



**HAL**  
open science

## Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères

Frédéric Chupin

► **To cite this version:**

Frédéric Chupin. Caractérisation de l'effet des irradiations sur les géopolymères. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066695 . tel-01380683

**HAL Id: tel-01380683**

**<https://theses.hal.science/tel-01380683>**

Submitted on 7 Jul 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : physique chimie des matériaux

*CEA Marcoule / Laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires*

**Caractérisation de l'effet des irradiations sur les  
géopolymères**

Par Frédéric Chupin

Thèse de doctorat de chimie et physico-chimie des matériaux

Dirigée par Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie



# Résumé

Cette étude a pour objectif d'améliorer les connaissances sur l'effet des irradiations sur le comportement des géopolymères vis-à-vis du dégagement de dihydrogène et de la tenue générale du matériau afin de les envisager comme une solution alternative aux matrices d'enrobage cimentaires usuelles pour certains déchets nucléaires. A l'aide de diverses techniques de caractérisation du géopolymère (adsorption d'azote, DSC basse température, spectroscopie IRTF et RMN  $^1\text{H}$ ) et au moyen d'irradiations de simulation (gamma, ions lourds), il a été montré que toute l'eau présente au sein du géopolymère était radiolysable et qu'il existait un effet du confinement sur la radiolyse de l'eau sous irradiation à faible TEL, dû probablement à des transferts d'énergie efficaces de la matrice solide vers la solution interstitielle. Trois régimes de production de dihydrogène ont été identifiés en fonction de la dose selon la concentration de dioxygène dissous et l'accumulation de dihydrogène dans la matrice géopolymère. La bonne tenue mécanique du géopolymère a été démontré jusqu'à 9 MGy en irradiation gamma et serait dû à sa grande stabilité sous irradiation. Ceci s'expliquerait par la recombinaison rapide des défauts observés par spectroscopie RPE. Cependant, des cristallisations de phases ont été révélées lors d'irradiations avec des ions lourds, pouvant induire une certaine fragilisation du réseau du géopolymère sous irradiation alpha. L'ensemble des résultats a permis d'appréhender la phénoménologie au sein d'un colis de déchets en conditions de stockage.

Mots clés : Géopolymère, porosité, eau, radiolyse, irradiation, dihydrogène, cristallisation.

# Abstract

This study aims to improve knowledge about the radiation effect on geopolymer behavior in terms of dihydrogen release and general strength in order to consider them as an alternative to usual nuclear waste cementitious coating matrices. Using various characterization techniques (nitrogen adsorption, low temperature DSC, FTIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy) and by means of simulation irradiations (gamma, heavy ions), it has been shown that all the water present in the geopolymer could be radiolyzed and that there was a confinement effect on the water radiolysis under low LET irradiation, probably due to efficient energy transfers from the solid matrix to the interstitial solution. Three dihydrogen production rates have been identified with the absorbed dose, depending on the concentration of dissolved dioxygen and the dihydrogen accumulation in the geopolymer matrix. The good mechanical strength of the geopolymer has been shown up to 9 MGy under gamma irradiation and is due to its high stability under irradiation. This could be explained by the fast recombination of the defects observed by EPR spectroscopy. However, phase crystallization was revealed during irradiation with heavy ions, which may induce some weakening of the geopolymer network under alpha irradiation. The overall results helped to understand the phenomenology in a waste package under storage conditions.

Keywords : Geopolymer, porosity, water, radiolysis, irradiation, dihydrogen, crystallization.

# Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités et état de l'art sur l'irradiation des matériaux inorganiques hydratés .....</b>	<b>7</b>
<b>1 Les géopolymères .....</b>	<b>9</b>
1.1 Généralités.....	9
1.2 La géopolymérisation.....	10
1.3 Propriétés.....	12
1.3.1 Influence de la source alumino-silicatée.....	12
1.3.2 Influence de la quantité d'eau .....	13
1.3.3 Influence du cation alcalin .....	13
1.3.4 Influence du rapport Si/Al .....	14
1.3.5 Influence des paramètres de cure.....	16
1.3.6 Influence du temps.....	18
1.3.7 Influence d'un traitement thermique après durcissement .....	20
1.4 Applications .....	21
<b>2 Généralités sur l'irradiation .....</b>	<b>23</b>
2.1 Interaction rayonnement-matière .....	23
2.1.1 Rayonnement gamma .....	24
2.1.2 Rayonnement bêta.....	25
2.1.3 Rayonnement alpha .....	26
2.2 Pouvoir d'arrêt des particules chargées.....	27
2.3 Parcours et structure de traces.....	27
2.3.1 Les électrons ( $\beta^-$ ) .....	28
2.3.2 Particules $\alpha$ .....	29
2.4 Paramètres d'irradiation.....	30
2.4.1 Energie .....	30
2.4.2 Débit de dose et dose absorbée.....	30
2.4.3 Flux et fluence .....	30
2.4.4 Rendement radiolytique .....	31
2.5 Résumé des moyens d'irradiation .....	31
<b>3 Radiolyse de l'eau .....</b>	<b>32</b>
3.1 Mécanisme général.....	32
3.1.1 Etape physique.....	33
3.1.2 Etape physico-chimique .....	33
3.1.3 Etape chimique.....	35
3.1.4 Etape homogène .....	35

## Sommaire

3.2	<i>Propriétés chimiques des radicaux libres formés</i> .....	36
3.2.1	Electron hydraté .....	36
3.2.2	Hydroxyle .....	36
3.3	<i>Influence de quelques paramètres</i> .....	37
3.3.1	pH .....	37
3.3.2	TEL .....	38
3.3.3	Débit de dose et dose .....	39
3.3.4	Présence initiale de dihydrogène .....	40
3.3.5	Présence initiale d'oxygène .....	40
<b>4</b>	<b>Irradiation dans les matériaux</b> .....	<b>42</b>
4.1	<i>Etat de l'art sur l'irradiation des géopolymères</i> .....	42
4.2	<i>Radiolyse de l'eau en milieu confiné</i> .....	43
4.2.1	Effet du débit de dose .....	43
4.2.2	Effet du type de rayonnement .....	43
4.2.3	Effet de la présence d'oxygène .....	44
4.2.4	Effet de la porosité et de la distance inter-feuillets .....	45
4.2.5	Effet de la teneur en eau et de la saturation .....	50
4.2.6	Effet de la présence de solutés ou d'adjuvants .....	51
4.3	<i>Modifications structurales</i> .....	52
4.3.1	Densification de réseau .....	52
4.3.2	Déshydratation .....	52
4.3.3	Précipitation et changement de phase .....	55
4.3.4	Modification de la porosité .....	56
4.3.5	Modification des résistances mécaniques .....	58
4.3.6	Création de défauts électroniques .....	59
<b>5</b>	<b>Bilan et objectifs de l'étude</b> .....	<b>61</b>
<b>Chapitre 2 : Expérimentations et techniques de caractérisation</b> .....		<b>65</b>
<b>1</b>	<b>Géopolymères</b> .....	<b>67</b>
1.1	<i>Matières premières</i> .....	67
1.2	<i>Synthèse des géopolymères</i> .....	67
1.3	<i>Cure des géopolymères</i> .....	68
<b>2</b>	<b>Dispositifs expérimentaux d'irradiation</b> .....	<b>69</b>
2.1	<i>Simulation des doses intégrées</i> .....	69
2.2	<i>Caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation</i> .....	71
2.2.1	Irradiations gamma .....	71
2.2.2	Irradiation avec des électrons .....	72
2.2.3	Irradiation avec des ions lourds .....	74
2.2.4	Résumé des caractéristiques des faisceaux et des conditions d'irradiation .....	79
<b>3</b>	<b>Méthodes de caractérisation</b> .....	<b>81</b>
3.1	<i>Adsorption d'azote et de vapeur d'eau</i> .....	81

## Sommaire

3.2	<i>Calorimétrie différentielle à balayage à basse température (DSC)</i> .....	84
3.3	<i>Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG / ATD)</i> .....	85
3.4	<i>Résonance magnétique nucléaire du solide à l'angle magique (RMN MAS)</i> .....	86
3.5	<i>Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)</i> .....	87
3.6	<i>Analyse de gaz</i> .....	88
3.6.1	Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	88
3.6.2	Spectromètre de masse gaz : MAT 271.....	88
3.7	<i>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i> .....	89
3.8	<i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i> .....	89
3.9	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	90
3.10	<i>Extraction de la solution interstitielle et résistance mécanique</i> .....	90
3.10.1	Extraction de la solution interstitielle.....	90
3.10.2	Mesure de la résistance en flexion et compression.....	91
3.11	<i>Dosage de la solution interstitielle</i> .....	91
3.11.1	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	91
3.11.2	Chromatographie ionique (CI).....	92
<b>4</b>	<b>Résumé des méthodes</b> .....	<b>93</b>
<b>Chapitre 3 : Caractérisation des géopolymères non irradiés</b> .....		<b>95</b>
<b>1</b>	<b>Etude de la porosité</b> .....	<b>97</b>
1.1	<i>Mise en place du protocole de cure</i> .....	97
1.1.1	Temps de démoulage.....	98
1.1.2	Humidité relative de stockage.....	99
1.1.3	Age du géopolymère.....	100
1.2	<i>Effet de la nature du cation alcalin</i> .....	101
1.3	<i>Effet de l'humidité relative de stockage, de la lyophilisation et du traitement thermique</i> .....	114
1.3.1	Effet de l'humidité relative.....	114
1.3.2	Effet de la lyophilisation.....	121
1.3.3	Effet du traitement thermique.....	123
1.4	<i>Conclusion sur l'évolution de la porosité</i> .....	124
<b>2</b>	<b>Etude de l'eau dans les géopolymères</b> .....	<b>125</b>
2.1	<i>Teneur en eau et force de liaison</i> .....	125
2.2	<i>Confinement de l'eau</i> .....	133
2.3	<i>Organisation de l'eau</i> .....	136
2.4	<i>Composition de la solution interstitielle</i> .....	140
2.5	<i>Conclusion sur l'étude de l'eau dans les géopolymères</i> .....	142
<b>3</b>	<b>Conclusion sur la caractérisation des géopolymères non irradiés et choix des échantillons à irradier</b> .....	<b>144</b>
<b>Chapitre 4 : Production de dihydrogène sous irradiation</b> .....		<b>147</b>



<b>1</b>	<b>Effet des paramètres d'irradiation .....</b>	<b>149</b>
1.1	<i>Rappel des paramètres d'irradiation et de la méthode .....</i>	<i>149</i>
1.2	<i>Effet de la dose .....</i>	<i>150</i>
1.2.1	Faible TEL.....	151
1.2.2	Fort TEL.....	154
1.3	<i>Effet du dioxygène .....</i>	<i>155</i>
1.4	<i>Discussion sur l'effet des paramètres d'irradiation .....</i>	<i>156</i>
<b>2</b>	<b>Effet des paramètres liés au matériau.....</b>	<b>160</b>
2.1	<i>Rappel des paramètres d'irradiation et de la méthode .....</i>	<i>160</i>
2.2	<i>Dégagement de dihydrogène en milieu poreux sous irradiation gamma .....</i>	<i>160</i>
2.2.1	Effet de la teneur en eau.....	161
2.2.2	Effet de la composition de la solution interstitielle .....	161
2.2.3	Effet de la taille de pores.....	165
2.2.4	Effet de la surface spécifique .....	166
2.2.5	Effet de la composition .....	168
2.3	<i>Conclusion sur l'effet des paramètres liés au matériau .....</i>	<i>171</i>
2.4	<i>Influence du TEL.....</i>	<i>172</i>
<b>3</b>	<b>Effet de la teneur en eau.....</b>	<b>174</b>
3.1	<i>Rappel des résultats attendus et de la méthode.....</i>	<i>174</i>
3.2	<i>Dégagement de dihydrogène en fonction de la teneur en eau sous irradiation gamma .....</i>	<i>175</i>
3.3	<i>Influence du TEL.....</i>	<i>178</i>
<b>4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>179</b>
<b>Chapitre 5 : Tenue sous irradiation des géopolymères .....</b>		<b>183</b>
<b>1</b>	<b>Déshydratation .....</b>	<b>185</b>
<b>2</b>	<b>Cristallisation de phases.....</b>	<b>186</b>
2.1	<i>Détermination de l'énergie d'activation des phases cristallines.....</i>	<i>187</i>
2.2	<i>Irradiation à bas TEL .....</i>	<i>191</i>
2.3	<i>Irradiation à fort TEL.....</i>	<i>192</i>
2.3.1	Analyse des phases cristallines par DRX.....	193
2.3.2	Analyse de surface par MEB.....	195
2.3.3	Quantification des phases cristallines par RMN <sup>29</sup> Si .....	197
2.4	<i>Conclusion sur la cristallisation de phase.....</i>	<i>199</i>
<b>3</b>	<b>Evolution de la porosité .....</b>	<b>201</b>
3.1	<i>Irradiation à bas TEL .....</i>	<i>201</i>
3.2	<i>Irradiation à fort TEL.....</i>	<i>204</i>

<b>4</b>	<b>Stabilité mécanique .....</b>	<b>207</b>
<b>5</b>	<b>Apparition de défauts .....</b>	<b>209</b>
5.1	<i>Irradiation à bas TEL .....</i>	209
5.1.1	<i>Irradiation à température ambiante .....</i>	209
5.1.2	<i>Irradiation à froid .....</i>	210
5.2	<i>Irradiation à fort TEL.....</i>	214
<b>6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>215</b>
<b>Chapitre 6 : Application à un colis de déchets .....</b>		<b>219</b>
<b>1</b>	<b>Représentativité des données .....</b>	<b>221</b>
1.1	<i>Effet de la nature et de la teneur en silice .....</i>	221
1.2	<i>Effet de la nature de la solution d'activation.....</i>	224
1.3	<i>Effet de la teneur en eau de formulation .....</i>	225
1.4	<i>Effet de l'ajout de fluorures .....</i>	228
1.5	<i>Conclusion sur la représentativité des données.....</i>	229
<b>2</b>	<b>Extrapolation des résultats .....</b>	<b>229</b>
<b>3</b>	<b>Phénoménologie dans un colis de déchets .....</b>	<b>232</b>
3.1	<i>Production de dihydrogène.....</i>	232
3.1.1	<i>Milieu anaérobie : cas d'un milieu clos .....</i>	232
3.1.2	<i>Milieu aérobie : cas d'un milieu ouvert.....</i>	233
3.2	<i>Discussion sur la production de dihydrogène et la stabilité du colis.....</i>	234
<b>Conclusion et perspectives .....</b>		<b>239</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>245</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>259</b>
<b>1.</b>	<b>Annexe 1 : Effets lors de l'interaction rayonnement gamma-matière .....</b>	<b>II</b>
a.	<i>L'effet photo-électrique .....</i>	II
b.	<i>La production de paires.....</i>	II
<b>2.</b>	<b>Annexe 2 : Mécanismes d'interaction des électrons avec la matière.....</b>	<b>III</b>
<b>3.</b>	<b>Annexe 3 : Isothermes d'adsorption d'azote sur les échantillons concernant l'effet de l'humidité relative sur la porosité .....</b>	<b>IV</b>
<b>4.</b>	<b>Annexe 4 : DRX des géopolymères stockés sous différentes humidités relatives .....</b>	<b>VI</b>
<b>5.</b>	<b>Annexe 5 : Bandes caractéristiques des géopolymères en spectroscopie infra rouge.....</b>	<b>VII</b>
<b>6.</b>	<b>Annexe 6 : DSC basse température (avec cycle de refroidissement) des Geo Na, Geo K et Geo Cs .....</b>	<b>VIII</b>



# Introduction



La reprise et le conditionnement des déchets nucléaires est une des préoccupations majeures de l'industrie électronucléaire et de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Parmi les déchets nucléaires, cinq catégories sont distinguées. La répartition volumique est précisée pour chaque catégorie (*données tirées de [www.andra.fr](http://www.andra.fr)*).

- HA : déchets de haute Activité (0,2 %),
- MA-VL : déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (3 %),
- FA-VL : déchets de Faible Activité à Vie Longue (7 %),
- FMA-VC : déchets de Faible à Moyenne Activité à Vie Courte (63 %),
- TFA : déchets de Très Faible Activité (27 %).

Les déchets de structure magnésiens sont constitués des gaines et des bouchons (ou queusots) des combustibles issus des anciens réacteurs de la filière Uranium Naturel Graphite/Gaz (UNGG) retraités à l'usine UP1 sur le site de Marcoule. Ils provenaient des réacteurs suivants : G1, G2/G3, SLA2 (Saint Laurent des Eaux 2), Vandellos (Espagne), Bugey et Chinon. Les déchets sont actuellement répartis dans 17 fosses, sous forme broyée, compactée ou vrac et représentent environ 1642 m<sup>3</sup>, d'après l'inventaire de 2012 réalisé pour l'ANDRA. Ces déchets de structure magnésiens sont fabriqués en alliage Mg-Zr et constituent, en fin d'utilisation, des déchets radioactifs qui peuvent être de faible à moyenne activité, à vie courte ou longue (FMA-VC et MA-VL). C'est pourquoi, une partie de ces déchets est destinée au stockage en surface, l'autre partie, au stockage géologique profond. A partir de 2017, les déchets de structure magnésiens devraient être repris et conditionnés en fûts de 223 litres selon l'hypothèse actuellement retenue par le CEA, puis entreposés dans l'Installation d'Attente d'Expédition (IAE), installation dont la mise en exploitation est prévue pour 2016.

Les déchets de type FMA-VC sont destinés au stockage en surface, comme les déchets de très faible activité (TFA). Actuellement, en France, il existe deux sites de stockage de surface : le centre de stockage de la Manche (ouvert en 1969 et fermé en 1994), le centre de stockage dans l'Aube réservés pour les déchets FMA-VC et pour les déchets TFA (ouvert en 2003).

Les déchets de type MA-VL ont un niveau de radioactivité ne permettant pas de les stocker en surface. Des études sont en cours pour concevoir un centre prêt à les accueillir (Loi Bataille du 30 Décembre 1991). C'est dans cet objectif que l'ANDRA a implanté un laboratoire d'études souterrain à Bure (Meuse) creusé à partir des années 2000. Celui-ci a été construit dans l'argilite du Callovo-Oxfordien qui se situe entre 400 et 600 mètres de profondeur. Cette roche a été choisie parce qu'elle a la particularité de limiter la migration des radionucléides et ainsi de confiner la radioactivité. Depuis 2006, l'ANDRA a entrepris la conception de Cigéo (projet de Centre industriel de stockage

géologique), futur site de stockage en profondeur localisé à Bure dont la demande d'autorisation de création est prévue pour 2017 pour une mise en service en 2025.

De nombreuses études sont actuellement menées au CEA pour rechercher des solutions optimales d'immobilisation de ces déchets par un liant hydraulique afin de garantir le confinement de la matière radioactive. Ces matrices d'enrobage doivent, d'une part, être compatibles avec le déchet et, d'autre part, respecter les critères de sûreté et de conformité pour l'acceptation des futurs colis de déchets dans les différents sites de stockage envisagés. Ainsi, pour assurer la sécurité de ces installations, les colis doivent satisfaire à certaines normes de manutention et de stockage. Il s'agit d'une part du dégagement de gaz et notamment celui de dihydrogène issu de la corrosion ou de la radiolyse. En effet, ce gaz est potentiellement explosif et son rejet dans les installations doit être anticipé et limité. D'autre part, il s'agit de la stabilité du colis de déchets. L'intégrité du colis et l'immobilisation des déchets doivent être respectées pour éviter la dispersion de la radioactivité.

Par conséquent, les recherches menées sur le comportement des matrices d'enrobage de déchets et leur évolution pendant la durée d'un entreposage ou d'un stockage ont pour objectif de prédire, par l'intermédiaire de modèles cinétiques robustes, le devenir de ces colis de déchets nucléaires suivant les différents scénarios envisagés.

Or cette modélisation requiert au préalable des connaissances sur le déchet, le matériau d'enrobage et sur les différents phénomènes mis en jeu lors de l'entreposage et du stockage de ces colis : radiolyse, influence de l'atmosphère, effet du débit de dose. Concernant le matériau d'enrobage, sa faible interaction avec le déchet, sa capacité d'immobilisation et d'insolubilisation des radionucléides, sa robustesse et son bon comportement sous irradiation doivent être démontrés.

Les ciments silico-calciques sont généralement utilisés pour l'immobilisation des déchets de faible et moyenne activité. En effet, ils possèdent de nombreux avantages tels que de faibles coûts, un procédé à basse température, de bonnes résistances mécaniques ainsi qu'une eau interstitielle à pH très basique qui permet d'insolubiliser de nombreux radioéléments. De plus, leur comportement à long terme est bien connu : leur grande stabilité sous irradiation fait d'eux des matériaux d'enrobage de référence. Cependant, dans le cas des déchets magnésiens, l'utilisation de cette matrice n'est pas adaptée et une des alternatives envisagées est l'utilisation des géopolymères.

Ces matériaux mésoporeux et amorphes possèdent les mêmes avantages que les ciments silico-calciques (résistance, procédé basse température, pH basique de la solution interstitielle). Toutefois, ce matériau reste encore mal connu. Il existe notamment très peu d'études concernant son comportement sous irradiation. Celles-ci doivent donc être complétées et approfondies afin de

déterminer le potentiel d'utilisation des géopolymères en tant que matrice d'immobilisation des déchets magnésiens dans le but final d'aboutir à l'acceptation de ce type de colis de déchets dans Cigéo. L'objectif de cette thèse est d'améliorer la connaissance du comportement de ce matériau sous irradiation et de déterminer les principaux facteurs qui vont influencer la production de dihydrogène de radiolyse et l'altération du matériau.

Afin de démontrer la bonne tenue sous irradiation de ce matériau, des irradiations de simulation ont été utilisées pour d'une part déterminer la production de dihydrogène issu de la radiolyse de l'eau contenue dans le géopolymère et d'autre part, de démontrer sa robustesse.

Dans le chapitre 1, la description des géopolymères sera détaillée, des généralités sur l'irradiation et la radiolyse de l'eau seront rappelées et une analogie avec le comportement d'autres matériaux sera réalisée. Cette étude bibliographique permettra d'orienter les recherches concernant le comportement sous irradiation des géopolymères. Le chapitre 2 donnera une vision globale des expérimentations et méthodes de caractérisation réalisées au cours de cette thèse. Le chapitre 3 sera consacré à l'étude du matériau non irradié. Il s'agira notamment de définir ses propriétés telles que la porosité ou la teneur en eau. Dans le chapitre 4, la quantification du dihydrogène issu de la radiolyse du matériau sera abordée. Il s'agira d'étudier l'influence de différents paramètres de formulation du matériau sur le dégagement de gaz mais également de paramètres d'irradiation tels que la dose ou la nature du rayonnement (gamma ou ions lourds). Le chapitre 5 s'intéressera à un autre aspect de l'effet d'irradiation qui est la stabilité de la matrice. Une nouvelle fois, différents types d'irradiation seront mis en œuvre pour la démontrer. Enfin, une discussion générale sur l'utilisation des géopolymères comme matrice d'immobilisation sera abordée au chapitre 6. Pour cela, la représentativité des données acquises au cours de la thèse sera discutée afin d'anticiper les dégagements de dihydrogène quelle que soit l'évolution de la formulation du passage de l'échelle laboratoire à celle du pilote et lors de la mise en place du procédé de fabrication de l'enrobé.





Chapitre 1 : Généralités et  
état de l'art sur l'irradiation  
des matériaux inorganiques  
hydratés



Ce chapitre apportera les éléments nécessaires à une meilleure compréhension du matériau géopolymère. Quelques généralités sur l'irradiation permettront de définir les différents types de rayonnement et leur interaction avec la matière. Ensuite, la radiolyse de l'eau sera expliquée car c'est un phénomène majeur dans l'irradiation des matériaux hydratés. Enfin, un état de l'art sera effectué sur l'irradiation de différents matériaux inorganiques dont les effets pourront être assimilés aux géopolymères puisque les études sur l'irradiation de ce matériau sont rares.

## 1 Les géopolymères

### 1.1 Généralités

Quand une source alumino-silicatée réagit à température ambiante avec une solution de silicates alcalins très concentrée, dans certaines conditions de concentration, il se forme un monolithe solide amorphe, mésoporeux et à faible teneur en calcium appelé « géopolymère ». Ce terme a été inventé dans les années 70 en référence aux polymères minéraux ou inorganiques [1]. Les géopolymères ont une structure en réseau formée de tétraèdres d'aluminates et de silicates (Figure 1). L'aluminium y est en coordinence tétraédrique ; il en résulte un déficit de charge dans la structure. Un cation alcalin hors réseau compense la charge négative du groupement  $AlO_4$ . Si ces cations sont excédentaires, ils migrent en surface et sont carbonatés par l'atmosphère ambiante [2]. Le rapport atomique Alcalin/Aluminium doit donc rester égal à 1 pour obtenir une phase pure.

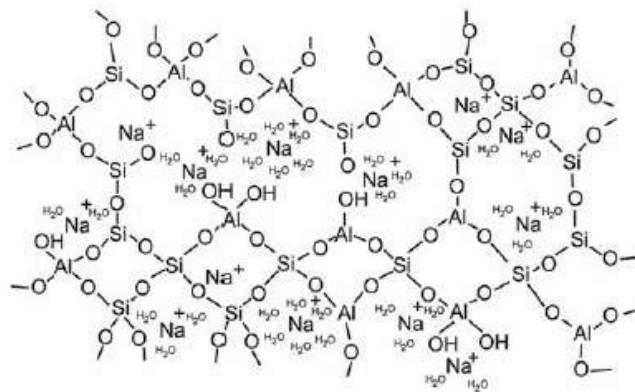
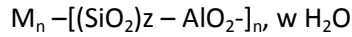


Figure 1 : Structure générale d'un géopolymère au sodium [3]

Les géopolymères sont considérés comme les analogues amorphes des zéolithes. Les zéolithes sont des matériaux alumino-silicatés microporeux cristallisés. Sous certaines conditions, elles peuvent apparaître au sein du gel géopolymérique [4, 5].

