

# Un modèle de cinétique d'évolution de populations de bulles dans un fluide à seuil

R. Valette<sup>1</sup>, A. Marchal<sup>1</sup>, B. Vergnes<sup>1</sup>, A. Poulesquen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MINES ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux, - UMR CNRS 7635  
CS 10207, 06904, Sophia Antipolis

<sup>2</sup> CEA Marcoule, Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires,  
BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze

Reçu le 19 septembre 2013 - Version finale acceptée le 21 mai 2014

-----

**Résumé :** le contexte de cette étude est de décrire les processus physico-chimiques élémentaires de base conduisant au gonflement d'enrobés de bitume (suspensions de sels dans une matrice bitume) dans lequel sont conditionnés des sels de coprécipitation de radionucléides. La radioactivité génère une production volumique uniforme de dihydrogène par radiolyse des chaînes de bitume. Ce taux de création de gaz perdure sur des échelles de temps très grandes (plus de cent ans), bien que décroissant au cours du temps. L'étude scientifique vise à conforter les modèles actuels de prédiction du gonflement sous radiolyse des enrobés bitume. Il a été montré que les enrobés de bitume sont des fluides à seuil. Ces travaux proposent donc d'aborder l'influence d'une génération continue de gaz (appelée terme source dans la suite de cet article) et d'un seuil d'écoulement sur la cinétique d'évolution d'une population de bulles. Classiquement, pour un gaz dissous au delà de sa limite de solubilité et en l'absence de seuil et de terme source, on observe un scénario de germination-croissance-mûrissement (croissance des grosses bulles au détriment des petites) qui sélectionne aux temps longs une distribution de grosses bulles, indépendante de la distribution initiale de germes. Nos travaux montrent qu'il existe des régimes où le terme source entre en compétition avec la cinétique de mûrissement et où le seuil d'écoulement peut étaler ou rendre bidisperse la distribution de taille de bulles au cours de son évolution.

**Mots-clé :** Modèle, Seuil d'écoulement, Mûrissement

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

L'objectif de cette étude est de prédire le gonflement de fûts d'enrobés de bitume (60% en masse de bitume + 40 % en masse de sels radioactifs). La radioactivité génère une production volumique uniforme de dihydrogène par radiolyse des chaînes de bitume. Ce taux de création de gaz s'effectue sur des échelles de temps très grandes (plus de cent ans). Il a été montré que le bitume est un fluide à seuil [1], c'est pourquoi ces travaux proposent d'aborder l'influence du seuil sur la cinétique d'évolution d'une population de bulles. Dans cette étude, on montre que le seuil dans la matrice composée de bulles induit des retards de croissance de la population (en comparaison avec un matériau sans seuil) et modifie les seuils d'instabilité, typiquement pour le mûrissement, qui suit un phénomène d'hystérésis. Dans un premier temps, on dressera les hypothèses du modèle en terme de paramètres physiques, géométriques et rhéologiques. Puis l'on s'intéressera au cas particulier

d'une bulle isolée, pour finir sur une population de bulles. L'effet du seuil sera ensuite discuté.

## 2. Hypothèses

On considère un domaine (fût, de hauteur  $h \approx 1$  m) occupé par le matériau (fluide de Bingham, de viscosité  $\eta = 10^6$  Pa.s et de seuil  $\tau_s = 20$  Pa). Les sels présents, assimilés à des sphères, ont une taille maximale de l'ordre de  $R_{sel} = 10^{-5}$  m et sont supposés jouer le rôle de sites de germination. On dissout un gaz à la concentration  $c$  et, dans une première analyse, on convient du scénario-type suivant [2] :

- on se place dans le cas où la pression autour du domaine est constante et vaut  $p_\infty$  ;
- l'auto-irradiation génère dans le fluide un débit de dose d'hydrogène  $\dot{c}_0$  constant au cours du temps ;
- la limite de solubilité  $c_s$  vaut  $4,5 \cdot 10^{-3}$  kg.m<sup>-3</sup> ;
- lorsque la concentration dépasse suffisamment la limite de solubilité  $c_s$ , un certain nombre de germes de bulles peuvent croître ;

- on considère que toutes les bulles sont sphériques, leur rayon est noté  $R$  ;

- la pression  $p_i$  dans un germe induit une croissance hydrodynamique ;

- le transfert de masse induit une croissance diffusive ;

- une phase de mûrissement intervient si les plus grandes bulles appauvrissent en gaz dissout l'environnement direct de plus petites bulles [3, 4] ;

- le fluide est incompressible ;

- la diffusion est isotrope et constante, le coefficient de diffusion est noté  $D$  ;

- le champ de vitesses dans le fluide autour d'une bulle en croissance est purement radial.

