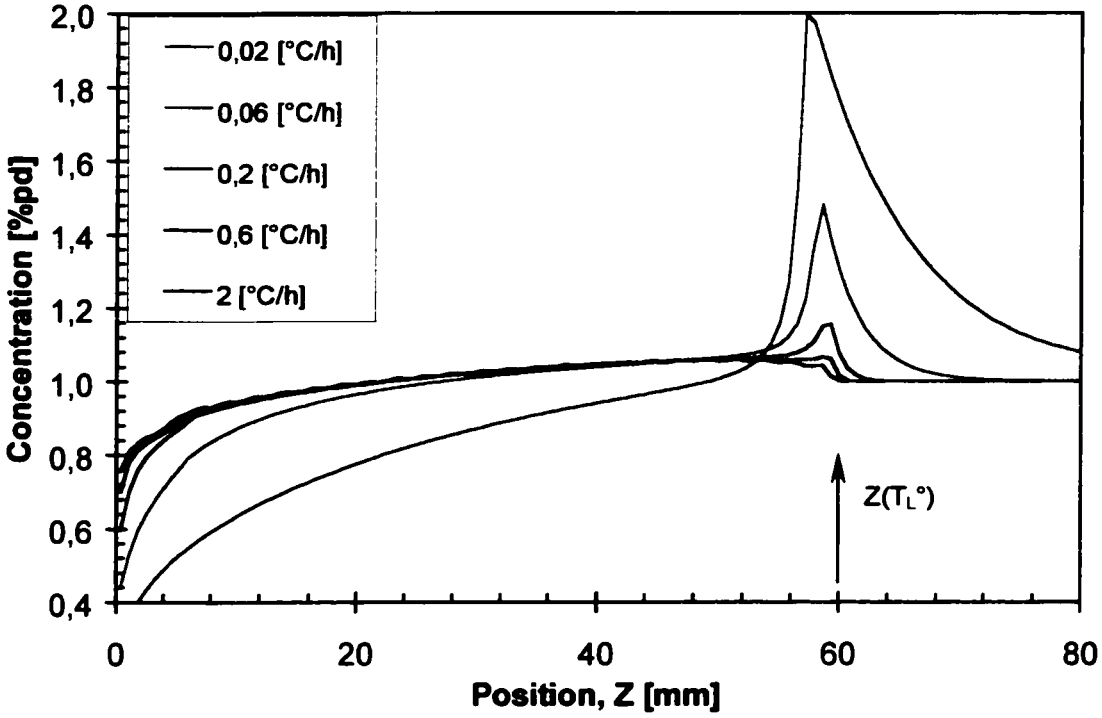


Figure 8.9 : Mise en évidence de l'effet du taux de refroidissement sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

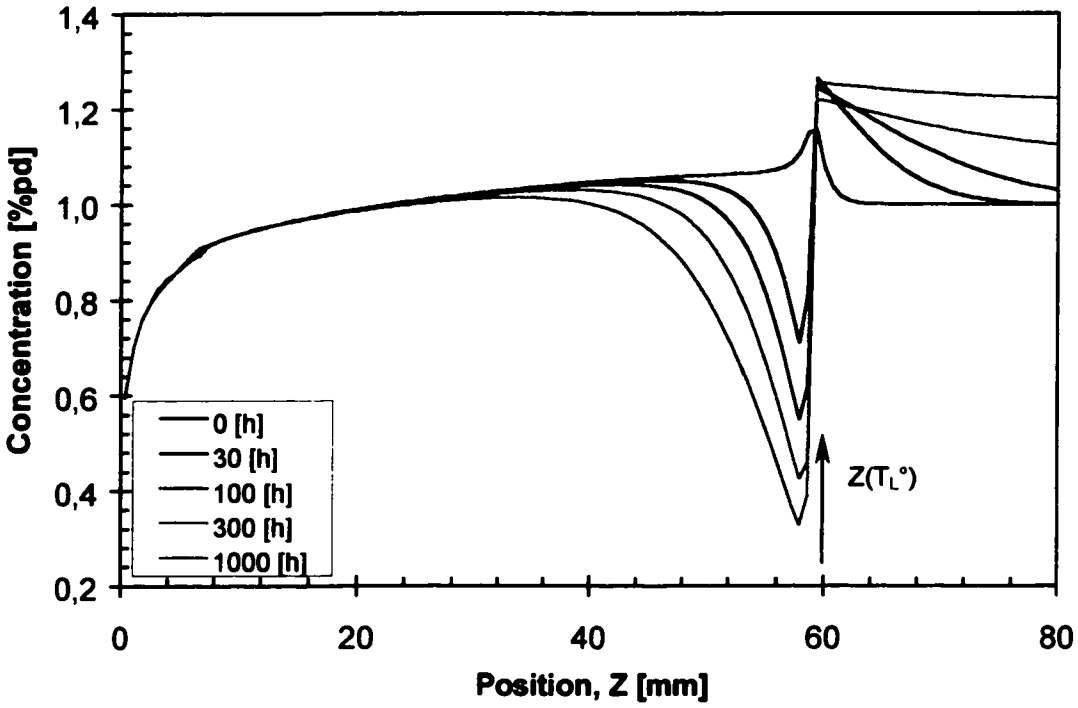


Figure 8.10 : Mise en évidence de l'effet de la durée du plateau sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

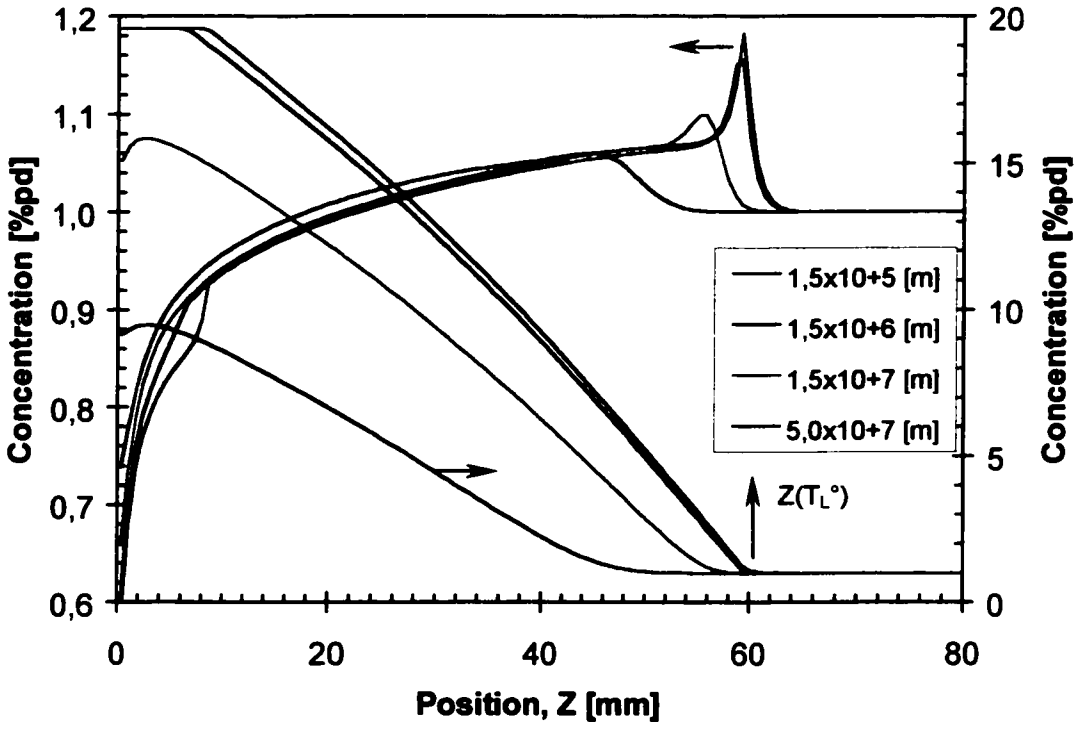
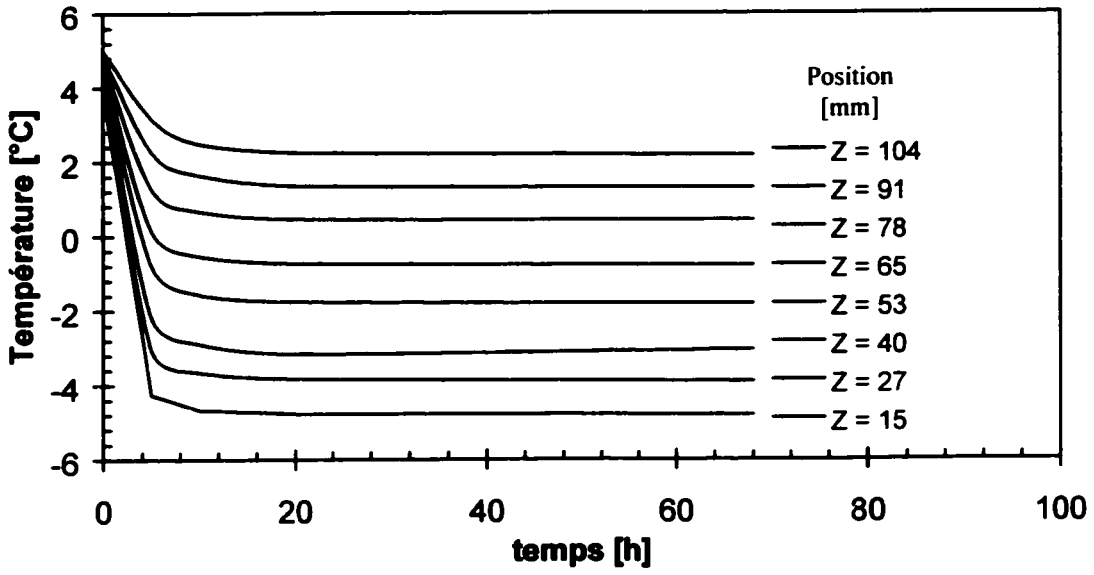
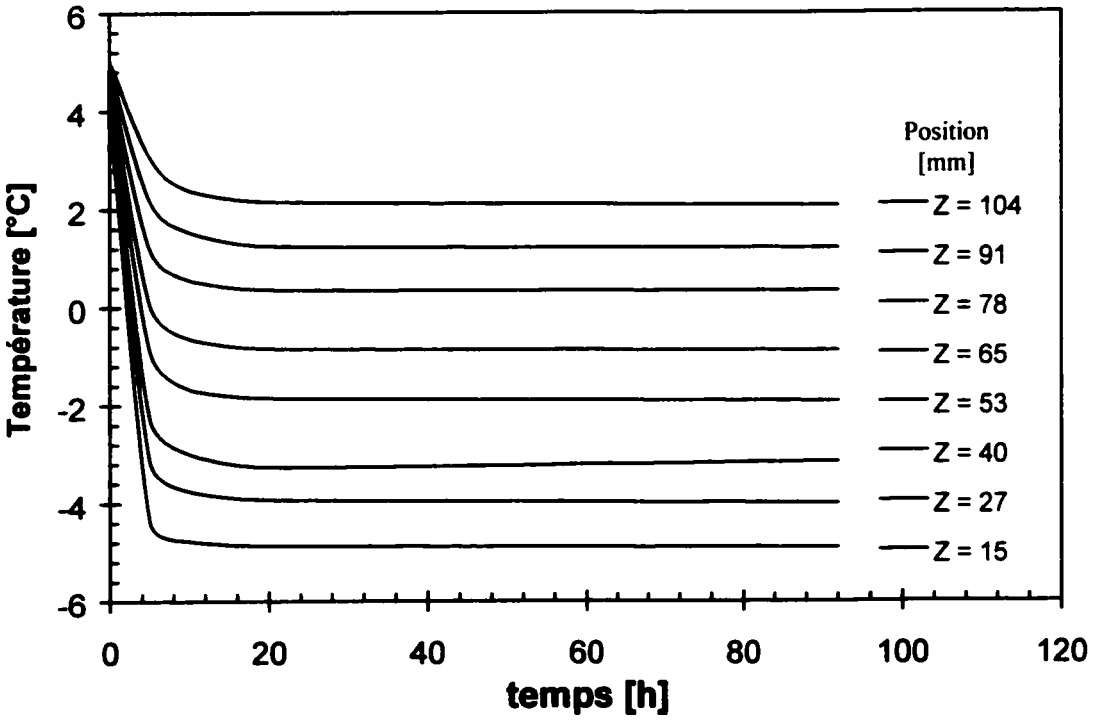


Figure 8.11 : Mise en évidence de l'effet de la texture du milieu poreux (paramètre *a*) sur le profil de concentration prédit par le programme de simulation.

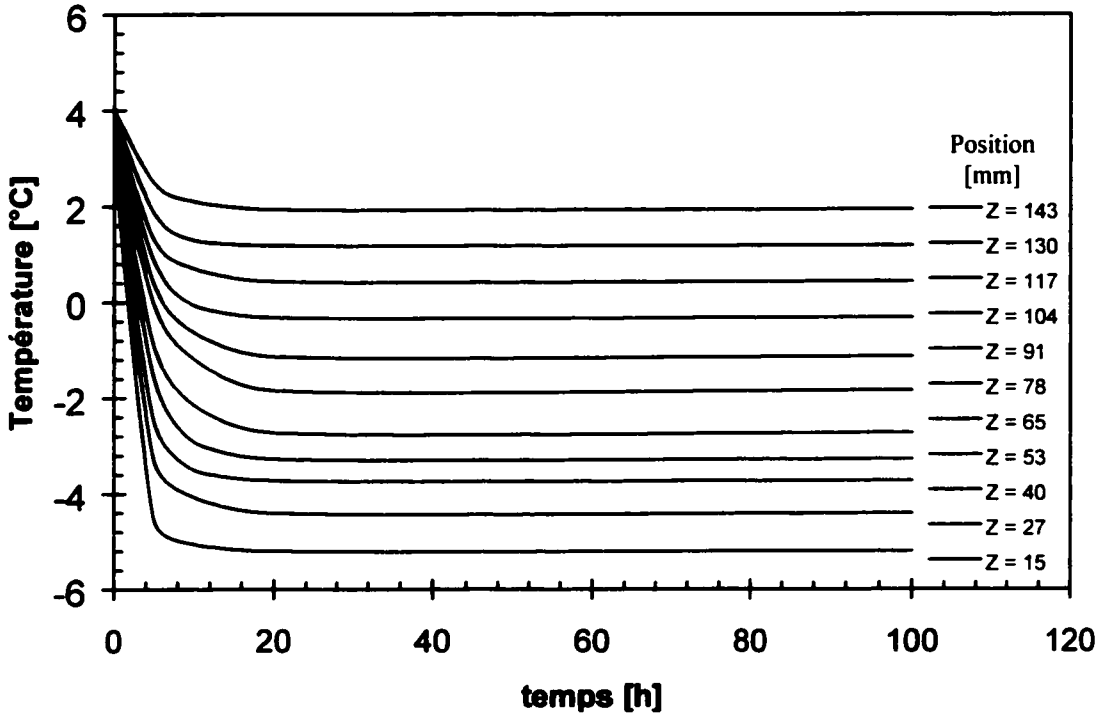


(a)

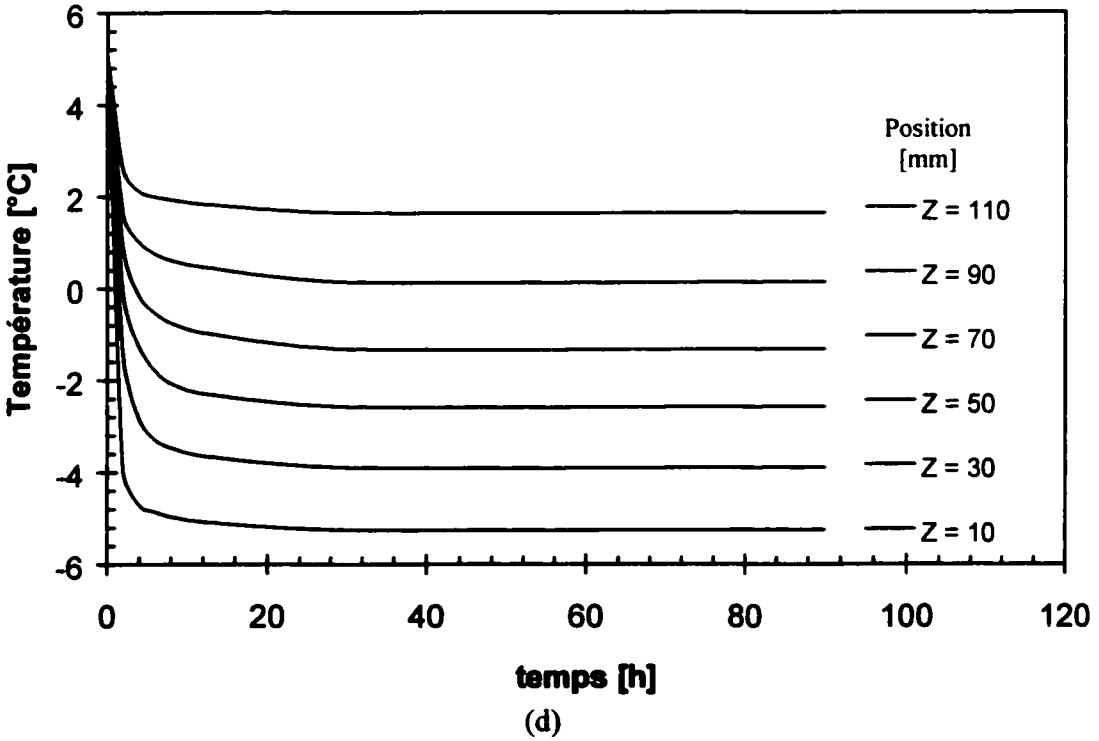


(b)

Figure 8.12 : Histoires thermiques des essais (a) SAP1 et (b) SAP3 (Konrad, 1990).

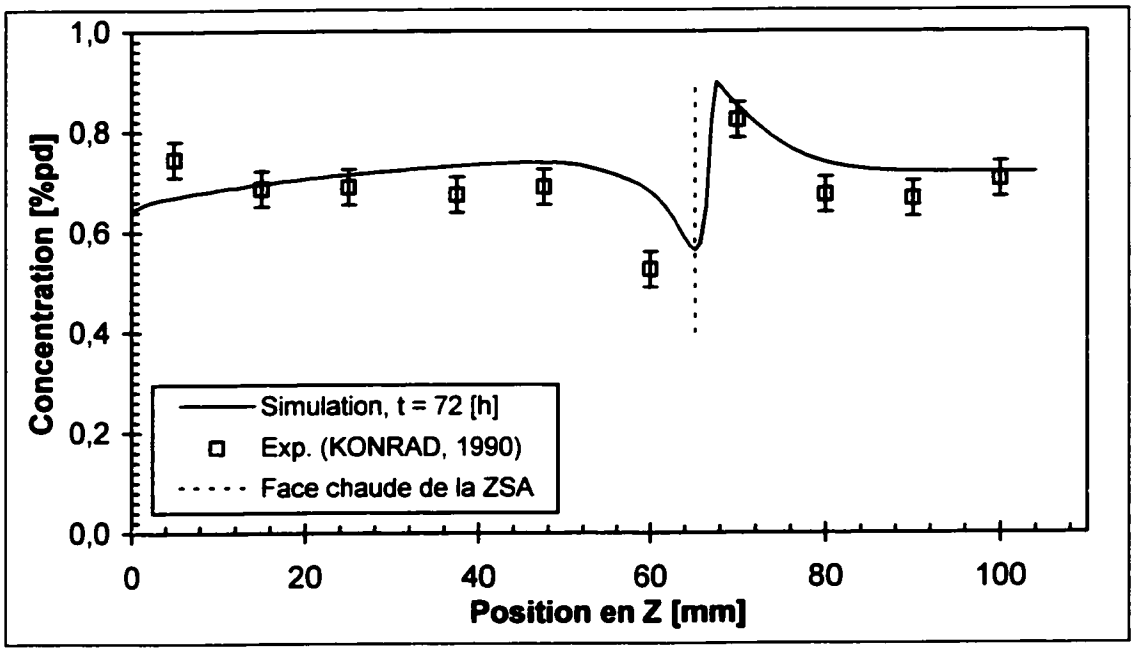


(c)

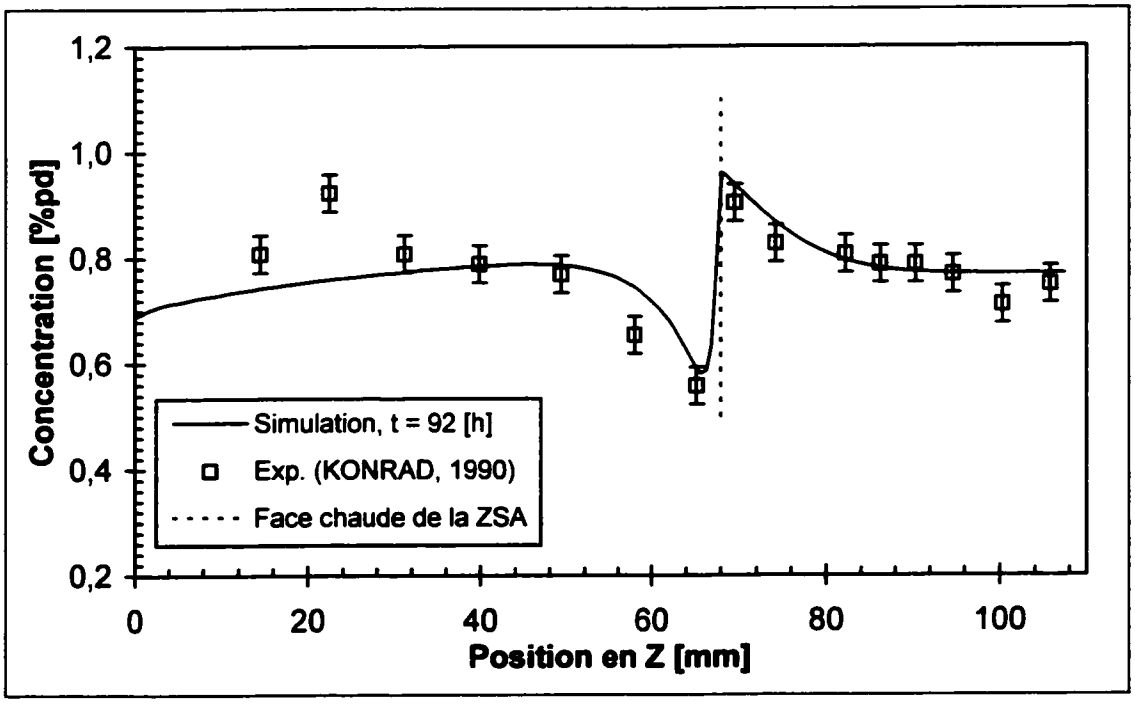


(d)

Figure 8.12 (suite) : Histoires thermiques des essais (c) SAP9 et (d) S52 (Konrad, 1990).

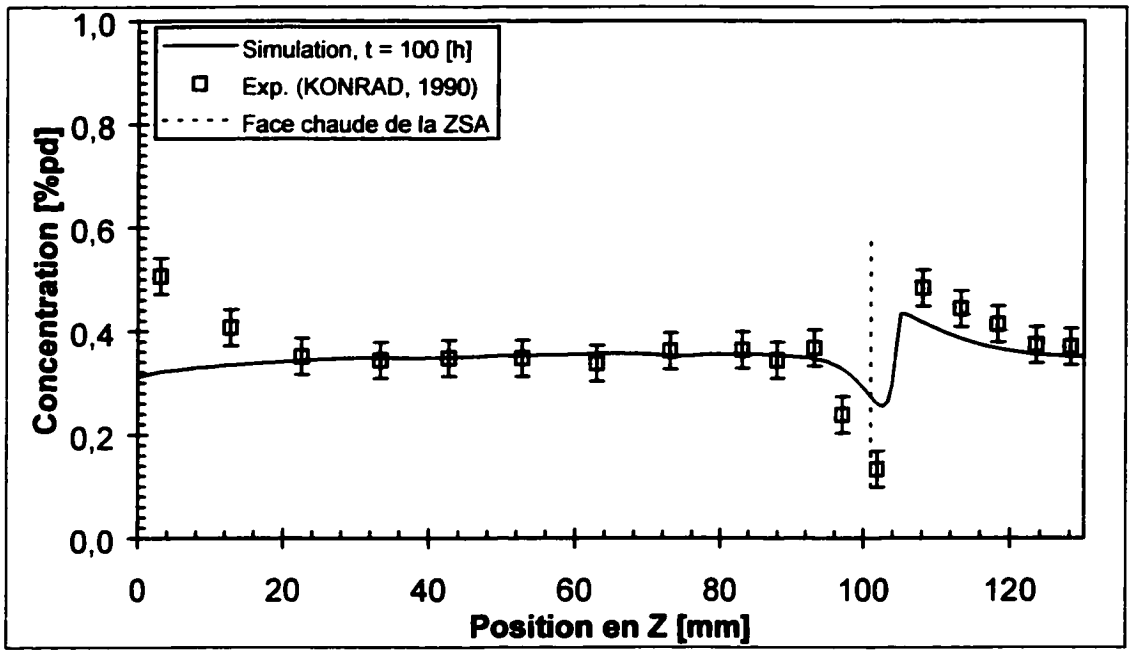


(a)

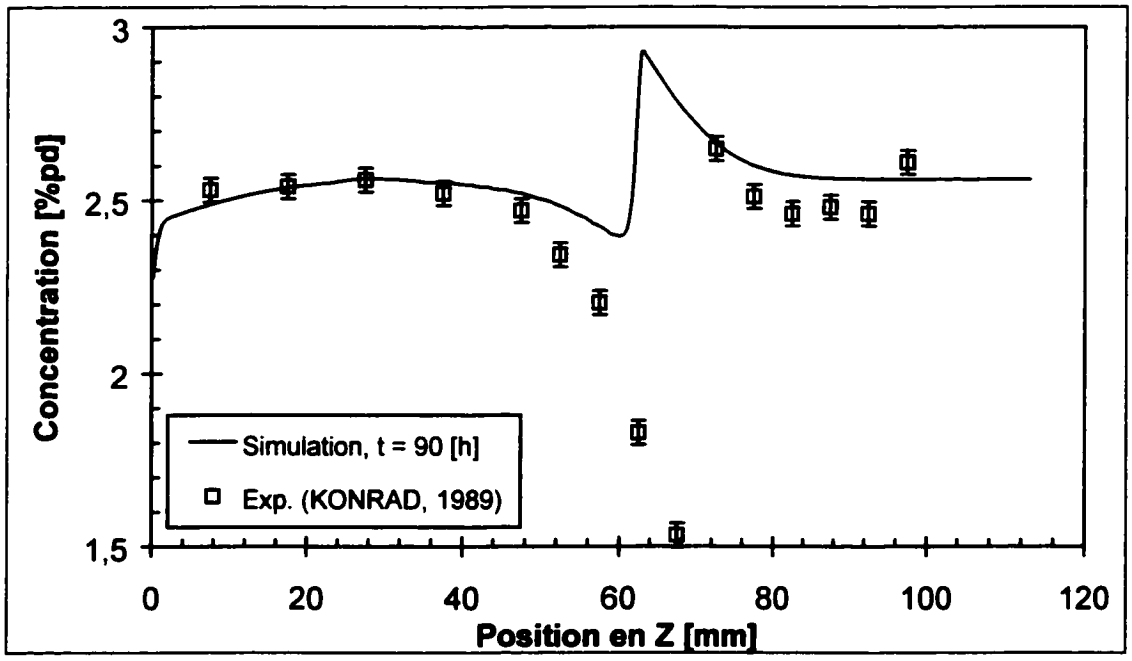


(b)

Figure 8.13 : Profils de concentration mesurés et simulés des essais (a) SAP1 et (b) SAP3.



(c)



(d)

Figure 8.13 (suite): Profils de concentration mesurés et simulés des essais (c) SAP9 et (d) S52.

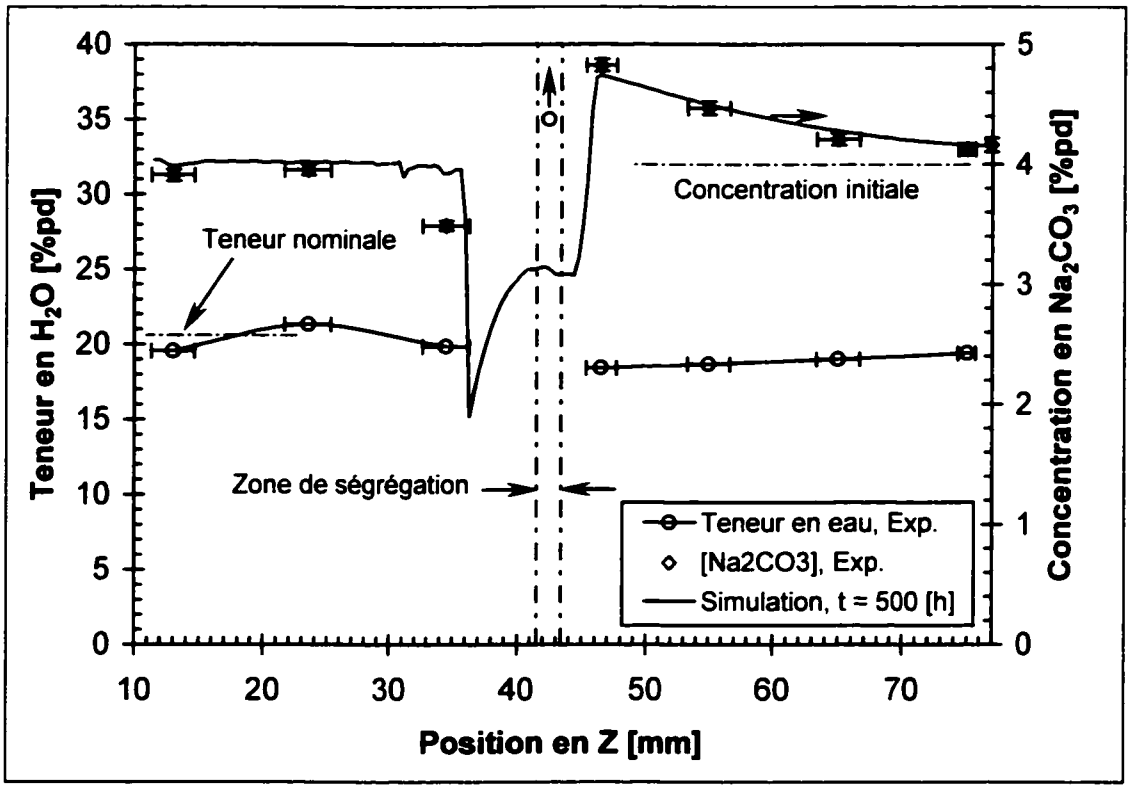


Figure 8.14 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 18.

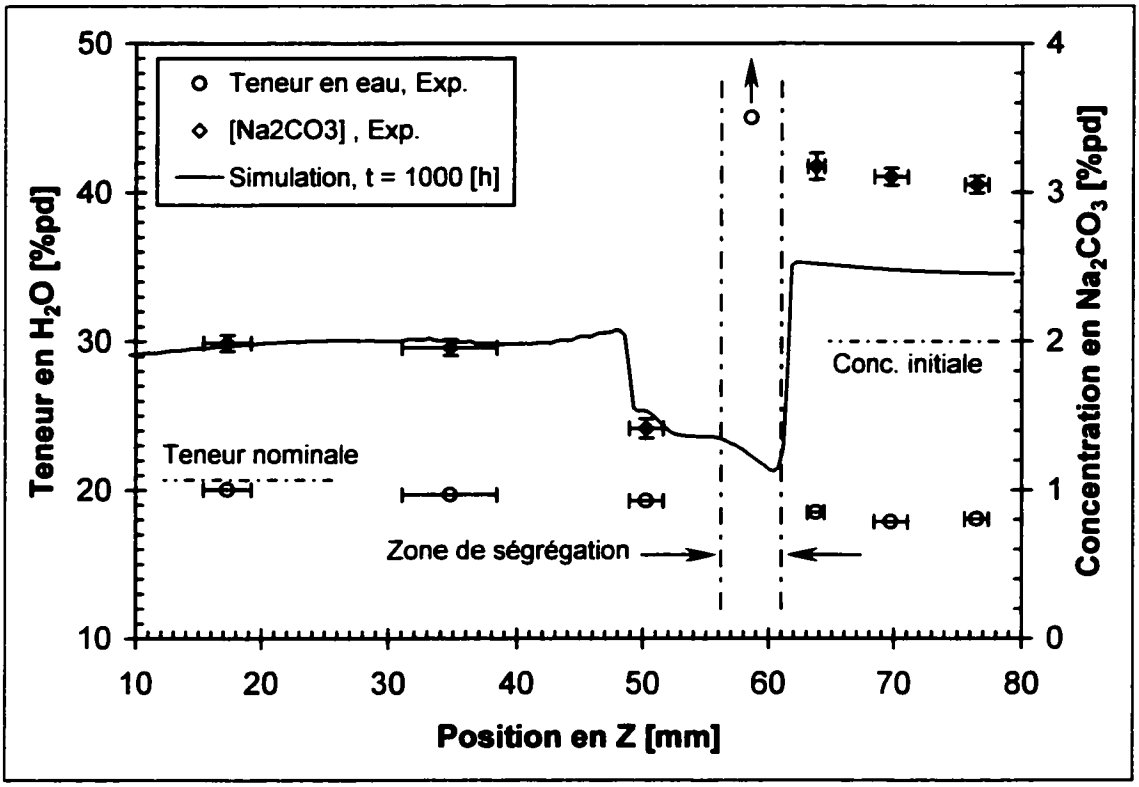


Figure 8.15 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 19.

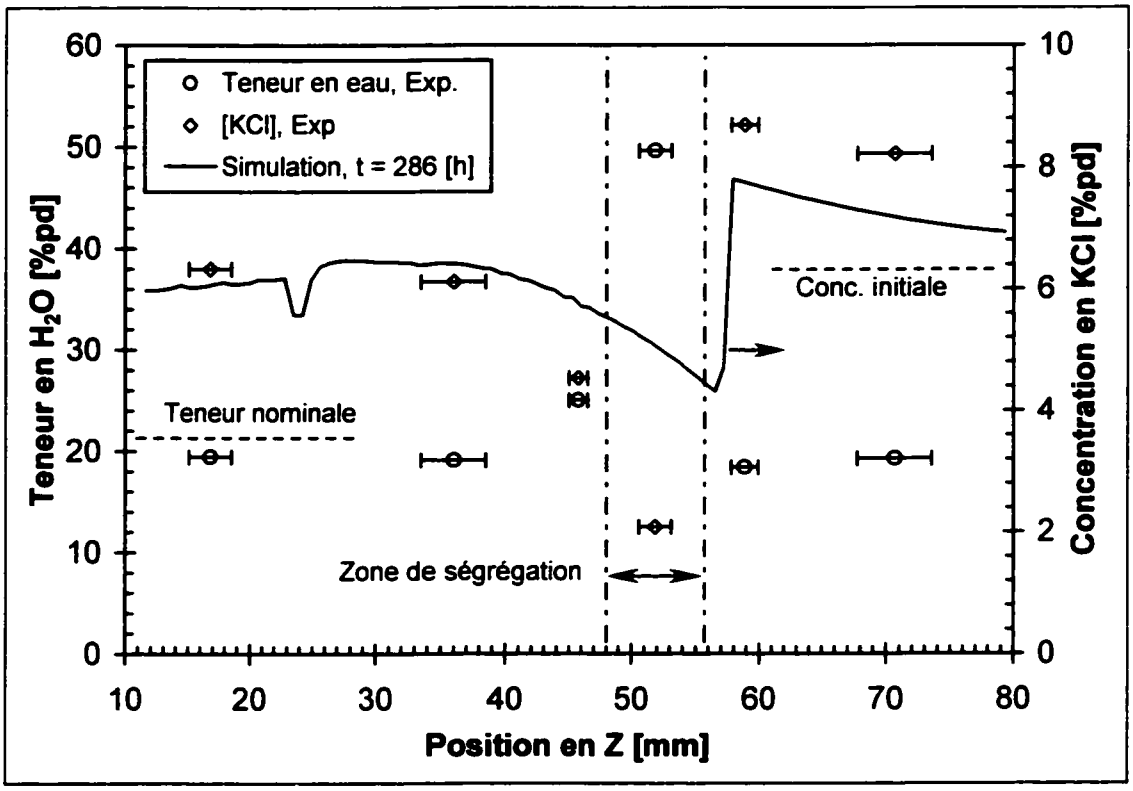


Figure 8.16 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 25.

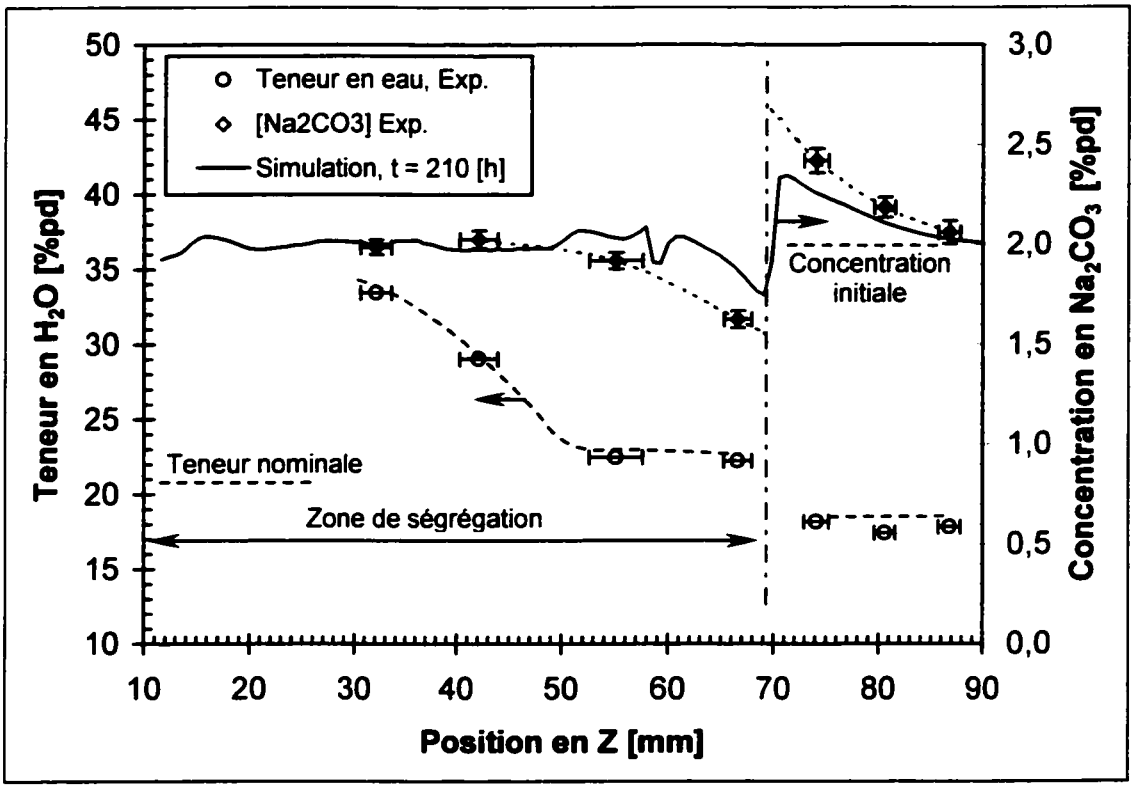


Figure 8.17 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 30.

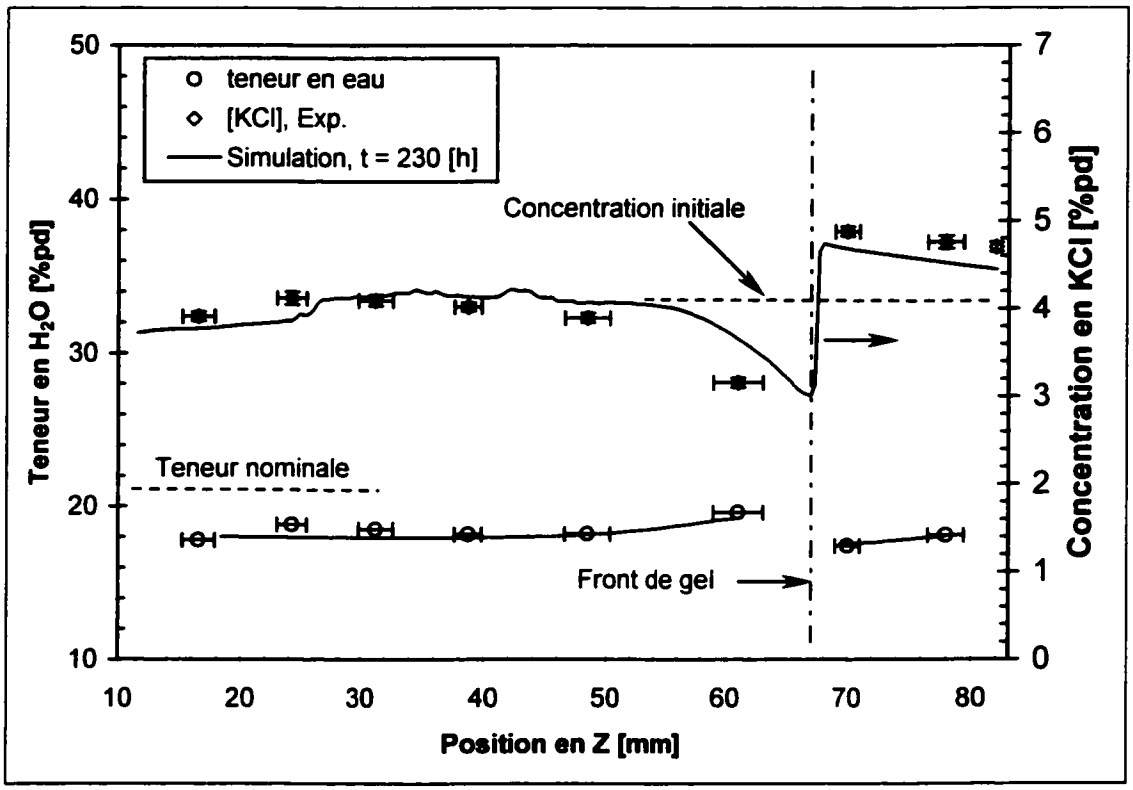


Figure 8.18 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 43.

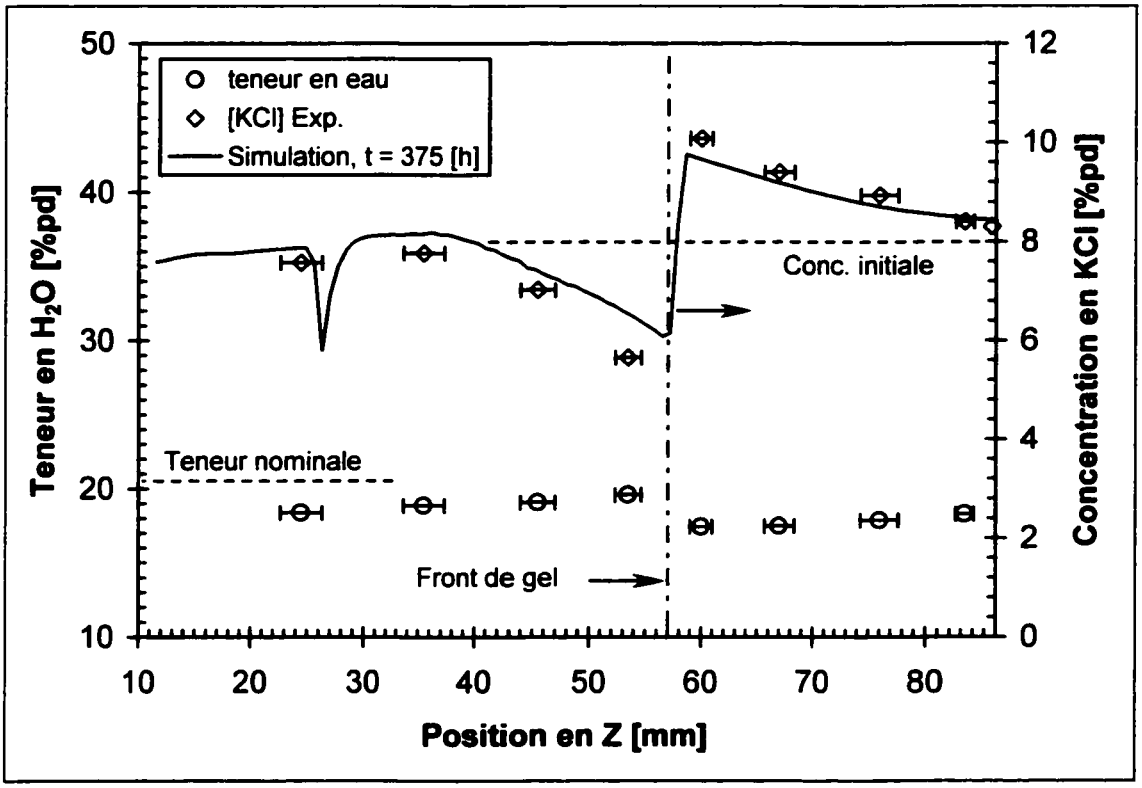


Figure 8.19 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 44.

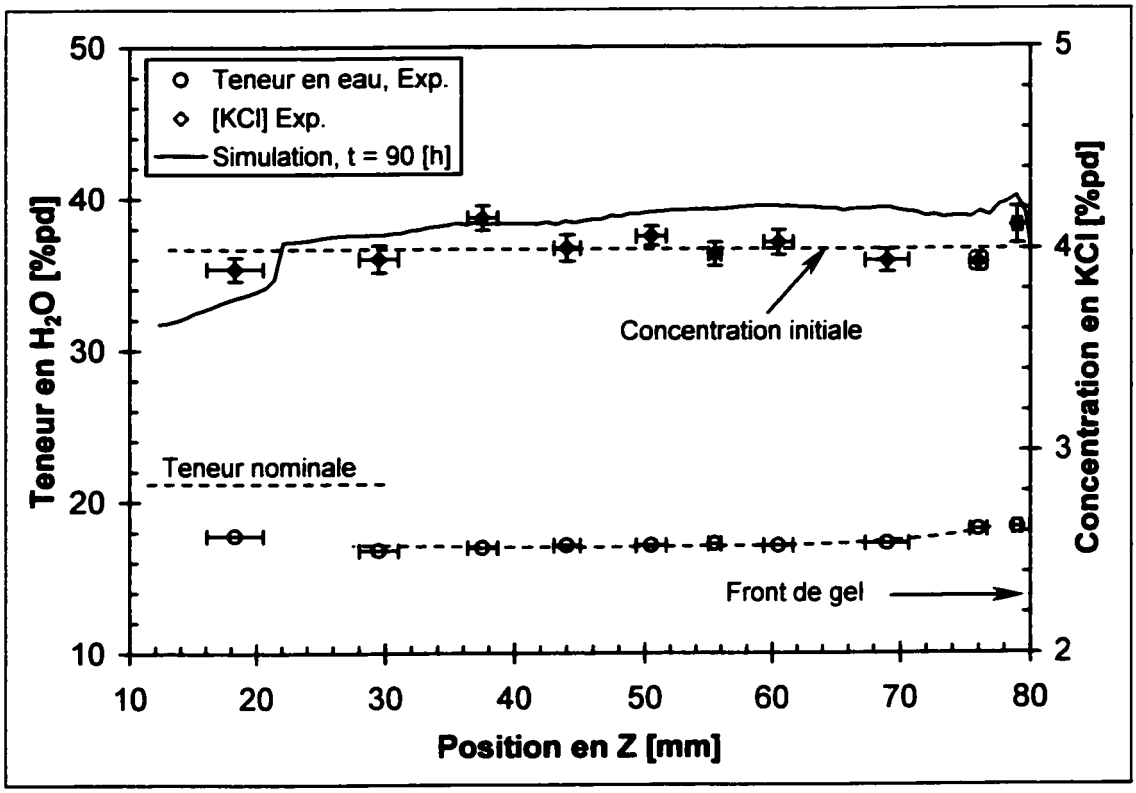


Figure 8.20 : Profil de concentration mesuré et simulé de l'essais 58.

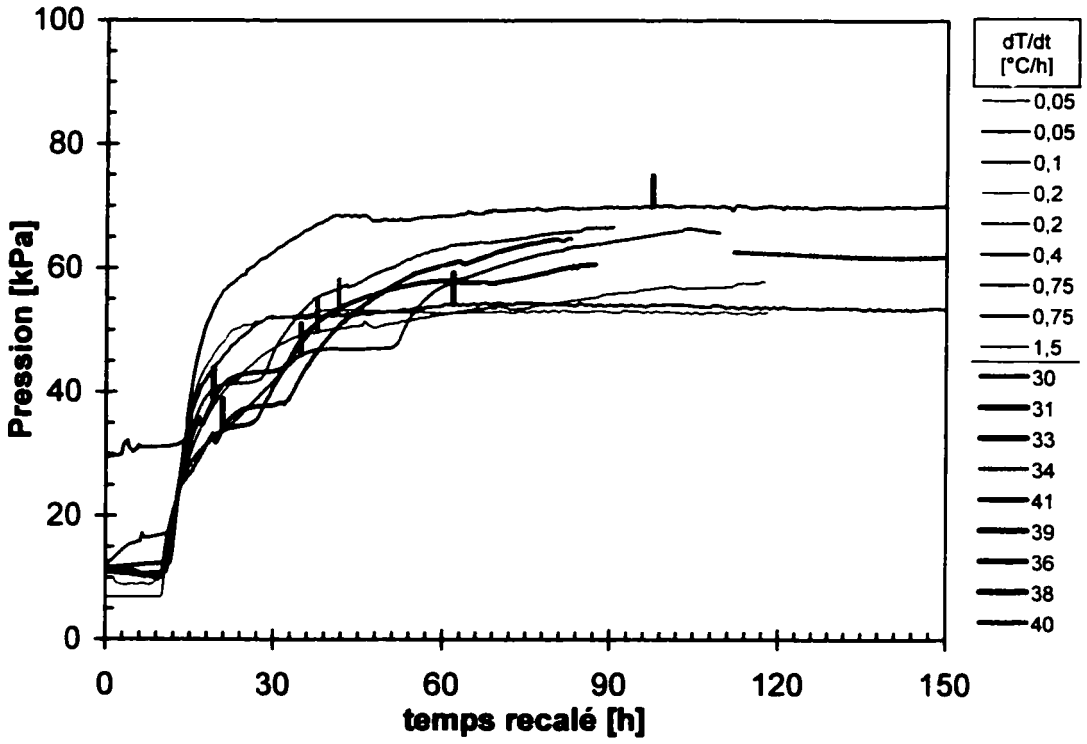


Figure 9.1 : Effet du taux de refroidissement sur l'évolution de la pression avec une solution 2%pd Na_2CO_3-H_2O. Les barres verticales correspondent aux moments où le refroidissement se termine. Les numéros apparaissant à droite des lignes dans la partie inférieure de la légende correspondent aux numéros des essais.