La formule empirique d'un géopolymère est présentée ci-après :



où M est un cation monovalent (Na, K ou Cs), n le degré de polycondensation, w la quantité d'eau et z correspond au rapport Si/Al. En faisant varier les quantités de silice, d'eau ou encore la nature du cation alcalin compensateur, des géopolymères aux propriétés structurales diverses peuvent être synthétisés. En pratique, lors de la préparation d'un géopolymère, les paramètres de formulation à faire varier sont les rapports :  $SiO_2 / M_2O$  et  $H_2O / M_2O$ . Il faut cependant veiller à rester dans le domaine d'existence des géopolymères [6].

## 1.2 La géopolymérisation

Les réactions de géopolymérisation sont complexes et des recherches sont encore menées de nos jours afin de mieux les comprendre [7-10]. En 1985, Babushkin [11] propose des réactions basées sur la dissolution de la source aluminosilicatée suivie d'une polycondensation. Ces réactions permettent de définir un mécanisme de géopolymérisation (Figure 2, développée des concepts évoqués dans [12, 13]).

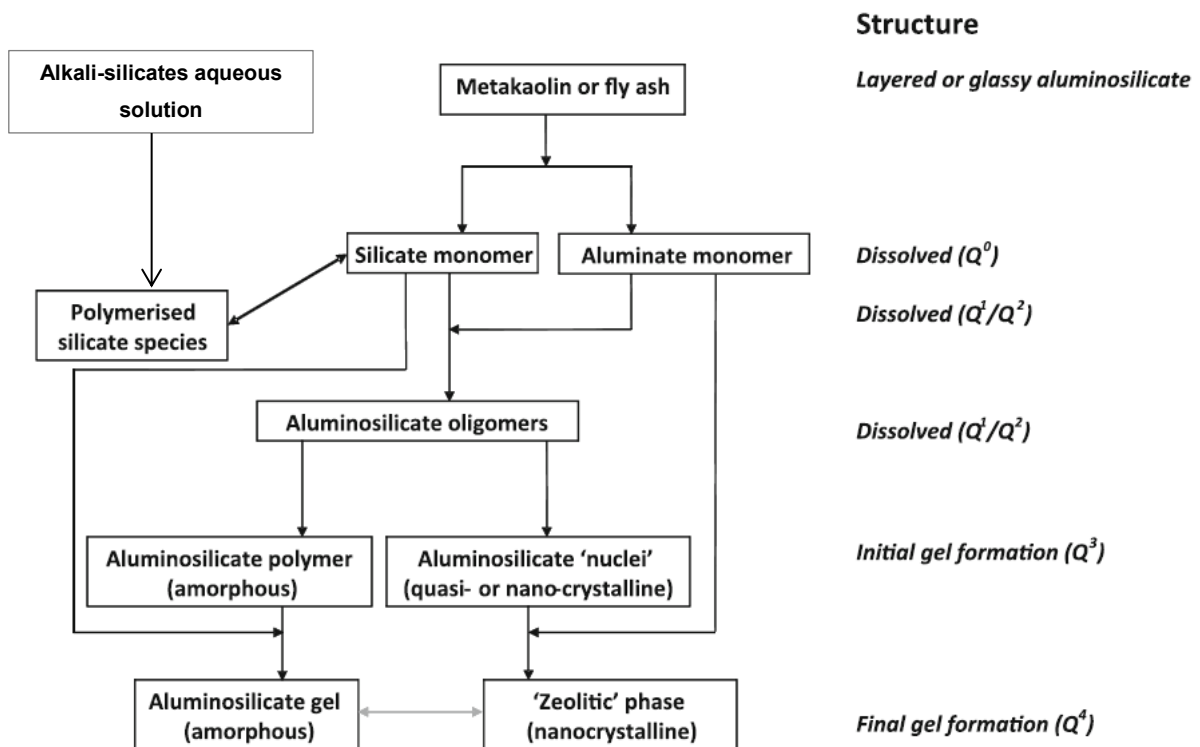


Figure 2 : Schéma d'un modèle représentant l'activation alcaline d'une source aluminosilicatée à faible teneur en calcium d'après [10]

Ce mécanisme a été établi à partir des premières théories de Glukhovskiy en ajoutant de nouvelles données obtenues par d'autres auteurs [4, 14-17].

Ainsi, la réaction de géopolymérisation peut être développée en quatre étapes qui sont :

- Dissolution / hydrolyse
- Restructuration
- Polycondensation
- Solidification

La phénoménologie la plus couramment admise dans la littérature est la suivante. Lors de la dissolution / hydrolyse, la source alumino-silicatée est ajoutée à une solution alcaline. Il en résulte un relargage de monomères silicatés ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) et aluminés ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) provenant de la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al de la source alumino-silicatée [18]. Ces entités sont notées  $Q^0$  car elles ne possèdent aucune liaison avec un autre atome de silicium ou d'aluminium. Ces monomères réagissent entre eux. De petits oligomères (entités  $Q^1$  et  $Q^2$ ) sont alors formés jusqu'à atteindre un équilibre. C'est l'étape de restructuration. Cette étape est déterminante pour la formation de la microstructure et de la distribution en taille de pores [19, 20]. Enfin, la solution devient sursaturée en oligomères. Ils peuvent former entre eux des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al plus dense (entité  $Q^3$ ) formant un premier gel géopolymérique. C'est l'étape de polycondensation. Après la formation de ce premier gel, le système continue de se réorganiser. Les différentes entités formées polymérisent pour former un réseau de plus en plus connecté d'alumino-silicates en trois dimensions (entité  $Q^4$ ) [21]. Avec la polymérisation le système devient moins mobile, il durcit. C'est l'étape de solidification. En parallèle de cette polymérisation, un phénomène de nucléation-cristallisation de zéolithes peut apparaître sous certaines conditions d'expérience [22]. Ainsi la structure globalement amorphe peut contenir des phases cristallisées voire être totalement cristallisée.

Dans ce mécanisme, l'eau sert de milieu réactionnel. Une étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) a suivi le comportement de l'eau durant la géopolymérisation [8]. Les résultats de cette étude montrent que l'eau est consommée pendant l'hydrolyse et la dissolution du métakaolin avant d'être régénérée par l'étape de polycondensation dans la porosité du géopolymère. D'ailleurs, la composition de la solution porale est une information importante pour la compréhension du mécanisme de formation des géopolymères. Elle est aussi utile dans des applications où le géopolymère serait amené à enrober divers éléments notamment vis-à-vis de la corrosion des métaux. Dans le cas de l'enrobage des déchets radioactifs, la connaissance de la composition de l'eau interstitielle est nécessaire afin de comprendre les mécanismes radicalaires entrant en jeu lors de l'irradiation. Lloyd et coll. [23] ont extrait la solution porale de géopolymères fabriqués à partir de cendres volantes. Dans cette étude, les cendres volantes ont été choisies car elles contiennent du calcium. Celui-ci peut favoriser la formation d'une couche de passivation empêchant la corrosion du métal comme il a pu être constaté dans les bétons armés [24]. Il ressort de l'analyse de cette solution

que le réseau poreux est rempli d'une solution riche en alcalins possédant un pH très élevé (supérieur à 13) et ne contenant que peu de silice dissoute. Bien que les ions alcalins se retrouvent dans la solution porale des géopolymères, certains cations sont incorporés préférentiellement au réseau. C'est le cas du potassium [19].

### 1.3 Propriétés

Il est difficile de décrire les caractéristiques d'un géopolymère lorsqu'il peut en exister de nombreuses formulations. Les propriétés dépendent :

- des quantités de réactifs placés initialement dans le mélange mais aussi de leur nature,
- des paramètres utilisés lors de leur cure notamment la température et l'humidité relative,
- de l'âge des échantillons.

Un résumé des évolutions des propriétés des géopolymères selon les différents paramètres évoqués est proposé dans les parties suivantes.

#### 1.3.1 Influence de la source alumino-silicatée

Les propriétés des géopolymères synthétisés à partir des deux sources alumino-silicatées les plus utilisées (le métakaolin et les cendres volantes) sont susceptibles de varier. Les propriétés mécaniques des géopolymères au métakaolin sont souvent meilleures que celles des géopolymères aux cendres volantes. La porosité diffère également. En général, la structure possède des pores plus isolés avec le métakaolin et plus interconnectés pour les cendres volantes. Ces différences sont à relativiser aux vues des variations possibles pour chaque type de géopolymères selon la formulation de départ.

Deventer et coll. [17] ont comparé au microscope électronique à balayage (MEB) les structures de géopolymères synthétisés à partir de métakaolin ou de cendres volantes pour la source aluminosilicatée et de soude ou silicates d'alcalins pour la solution d'activation (Figure 3).

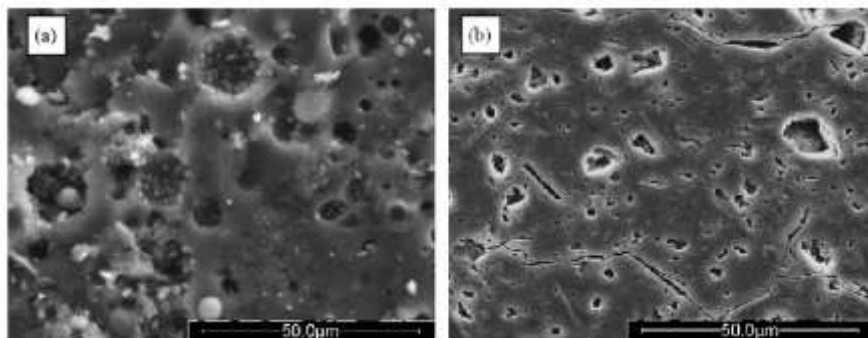


Figure 3 : Images MEB de géopolymères synthétisés à partir de (a) cendres volantes et de (b) métakaolin à partir d'une solution de silicates d'alcalins [17]

L'image (b), correspondant au géopolymère au métakaolin, représente un aspect plus homogène et montre peu de traces de matériaux n'ayant pas réagi. En comparaison, un géopolymère aux cendres volantes, comme observé sur l'image (a), possède une grande quantité de matériaux n'ayant pas réagi.

### **1.3.2 Influence de la quantité d'eau**

Le processus de polymérisation est influencé par la quantité d'eau utilisée lors de la synthèse du géopolymère. Celle-ci ne doit pas être trop faible afin de pouvoir mélanger les réactifs correctement et permettre un transfert ionique. Elle ne doit pas non plus être trop élevée pour ne pas diluer les réactifs, freiner la rencontre des oligomères et ainsi ralentir la polymérisation [2]. Un excès d'eau entraîne une perte importante des résistances mécaniques. De plus, l'eau ne participant pas à la réaction de géopolymérisation, il est possible qu'un excès d'eau entraîne l'apparition de pores de taille plus élevée ainsi qu'un volume poreux plus grand [25].

### **1.3.3 Influence du cation alcalin**

Lors de la géopolymérisation, le métal alcalin joue un rôle formateur de la structure du géopolymère puisqu'il compense la charge négative des aluminates et assure ainsi sa stabilité. Sa nature affecte toutes les étapes de la géopolymérisation : de la dissolution jusqu'au durcissement du gel et même l'éventuelle cristallisation de zéolithes. Il influe entre autres sur le nombre et la taille des oligomères en solution.

Pour une solution d'activation à base de soude, la dissolution est rapide et les oligomères formés sont de grande taille mais moins nombreux. Dans le cas d'une solution d'activation à base de potasse, c'est l'inverse, la dissolution est plus lente et les oligomères sont de moins grande taille mais plus nombreux. La polymérisation est alors plus efficace [26].

Une étude sur la dissolution du métakaolin par des solutions d'hydroxydes alcalins a été réalisée [8]. L'utilisation de différents ions alcalins (Na, K et Cs) montre que la dissolution a lieu plus rapidement pour des petits ions alcalins. Elle est donc plus rapide pour Na que K ou Cs. Par contre, les espèces silicatées sont plus polymérisées et les oligomères alumino-silicatés formés sont plus nombreux et de plus petites tailles pour les gros cations. Cela est dû à la différence de densité de charge électronique entre cations. Plus globalement, cette étude montre que l'organisation locale, ainsi que les étapes de gélification et de consolidation du géopolymère sont modifiées selon l'énergie d'hydratation et l'organisation de la sphère d'hydratation de l'alcalin utilisé. D'ailleurs, d'autres études du même auteur montrent que les propriétés finales des géopolymères sont également modifiées [27, 28]. Un géopolymère au potassium a une plus grande surface spécifique qu'un géopolymère au sodium ; sa taille de pores moyenne est plus faible et les pores sont présents en plus grand nombre. La Figure 4



illustre ces différences avec la distribution en taille de pores obtenue par adsorption d'azote pour le géopolymère au sodium et au potassium.

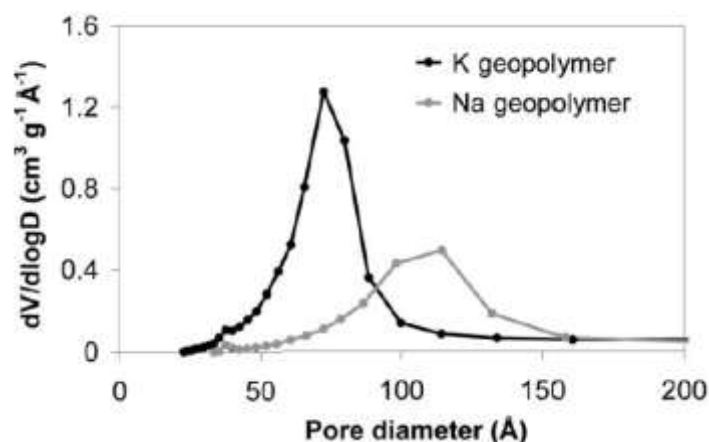


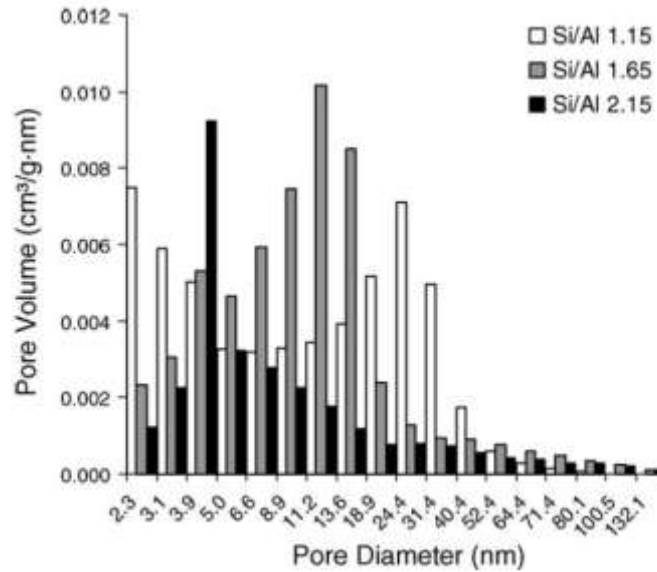
Figure 4 : Distribution en taille de pores mesurée par adsorption d'azote de géopolymères au sodium et au potassium [27]

La porosité plus fine observée pourrait être due à la taille des agrégats d'oligomères qui seraient plus faible quand la taille du cation est grande. De plus, la nature du cation aurait un effet sur la forme et la connectivité des pores. En effet, la distribution en taille de pores semble moins uniforme dans le cas du sodium que du potassium.

Enfin, plusieurs études [21, 29] ont montré que les géopolymères à base de potassium auraient une meilleure résistance en compression liée à un degré de polycondensation plus élevé en utilisant de la potasse [30]. Cette différence serait induite par la taille du cation puisque les molécules d'eau s'organiseraient mieux avec de petits cations [31].

#### 1.3.4 Influence du rapport Si/Al

Le rapport Si/Al est un paramètre important de la formulation d'un géopolymère. Dans la gamme de concentration permettant la formation de géopolymères, quand le taux de silice augmente le métakaolin est moins bien dissous mais la polymérisation est plus efficace. Ceci peut avoir un impact sur les propriétés, notamment mécaniques, du géopolymère [20]. La porosité est également modifiée. Pour un rapport Si/Al allant de 1,15 à 2,15, le volume de pores diminue de 0,206 à 0,082 cm<sup>3</sup>/g. De plus, la distribution en taille de ces pores est également modifiée comme le montre la Figure 5.



**Figure 5 : Distribution des volumes de pores de géopolymères au sodium pour différents taux Si/Al mesuré par adsorption d'azote [20]**

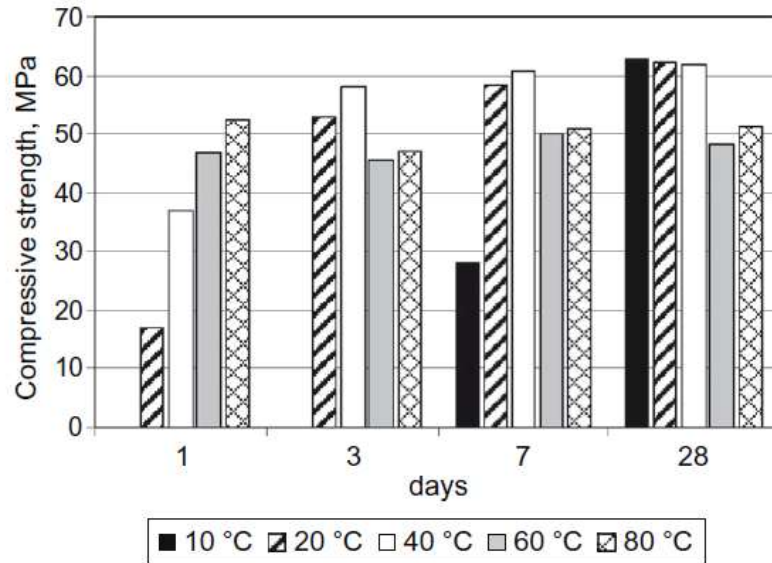
Pour un rapport Si/Al de 1,15, la distribution en volume de pores est bimodale, ce qui peut être expliqué par une plus grande quantité de pores interconnectés ainsi que par la présence de phases cristallisées. Pour un grand rapport Si/Al, la distribution en taille de pores est resserrée sur de plus faibles valeurs. Cette différence peut être expliquée par une gêne de la réorganisation du matériau avant durcissement. En réduisant la mobilité des précurseurs du gel géopolymérique, la coalescence des pores serait gênée entraînant ainsi la formation de petits pores plus nombreux et isolés et réduisant ainsi la perméabilité à l'eau.

Duxson et coll. [20] ont également mis en évidence le lien entre le rapport Si/Al et les propriétés mécaniques pour des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin et d'une solution de silicates de sodium. Ils mettent en avant une explication reliant microstructure et résistance mécanique. En effet, les variations de celle-ci peuvent souvent être expliquées par la microstructure du matériau comme dans les métaux, les verres ou encore les céramiques. Pour un rapport Si/Al inférieur à 1,4, ils observent de larges pores interconnectés, la présence de précipités déstructurants et des traces de matériaux n'ayant pas réagi. La résistance mécanique et le module d'Young résultants sont faibles. Pour Si/Al supérieur à 1,65, ils observent cette fois de plus petits pores isolés et un liant plus homogène. L'optimum de résistance est trouvé pour un taux Si/Al de 1,9 et correspond également à une légère diminution de la porosité. Au-delà de ce taux, la résistance mécanique diminuerait car cette modification se fait au détriment des ponts Si-O-Al qui assureraient la réticulation du réseau. Dans la réalité, la diminution de résistance mécanique au-delà d'un rapport Si/Al de 1,9 peut également être expliquée par une prise du géopolymère plus rapide et donc une diminution précoce de la mobilité des réactifs. De plus, lorsque le rapport Si/Al augmente, le métakaolin est moins

dissous. La proportion de matériau n'ayant pas réagi est alors plus importante. Cet effet contrebalancerait celui des ponts Si-O-Si plus nombreux.

### **1.3.5 Influence des paramètres de cure**

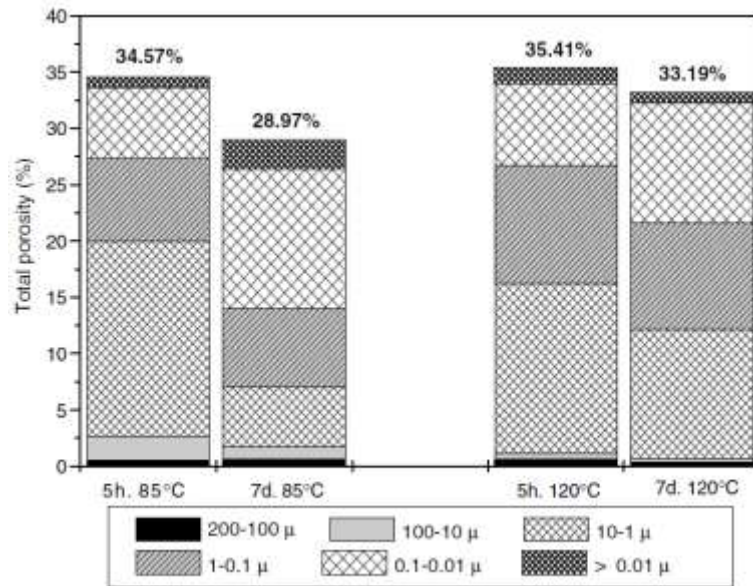
La température, l'humidité relative et le temps de cure sont les principaux paramètres à fixer. La température a pour effet d'accélérer les cinétiques de réactions de géopolymérisation. Pour cela, les géopolymères peuvent être stockés à des températures comprises entre 50°C et 80°C après le gâchage (ajout de la source alumino-silicatée) [32]. Cependant, il faut prendre des précautions particulières concernant les pertes d'eau. Cette accélération des réactions a une influence sur les propriétés finales du matériau comme par exemple les résistances mécaniques [33]. A température ambiante, les réactions ne sont pas accélérées et les résistances mécaniques sont de ce fait moins bonnes. A l'inverse, à température trop élevée, le géopolymère peut fissurer et cela peut avoir un effet négatif sur les propriétés physiques [34]. La fissuration peut également provenir d'un séchage trop rapide d'un géopolymère [35]. Cela se produit généralement dans le cas où le géopolymère n'est pas scellé au moment de la cure et placé dans un environnement à l'humidité relative comprise entre 30 et 70 % [36]. Une autre expérience montre que la cure à température élevée n'améliore pas les résistances mécaniques si elle est trop courte (1 h). Une cure plus longue (4 h) est nécessaire pour observer un effet [37]. Cette expérience a été réalisée sur une plus grande gamme de température : entre 10 et 80 °C. Les cures entre 40 et 80 °C ont duré 4 h. La cure à température ambiante se fait jusqu'à l'analyse de l'échantillon. La cure à 10 °C démontre une nouvelle fois l'influence de la température. A basse température, la réaction de géopolymérisation est ralentie. Les mesures de résistance en compression après un et trois jours sont donc impossibles car l'échantillon n'est pas encore durci. Après ces différentes cures, les résistances en compression sont mesurées (Figure 6).



**Figure 6 : Evolution de la résistance en compression de géopolymères au sodium à base de métakaolin ayant subi une cure à 10, 20, 30, 40, 60 et 80 °C. Les géopolymères ont initialement subi une cure à ces mêmes températures pendant 4 h après ajout du métakaolin [37]**

La résistance en compression au jeune âge ou sur le matériau final est beaucoup modifiée selon la cure subie par les échantillons. Les températures élevées (60 et 80 °C) augmentent la résistance au jeune âge. Pour les autres températures, l'établissement de la résistance en compression finale de l'échantillon est plus long. Par contre, les valeurs de résistance à 28 jours sont plus élevées. La rapidité de formation du réseau à température élevée entraîne une moins bonne qualité des produits formés. A plus basse température, le réseau a le temps de s'organiser et procure ainsi de meilleures résistances au matériau. Une autre explication avancée dans cette étude serait qu'avec une cure à température plus élevée, les pores seraient de plus grande taille et le volume poreux plus grand. Par ailleurs, ce résultat démontre que la température a également une influence sur la porosité des géopolymères.

Une étude menée par Fernandez-Jimenez [38] a montré cette influence et celle du temps de cure sur la porosité totale et la répartition porale de géopolymères à base de cendres volantes et de soude (Figure 7).



**Figure 7 : Evolution de la porosité totale et répartition porale de géopolymères au sodium à base de cendres volantes stockés à différentes températures dans le temps mesurée par intrusion de mercure [38]**

Les fractions poreuses totales varient peu, entre 29 % et presque 35 %. Après 5 heures de cure, les géopolymères à 85 °C et 120 °C ont des porosités totales similaires. Après 7 jours, les échantillons à 85 °C ont une porosité totale légèrement plus faible qu'à 120 °C. Par contre, la distribution de pores est influencée par la température et la durée de la cure puisque la quantité de pores plus fins (inférieure à 0,1 μm) augmente avec ces paramètres.

### 1.3.6 Influence du temps

Une étude récente a mis en évidence les changements observés sur la porosité (taille de pores, volume et surface spécifique) entre 3 jours et 6 mois après leur synthèse [27].

Deux géopolymères, un au sodium et l'autre au potassium, ont été comparés. Ces deux matériaux ont été analysés par mesure d'adsorption d'azote afin de caractériser l'évolution de la porosité et de la surface spécifique (Tableau 1).

	Géopolymère au sodium		Géopolymère au potassium	
Temps	Surface spécifique (m <sup>2</sup> / g)	Volume de pores (cm <sup>3</sup> / g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> / g)	Volume de pores (cm <sup>3</sup> / g)
3 jours	62	0,23	155	0,34
7 jours	58	0,19	145	0,30
14 jours	54	0,18	123	0,28
6 mois	36	0,13	106	0,26

Tableau 1 : Evolution de la surface spécifique et du volume de pores de géopolymères au sodium et au potassium à base de métakaolin au cours du temps mesurée par adsorption d'azote [27]

Quelle que soit la nature du cation alcalin, le volume des pores et la surface spécifique de ces deux géopolymères diminuent entre 3 jours et 6 mois après leur synthèse.