### 3. Croissance individuelle d'une bulle

#### 3.1 Croissance hydrodynamique

Nous étudions dans un premier temps la croissance d'une bulle sphérique. L'état de contraintes se réduit à un tenseur diagonal à deux inconnues  $\sigma_{rr}$  et  $\sigma_{\theta\theta}$  car  $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$ .

Dans le cas d'un fluide à seuil de type Bingham, de viscosité  $\eta$  et de contrainte seuil  $\tau_s$ , la loi de comportement du fluide s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = 0 \quad \text{si } \|\tau\| < \tau_s \quad (1)$$

$$\dot{\varepsilon} = \left(1 - \frac{\tau_s}{\|\tau\|}\right) \frac{\tau}{2\eta} \quad \text{si } \|\tau\| \geq \tau_s \quad (2)$$

où  $\tau$  est le tenseur des extra-contraintes.  $\|\tau\|$  vaut ici  $\sqrt{3}\tau_{rr}$ . On supposera que la bulle croît (respectivement décroît) lorsque le seuil est atteint à sa surface. On obtient alors :

$$4\eta \frac{\dot{R}}{R} = (p_i - p_\infty) - \frac{2\gamma}{R} - \frac{\tau_s}{\sqrt{3}} \quad \text{si } \|\tau\| \geq \tau_s \text{ et } \dot{R} \geq 0 \quad (3)$$

$$4\eta \frac{\dot{R}}{R} = (p_i - p_\infty) - \frac{2\gamma}{R} + \frac{\tau_s}{\sqrt{3}} \quad \text{si } \|\tau\| \geq \tau_s \text{ et } \dot{R} < 0 \quad (4)$$

$$\dot{R} = 0 \quad \text{si } \|\tau\| < \tau_s \quad (5)$$

$\gamma$  étant la tension de surface bitume/dihydrogène.

#### 3.2 Croissance diffusive

L'existence d'un gradient de concentration dans le fluide autour d'une bulle engendre des mécanismes de diffusion couplés à la convection liée à la crois-

sance de la bulle. L'équation de convection-diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} + u(r,t) \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} = \dot{c}_0 + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left( r^2 \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) \quad (6)$$

où  $c(r,t)$  est la concentration en gaz dissous au temps  $t$  à une distance  $r$  du centre de la bulle. La condition limite est donnée par le bilan de masse de gaz dans la bulle :

$$\frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial t} (c_R(t) R^3(t)) = R^2(t) D \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \Big|_R \quad (7)$$

où  $c_R$  est la concentration à l'interface d'une bulle de rayon  $R$ . On considère de plus un milieu dilué où la concentration à l'infini vaut  $c_\infty$  (concentration moyenne).

### 4. Adimensionnement des équations

Les grandeurs suivantes sont introduites :

$$R_\varepsilon = \frac{\gamma}{p_\infty}; \theta_h = \frac{4\eta}{p_\infty}; \theta_d = \frac{R_\varepsilon^2}{D}; s = \frac{c}{c_s}; x = \frac{r}{R_\varepsilon}$$

$$\bar{s} = \frac{\bar{c}}{c_s}; \rho = \frac{R}{R_\varepsilon}; \beta = \frac{\tau_s}{\sqrt{3}p_\infty}; s_1 = \frac{c_R}{c_s}; \varepsilon = \bar{s} - 1$$

où  $\varepsilon$  est appelé sursaturation. Typiquement, on obtient :

$$R_\varepsilon = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}; \theta_h = 40 \text{ s}; \theta_d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}; \beta = 10^{-5} \text{ s} \quad \text{et} \quad \text{le terme source adimensionné vaut } \dot{\bar{s}} = 10^{-8} \text{ s}^{-1}.$$

On obtient alors les équations adimensionnées respectives suivantes pour la croissance hydrodynamique, la croissance diffusive et le bilan de masse dans la bulle :

$$\theta_h \dot{\rho} = \rho(s_i - 1) - 1 \pm \rho\beta \quad (8)$$

$$\theta_d \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial s}{\partial x} \right) \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} (\rho^3 s_i) = \frac{3}{\theta_d} \rho^2 \frac{\partial s}{\partial x} \Big|_\rho \quad (10)$$