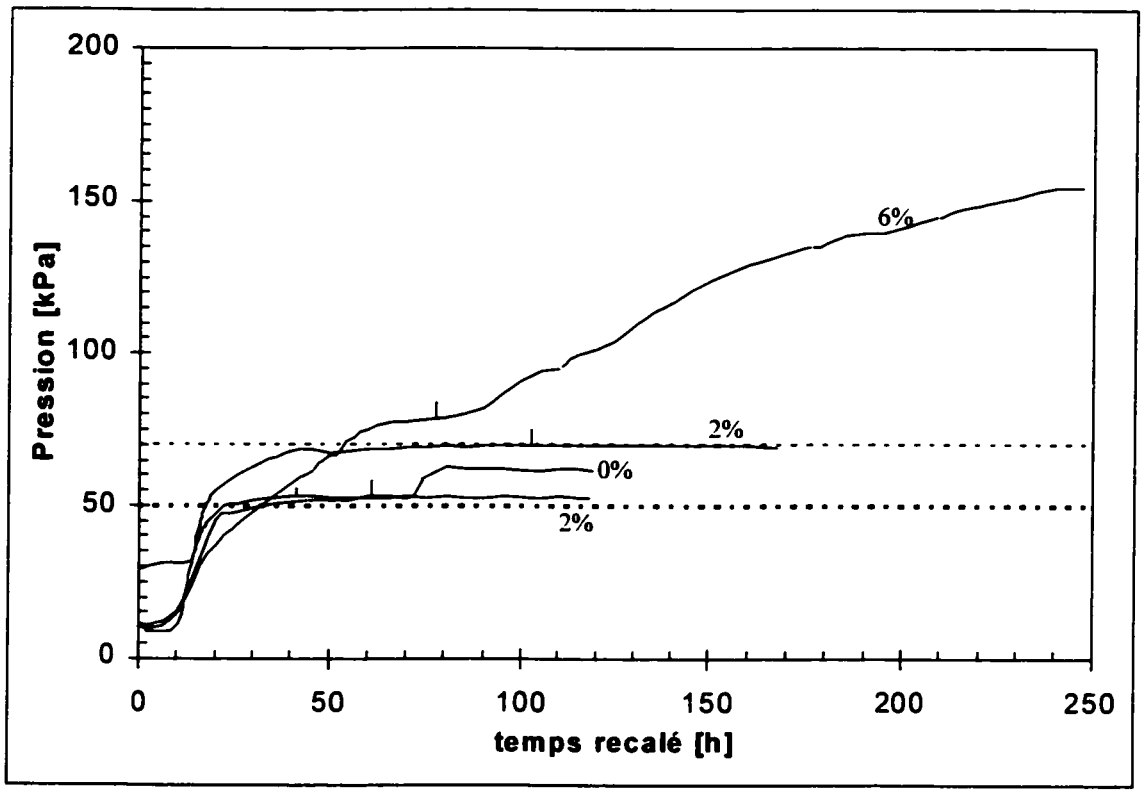


Figure 9.2 : Effet de la concentration sur la pression maximale pour le système H_2O-Na_2CO_3. Le taux de refroidissement est de 0,2°C/h et est le même dans tous les essais.

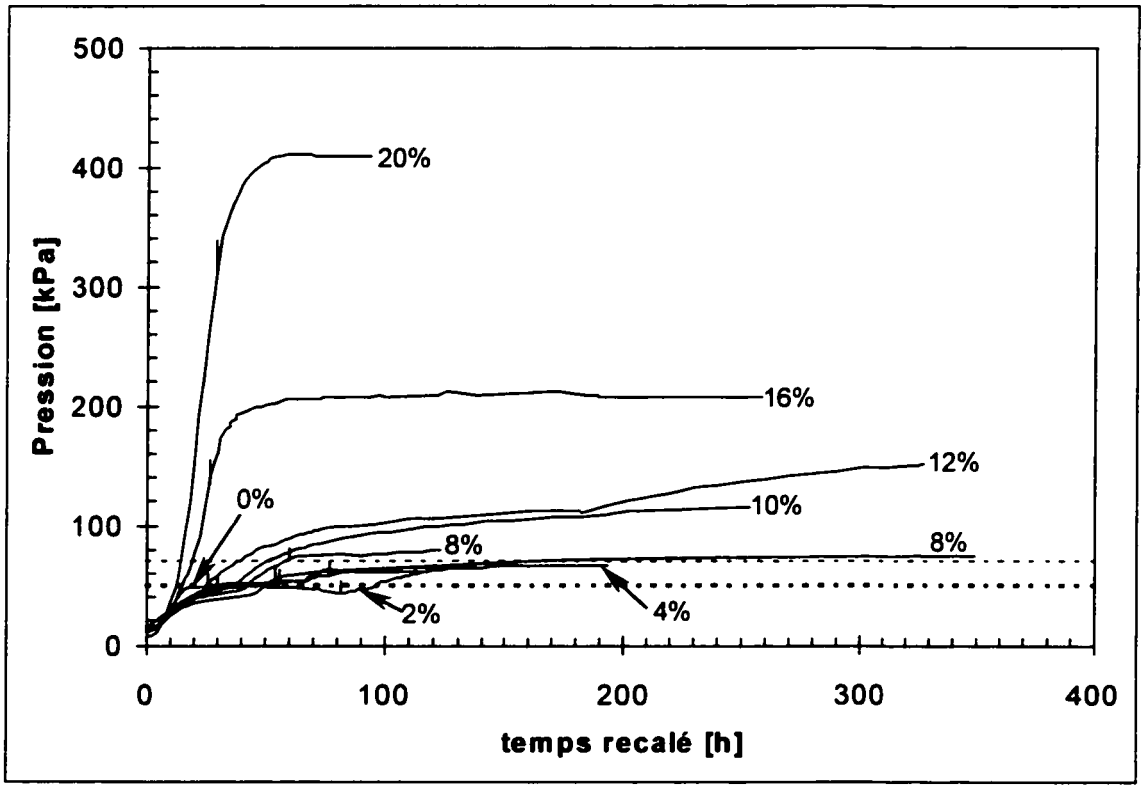


Figure 9.3 : Effet de la concentration sur la pression maximale pour le système H_2O-KCl. Le taux de refroidissement est de 0,2°C/h et est le même dans tous les essais.

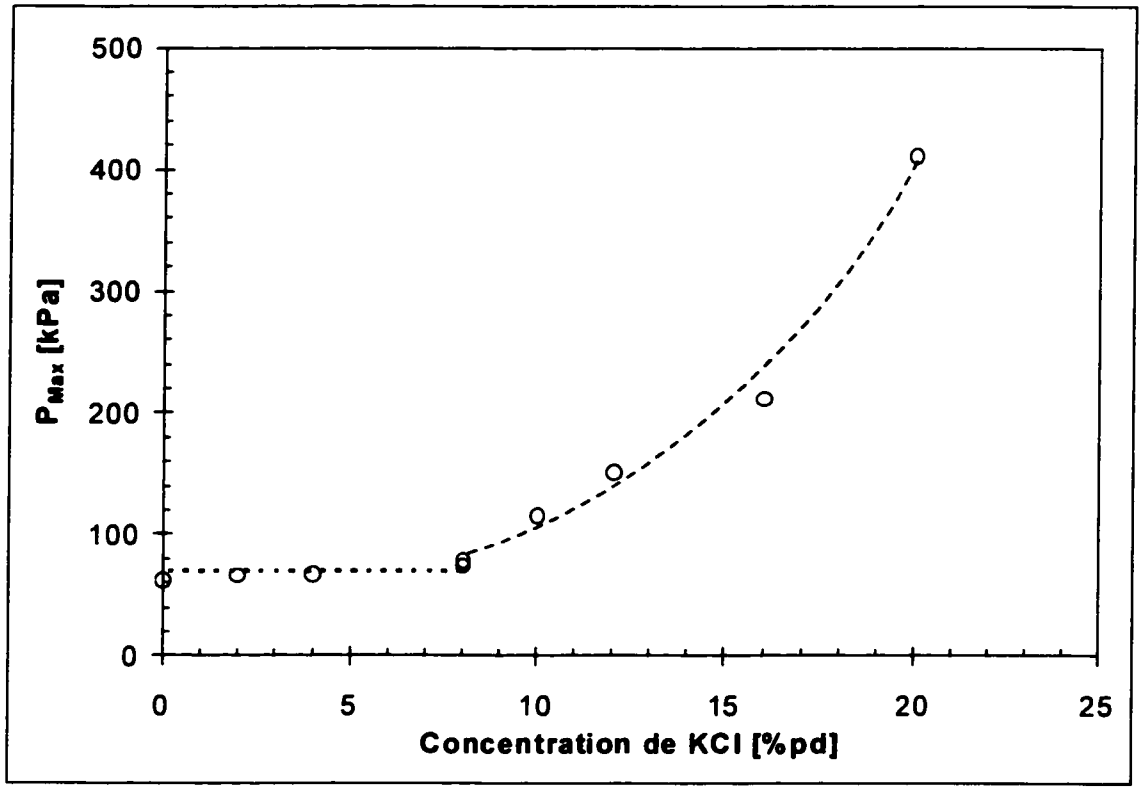


Figure 9.4 : Pression maximale mesurée en fonction de la concentration de la solution H_2O-KCl.

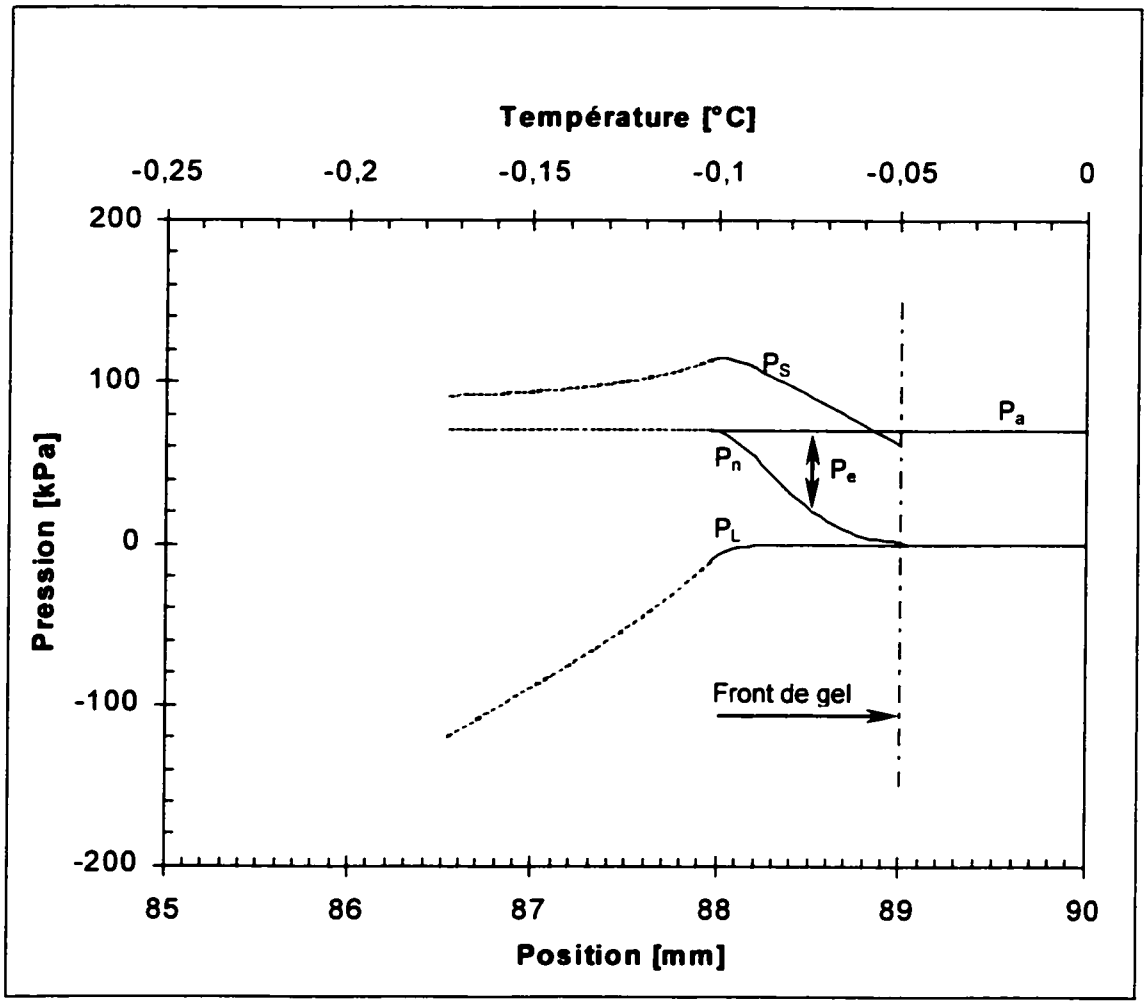


Figure 9.5 : Schématisation des profils de pressions dans la zone partiellement gelée (inspiré de Miller (1978)).

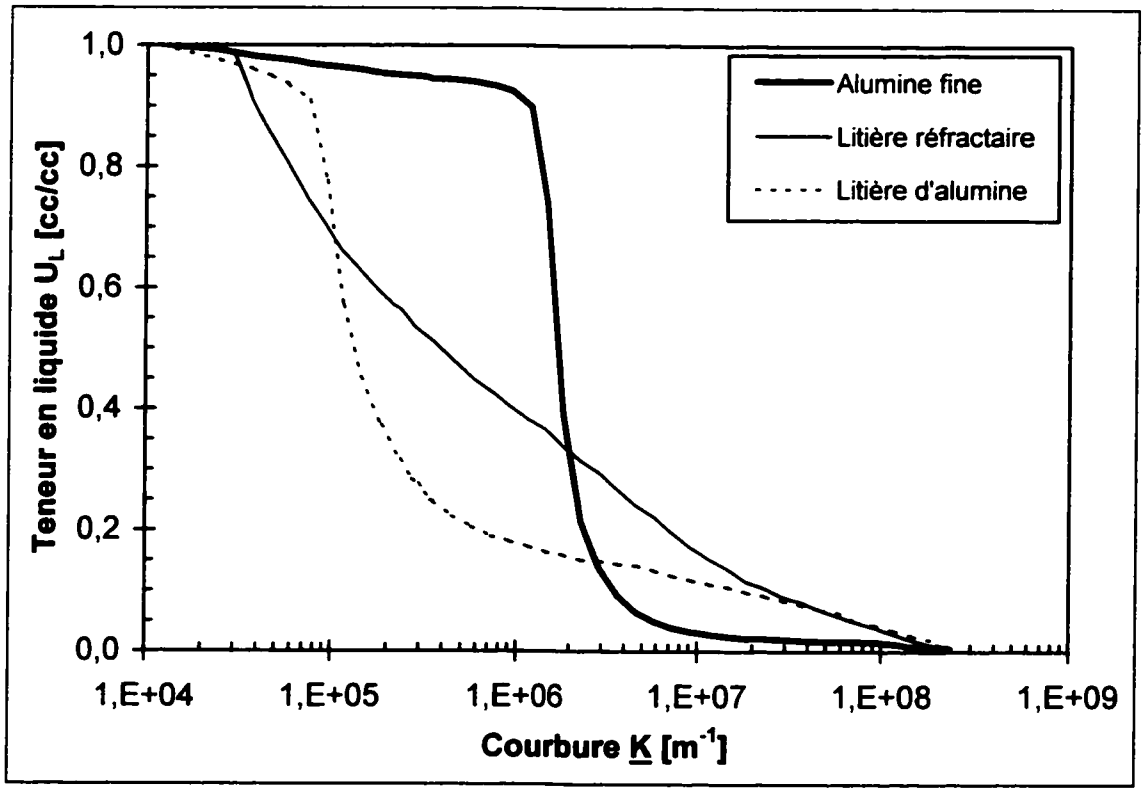


Figure 9.6 : Fonction de texture de trois matériaux pulvérulents : *Alumine fine*, *litière d'alumine* et une *litière réfractaire*.

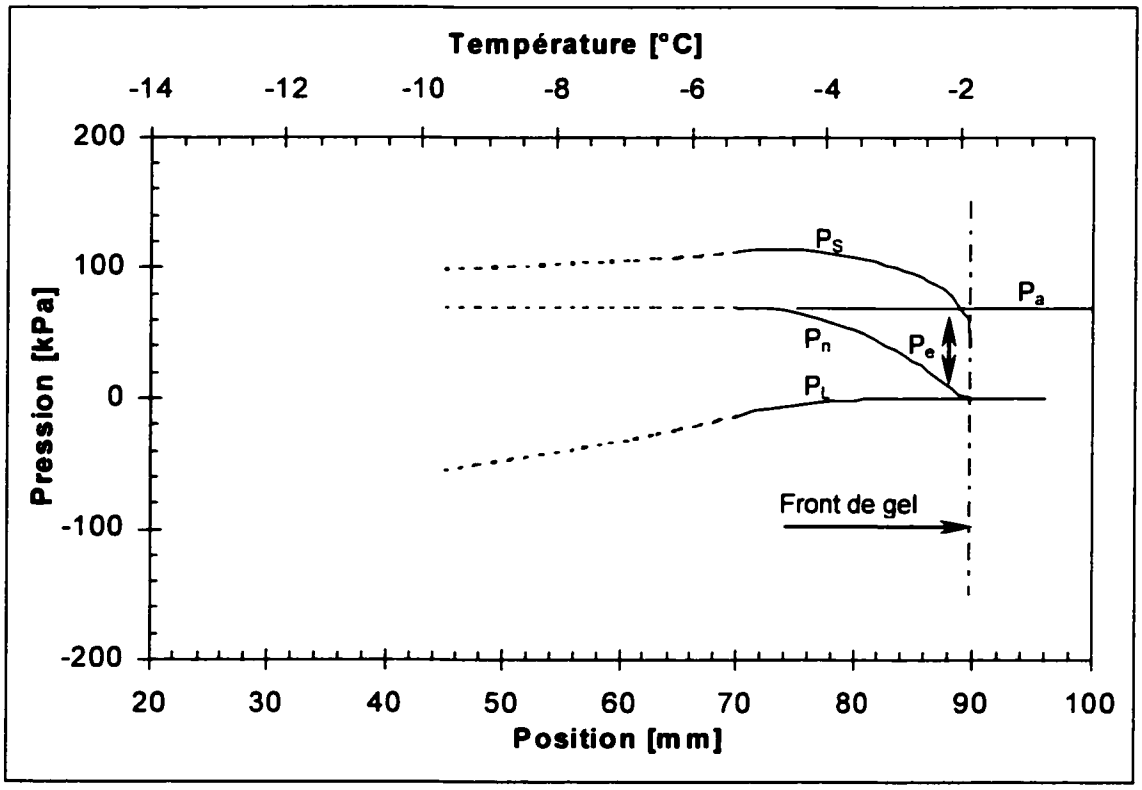


Figure 9.7 : Schématisation des profils de pressions dans la zone partiellement gelée contenant une solution 4%pd KCl-H_2O.

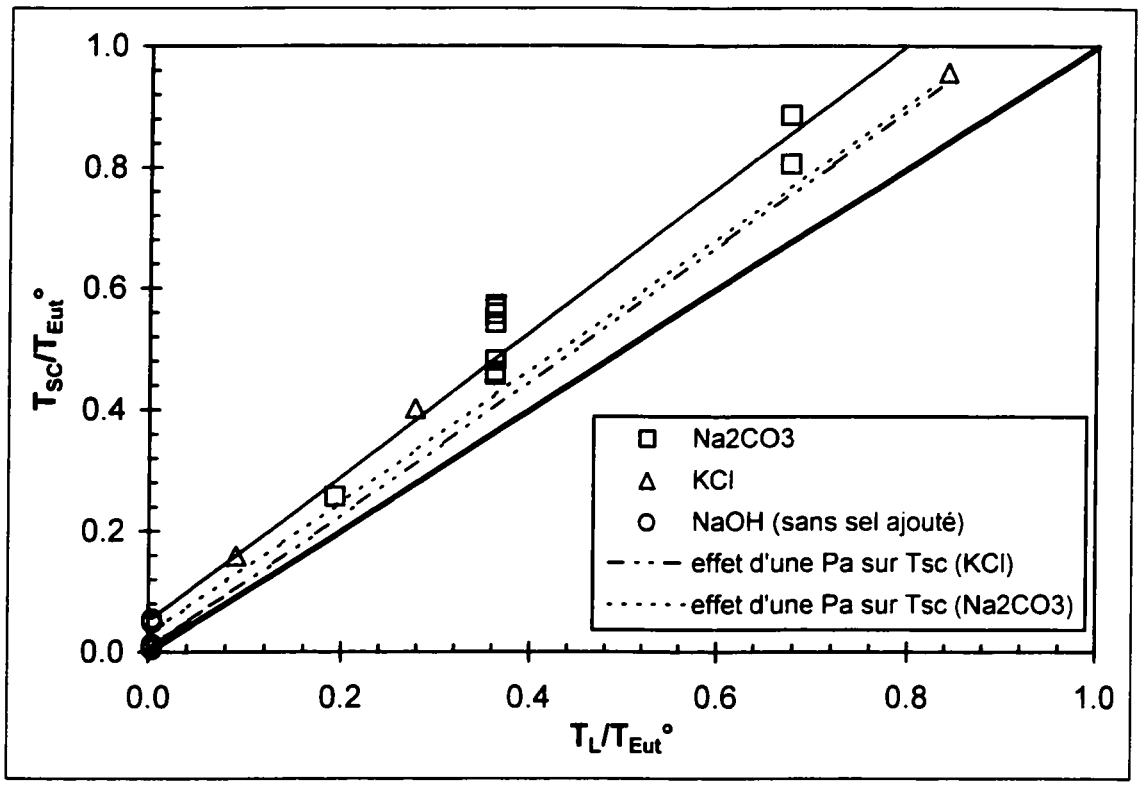


Figure 10.1 : Estimation de la température à la face chaude de la ZSA (T_{SC}).

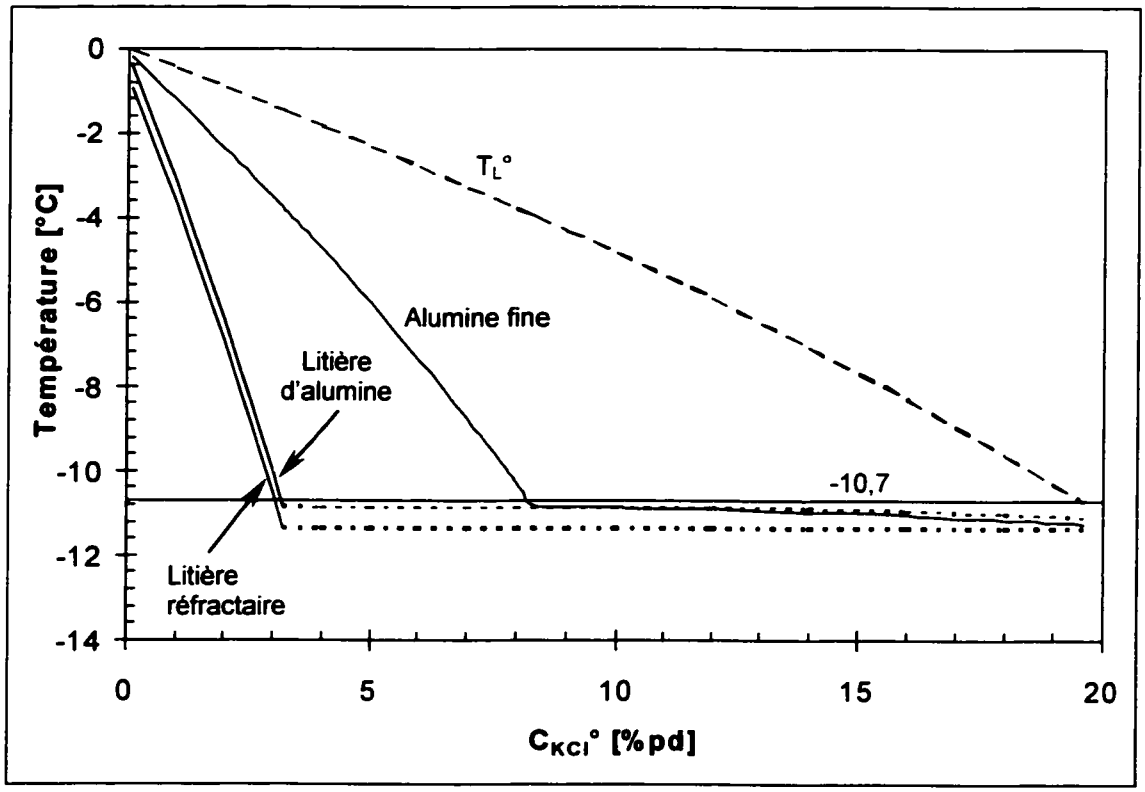


Figure 10.2 : Estimation théorique de la température de la face froide de la ZGA.

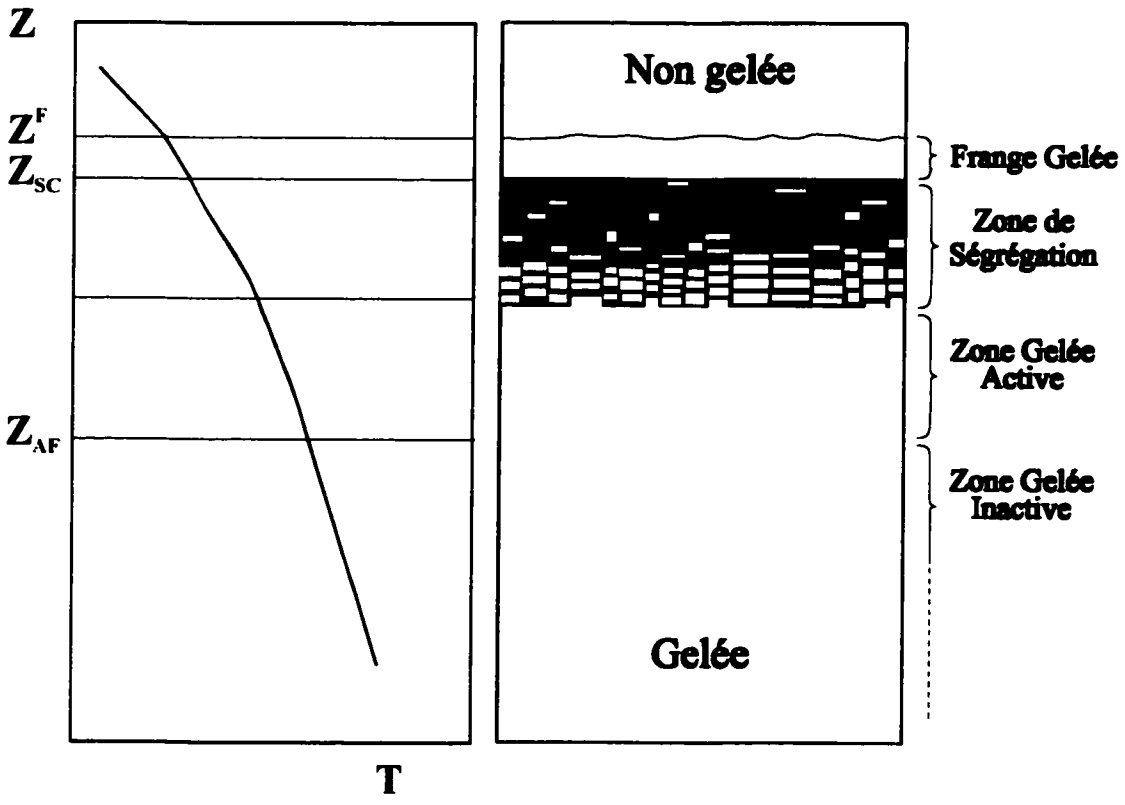
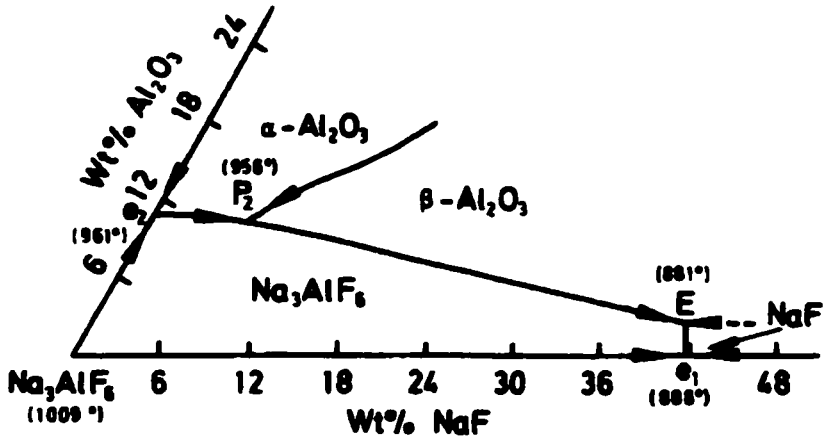
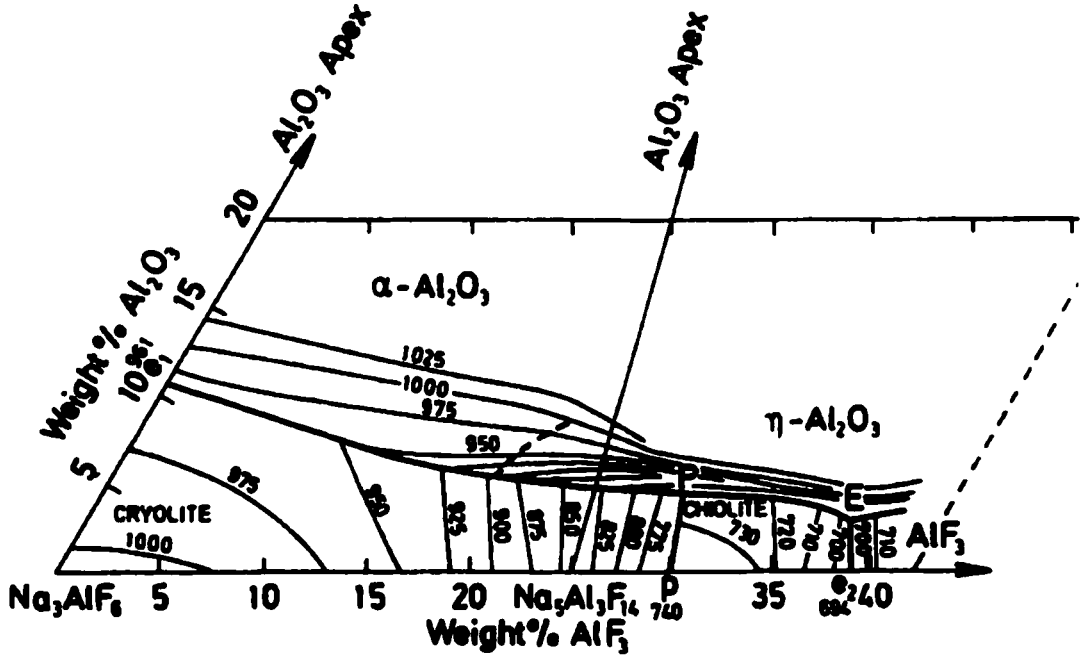


Figure 11.1: Schéma du découpage proposé des différentes zones présentes lors du soulèvement gélif en présence de solutions aqueuses concentrées.



(a)



(b)

Figure 12.1 : Diagrammes d'équilibres des systèmes : (a) NaF-Na_3AlF_6-Al_2O_3 et (b) Na_3AlF_6-Al_2O_3.



Grossissement : 25x

Figure 12.2 : Exemple de micrographie montrant l'interface de corrosion d'un réfractaire aluminosiliceux possédant un rapport Al_2O_3/SiO_2 de 1,3 exposé à du bain cryolithique.



Grossissement : 25x

Figure 12.3 : Exemple de micrographie montrant l'interface de corrosion d'un réfractaire aluminosiliceux possédant un rapport Al_2O_3/SiO_2 de 0,4 exposé à du bain cryolithique.

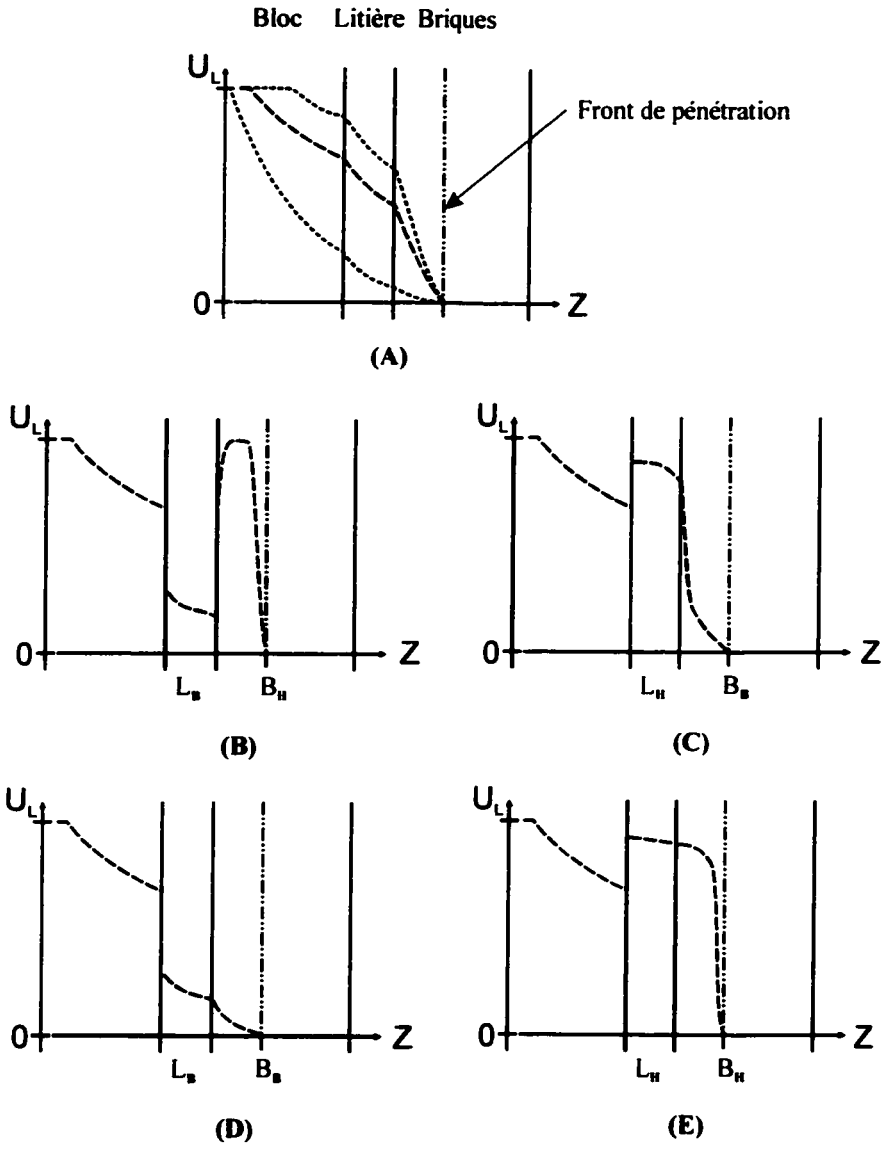


Figure 12.4 : Schémas des profils de teneur en liquide associés aux cinq scénarios retenus : (A) revêtement inerte, (B) litière de type L_B avec brique de type B_H, (C) Litière L_H avec brique B_B, (D) litière L_B avec brique B_B et (E) litière L_H avec brique B_H. Les courbes en petit pointillé sur le graphique du scénario (A) délimitent qualitativement l'enveloppe des possibilités compte tenu de l'incertitude de la composition chimique. Une enveloppe similaire aurait pu être tracée sur chacun des autres profils.



Figure 12.5 : Exemple de cristaux trouvés en dessous des blocs de carbone. Dans ce cas-ci, il s'agit de cristaux de NaF (Villiaumite) presque purs.

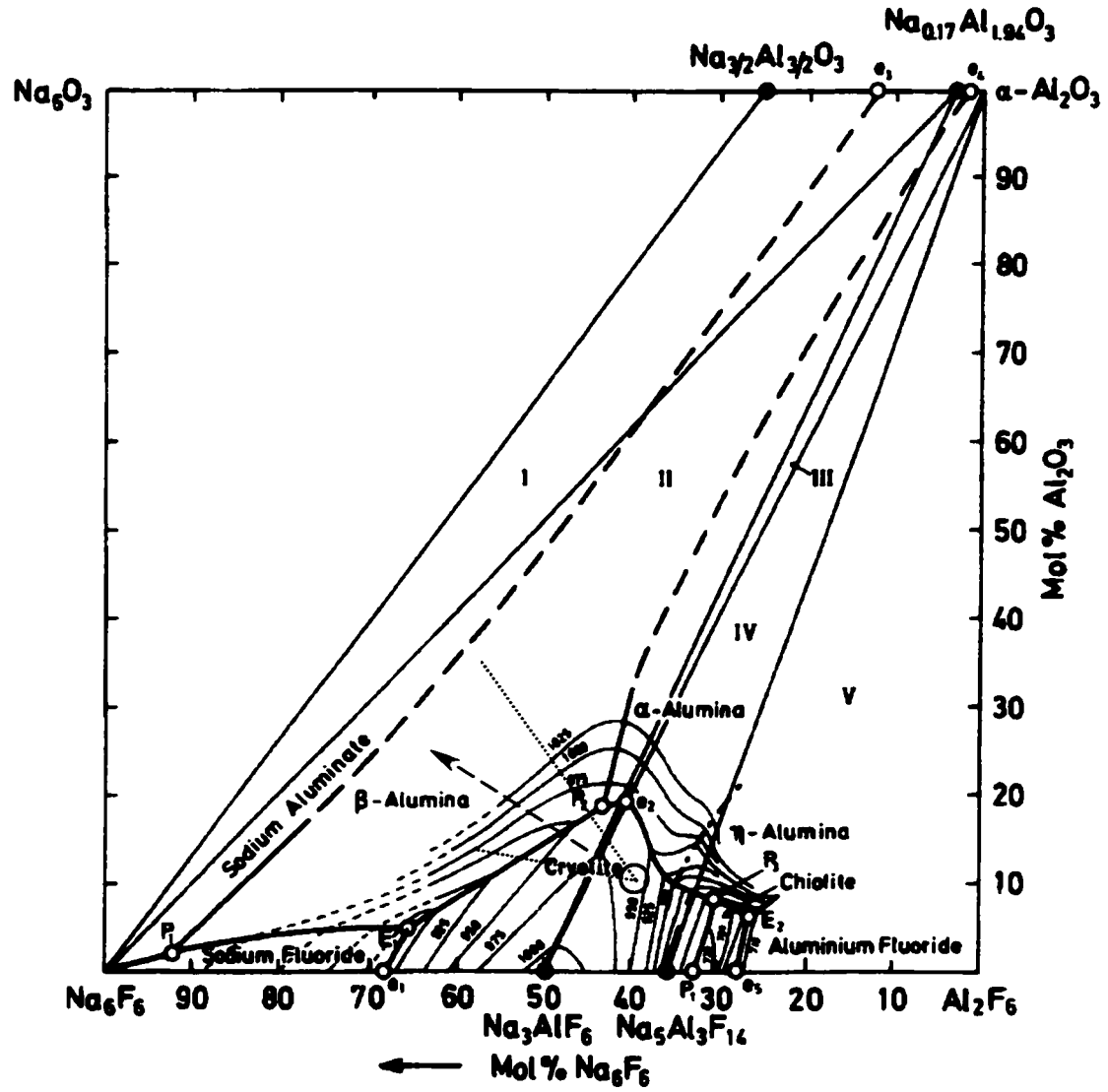


Figure 12.6 : Diagramme d'équilibre réciproque du système Na_6F_6-Al_2F_6-Al_2O_3-Na_6O_3. Le cercle représente la composition typique d'une cuve. Les deux lignes pointillées délimitent l'enveloppe approximative de l'évolution de la composition du bain à mesure qu'il pénètre dans les blocs de carbone. La flèche représente une tendance moyenne.

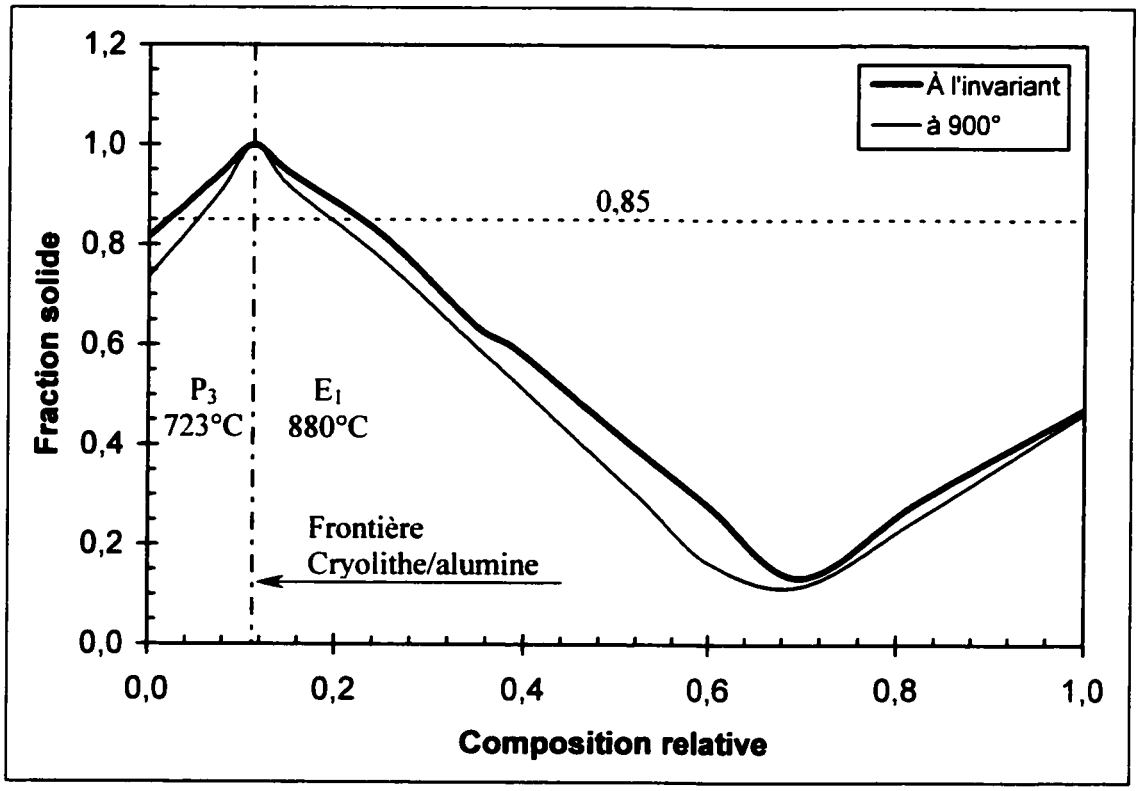


Figure 12.7 : Évolution de la teneur en solide d'une solution cryolithique dont la composition change à mesure que la réaction avec le sodium métallique progresse. L'évolution de la composition est présentée sur le diagramme de la figure 12.6.

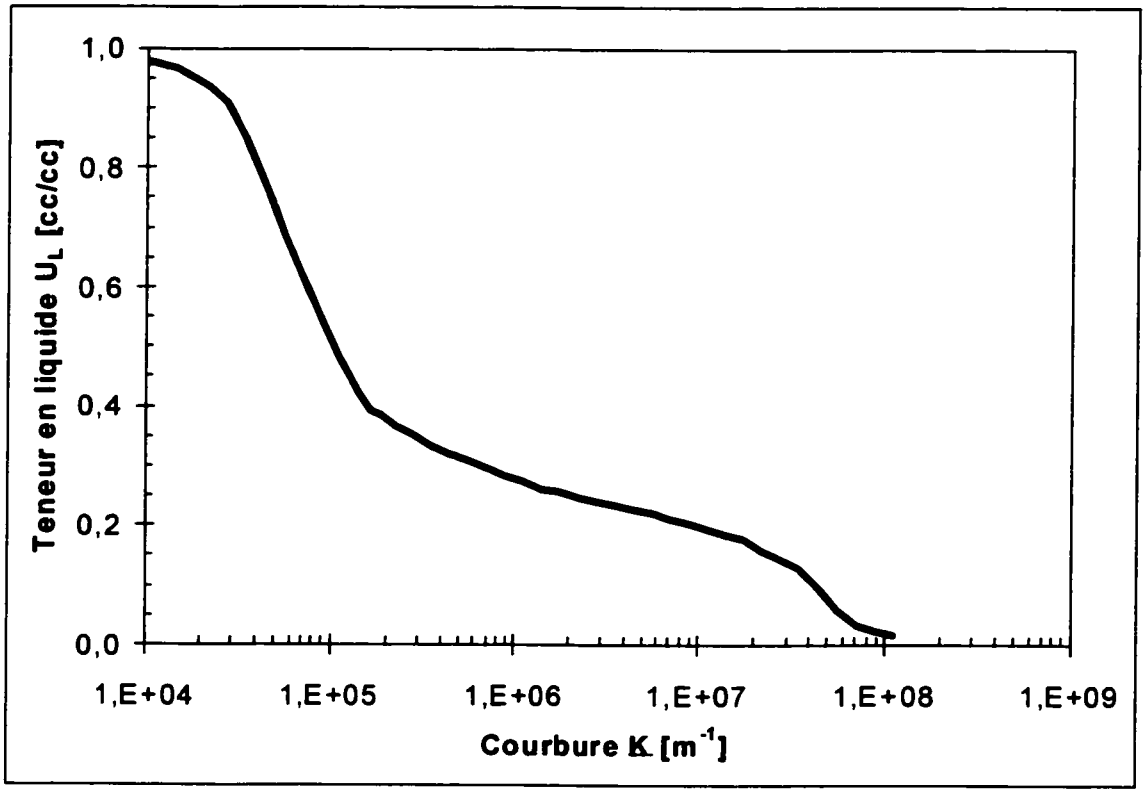


Figure 12.8 : Fonction de texture pour un échantillon de bloc d'anthracite calculée à partir des résultats obtenus par porosimétrie au mercure.

ANNEXE II – VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DE COMPOSITION DES ÉCHANTILLONS

Afin de vérifier la précision de la méthode, deux échantillons contenant chacun 1000g de poudre ont été préparés selon la méthode décrite à la section 5.3. L'un des deux contenait une solution H_2O-KCl 7,5% et l'autre contenant une solution H_2O-Na_2CO_3 4,5%pd. Dans chacun de ces échantillons, 5 sous-échantillons ont été prélevés et analysés selon la méthode décrite à la présente section. Le résultat de ces analyses est présenté au tableau A-II.

La mesure de teneur en H_2O pour les deux groupes sont respectivement de 17,7 ± 0,1%pd et 18,2 ± 0,2%pd. La valeur nominale est 20,7%pd. Étant donnée la très faible variance des résultats dans chacun des groupes, il est probable que ces valeurs soient causée par une légère consolidation de l'échantillon. Une petite quantité de liquide surnageant est d'ailleurs observée sur les échantillons après la période de repos de 24 h. Les mesures de concentration en sel pour les deux groupes sont respectivement de 7,3 ± 0,5%pd et 4,8 ± 0,3%pd. La précision n'est pas très élevée dans l'ensemble. Cependant, dans les deux groupes, une très forte proportion de l'erreur et de l'écart type est produite par un seul résultat. Il n'y a pas d'observation expérimentale pouvant expliquer l'obtention de données aberrantes mais il semble plausible qu'elles en soient. Dans ces conditions, la précision est jugée très acceptable pour les besoins de la présente étude.

Tableau A-II: Validation de la méthode d'analyse.

Échantillon [No.]	Poudre [g]	H_2O [g]	Sel [g]	t_{H2O} [%pd]	[sel] [%pd]
KCl					
1	92,235	19,958	1,614	17,8	7,48
2	83,192	17,733	1,439	17,6	7,51
3	93,805	20,097	1,626	17,6	7,49
4	64,174	13,629	0,942	17,5	6,46
5	91,584	19,837	1,600	17,8	7,46
Na_2CO_3					
1	68,049	14,049	0,738	17,9	4,75
2	72,522	16,095	0,799	18,2	4,73
3	75,333	16,918	0,927	18,3	5,19
4	85,573	19,220	0,937	18,3	4,65
5	78,172	17,601	0,837	18,4	4,54

ANNEXE III – OBTENTION DES PARAMÈTRES DE LA FONCTION DE TEXTURE

La fonction utilisée pour réduire les données de la caractérisation porosimétrique du milieu poreux est la suivante.

$$\underline{K} = a \cdot (\exp[(U_L)^{(-1/m)}] - e)^{(1/n)} \qquad (8.5)$$

Les travaux de Fredlund et Xing (1994) ont montré que la forme de cette fonction est particulièrement habile à simuler le profil des courbes de désaturation (*"soil/water characteristic curve"*). Dans la présente modélisation, nous avons opté pour faire de la courbure la variable dépendante au lieu de la succion dans les travaux de Fredlund et Anquing afin de caractériser de façon plus spécifique le milieu poreux, ce qui facilite la combinaison des données de différentes sources. La caractérisation porosimétrique du milieu poreux a été faite par un essai de désaturation et par intrusion de mercure.