De plus, l'analyse SANS (Small-Angle Neutron Scattering) confirme cette observation par la mise en évidence d'une évolution de la porosité fermée au sein du matériau avec le temps. Pour cela, les échantillons sont analysés après avoir été plongés dans de l'eau pure ou dans du D<sub>2</sub>O. Si les pores sont ouverts, le D<sub>2</sub>O rentrera dans l'ensemble des pores. Si en revanche certains pores sont fermés, le D<sub>2</sub>O rentrera seulement dans la porosité ouverte. Il en résulte une différence de contraste entre l'analyse de l'échantillon immergé sous eau et celui immergé sous eau lourde.

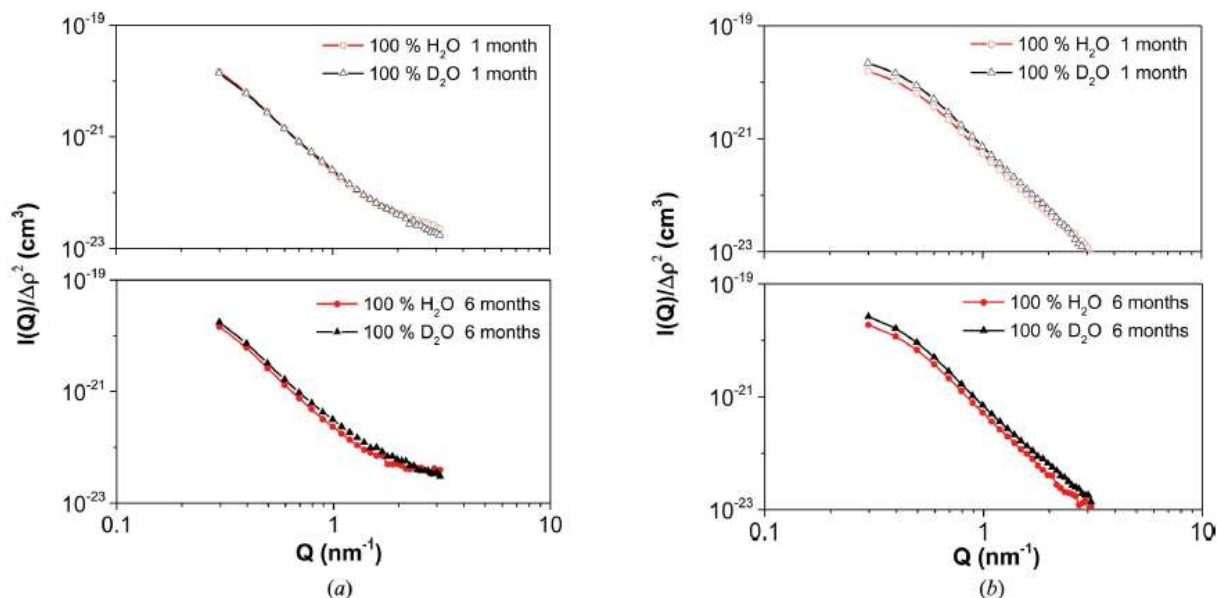


Figure 8 : Résultats SANS pour un géopolymère au sodium (a) et un géopolymère au potassium (b) à base de métakaolin plongés dans l'eau ou le D<sub>2</sub>O, âgés de 1 mois et 6 mois [27]

A l'issue de l'analyse, les intensités diffusées sont normalisées par le contraste neutronique du géopolymère. Les graphiques obtenus sont regroupés sur la Figure 8 et représentent l'intensité normalisée diffusée en fonction du vecteur d'onde. Pour les échantillons âgés d'1 mois, les courbes rouge et noire se superposent et indiquent que la porosité du matériau est ouverte. Les courbes des échantillons âgés de 6 mois ne se superposent plus. Certains pores sont devenus inaccessibles au D<sub>2</sub>O. Une partie de la porosité s'est donc refermée au cours du temps.

Une autre étude confirme que, quelle que soit la cure subit par les échantillons, la porosité a tendance à diminuer au cours du temps [37]. Par contre et, contrairement à la précédente étude, celle-ci n'a été réalisée que dans les 28 premiers jours après la synthèse du géopolymère. Un exemple de cette évolution est présenté dans la Figure 9 pour des échantillons ayant subi une cure à température ambiante. Les mesures sont réalisées par intrusion de mercure.

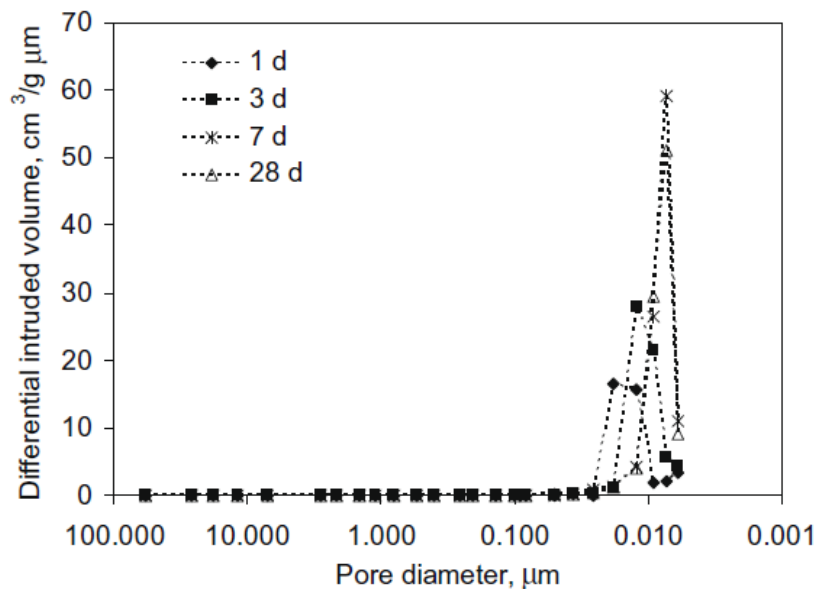


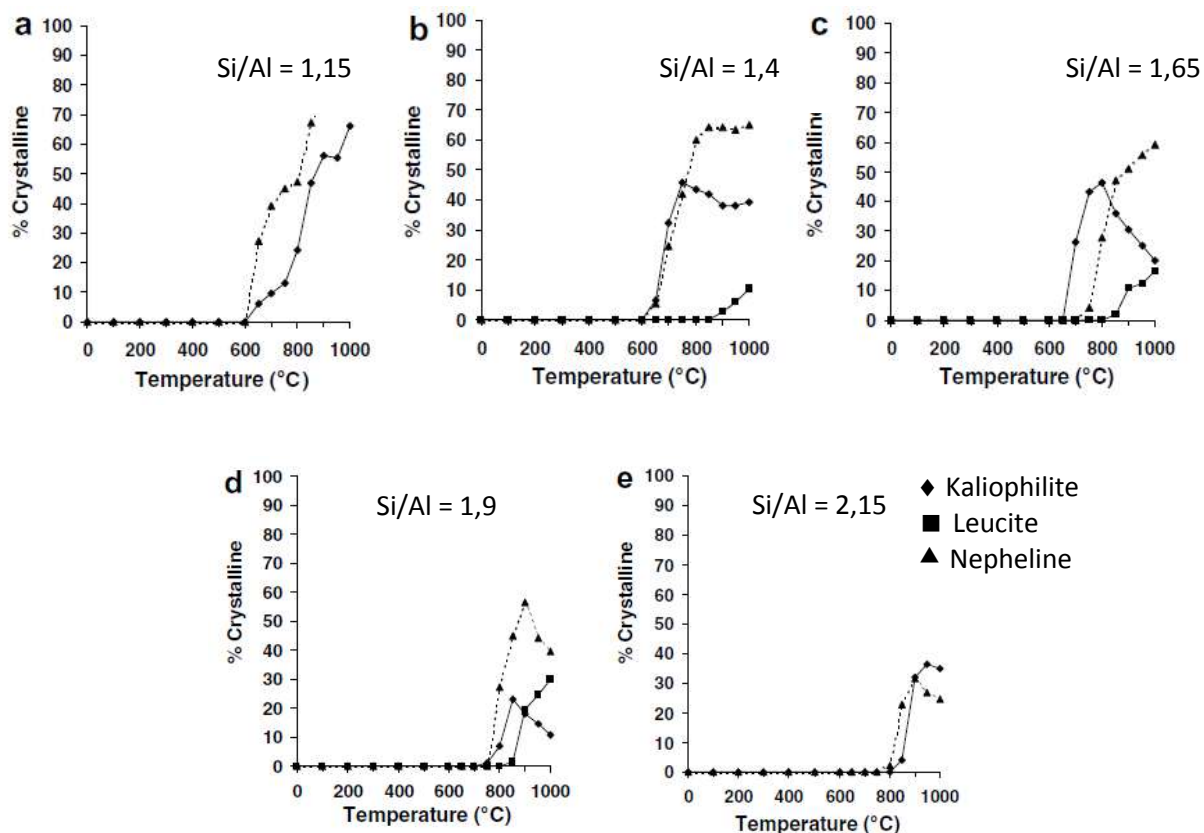
Figure 9 : Evolution dans le temps de la distribution de pores de géopolymères au sodium à base de métakaolin ayant subi une cure à température ambiante mesurée par intrusion de mercure [37]

### 1.3.7 Influence d'un traitement thermique après durcissement

Chaque géopolymère peut former différentes phases cristallines par traitement thermique. Le type de phases dépend du cation utilisé lors de la synthèse des géopolymères. Dans les géopolymères, la température de cristallisation de ces phases dépend du ratio Si/Al. En effet, plus ce ratio est faible, plus la température de cristallisation de phase est basse. Cela peut même conduire à la non-formation ou disparition de certaines phases cristallines [39]. Par contre, la quantité de phase cristalline observée diminue quand le rapport Si/Al augmente.

Dans le cas de géopolymères au sodium et pour des ratios Si/Al faibles (inférieurs à 1,4), la Faujasite (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2,4</sub>O<sub>8,8</sub>, 6,7H<sub>2</sub>O), qui peut être présente dès la synthèse à température ambiante, disparaît

vers 500 °C pour laisser place à la Nepheline ( $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ) à 650 °C. Dans le cas de ratios plus élevés, la Faujasite est peu présente et la Nepheline apparaît vers 700 °C [40].



**Figure 10 : Pourcentage de kaliophilite et de leucite lors d'un traitement thermique de géopolymères au potassium pour différents ratios Si/Al et comparaison avec la Nepheline présente dans les géopolymères au sodium aux mêmes ratios [40]**

Les géopolymères au potassium forment la Kaliophilite [41] ( $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ ) dès 600 °C pour les plus faibles ratios. Pour des ratios supérieurs à 1,15, deux phases se forment : la Kaliophilite dès 650 °C et la Leucite ( $\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2$ ) dès 800 °C (Figure 10).

Les géopolymères au césium cristallisent à haute température. La phase formée, appelée Pollucite ( $\text{Cs}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2$ ), apparaît dès 900 °C [42]. Les pics de diffraction sont beaucoup plus visibles à partir de 1 150 °C.

#### 1.4 Applications

L'application envisagée initialement dans les années 70 pour les géopolymères était d'offrir une alternative aux polymères de par leur résistance au feu. Depuis ce temps, ils se sont développés dans différents domaines : protection des structures en bois [43] ou encore adhésif haute résistance [44].



Aujourd'hui, les géopolymères sont majoritairement envisagés en tant que liants dans les matériaux de construction.

Une application plus spécifique serait l'enrobage de déchets de divers types : déchets boratés, métaux lourds, césium [45-47]. Ils remplaceraient les ciments utilisés traditionnellement mais dont les caractéristiques ne permettent pas leur utilisation dans ces cas particuliers. Ils sont aussi envisagés en tant que matrice de confinement des déchets radioactifs [48, 49].

Lors de ces travaux de thèse, l'application visée est l'immobilisation de déchets nucléaires spécifiques. Dans le cadre du conditionnement des déchets magnésiens radioactifs (gainés de combustible des anciens réacteurs UNGG (Uranium Naturel / Graphite / Gaz), Photographie 1), une solution d'enrobage optimale doit être trouvée.



**Photographie 1 : Gaine de combustible pour réacteur UNGG**

La solution classique pour les déchets de faible et moyenne activité est l'utilisation des ciments du fait de leurs propriétés : faible coût, synthèse à basse température, eau interstitielle à pH très basique pour insolubiliser de nombreux radioéléments. Cependant, dans le cas des déchets magnésiens, au phénomène de la radiolyse de l'eau se superpose l'interaction de la matrice cimentaire avec les alliages de magnésium : la corrosion des gaines de combustible [50] entraîne un dégagement de dihydrogène supplémentaire. Ce gaz est potentiellement explosif et son rejet doit être limité. La formation d'hydroxyde de magnésium selon la réaction Eq 1 à la surface de l'alliage devrait limiter la corrosion [51].



Or dans le cas des ciments, la présence de gypse et d'agents de mouture affecte l'efficacité de la couche de protection [52]. Le magnésium continue de se corroder et donc de former de l'hydrogène.

Des fluorures peuvent être ajoutés à la formulation afin de former une couche de passivation et inhiber cette corrosion [53, 54]. En ajoutant une faible concentration de fluorures ( $< 10^{-1}$  mol / L), le taux de corrosion peut être fortement diminué selon la concentration, le pH et la nature du contre-ion du fluorure. Cependant, la présence de calcium dans les matrices cimentaires usuelles empêche la formation d'une couche fluorée de passivation à la surface du déchet magnésien par une précipitation préférentielle de fluorure de calcium [55]. Cette précipitation a pour conséquence une hydratation incomplète du ciment ce qui pourrait expliquer l'apparition de fissures [56].

Une solution alternative consiste à privilégier un matériau avec des propriétés similaires à celles des matrices cimentaires mais ne contenant pas dans sa composition de calcium, ou tout autre élément susceptible d'empêcher la formation d'une couche de passivation. Les géopolymères correspondent à cette description et plus spécifiquement ceux synthétisés avec du métakaolin comme source alumino-silicatée, car ce dernier ne contient pas de calcium et ne présente qu'une faible teneur en impuretés. Une étude a par ailleurs montré que l'ajout d'une concentration de 1,25 mol / L de NaF dans la solution d'activation du géopolymère réduit significativement le dégagement de dihydrogène dû à la corrosion du magnésium [57]. Le même ajout à la solution interstitielle de ciments Portland ordinaire n'a aucun effet. De plus, l'ajout de fluorures dans cette gamme de concentration ne semble pas entraîner de modifications dans le mécanisme de géopolymérisation ou dans la structure finale du matériau. Une matrice de géopolymères à base de métakaolin constitue donc une proposition crédible pour le conditionnement de ce type de déchet. Il est toutefois nécessaire d'étudier le comportement d'une telle matrice sous irradiation.

## 2 Généralités sur l'irradiation

### 2.1 Interaction rayonnement-matière

Le rayonnement peut être de plusieurs types :

- Photonique ou électromagnétique comme l'UV / visible, les rayons X ou gamma,
- Composé de particules massiques comme les électrons, les neutrons, les rayons alpha (noyaux d'hélium) ou les ions lourds.

Les rayonnements utilisés lors des différentes expériences de cette thèse sont les rayons gamma, les électrons et les ions lourds. Ils produisent au passage dans la matière des :

- Ionisations (éjection d'un électron du cortège électronique),
- Excitations (passage d'un électron à un niveau d'énergie supérieur).

### 2.1.1 Rayonnement gamma

A la suite d'une désintégration, la désexcitation d'un noyau atomique radioactif entraîne l'émission d'un rayonnement électromagnétique appelé rayon  $\gamma$ . Ces rayons perdent une partie de leur énergie lors de leur interaction avec les atomes du milieu traversé. Ce sont des photons de haute énergie très pénétrants, c'est-à-dire que leur énergie n'est que progressivement atténuée lorsqu'ils traversent un matériau. Le  $^{60}\text{Co}$  est souvent utilisé comme source de rayons gamma dans les irradiateurs industriels et expérimentaux. Les rayons gamma peuvent avoir une énergie allant de quelques keV à quelques centaines de GeV.

L'interaction des rayons gamma avec la matière donne lieu à trois types d'effet :

- Effet photoélectrique,
- Effet Compton,
- Création de paires électron-positron.

#### 2.1.1.1 Probabilités des effets

Les probabilités de ces différents effets sont mesurées grâce au coefficient d'atténuation linéique global  $\mu$ . Il représente la somme des coefficients relatifs à chaque interaction.

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa \quad \text{Eq 2}$$

avec  $\tau$  la contribution de l'effet photoélectrique,  $\sigma$  celle de l'effet Compton et  $\kappa$  celle de la production de paires. Ces grandeurs sont exprimées en  $\text{m}^{-1}$ .

La Figure 11 présente les probabilités d'occurrence de chacun des effets en fonction de l'énergie du rayonnement pour tous les milieux [58]. Chaque milieu est caractérisé par le numéro atomique de l'atome qui le compose ou éventuellement d'une moyenne pour un milieu composé de plusieurs atomes.

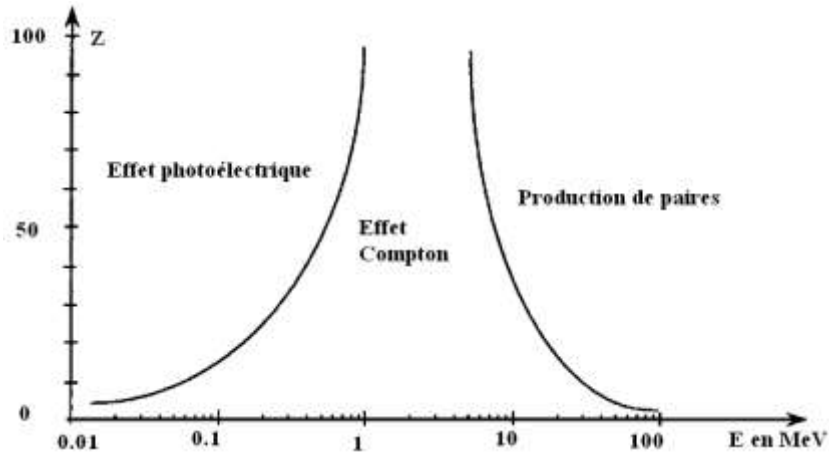


Figure 11 : Probabilité de réalisation des différents effets selon le numéro atomique [58]

D'après cette figure, l'effet Compton est l'interaction principale avec la matière puisqu'il se produit sur une gamme d'énergie étendue pour des numéros atomiques usuellement rencontrés dans des matériaux. Seul cet effet est décrit par la suite, les autres effets sont abordés en annexe 1.

### 2.1.1.2 L'effet Compton

Cet effet a lieu pour des gammes d'énergies comprises entre 0.5 et 2 MeV. C'est la diffusion inélastique d'un photon par un électron libre ou faiblement lié. Le rayonnement est dévié en cédant son énergie à l'électron rencontré. Celui est éjecté. Cet électron peut créer une réaction en chaîne en ionisant un nouvel atome avec éjection d'un nouvel électron si l'énergie qui lui a été transmise est suffisante (Figure 12).

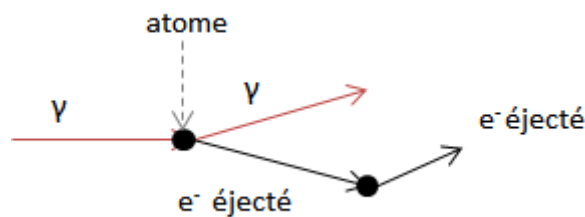


Figure 12 : Représentation schématique de l'effet Compton

### 2.1.2 Rayonnement bêta

Les particules  $\beta$  sont des électrons ( $\beta^-$ ) ou des positrons ( $\beta^+$ ). Elles proviennent respectivement d'une désintégration de type  $\beta^-$  et  $\beta^+$ . La première est provoquée par un excès de neutrons et s'accompagne de l'émission d'un anti-neutrino. La deuxième est provoquée par un excès de protons et s'accompagne de l'émission d'un neutrino. Le parcours dans un milieu donné de ces particules est plus faible que celui des rayons gamma.

Un moyen de réaliser ce type d'irradiation est l'utilisation d'électrons accélérés. Ils induisent une ionisation directe de la matière et peuvent être produits au moyen d'accélérateurs. Le principal mécanisme d'interaction des électrons accélérés avec la matière est l'interaction inélastique. Les autres types d'interaction sont décrits en annexe 2. La diffusion inélastique conduit à la production d'électrons secondaires. Le phénomène est donc similaire à l'effet Compton décrit précédemment mais pour des électrons. Un électron primaire entrant en collision avec un électron d'un atome cède une partie de son énergie cinétique et est ainsi dévié. L'électron de l'atome peut soit passer dans un état excité d'énergie supérieur, soit être éjecté. Il est appelé alors électron secondaire. Ces électrons secondaires peuvent provoquer des ionisations dans le matériau tout au long de leur parcours. Une réaction en cascade s'effectue jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit plus suffisante pour entraîner de nouvelles ionisations.

Les électrons accélérés peuvent avoir une énergie allant jusqu'à 10 MeV.

### **2.1.3 Rayonnement alpha**

Le rayon alpha correspond à l'émission de noyaux d'hélium 4 ( $^4\text{He}$ ) produits par la désintégration d'un noyau lourd instable ayant un excès de masse. En éjectant une particule alpha, le noyau atomique se transforme en un nouveau noyau de masse et numéro atomique diminués de quatre et deux unités respectivement. Ces particules sont facilement arrêtées par un film d'eau ou une simple feuille de papier. Par contre, l'énergie déposée durant ce parcours est grande et peut provoquer de nombreuses excitations et ionisations.

Les irradiations alpha sont difficilement réalisables. Pour les simuler, des faisceaux d'ions (légers ou lourds) accélérés sont utilisés. Ce sont des noyaux de différents éléments chargés positivement car une partie ou la totalité de leurs électrons ont été arrachés. La variété d'ions et le choix d'énergie proposée dans les accélérateurs, permet de se rapprocher au mieux du pouvoir d'arrêt (Transfert d'Énergie Linéique ou TEL) qu'il est nécessaire de simuler. Dans cette étude, les ions lourds ont été utilisés. Ceux-ci peuvent être fortement énergétiques, jusqu'à quelques GeV et peuvent ainsi traverser une épaisseur de matériau de quelques mm.

Les particules chargées ( $\alpha$  ou ions lourds) interagissent de la même façon que les électrons au sein de la matière. Elles ionisent et excitent les molécules le long de leur trajectoire. L'interaction majoritaire avec la matière est donc la diffusion électronique inélastique. Cependant, la collision avec les noyaux engendrent des dégâts plus importants (interaction nucléaire).

## 2.2 Pouvoir d'arrêt des particules chargées

Le pouvoir d'arrêt d'une particule est donné par la formule de Bethe en utilisant l'approximation de Born - Bethe (Eq 3). Elle traduit l'énergie perdue dans un milieu donné [58].

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4 \pi e^4 Z_1^2 n N}{m v_i^2} \ln \left( \frac{2 m v_i^2}{I} \right) \quad \text{Eq 3}$$

avec  $E$ , énergie de la particule,  $x$ , longueur parcourue,  $Z_1$ , charge de la particule incidente,  $e$ ,  $m$ , charge et masse de l'électron,  $n$ , densité électronique du matériau,  $N$ , nombre d'atomes ou de molécules dans le milieu par unité de volume,  $v_i$ , vitesse de la particule incidente,  $I$ , potentiel d'ionisation moyen du milieu.

Dans le cas des ions lourds chargés, la notion de charge effective est introduite.  $Z_1$  est remplacé par  $\gamma Z_1$  où  $\gamma$  est le degré d'épluchage de l'ion, c'est-à-dire un facteur permettant de prendre en compte le nombre d'électrons retirés à l'atome pour former le cation.

Cette formule fait l'hypothèse d'un ralentissement continu de la particule. En réalité, pour une particule chargée, le dépôt d'énergie le long de sa trajectoire n'est pas constant. Le dépôt d'énergie est quantifié par une grandeur nommée transfert d'énergie linéique (TEL). Plus celui-ci sera grand et plus la particule déposera une grande quantité d'énergie sur un petit parcours.

$$TEL \sim \frac{dE}{dx} \quad \text{Eq 4}$$

avec  $dE$  l'énergie moyenne transférée au milieu pour une longueur de trajectoire parcourue  $dx$ . L'unité est le J/m mais dans ce manuscrit de thèse, il sera exprimé en MeV.cm<sup>2</sup>/g, unité pour laquelle la densité est prise en compte.

Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique, la notion de TEL est définie par rapport aux particules secondaires éjectées : les électrons.

## 2.3 Parcours et structure de traces

Lors du parcours d'une particule au sein de la matière, quelle qu'en soit sa nature, son dépôt d'énergie n'est pas homogène. La différence de masse et d'énergie entre les électrons et les particules alpha conduit à une géométrie de trace différente [59].

### 2.3.1 Les électrons ( $\beta'$ )

Les électrons perdent progressivement leur énergie dans le milieu en formant des radicaux, des ions ou des espèces excitées. Ils sont arrêtés au sein du matériau lorsque leur énergie est exactement compensée par l'interaction avec le milieu. Les transferts d'énergie au cours de l'interaction avec la matière induisent des ralentissements responsables de l'apparition de diverses structures de traces (Figure 13) [60, 61].

Pour de faibles quantités d'énergie perdue (moins de 100 eV), l'électron est peu dévié. Ainsi, les électrons secondaires, du fait de leur faible énergie, induisent des ionisations localisées à proximité de l'atome cible. C'est pourquoi leur parcours forme des grappes d'ionisation à proximité de la trajectoire principale du rayonnement incident. Leur trace est appelée rayons  $\delta$ . Dans l'eau, une grappe a un rayon de 2 à 3 nm selon les auteurs [58, 62, 63].

Pour des pertes d'énergie un peu plus élevées (100 à 500 eV), des essaims ou gouttes sont formés. Les électrons éjectés étant de faible énergie, ils forment à leur tour des grappes.

Pour des pertes allant de 500 à 5 000 eV, la trajectoire des électrons est courte et les ionisations secondaires forment de grappes qui se recouvrent moins que dans le cas précédent.

Enfin, pour des transferts importants (supérieurs à 5 000 eV) la trajectoire est modifiée (trajectoire secondaire). En perdant une grande partie de leur énergie lors d'une collision, les électrons peuvent subir des déviations jusqu'à  $180^\circ$  (rétrodiffusion). La profondeur de pénétration est donc plus faible que la longueur de la trajectoire.