On montre, avec les valeurs de  $R_\varepsilon$ ,  $\theta_h$  et  $\theta_d$  du problème, que la croissance est très vite dominée par le terme  $\bar{s}$ . Autrement dit,  $\dot{\rho} = f(\rho, \varepsilon, \beta)$  peut être explicité par la solution diffusive pure. La Figure 1 montre la confirmation de cette hypothèse via la résolution du problème couplé. Lorsque la croissance est régie par la diffusion, l'équilibre mécanique est satisfait en chaque instant (la mécanique s'é-

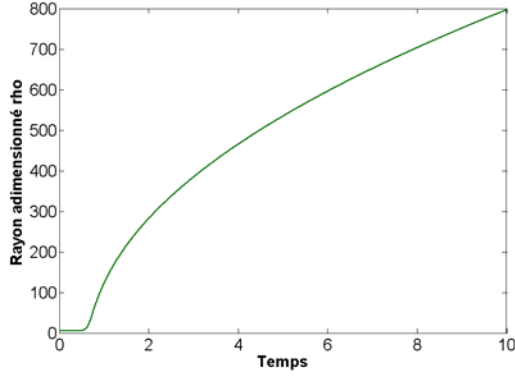


Figure 1. Croissance hydrodynamique, évolution du rayon fonction du temps

quilibre plus vite que le transfert de masse) et il est considéré comme statique, d'où la relation  $\rho(s_i - 1) - 1 \pm \rho\beta \ll 1$ , relation homologue à celle de Gibbs-Thomson linéarisée [5].

On arrive à un système où les bulles peuvent croître, décroître ou rester immobiles selon leur taille :

$$\dot{\rho} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1 + \varepsilon}{1 + \frac{1}{\rho} + \beta} - 1 \right) \quad \text{si } \rho > \frac{1}{\varepsilon - \beta} \quad (11)$$

$$\dot{\rho} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1 + \varepsilon}{1 + \frac{1}{\rho} - \beta} - 1 \right) \quad \text{si } \rho < \frac{1}{\varepsilon + \beta} \quad (12)$$

$$\dot{\rho} = 0 \quad \text{si } \frac{1}{\varepsilon - \beta} < \rho < \frac{1}{\varepsilon + \beta} \quad (13)$$

L'évolution d'une population de bulles est alors donnée par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial f(\rho, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \rho} (\dot{\rho}(t) f(\rho, t)) = 0 \quad (14)$$

où l'évolution de la sursaturation est donnée par une hypothèse de champ moyen [3] :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \dot{s}t - \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \rho^3 (f - f_0) s_i d\rho \quad (15)$$

L'évolution individuelle d'une bulle dans un fluide sans seuil que nous obtenons est contenue dans l'enveloppe attendue [6]. Nous constatons une croissance diffusive précédée par un temps d'induction propre à la croissance hydrodynamique, mais celle-ci est négligeable du fait du terme source, comme le montre la Figure 1. C'est pourquoi nous étudions ensuite l'évolution d'une population de bulles en considérant uniquement leur croissance diffusive.

## 5. Résultats et discussion

### 5.1 Impact de la présence d'un seuil

La distribution initiale  $f_0$  est une distribution de rayon moyen  $\rho = 5$ . Comme le montre la Figure 2, pour une évolution dans un fluide sans seuil, la population initiale s'élargit et le volume moyen des bulles croît avec le temps. Ceci est la signature d'une évolution de population par mûrissement d'Ostwald [7], ce qui signifie que, dans notre cas, le mûrissement est dominant sur le terme source. Dans le cas contraire, on aurait observé un affinement de la distribution au cours du temps.

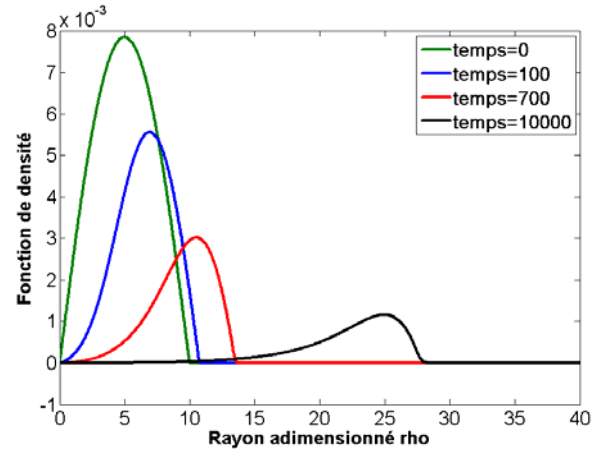


Figure 2. Croissance diffusive d'une population de bulles en l'absence de seuil et avec terme source