Les données de l'essai de désaturation ont été converties en assumant que la pression de désaturation est en équilibre avec la pression capillaire.

$$P_{fluide} = \Delta P_{LG} = 2\, \sigma_{LG}\, \underline{K} \cos(\theta)$$

La valeur de la tension interfaciale (σ_{LG}) employée est de 0,072 N/m. L'air est considérée ne pas mouiller du tout la poudre ($\theta \approx 180°$). L'eau dans l'échantillon est assumée être à la pression atmosphérique durant l'essai. Les données obtenues par intrusion de mercure sont converties de manière similaire. Dans ce cas, la tension interfaciale utilisée est de 0,485 N/m et l'angle de mouillage est considéré être de 127° (Winslow, 1978). Les données ainsi converties sont présentées à la figure A-III.

Les paramètres ajustables de la fonction sont ensuite calculés par la méthode des moindres carrés à l'aide d'un logiciel permettant la régression de fonctions non linéaires.

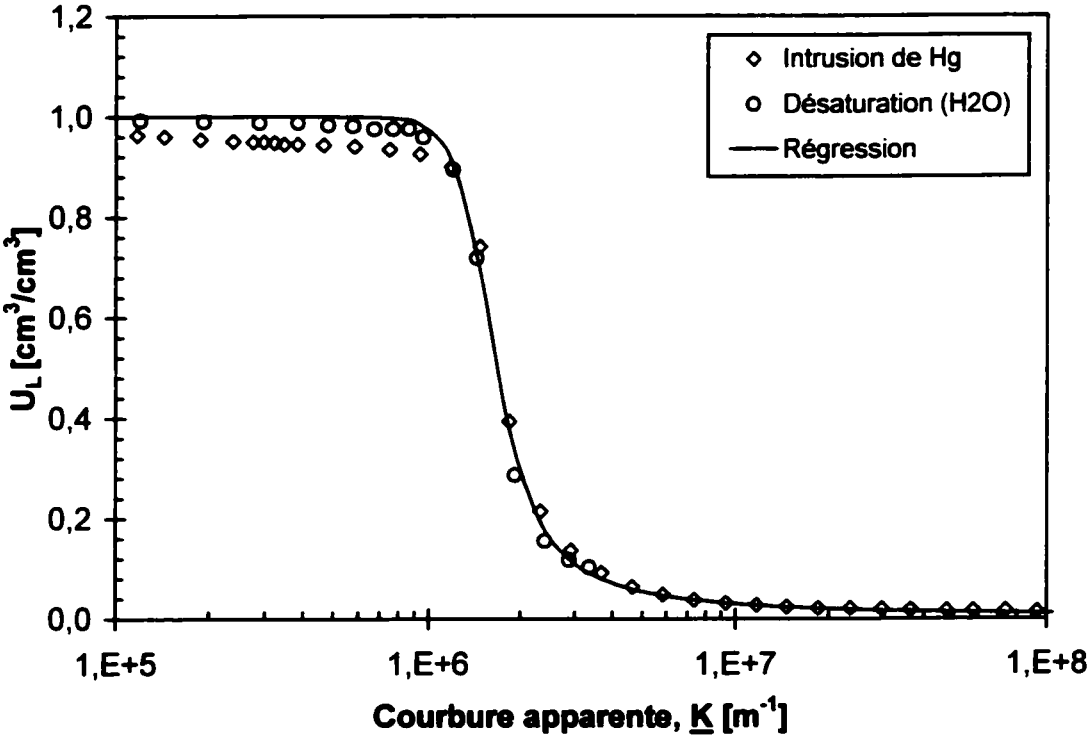


Figure A-III: Données à partir desquelles les paramètres ajustables de la fonction de texture ont été calculés.

Les valeurs calculées des paramètres pour l'alumine fine sont les suivantes:

$a = 1{,}5 \times 10^6$ [m^{-1}]; n = 7,22; m = -1,31

ANNEXE IV – DONNÉES EXPÉRIMENTALES RECUEILLIES LORS DES ESSAIS DE SOULÈVEMENT GÉLIF

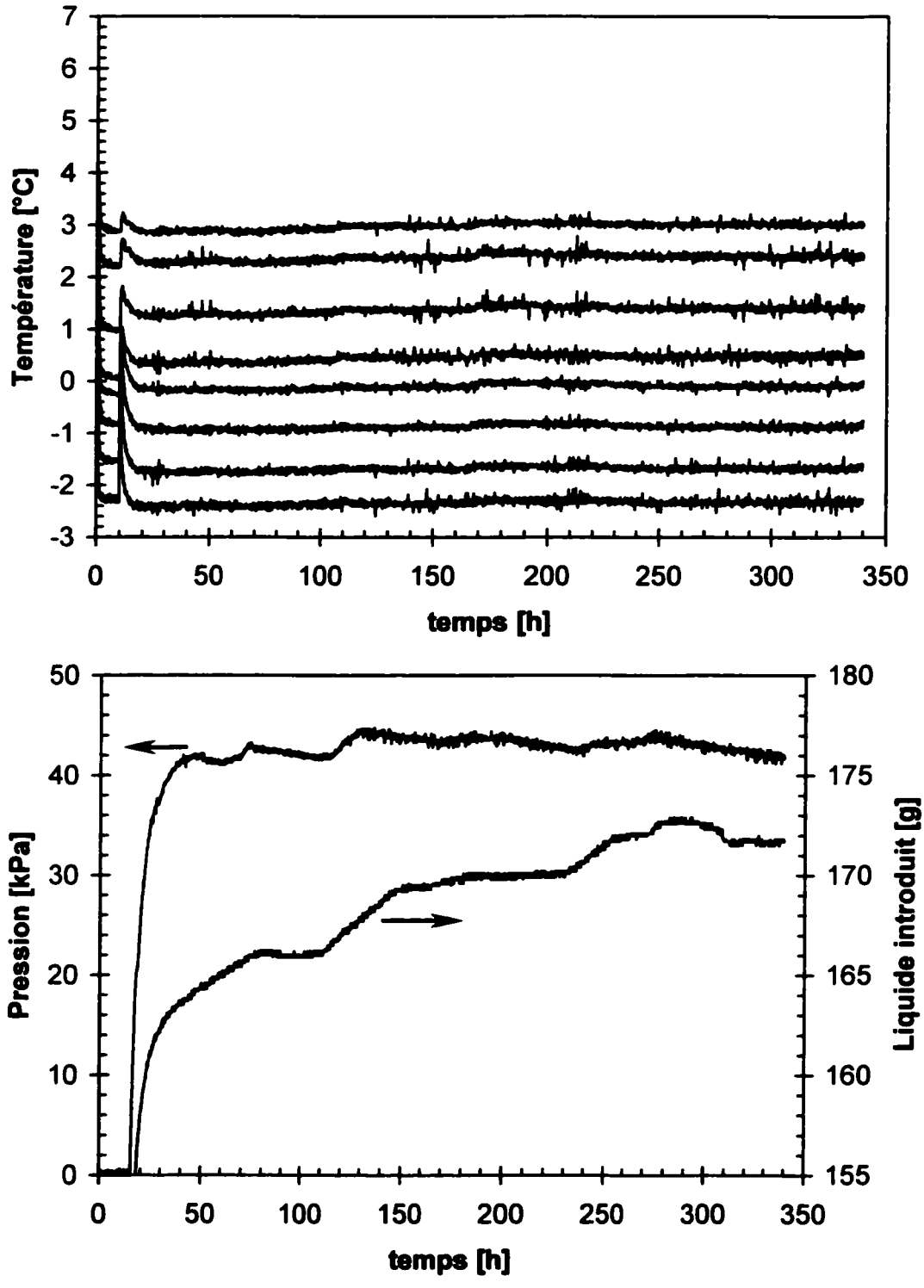


Figure A-IV.1: Données brutes recueillies lors de l'essai 14.

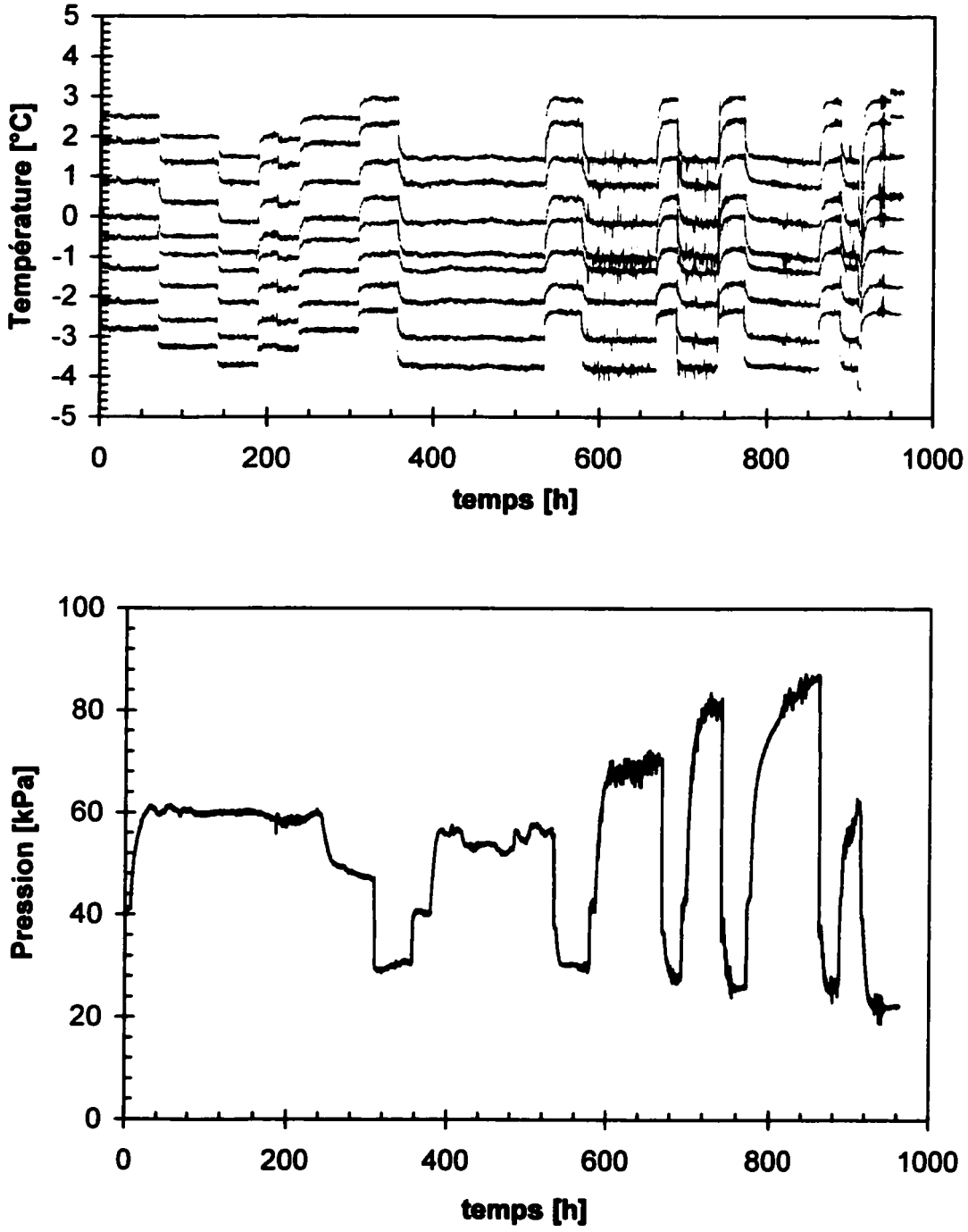


Figure A-IV.2: Données brutes recueillies lors de l'essai 15.

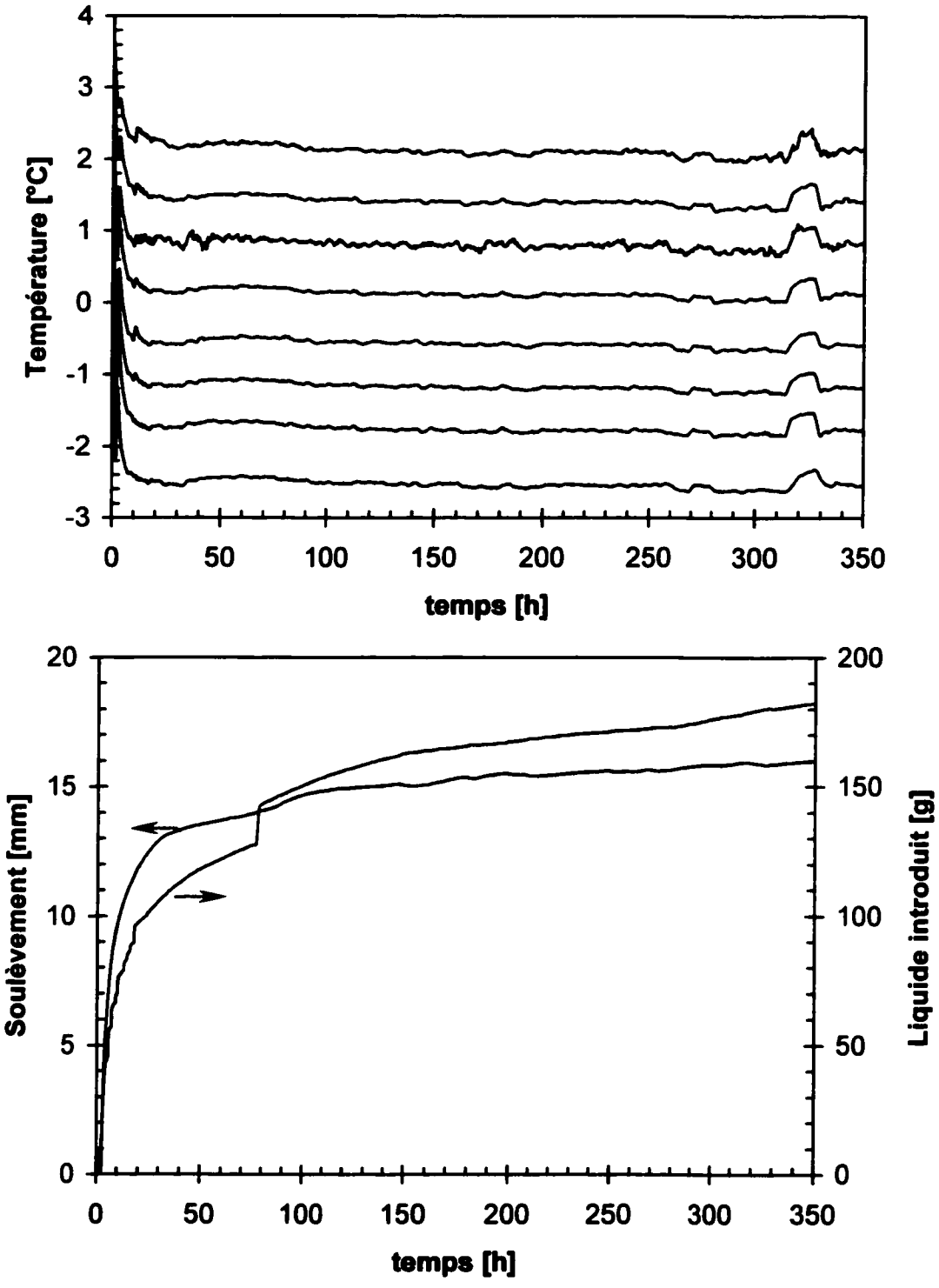


Figure A-IV.3: Données brutes recueillies lors de l'essai 16.

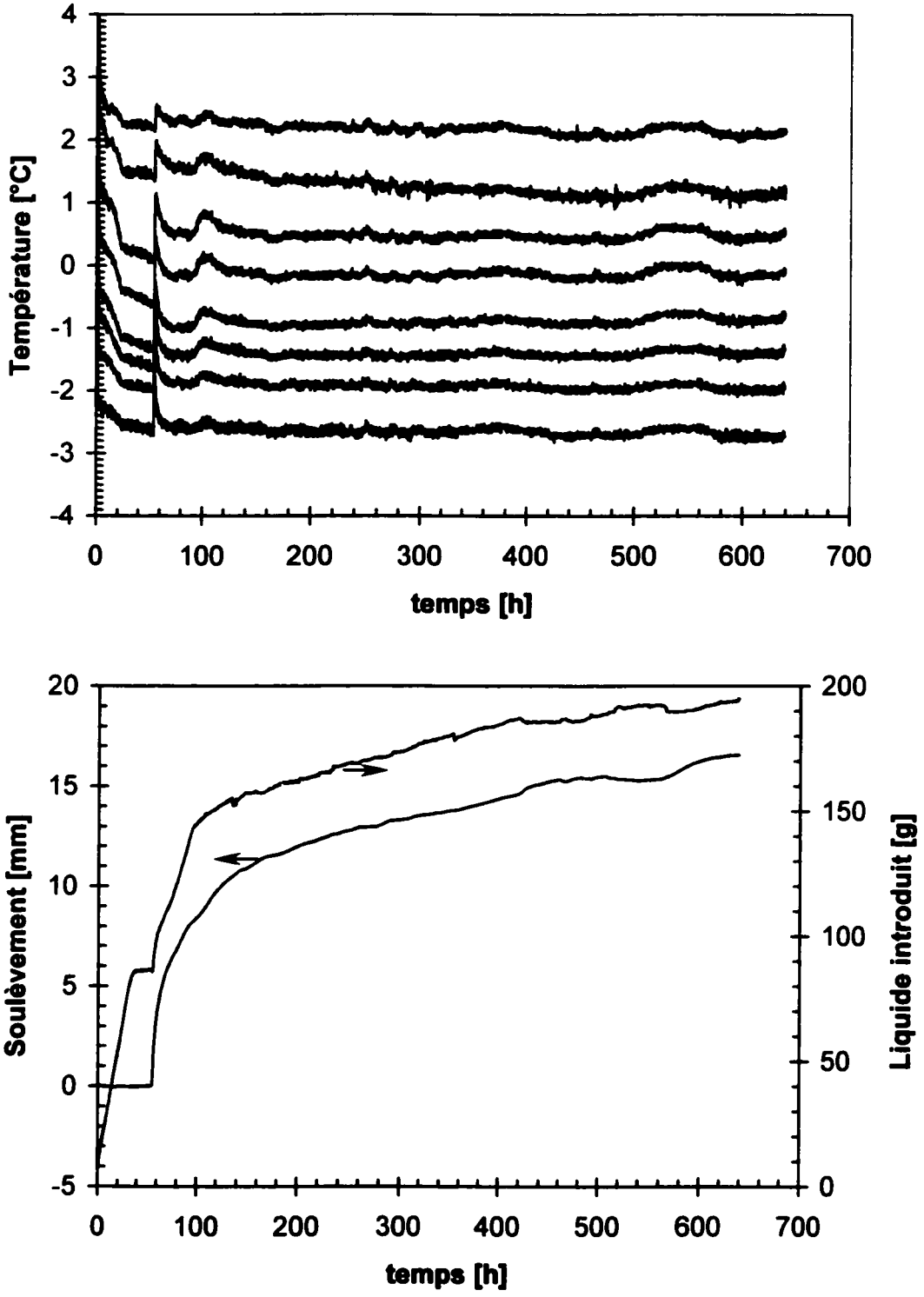


Figure A-IV.4: Données brutes recueillies lors de l'essai 17.

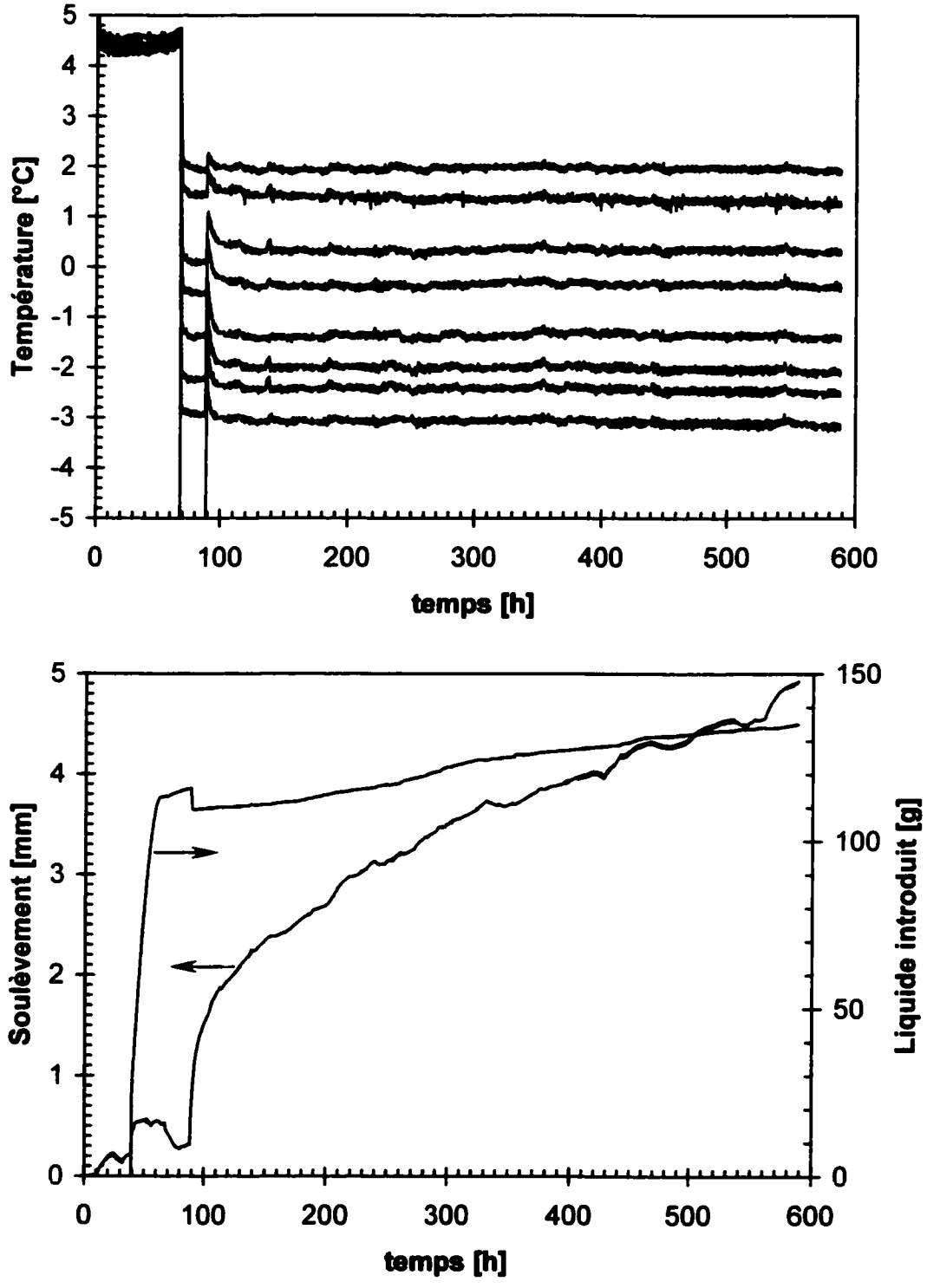


Figure A-IV.5: Données brutes recueillies lors de l'essai 18.

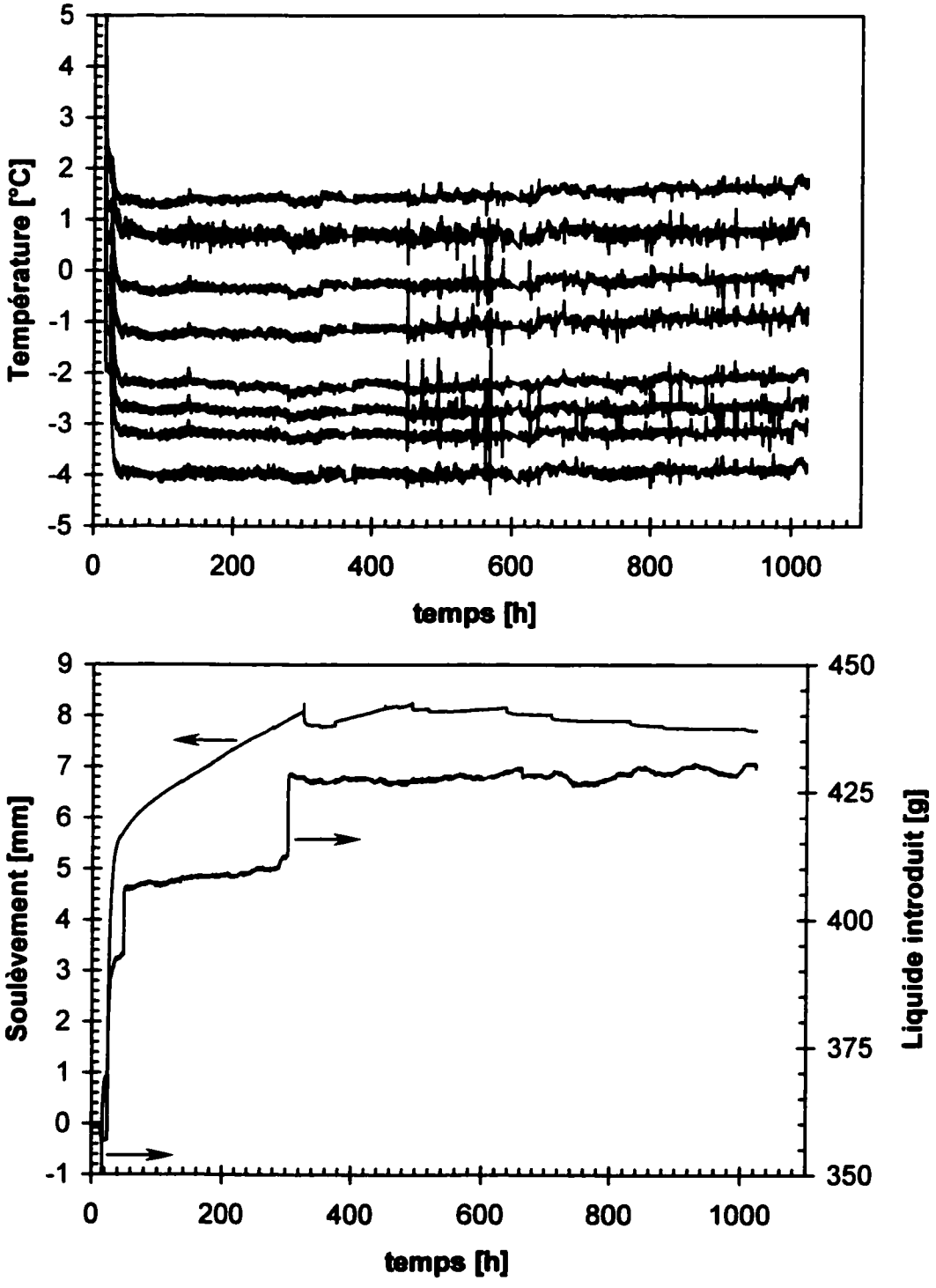


Figure A-IV.6: Données brutes recueillies lors de l'essai 19.

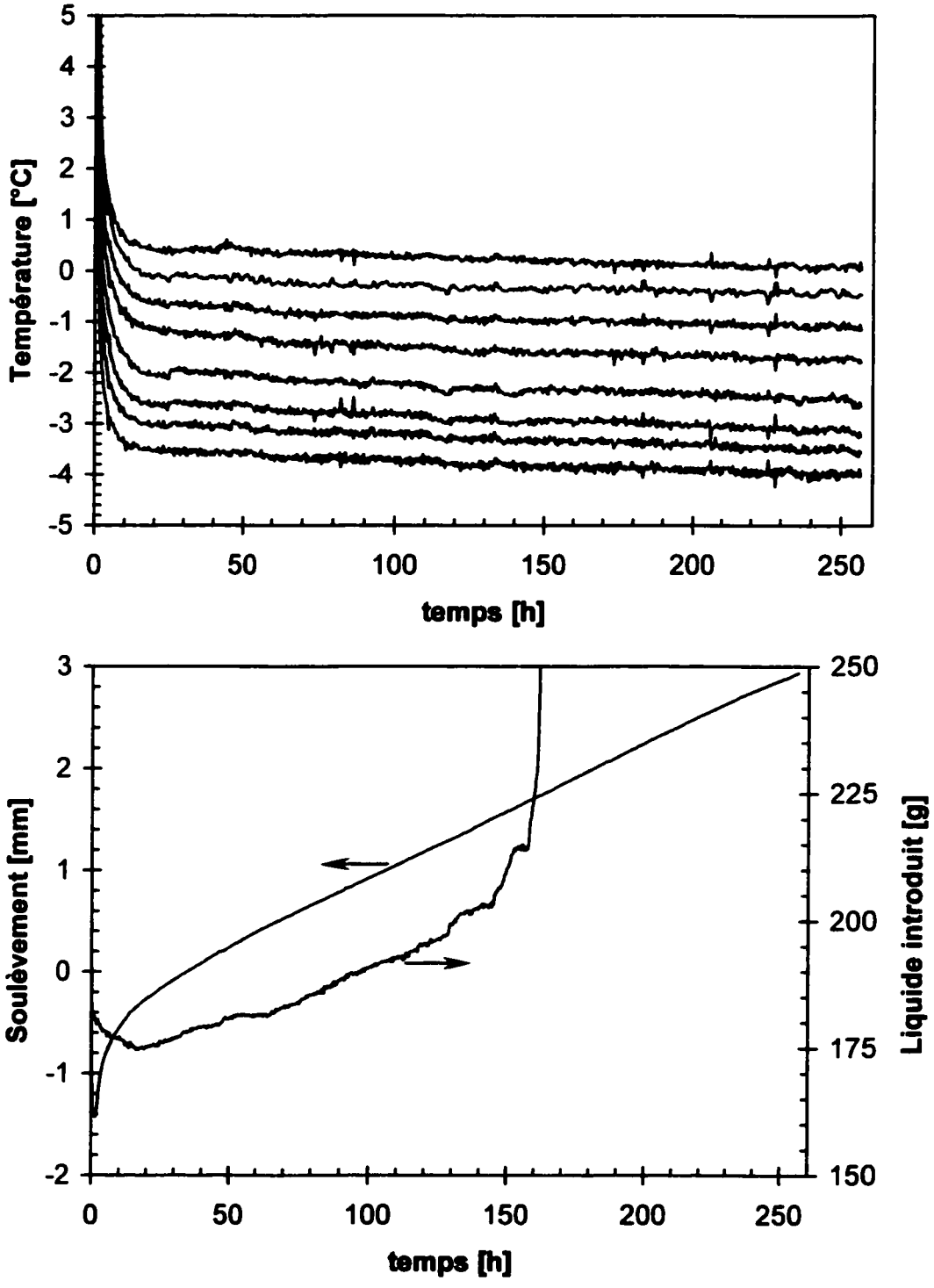


Figure A-IV.7: Données brutes recueillies lors de l'essai 20.

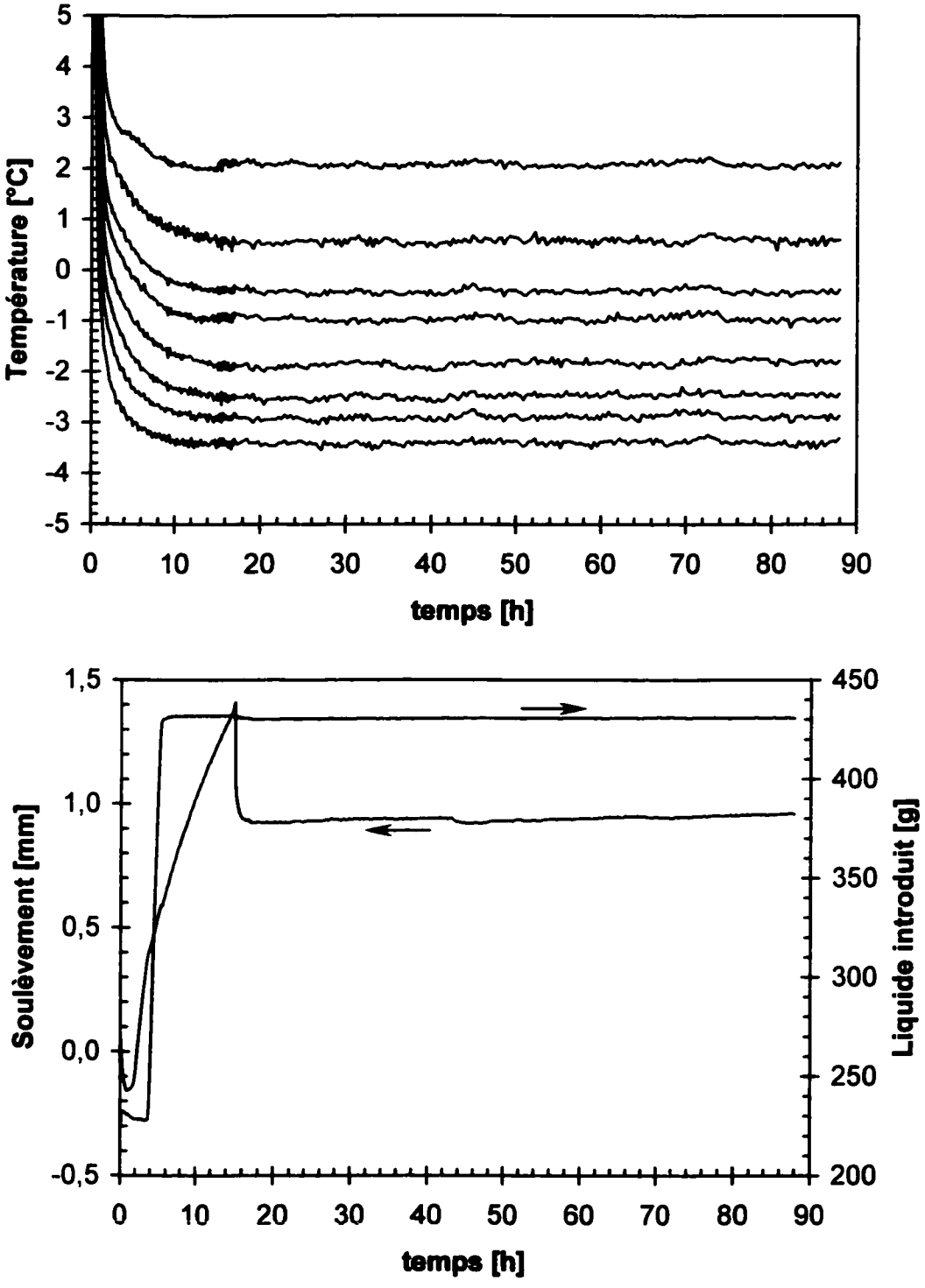


Figure A-IV.8a: Données brutes recueillies lors de l'essai 21.

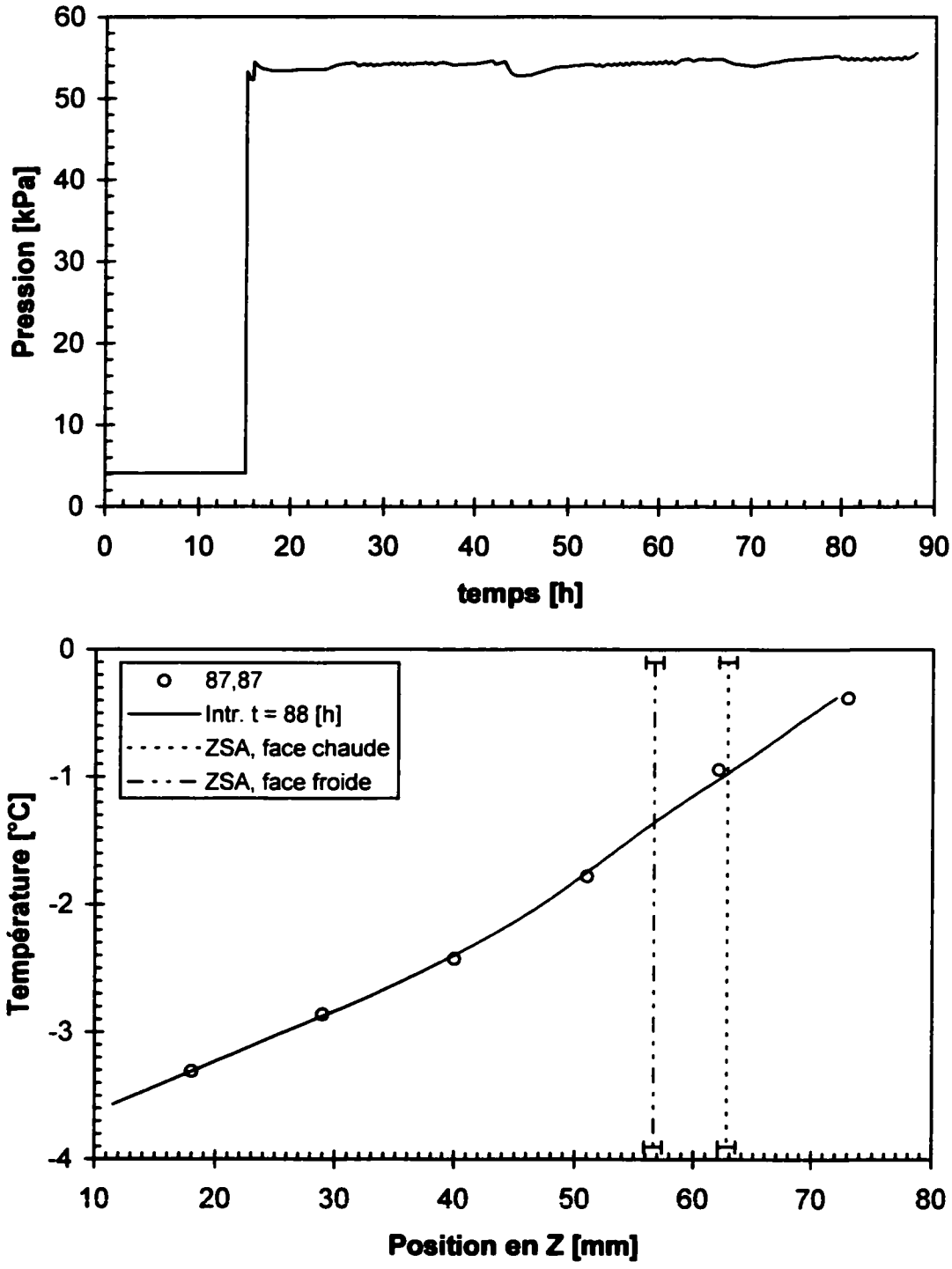


Figure A-IV.8b: Données brutes recueillies lors de l'essai 21.

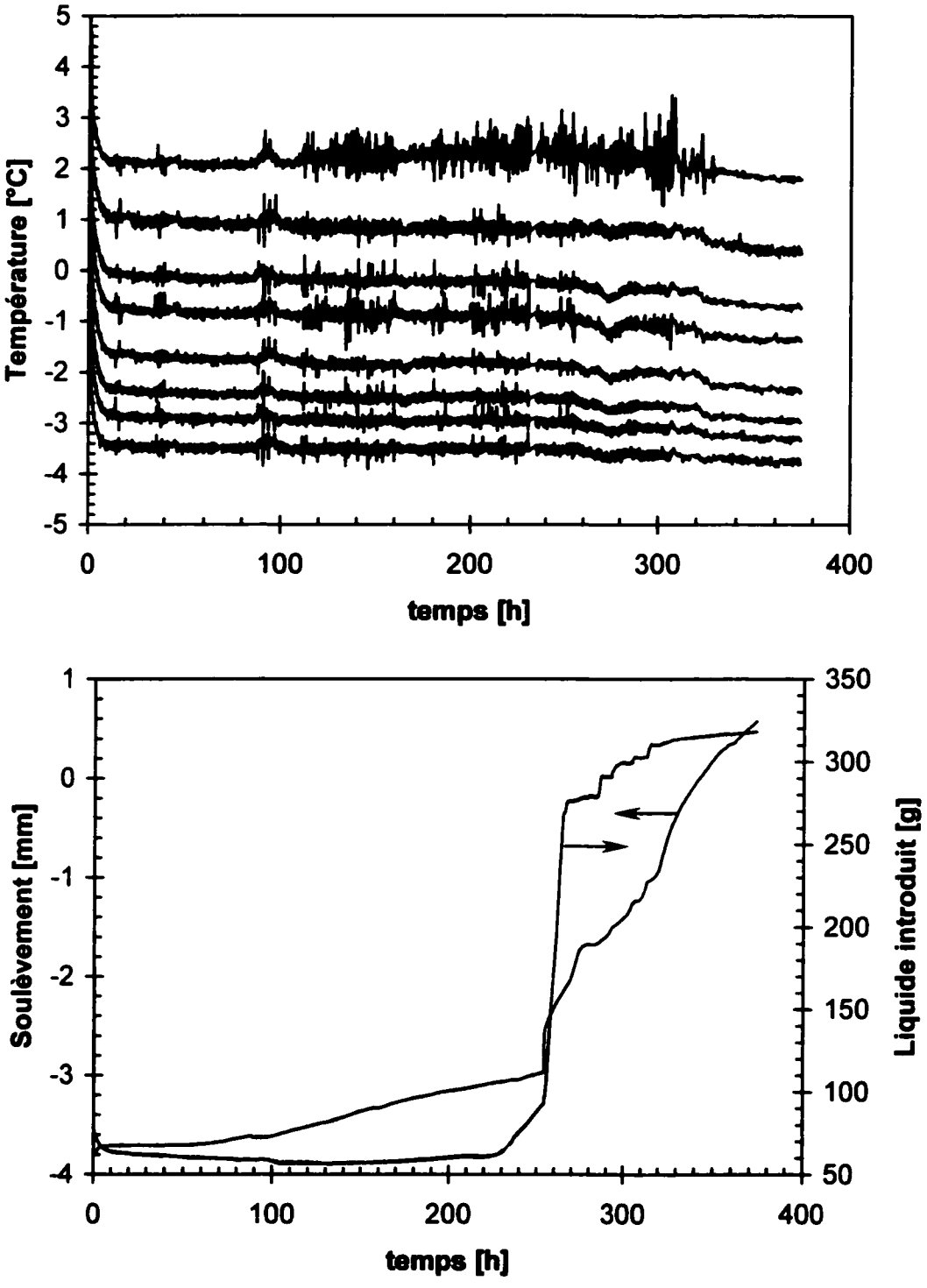


Figure A-IV.9a: Données brutes recueillies lors de l'essai 22.

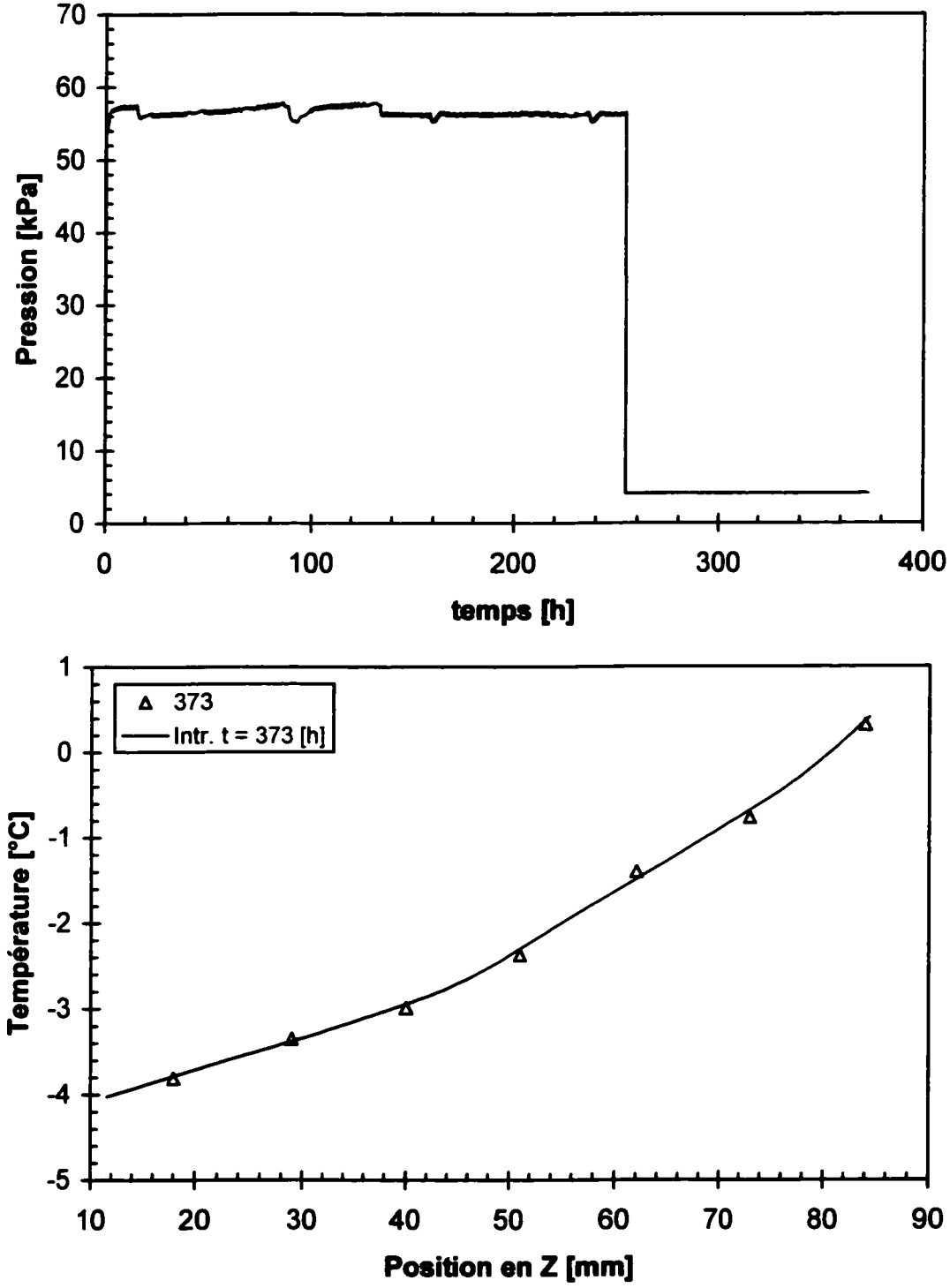


Figure A-IV.9b: Données brutes recueillies lors de l'essai 22.

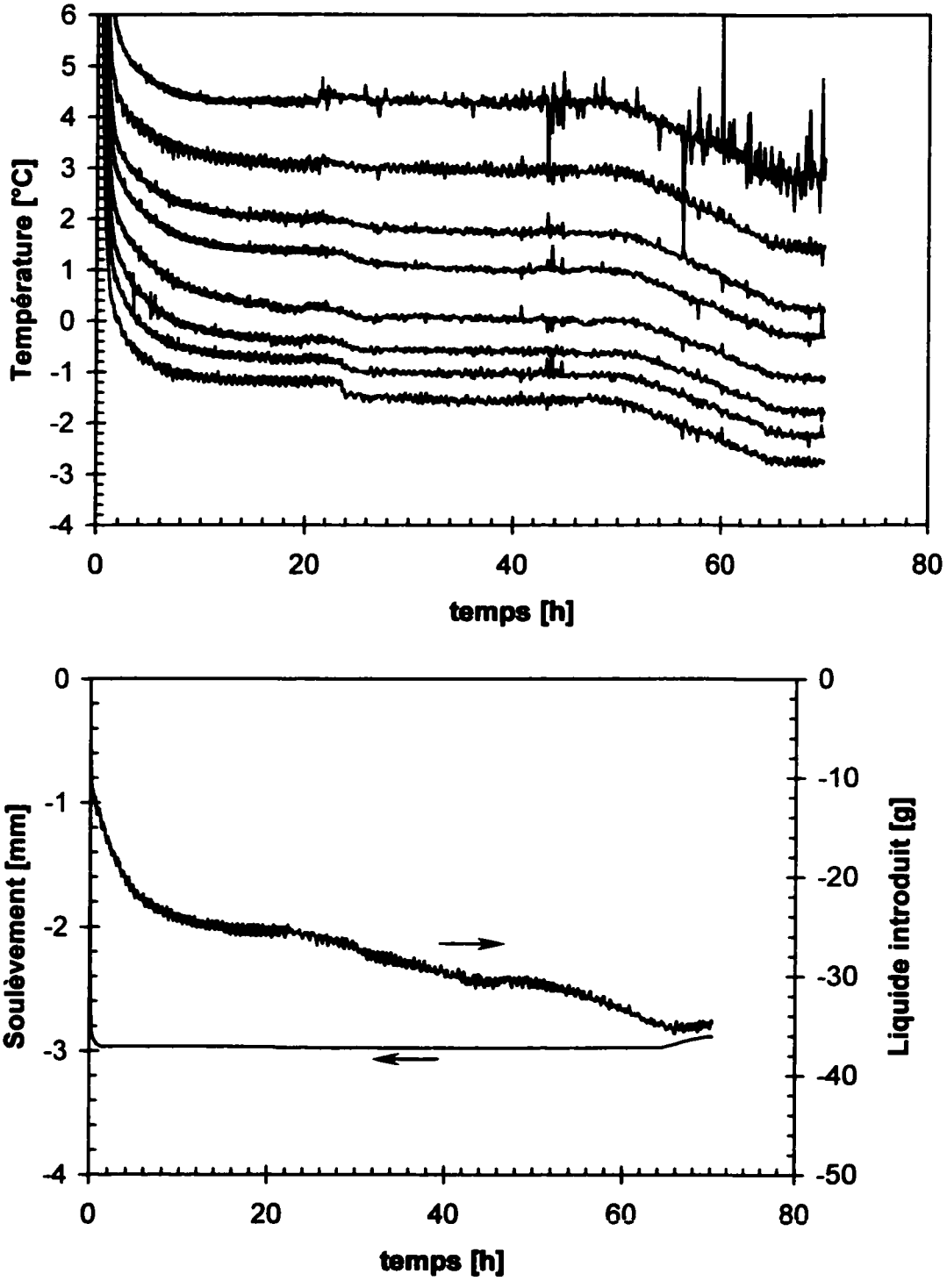


Figure A-IV.10a: Données brutes recueillies lors de l'essai 23.