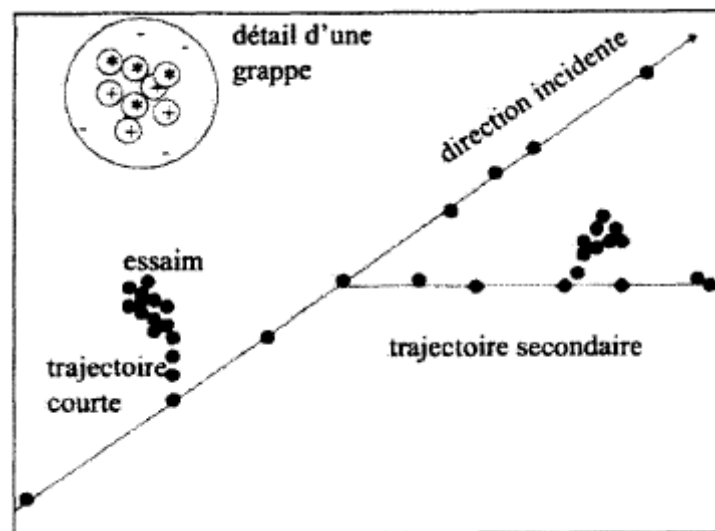


Figure 13 : Parcours d'un électron dans la matière [64]

Il a été démontré que, dans l'eau et quelle que soit l'énergie des électrons incidents, la perte d'énergie la plus probable est de 22-23 eV et la perte d'énergie moyenne est de 57 eV [65]. Le TEL de ces particules est plutôt faible.

### 2.3.2 Particules $\alpha$

La charge électrique et la masse des particules  $\alpha$  sont plus élevées que celles des électrons. Les électrons peuvent perdre une grande partie de leur énergie lors d'une collision avec un autre électron contrairement aux particules chargées. Les particules chargées ne sont donc pas déviées de leur trajectoire. Les particules  $\alpha$  ont une trajectoire quasiment rectiligne et très courte (Figure 14).

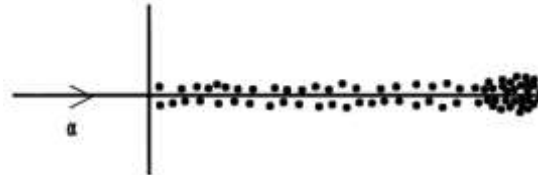


Figure 14 : Parcours d'une particule alpha dans la matière

Quelle que soit la particule ou le rayonnement, ces interactions conduisent globalement à la formation d'électrons d'énergie variable. Ils sont majoritairement responsables du dépôt d'énergie dans le cœur de la trace.

Le TEL des particules  $\alpha$  est élevé. Il est caractérisé par des grappes jointives qui se chevauchent et des évolutions dépendantes. Ce parcours est souvent décrit en délimitant deux zones. Au centre, le cœur, avec une densité d'ionisation élevée et la périphérie, la pénombre, avec des densités d'ionisation plus faibles dues aux rayons  $\delta$  (Figure 15). Plus le TEL est élevé, plus la densité d'ionisation est grande [66].

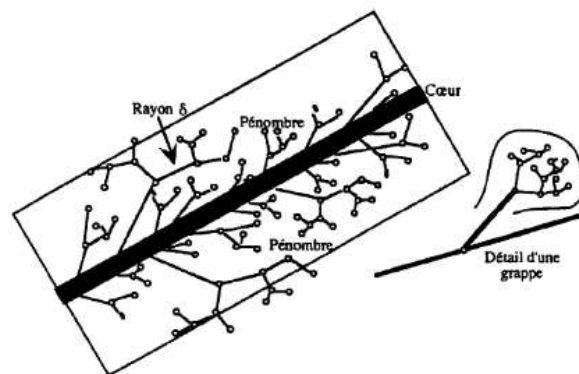


Figure 15 : Représentation des différentes zones de traces

En traversant le milieu, la particule perd progressivement son énergie ce qui a pour effet d'augmenter le TEL. En fin de trajectoire, la densité d'ionisation augmente fortement (pic de Bragg, Figure 16 [67]). La particule se lie aux électrons et entraîne une forte perte d'énergie. Elle est ralentie et arrêtée. Un maximum d'énergie déposée est observé au pic de Bragg.



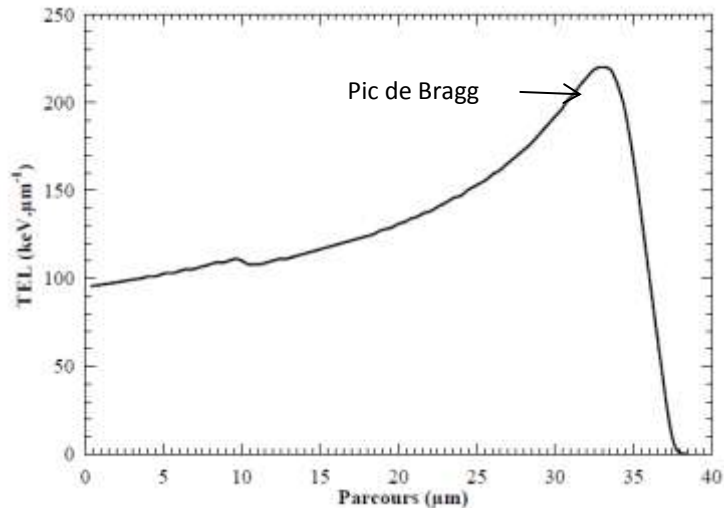


Figure 16 : Dépôt d'énergie d'une particule alpha de 5,482 MeV dans l'eau pure calculé avec le programme de simulation Monte Carlo

## 2.4 Paramètres d'irradiation

### 2.4.1 Energie

L'énergie du rayonnement ionisant détermine son pouvoir de pénétration dans le matériau. Elle est différente selon le rayonnement ionisant mais aussi la source de ce rayonnement. Pour du <sup>60</sup>Co, les photons émis ont une énergie de 1,17 et 1,33 MeV. Les électrons accélérés fournis par l'accélérateur ont une énergie variable pouvant évoluer entre 300 keV et 10 MeV. Les ions lourds possèdent des énergies variables selon l'ion utilisé mais peuvent atteindre des énergies bien supérieures au MeV. L'énergie des ions <sup>36</sup>Ar utilisés lors de ces travaux de thèse est de 3 GeV par exemple.

### 2.4.2 Débit de dose et dose absorbée

La dose absorbée est l'énergie totale déposée par un rayonnement ionisant par unité de masse de l'échantillon ou matériau considéré. L'unité est le Gray (1 Gy = 1 J/kg).

Le débit de dose est la dose absorbée par unité de temps. Il correspond à la vitesse à laquelle l'énergie est absorbée par la cible. Il s'exprime en Gy/s.

### 2.4.3 Flux et fluence

Le flux  $\Phi$  est le nombre de particules incidentes bombardant une cible par unité de temps et par unité de surface de l'échantillon cible. L'unité du flux est un (nombre de particules)/cm<sup>2</sup>/s.

La fluence est le flux intégré sur la durée  $t$  de l'irradiation ( $F=\Phi t$ ). Elle représente donc le nombre de particules qui atteignent une unité de surface pendant la durée d'irradiation. Son unité est un (nombre de particules)/cm<sup>2</sup>.

En pratique, le flux et la fluence sont calculés à partir du débit de dose et de la dose souhaités selon les formules Eq 5 et Eq 6.

$$\phi = \frac{\text{débit de dose}}{1,6*10^{-7} * TEL} \quad \text{Eq 5}$$

$$F = \frac{\text{dose}}{1,6*10^{-7} * TEL} \quad \text{Eq 6}$$

#### 2.4.4 Rendement radiolytique

Le rendement radiolytique est le rapport, appelé G, entre la quantité de matière d'une espèce chimique consommée ou produite par radiolyse et la quantité d'énergie absorbée. Il s'exprime couramment en mol/J. Connaissant la dose (Gy), le débit de dose (Gy/s) et le rendement radiolytique (mol/J), il est possible de calculer la quantité de produit formé en mol/kg (Eq 7) ainsi que la vitesse de formation en mol/kg/s.

$$X = \text{dose} * G(X) \quad \text{Eq 7}$$

Inversement, en mesurant la quantité de produit formé ou détruit, il est possible d'en déduire le rendement radiolytique. Dans la pratique, la concentration de l'espèce est tracée en fonction de la dose. La pente de la droite obtenue représente le rendement radiolytique de l'espèce en question.

La vitesse de formation (en mol/kg/s) est obtenue par la dérivée par rapport au temps de l'Eq 7. La dérivée de la dose en fonction du temps représente le débit de dose.

$$\frac{d(X)}{dt} = \frac{dD}{dt} * G(X) \quad \text{Eq 8}$$

#### 2.5 Résumé des moyens d'irradiation

Quelques caractéristiques des principales irradiations sont résumées dans le Tableau 2.

	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$ / Ions Lourds
<b>Nature</b>	Photon	Particule chargée	Particule chargée
<b>Interaction</b>	Ionisation / Excitation	Ionisation / Excitation	Ionisation / Excitation
<b>Débit de dose</b>	Dizaine de kGy/h	Jusqu'à quelques dizaines de MGy/h	De l'ordre du MGy/h
<b>Energie</b>	Quelques keV à centaine de GeV	10 MeV (cas des électrons accélérés)	Quelques GeV (cas des ions lourds)
<b>TEL</b>	Faible*	Faible	Fort

**Tableau 2 : Résumé de quelques caractéristiques des irradiations par rayons gamma, électrons, particules alpha ou ions lourds**

\* La notion de TEL est normalement utilisée pour des particules chargées. Ce n'est pas le cas du rayon  $\gamma$ . Dans ce cas précis, le TEL est défini par rapport aux électrons résultant de l'interaction rayonnement matière.

L'irradiation par des électrons ou des rayons gamma peut renseigner sur la nature des défauts induits, leurs cinétiques d'apparition, les évolutions microstructurales et les radicaux qui apparaissent de manière transitoire.

L'irradiation alpha ou avec des ions lourds conduit à la création de défauts plus complexes de par le développement de cascades de déplacements d'atomes, mais également par la formation des traces induites par le passage des ions.

### 3 Radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau dans les matrices de confinement des déchets radioactifs est d'intérêt particulier car ce sont des liants hydrauliques. En effet, un des produits moléculaires principal de celle-ci est le dihydrogène. La compréhension de ce phénomène est donc importante pour l'étude du comportement sous irradiation des matrices de confinement.

#### 3.1 Mécanisme général

Au cours des étapes de la radiolyse de l'eau, différentes espèces radicalaires et moléculaires sont formées. La Figure 17 résume les grandes étapes de la radiolyse de l'eau.

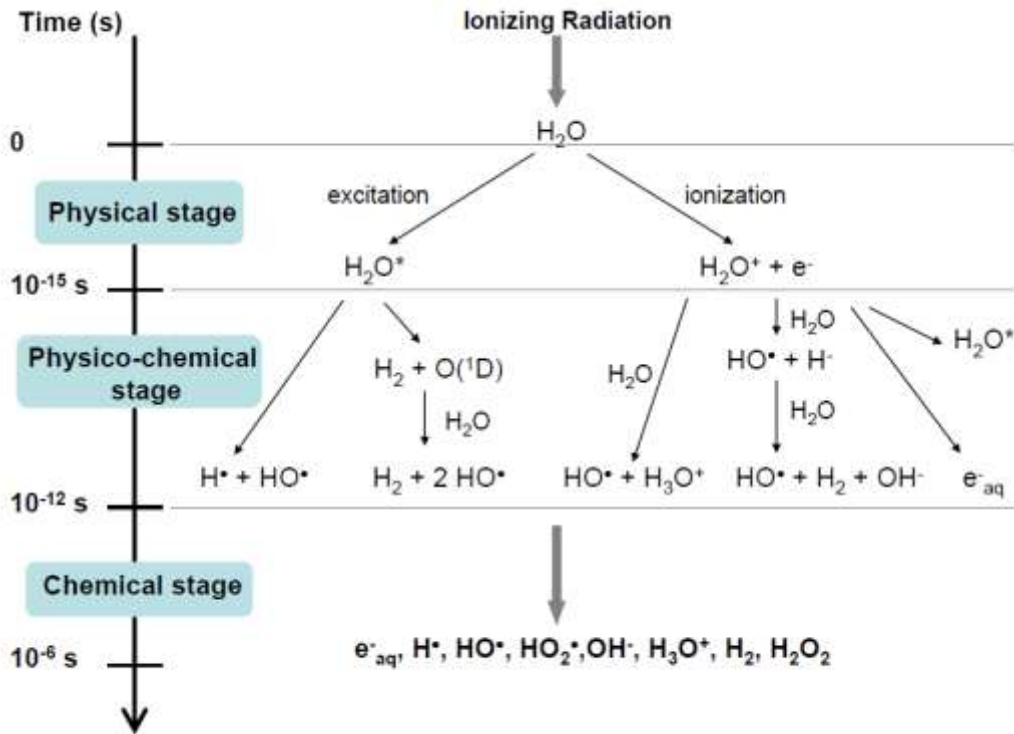


Figure 17 : Résumé des étapes de la radiolyse de l'eau [68]

### 3.1.1 Etape physique

Elle est aussi appelée étape primaire d'ionisation et d'excitation. Elle se produit lors des  $10^{-15}$  premières secondes après l'interaction de la molécule d'eau avec un rayonnement. L'énergie est transférée au système. Il en résulte une ionisation (Eq 9) et une excitation (Eq 10) de la molécule d'eau.



### 3.1.2 Etape physico-chimique

Elle est aussi appelée l'étape pré-diffusionnelle. Elle se produit entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s après le début de l'irradiation.

L'étape d'ionisation ne nécessite que peu d'énergie (~32 eV). L'énergie restante est donc directement transmise à l'électron secondaire formé. Ils peuvent à leur tour ioniser ou exciter d'autres molécules d'eau (Eq 11 et Eq 12).





Le premier niveau d'excitation de la molécule d'eau est de 8,32 eV. Ainsi tous les électrons ayant une énergie inférieure sont appelés électrons de sous-excitation. Ces électrons vont perdre progressivement leur énergie cinétique par excitations vibrationnelle et rotationnelle du milieu. Enfin, ils peuvent atteindre l'équilibre avec le milieu et se thermaliser à une énergie de 0,025 eV à 25 °C en s'entourant de molécules d'eau (Eq 13 et Eq 14).



Pour des énergies cinétiques faibles et lorsque les électrons sont proches d'un  $H_2O^+$ , la thermalisation entre en compétition avec deux autres processus.

D'une part, ils peuvent être « rappelés » par effet coulombien et effectuer une recombinaison géminée [69] (Eq 15).



D'autre part, les électrons ont la possibilité d'interagir avec une molécule d'eau qui se dissocie. C'est un « attachement dissociatif » (Eq 16 et Eq 17). Il se produit pour des énergies comprises entre 6 et 13 eV.

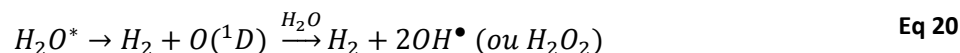


En ajout à ces différentes réactions, les ions  $H_2O^+$ , également formés lors de l'étape primaire d'ionisation, peuvent réagir avec des molécules d'eau pour former des radicaux hydroxyles par transfert de protons (Eq 18).



Lors d'une autre réaction,  $H_2O^*$  se désexcite par dissociation homolytique (Eq 19). Une réaction minoritaire formerait également du dihydrogène (Eq 20).



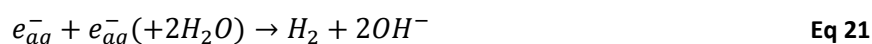


Cependant, le rôle des molécules d'eau excitées est peu important par rapport à celui des molécules ionisées et contribue faiblement à la production de radicaux [70].

A la fin de cette étape, les grappes sont formées dans le milieu (fin des trajectoires d'ionisation des électrons secondaires) et contiennent les espèces :  $e_{aq}^-$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H_3O^+$  et  $H^\bullet$ , en fortes concentrations.

### 3.1.3 Etape chimique

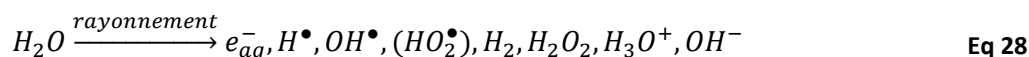
L'étape chimique, aussi appelée étape diffusionnelle, a lieu entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  s. C'est l'étape durant laquelle les espèces primaires en fortes concentrations dans les grappes réagissent entre elles. Elles peuvent aussi diffuser et ainsi homogénéiser la répartition des entités radiolytiques dans le milieu. Divers types de réactions au sein des grappes hétérogènes sont ainsi observés (Eq 21 à Eq 27).



Deux composés moléculaires de grande importance sont produits : le dihydrogène ( $H_2$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).

### 3.1.4 Etape homogène

Les produits radicalaires et moléculaires d'origine radiolytique sont répartis de façon homogène dans la solution. Le bilan de la radiolyse est présenté suivant l'Eq 28.



Ce sont les produits primaires de la radiolyse de l'eau, ceux qui ont pu s'échapper des grappes. Le radical  $HO_2^\bullet$  est formé durant une phase hétérogène mais son mécanisme de formation est mal établi.

Allen a défini les rendements radiolytiques de production de quelques espèces radiolytiques primaires à pH 7 et pour des irradiations à faible TEL (Tableau 3).

$G(OH^\bullet)$	$G(H^\bullet)$	$G(e_{aq}^-)$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$
0,29	0,057	0,28	0,046	0,072

Tableau 3 : Rendements de production (en  $\mu\text{mol/J}$ ) de différentes espèces radiolytiques primaires [71]

Les radicaux libres sont très instables et se recombinaient très rapidement entre eux ou peuvent réagir avec d'autres solutés présents dans la solution. C'est pourquoi les rendements présentés sont des rendements primaires. Une fois l'irradiation arrêtée, ces radicaux disparaissent. Seules les espèces stables restent en solution. Les rendements de ces espèces sont alors appelés rendements apparents. Dans cette thèse, seuls les rendements apparents seront étudiés.

### 3.2 Propriétés chimiques des radicaux libres formés

Les deux radicaux principaux en quantité sont  $e_{aq}^-$  et  $OH^\bullet$ . Ils ont été l'objet de nombreuses études [72-76]. Leurs propriétés chimiques diffèrent totalement.

#### 3.2.1 Electron hydraté

L'électron hydraté est un puissant réducteur qui réagit avec beaucoup de composés par des réactions du type Eq 29. Il peut notamment réduire des ions métalliques à leur plus bas degré d'oxydation.



#### 3.2.2 Hydroxyle

Le radical hydroxyle est un oxydant fort, qui peut réaliser deux types de réactions (Eq 30, Eq 31)



Il peut oxyder un grand nombre de composés et attaquer, entre autres, les ions métalliques, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions initiées par les hydroxyles ou les électrons aqueux sont très rapides. Ainsi, la durée de vie moyenne de ces radicaux est inférieure à la microseconde. Ces réactions sont à l'origine de l'apparition de composés radicalaires. Ils peuvent ensuite induire la formation de nouveaux radicaux ou réagir entre eux pour former des composés moléculaires.

### 3.3 Influence de quelques paramètres

#### 3.3.1 pH

Les produits de la radiolyse de l'eau forment des couples acido-basiques (Tableau 4).

Couple acido-basique	pKa
$\text{HO}_2/\text{O}_2^-$	4,8 [77]
$\text{H}^\bullet/\text{e}^-_{\text{aq}}$	9,6 [78, 79]
$\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet-}$	$11,9 \pm 0,2$ [80, 81]
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	$11,75 \pm 0,2$ [82]

Tableau 4 : pKa de couples acido-basiques d'entités radiolytiques

Selon le pH de la solution irradiée le bilan de la radiolyse est modifié. Le Tableau 5 détaille les rendements radiolytiques primaires maximaux des différentes espèces radicalaires en présence selon le pH et pour des irradiations à faible TEL.

pH	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{e}^-_{\text{aq}}$	$\text{H}^\bullet$	$\text{OH}^\bullet$	$\text{O}^{\bullet-}$
<b>0,46</b>	0,041	0,081	0	0,378	0,301	0
<b>3-11</b>	0,047	0,073	0,28	0,062	0,28	0
<b>13</b>	0,041	0,062	0,29	0,062	0,03	0,28

Tableau 5 : Rendements radiolytiques (en  $\mu\text{mol}/\text{J}$ ) pour l'eau irradiée à différents pH [83-87]

En milieu acide, le rendement de production de  $\text{H}^\bullet$  augmente alors que celui des  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  diminue et devient nul aux alentours de pH 1-2. La réaction responsable est la capture des  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  par les ions  $\text{H}^+$  menant à la formation des radicaux  $\text{H}^\bullet$ . Les rendements de production d' $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentent également.



En milieu basique, dans le couple  $\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet-}$  les radicaux sont sous la forme  $\text{O}^{\bullet-}$ . Cette forme est moins réactive et implique de nouvelles réactions notamment dans le cas d'un milieu aéré. Par exemple,  $\text{O}^{\bullet-}$  réagit avec  $\text{O}_2$  pour former de l'ozonide  $\text{O}_3^-$  [88]. De plus,  $\text{O}^{\bullet-}$  est nucléophile alors qu' $\text{OH}^\bullet$  est électrophile.

A forte concentration, les  $\text{OH}^-$  présents en solution peuvent interagir avec les radicaux formés lors de la radiolyse et influencer les rendements radiolytiques. Ainsi, les rendements de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont tendance à diminuer.

### 3.3.2 TEL

L'effet du TEL est important puisqu'il dicte la probabilité de recombinaisons dans les grappes. Pour des TEL élevés, la densité d'ionisation est plus grande. Les grappes sont proches les unes des autres et finissent par se recouvrir. La concentration en radicaux libres est très élevée dans les grappes. La probabilité de recombinaison des radicaux est plus grande que la diffusion de ceux-ci. Ainsi, les rendements radicalaires ( $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ) diminuent au profit des rendements moléculaires ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [83, 89-92] (Figure 18).

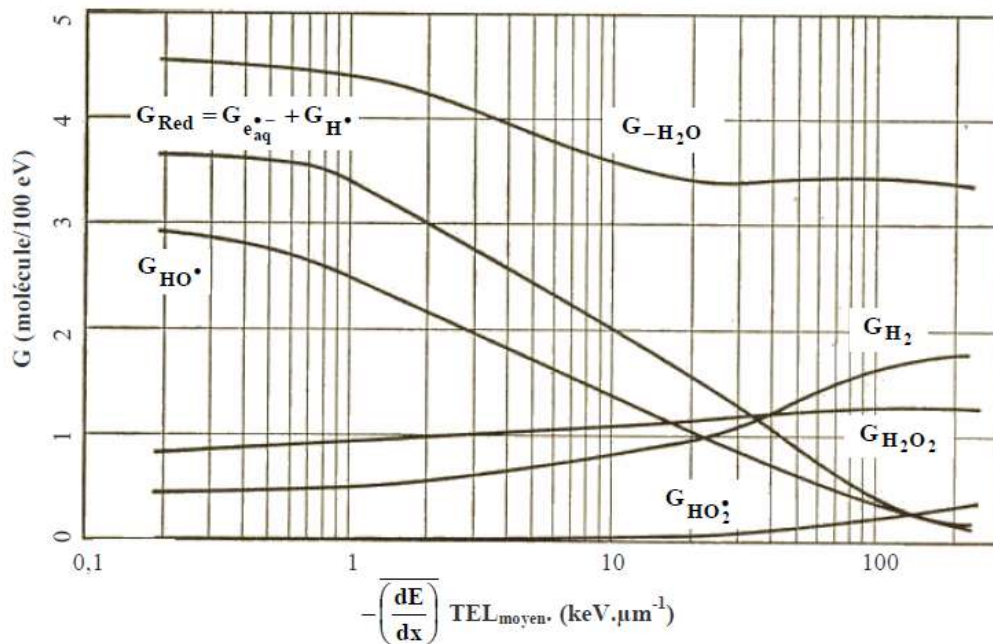


Figure 18 : Evolution des rendements radiolytiques en fonction du TEL [71]

Seul le rendement du radical  $\text{HO}_2^\bullet$  augmente car de nouvelles réactions n'ayant pas lieu à bas TEL peuvent se produire (Eq 32).



En captant les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  inhibe le mécanisme proposé par Allen [93, 94]. A bas TEL et dans le cas d'une irradiation d'eau pure en milieu clos, la recombinaison des radicaux formés avec les produits moléculaires entraîne la reformation de molécules d'eau (Eq 33, Eq 34). Ce phénomène est communément appelé la chaîne d'Allen.



Ces réactions permettent la limitation du rejet en  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, leur taux de destruction est égal à leur taux de création. A fort TEL, cette réaction n'est plus possible du fait de la faible concentration en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ .

### 3.3.3 Débit de dose et dose

Le fait d'augmenter le débit de dose devrait favoriser la formation de radicaux et donc leur recombinaison. Comme dans le cas d'irradiation à fort TEL, il est possible de voir augmenter les rendements radiolytiques des espèces moléculaires. Dans plusieurs études à fort débit de dose (entre  $10^{19}$  et  $10^{24}$  eV/g/s) lors d'irradiation par faisceaux pulsés d'électrons d'une eau pure, un rendement de dihydrogène entre 0,72 et  $0,93 \cdot 10^{-7}$  mol/J a été déterminé [95, 96]. Les rendements ne semblent donc pas évoluer sur la gamme de débit de dose étudié. Cependant avec l'augmentation de la dose le rendement de dihydrogène a tendance à diminuer. Cette diminution a également été observée à plus fort débit de dose (environ  $10^{26}$  eV/g/s) (Figure 19).