Si l'on rajoute un seuil d'écoulement dans le fluide, l'évolution de la population est modifiée. Plutôt que d'avoir un seul pic de distribution de bulles, la population va être scindée en deux. Les bulles plus grosses qu'une taille critique vont croître et les très petites bulles vont mourir, de manière analogue au cas d'un fluide sans seuil.

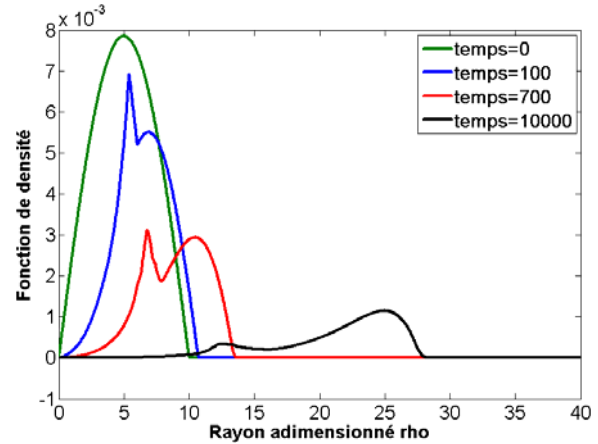


Figure 3. Croissance diffusive d'une population de bulles avec un seuil  $\beta = 0,01$  et terme source

Par contre, la différence concerne une certaine gamme de rayons pour lesquels les bulles vont être

figées. Ces bulles sont trop petites pour croître et trop grosses pour se refermer (voir équation (13)). Elles sont piégées par le seuil et vont constituer un volume mort de gaz. On a une distribution continue des petites bulles vers les grosses, les deux pics de distribution ne sont pas isolés l'un de l'autre (Fig. 3). La population sera ainsi plus dispersée en raison de la présence du seuil.

## 5.2 Importance de la valeur du seuil

La population ne suit pas exactement la même évolution selon la valeur du seuil. Lorsque celui-ci est très petit ( $\beta < 0,005$ ), il n'a aucun effet et la population reste en un seul pic. Passé une certaine valeur, le seuil piège certaines bulles : l'équation (13) nous indique que plus le seuil est grand, plus la gamme de bulles qui vont être figées est importante (ces bulles sont celles contenues dans le pic de gauche sur la distribution). Ainsi, pour de fortes valeurs du seuil, une quantité plus importante de gaz sera morte. On constate sur la Figure 4 que, pour un seuil important ( $\beta = 1$ ), il n'y a que très peu de bulles qui peuvent se refermer (décroître jusqu'à atteindre un rayon nul, ce qui correspond à un germe qui se redissout dans la matrice), même pour des temps longs (les bulles piégées initialement le restent quasiment toutes au cours du temps). Par conséquent, la population sera d'autant plus dispersée que le seuil sera grand.

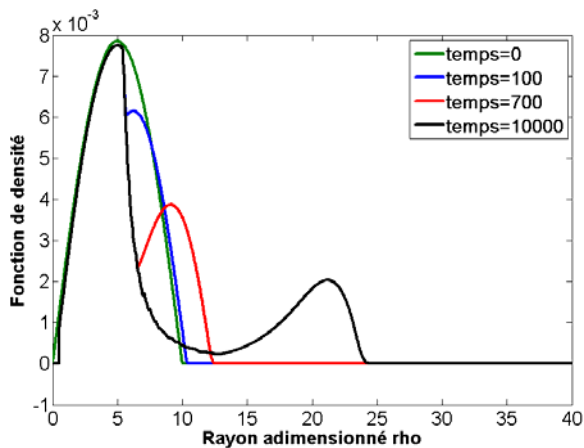


Figure 4. Croissance diffusive d'une population de bulles avec un seuil  $\beta = 1$  et terme source

L'équation (13) nous indique que la gamme de rayons pour lesquels  $\dot{\rho} = 0$  se déplace suite à l'évolution (diminution) de la sursaturation. Les bulles piégées ne seront donc pas les mêmes tout au long de l'évolution de la population. Pour un seuil important, le plateau  $\dot{\rho} = 0$  est très large et son évolution est petite, elle n'aura donc que très peu d'impact ; on considère donc que les bulles piégées sont les mêmes sur toute l'histoire de la population