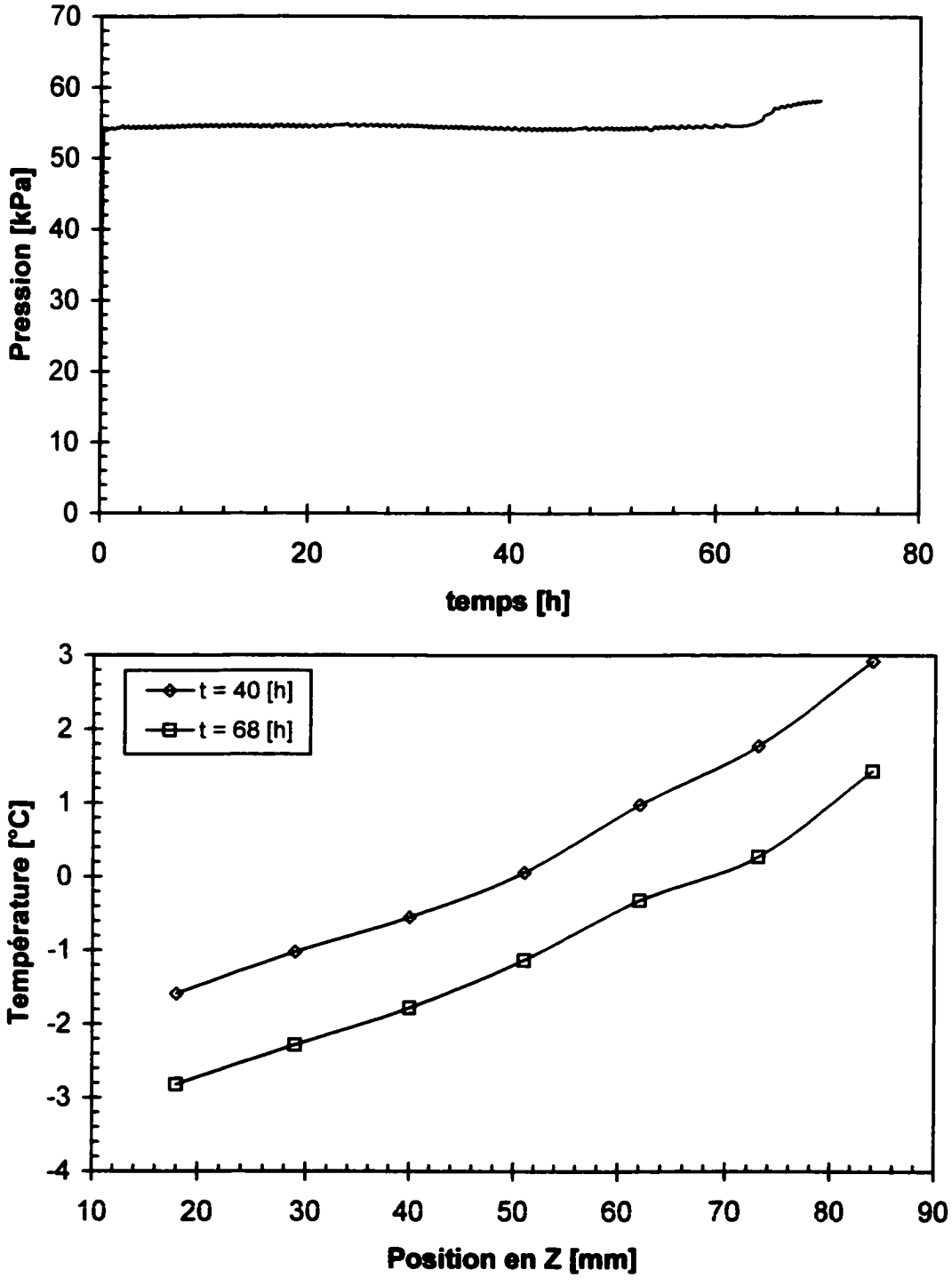


Figure A-IV.10b: Données brutes recueillies lors de l'essai 23.

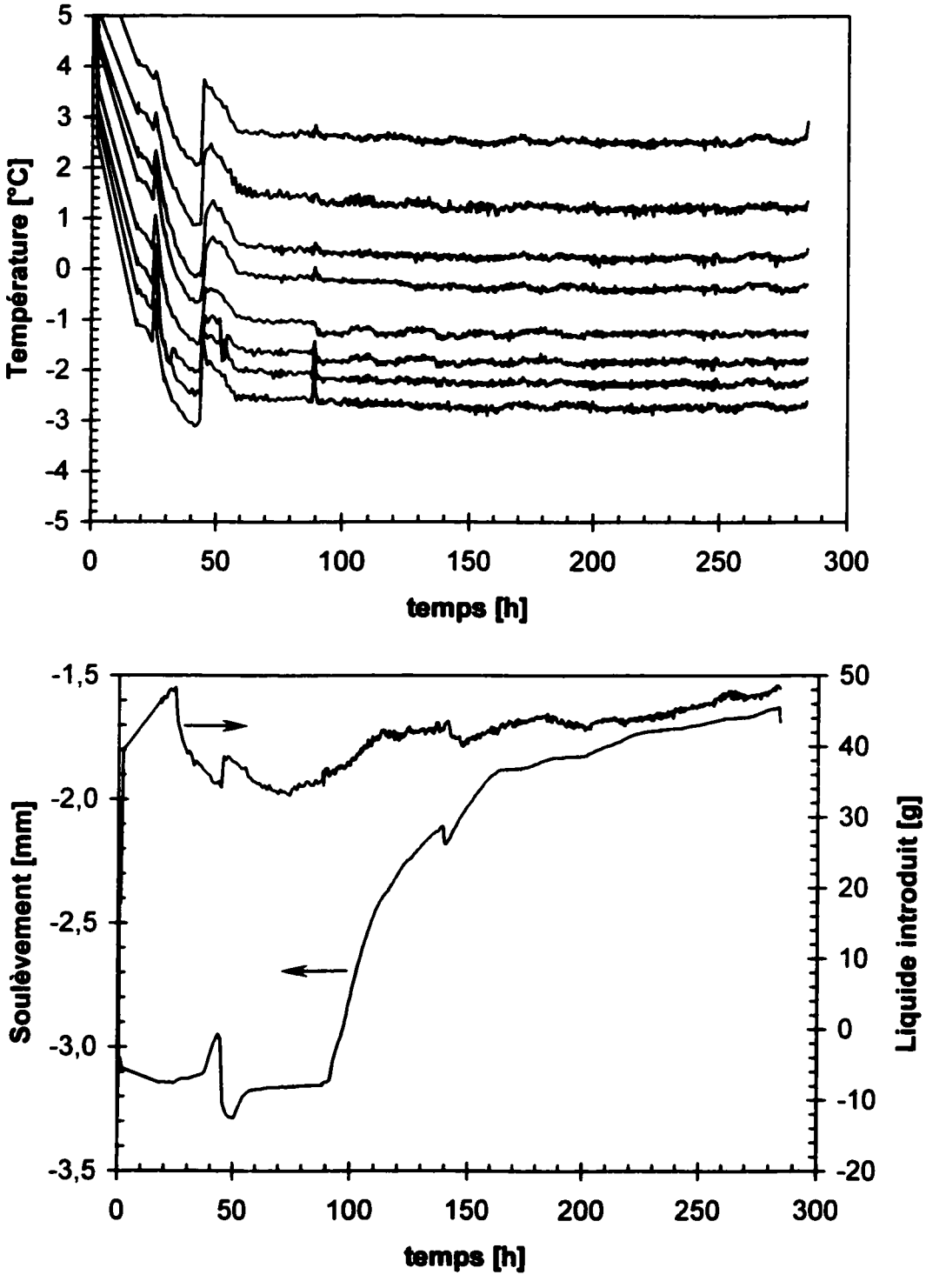


Figure A-IV.11a: Données brutes recueillies lors de l'essai 24.

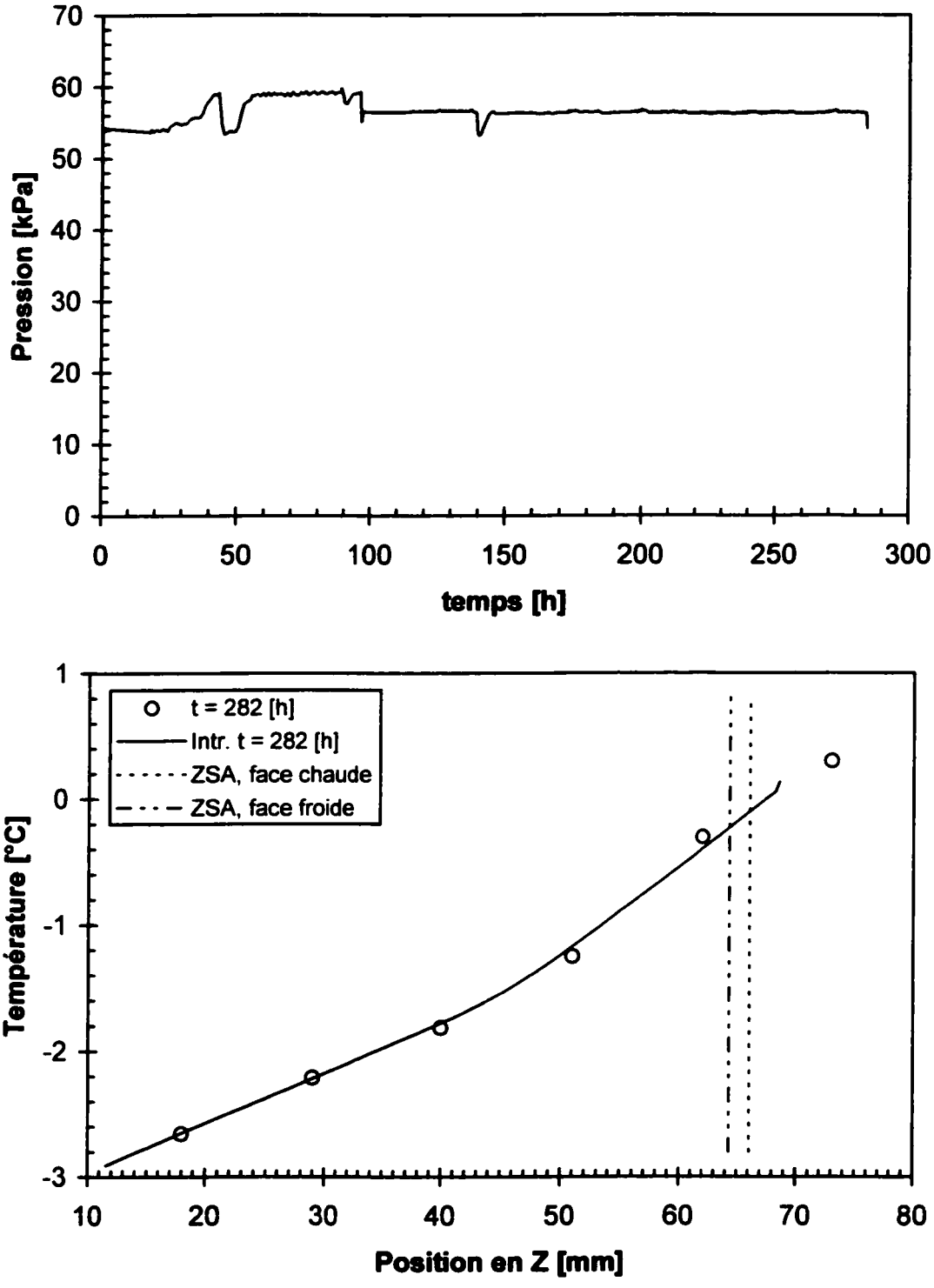


Figure A-IV.11b: Données brutes recueillies lors de l'essai 24.

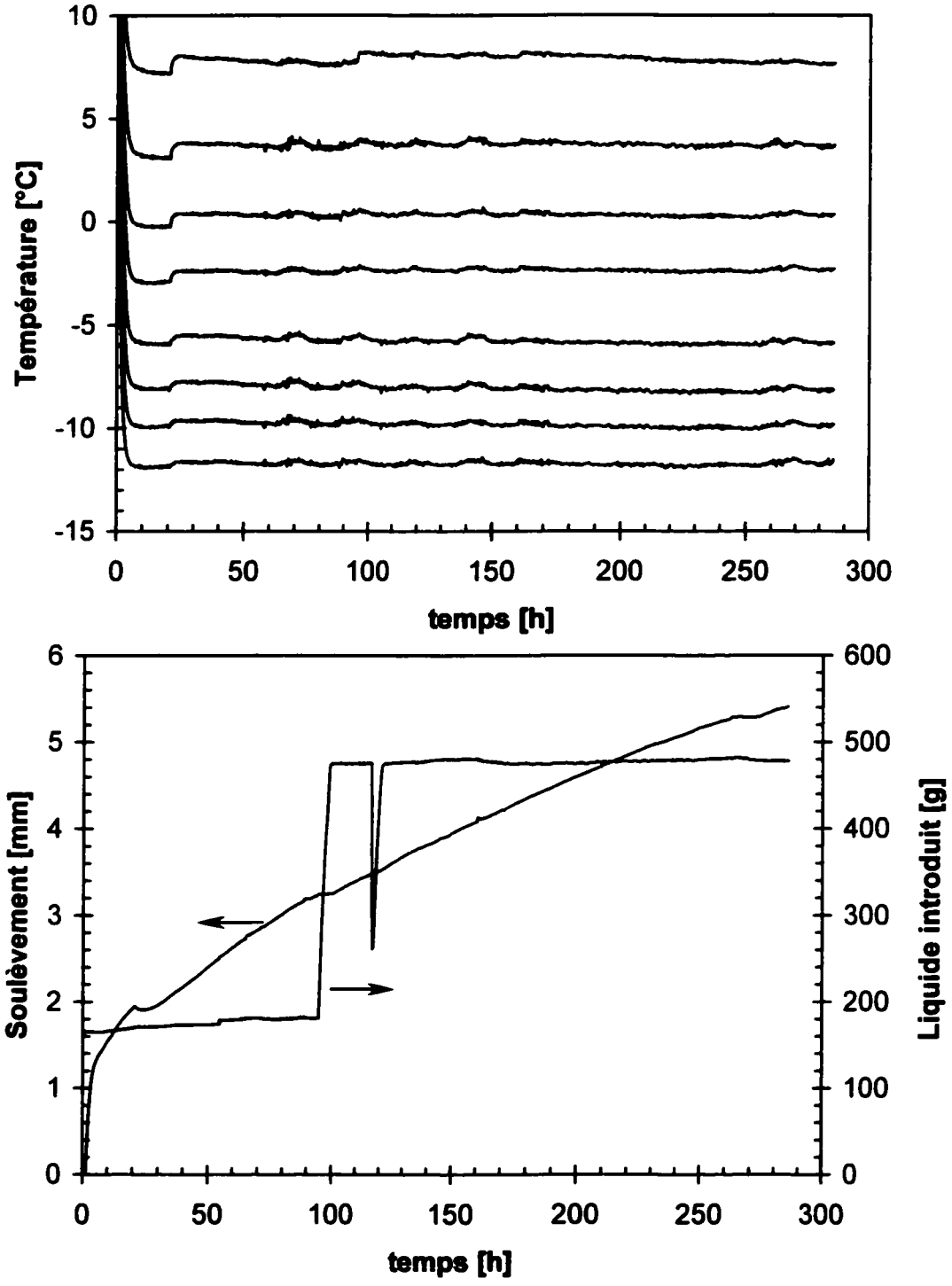


Figure A-IV.12a: Données brutes recueillies lors de l'essai 25.

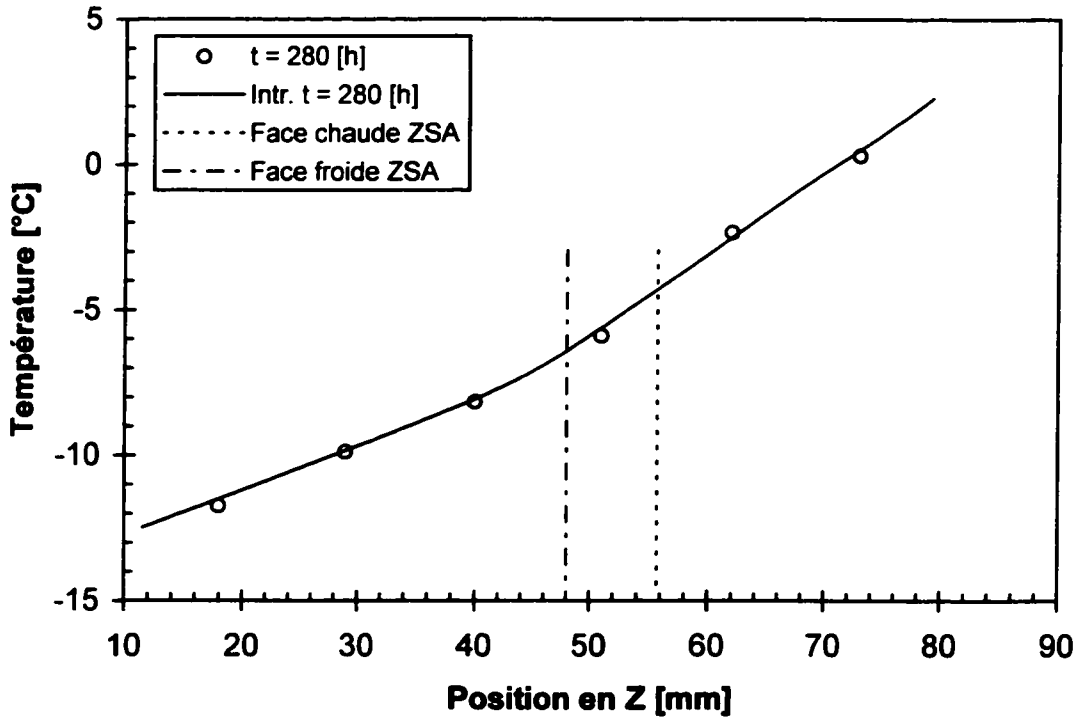


Figure A-IV.12b: Données brutes recueillies lors de l'essai 25.

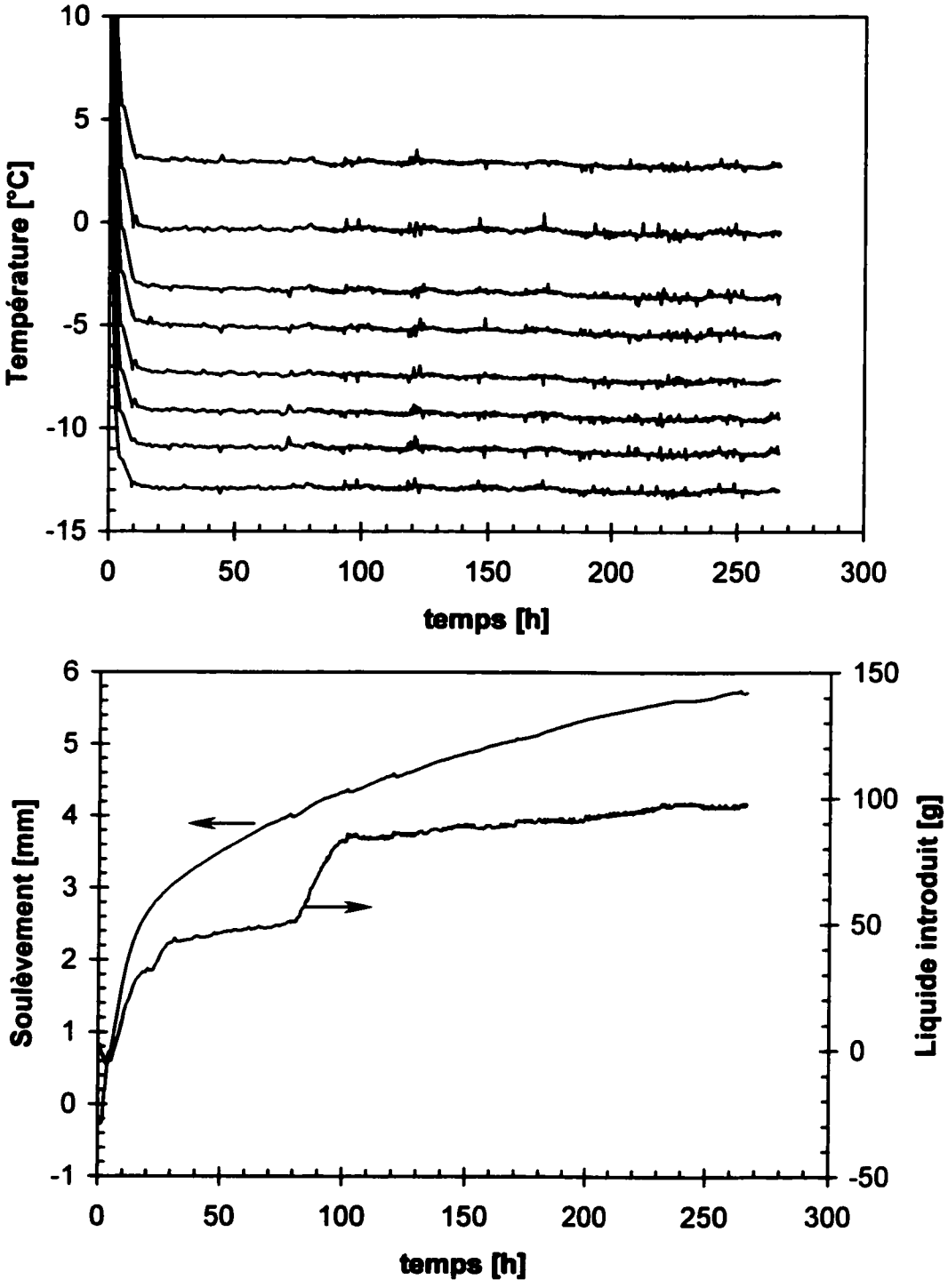


Figure A-IV.13a: Données brutes recueillies lors de l'essai 26.

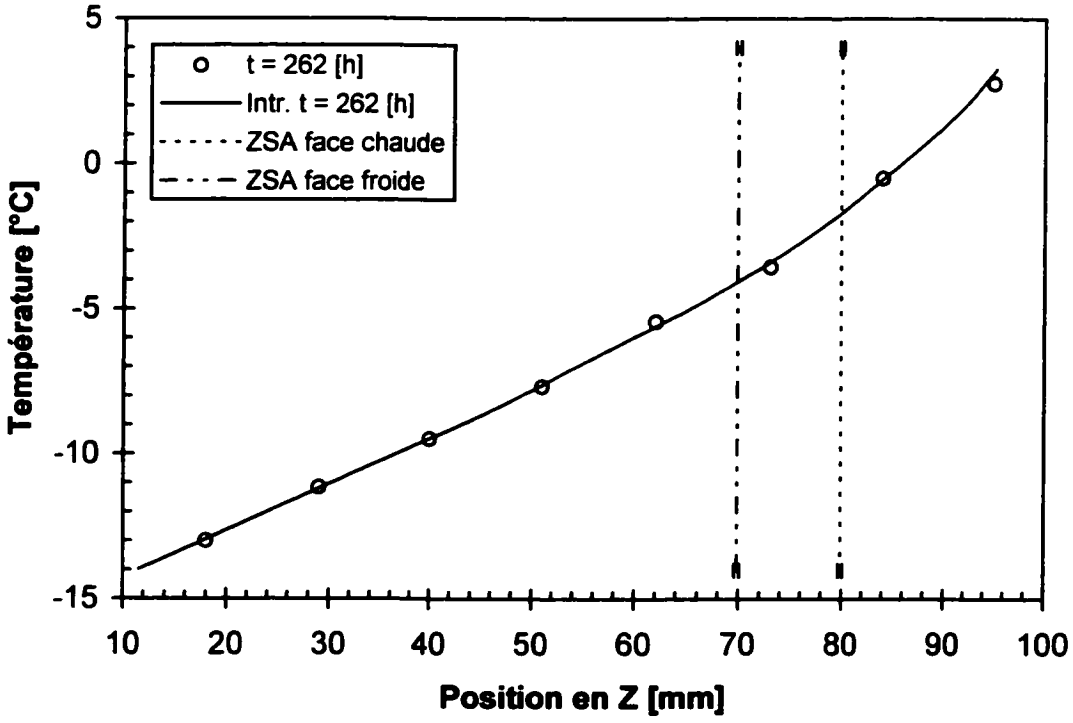


Figure A-IV.13b: Données brutes recueillies lors de l'essai 26.

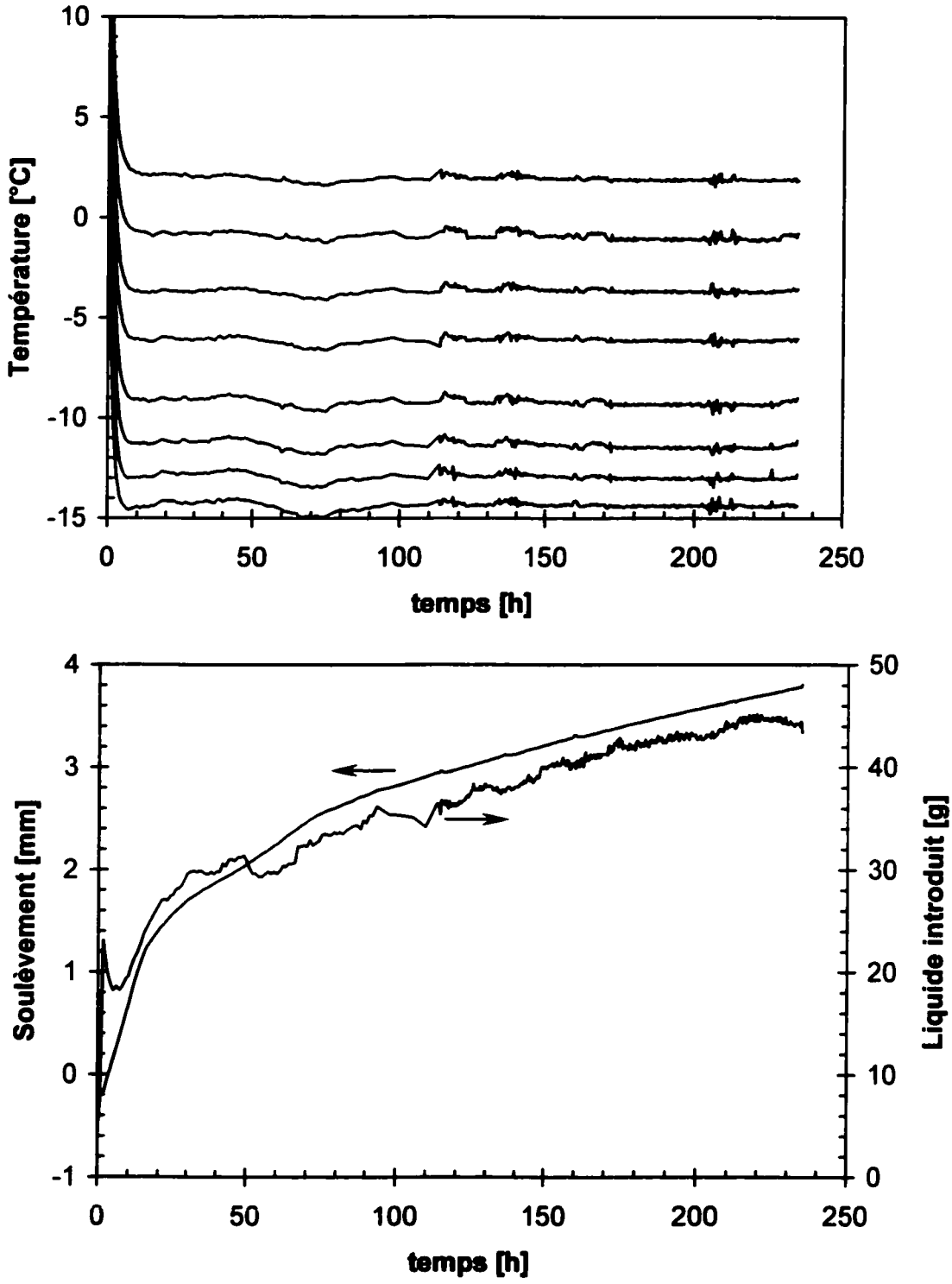


Figure A-IV.14a: Données brutes recueillies lors de l'essai 27.

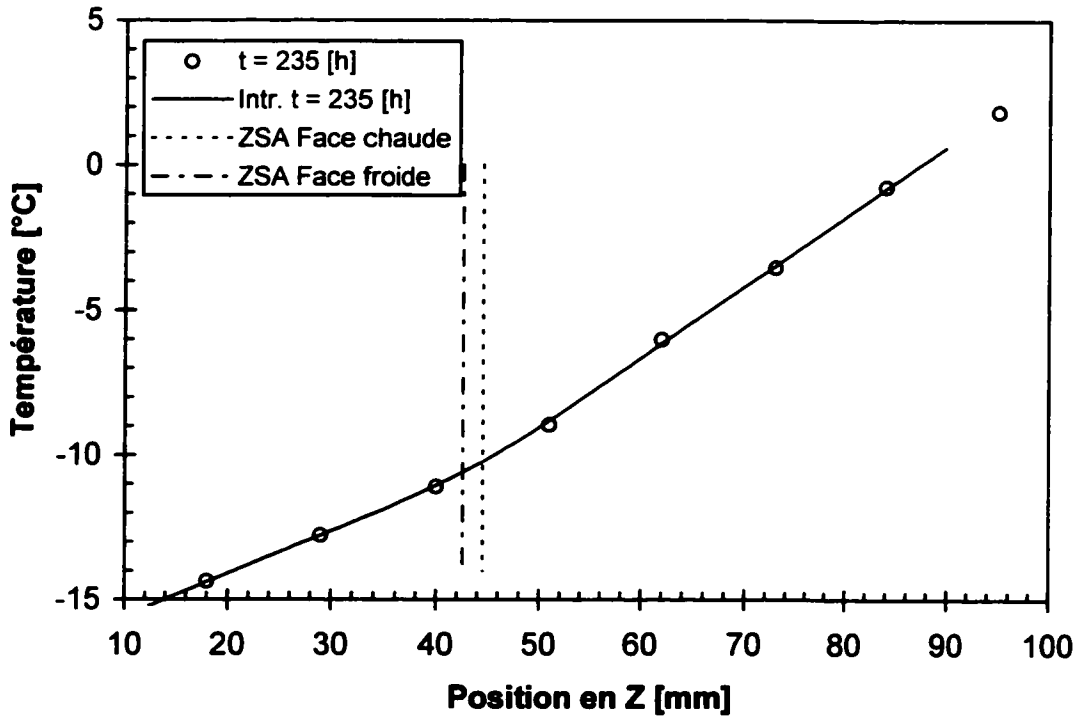


Figure A-IV.14b: Données brutes recueillies lors de l'essai 27.

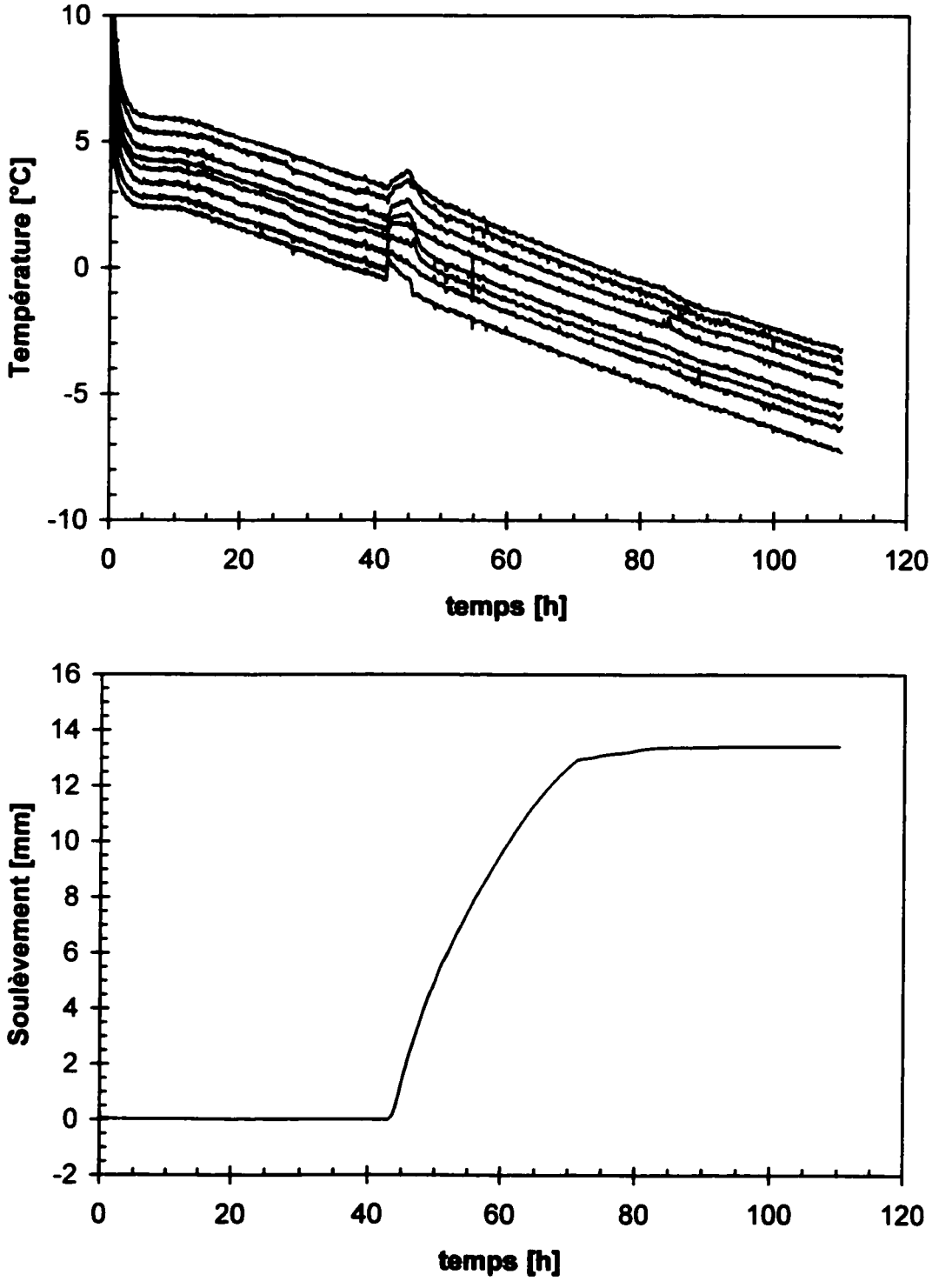


Figure A-IV.15: Données brutes recueillies lors de l'essai 28.

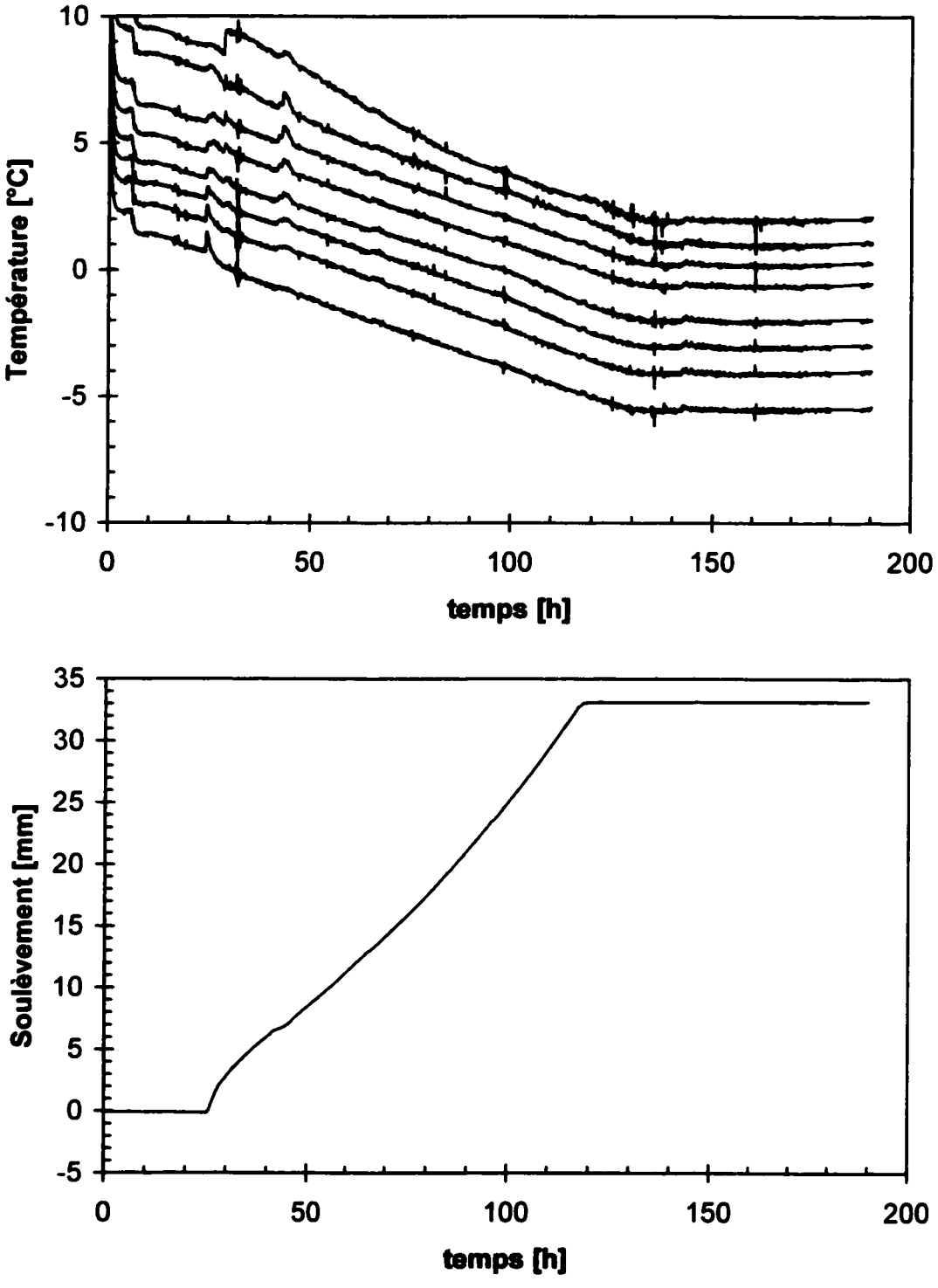


Figure A-IV.16a: Données brutes recueillies lors de l'essai 29.

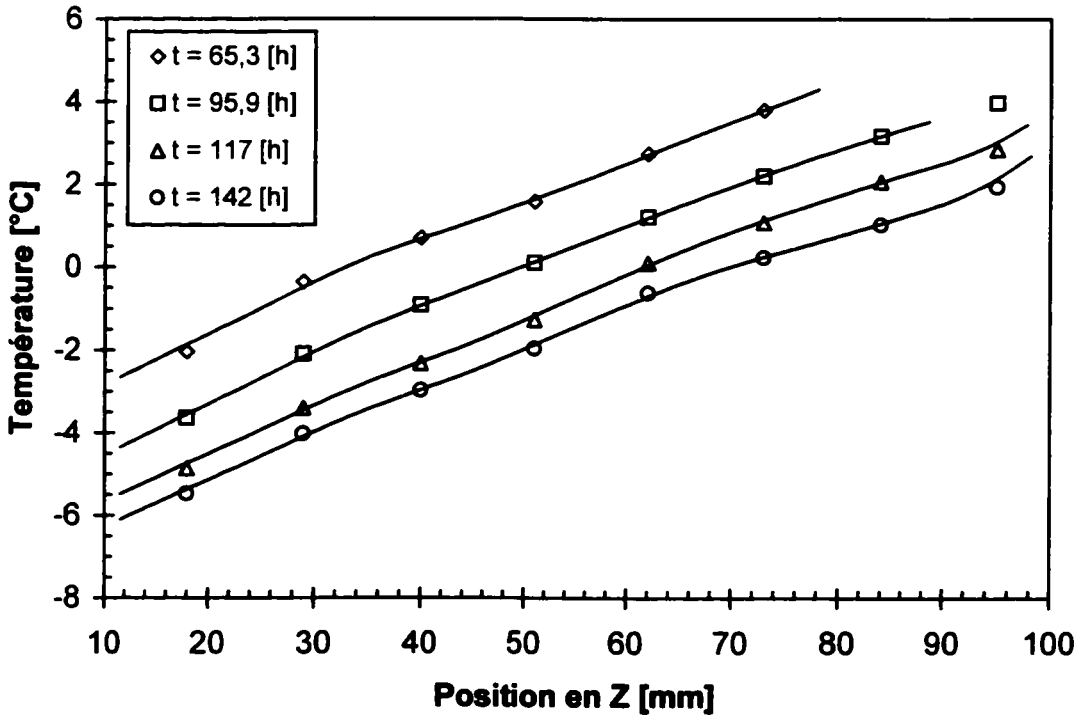


Figure A-IV.16b: Données brutes recueillies lors de l'essai 29.

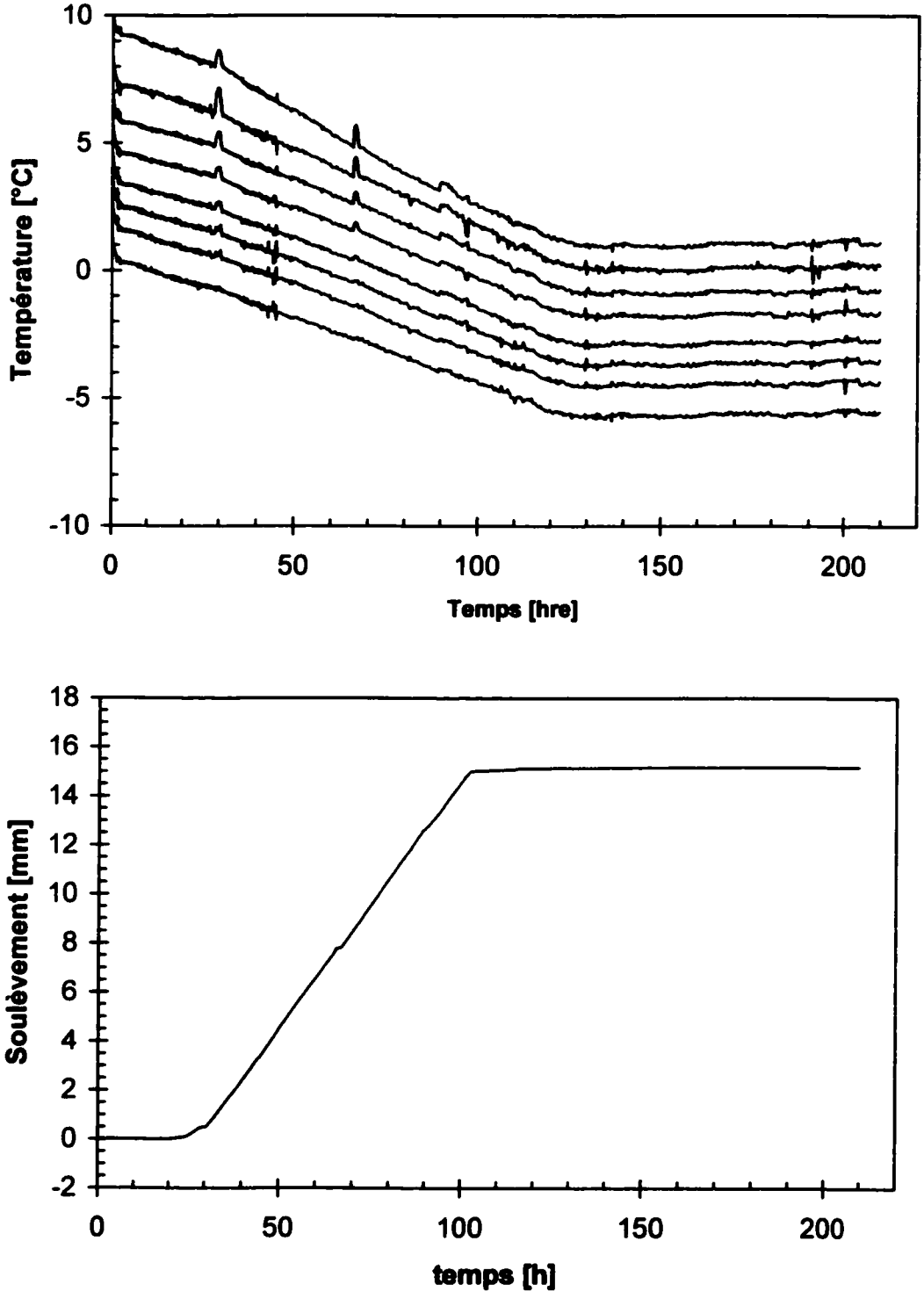


Figure A-IV.17a: Données brutes recueillies lors de l'essai 30.

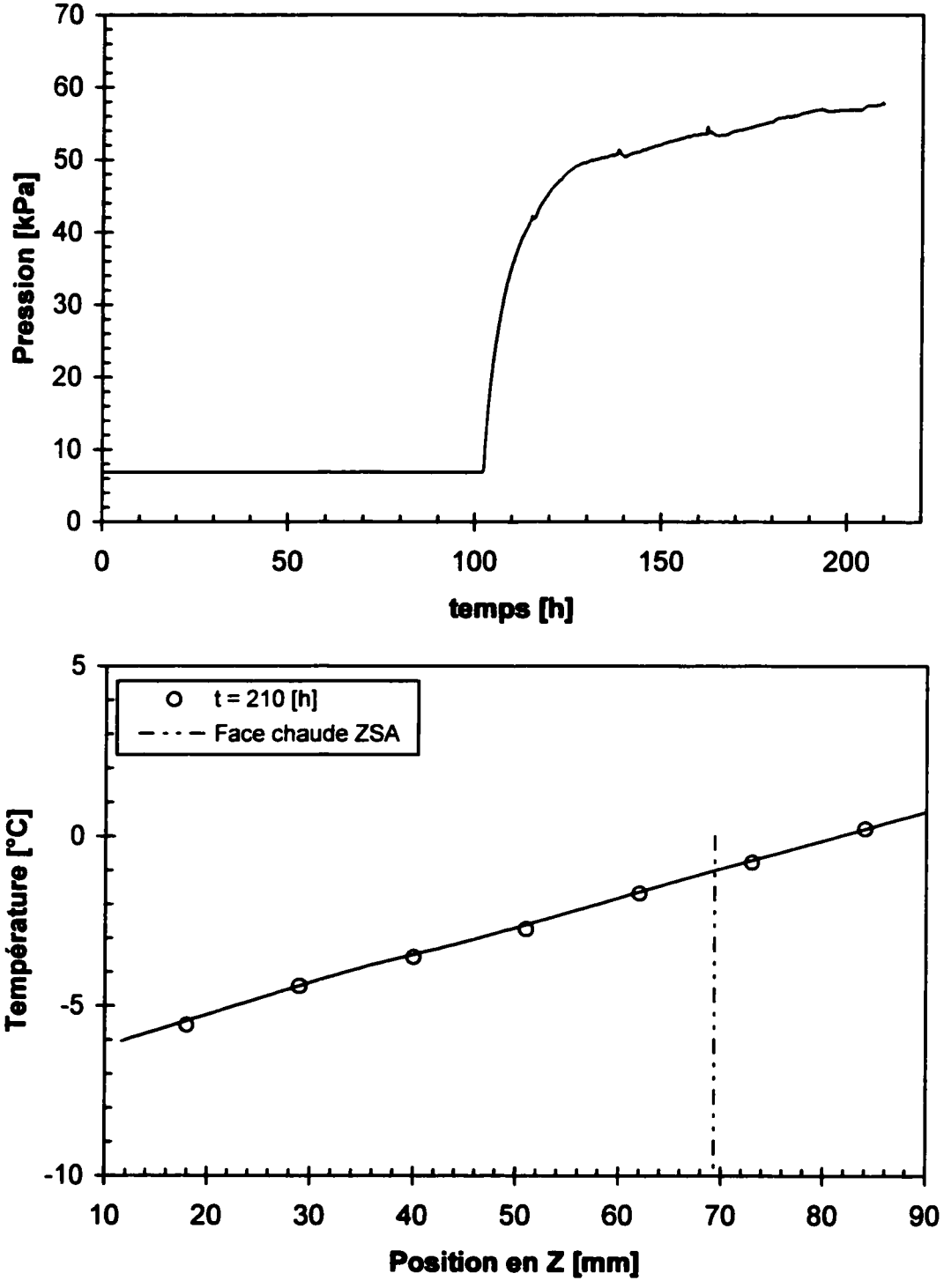
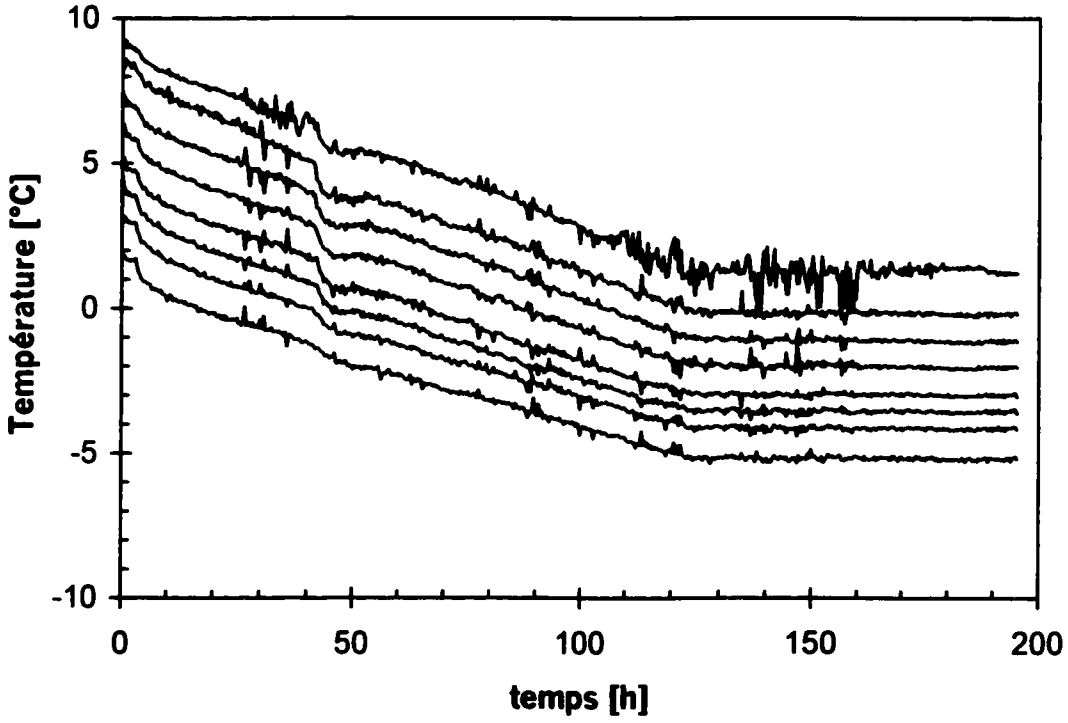


Figure A-IV.17b: Données brutes recueillies lors de l'essai 30.