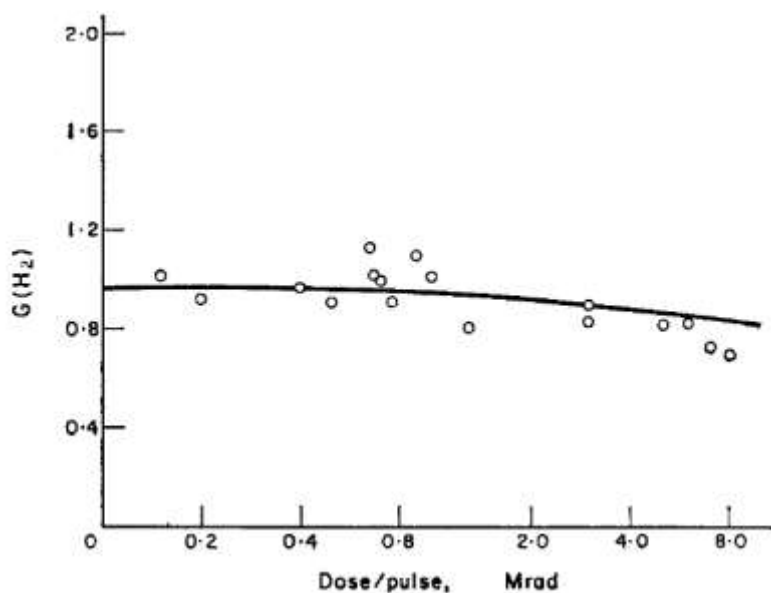


Figure 19 : Rendement de production de dihydrogène de l'eau pure en fonction de la dose par faisceaux pulsés d'électrons [97]

Le rendement obtenu dans le cas d'irradiation alpha d'une eau pure ( $1,8 \cdot 10^{-7}$  mol/J, [98]) est plus élevé que celui obtenu à fort débit de dose. Une irradiation par des particules à faible TEL et à fort débit de dose n'est donc pas équivalente à une irradiation à fort TEL. Cette différence s'explique par la différence de distribution spatiale des différentes espèces radiolytiques.

### 3.3.4 Présence initiale de dihydrogène

La présence initiale de dihydrogène limite la décomposition de l'eau en favorisant les recombinaisons formant à nouveau H<sub>2</sub>O selon le principe de la chaîne d'Allen (Eq 35, bilan de Eq 33 et Eq 34).



Du fait de la forte concentration en H<sub>2</sub>, les radicaux OH<sup>•</sup> réagissent préférentiellement selon Eq 33 plutôt que selon Eq 32 limitant ainsi la décomposition de l'eau.

Cette propriété est d'ailleurs utilisée actuellement dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) afin de limiter l'accumulation de produits oxydants (comme O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) responsable de la corrosion des matériaux du réacteur [99]. Cependant, ces réactions ont lieu seulement dans le cas particulier d'une eau pure, irradiée à bas TEL dans un milieu clos. Ainsi, la présence initiale d'oxygène est susceptible de déstabiliser cette chaîne.

### 3.3.5 Présence initiale d'oxygène

En présence d'oxygène, de nouvelles réactions apparaissent (Eq 36 et Eq 37).



L'ion superoxyde  $O_2^-$  forme un couple acide-base avec  $HO_2$  dont le pKa est 4,8 et peut également être oxydant ou réducteur. En tant qu'oxydant, il est peu puissant contrairement à  $HO_2$  qui est plus fort.

Ces réactions sont souvent lentes mais  $HO_2$  est plus réactif. Si l'ion  $O_2^-$  ne réagit pas il se dismute avec sa forme acide (Eq 38).

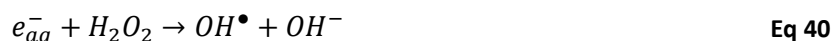


Ainsi,  $O_2$  présent est immédiatement réduit pour former  $H_2O_2$  ou  $O_2^-$ . Si  $O_2$  est présent en faible quantité, la formation de  $H_2O_2$  ne modifie pas la chaîne d'Allen et la réaction Eq 34 se fait préférentiellement. Par contre, pour de fortes concentrations initiales en  $O_2$ ,  $H_2O_2$  entre en compétition avec  $H_2$  pour consommer les radicaux  $OH^\bullet$ . A partir d'une certaine concentration en  $O_2$ , la réaction Eq 32 devient majoritaire par rapport à Eq 33. La réaction en chaîne s'arrête et l'eau est décomposée.

Ainsi, la présence d'oxygène dissous dans l'eau est susceptible de faire varier les concentrations des espèces radiolytiques formées. Une étude récente [100] montre expérimentalement et par simulation que l'oxygène dissous a pour effet d'augmenter les concentrations des espèces moléculaires  $H_2O_2$  et  $H_2$ . Les auteurs expliquent que ces augmentations seraient dues à une diminution de la concentration en  $e_{aq}^-$  et  $OH^\bullet$  du fait des réactions Eq 39 et Eq 40.



Ces espèces radicalaires présentes en plus faible quantité ne peuvent plus détruire  $H_2O_2$  et  $H_2$  selon les réactions Eq 33 et Eq 40 .



Par ailleurs, ces réactions démontrent que le radical  $OH^\bullet$  est le principal responsable de la destruction de  $H_2$  pour des solutions ayant des pH jusqu'à 10,6 [100]. Cette étude révèle également que l'oxygène dissous dans l'eau serait plus efficace dans l'augmentation de  $H_2O_2$  que l'oxygène formé au cours de réactions secondaires. Dans le cas de  $H_2$ , ce serait l'inverse. Cela pourrait être dû au fait que la concentration en oxygène produit par radiolyse augmente progressivement, ce qui

laisse le temps aux espèces radiolytiques ( $O_2^-$  par exemple) de se former en plus fortes concentrations. Ces espèces participent à la diminution de concentration des espèces susceptibles de détruire  $H_2$ . Cependant, ces conclusions dépendent du pH des solutions irradiées. En effet, pour des pH très élevés (de l'ordre de 13) dans le couple  $OH^\bullet/O^\bullet$ , les radicaux se trouvent sous la forme  $O^\bullet$  et les concentrations des espèces radiolytiques sont modifiées.

## 4 Irradiation dans les matériaux

Concernant les études liées à l'industrie nucléaire, il est important de contrôler deux effets des irradiations sur les matériaux. Il s'agit d'une part du dégagement de  $H_2$  provenant de la radiolyse de l'eau qui peut entraîner des surpressions du colis de déchets et d'autre part, des modifications structurales au sens large (porosité, apparition de phases, déshydratation). Cette partie met en évidence les principales dégradations que les géopolymères sont susceptibles de subir sous irradiation. L'analogie avec d'autres matériaux est nécessaire puisqu'il existe très peu d'études traitant du comportement sous irradiation des géopolymères [101-103].

### 4.1 Etat de l'art sur l'irradiation des géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux contenant de l'eau dans leurs pores. Une production de dihydrogène provenant de la radiolyse de l'eau interstitielle est donc attendue. Les premières études ont estimé le rendement radiolytique de production de dihydrogène entre  $0,06 \cdot 10^{-7}$  mol/J [102] et  $0,11 \cdot 10^{-7}$  mol/J [101] selon la teneur en eau des échantillons. Dans la première expérience, en normalisant ce rendement par rapport à la teneur en eau des échantillons, un rendement similaire à celui de l'eau libre ( $0,44 \cdot 10^{-7}$ , [83]) est retrouvé [102]. Cette observation démontre l'importance de la radiolyse de l'eau dans l'irradiation des géopolymères. Cette expérience a également montré que la forme de l'échantillon (massif ou broyé) et le débit de dose (entre 90 et 600 Gy/h) n'avaient aucun effet sur le dégagement de dihydrogène. Avec l'augmentation de la dose, la production de dihydrogène atteint une concentration stable, ce qui a pour effet de réduire les rendements.

D'un point de vue microstructural, les géopolymères subissent également des modifications sous irradiation gamma. Les résistances mécaniques augmentent ce qui sous-entendrait une densification du matériau [101, 103]. Des mesures de diffraction X et un calcul par distribution de fonction de pair semblent également montrer la relaxation du matériau sous irradiation [101]. La porosité, initialement monomodale, devient bimodale. Une étude plus récente [103] confirme ces modifications de porosité. Elle montre également que le pourcentage de porosité totale a tendance à augmenter après irradiation. Concernant la morphologie des géopolymères, l'imagerie par microscope électronique à balayage ne révèle aucune modification (cristallisation, fissures).

Etant donné le peu d'études sur ce sujet, l'analogie avec d'autres matériaux est abordée par la suite. Elle permettra de mieux appréhender les divers effets des irradiations vis-à-vis de la radiolyse de l'eau en milieu confiné et des modifications structurales.

## **4.2 Radiolyse de l'eau en milieu confiné**

La radiolyse de l'eau en milieu confiné a été abordé dans des silicates tels que les verres, les ciments ou encore les argiles. Différents paramètres d'irradiation ont été étudiés comme le débit de dose, le type de rayonnement et la présence de dioxygène. L'effet de la porosité, de la teneur en eau et de la composition de la solution interstitielle sur la radiolyse de l'eau a également fait l'objet d'études.

### **4.2.1 Effet du débit de dose**

L'effet du débit de dose sur les dégagements de gaz, notamment de dihydrogène, est difficile à appréhender. En effet, alors qu'en théorie il devrait augmenter le nombre de radicaux formés, favoriser les recombinaisons de ceux-ci et ainsi augmenter les valeurs de rendement de dihydrogène, en pratique ce n'est pas toujours le cas.

Dans le cas des verres de porosité contrôlée par exemple, les rendements de dihydrogène obtenus par irradiation avec des électrons de haute énergie à fort débit de dose (1,7 Gy/s) sont comparés à ceux obtenus lors d'irradiations gamma à faible débit de dose (2 Gy/min) sur les mêmes échantillons [104, 105]. Les valeurs de  $G(H_2)$  calculées sont systématiquement plus élevées dans le cas d'irradiation gamma quelle que soit la taille de pores du verre considéré. Par exemple, pour un verre ayant une taille de pores moyenne de 8 nm, la valeur de  $G(H_2)$  est de  $0,93 \cdot 10^{-7}$  mol/J alors qu'elle est de  $1,7 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour des irradiations gamma. Il faut noter que ces valeurs ont été calculées à partir de l'énergie déposée dans l'eau. L'explication avancée est que lors d'une irradiation par des électrons, le débit de dose est très élevé et il y a une forte création d'espèces radicalaires et d'excitons. Cela favorise l'annihilation des excitons. Ceux-ci sont moins nombreux pour réagir avec les silanols de surface ou l'eau adsorbée à la surface de pores. Ils limitent la formation de  $H^\bullet$  et donc leur recombinaison en  $H_2$ . La désactivation des excitons pourrait également être due à l'accumulation de défauts dans le matériau empêchant ceux-ci de migrer en surface.

### **4.2.2 Effet du type de rayonnement**

La plupart des études sur les dégagements de gaz lors de la radiolyse de l'eau en milieu confiné ont été réalisées par irradiation gamma ou électronique [104-107]. Les irradiations par des particules alpha ou des particules lourdes chargées sont plus rares [108, 109].

Le cas des bétons est intéressant de par sa complexité. En effet, les bétons sont des milieux triphasiques (solide, liquide, gaz), évolutifs et de surcroît hyperalcalins et riches en calcium. Dans le

cas d'un colis de déchets réel, les phénomènes de radiolyse sont encore plus complexes car le système est ouvert (présence d'O<sub>2</sub>, échanges gazeux avec l'atmosphère possibles). Le dihydrogène produit dans les ciments provient essentiellement de la radiolyse de l'eau interstitielle. Bibler affirme que l'eau chimiquement liée aux hydrates ne participerait pas au dégagement de dihydrogène puisque pour des ciments séchés à 200 °C et irradié par des particules alpha, le dégagement de dihydrogène est nul [110]. Plusieurs phénomènes ont lieu de par la présence d'eau dans cette matrice :

- Transfert d'énergie de la matrice solide vers la solution interstitielle,
- Changement de phase H<sub>2</sub><sub>aq</sub> et H<sub>2</sub><sub>gaz</sub> au sein des pores,
- Transport de gaz par perméation ou diffusion,
- Précipitations de phases solides.

Outre ces différents phénomènes, l'effet du type de rayonnement a été étudié sur les matrices cimentaires en milieu clos [108, 109]. Sous rayonnement gamma (faible TEL), les résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'eau libre car la pression totale des gaz formés par radiolyse de l'eau interstitielle est stable. Dans le cas d'irradiation alpha (fort TEL), la pression totale augmente proportionnellement à la durée d'irradiation. Les produits moléculaires s'accumulent.

#### 4.2.3 Effet de la présence d'oxygène

Dans les ciments, des études ont montré la disparition de l'oxygène sous irradiation alpha et gamma [109, 111]. Selon les conditions, jusqu'à 95 % du dioxygène initialement présent est consommé [109]. Une hypothèse démontre que la disparition rapide du dioxygène initialement présent au sein du ciment est due à la réaction suivante [111] :



Une autre hypothèse propose que la présence de calcium au sein des matrices cimentaires soit responsable de cette consommation de dioxygène. La réaction du calcium avec les peroxydes entraîneraient la formation de peroxyde de calcium qui fixerait le dioxygène consommé [112]. Cependant, cette hypothèse a finalement été écartée car certains paramètres de solubilité et d'équilibre minéralogique avaient été négligés [113].

Ces expériences ont toutefois démontré que l'irradiation en milieu aéré avait pour effet une diminution de la production de dihydrogène comparée à la production dans les mêmes conditions, mais en milieu anaérobie.

Ces hésitations concernant l'effet du dioxygène sous irradiation démontre la complexité des mécanismes radicalaires lors de la radiolyse de l'eau en milieu confiné en présence d'oxygène. De

plus, cet effet n'est pas identique selon les paramètres d'irradiation comme par exemple le pH ou la composition de la solution interstitielle.

#### **4.2.4 Effet de la porosité et de la distance inter-feuillets**

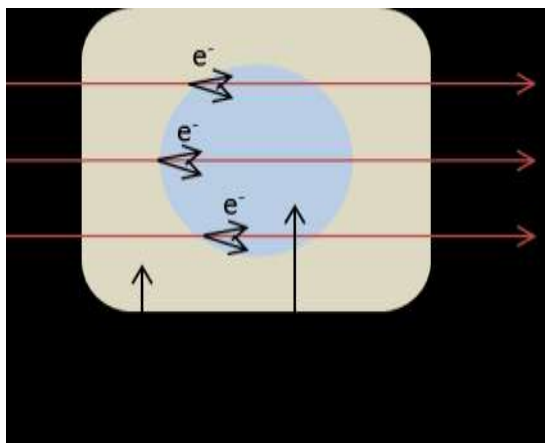
##### ***4.2.4.1 Effet de la porosité : cas des matrices cimentaires, des verres et des zéolithes***

Dans les matrices cimentaires, les rendements primaires des espèces moléculaires ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) sont modifiés du fait de l'hétérogénéité du milieu (présence de pores). Le confinement de l'eau à l'intérieur des pores a pour effet d'augmenter la probabilité de recombinaison des radicaux, et ce d'autant plus lorsque leur taille est inférieure au libre parcours moyen de diffusion dans l'eau des espèces radicalaires ( $e^-$  par exemple).

Un autre effet de la porosité dans les matrices cimentaires est observé sous rayonnement gamma. Bien que les rayons gamma déposent l'énergie au sein du matériau de façon homogène, les pores sont le lieu d'une hétérogénéité de dépôt d'énergie. La différence entre les numéros atomiques moyens des milieux traversés (matrice solide et eau interstitielle) entraîne le transfert d'un certain nombre d'électrons de la matrice solide vers la solution interstitielle. Une étude sur la zirconie poreuse [114] a montré que l'énergie déposée dans l'eau des pores est cinq fois plus élevée que celle déposée dans l'eau libre.

Pour démontrer l'influence de la porosité, une étude [115] sur deux types de configurations a été menée. Une configuration « compacte » avec un rapport eau/ciment de 0,3 et une configuration « poreuse », plus riche en eau avec un rapport eau/ciment de 0,45. Après irradiation, la quantité de dihydrogène produite dans la configuration poreuse est supérieure à celle obtenue dans la configuration compacte. L'énergie transmise à l'eau des pores augmente dans le cas d'un matériau synthétisé à partir d'un rapport solide/eau plus élevé. C'est l'effet Compton représenté sur la Figure 20.

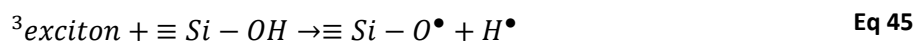




**Figure 20 : Représentation schématique du transfert d'électrons Compton supplémentaires à l'interface solide-liquide**

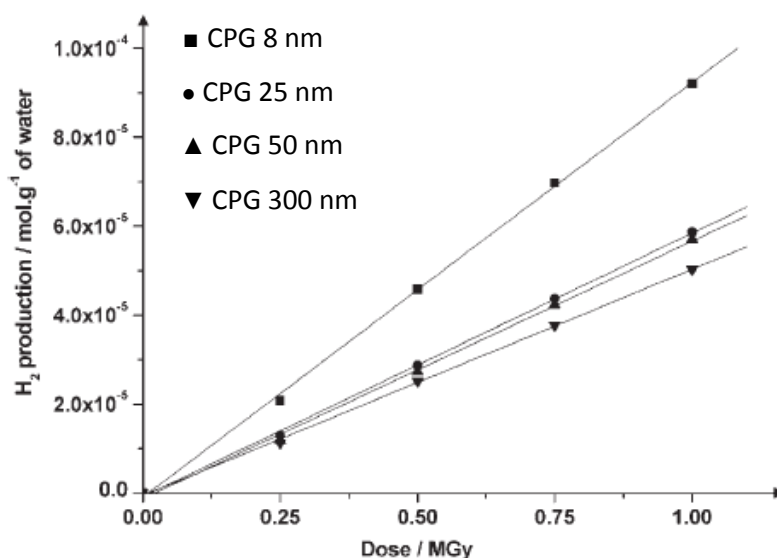
Cet effet de porosité est également observé dans les verres de porosité contrôlée (Controlled Pore Glasses ou CPG) [104]. Les rendements radiolytiques de production de dihydrogène et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ont été mesurés après irradiation gamma et électronique afin de mettre en évidence les transferts d'énergie supplémentaires entre la matrice solide et l'eau confinée dans les pores. De plus, les mesures ont également été réalisées sur des verres secs ou hydratés afin de démontrer le rôle de la radiolyse de l'eau dans les mécanismes de production de  $H_2$ .

Dans les verres de silice, deux mécanismes participent à la formation de dihydrogène. Le premier est la réaction d'un exciton avec l'eau adsorbée à la surface des pores (Eq 44). Dans le second, l'exciton réagit avec des silanols présents à la surface des pores. Les Eq 42 à Eq 46 résument ces deux phénomènes.



La première étape est la création d'une paire électron-trou sous l'effet du rayonnement. Cette paire peut rester liée par des interactions coulombiennes et se nomme alors exciton. Si l'exciton n'est pas piégé dans le matériau, il peut migrer en surface pour réagir avec l'eau adsorbée ou les silanols. Une réaction de recombinaison radicalaire entre deux  $H^\bullet$  forme  $H_2$ .

Des mesures ont été réalisées sur des verres hydratés (Figure 21) pour mettre en évidence le premier mécanisme responsable du dégagement de dihydrogène.



**Figure 21 : Production de dihydrogène lors de l'irradiation avec des électrons de haute énergie de verres de différentes porosités [104]**

Les résultats montrent qu'à dose identique, la production de dihydrogène augmente lorsque la taille des pores diminue et quand la surface spécifique augmente. Plus la surface spécifique est grande, plus la quantité d'eau adsorbée à la surface des pores augmente. La réaction présentée en Eq 44 est donc favorisée et le dégagement de dihydrogène augmente.

Le second mécanisme peut être mis en évidence lors de l'irradiation par pulses d'électrons de verres séchés (Figure 22).

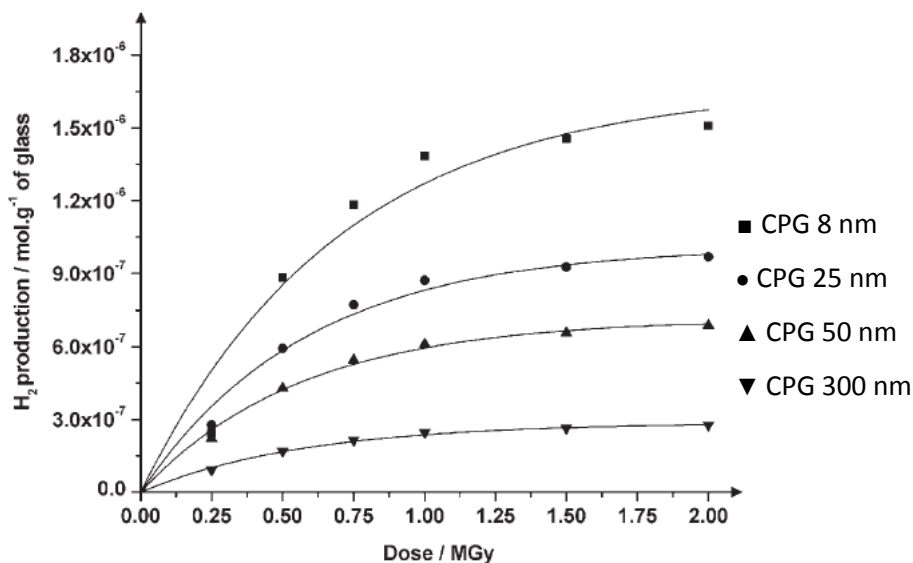


Figure 22 : Production de H<sub>2</sub> dans des verres séchés ayant différentes tailles de pores et en fonction de la dose d'irradiation avec des électrons [104]

La quantité de dihydrogène produite pour un verre hydraté est bien plus élevée que pour un verre séché. A 1 MGy, pour un verre ayant des tailles de pores de 300 nm par exemple, cette production est d'environ  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/g d'eau alors qu'elle n'est que de  $3 \cdot 10^{-7}$  mol/g d'eau dans le cas d'un verre sec. De plus, l'évolution de la quantité de dihydrogène produite n'est plus linéaire après 1 MGy et atteint un plateau. Le dégagement d'H<sub>2</sub> décrit par ce mécanisme est donc négligeable face à la radiolyse de l'eau adsorbée. Par ailleurs, cette observation a été confirmée lors du même type d'irradiation sur des silices SBA-15 [116]. Concernant l'effet de la porosité, les mêmes résultats sont retrouvés : plus les tailles de pores sont petites, plus le dégagement d'H<sub>2</sub> est grand.

Cet effet du confinement de l'eau a également été démontré dans les zéolithes [117-120]. Des zéolithes de type 4A ont été irradiées par rayonnement gamma [117]. Une augmentation du rendement de production de dihydrogène a été observée par rapport à celui de l'eau libre. Cette évolution serait attribuée à des transferts d'énergie et à une structuration de l'eau. En considérant l'énergie déposée dans l'eau, le calcul de rendement montre un maximum pour une teneur en eau de 4 %. A ce taux, l'eau est confinée dans les cages  $\beta$ , qui sont de petites tailles (diamètre 6,6 Å). Dans cette microporosité, l'eau possède une plus forte interaction avec la surface de la zéolithe et se structure. Cette eau est d'ailleurs difficile à éliminer. Un vide secondaire n'est pas suffisant pour sécher la zéolithe à température ambiante. Un traitement thermique est donc nécessaire [121]. Par contre, en considérant l'énergie déposée dans l'ensemble du matériau (zéolithe et eau), le maximum de rendement se trouve à 13 %. A cette teneur, l'eau recouvre toute la surface de la zéolithe. Ainsi, les phénomènes de transfert d'énergie sont optimisés puisqu'ils se produisent à l'interface solide/liquide.

Ces transferts d'énergie ont également été observés pour des matériaux en suspension dans de l'eau. Une augmentation du rendement de production de dihydrogène a notamment été démontrée lors de l'ajout de particules de zéolithe en suspension [122].

Dans le cas de suspension de silice, une augmentation du nombre d'électrons hydratés a également été constatée [123]. L'énergie absorbée par les nanoparticules (de 7 à 22 nm) de silice est transférée au liquide par le biais d'électrons secondaires. Si aucun piégeage ou recombinaison n'a lieu dans la silice ou la phase aqueuse, ces électrons se thermalisent une fois arrivés dans la solution. Il en résulte une augmentation du nombre d'électrons hydratés dans la solution en contact avec le solide. Cet effet est d'autant plus efficace lorsque la taille des particules est inférieure à 10 nm. L'émission d'un électron secondaire s'accompagne de l'apparition d'un trou ( $h^+$ ). Sa mobilité étant réduite au sein de la silice, il ne peut pas diffuser dans la phase aqueuse. Cela pose par ailleurs la question du devenir de ces trous.

Enfin, ce type d'étude a également été réalisé sur de nombreux oxydes au regard du dégagement de dihydrogène. Trois catégories d'oxydes ont ainsi pu être définies [124] : les oxydes responsables d'une augmentation des rendements de dihydrogène ( $ZrO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ...), ceux responsables d'une diminution ( $CuO$ ,  $MnO_2$ ...) et ceux qui n'ont aucun effet ( $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ...). L'énergie entre les bandes de valence et de conduction (gap) de ces différents oxydes expliquerait leur effet ou non sur les rendements. Quand le gap de l'oxyde est proche de l'énergie de la liaison H-OH (5,1 eV) alors les rendements en dihydrogène augmentent. Par ailleurs, ce classement contredit certaines études [105, 125, 126] qui démontrent que des transferts d'énergie ont bien lieu entre la silice et le liquide et que ceux-ci sont responsables d'une augmentation du rendement radiolytique de production de dihydrogène. Ces différences peuvent provenir du fait que la taille et la concentration de ces oxydes en suspension doivent également être prises en compte car ces paramètres sont également susceptibles de modifier les rendements de dihydrogène. Il est généralement convenu que, plus la taille des particules augmente, plus le rendement en dihydrogène diminue [124, 127].

#### **4.2.4.2 Effet de la distance inter-feuillets : cas des argiles**

La radiolyse de l'eau dans les argiles (montmorillonite) a été étudiée en fonction de divers paramètres sous irradiation par faisceau d'électrons et notamment en fonction de la distance inter-feuillets [106]. En traçant l'évolution du rendement radiolytique de production de dihydrogène selon cette distance, deux comportements peuvent être mis en évidence (Figure 23).