(on constate sur la Figure 4 que le pic de gauche contenant toutes les bulles ayant une vitesse de croissance nulle n'évolue quasiment pas au cours du temps). En revanche, pour un seuil beaucoup plus petit, la gamme de bulles piégées est restreinte, une large gamme de petites bulles va pouvoir se refermer, comme nous le montre la Figure 3. Au cours de la diminution de la sursaturation, cette gamme de bulles va se déplacer vers des bulles légèrement plus grosses. Ainsi, on va permettre à plus de bulles de se refermer et le seuil va piéger des bulles un peu plus grandes que celles qu'il piégeait auparavant. Cependant, ces bulles ont entamé leur croissance et ont crû plus vite que le plateau ne s'est déplacé, ainsi il y a très peu de bulles dans la nouvelle gamme de  $\dot{\rho} = 0$ . De moins en moins de bulles vont être piégées au fur et à mesure de l'évolution de la population. L'effet du seuil va s'estomper progressivement, comme on le remarque sur la courbe à temps = 10000 (temps « calcul ») de la Figure 3. On voit ainsi que la présence d'un seuil n'a d'impact sur la population à long terme que si sa valeur est importante.

## 5.3 Validation expérimentale

Une expérimentation est en cours de mise en place pour valider les résultats de notre modèle. L'idée est de générer une population de bulles, puis de suivre son évolution par imagerie. Pour cela, la population de bulles sera observée dans un fluide transparent avec les propriétés voulues (viscosité, seuil, coefficient de diffusion) par une caméra. Pour simuler au mieux le terme source en gaz, une dépressurisation progressive et contrôlée du fluide sera effectuée. Ainsi, la solubilité du gaz dans le fluide va décroître régulièrement et un terme source constant en gaz sera ainsi apporté aux bulles.

## 6. Conclusion

L'influence d'un seuil d'écoulement sur l'évolution d'une population de bulles dans un fluide a été étudiée. L'équation de continuité a été résolue en supposant la croissance des bulles purement diffusive. La présence d'un seuil modifie l'évolution de la population au cours du temps. Celle-ci est scindée en deux : une partie suit la même évolution que dans le cas d'un fluide sans seuil tandis que l'autre est figée : les bulles ne peuvent ni croître ni décroître. Cette deuxième partie est d'autant plus grande que la valeur du seuil est élevée.

## 7. Bibliographie

- [1] Mouazen, M., Poulesquen, A., Vergnes, B. Correlation between thermal and rheological studies to charac-

terize the behavior of bitumens. *Rheol. Acta*, 50, 169-178 (2011).

[2] Mouazen, M. *Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2011).

[3] Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 33-50 (1961).

[4] Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlosen (Ostwald Reifung). *Zeit. Elektrochem.*, 65, 581-591 (1961).

[5] Ratke, L., Host, M. Convective contributions to Ostwald ripening in dispersions at low Peclet numbers. *J. Coll. Interf. Sci.*, 1414, 226-238 (1991).

[6] Navon, O., Chekhir, A., Lyakhovskiy, V. Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160, 763-776 (1998).

[7] Ratke, L., Beckermann, C. Concurrent growth and coarsening of spheres. *Acta Mat.*, 49, 4041-4054 (2001).

### [Abridged English version]

#### A model of evolution kinetics of bubble population in a yield stress fluid

The context of this study is to predict the swelling of bitumen drums in which radioactive salts are mixed (60 wt % of bitumen and 40 wt% of salts). Radioactivity generates uniform volume production of hydrogen by radiolysis of bitumen chains. The creation of gas occurs on very large time scales (more than a hundred years), hence the need to provide model in order to predict the swelling. It has been shown that bitumen is a yield stress fluid. Therefore this work proposes to study the influence of a continuous gas generation and a yield stress on the kinetic evolution of a bubble population. Usually, when a gas is dissolved beyond its solubility limit without yield stress or gas creation, one observes a nucleation-growth-ripening scenario (growth of large bubbles to the detriment of small ones). It selects a distribution of large bubbles over long times, independently of the initial distribution of nuclei. Our work shows that in some cases the gas creation competes with the ripening kinetics and the yield stress can make the bubble population bimodal during its evolution.