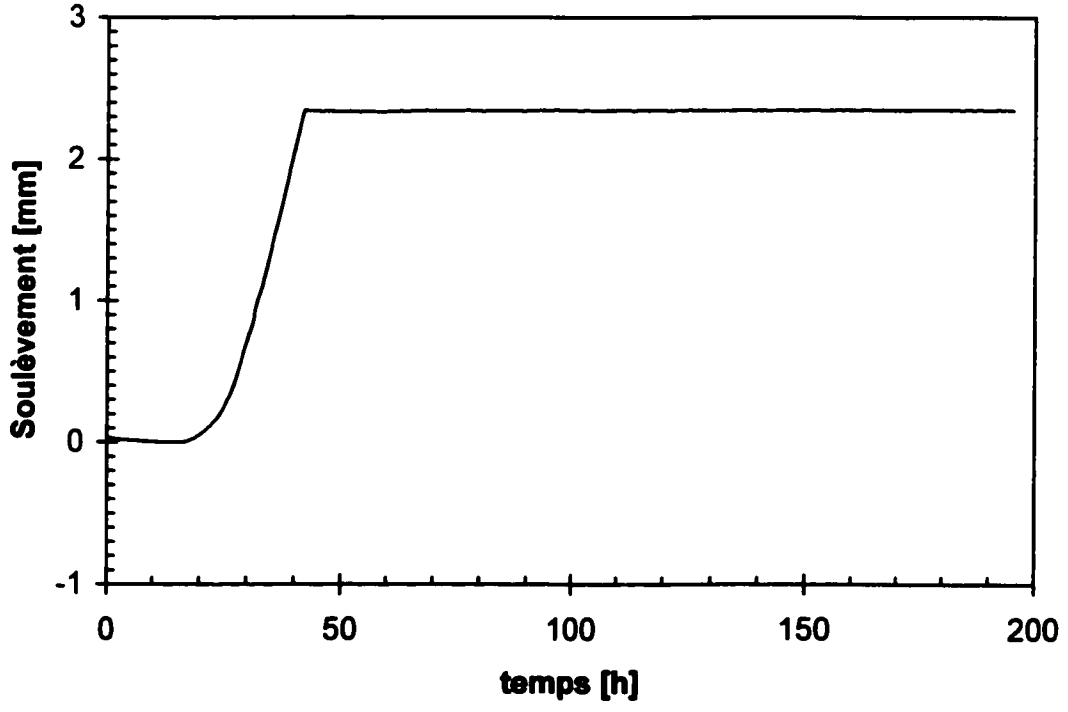


Figure A-IV.18a: Données brutes recueillies lors de l'essai 31.

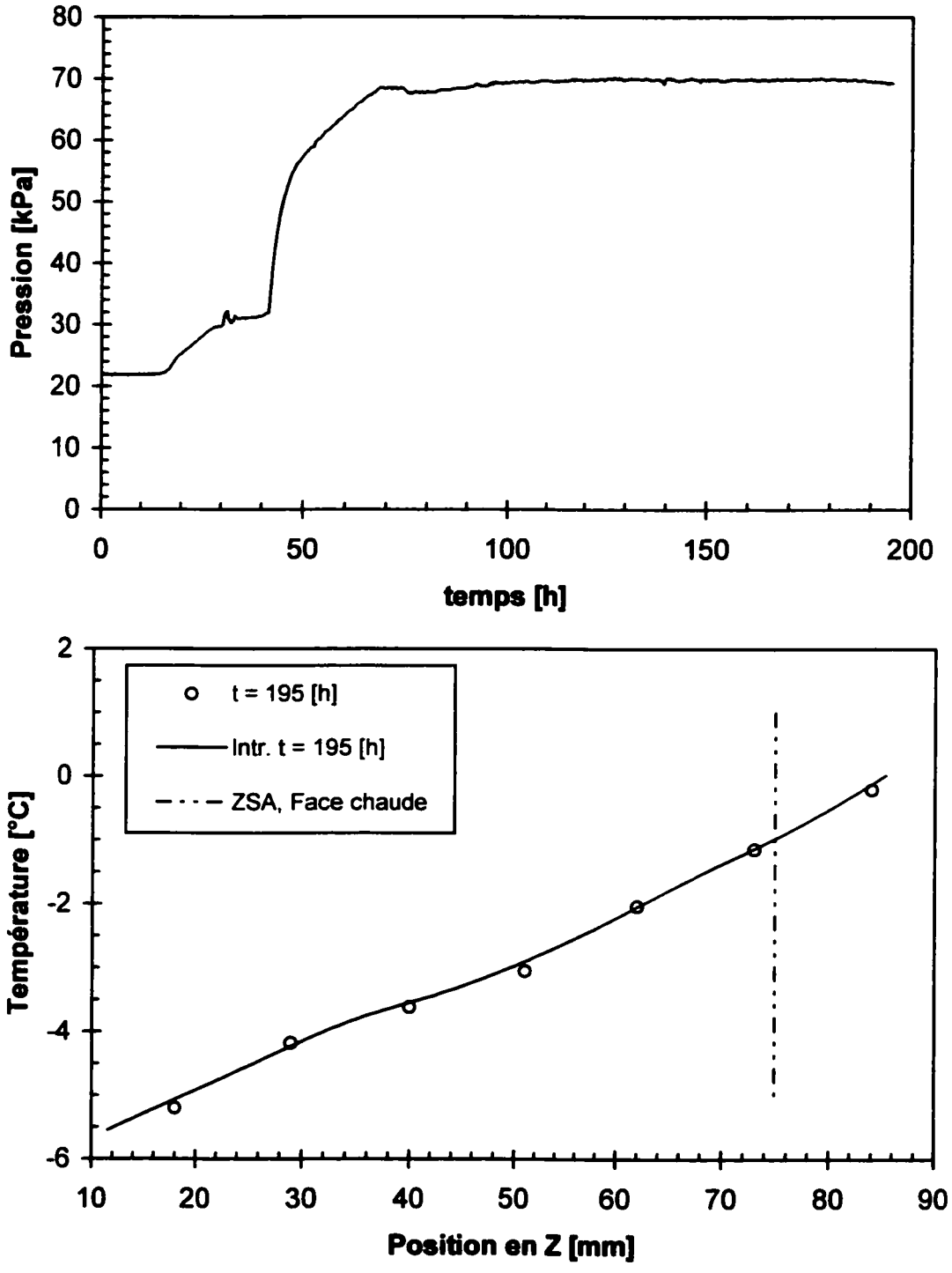


Figure A-IV.18b: Données brutes recueillies lors de l'essai 31.

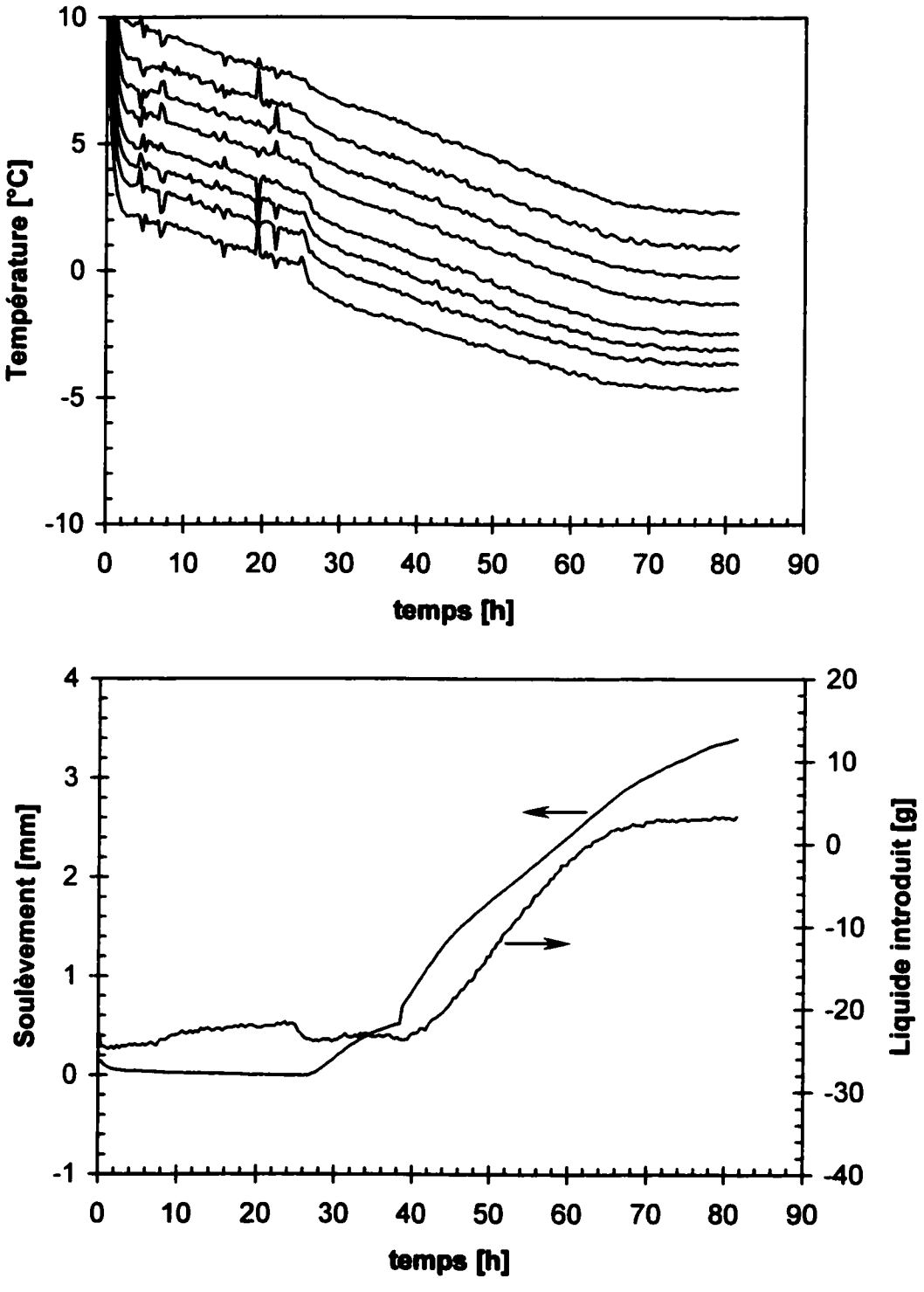


Figure A-IV.19a: Données brutes recueillies lors de l'essai 32.

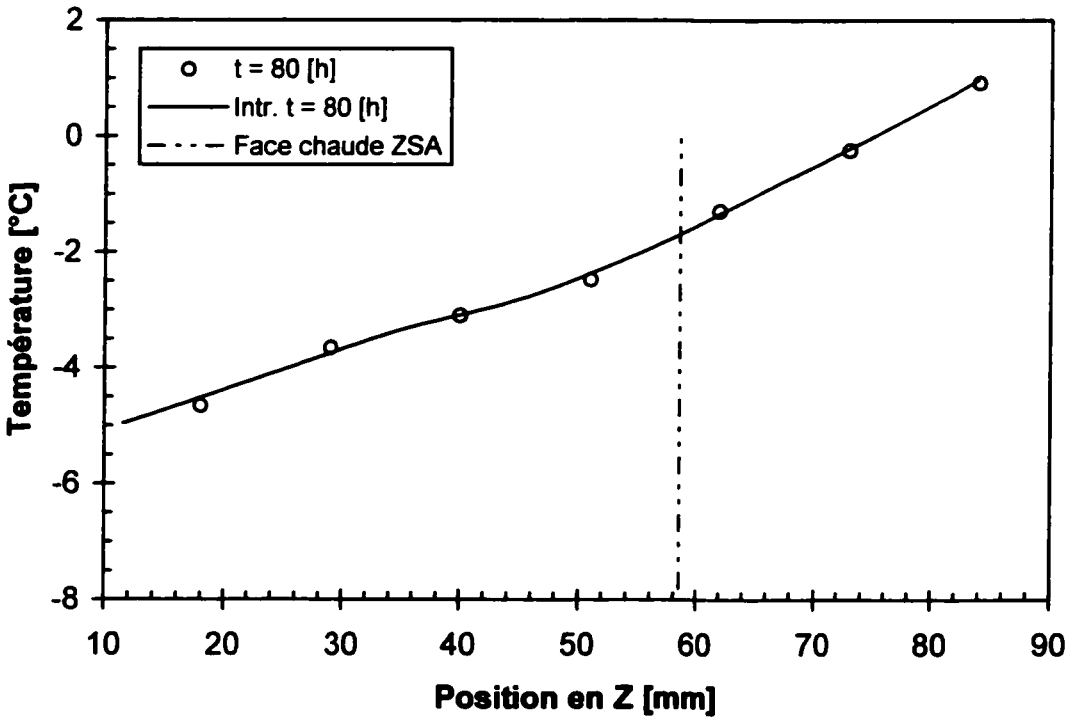


Figure A-IV.19b: Données brutes recueillies lors de l'essai 32.

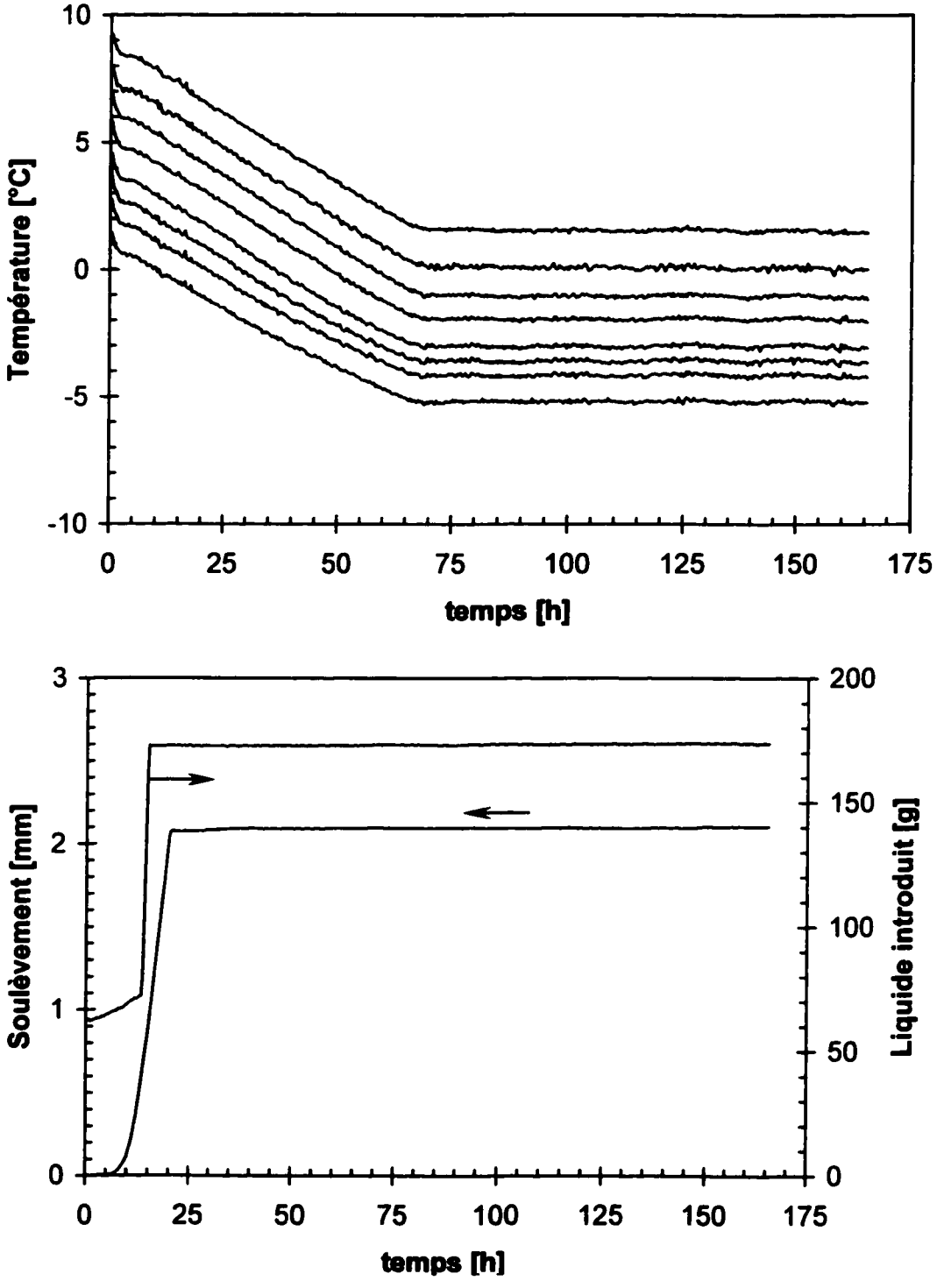


Figure A-IV.20a: Données brutes recueillies lors de l'essai 33.

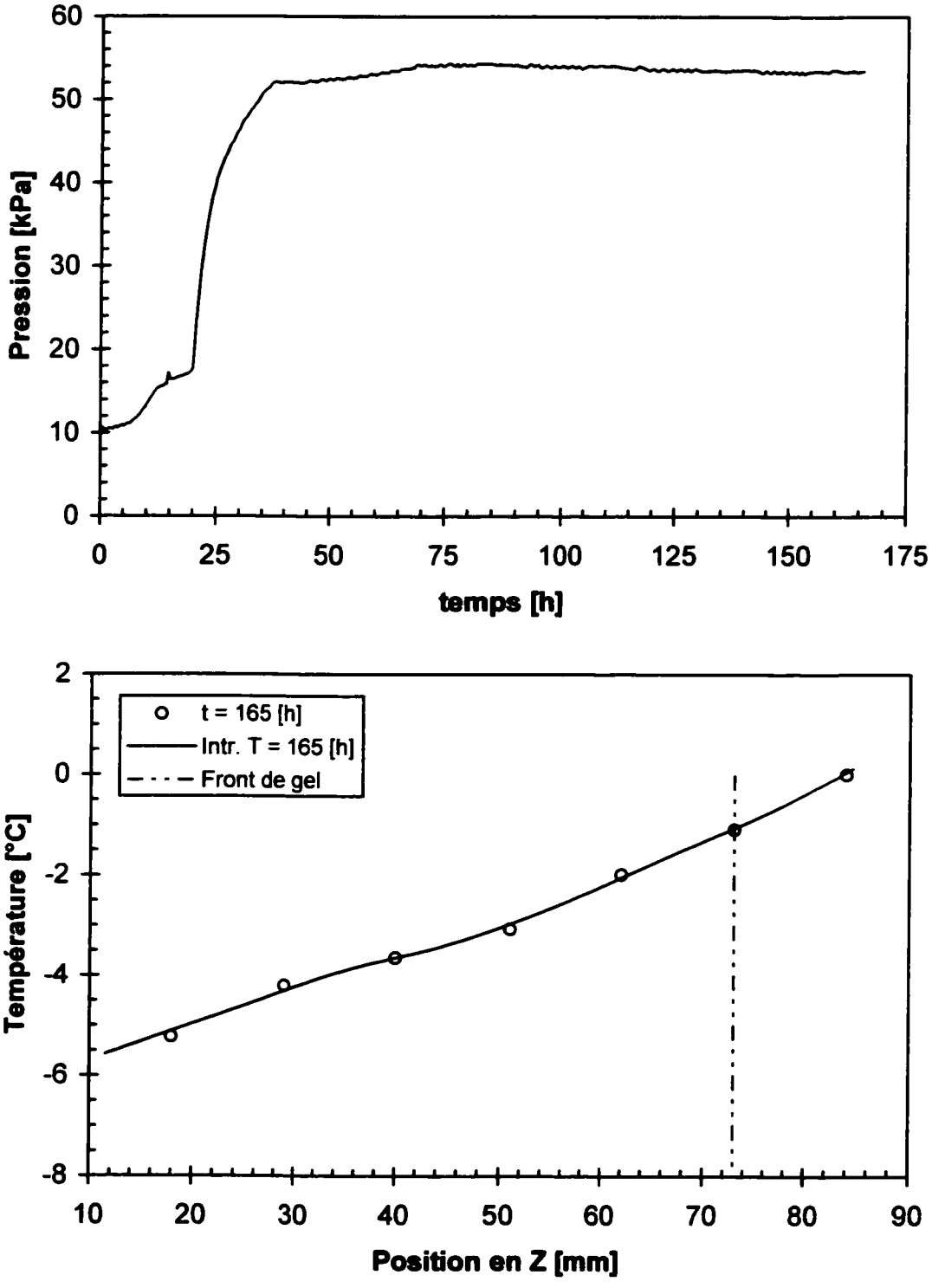


Figure A-IV.20b: Données brutes recueillies lors de l'essai 33.

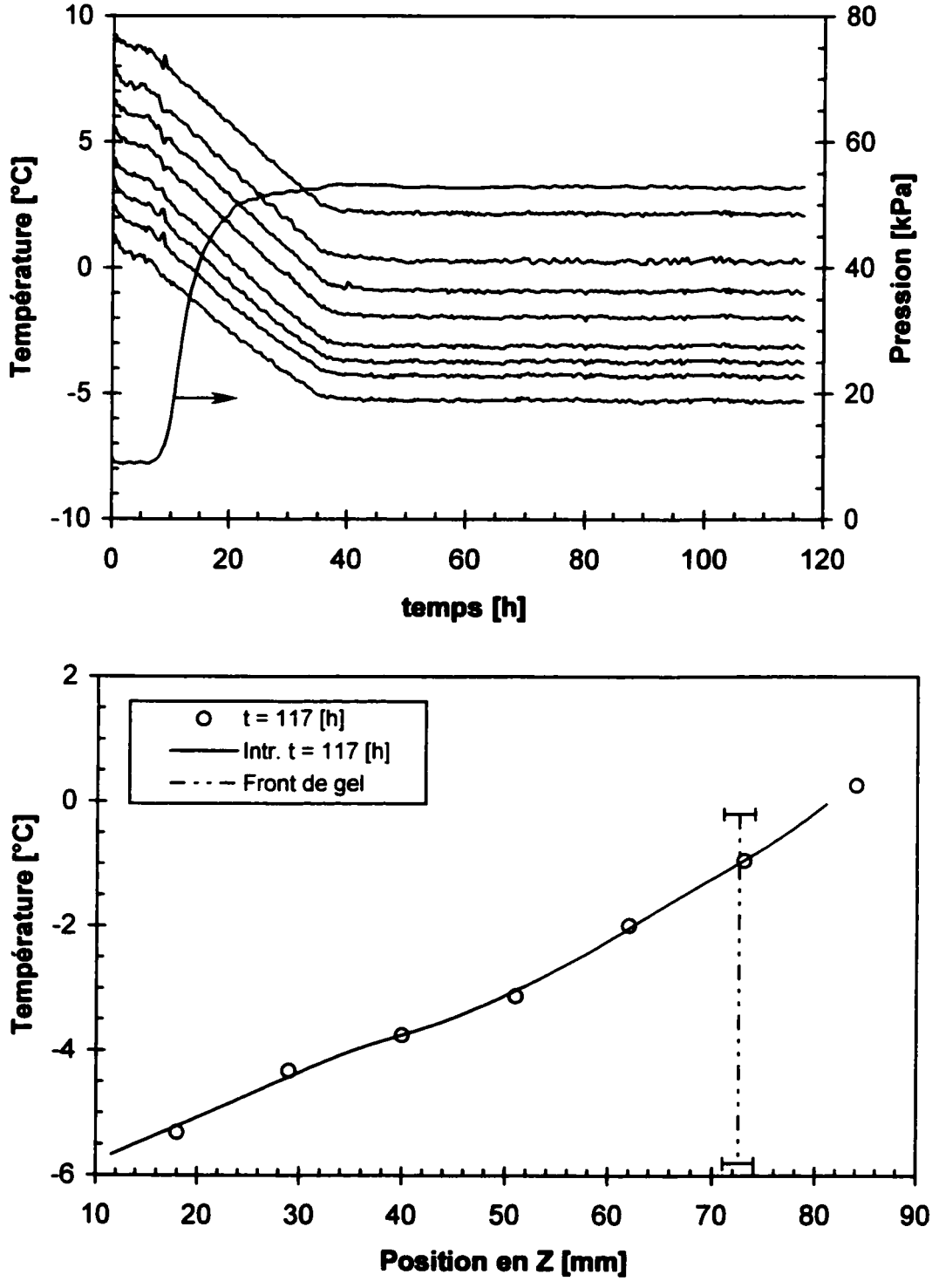


Figure A-IV.21: Données brutes recueillies lors de l'essai 34.

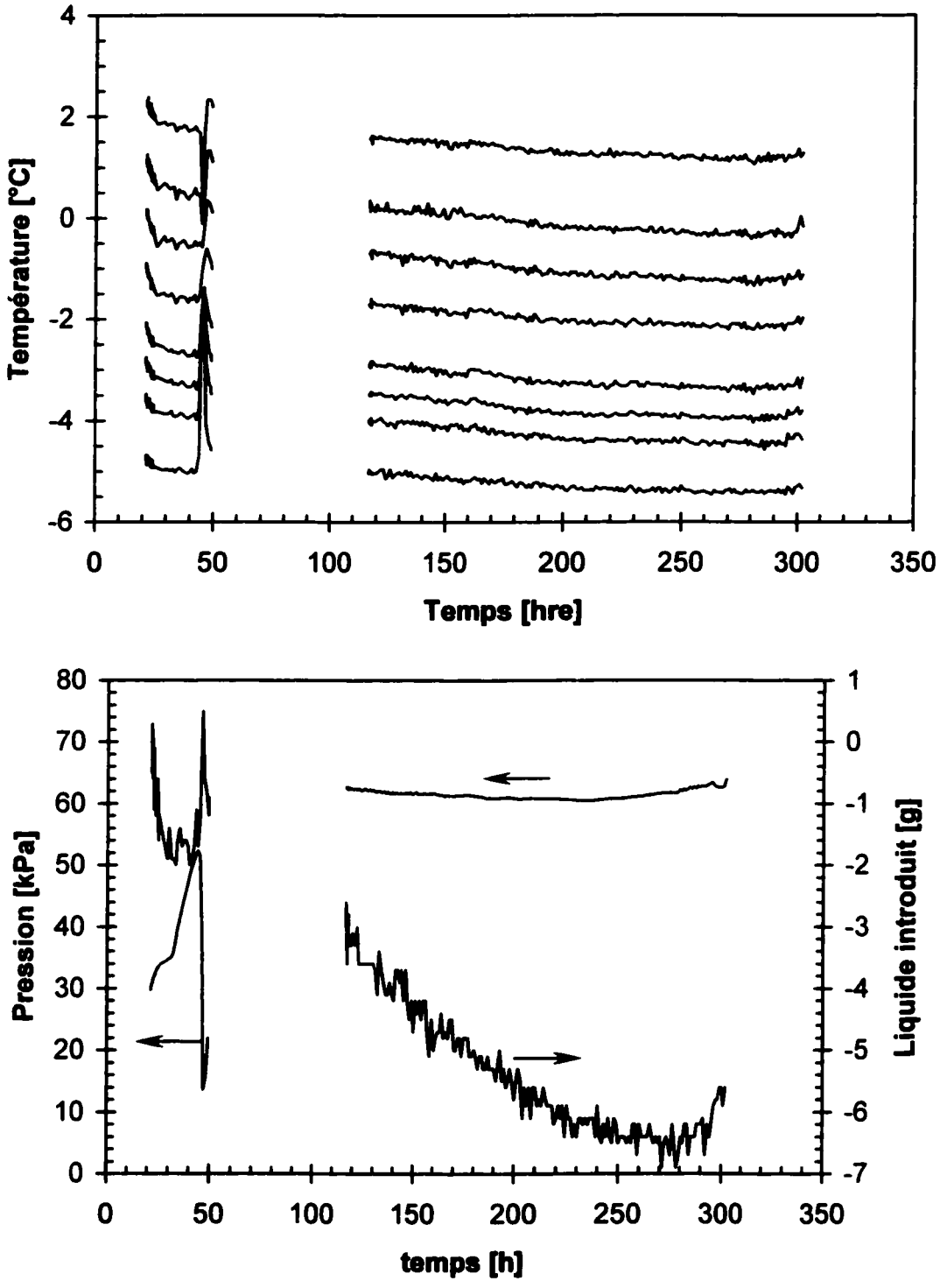


Figure A-IV.22a: Données brutes recueillies lors de l'essai 36.

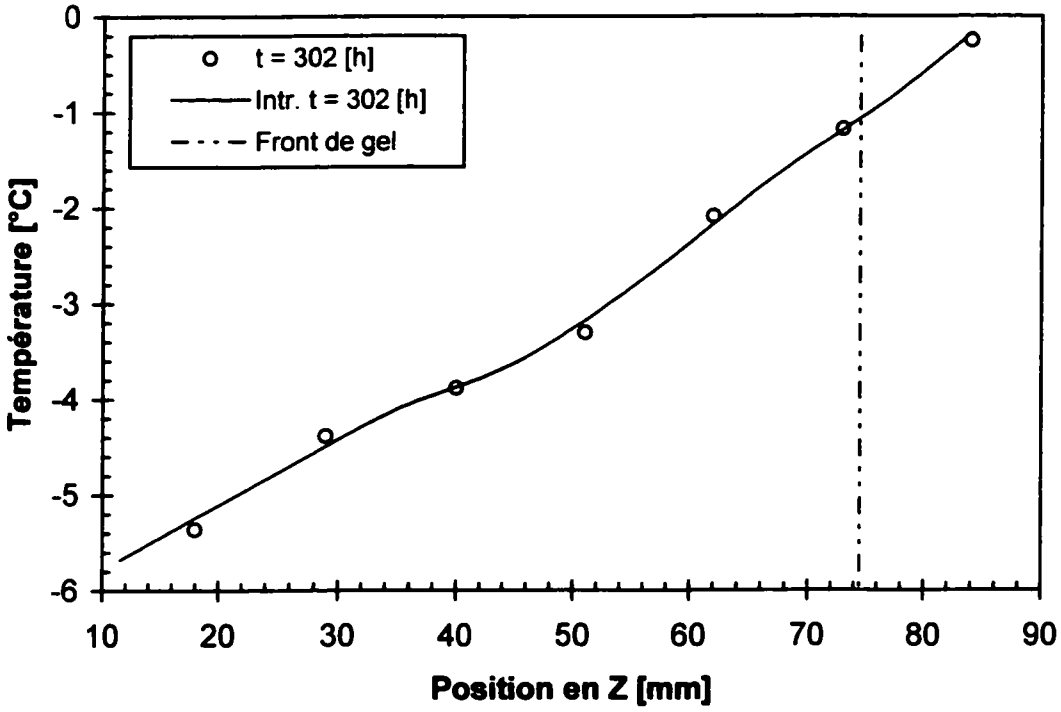


Figure A-IV.22b: Données brutes recueillies lors de l'essai 36.

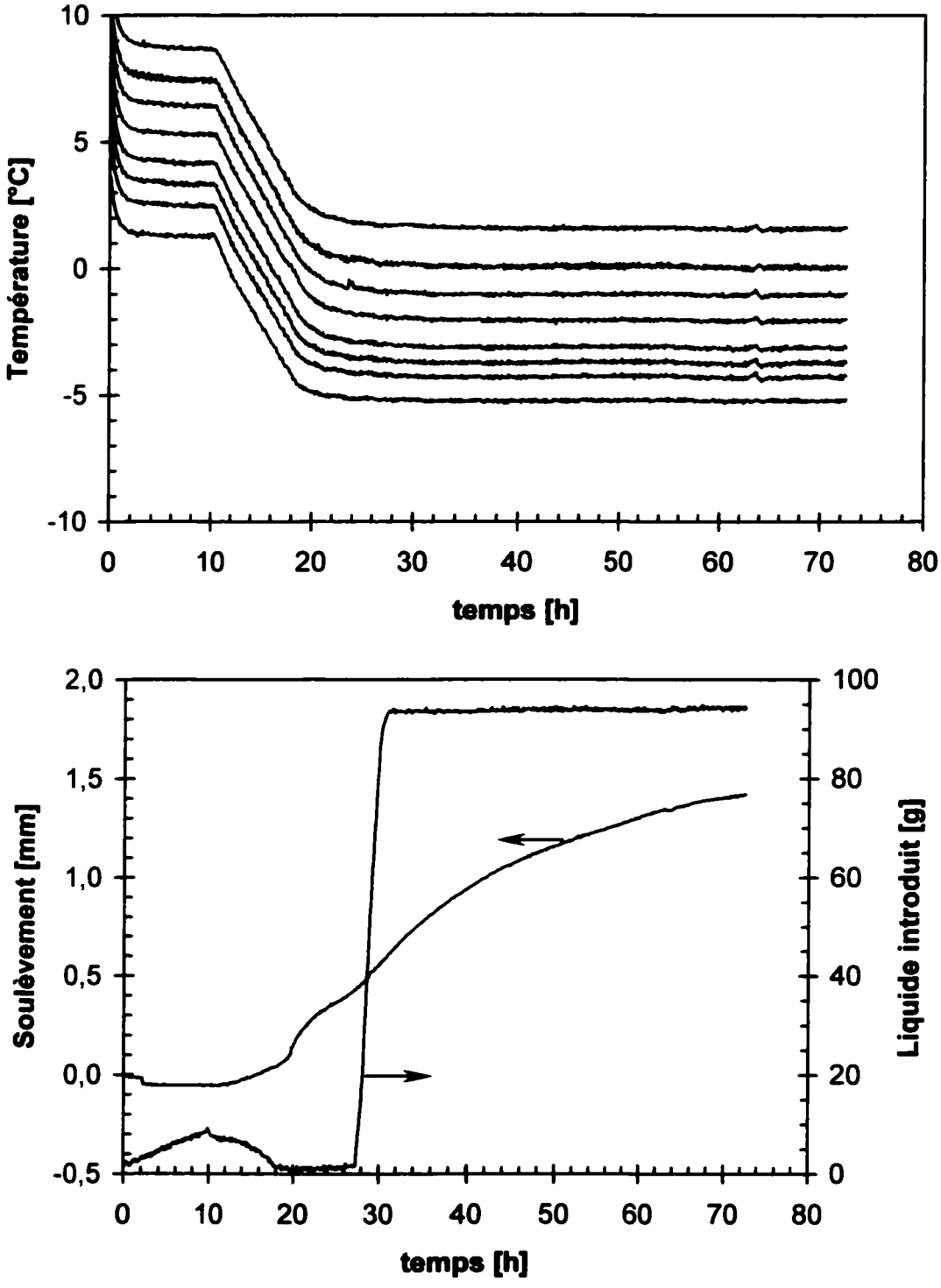


Figure A-IV.23a: Données brutes recueillies lors de l'essai 37.

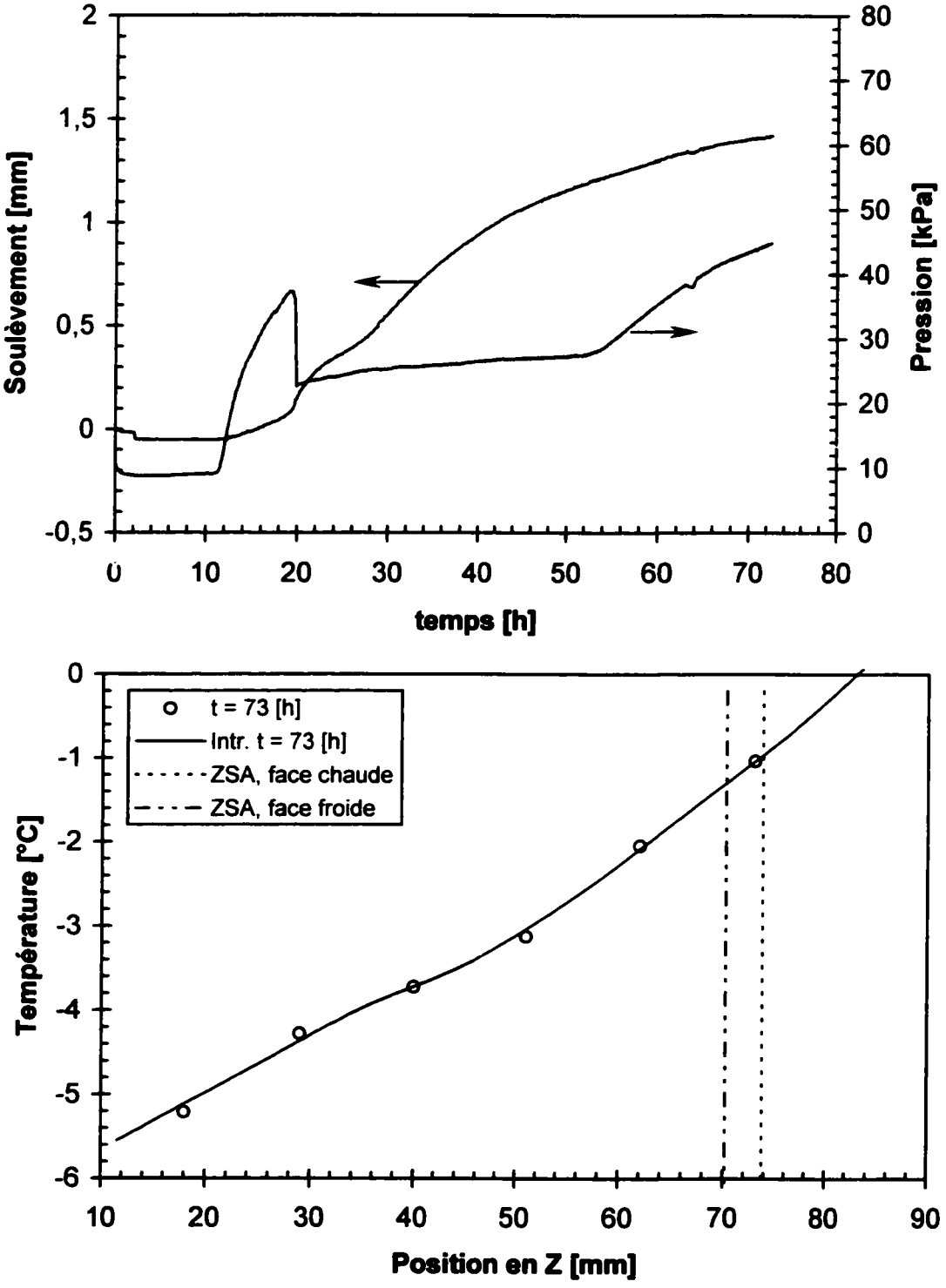


Figure A-IV.23b: Données brutes recueillies lors de l'essai 37.

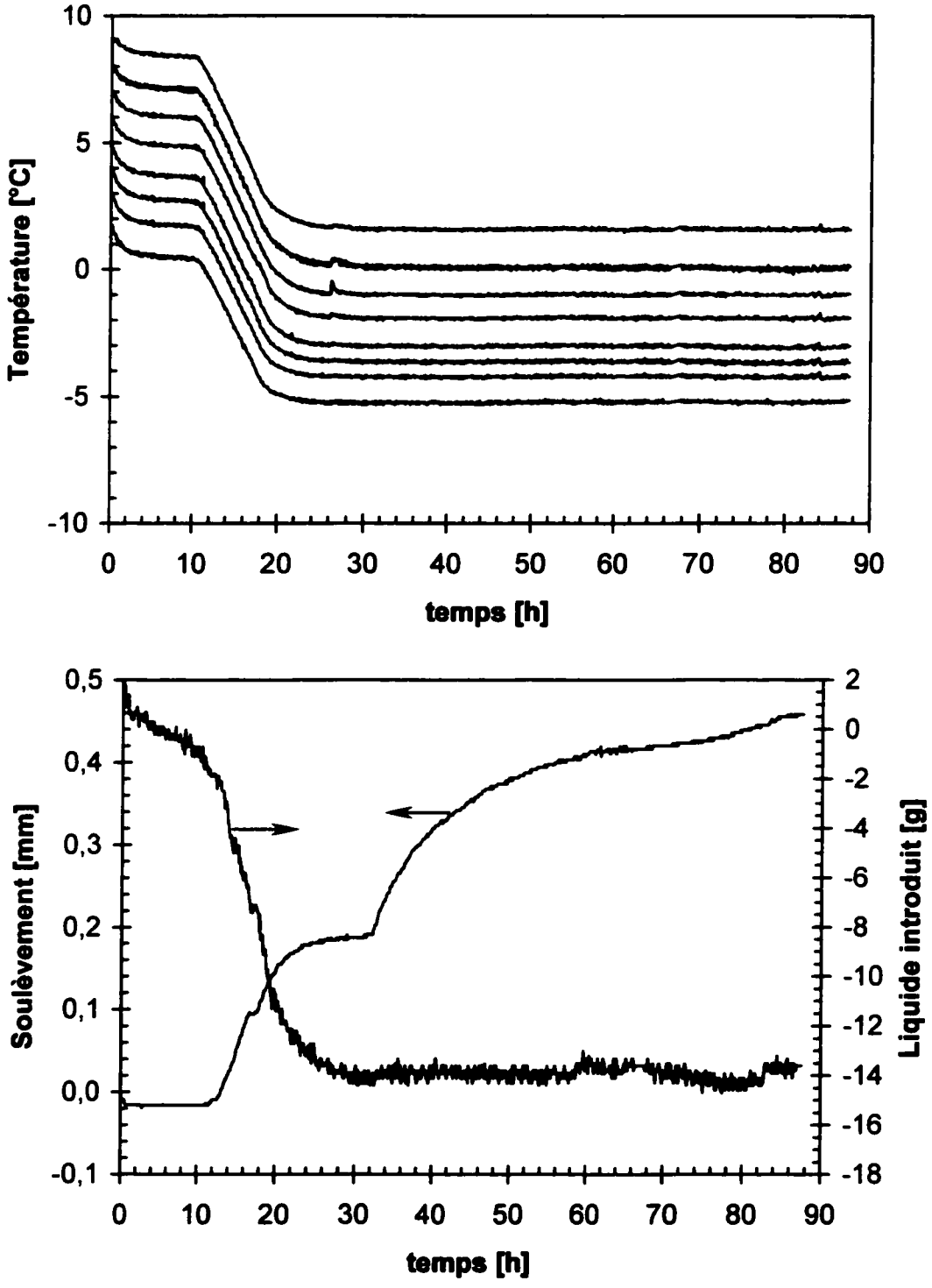


Figure A-IV.24a: Données brutes recueillies lors de l'essai 38.

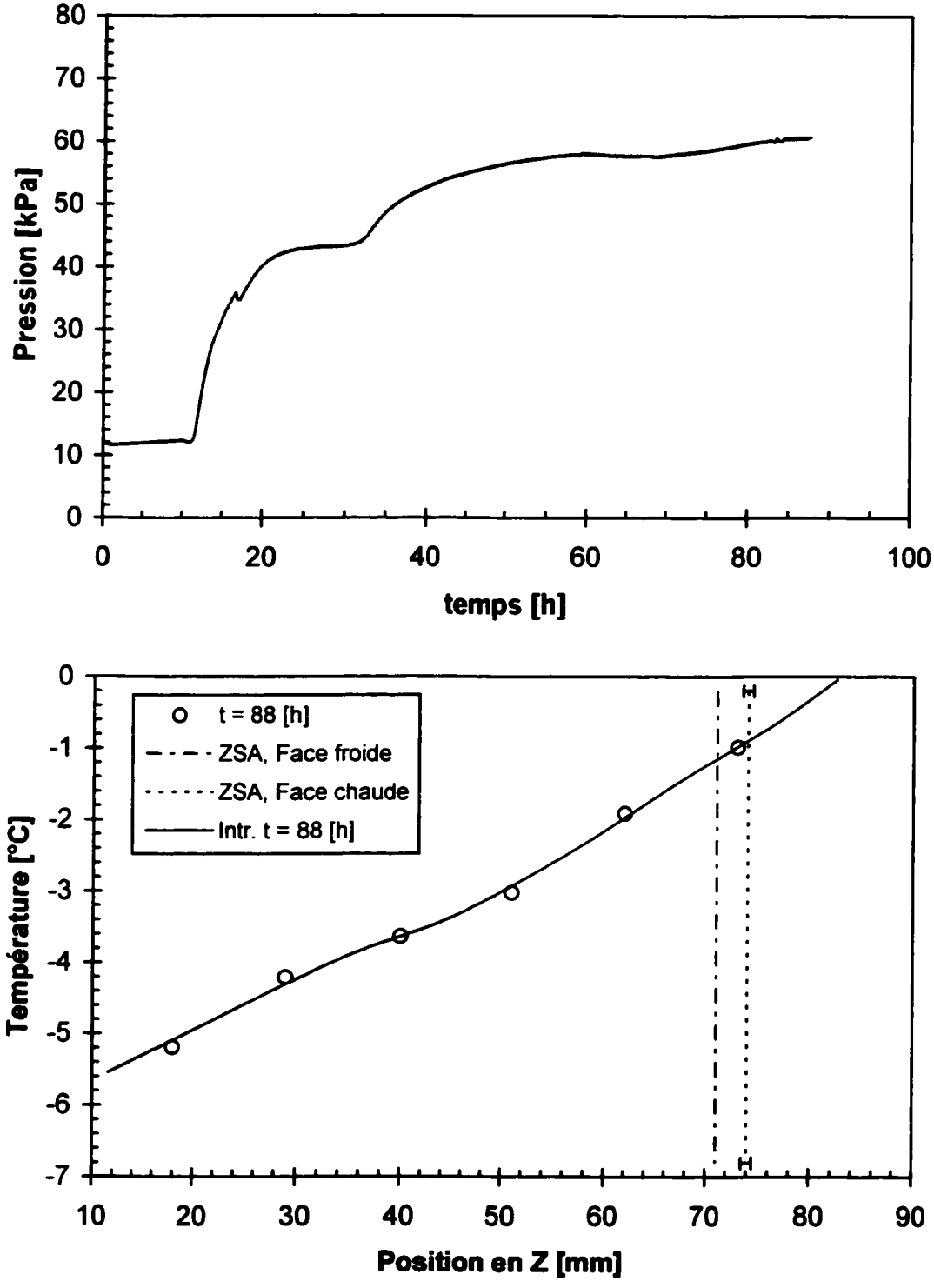


Figure A-IV.24b: Données brutes recueillies lors de l'essai 38.

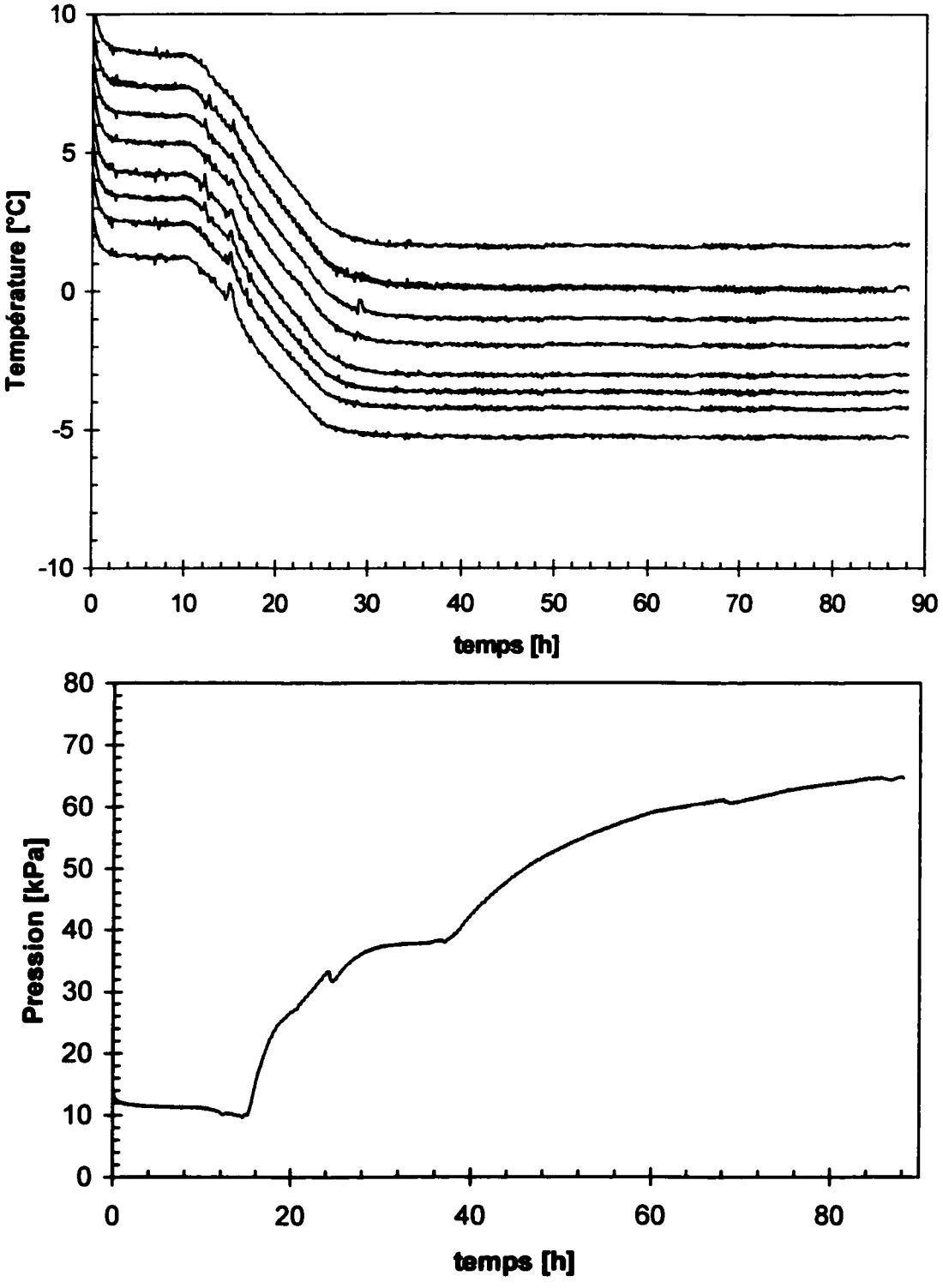


Figure A-IV.25a: Données brutes recueillies lors de l'essai 39.