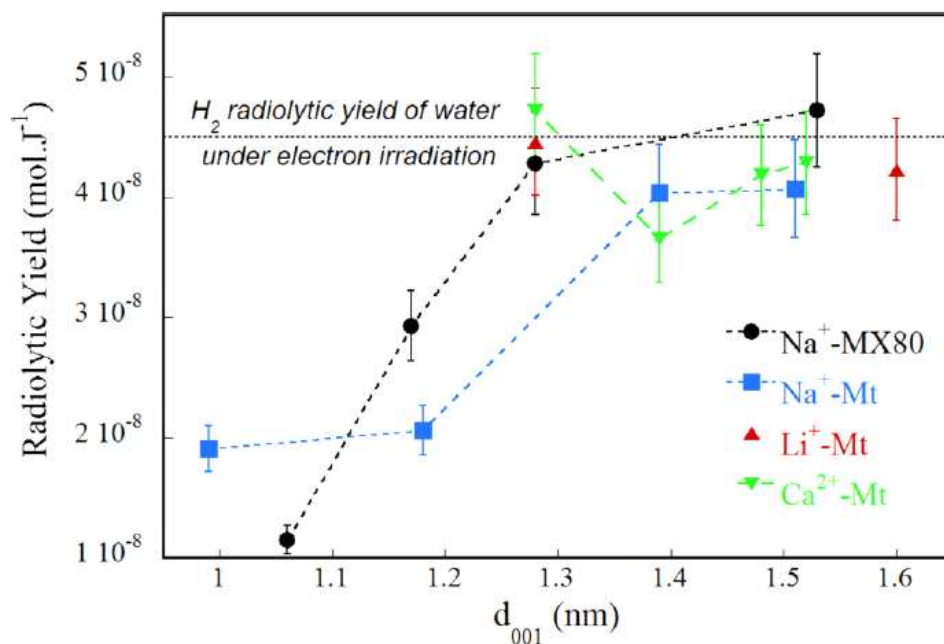


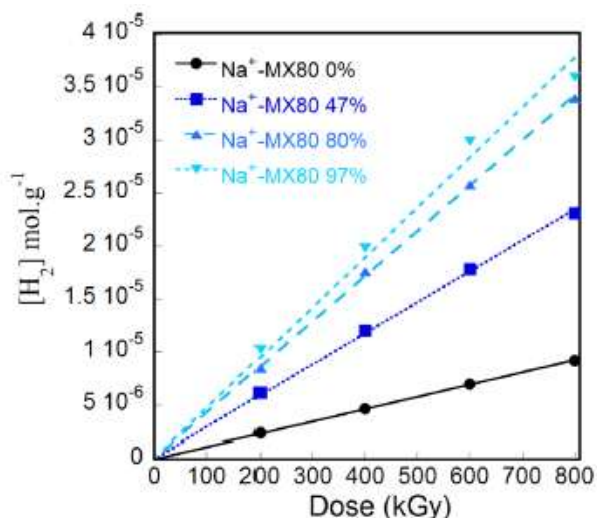
Figure 23 : Evolution du rendement radiolytique de production de dihydrogène en fonction de la distance inter-feuillets d'une montmorillonite [106]

Lorsque la distance ( $d_{001}$ ) est plus faible que 1,3 nm, l'espace entre les feuillets varie entre 0 et 1 couche d'eau. Le rendement radiolytique augmente alors avec la distance inter-feuillets et donc avec le nombre de couches d'eau. Au-delà de 1,3 nm, le  $G(\text{H}_2)$  atteint un palier dont la valeur est proche de celle obtenue lors de la radiolyse de l'eau libre par faisceau d'électrons ( $4,5 \cdot 10^{-8}$  mol/J [128]). Ainsi, pour un espace inter-feuillet suffisamment grand, l'eau réagit comme l'eau libre. Ce cas est comparable à celui des verres de porosité contrôlée en faisant l'analogie entre la taille des pores et la distance inter-feuillet.

#### 4.2.5 Effet de la teneur en eau et de la saturation

Dans le cas d'irradiations gamma, le dihydrogène a moins tendance à s'accumuler. En effet, sa diffusion lente augmente le temps de séjour en solution. Ainsi, sa probabilité de destruction par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}^\ominus$  est plus forte.

Des argiles placées à différents taux d'humidité relative ont été irradiées par faisceau d'électrons [106]. Les résultats montrent que la quantité de dihydrogène produit augmente linéairement avec la dose (Figure 24).



**Figure 24 : Evolution de la quantité de dihydrogène produit en fonction de la dose et du taux d'humidité relative lors de l'irradiation avec des électrons de haute énergie d'une argile [106]**

Avec le taux d'humidité, la concentration de H<sub>2</sub> produit augmente, ce qui démontre l'importance du degré d'hydratation et de saturation en eau dans les argiles au regard du dégagement de dihydrogène.

#### 4.2.6 Effet de la présence de solutés ou d'adjuvants

Sous rayonnement, l'eau pure et l'eau en présence de solutés ne réagissent pas de la même façon. Ces solutés peuvent provenir de la synthèse du matériau (sulfures, carbonates, calcium dans le cas des ciments) ou des déchets qu'ils enrobent (nitrates, chlorures, fer). Toujours dans le cas des ciments, la présence de ces différents composés dans la solution interstitielle entraîne la précipitation d'une grande variété de produits.

Les ions nitrates ont la particularité d'inhiber la production de dihydrogène en réagissant avec les électrons aqueux et les radicaux H<sup>•</sup> [129-132]. Cette réaction se fait préférentiellement du fait de la forte concentration soluble en nitrates par rapport à celle des électrons et radicaux mais aussi de la constante de vitesse de réaction des nitrates qui est plus grande. Le mécanisme a été décrit en détail dans le cas d'irradiation gamma de solution de nitrate de sodium [133].

Dans le cas du carbonate de calcium, présent dans les bétons lors de l'ajout de granulats calcaires ou silico-calcaires, la formation sous irradiation d'oxalates [134] de calcium pourrait entraîner la consommation d'un électron aqueux ou d'un radical OH<sup>•</sup> [135].

La présence de fer dans la solution porale peut également avoir des conséquences sous irradiations gamma [136]. Lors d'un ajout de 1 % d'oxyhydroxyde de fer amorphe (FeOOH<sub>am</sub>), la quantité résiduelle de dihydrogène augmente de 26 % sur une année (Figure 25).

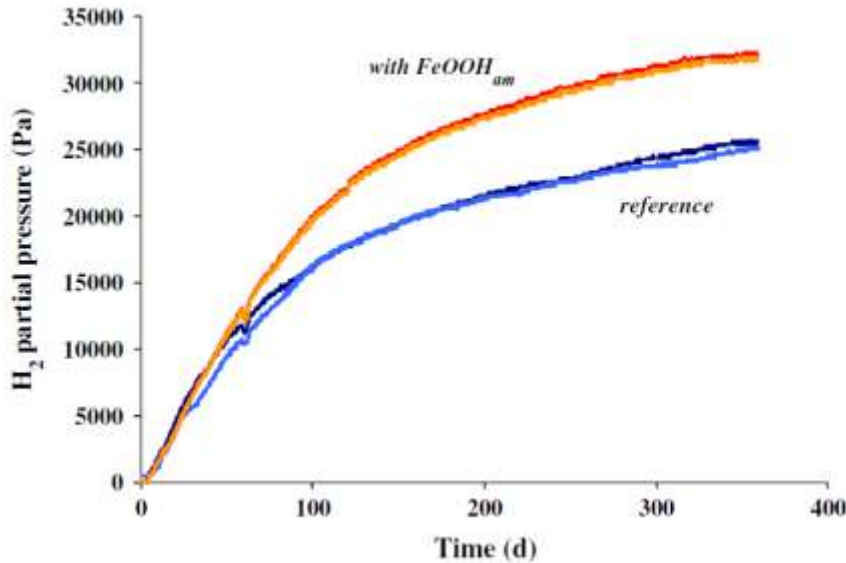


Figure 25 : Evolution de la pression partielle en dihydrogène sous irradiation gamma dans un béton avec et sans ajout de FeOOH<sub>am</sub> [136]

Cette constatation serait la conséquence de la mobilisation de radicaux tels que O<sup>•-</sup> dans le processus continu d'oxydation-réduction du fer. Le dihydrogène serait ainsi partiellement préservé.

### 4.3 Modifications structurales

#### 4.3.1 Densification de réseau

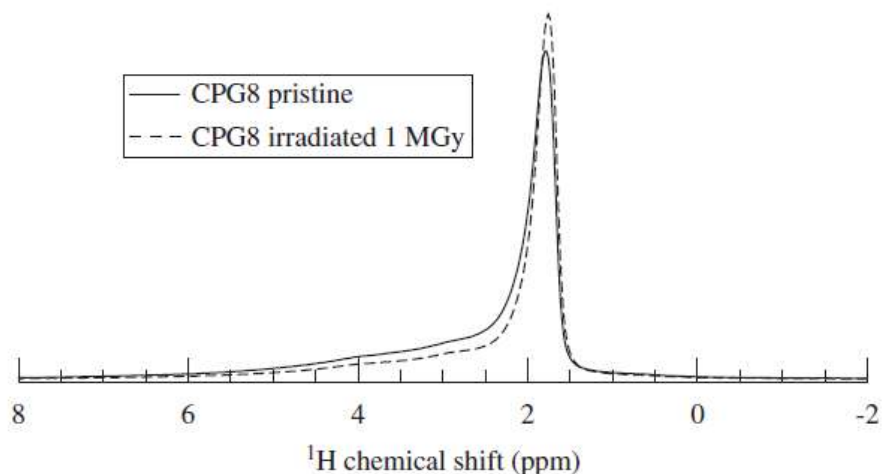
Afin d'étudier les modifications de réseau, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium peut être utilisée dans le cas de matériaux silicatés. Pour ceux-ci, on parle de Q<sup>n</sup> pour décrire l'atome de silicium. L'exposant n représente le nombre de tétraèdres de silice reliés à un autre. Ainsi, un silicium Q<sup>1</sup> représente un silicium relié à un seul tétraèdre. Un réseau formé en majorité par ce type de silicium est dit peu dense. A l'inverse, un silicium Q<sup>4</sup> est un silicium relié à quatre tétraèdres. Il forme donc un réseau localement plus dense.

Brunet et coll. [137] ont étudié les effets d'irradiation sur le réseau de silice de verres à porosité contrôlée. Ces verres ont subi des irradiations par pulsation d'électrons de 10 MeV jusqu'à une dose de 1 MGy. Deux modifications principales ont pu être observées après irradiation. Le nombre de sites Q<sup>2</sup> a diminué alors que celui des Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> a augmenté. Cette expérience démontre une densification de réseau sous irradiation. Cette conclusion est également cohérente avec des mesures infrarouges réalisées lors d'une précédente étude [104].

#### 4.3.2 Déshydratation

La déshydratation des verres a été observée sur des CPG par RMN du proton qui permet de distinguer la spéciation de cet élément sur la base de sa fréquence de résonance (déplacement

chimique exprimé en ppm de la fréquence de fréquence) [137]. Ils ont été irradiés par pulsations d'électrons de 10 MeV jusqu'à 1 MGy. Le résultat pour un verre ayant une taille moyenne de pores de 8 nm est présenté sur la Figure 26. La résonance à 1,8 ppm correspond aux hydrogènes (eau ou hydroxyle) non liés par liaison hydrogène à des groupes silanols. Les résonances larges et moins marquées à 2,9 et 4 ppm représentent les hydrogènes liés à des silanols Si-OH.



**Figure 26 : Comparaison des spectres RMN d'un CPG irradié par pulsation d'électrons de 10 MeV jusqu'à 1 MGy et non irradié [137]**

*Les spectres sont normalisés par rapport à la masse*

Après irradiation, la quantification du nombre de protons a démontré une diminution de 12 %. Dans une première étude, la production de dihydrogène augmentait avec la dose de 0,5 à 4 MGy [104]. Cependant, aucun effet de la dose sur le pourcentage de diminution du nombre de protons n'a été constaté en spectroscopie RMN dans l'étude de Brunet [137]. Il observe également une diminution de la quantité des hydrogènes liés en faveur des hydrogènes non liés, ce qui suggère une conversion des hydrogènes sous irradiation. Brunet interprète cette conversion par un affaiblissement des forces de liaisons hydrogène dû à la déshydratation du verre. Ces résultats sont confirmés par des mesures par spectroscopie infrarouge [104].

Après irradiation, les bandes à  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  et à  $3745\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$  sont moins intenses (Figure 27). Ces bandes correspondent respectivement à l'élongation des O-H des molécules d'eau adsorbées et des groupements SiO-H isolés. Ceci est dû à la déshydroxylation des silanols formant des ponts Si-O-Si. La diminution de l'intensité de la bande des silanols est due au mécanisme présenté en Eq 42 à Eq 46. Ce résultat est confirmé par spectroscopie RMN [137]. En effet, une diminution des sites  $Q^2$  et une augmentation du rapport des sites  $Q^4/Q^3$  sont observées. Le degré de polymérisation est plus grand du fait de la déshydroxylation.



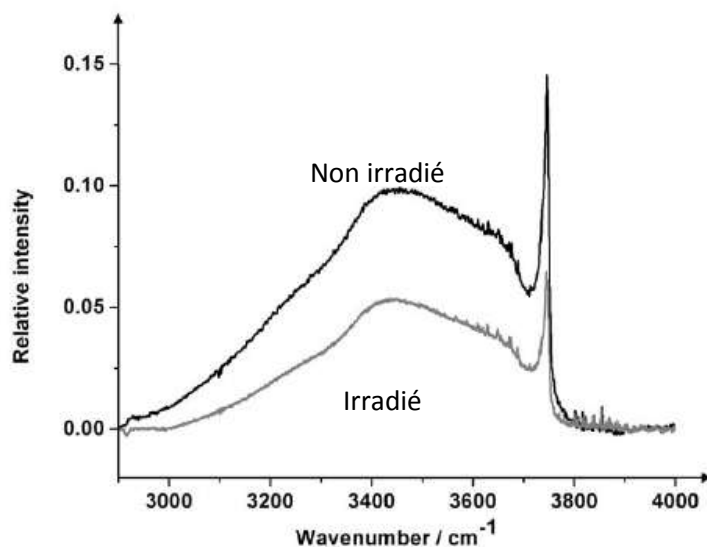


Figure 27 : Comparaison des spectres IR d'un verre sec irradié à 1 MGy par des électrons de 10 MeV et non irradié [104]

A plus forte dose (4 MGy) et en décomposant la bande large entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  en trois gaussiennes selon l'analyse de MacDonald et coll. [138] pour des verres hydratés, la diminution de l'intensité des bandes est encore plus marquée [104].

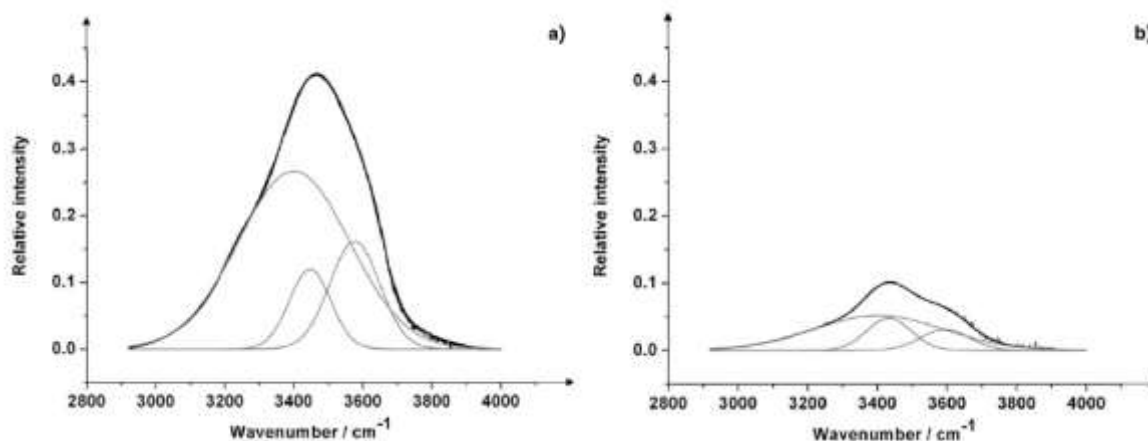


Figure 28 : Comparaison des spectres IR d'un verre hydraté non irradié (a) et irradié par des électrons jusqu'à 4 MGy (b) [104]

Dans le sens du nombre d'onde croissant, les trois gaussiennes correspondent :

- aux molécules d'eau liées à trois ou quatre autres molécules voisines,
- aux molécules d'eau impliquées dans deux liaisons hydrogènes,
- aux molécules d'eau formant des structures avec liaisons linéaires (mono ou bi-moléculaires).

Les résultats montrent clairement une diminution de l'intensité des trois bandes correspondant à une forte déshydratation.

La déshydratation après irradiation a également été observée dans les argiles [106]. Les mesures ont été réalisées par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

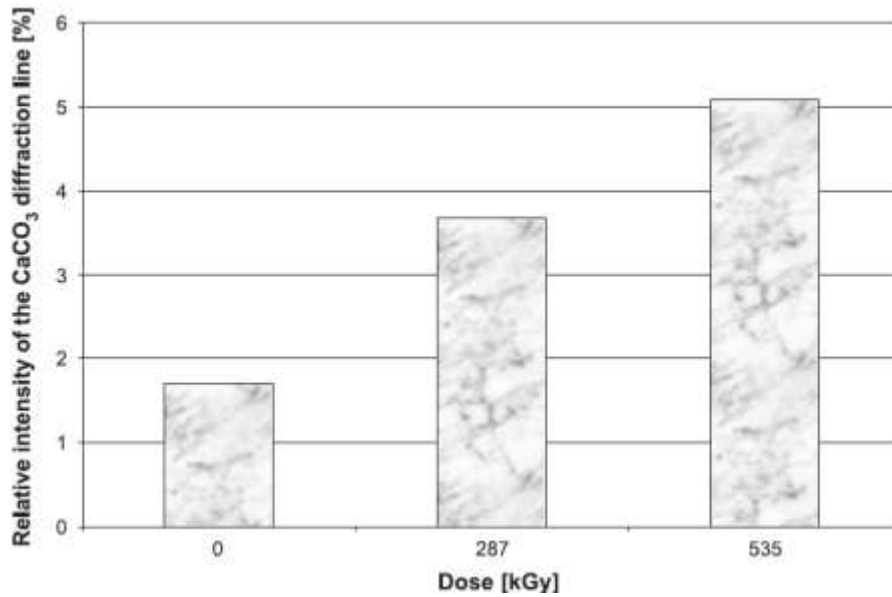
Humidité relative (%)	Teneur en eau avant irradiation (%)	Teneur en eau après irradiation (%)
0	4,4	3,7
47	11	9,7
80	18,1	17,1
97	25,7	21,5

**Tableau 6 : Teneur en eau d'une montmorillonite stockée à différentes humidités relatives avant et après irradiation par faisceaux pulsés d'électrons de 10 MeV jusqu'à 140 kGy [106]**

#### 4.3.3 Précipitation et changement de phase

Dans les bétons, les liaisons covalentes des phases minérales seraient plus affectées par les irradiations que les liaisons ioniques [139]. Par exemple, le plagioclase est un minéral contenu dans les roches volcaniques et souvent utilisé dans les bétons comme granulats. Son irradiation par un faisceau d'électrons de 30 keV à des doses de plus de  $0,9 \cdot 10^8$  Gy a pour effet de convertir la phase cristalline de ce minéral en une phase amorphe [140]. Cette nouvelle phase serait 35 fois plus réactive que la phase cristalline et accélérerait la réaction alcalin-granulats, bien connue dans les bétons qui serait la cause de graves détériorations des structures bétonnées [141].

Dans les ciments, des mesures de diffraction ont mis en évidence l'apparition de calcite par un mécanisme de carbonatation sous irradiation (Figure 29). Cependant, cette étude est à relativiser car aucune modification de ce type n'a habituellement été observée à de si faible dose.

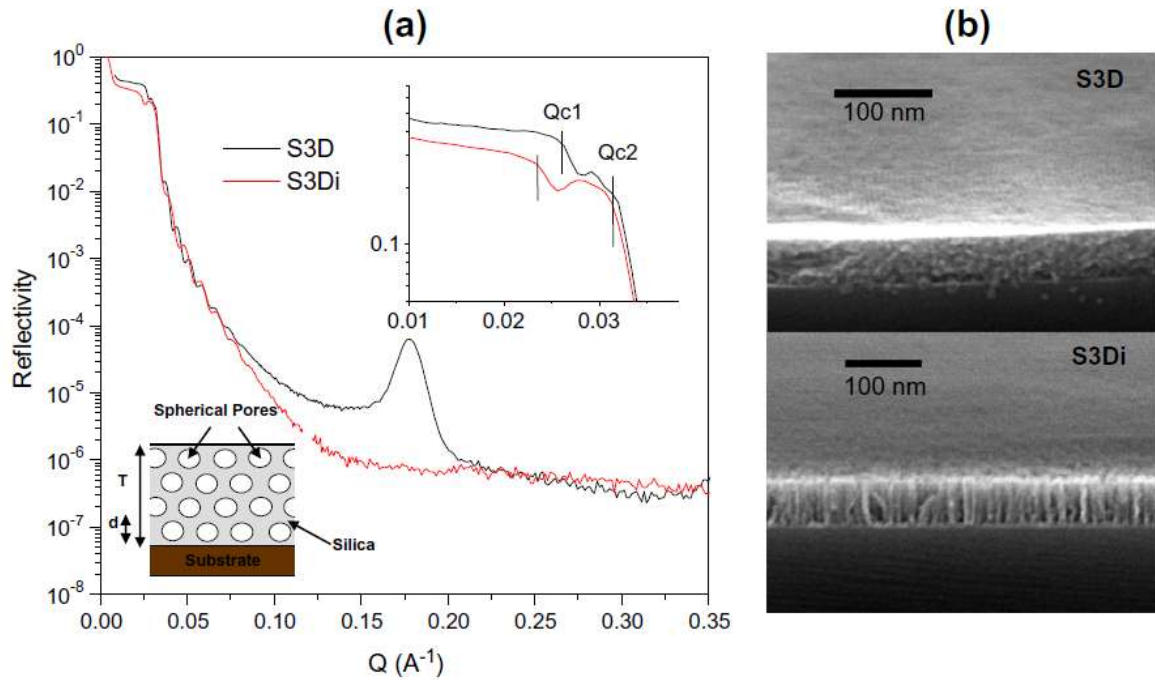


**Figure 29 : Evolution de l'intensité du pic de diffraction de CaCO<sub>3</sub> en fonction de la dose d'irradiation en gamma [142]**

Le peroxyde de calcium octahydraté (CaO<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O) est également un produit qui précipiterait sous irradiation [111]. Ce composé n'est pas formé en début d'irradiation mais lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) atteint une valeur seuil. Il peut ensuite réagir avec l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) pour former CaO<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O [143]. Au cours de la radiolyse, cette phase agit comme un tampon minéralogique qui a pour effet de réguler la production de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> en limitant les variations chimiques du milieu [144]. Une fois l'irradiation arrêtée, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est plus formé et cette phase se décompose. L'apparition de cette phase est donc difficilement détectable mais sa décomposition sous forme de Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) est responsable de modifications caractéristiques permettant de confirmer sa présence. En effet, une plus grande dispersion de la distribution en taille de pore a été constatée après irradiation gamma sans modifier le pourcentage de porosité totale [144].

#### 4.3.4 Modification de la porosité

Une étude d'irradiation de films minces de silice mésoporeuse a été réalisée afin d'observer des dégâts structuraux et notamment sur la porosité [145]. Pour cela, la méthode de réflectivité des rayons X (XRR) couplée avec de l'imagerie au MEB a été utilisée avant et après irradiation (Figure 30). L'irradiation avec des ions lourds a été choisie (Xe de 92 MeV).



**Figure 30 : Courbes XRR (a) et images MEB (b) obtenues sur des films de silice mésoporeuse avant (S3D) et après irradiation par des ions Xe de 92 MeV (S3Di) [145]**

Une diminution d'environ 5 % de l'épaisseur de l'échantillon a été constatée. Ceci est dû à l'effondrement des pores sous irradiation. Le médaillon de la Figure 30 présente les résultats aux petits angles. Deux angles critiques de réflexion totale externe sont observés :  $Q_{c1}$  est relié à la densité électronique moyenne du film et  $Q_{c2}$  au substrat de silice. Après irradiation,  $Q_{c1}$  diminue clairement (de  $0,026$  à  $0,023 \text{ \AA}^{-1}$ ) alors que  $Q_{c2}$  ne varie pas. Il a été démontré que cette diminution de la densité électronique était reliée à une augmentation de la porosité de 36 %. Cette information a été vérifiée par MEB. Des zones de dégâts importantes après irradiation sont observées, sans doute dues aux traces des ions lourds.

Des verres Vycor ont été irradiés par des ions Ar de 70 MeV et Kr de 260 MeV [146]. Cette étude montre que sous irradiation les verres subissent une compaction, ce qui est contradictoire avec les résultats précédemment exposés pour le même type d'irradiation.

Les bétons subissent également des modifications de porosité sous rayonnement gamma [142]. Avec l'augmentation de dose, le pourcentage de porosité totale a tendance à diminuer (Figure 31).