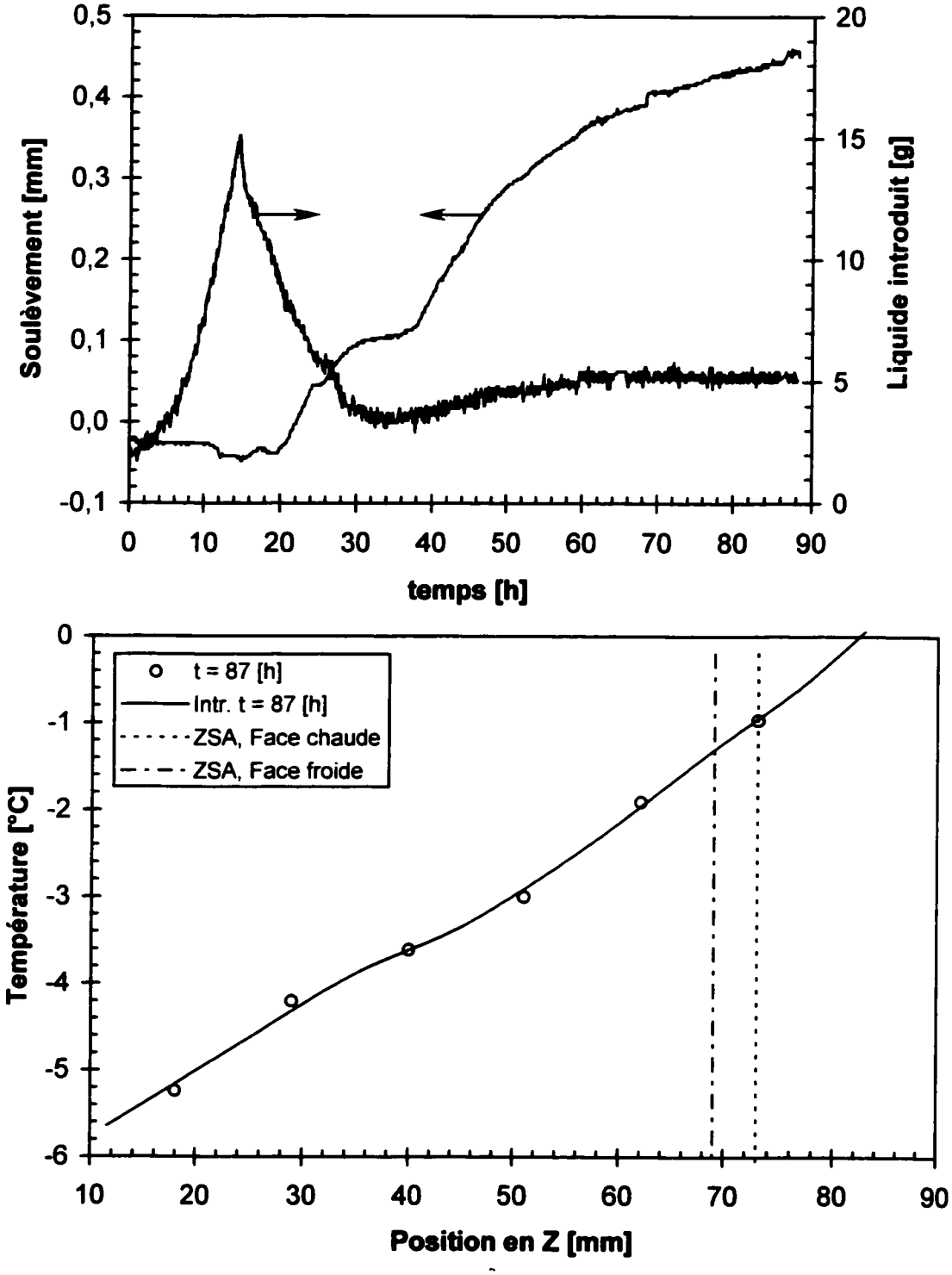


Figure A-IV.25b: Données brutes recueillies lors de l'essai 39.

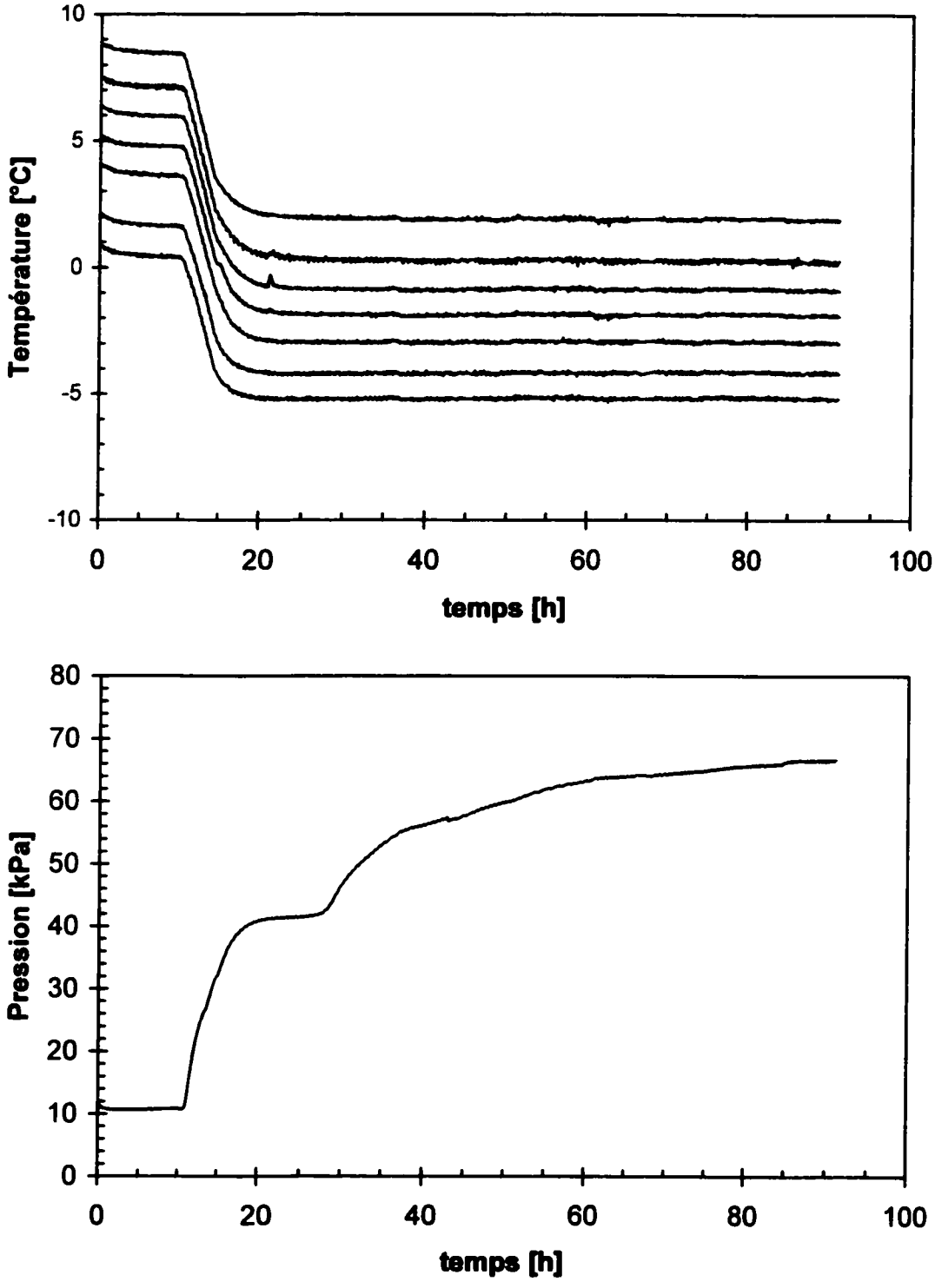


Figure A-IV.26a: Données brutes recueillies lors de l'essai 40.

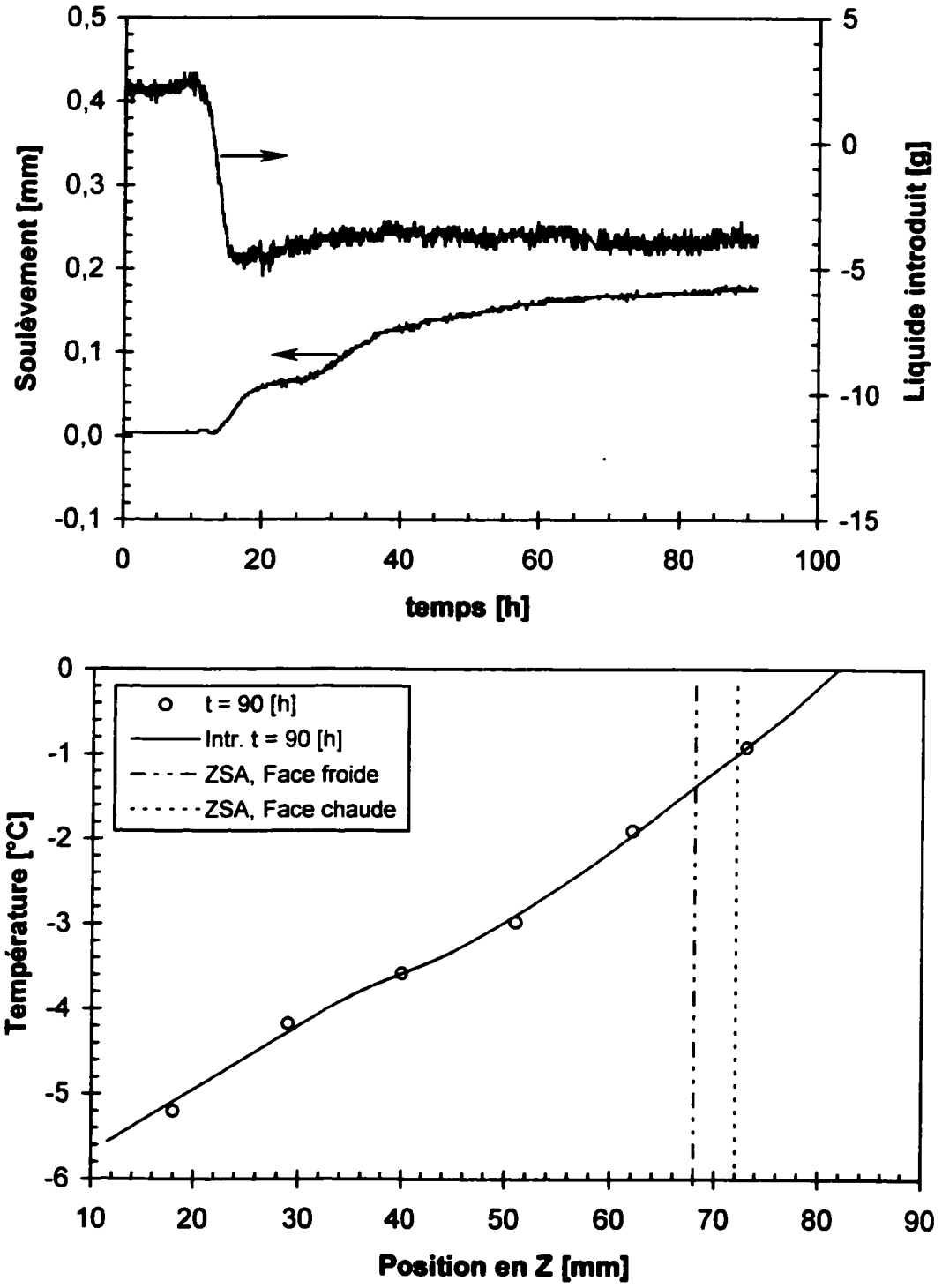


Figure A-IV.26b: Données brutes recueillies lors de l'essai 40.

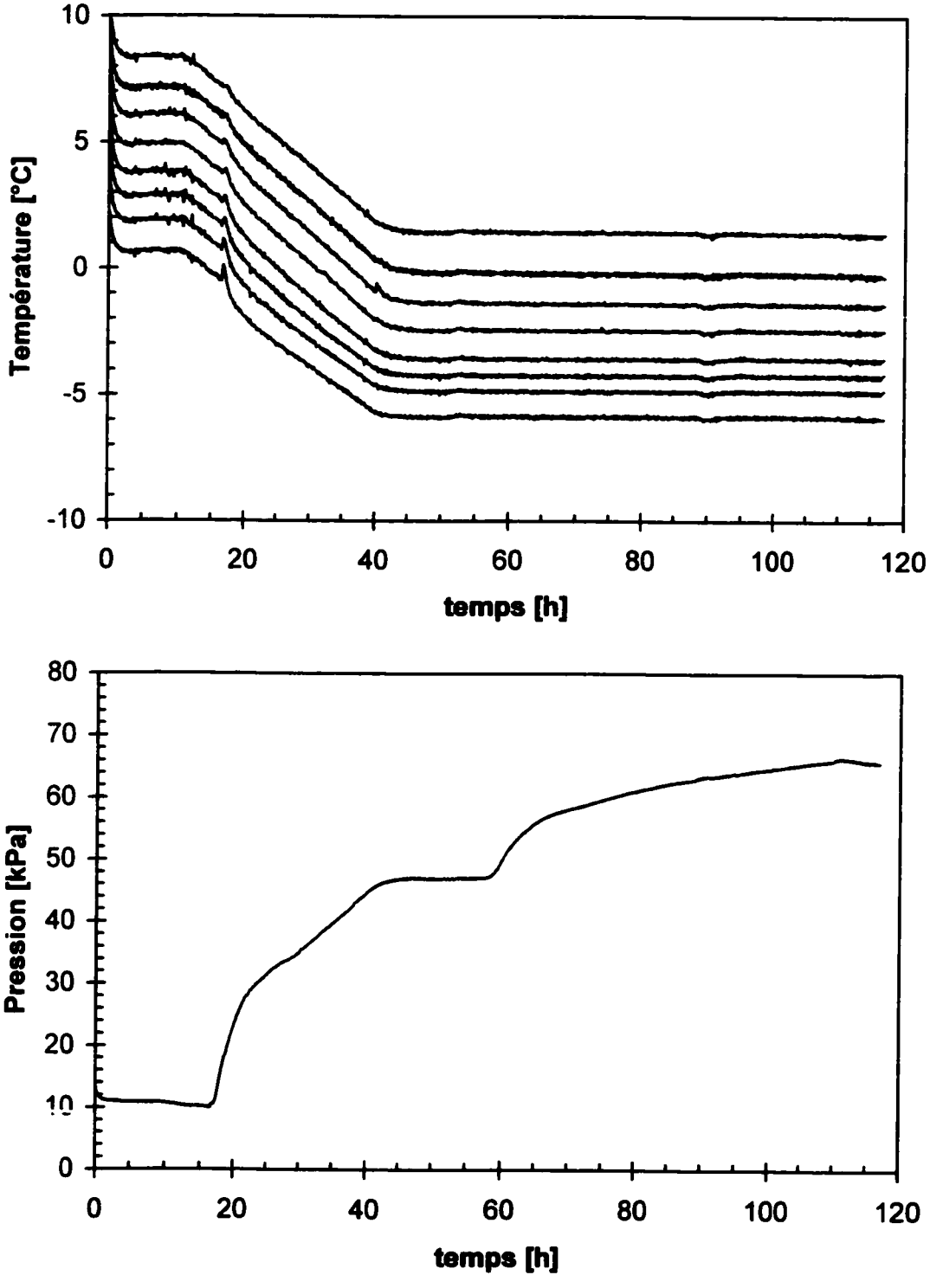


Figure A-IV.27a: Données brutes recueillies lors de l'essai 41.

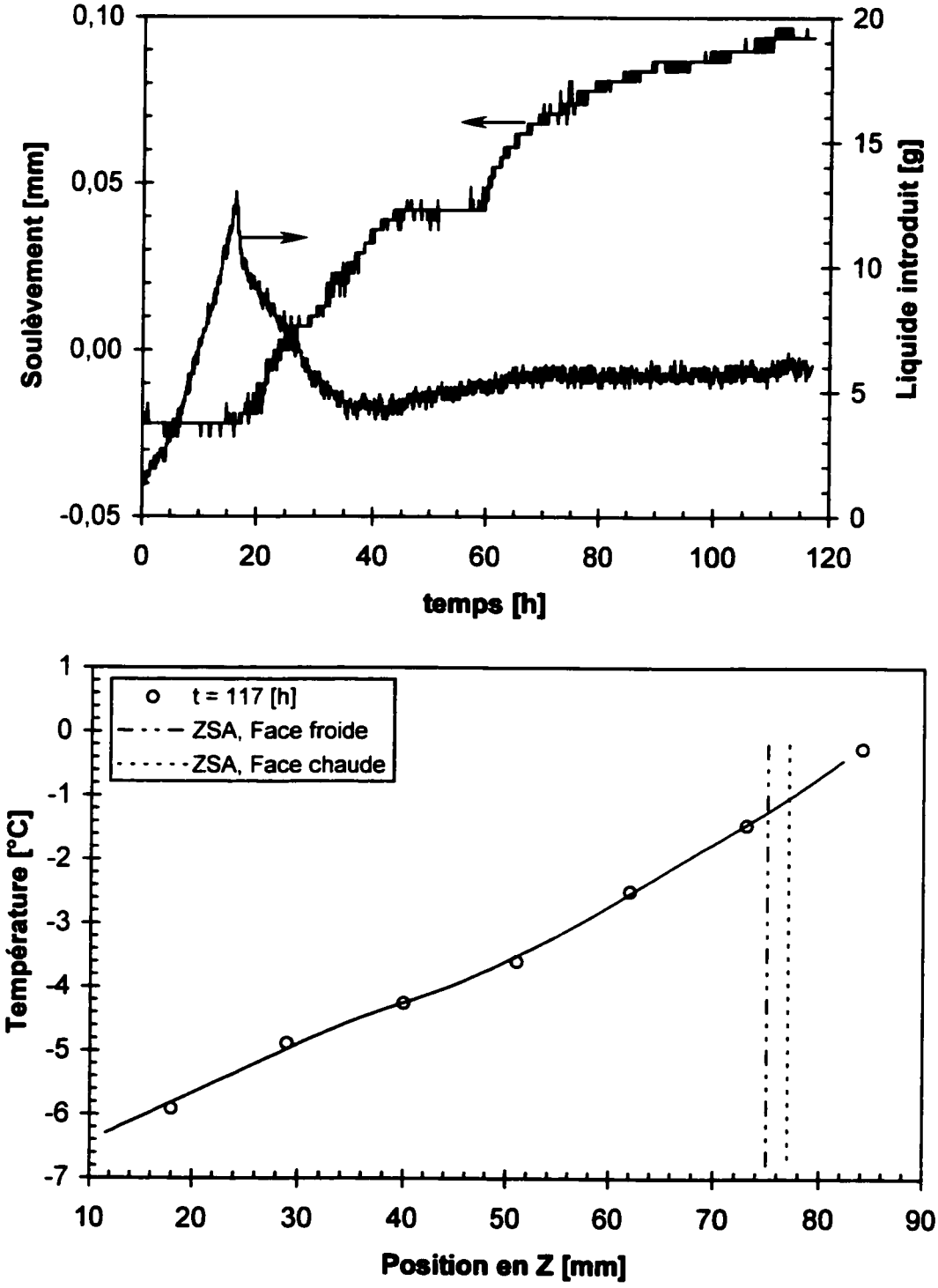


Figure A-IV.27b: Données brutes recueillies lors de l'essai 41.

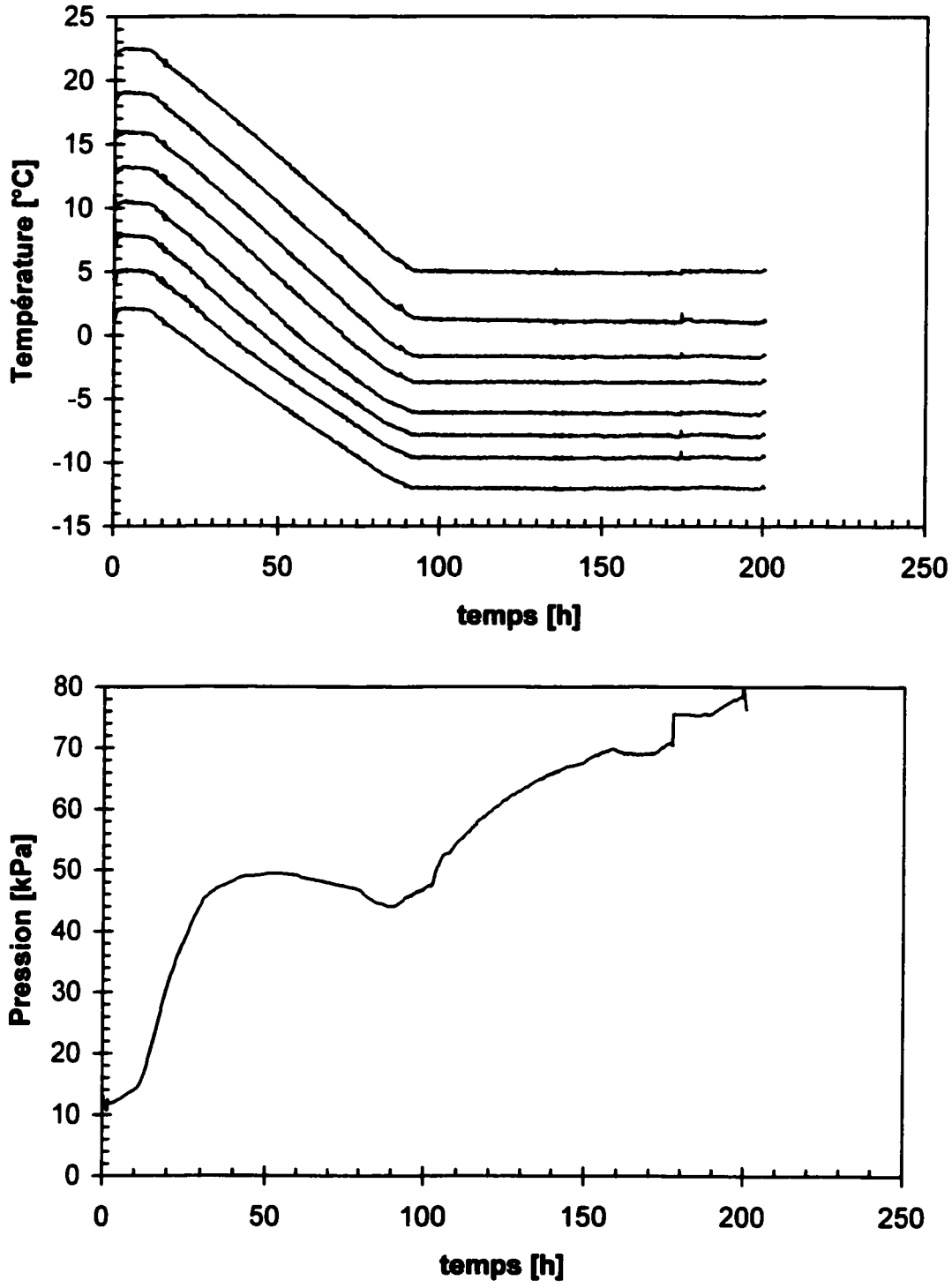


Figure A-IV.28a: Données brutes recueillies lors de l'essai 42.

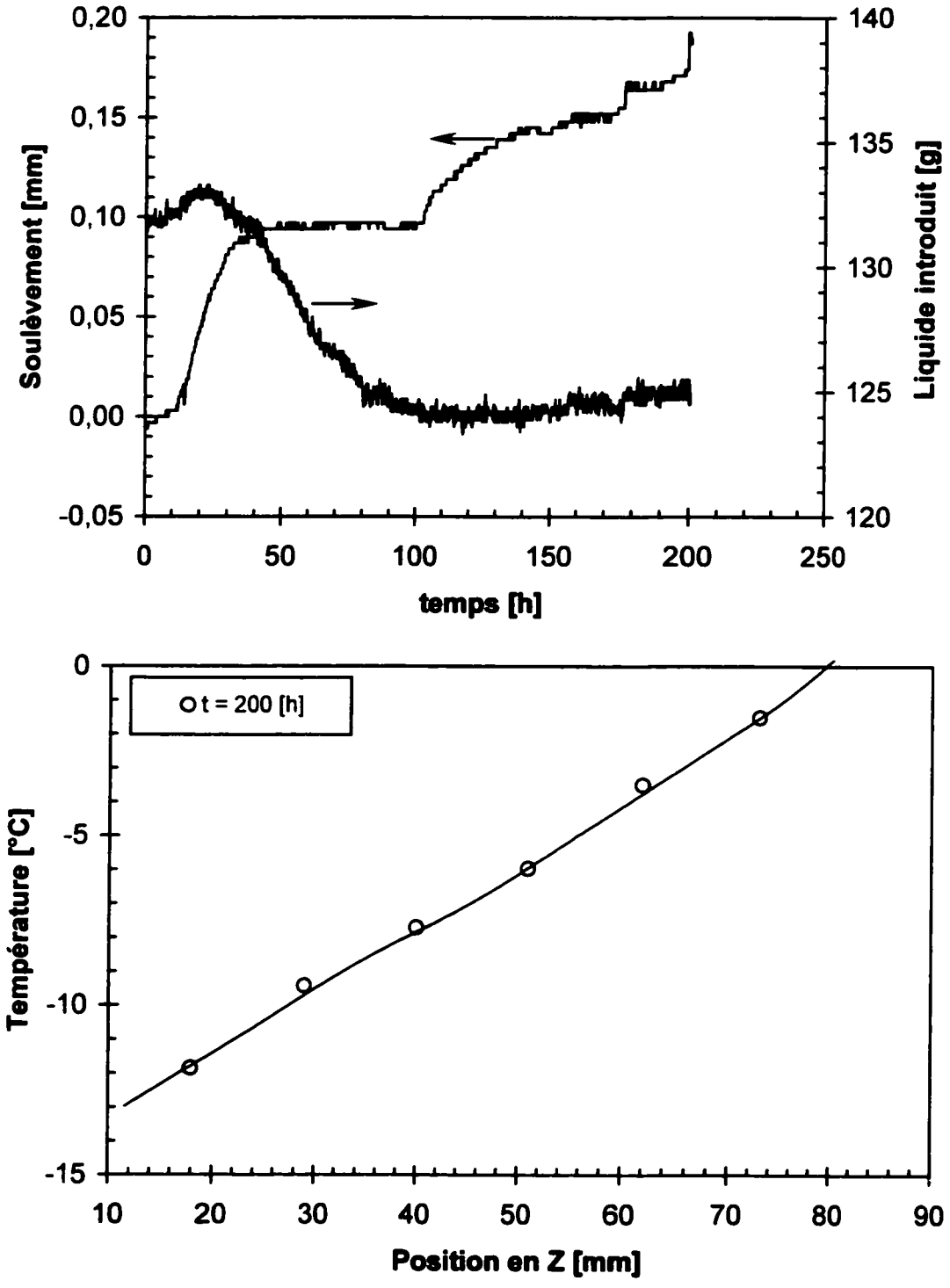


Figure A-IV.28b: Données brutes recueillies lors de l'essai 42.

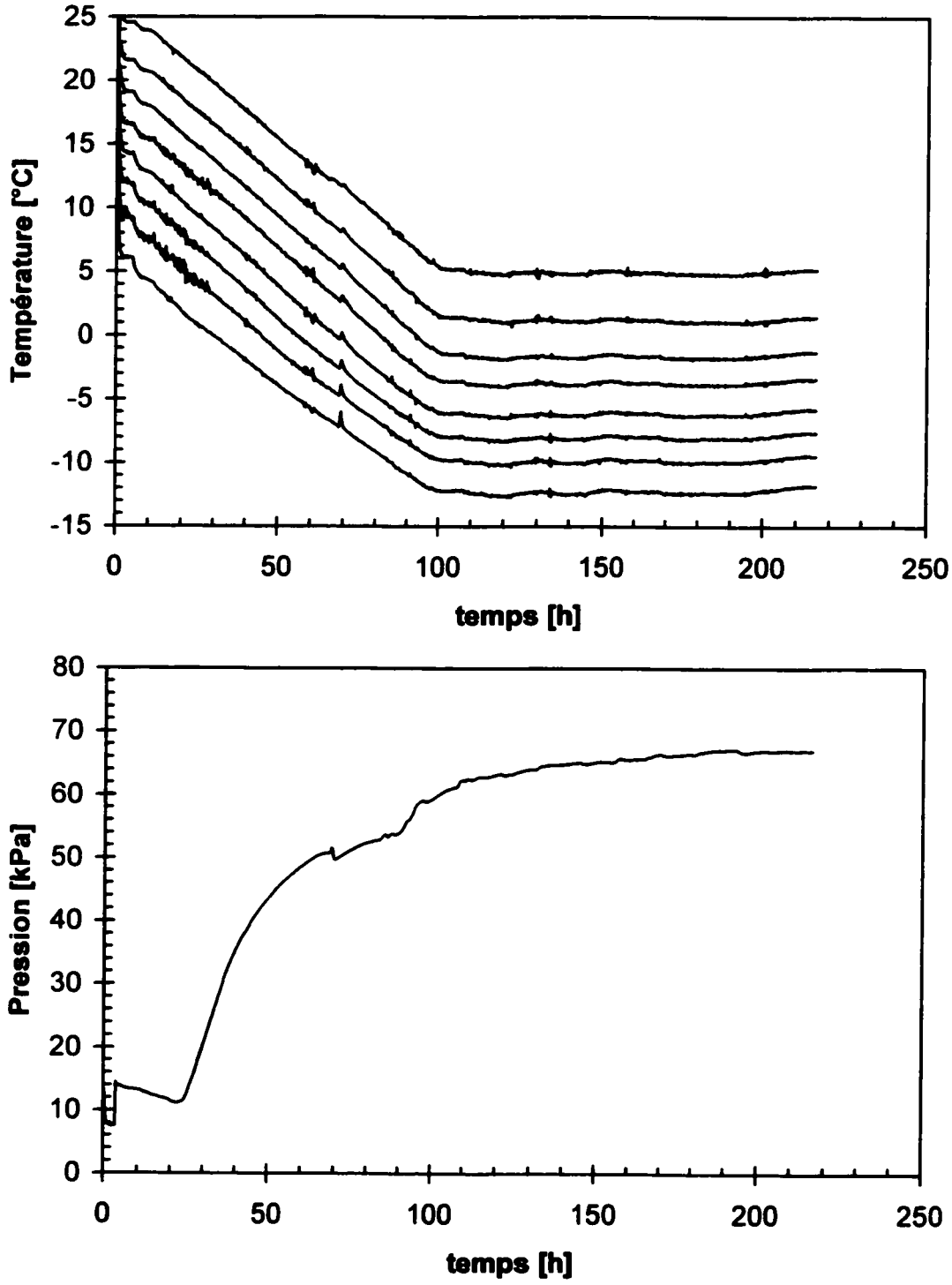


Figure A-IV.29a: Données brutes recueillies lors de l'essai 43.

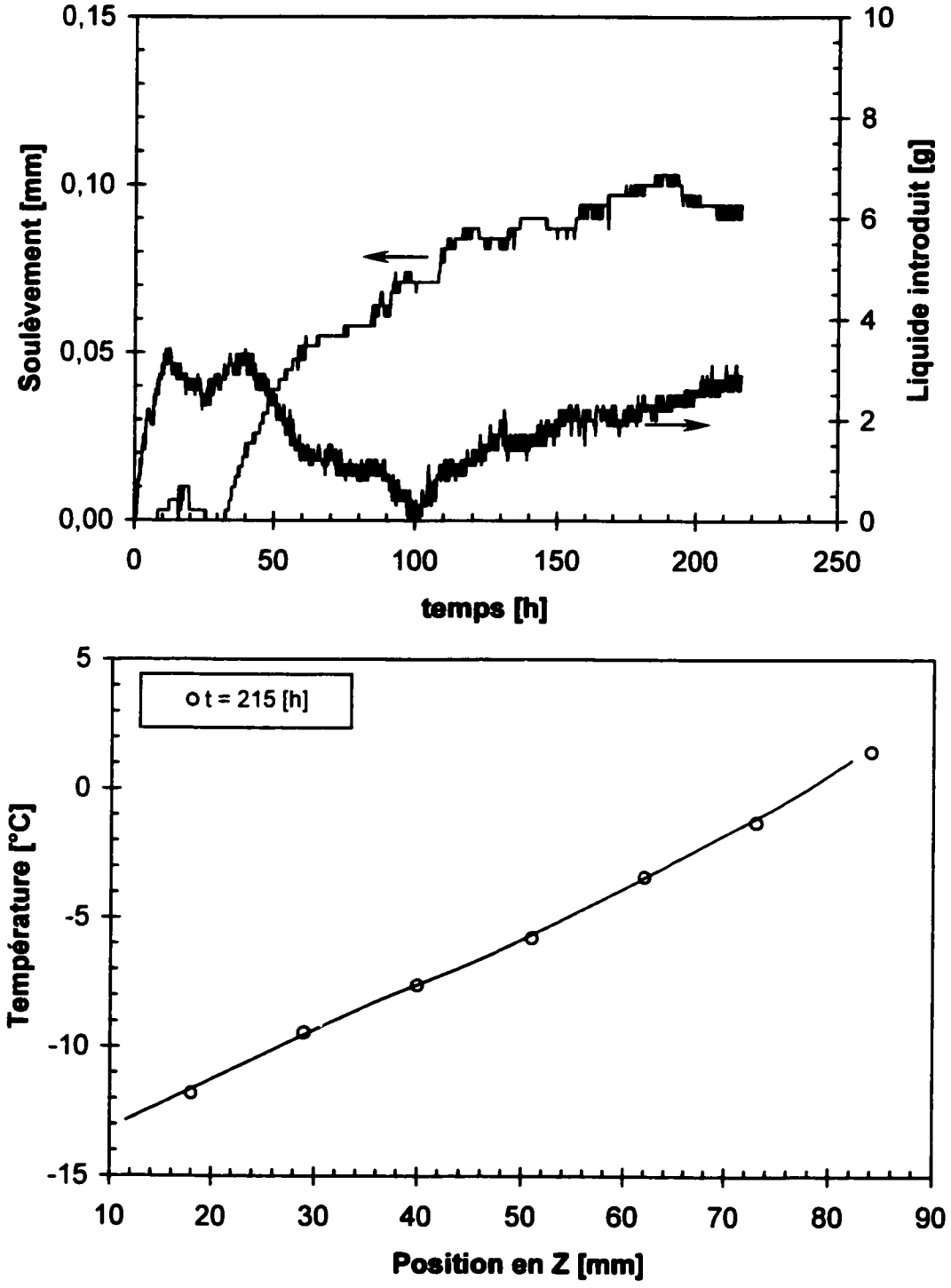
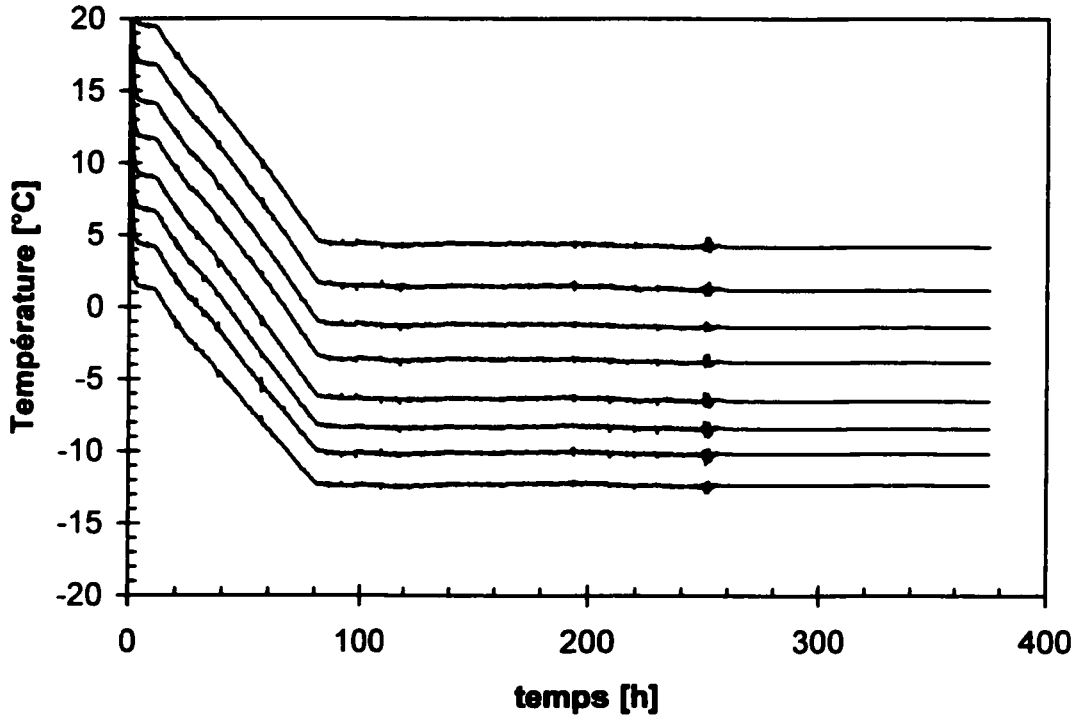


Figure A-IV.29b: Données brutes recueillies lors de l'essai 43.



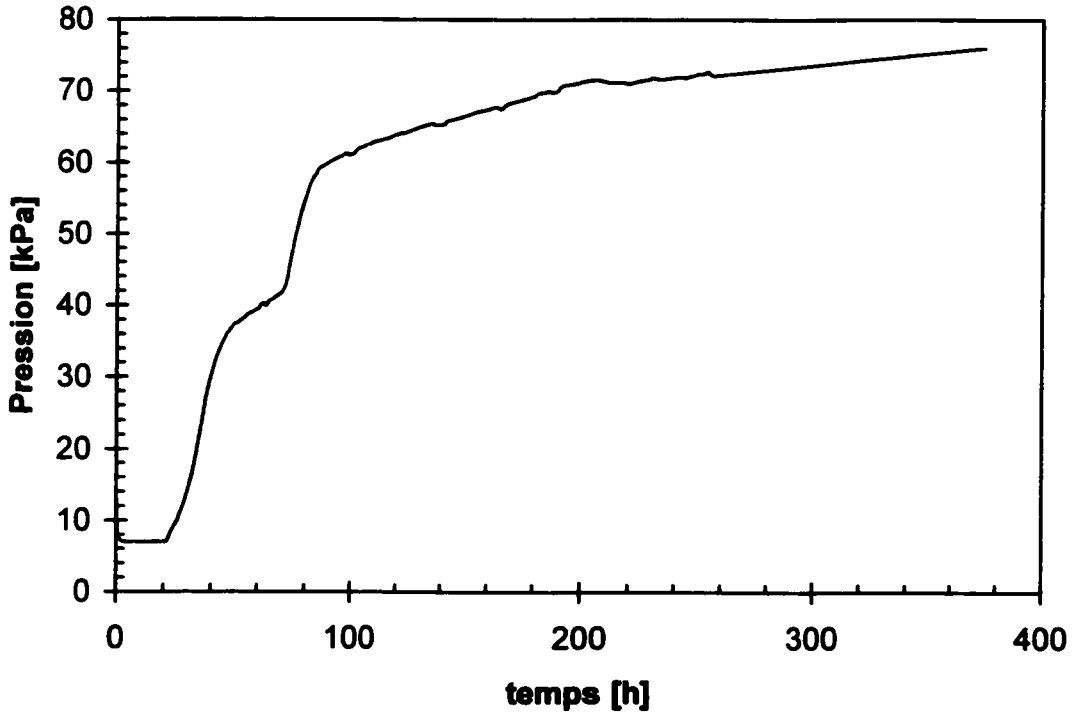


Figure A-IV.30a: Données brutes recueillies lors de l'essai 44.

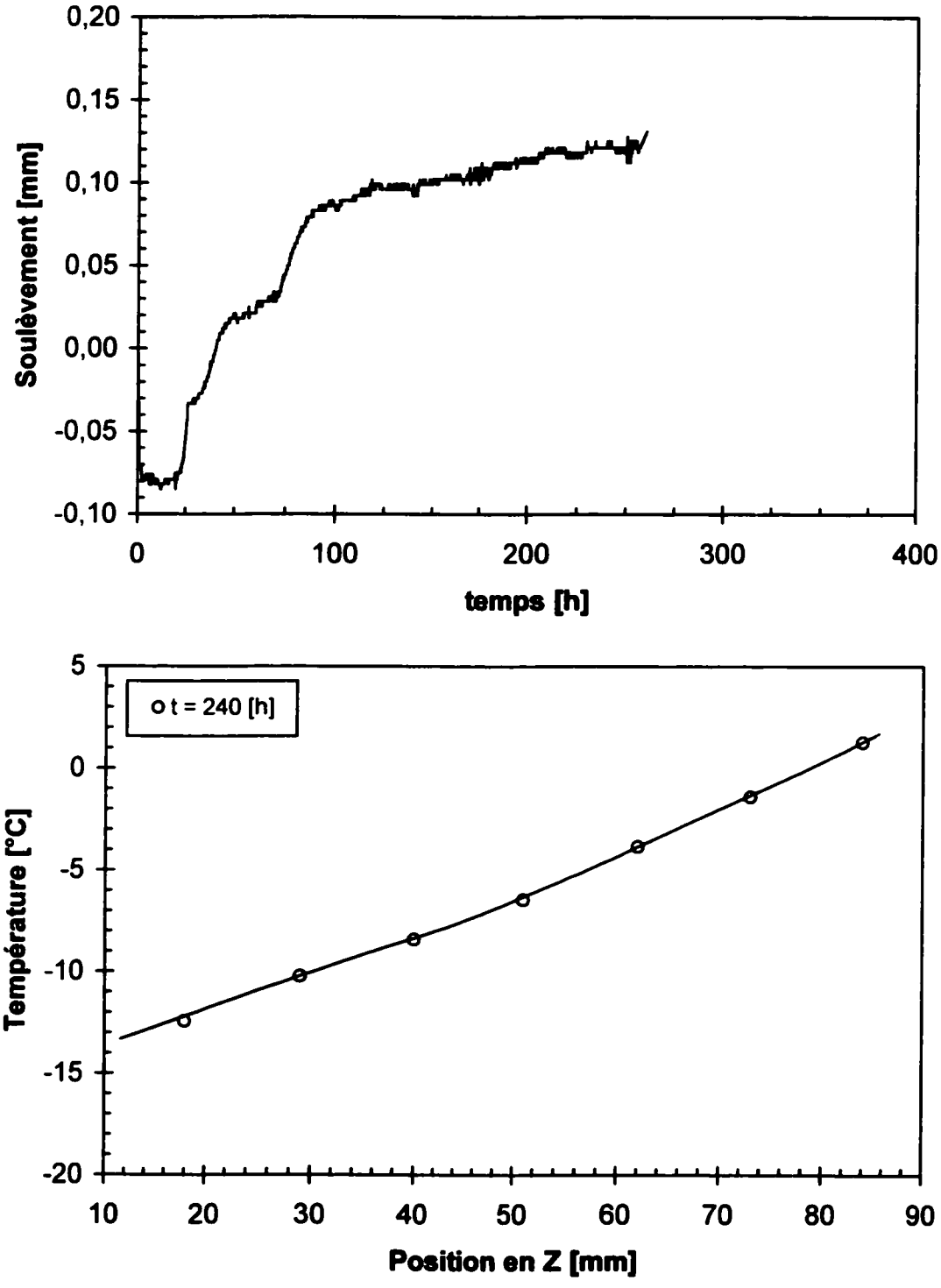


Figure A-IV.30b: Données brutes recueillies lors de l'essai 44.

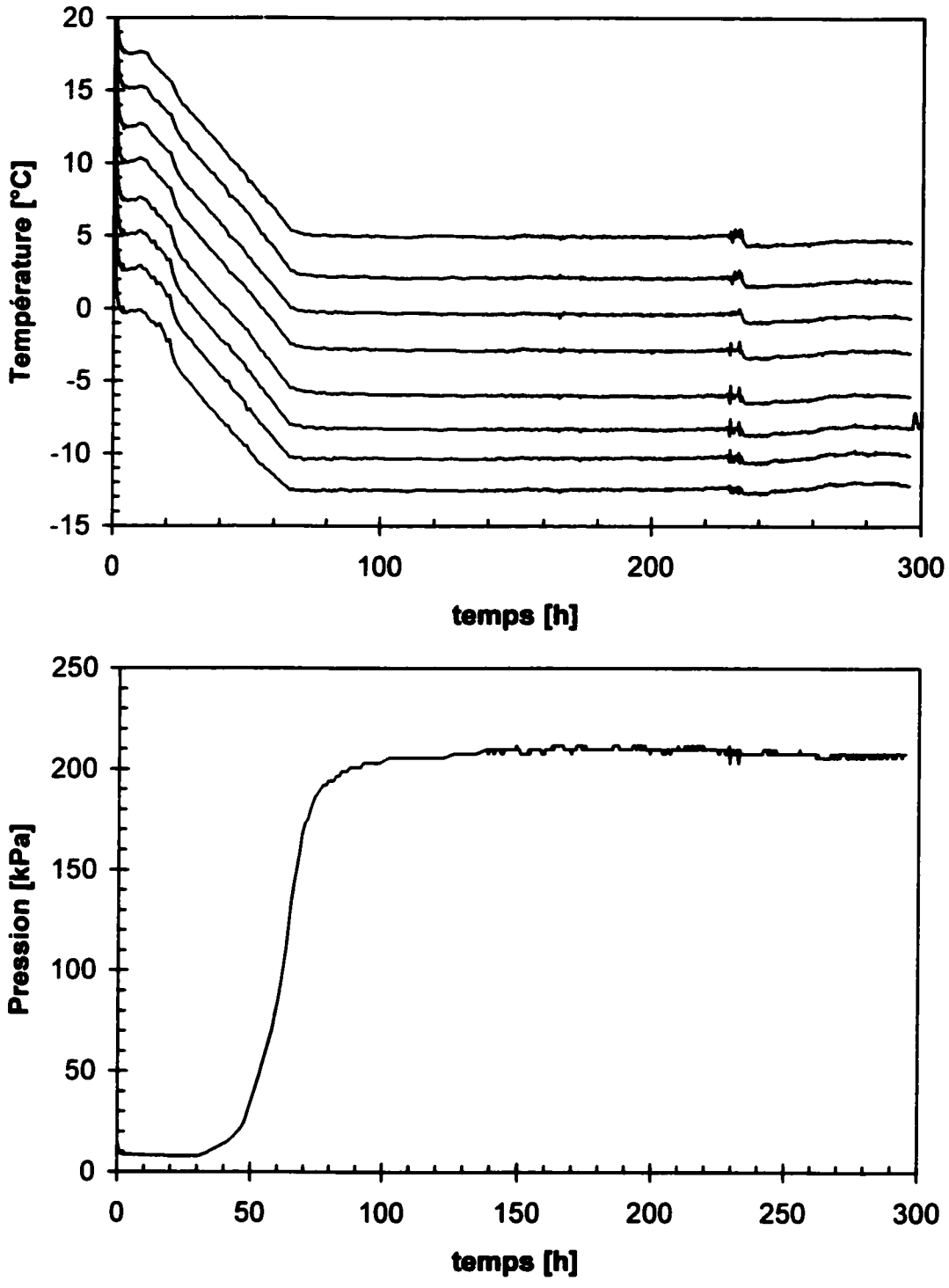


Figure A-IV.31a: Données brutes recueillies lors de l'essai 45.

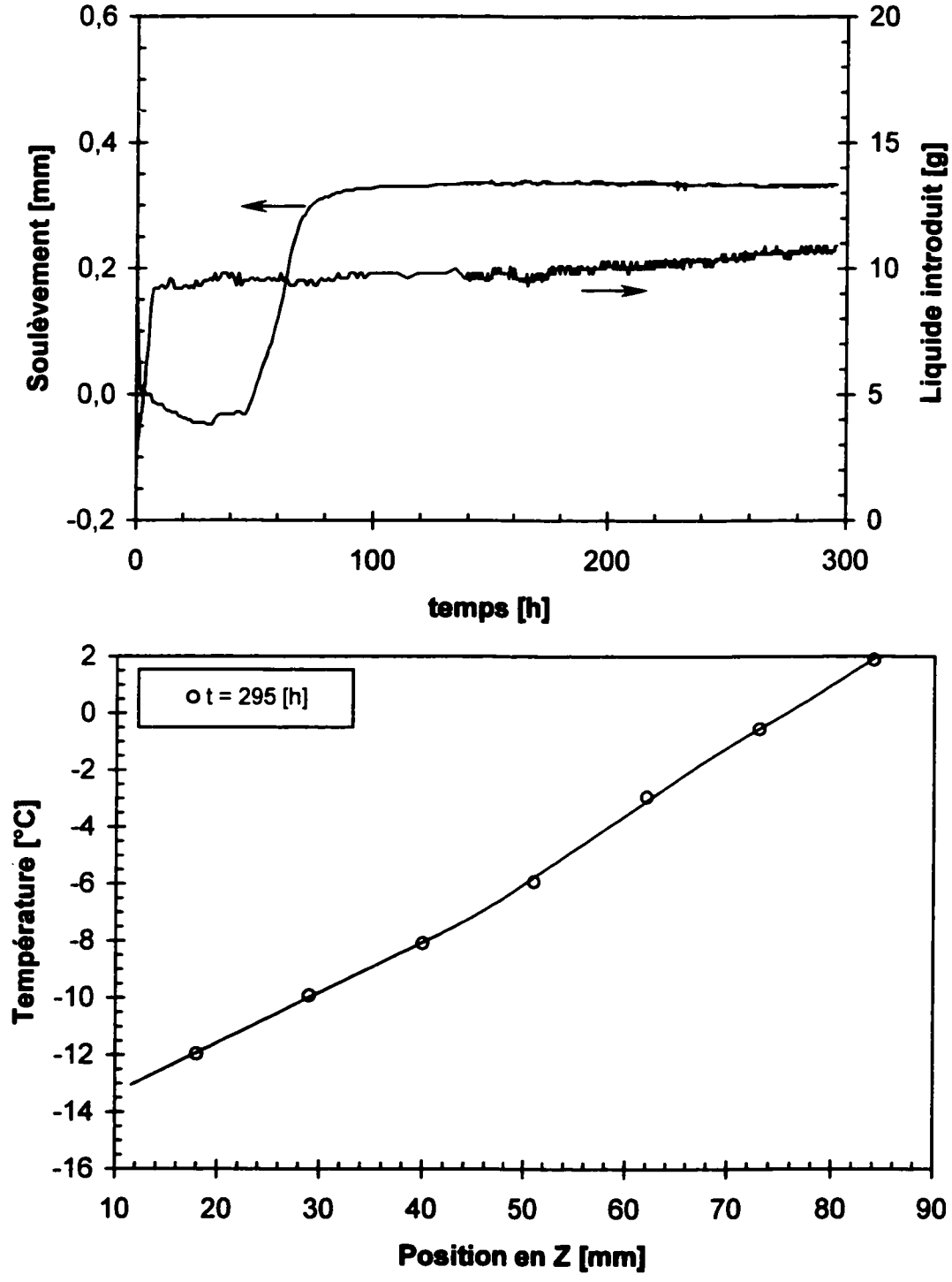


Figure A-IV.31b: Données brutes recueillies lors de l'essai 45.

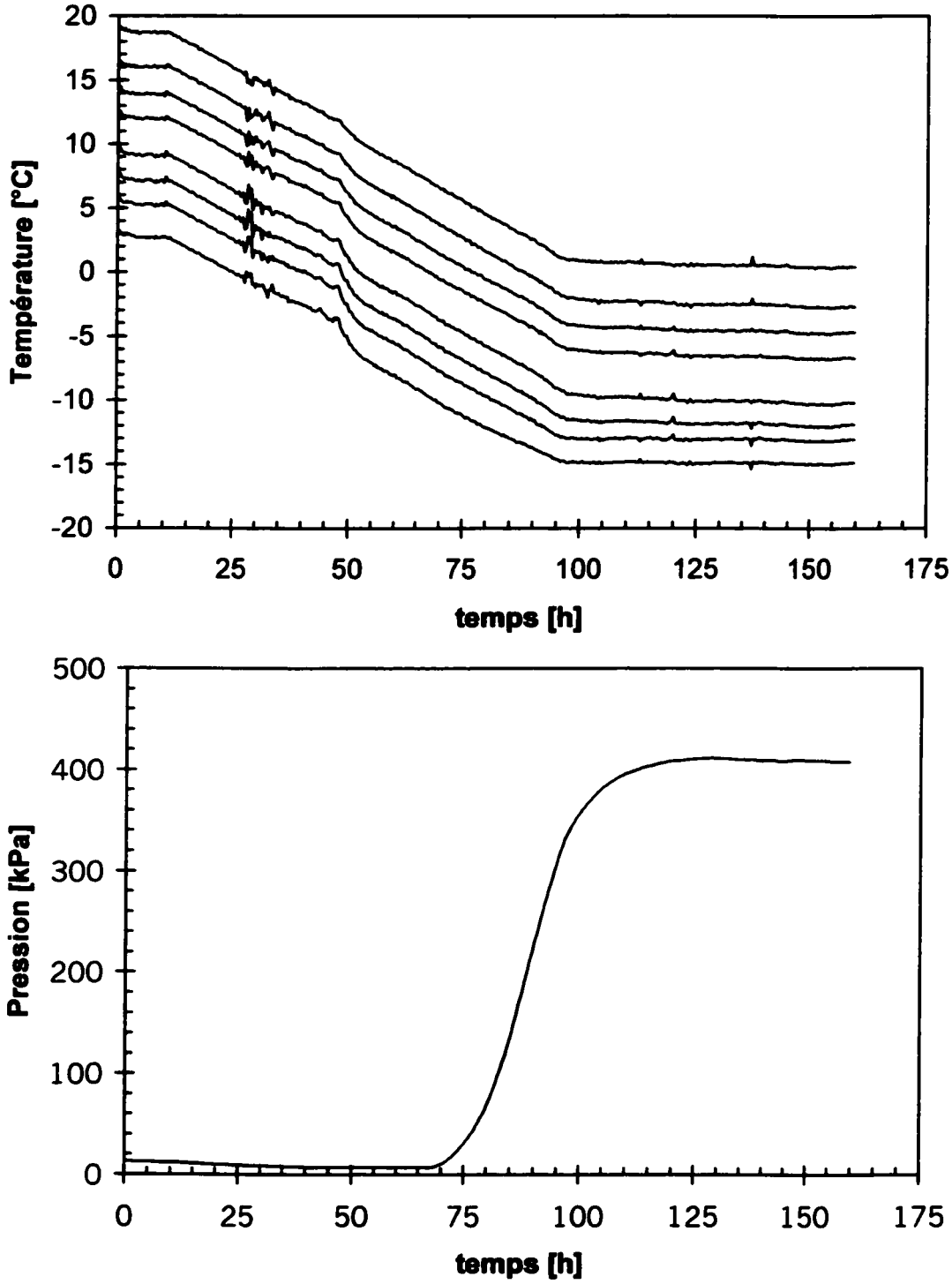


Figure A-IV.32a: Données brutes recueillies lors de l'essai 46.

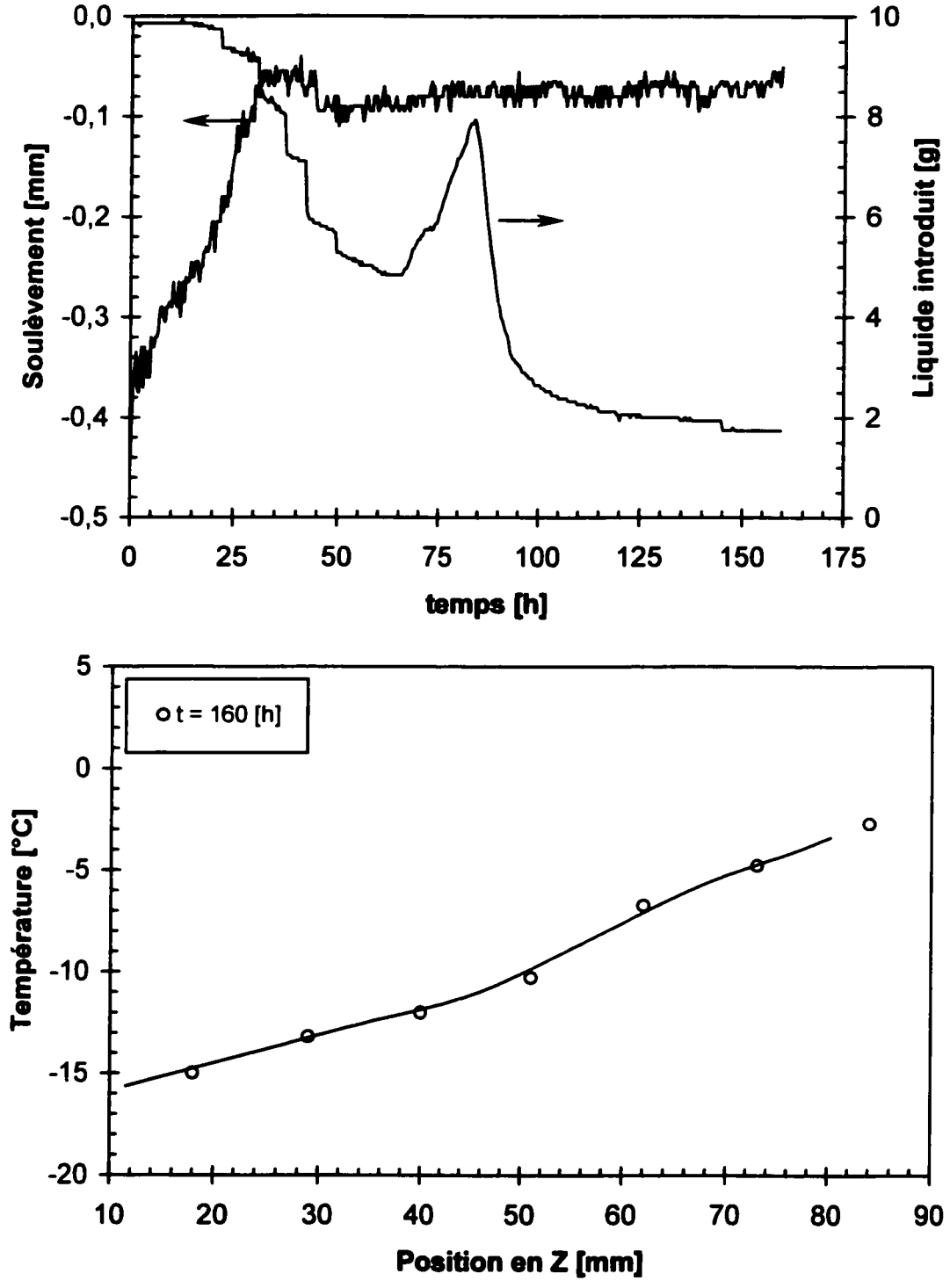
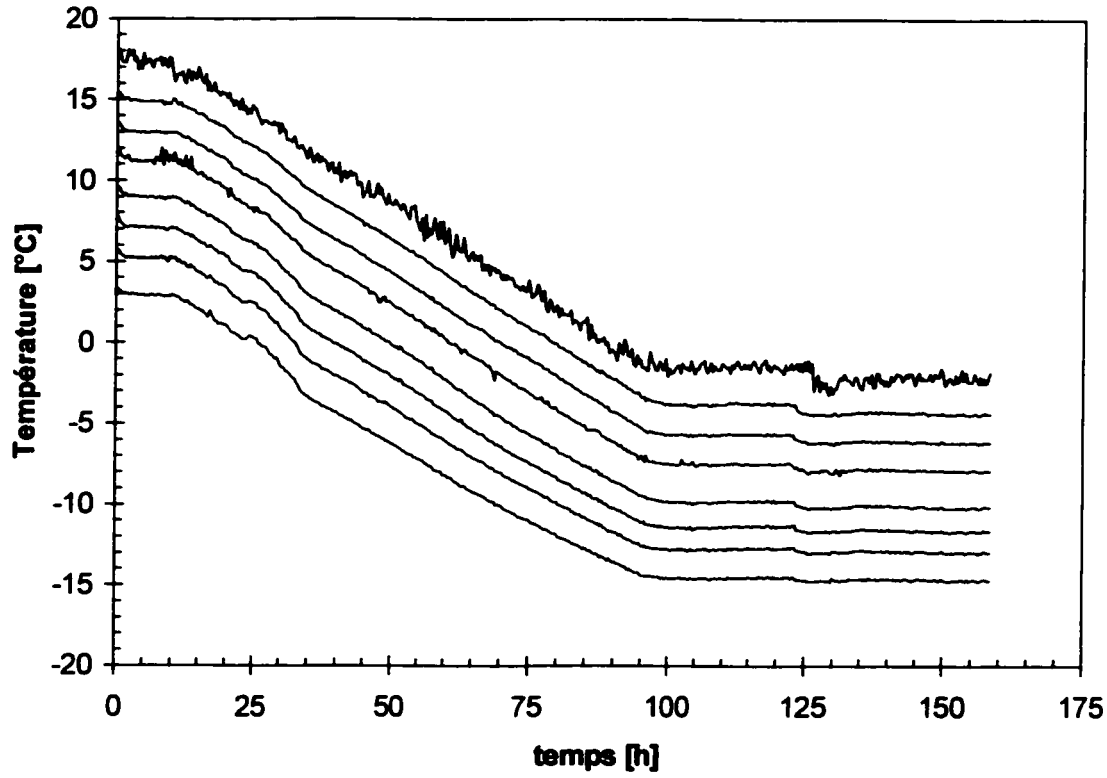


Figure A-IV.32b: Données brutes recueillies lors de l'essai 46.



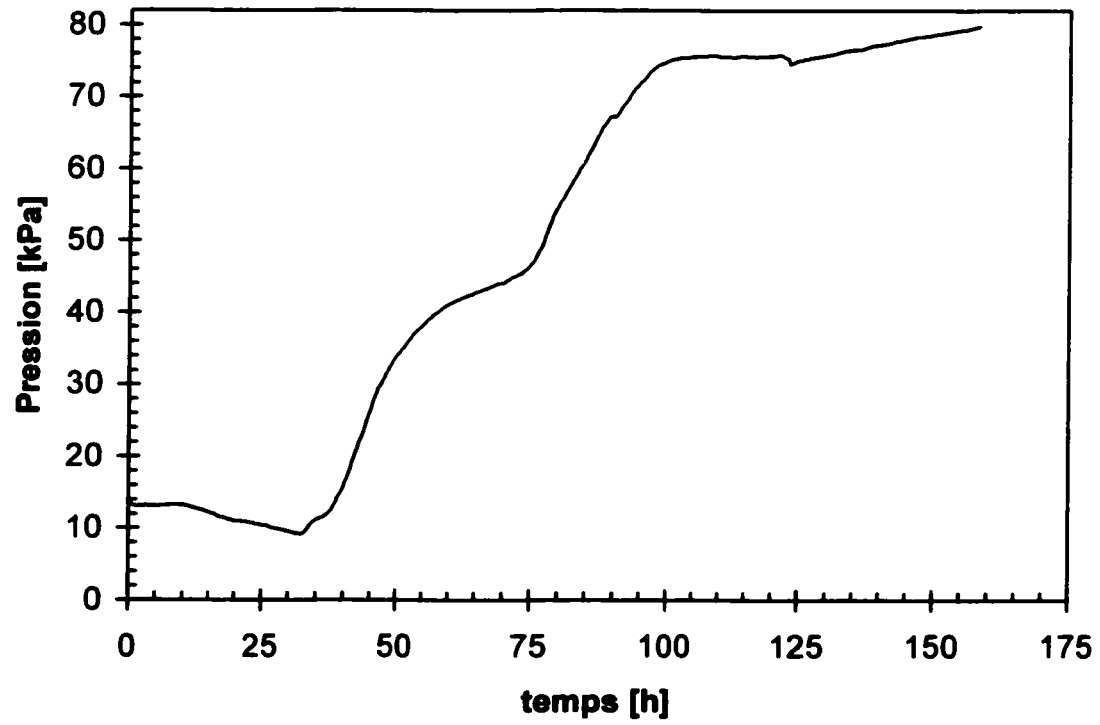


Figure A-IV.33a: Données brutes recueillies lors de l'essai 47.

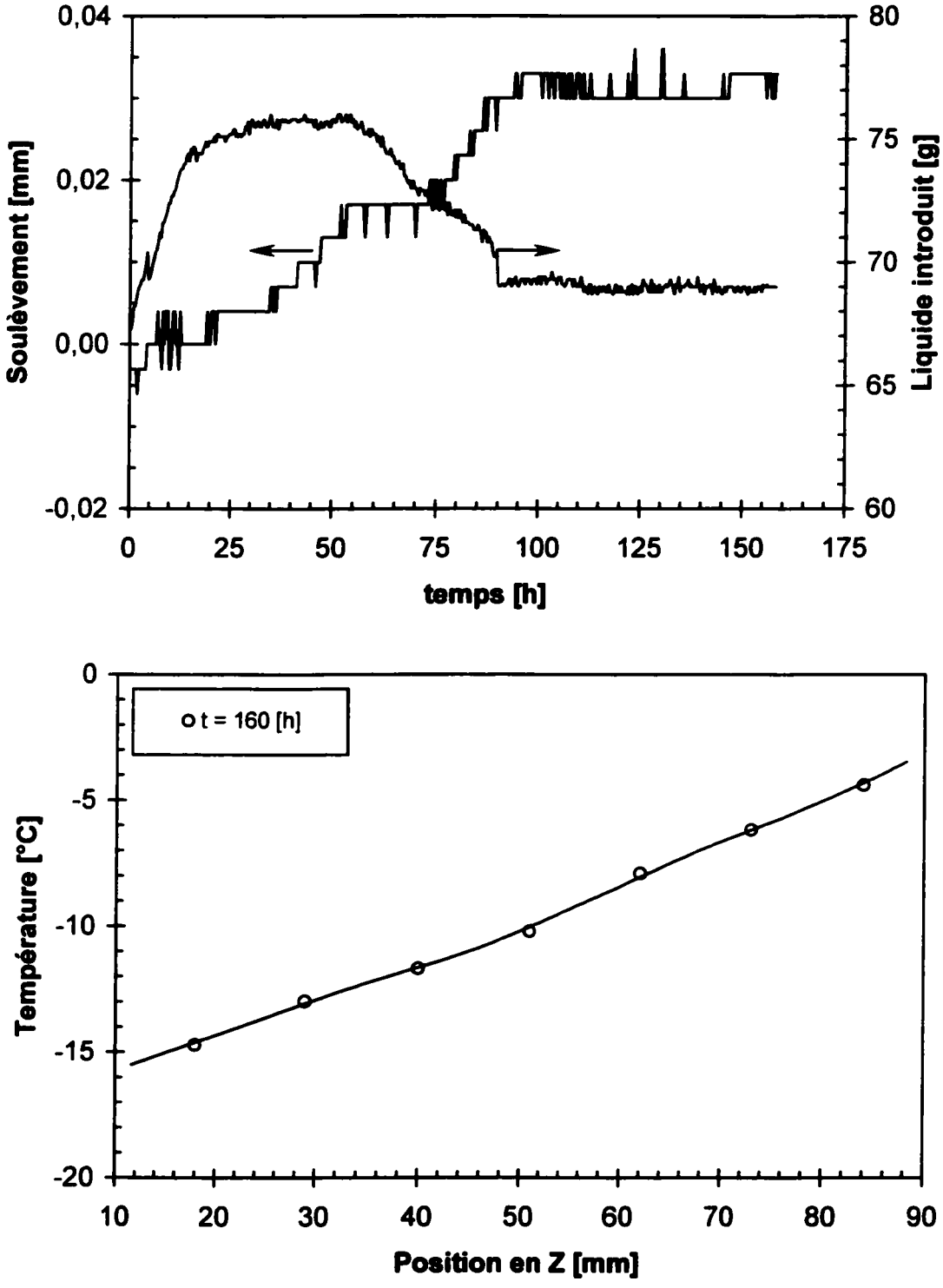


Figure A-IV.33b: Données brutes recueillies lors de l'essai 47.

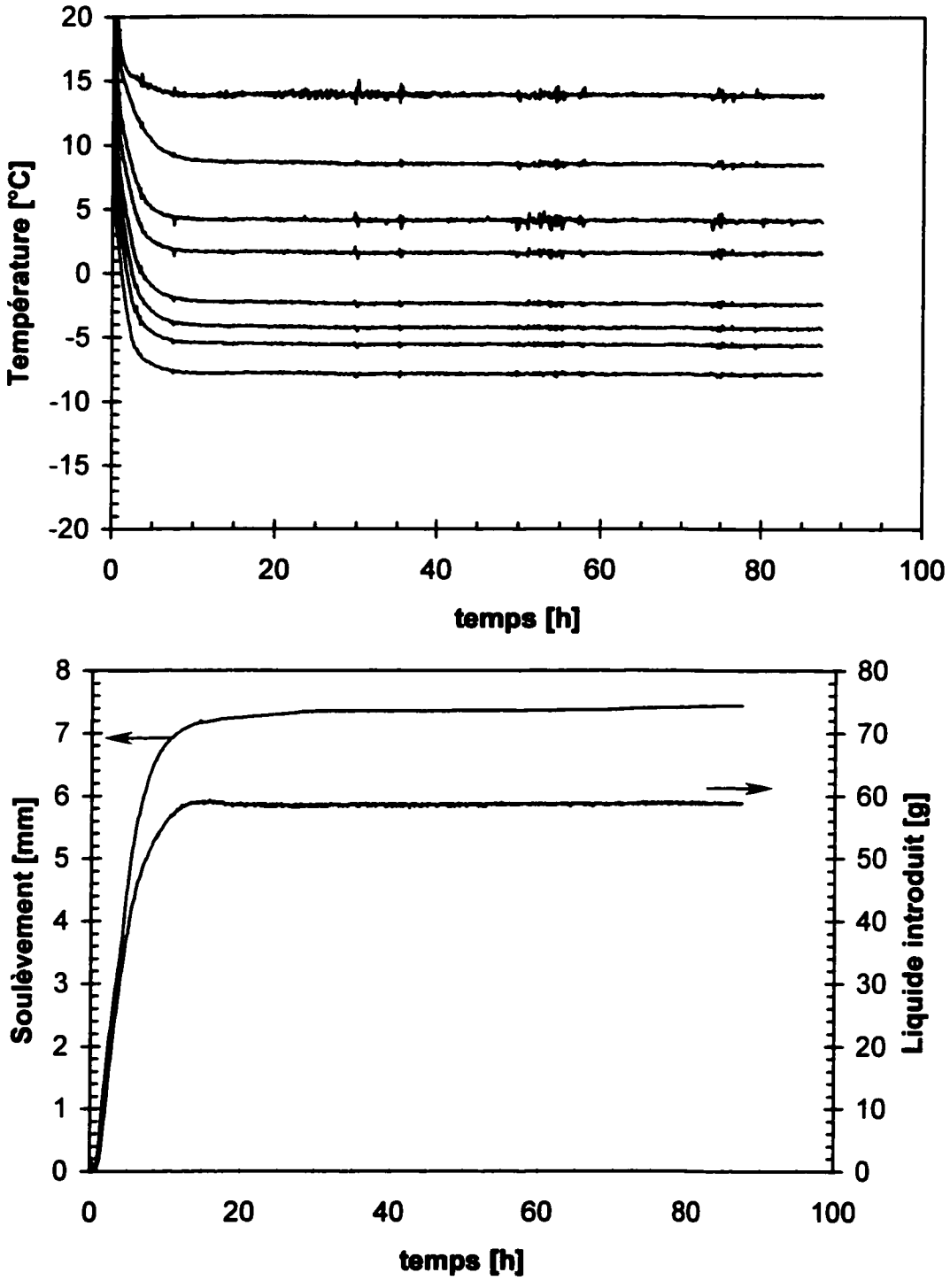


Figure A-IV.34a: Données brutes recueillies lors de l'essai 48.

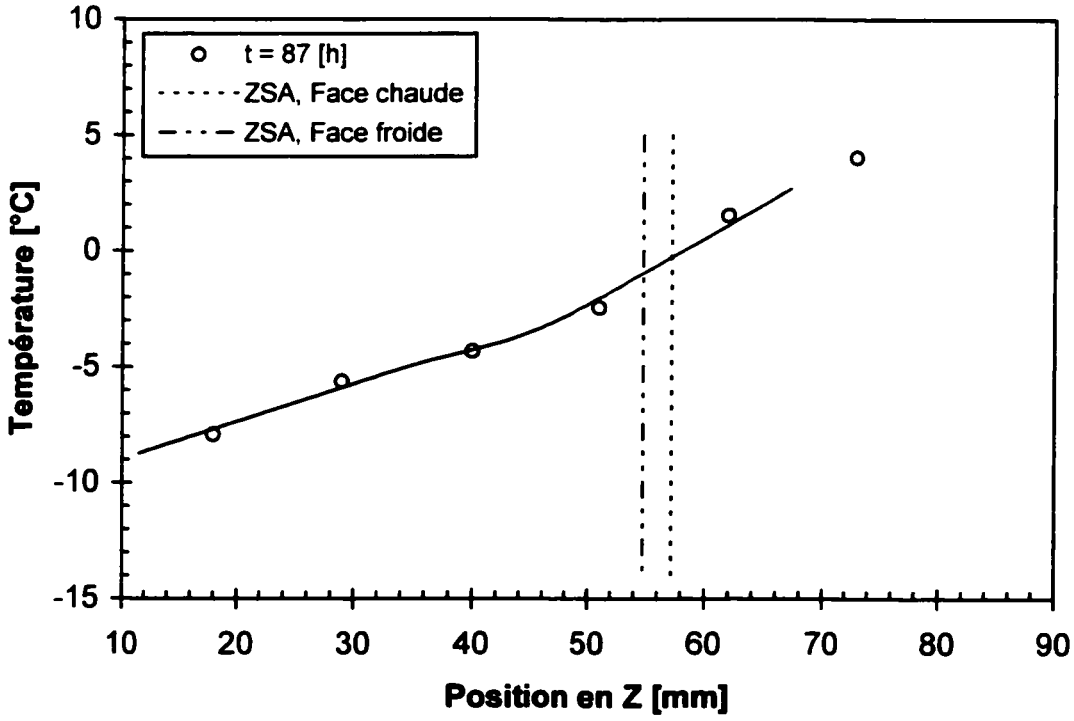


Figure A-IV.34b: Données brutes recueillies lors de l'essai 48.

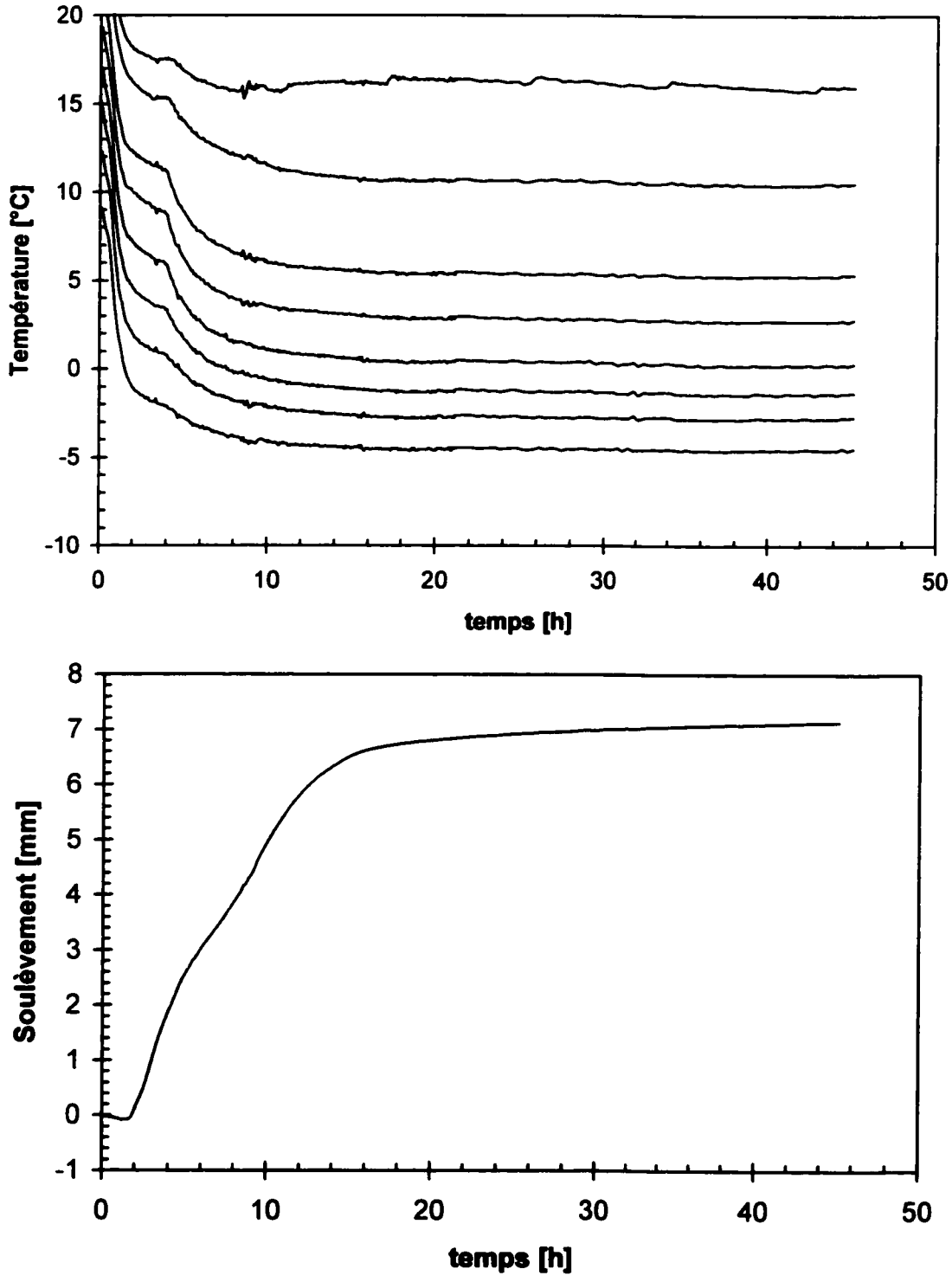


Figure A-IV.35a: Données brutes recueillies lors de l'essai 49.

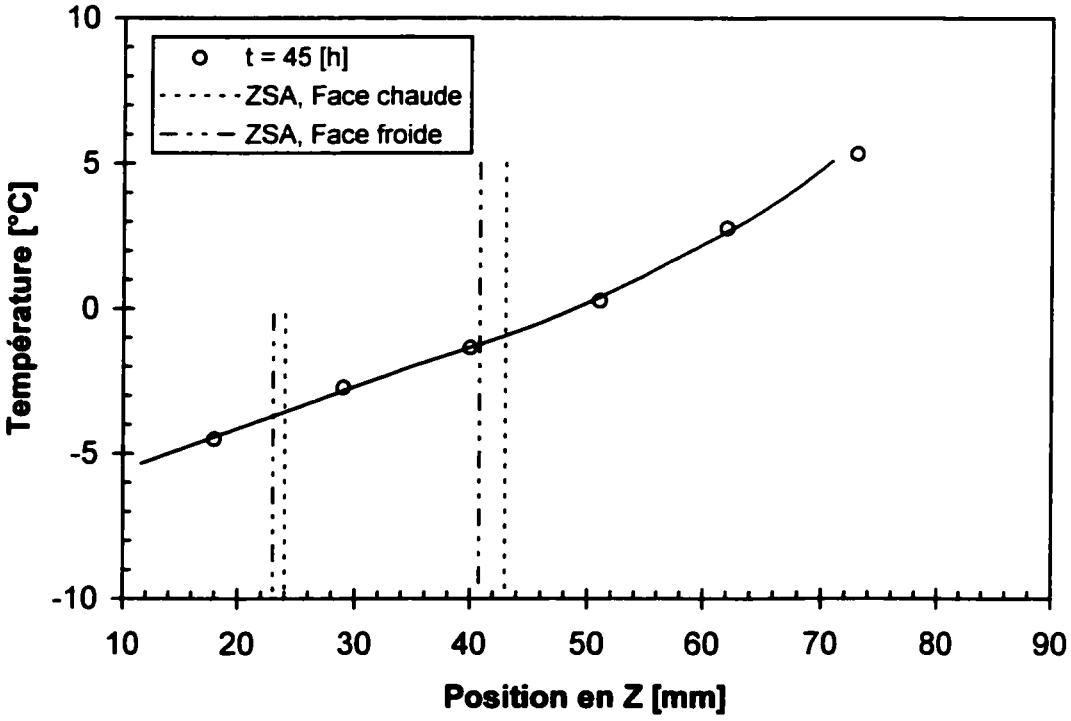


Figure A-IV.35b: Données brutes recueillies lors de l'essai 49.

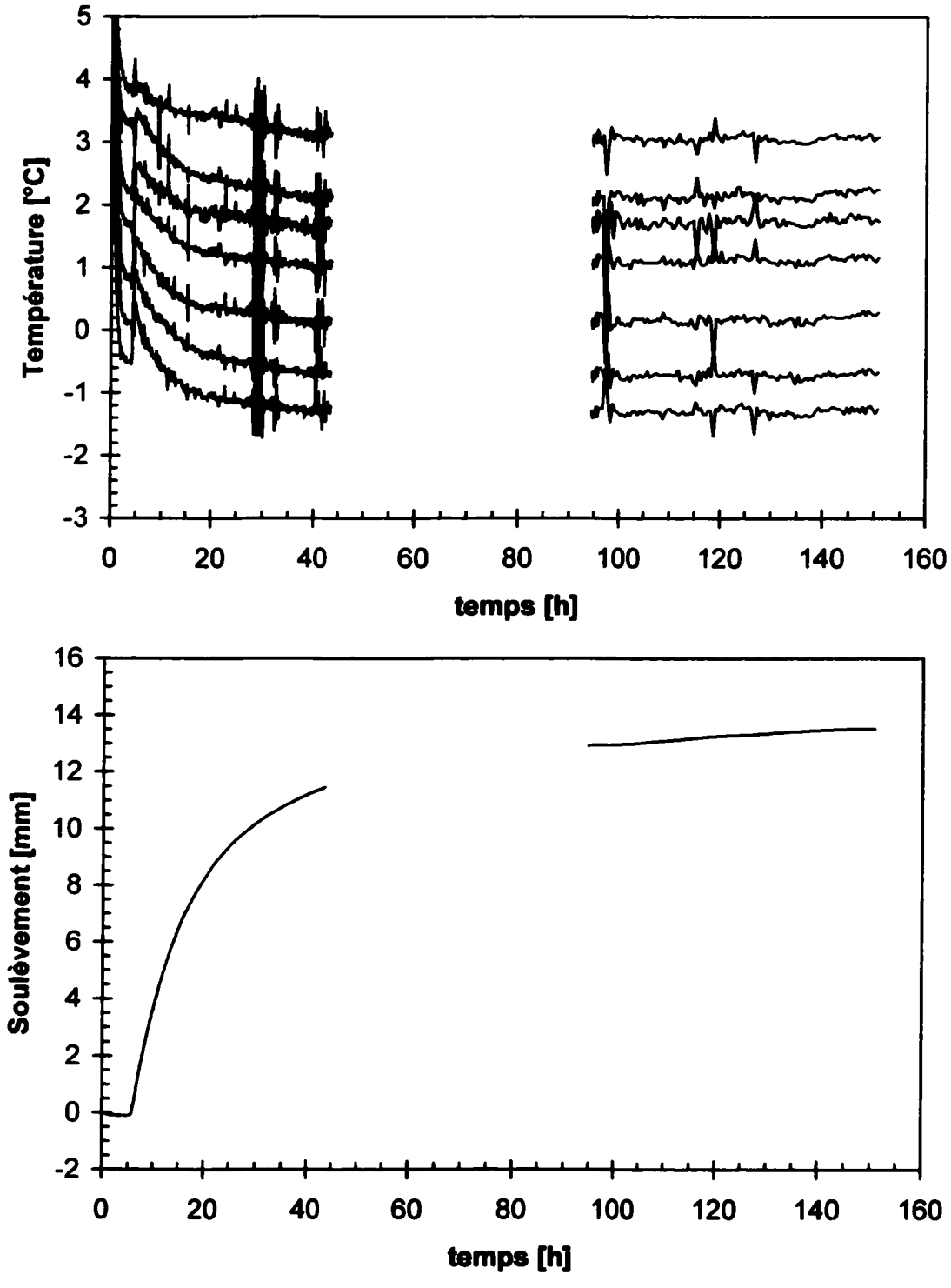


Figure A-IV.36a: Données brutes recueillies lors de l'essai 50.

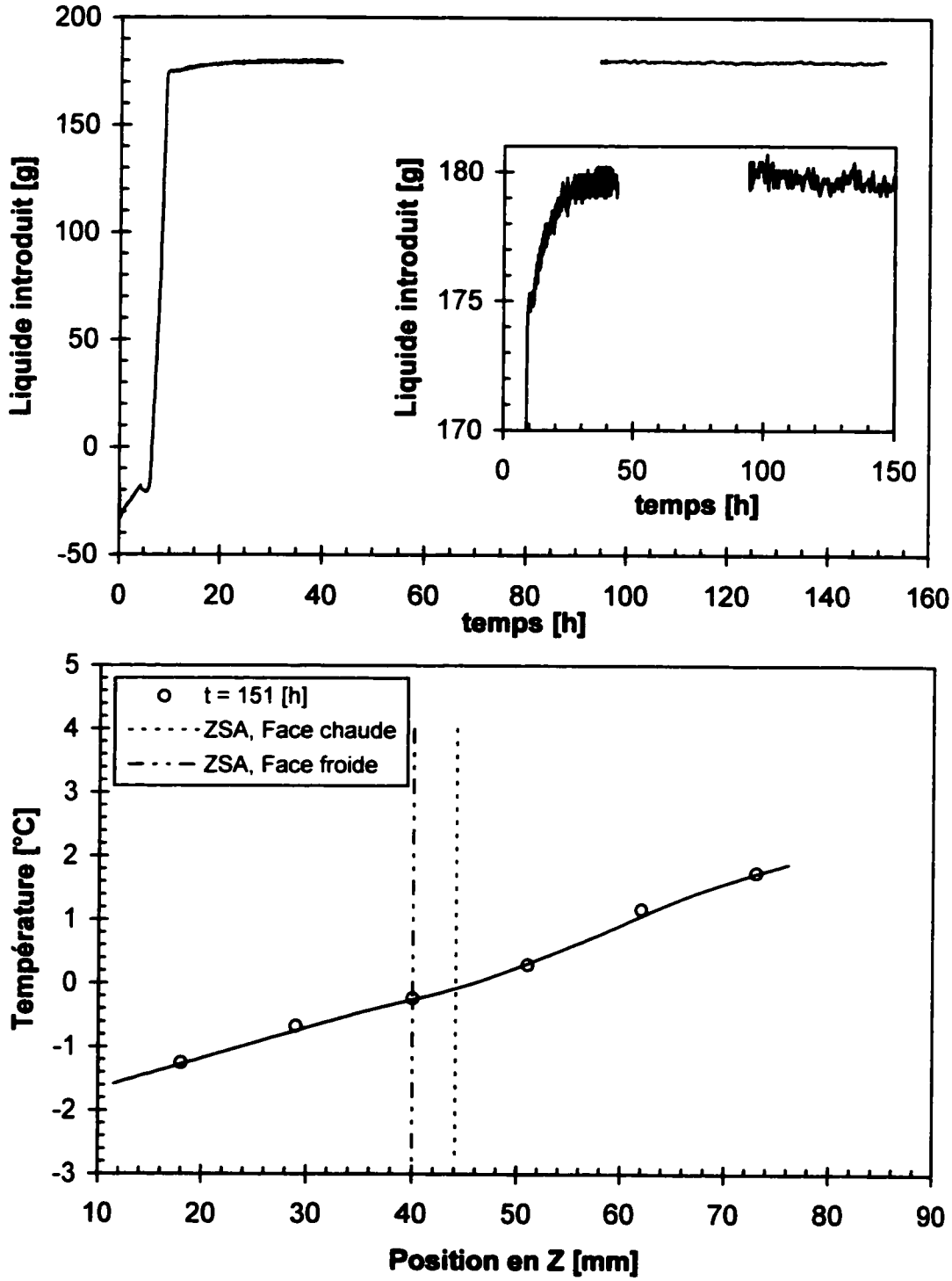


Figure A-IV.36b: Données brutes recueillies lors de l'essai 50.

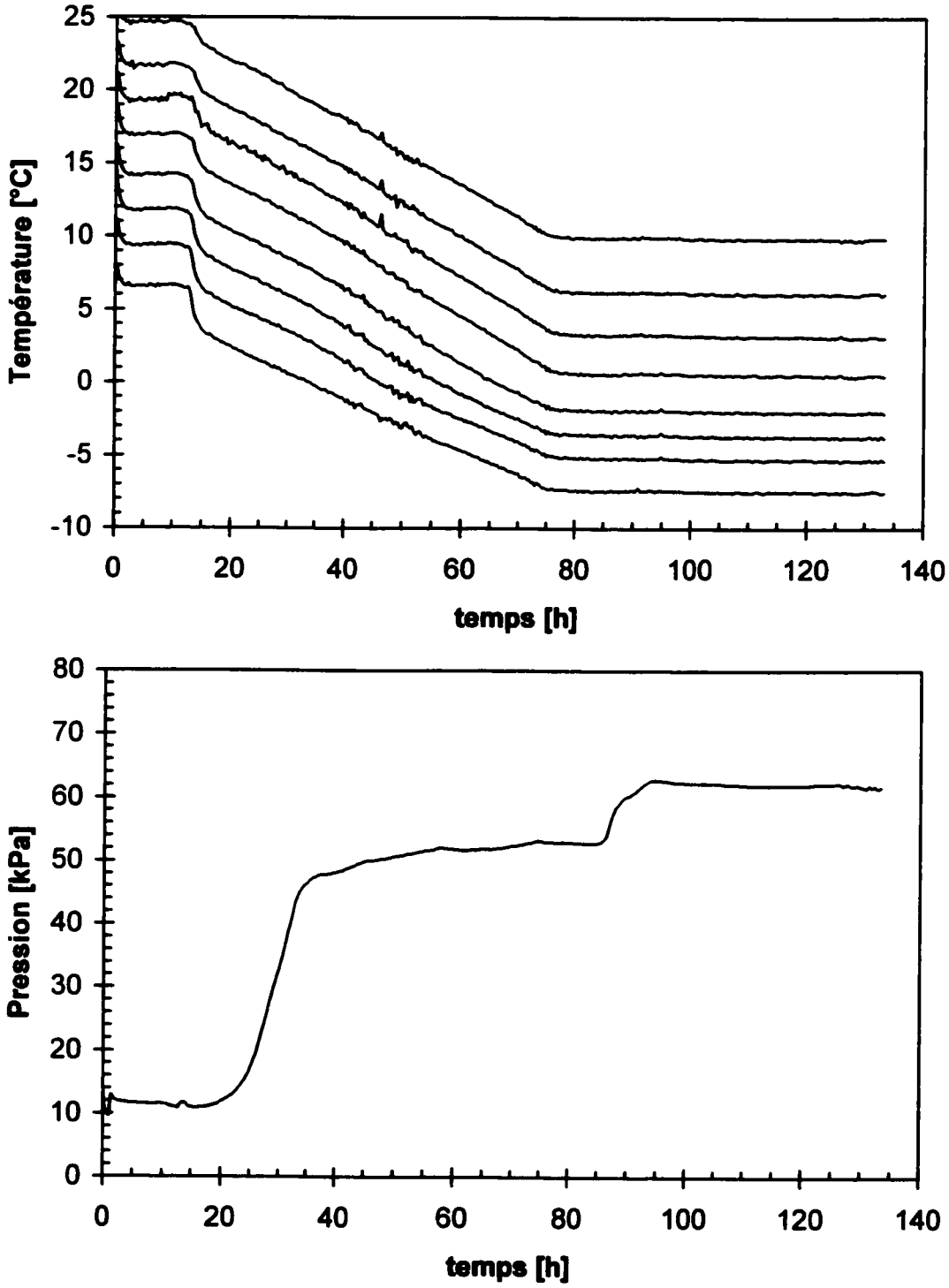


Figure A-IV.37a: Données brutes recueillies lors de l'essai 51.

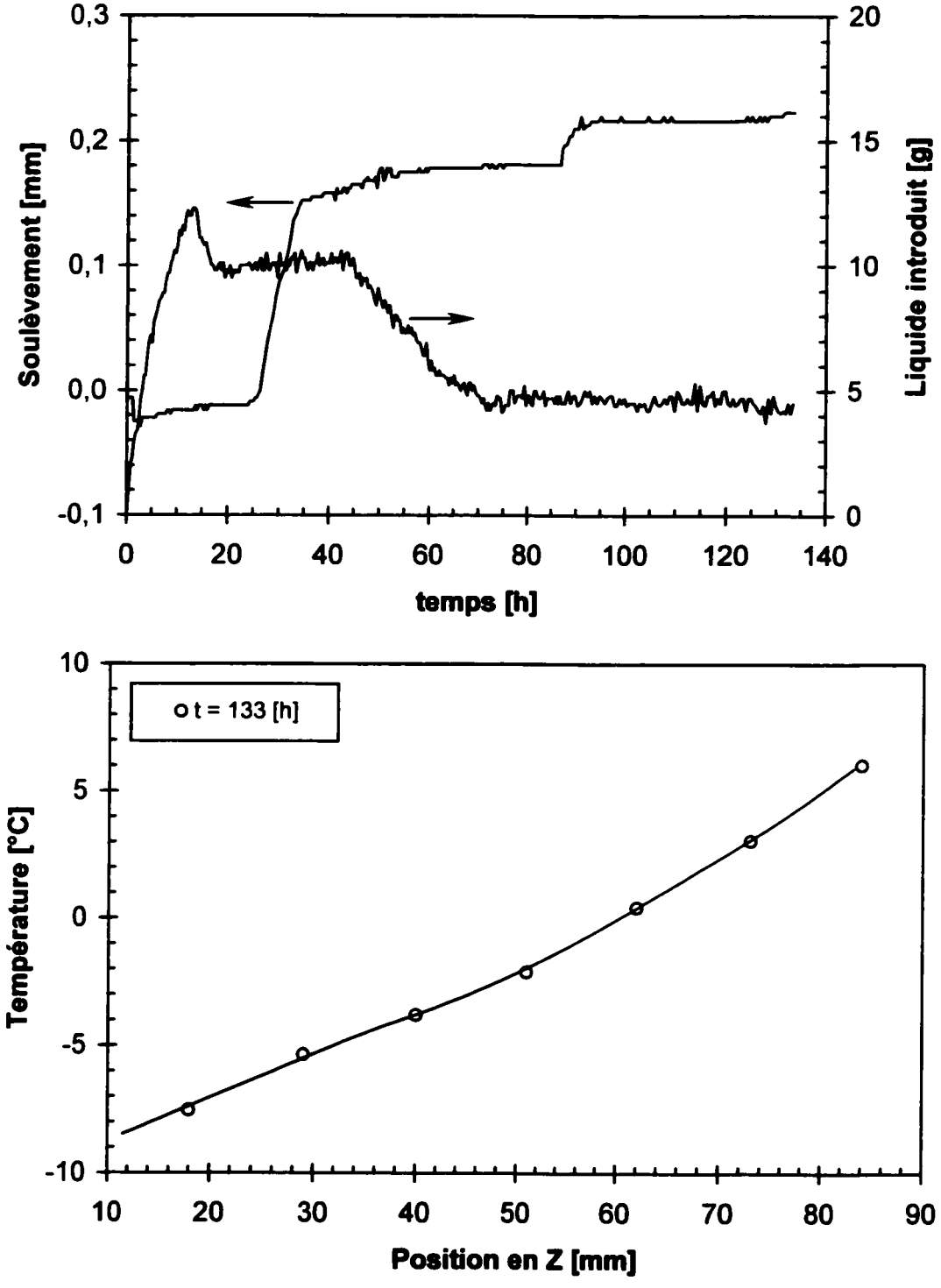
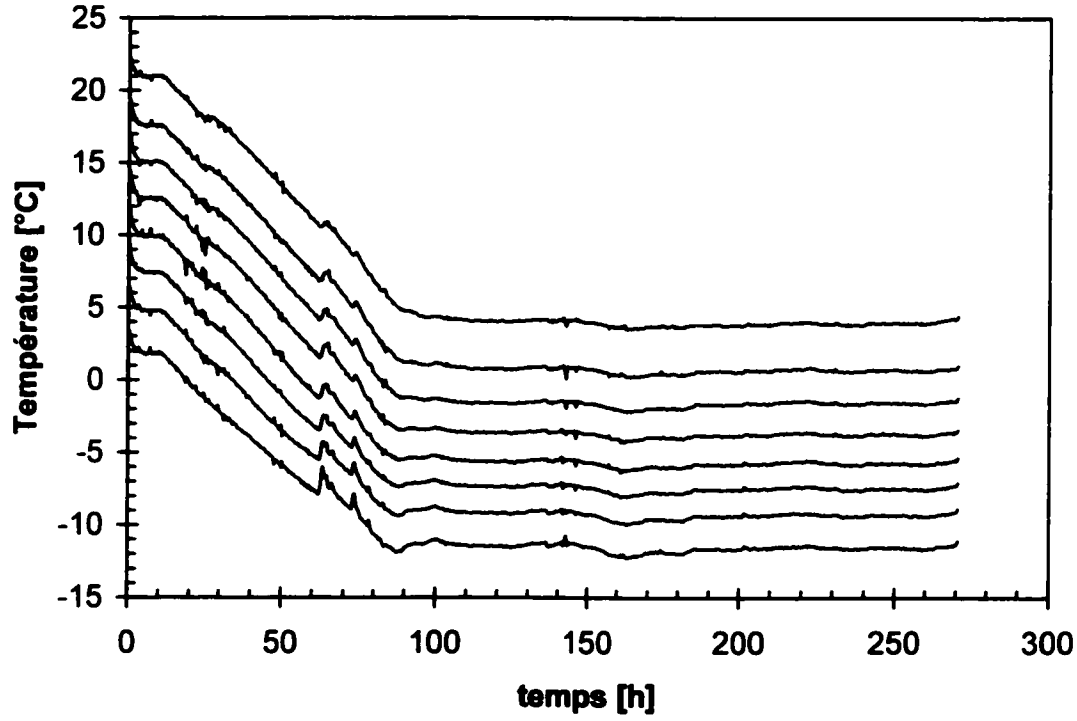


Figure A-IV.37b: Données brutes recueillies lors de l'essai 51.