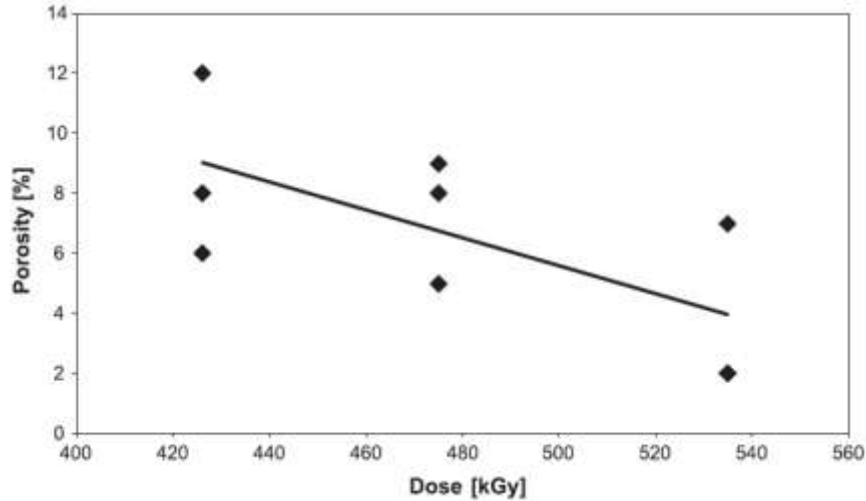


Figure 31 : Evolution de la porosité en fonction de la dose lors d'irradiation gamma de bétons [142]

Une diminution du volume de pores et de la surface spécifique a également été démontrée [142].

#### 4.3.5 Modification des résistances mécaniques

Dans les bétons, la dose seuil au-dessus de laquelle des modifications structurales sont observées fait l'objet de quelques divergences. Il est généralement admis qu'aucune modification n'est constatée en-dessous de  $10^{10}$  Gy en irradiation gamma [147-150] et de  $5.10^{19}$  n/cm<sup>2</sup> en irradiation neutronique. Dans le dernier cas, les détériorations sont dues à l'expansion des agrégats et au retrait de la pâte de ciment qui causeraient l'apparition de fissures [147, 148]. D'autres auteurs constatent des dégradations des résistances mécaniques pour des doses bien inférieures de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  Gy en irradiation gamma [142, 151]. Ces expériences ont notamment montré une légère diminution des résistances mécaniques en compression (Figure 32). Une hypothèse émise explique que cette diminution des résistances pourrait être liée à la radiolyse de l'eau porale et d'hydratation des ciments [151].

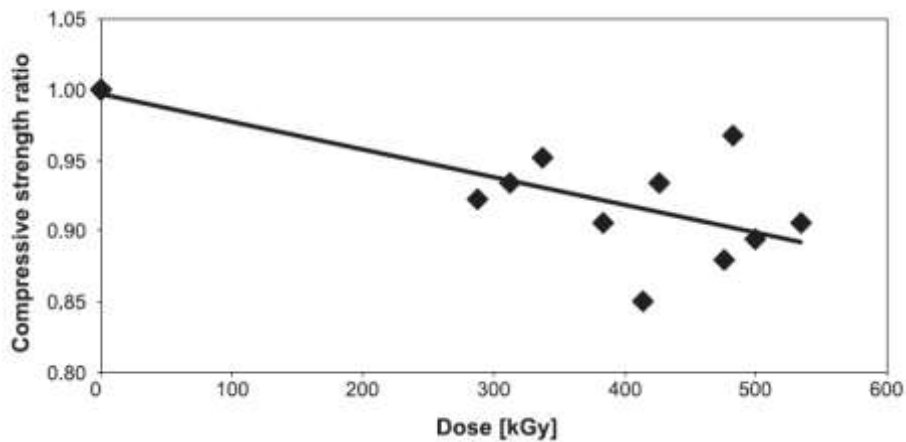
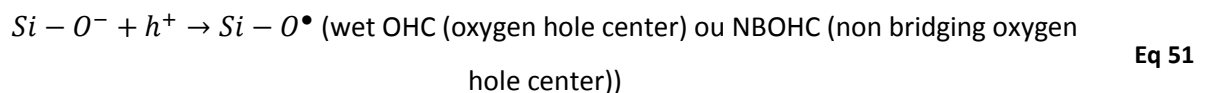
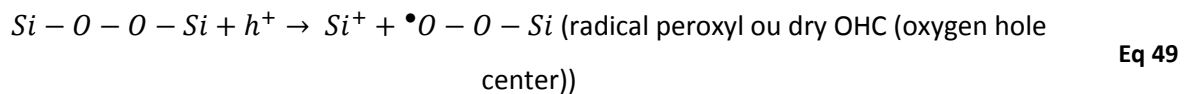


Figure 32 : Evolution de la résistance en compression en fonction de la dose lors d'irradiation gamma de bétons [142]

#### 4.3.6 Création de défauts électroniques

Des recherches sur des argiles telles que la kaolinite, la montmorillonite, la smectite ou l'illite ont montré la présence de défauts produits sous irradiation. Ces défauts sont le plus souvent des paires électrons-trous localisées sur les atomes d'oxygène. Il existe plusieurs types de défauts classés selon leur nature ou leur stabilité thermique (centre A, A', B, H<sup>•</sup>). Ils peuvent être détectés et quantifiés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [152].

Dans les verres de silice fondue, les défauts électroniques induits par l'irradiation sont bien connus [153]. L'irradiation gamma génère des paires électrons-trous qui peuvent migrer, se recombiner et être piégés dans le réseau pour former des centres paramagnétiques. Parmi les centres paramagnétiques, il existe deux types de défauts formés par piégeage d'un électron (Eq 47 et Eq 48) ou d'un trou (Eq 49, Eq 50 et Eq 51) :



Les spectres RPE relatifs aux différents défauts sont indiqués sur la Figure 33.

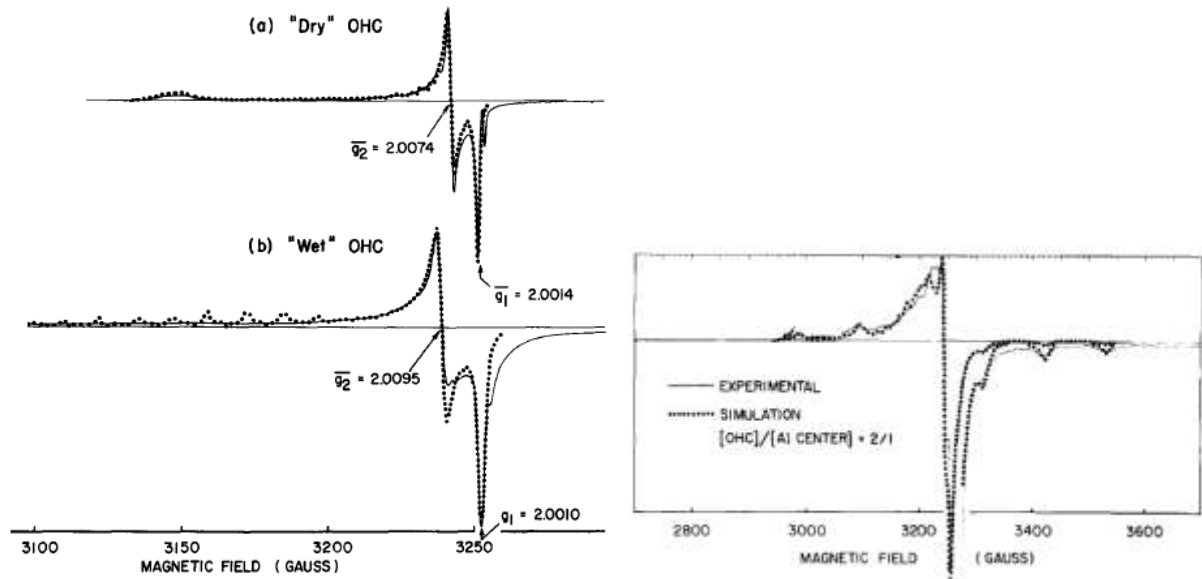


Figure 33 : Spectres RPE caractéristiques des « dry » et « wet » OHC et modification du signal due à la contamination par des centres Al [154]

Les paramètres (facteur g et A, constante de couplage hyperfin) de ces défauts ont été déterminés par simulation de spectres expérimentaux obtenus après irradiation d'échantillons de silice fondue [155]. La présence d'impuretés d'aluminium dans la silice fondue conduit à la modification du spectre RPE des verres de silice par l'apparition de signaux supplémentaires dus aux centres paramagnétiques d'aluminium [156-158]. Ces centres sont générés par les réactions suivantes :



Paramètres	« wet » OHC	« dry » OHC	Al center
$g_1$	2,0010	2,0014	2,0043
$g_2$	2,0095	2,0074	2,0120
$g_3$	2,078	2,067	2,034
A	Non déterminé	Non déterminé	8,4 G

Tableau 7 : Paramètres des défauts paramagnétique électronique observés dans les verres de silice fondue [154]

Les signaux RPE des centres E' et H sont caractérisés par la présence respective d'un singulet et d'un doublet ayant les paramètres suivants :

Paramètres	Centre E'	Centre H (Si-H•)
$g_{iso}$	2,0010	2,001
$A_{iso}$	x	74 G

**Tableau 8 : Paramètres des défauts paramagnétique électroniques observés dans les verres de silice fondue [155]**

Dans les verres alumino-silicatés, les trous sont majoritairement piégés par les sites Si-O<sup>-</sup>, puis dans une moindre mesure par les sites Si-O-Al et Al-O<sup>-</sup> [159]. La nature du cation compensateur de charges n'a que peu d'effet sur l'intensité des différents signaux RPE.

Le Caer et coll. [104] ont analysé des verres CPG (verres à porosité contrôlée) de différentes porosités secs et hydratés par spectroscopie RPE afin de mettre en évidence le rôle des hydroxyles de surface. Ils observent un signal avec une valeur de g correspondant à des centres de type « wet » OHC, soit des radicaux peroxyde. Ils notent également que la quantité de défauts à 1 MGy, de l'ordre de 10<sup>15</sup> à 10<sup>16</sup> spins/g, diminue avec la présence d'eau, d'une part, et lorsque la surface spécifique du matériau augmente, d'autre part. Enfin, les défauts observés restent stables sous air ou en présence d'oxygène. Ils seraient probablement situés dans le réseau du matériau et non à la surface des pores.

Ces observations indiqueraient que l'hydratation protégerait le matériau de la formation de ces défauts. En effet, la présence d'eau inhiberait la consommation des hydroxyles de surface réagissant avec les excitons. Ces derniers réagiraient alors directement avec l'eau. La surface serait ainsi préservée des défauts générés par l'irradiation. De plus, la concentration des défauts dans le réseau augmente avec l'épaisseur des « murs » du matériau. Ces défauts étant produits par des processus de recombinaison de l'électron, leur augmentation avec la taille des pores indiquerait que beaucoup d'électrons s'annihilent avant d'atteindre la surface des pores. Le Caer et coll. démontrent ainsi que la durée de vie de l'exciton est inférieure au temps de diffusion de celui-ci à la surface du pore.

## 5 Bilan et objectifs de l'étude

Les géopolymères sont des matériaux formés d'un réseau de tétraèdres d'aluminates et de silicates. La charge négative de l'aluminium en coordinence 4 est compensée par un cation alcalin. C'est pourquoi le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O doit toujours être proche de 1. La source alumino-silicatée retenue pour ces travaux est le métakaolin car il contient moins d'impuretés et aide à former un matériau plus homogène. Ces aspects aideront à la compréhension des phénomènes se produisant sous



irradiation. Comme cela a déjà été démontré dans la littérature, le protocole de cure est un des paramètres clés de la formation de la porosité. Un protocole rigoureux sera donc préalablement établi afin d'assurer une certaine reproductibilité des résultats. L'influence de la température de cure des géopolymères ne sera cependant pas testée : les échantillons seront stockés en salle thermostatée à 20 °C. Par contre, d'autres paramètres de cure (humidité relative et temps de démoulage) seront variés afin de déterminer le meilleur protocole de cure. Afin de s'affranchir de l'évolution des géopolymères au cours du temps, des références non irradiées seront systématiquement gardées dans des conditions similaires et les références comme les échantillons irradiés seront analysés au même âge. Les données obtenues au cours de cette thèse sont donc des données relatives puisque l'objectif principal est de déterminer l'effet des irradiations et non de caractériser le géopolymère en lui-même. Le comportement de la matrice sera étudié sans magnésium immobilisé afin de simplifier le système et d'améliorer la compréhension des mécanismes de radiolyse au sein du géopolymère.

Très peu d'études ont été réalisées sur l'irradiation des géopolymères. Celles-ci révèlent un dégagement de dihydrogène qui provient majoritairement de la radiolyse de l'eau interstitielle. Afin de mieux appréhender les effets des irradiations, l'analogie avec la radiolyse de l'eau et d'autres matériaux est nécessaire. Concernant l'effet des paramètres d'irradiation sur la radiolyse de l'eau, la bibliographie a montré des effets de TEL, du débit de dose, de la dose et de l'atmosphère d'irradiation. Pour étudier l'influence du TEL sur les dégagements de dihydrogène, des irradiations seront menées avec des rayonnements gamma et des ions lourds. Des irradiations gamma à deux débits de dose seront réalisées afin d'appréhender l'effet de ce paramètre. L'étude sur une gamme de doses variée permettra également de déterminer l'effet de la dose. L'influence de la présence initiale d'oxygène sera étudiée afin de mettre en évidence son effet sur les dégagements de H<sub>2</sub>.

Du point de vue des propriétés du matériau, les facteurs influents significativement les rendements en dihydrogène identifiés dans la bibliographie sont la teneur en eau et la porosité des matériaux. Dans plusieurs matériaux, des transferts d'énergie ont été mis en évidence. Ces transferts sont plus ou moins efficaces selon la taille des pores mais aussi selon la teneur en eau. Ainsi, dans ces travaux, des géopolymères à base de sodium, de potassium et de césium seront préparés dans le but d'étudier l'effet de la porosité sur les dégagements de dihydrogène sous irradiation. En effet, faire varier le cation alcalin de la solution d'activation est un moyen de contrôler la porosité des géopolymères. De plus, l'extraction de la solution interstitielle de ces trois types de géopolymères permettra la comparaison des rendements de production de dihydrogène de l'eau interstitielle en milieu libre ou confinée. Ces informations pourront permettre d'améliorer la compréhension des

mécanismes radicalaires mis en jeu lors de la radiolyse de l'eau confinée en identifiant les solutés présents susceptibles d'intervenir dans la radiolyse de la solution interstitielle. Les géopolymères ayant une eau interstitielle très basique, les rendements obtenus pourront être comparés à ceux obtenus dans les études effectuées à pH 13. L'influence de la teneur en eau sera également étudiée. Il faudra préalablement caractériser les géopolymères non irradiés vis-à-vis de ces différents paramètres influents. Au sein des géopolymères, ils sont susceptibles d'être fortement corrélés. Il sera donc difficile d'étudier chaque paramètre indépendamment. Différentes expériences seront donc réalisées afin de comprendre l'influence des propriétés des géopolymères sur le dégagement de dihydrogène.

Dans les quelques études réalisées sur l'irradiation des géopolymères, des modifications structurales ont également été observées. Il s'agit notamment d'une modification de la porosité et une amélioration des résistances mécaniques en compression. Cela pourrait provenir d'une densification du matériau sous irradiation. Cependant, ces études restent à élargir et à compléter afin de démontrer la tenue de cette matrice sous irradiation.

La déshydratation éventuelle des géopolymères après irradiation gamma sera évaluée. Pour les autres types d'irradiation (ions lourds, alpha, électrons) la mise en place des expériences ne permettra pas la réalisation de ces mesures.

L'irradiation représente un apport d'énergie, ce qui pourrait notamment amener des cristallisations de phases, comme c'est le cas lors d'un traitement thermique. Ainsi, des études DRX seront réalisées avant et après irradiation pour mettre en évidence l'apparition éventuelle de ces phases. Les modifications éventuelles de porosité seront déterminées après irradiation gamma, avec des électrons ou ions lourds. Des tests de résistances mécaniques seront réalisés sur des éprouvettes irradiées par rayonnement gamma jusqu'à 9 MGy. Ces tests permettront de confirmer ou non les premières études effectuées sur les géopolymères qui montrent une amélioration des performances sous irradiation. Enfin, l'étude par RPE des géopolymères après irradiation par faisceaux pulsés d'électrons permettra de mettre en évidence la présence ou l'absence de défauts électroniques.

L'étude plus approfondie des différentes évolutions des géopolymères et des paramètres influents sur leur structure devrait permettre de prédire leur comportement sur de longues durées d'irradiation c'est-à-dire en condition de stockage. Il faudra cependant vérifier la représentativité des données en faisant varier différents paramètres de formulation et étudier leur influence sur le dégagement de dihydrogène. Parmi ces paramètres les rapports Si/Al et H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O seront étudiés.

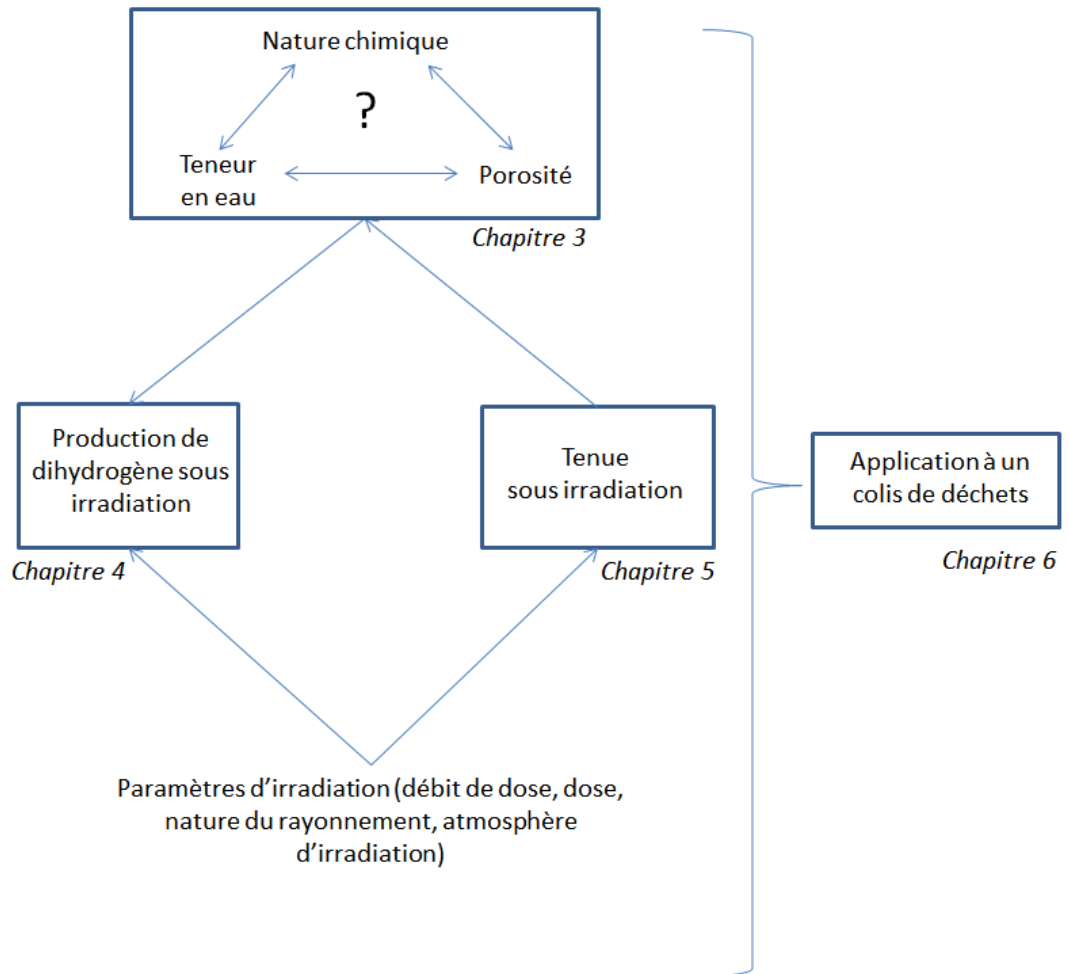


Figure 34 : Résumé schématique des objectifs de la thèse. Les flèches marquent les relations de causalités attendues

# Chapitre 2 : Expérimentations et techniques de caractérisation



Ce chapitre présente les conditions expérimentales utilisées dans cette étude. Dans un premier temps, la méthode de synthèse des géopolymères sera évoquée. Puis, les conditions et les paramètres d'irradiation (dose, débit de dose, TEL) seront déterminés pour chaque type d'irradiation ( $\gamma$ ,  $e^-$ , ions lourds

Le détail des réglages des différents paramètres d'irradiation, de formulation des géopolymères (taux de silice, d'eau, nature de l'alcalin) et de cure des échantillons pour chaque expérience ne sera pas évoqué dans ce chapitre. Dans un souci de clarté, ils seront précisés dans les chapitres suivants avant chaque nouveau résultat. Les différentes techniques de caractérisation et les modes opératoires utilisés seront également exposés.

## 1 Géopolymères

### 1.1 Matières premières

Dans cette thèse, la source aluminosilicatée choisie est le métakaolin (Argical M1000, *Imerys*) de composition molaire  $2,4 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ . En effet, l'introduction d'impuretés liée à l'utilisation de co-produits comme les cendres volantes ou les laitiers de haut fourneau aurait complexifié le système. De plus, comme il est envisagé d'ajouter des fluorures à la formulation des géopolymères pour éviter la corrosion des alliages Mg-Zr, l'absence de calcium est requise. Le métakaolin possède l'avantage de ne pas contenir de calcium ce qui permet également d'éviter la précipitation d'hydrates et d'hydrosilicates de calcium au sein du géopolymère [160].

Les solutions d'activation sont préparées par dissolution de NaOH (Analar Normapur, Prolabo, *VWR Chemicals*), KOH (Analar Normapur, Prolabo, *VWR Chemicals*) et/ou CsOH, H<sub>2</sub>O (99,9 %, *Alfa Aesar*) dans de l'eau Milli-Q (18.2 M $\Omega$ /cm à température ambiante). La silice utilisée est la Tixosil 38 fournie par *Rhodia*. Des tests ont également été réalisés avec la Tixosil 331. Afin de pallier d'éventuels artefacts un seul et même lot de silice a été utilisé. Des solutions d'activation commerciales prêtes à l'emploi ont aussi été testées. Il s'agit d'une solution Bétol® 52 T fournie par *Wöllner*. Sa composition est :  $2,1 \text{ SiO}_2$  et  $12,9 \text{ H}_2\text{O}$ . Elle peut être diluée pour atteindre les rapports de formulation souhaitée.

### 1.2 Synthèse des géopolymères

Les solutions d'hydroxydes très concentrées sont préparées par dissolution dans de l'eau Milli-Q de pastilles ou de poudre selon l'hydroxyde d'alcalin choisi. La solution d'activation est ensuite obtenue en dissolvant la silice dans la solution d'hydroxyde. La composition molaire de référence des solutions d'activation est  $y \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ M}_2\text{O} \cdot z \text{ H}_2\text{O}$  avec  $y$  pouvant varier de 1 à 2 et  $z$  de 11 à 13 et « M » étant Na, K et/ou Cs. La formulation de référence la plus couramment utilisée est  $1,6 \text{ SiO}_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ . Après 24 h d'agitation, le métakaolin est incorporé sous agitation avec une pale rotative. Le mélange

obtenu est coulé dans des tubes de 30 ml (Photographie 2). Cependant, lorsqu'une quantité suffisante de solution interstitielle est nécessaire, celle-ci est récupérée par pressage à partir de géopolymères coulés dans des pots de 150 ml.



**Photographie 2 : Géopolymère avant démoulage**

Avant d'être mis en forme les échantillons sont fermés hermétiquement et stockés pendant au moins sept jours à atmosphère ambiante pour assurer la bonne formation du réseau du géopolymère.

Les géopolymères résultant de cette synthèse auront alors pour formulation :  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \ 4 \text{ SiO}_2 \ 1 \text{ M}_2\text{O} \ 12 \text{ H}_2\text{O}$ . Selon qu'ils soient synthétisés à partir de sodium, potassium ou césium, cette formulation de référence sera dénommée par la suite « Geo Na », « Geo K » et « Geo Cs ».

### **1.3 Cure des géopolymères**

Après le stockage, les géopolymères sont mis en forme dans différentes géométries selon les irradiations envisagées. En effet, la nature des irradiations conditionne l'épaisseur du matériau et les cellules d'irradiation, leur forme géométrique. La mise en forme des échantillons sera décrite par la suite avec celle des dispositifs d'irradiation.

Après avoir été mis en forme, les échantillons sont stockés à 100 % d'humidité relative dans des armoires à atmosphère contrôlée à 20 °C. Dans ce cas, l'humidité relative est contrôlée par la présence d'eau distillée au sein de l'armoire. Les géopolymères sont ainsi protégés de la dessiccation. Pour les expériences faisant varier la teneur en eau des géopolymères, les échantillons sont stockés à différentes humidités relatives à 20 °C : à 85, 75, 54, 33, 23, 11 et 3 % avec des solutions saturées de KCl, NaCl,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , LiCl et du gel de silice respectivement.

D'autres échantillons sont cassés en morceaux puis lyophilisés. Dans ce cas, ils sont plongés dans l'azote liquide puis placés sous vide secondaire ( $10^{-3}$  mbar) pour éliminer l'eau sans endommager la structure poreuse [161].

Enfin, certains subissent des traitements thermiques à 80 et 150 °C sous air dans des étuves. Les échantillons sont directement placés pendant 24 h dans les étuves mises à la température souhaitée.

D'autres échantillons sont chauffés jusqu'à 350 °C dans un four pendant 24 h afin d'abaisser au maximum la teneur en eau résiduelle des échantillons. Afin d'éviter des contraintes trop importantes au sein du matériau, les échantillons sont préalablement lyophilisés et analysés avec une rampe de température de 5 °C/min.

## 2 Dispositifs expérimentaux d'irradiation

Afin d'étudier les géopolymères dans la bonne gamme de doses, il est nécessaire d'estimer la dose intégrée par le colis de déchets, au moins durant sa période d'entreposage (300 ans).

### 2.1 Simulation des doses intégrées

A partir des connaissances radiologiques des déchets « magnésiens » (spectre radiologique, activités  $\beta/\gamma$  et  $\alpha$ ), il est possible de prédire l'évolution de la dose intégrée par le matériau ou le colis de déchets au cours du temps, grâce à un code de calcul Rabbi élaboré par le CEA [162]. Il permet de prendre en compte non seulement la décroissance radioactive des radioéléments des fûts mais également leurs filiations sur deux générations.