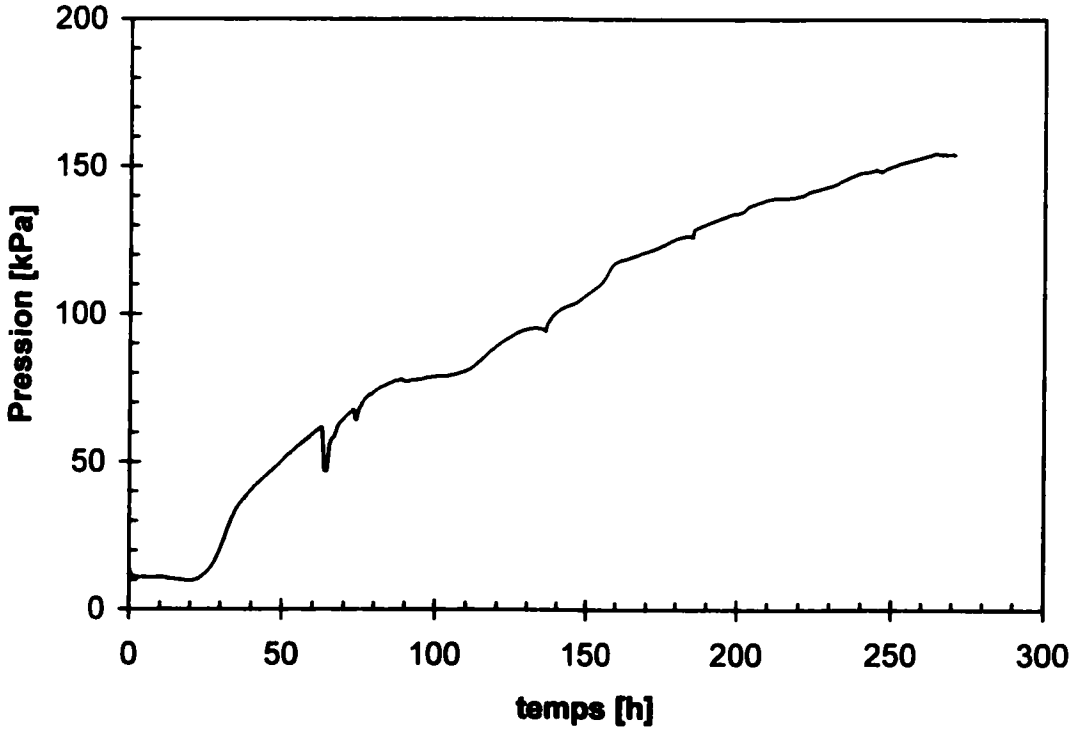


Figure A-IV.38a: Données brutes recueillies lors de l'essai 52.

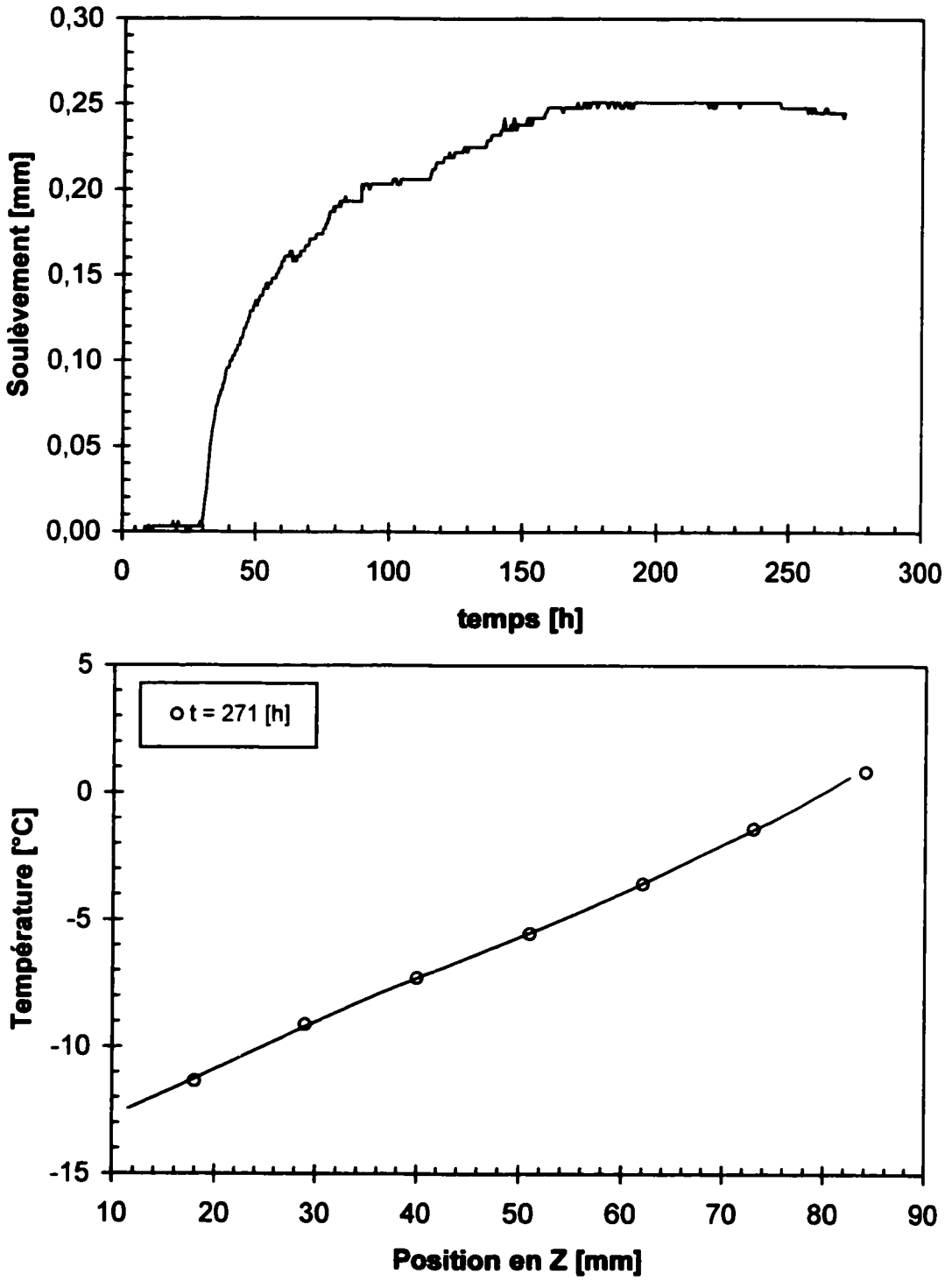


Figure A-IV.38b: Données brutes recueillies lors de l'essai 52.

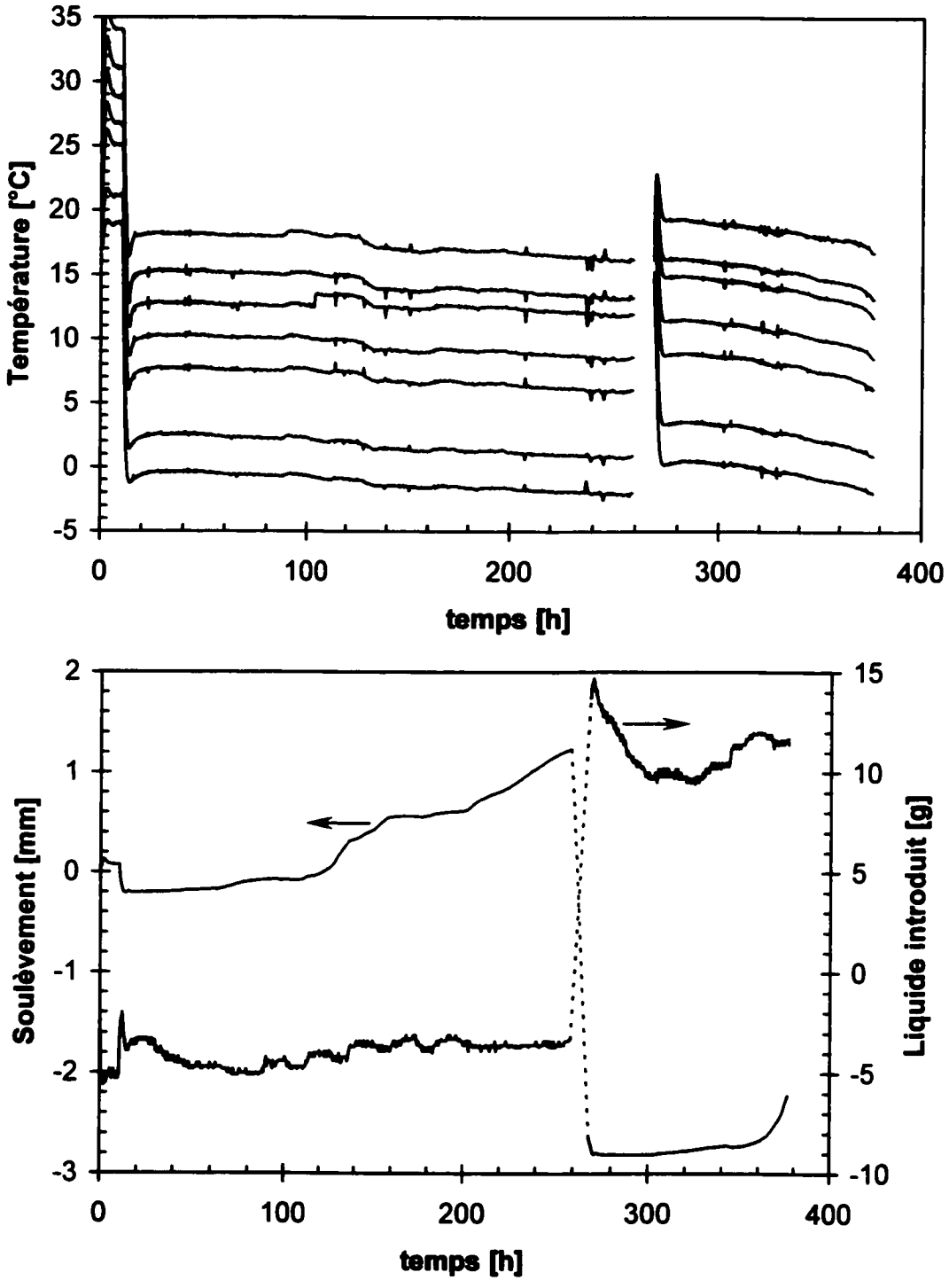


Figure A-IV.39a: Données brutes recueillies lors de l'essai 54.

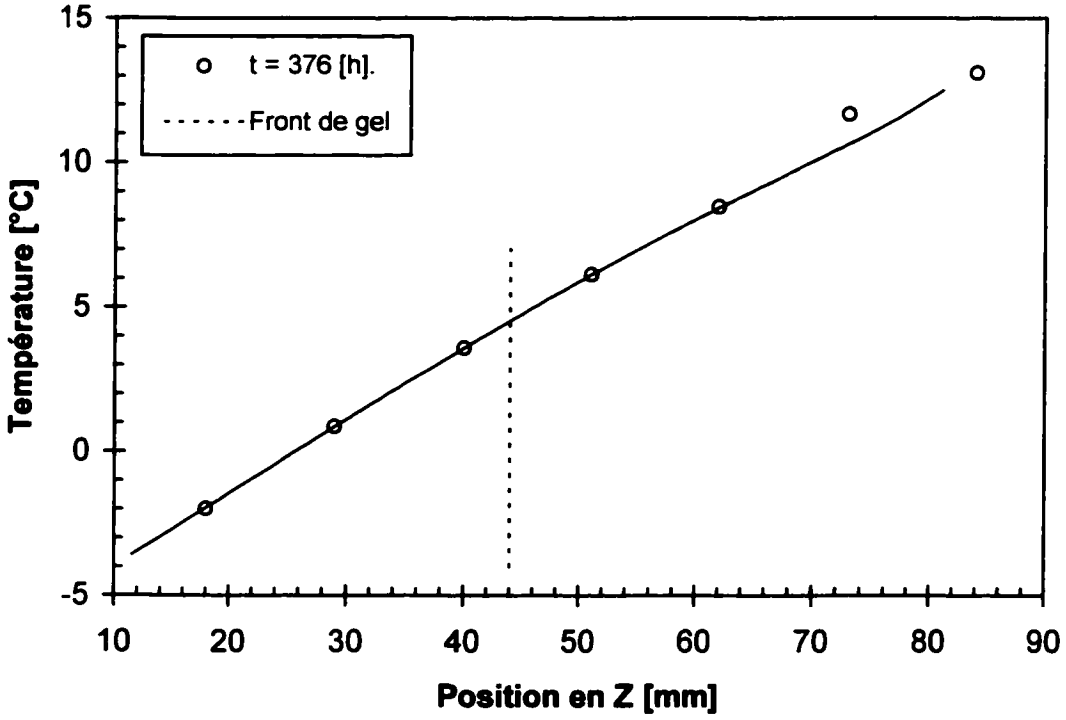
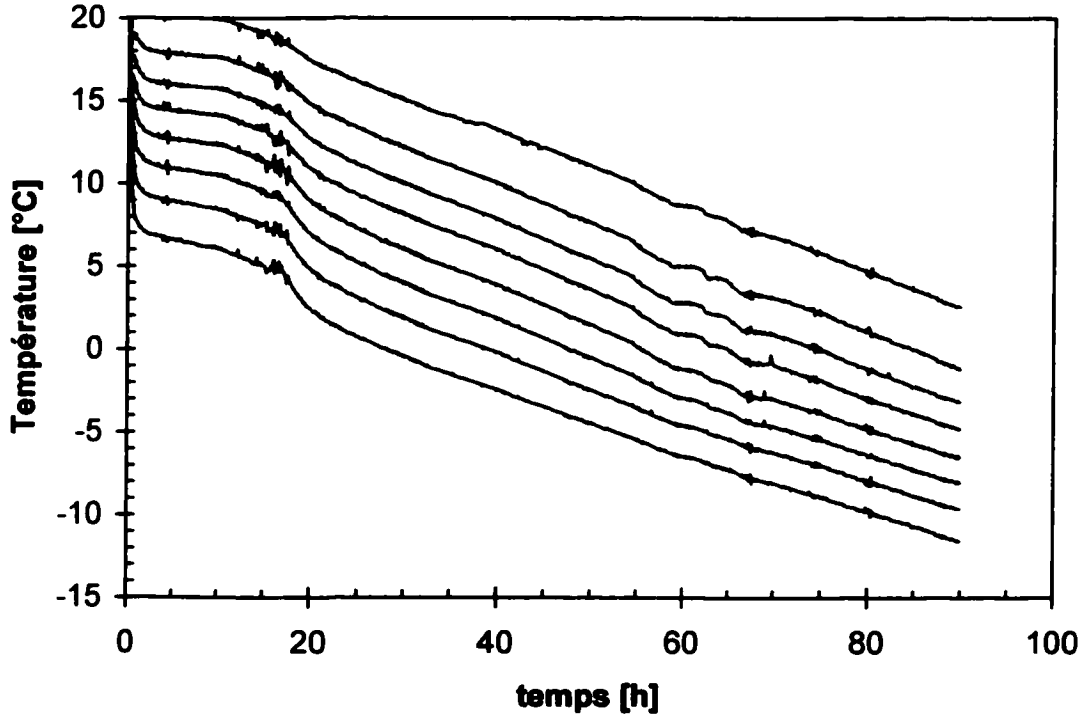


Figure A-IV.39b: Données brutes recueillies lors de l'essai 54.



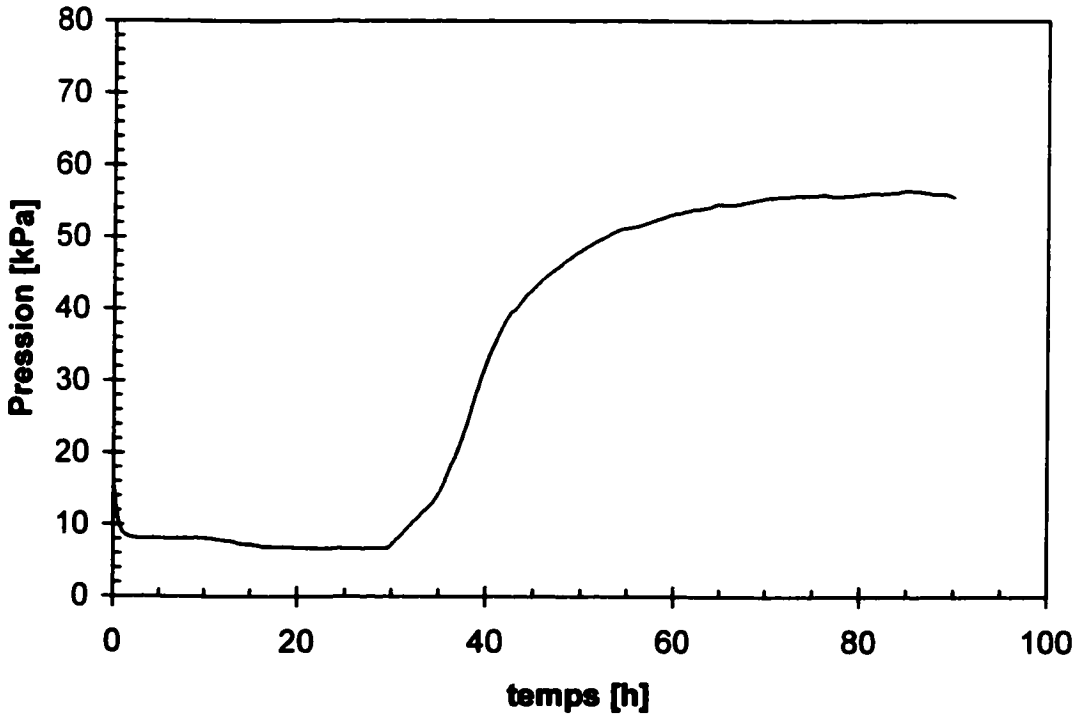


Figure A-IV.40a: Données brutes recueillies lors de l'essai 58.

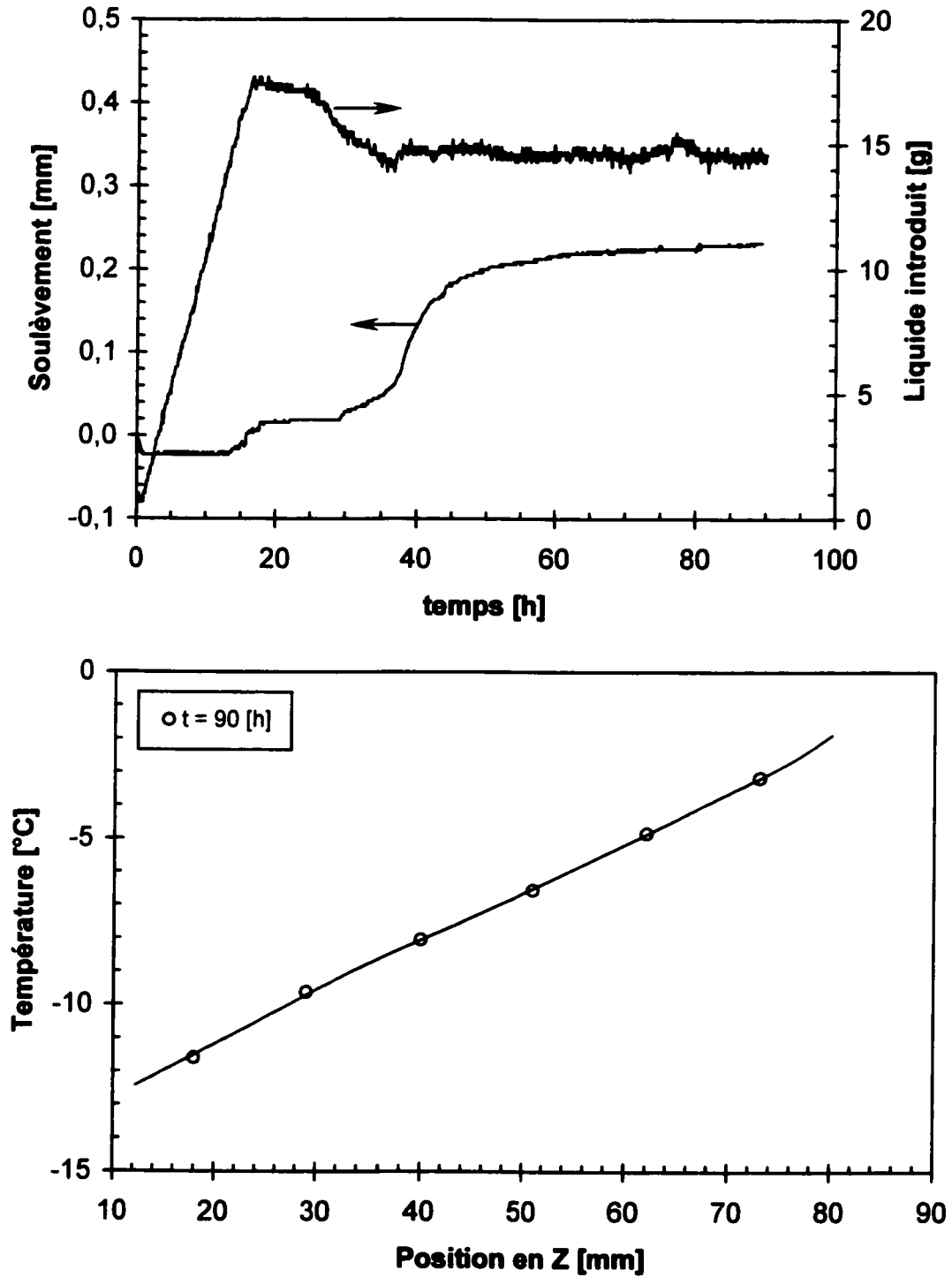


Figure A-IV.40b: Données brutes recueillies lors de l'essai 58.

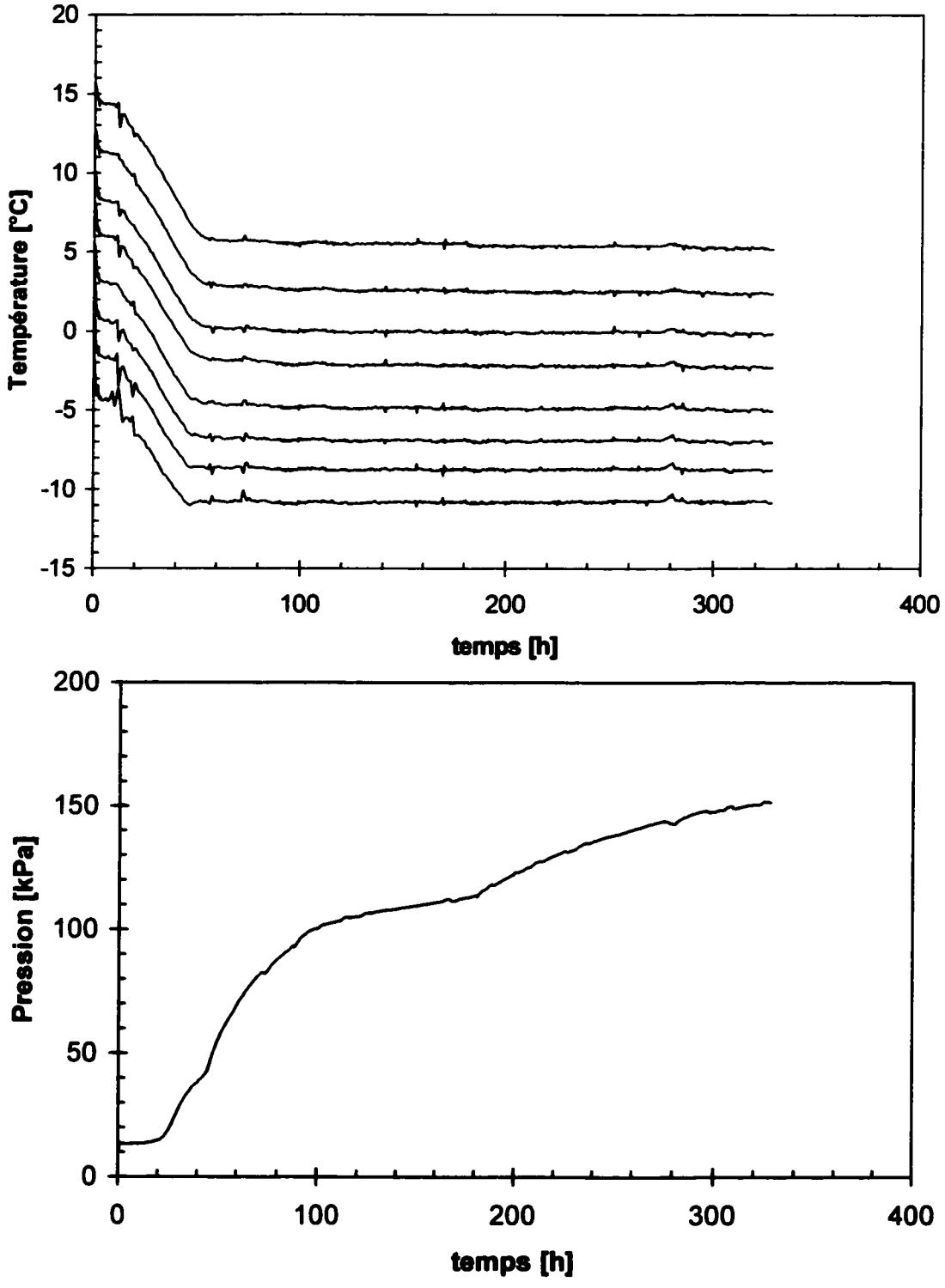


Figure A-IV.41a: Données brutes recueillies lors de l'essai 59.

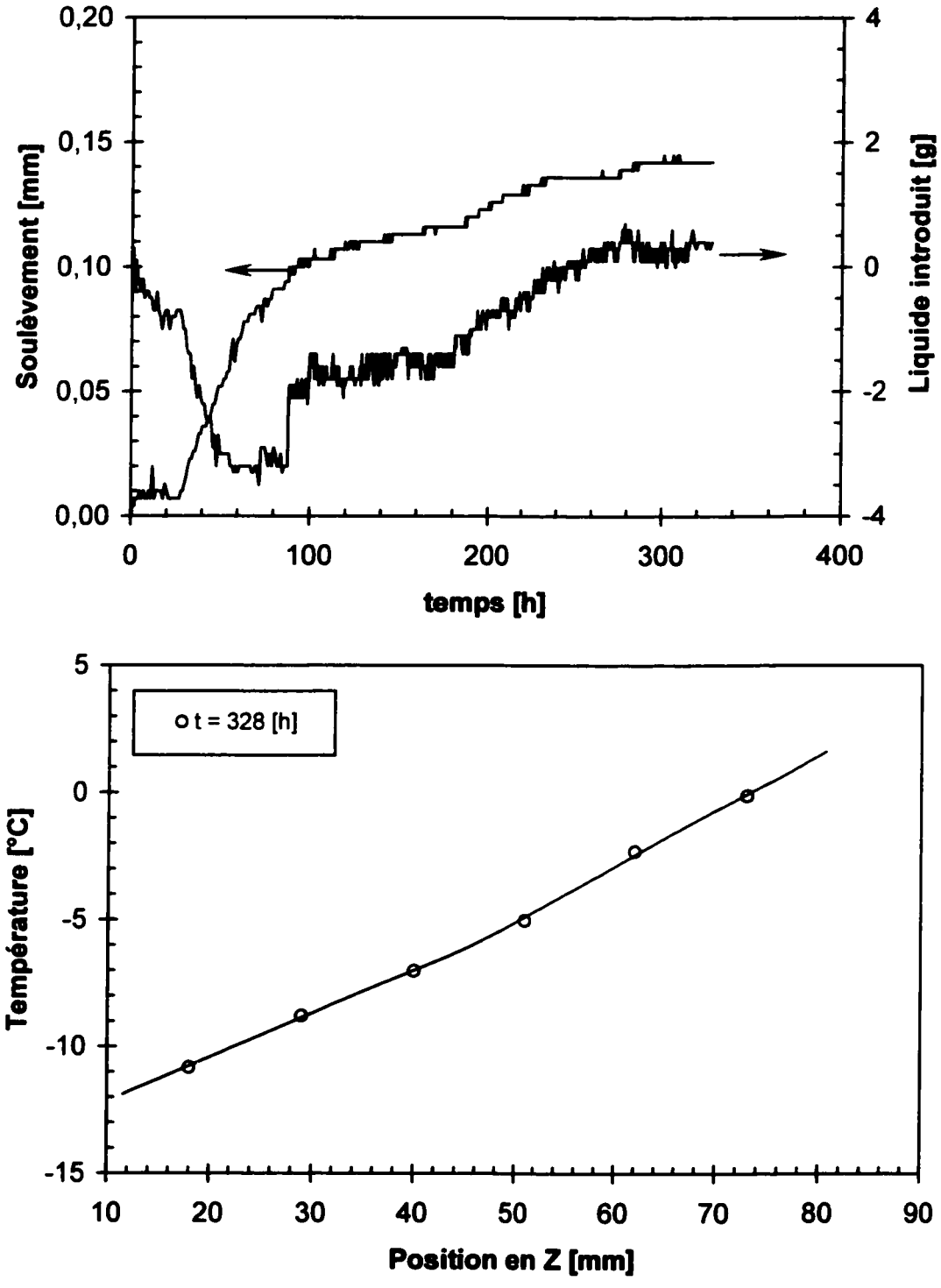


Figure A-IV.41b: Données brutes recueillies lors de l'essai 59.

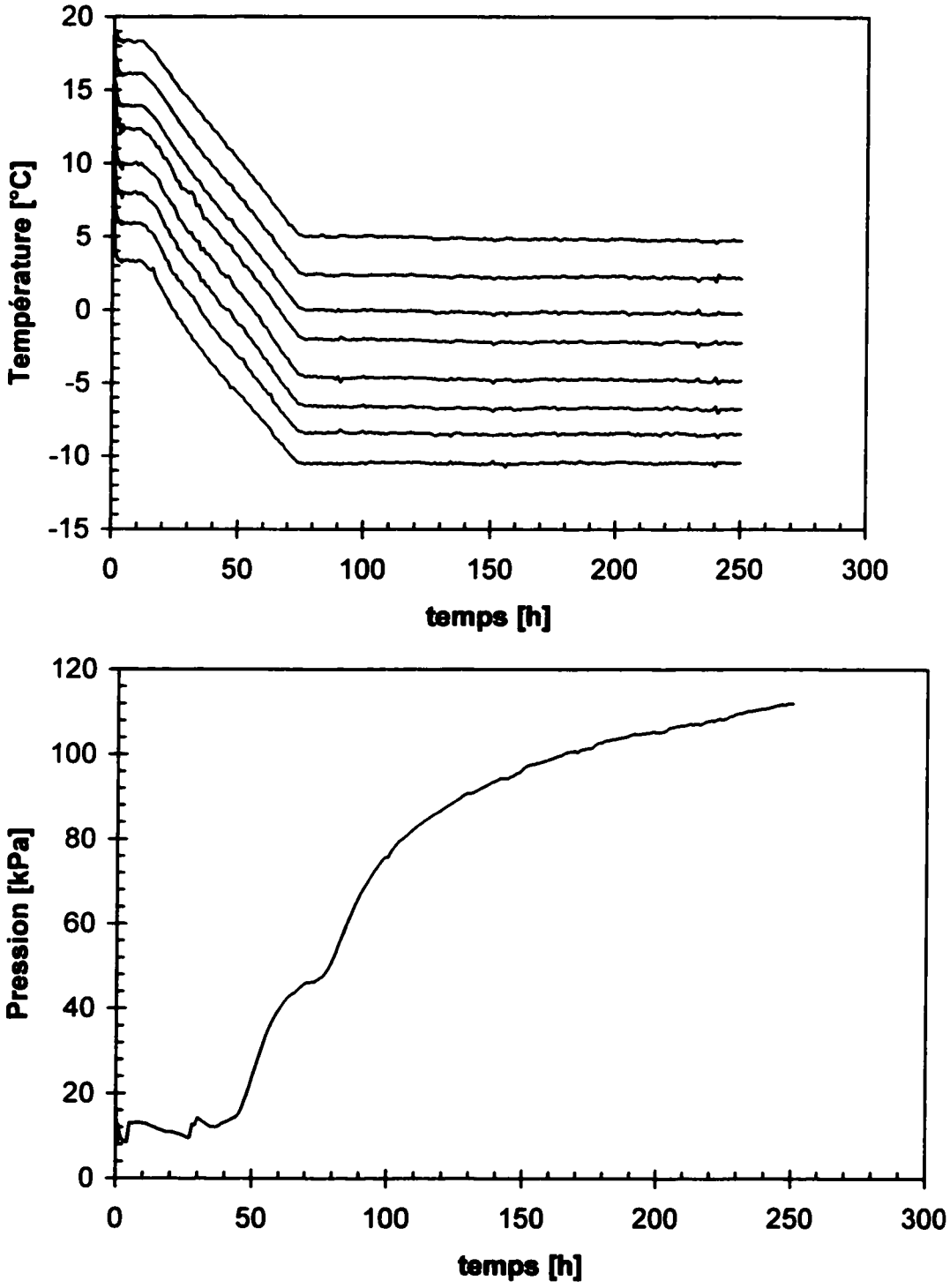


Figure A-IV.42a: Données brutes recueillies lors de l'essai 60.

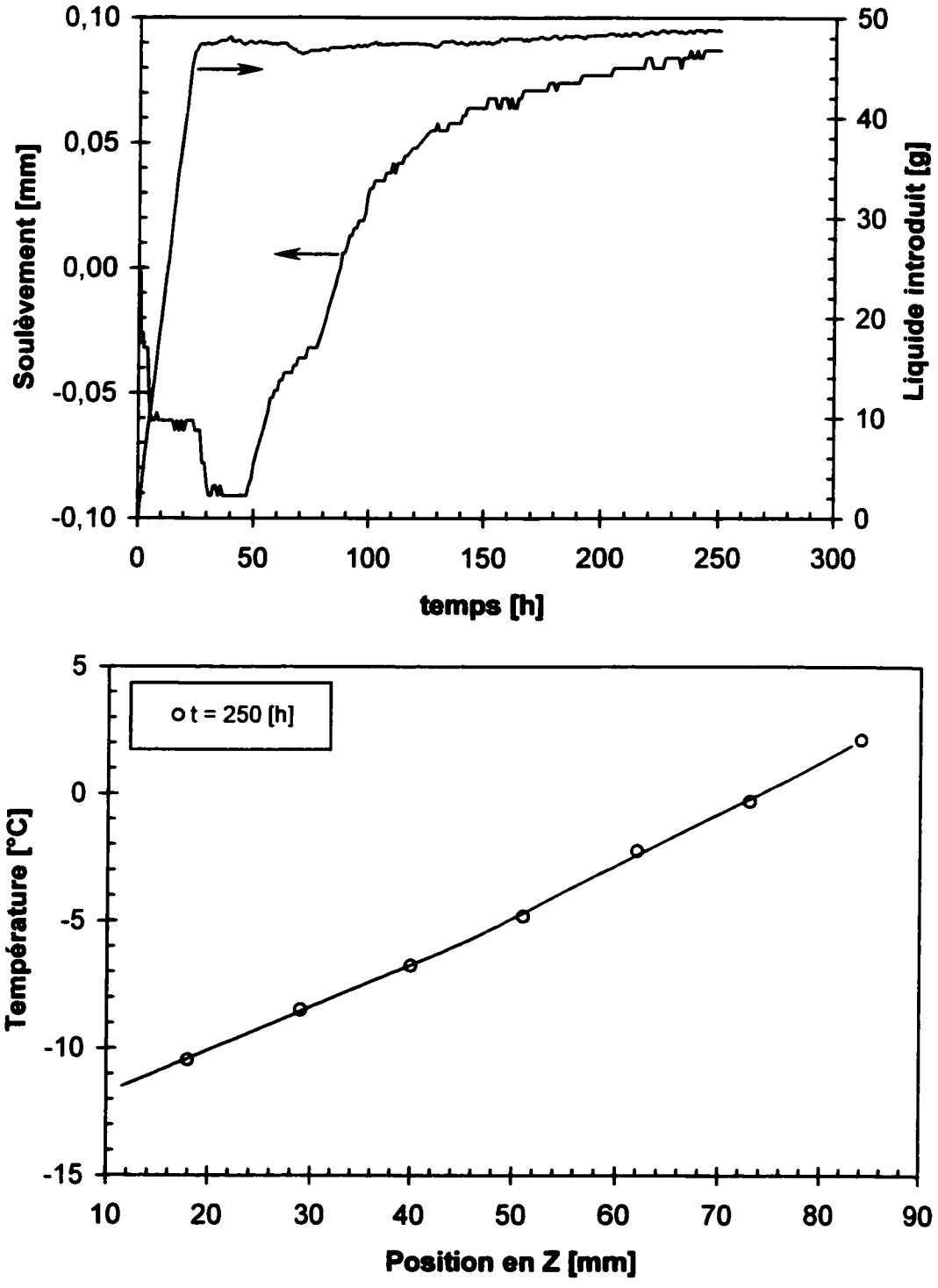


Figure A-IV.42b: Données brutes recueillies lors de l'essai 60.

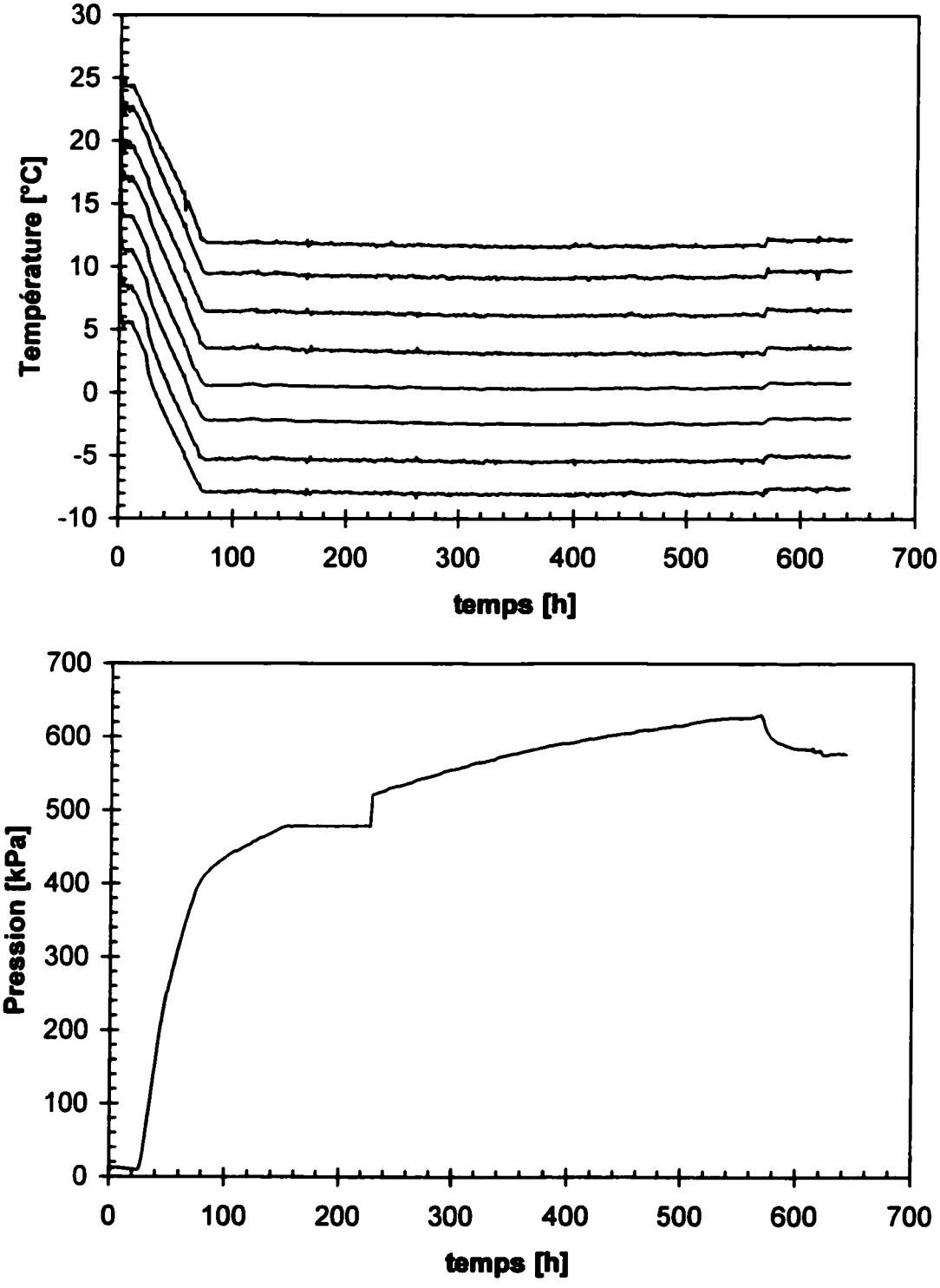


Figure A-IV.43: Données brutes recueillies lors de l'essai 61.

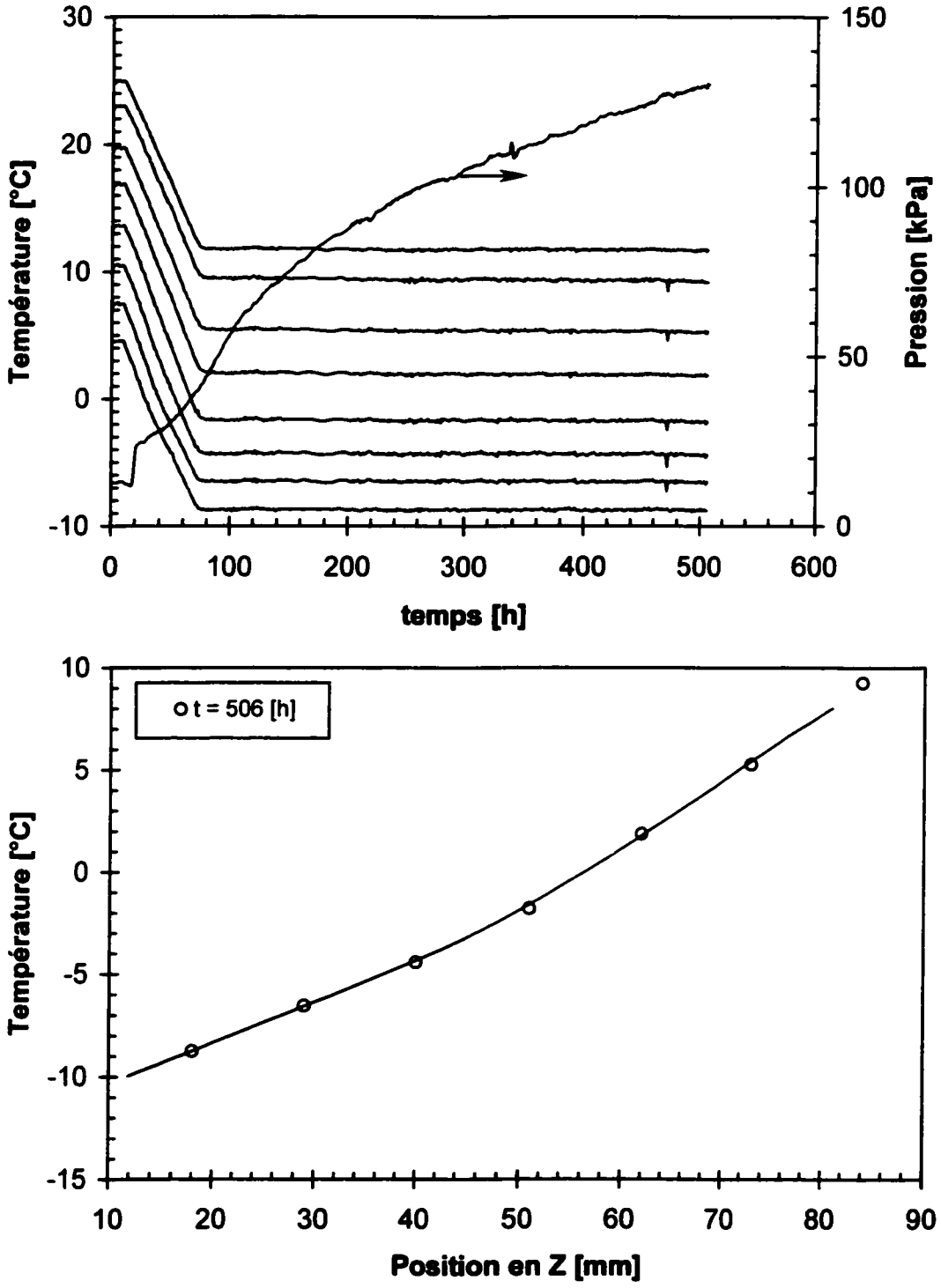


Figure A-IV.44: Données brutes recueillies lors de l'essai 62.

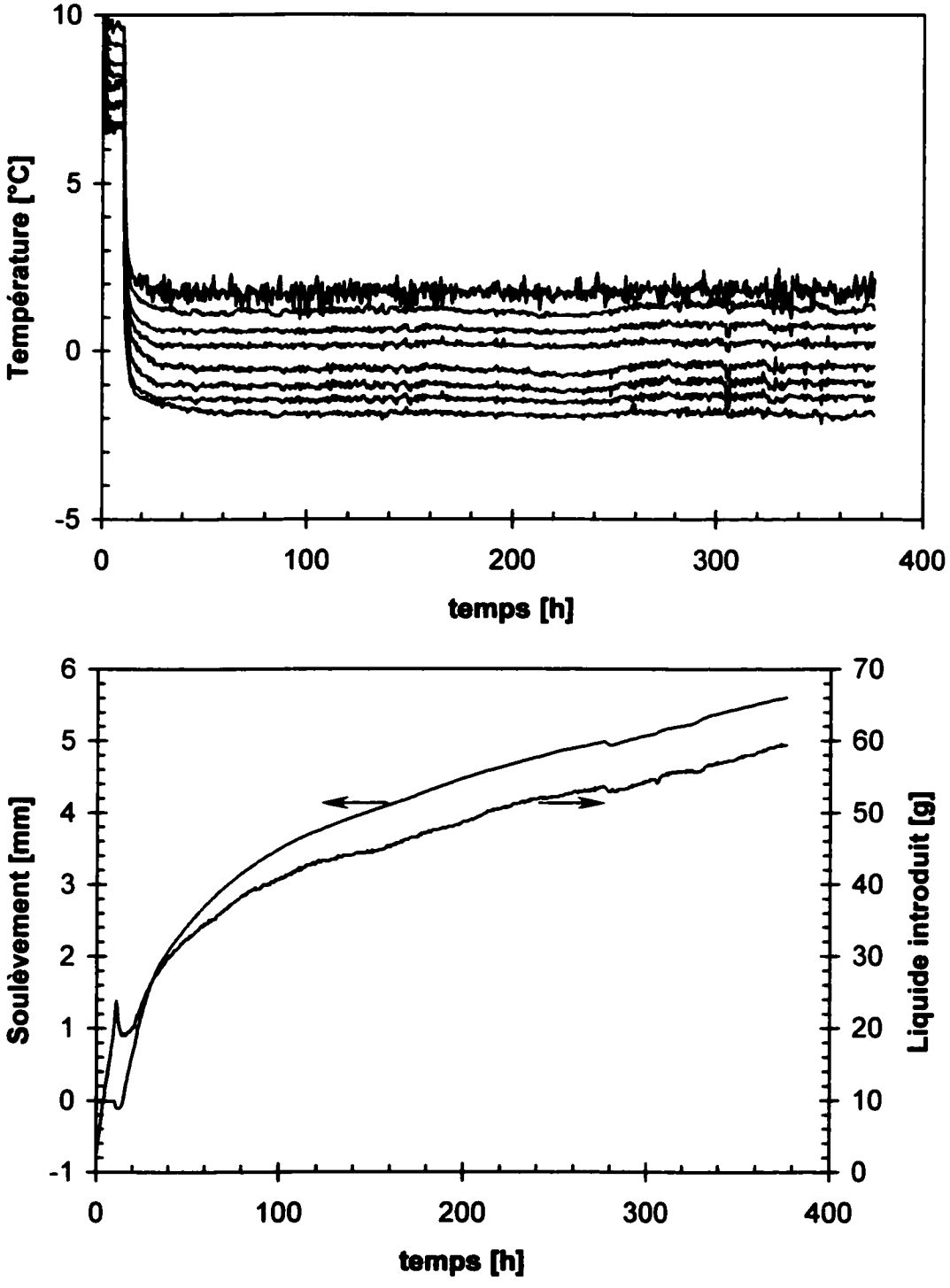


Figure A-IV.45a: Données brutes recueillies lors de l'essai 63.

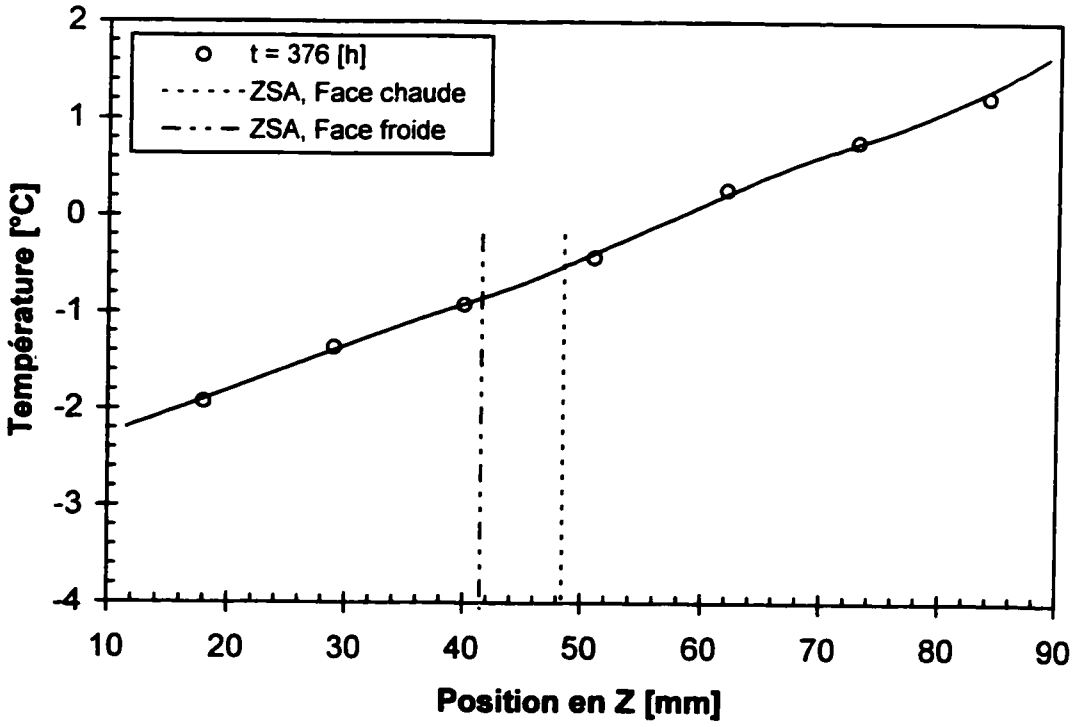


Figure A-IV.45b: Données brutes recueillies lors de l'essai 63.