Les différents profils de dose peuvent être estimés selon les déchets présents au sein des fosses. Les calculs de dose sont réalisés avec un taux d'incorporation massique de 50 %. Ainsi, la dose calculée est celle absorbée par le système géopolymère/déchets. A titre d'illustration, pour des déchets de faible et moyenne activité à vie courte, la Figure 35 reprend les résultats issus du code de calcul précédemment décrit. L'activité  $\beta/\gamma$  de ces déchets est de l'ordre de la dizaine de GBq/t de déchet provenant majoritairement du  $^{137}\text{Cs}$ . Concernant l'activité  $\alpha$ , l'ordre de grandeur est de  $10^{-1}$  GBq/t et elle est majoritairement due aux actinides  $^{239}\text{Pu}$  à  $^{242}\text{Pu}$ .

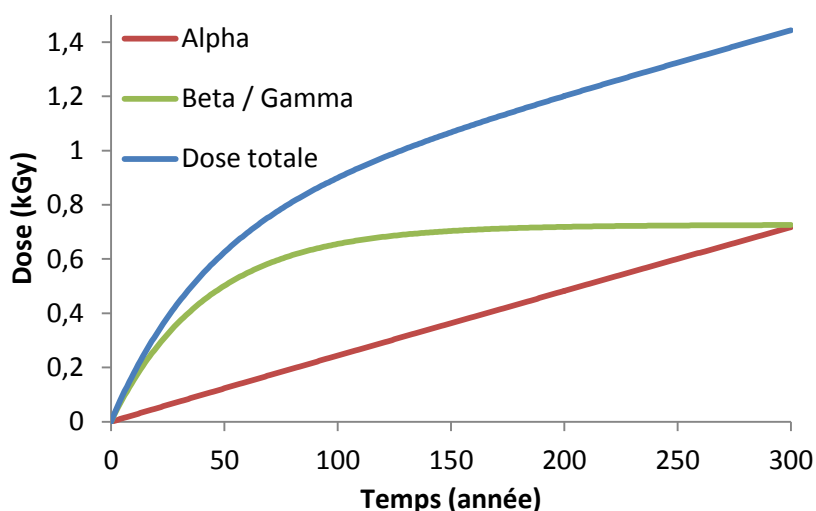


Figure 35 : Evolution de la dose dans un colis de déchets pour un taux d'incorporation massique de 50 %

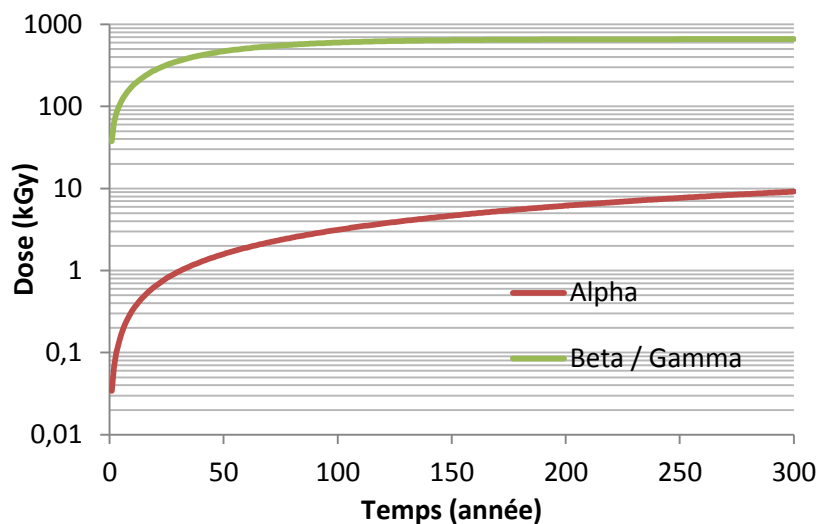


D'après cette simulation, la dose totale intégrée ne devrait pas dépasser 1,5 kGy après 300 ans. En pratique, cette dose est relativement faible. Dans le cadre de cette thèse, les géopolymères seront donc irradiés en excès afin de démontrer également leur tenue pour des déchets plus fortement irradiants, de type MA-VL.

La dose associée aux émetteurs  $\beta/\gamma$  croît rapidement pour atteindre un palier du fait que les émetteurs considérés ont une période plus faible. Aux temps longs, la dose intégrée provient uniquement des émetteurs  $\alpha$  ; bien que leur contribution dans la dose totale soit initialement faible. Cependant, il faut noter que la dose alpha est calculée en faisant l'hypothèse d'un dépôt d'énergie sur la totalité du colis de déchets, ce qui est à priori inexact car la dose alpha est localisée à la surface du déchet.

Deux périodes distinctes peuvent donc être déduites : avant 300 ans, la contribution des rayonnements  $\beta/\gamma$  est plus élevée et inversement après 300 ans. C'est pourquoi dans cette thèse, il sera intéressant d'étudier à la fois la tenue sous irradiation  $\alpha$  et celle sous irradiation  $\beta/\gamma$ . De plus, les particules  $\alpha$  induisent un dépôt d'énergie bien plus élevé et sont donc susceptibles de causer plus de dégâts.

Un exemple de calcul pour des colis de déchets ayant une activité plus élevée est présenté sur la Figure 36. Les radioéléments majoritaires sont les mêmes que précédemment mais avec des activités de l'ordre de  $10^3$  GBq/t pour l'activité  $\beta/\gamma$  et du GBq/t pour l'activité  $\alpha$ .



**Figure 36 : Evolution de la dose dans un colis de déchets plus fortement irradiants pour un taux d'incorporation massique de 50 %**

La dose totale intégrée après 300 ans est effectivement plus élevée et atteint presque 700 kGy. Ceci est majoritairement dû à la dose  $\beta/\gamma$  bien que l'activité  $\alpha$  soit également plus élevée puisqu'elle atteint 9 kGy après 300 ans. A l'inverse du cas précédent (déchets de faible activité), la proportion de dose déposée par les émetteurs  $\alpha$  reste très faible comparée à celle déposée par les rayonnements

$\beta/\gamma$ . Cependant, comme précédemment, la dose  $\alpha$  continue d'augmenter et est finalement responsable de l'augmentation résiduelle de la dose totale observée après 150 ans. Ainsi, des études spécifiques plus précises en irradiation  $\alpha$  sont nécessaires.

Les géopolymères utilisés comme matrice seront en présence de rayonnement  $\beta/\gamma$  et  $\alpha$ . Les deux premiers types de rayonnement seront responsables de la dose totale déposée dans les temps courts alors que l'influence du dernier type de rayonnement ne sera effective qu'aux temps longs. Dans le cadre de cette thèse, les géopolymères ont par conséquent été irradiés avec les trois types de rayonnements, jusqu'à des doses plus élevées que celles calculées ci-dessus. L'utilisation de fortes doses permet de se placer dans les conditions les plus défavorables en termes d'émission gazeuse et de tester la tenue mécanique de ces matériaux dans des conditions de fortes irradiations.

## 2.2 Caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation

Les matériaux ont été irradiés avec différents faisceaux et dans différentes conditions selon des formes variées, adaptées au matériau d'une part et à l'installation d'irradiation d'autre part.

### 2.2.1 Irradiations gamma

Deux dispositifs d'irradiation ont été utilisés pour les irradiations gamma.

Le plus couramment utilisé dans ces travaux est l'irradiateur industriel Ionisos (Dagneux, France) équipé d'une source  $^{60}\text{Co}$ . La dosimétrie est réalisée par des dosimètres Perspex et la dose absorbée est connue avec une incertitude de 5,6 %. Les géopolymères sont irradiés à des doses comprises entre 100 et 750 kGy à un débit de 0,5 kGy/h à température ambiante avec une incertitude de plus ou moins 0,1 kGy/h. La dose reçue par les échantillons est considérée homogène puisque les ampoules sont retournées à mi-dose.

Les échantillons sont scellés dans des ampoules en verre Pyrex® de 100 ml (Photographie 3) sous atmosphère d'argon à une pression d'environ 900 mbar.



Photographie 3 : Ampoules de 100 ml après irradiation gamma

Il peut s'agir de géopolymères solides ou de solutions interstitielles. Les géopolymères sont introduits dans les ampoules, après démoulage sans autre mise en forme particulière car leur taille correspond parfaitement à la géométrie des ampoules utilisées. De plus, il n'est pas nécessaire de les casser sous

forme de plus petits blocs ou de les broyer car une étude a montré que les rendements de production de dihydrogène étaient similaires dans le cas d'échantillons massifs ou broyés [102]. La masse d'échantillon de géopolymère introduite varie entre 30 et 35 g. Pour l'irradiation des solutions interstitielles extraites du géopolymère, environ 1,5 ml sont placés dans chaque ampoule.

Concernant l'étude de l'effet du débit de dose et de l'influence de la dose sur les dégagements de gaz et les propriétés mécaniques des géopolymères, les irradiations ont été effectuées à Synergy Health (Marseille, France) qui est également équipé d'une source  $^{60}\text{Co}$ . Le débit de dose  $\dot{D}$  est plus élevé, entre 3,8 et 5,7 kGy/h selon la position des échantillons dans la chambre d'irradiation. La dosimétrie est également réalisée par Perspex avec une incertitude de 10 %.

Les débits de dose élevés de cette installation permettent d'atteindre plus rapidement des doses élevées (jusqu'à 9 MGy, dans cette étude afin de se placer dans un cas plus pénalisant). La dose reçue étant plus élevée, les échantillons sont placés dans des ampoules plus volumineuses, de 200 ml afin d'éviter des surpressions dues aux gaz de radiolyse. De plus, la masse des échantillons introduite dans les ampoules est adaptée et comprise entre 2 et 20 g. Pour la caractérisation des résistances mécaniques et leurs évolutions avec la dose, des éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  sont préparées et placées dans des pots en aluminium. En effet, la géométrie des échantillons ne permet pas de les placer dans des ampoules scellées. Des références sont également conservées dans des conditions similaires afin de pouvoir déterminer l'influence des irradiations et de la décorrélérer de celle de l'atmosphère d'irradiation (notamment vis-à-vis de la déshydratation).

### **2.2.2 Irradiation avec des électrons**

Deux séries d'irradiations avec des faisceaux d'électrons ont été effectuées. La première avec un faisceau continu au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) et la seconde avec un faisceau pulsé au laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements (PCR). Les expériences avec le faisceau continu ont été menées dans le but de mettre en évidence l'effet du TEL ainsi qu'un éventuel effet du débit de dose et de la dose sur l'apparition de phases cristallines. Les irradiations avec des faisceaux pulsés d'électrons avaient pour but de caractériser les défauts d'irradiation et les radicaux formés.

Les irradiations par faisceau continu d'électrons ont été réalisées au LSI (école Polytechnique, Palaiseau) sur l'accélérateur d'électrons SIRIUS (Photographie 4).



Photographie 4 : Accélérateur d'électrons SIRIUS

Ce dernier est un Pelletron fourni par *NEC (National Electrostatics Corp.)* pouvant délivrer des faisceaux d'électrons d'une énergie comprise entre 150 keV et 2,5 MeV. Seul le Geo Na a été irradié avec des faisceaux d'électrons sur SIRIUS. L'énergie des faisceaux utilisés était de 2,5 MeV.

Grâce à la plateforme de calcul en ligne « stopping-power and range tables for electrons » (estar) développée par le « National Institute of Standards and Technology » (NIST) et connaissant la densité et la composition du matériau, il est possible de calculer le pouvoir d'arrêt (ou TEL) en fonction de l'énergie des électrons (Figure 37).

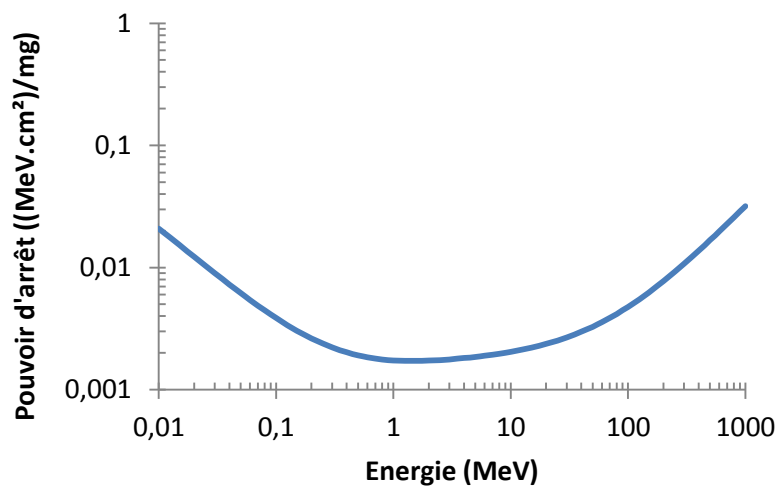


Figure 37 : Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des électrons dans le géopolymère

L'énergie des électrons est de 2,5 MeV. D'après le graphique, cette énergie correspond à un pouvoir d'arrêt de  $1,747 \cdot 10^{-3}$  MeV.cm<sup>2</sup>/mg dans le géopolymère.

Le débit de dose varie entre 0,4 et 20 MGy/h et la dose entre 0,5 et 301 MGy, ce qui correspond respectivement à un flux de  $3,86 \cdot 10^{11}$  et  $2,07 \cdot 10^{13}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup>/s et une fluence variant entre  $1,84 \cdot 10^{15}$  et  $1,12 \cdot 10^{18}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup>. Dans l'expérience, le flux et la fluence sont contrôlés à partir du courant et de la charge variant respectivement entre 0,235 et 12,6 μA et de 1 116 à 681 728 μC. La dosimétrie est donc réalisée par la mesure du courant. Cette mesure est réalisée sur le portoir en cuivre de

l'échantillon qui est isolé électriquement. Cependant, cette mesure peut être faussée car une quantité non négligeable des électrons arrivant sur le portoir peut être rétrodiffusée. De plus, la perte d'énergie dans l'échantillon n'est pas connue précisément et seulement estimée sur la base du pouvoir d'arrêt. Les doses calculées sont donc approximatives. Ceci ne pose pas de problème dans les expériences menées lors de cette thèse puisque leur but est uniquement d'observer des modifications structurales et non pas de calculer précisément des rendements radiolytiques de production de gaz.

Pendant les expériences un capteur de température a permis de vérifier que la température ne dépassait pas 45 °C. Au-dessus de cette température, les modifications des propriétés des géopolymères pourraient être dues à l'échauffement et non à un effet de l'irradiation. L'épaisseur de l'échantillon doit donc être faible pour éviter que les électrons ne perdent une trop forte proportion de leur énergie ce qui conduirait à un échauffement excessif. Par conséquent, les échantillons sont mis sous forme de pastilles de 1,1 mm d'épaisseur et de 2,2 cm de diamètre (Photographie 5). C'est la géométrie requise afin d'utiliser le portoir d'irradiation. Pour l'obtenir, les échantillons coulés dans les moules tubulaires de 2,2 cm ont été coupés avec une scie circulaire en présence d'un filet d'eau.



**Photographie 5 : Pastille de géopolymère avant d'être irradiée par des électrons**

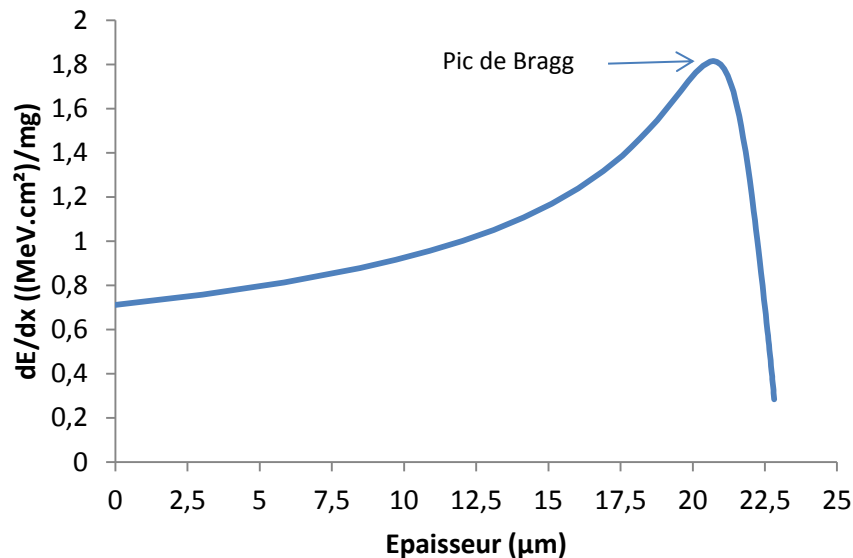
La variation d'épaisseur entre deux pastilles doit être inférieure à 0,1 mm pour obtenir des résultats comparables. L'homogénéité de l'épaisseur des échantillons a été obtenue grâce à un ponçage minutieux après la découpe.

Des irradiations par faisceaux pulsés d'électrons ont été effectuées sur l'accélérateur d'électrons ALIENOR avec des électrons de 10 MeV, une durée d'impulsion de 10 ns et une fréquence de 5 ou 10 Hz. La dose par impulsion est de 30 Gy approximativement. La dosimétrie est réalisée par solution de Fricke. La dose totale déposée varie entre 15 et 45 kGy. Les géopolymères solides sont irradiés sous forme de petits blocs de 1 cm, pesant tous entre 26 et 30 mg.

### **2.2.3 Irradiation avec des ions lourds**

Les faisceaux d'ions lourds sont utilisés pour simuler l'effet des particules alpha sur les géopolymères. Ils sont choisis de manière à induire des TEL proches de celui des particules alpha de référence au pic de Bragg. Les particules alpha choisies sont celles issues du  $^{238}\text{Pu}$ . L'énergie de ces particules se situe en moyenne à 5,5 MeV. Il est donc nécessaire de connaître l'évolution du pouvoir d'arrêt (ou TEL) de ces particules lors de leur parcours au sein d'un géopolymère et notamment sa

valeur maximale. Pour l'estimer, l'énergie de la particule et la composition atomique du géopolymère doivent être connues. La composition atomique choisie est celle du Geo Na qui est le géopolymère de référence dans cette thèse. Il n'est pas nécessaire de refaire ce type de calcul préliminaire pour tous les géopolymères puisque la formulation varie très peu. Deux codes de calcul ont été utilisés dans ce but : SRIM2008 [67, 163] et PIM. Ce dernier a été développé par Serge Bouffard du Centre Interdisciplinaire de Recherches avec les Ions Lourds (CIRIL), sur la base des travaux de Ziegler [67]. Il permet un accès rapide au parcours de l'ion dans le matériau, aux pouvoirs d'arrêt d'entrée, moyen et de sortie et à l'énergie de sortie de l'ion après la traversée d'une épaisseur d'échantillon donnée. Le pouvoir d'arrêt moyen correspond à la moyenne intégrale des pouvoirs d'arrêt calculés entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. SRIM2008, quant à lui, permet de connaître la variation du pouvoir d'arrêt d'une particule le long de son parcours dans le matériau, comme le montre la Figure 38.



**Figure 38 : Pouvoir d'arrêt d'une particule  $\alpha$  du  $^{238}\text{Pu}$  de 5,5 MeV dans un géopolymère**

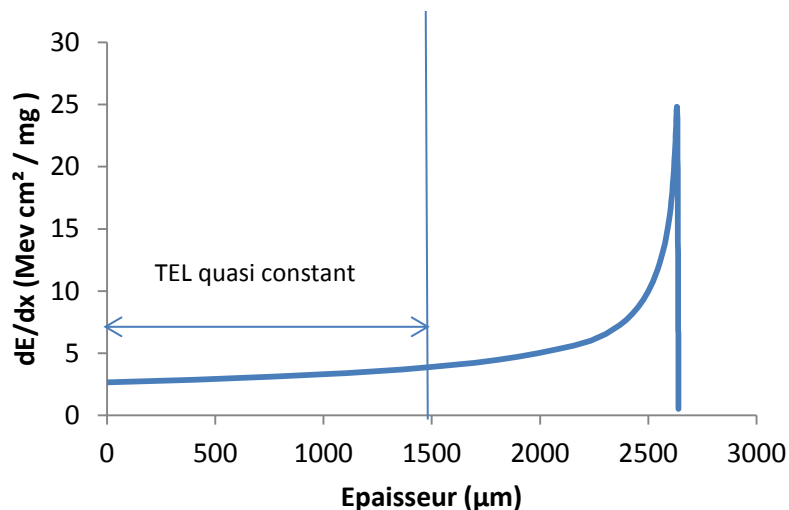
Après une faible variation au début de son parcours, le pouvoir d'arrêt augmente fortement, atteint un maximum, puis s'annule. Cela correspond à l'arrêt de la particule dans le matériau. Elle est, pour le faisceau alpha de référence, de 1,8 MeV.cm²/mg dans le Geo Na. Pour la simulation de l'effet des particules alpha avec les faisceaux d'ions lourds, la nature de l'ion lourd ainsi que son énergie sont choisies de manière à se rapprocher le plus possible de ce TEL maximum.

Les irradiations avec les ions lourds ont été effectuées sur la ligne haute énergie (IRRABAT, Photographie 6) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL, Caen, France).



**Photographie 6 : Fin de ligne et chambre d'irradiation de la ligne haute énergie IRRABAT**

Deux types de faisceaux ont été utilisés, un faisceau  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 75 MeV/A et un faisceau  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 95 MeV/A, fonction de la programmation du GANIL. Ces faisceaux induisent respectivement des TEL de 2,7 et 2,1 MeV.cm<sup>2</sup>/mg quasiment constants jusqu'à 1,5 mm d'épaisseur de matériau et proches de celui induit par les particules alpha de référence au pic de Bragg (Figure 39). Par ailleurs, la valeur de TEL déterminée pour les ions lourds est mille fois plus élevée que celle des électrons (1,747.10<sup>-3</sup> MeV.cm<sup>2</sup>/mg). Les électrons ont un faible dépôt d'énergie dans la matière contrairement aux ions lourds, du fait de leur faible masse et de leur faible énergie. Leur parcours au sein du matériau est donc moins limité.



**Figure 39 : Pouvoir d'arrêt d'un ion  $^{36}\text{Ar}$  de 2,7 GeV (75 MeV/A) dans un géopolymère**

La Figure 39 représente l'évolution du pouvoir d'arrêt, en fonction de l'épaisseur traversée, d'un ion  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 75 MeV/A dans le Geo Na. Cette figure permet de comprendre l'intérêt des ions lourds par rapport aux particules alpha. En effet, si les deux profils de dépôt d'énergie sont similaires, le

parcours de l'ion dans le matériau est différent : les ions lourds sont implantés après un parcours d'environ 2,6 mm alors que la particule alpha de référence l'est après seulement une vingtaine de  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, les faisceaux d'ions lourds choisis permettent d'irradier des épaisseurs plus importantes tout en maintenant le TEL quasiment constant. Le second avantage des faisceaux d'ions est lié à la possibilité d'utiliser des débits de dose élevés, permettant d'atteindre des doses importantes sur des temps courts. En effet, contrairement aux irradiations gamma, les irradiations avec des ions lourds sont réalisées sur de courtes durées (24 à 48 h), du fait de la disponibilité restreinte du temps de faisceau.

Les énergies indiquées ci-dessus correspondent aux énergies fournies par l'accélérateur. L'énergie de l'ion à l'entrée de l'échantillon est différente de l'énergie initiale notamment car ces derniers sont placés dans des ampoules en verre scellées, formées d'une paroi épaisse de 500  $\mu\text{m}$ , dans laquelle l'ion est ralenti et perd donc de l'énergie. L'énergie perdue lors de la traversée du détecteur plein (Figure 40) est négligeable car très faible. Dans le cas des ions  $^{36}\text{Ar}$  de 75 MeV/A, l'énergie résiduelle après passage dans les différentes couches successives est de 65,7 MeV/A.

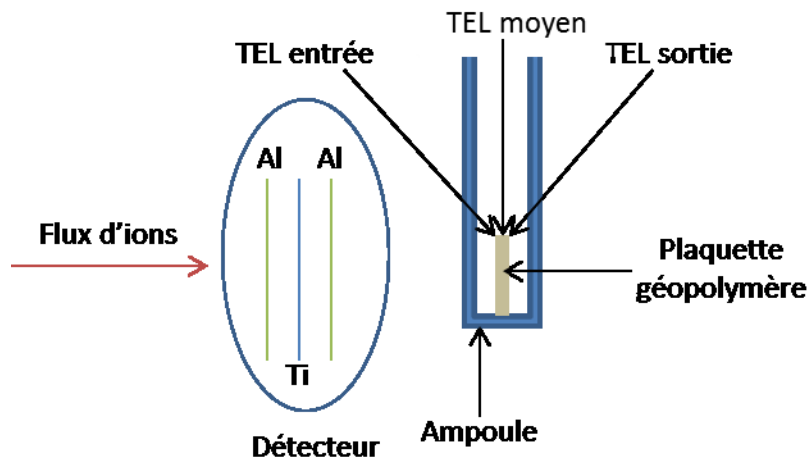


Figure 40 : Schéma des différentes épaisseurs traversées par le flux d'ions

La dosimétrie est réalisée au moyen d'une combinaison associant une cage de Faraday et un détecteur plein. Le détecteur plein est un détecteur d'électrons secondaires composé des trois couches Al/Ti/Al de 0,8, 1 et 0,8  $\mu\text{m}$ , respectivement. Dans le détail, l'interaction des ions avec la couche de titane entraîne l'émission d'électrons secondaires. Ceux-ci sont extraits efficacement grâce à la polarisation positive des couches d'aluminium. Les ions ne perdent que peu d'énergie lors de la traversée de ces couches du fait de leur faible épaisseur. Ce système permet donc, à condition d'être préalablement étalonné, une mesure en continu du flux tout au long de l'irradiation et sans ralentissement des ions. Le détecteur plein est étalonné avec la cage de Faraday. Cette dernière



permet de mesurer le courant d'ions. En effet, connaissant la charge de l'ion, il est possible de remonter au nombre de particules arrivant sur une surface donnée par seconde et donc au flux. La cage de Faraday étant interceptive, elle ne peut pas être utilisée pendant l'irradiation. L'étalonnage du détecteur plein permet de déterminer le facteur de proportionnalité entre le courant d'électrons secondaires et le courant ionique. Connaissant le courant d'électrons secondaires mesuré par le détecteur plein pendant l'irradiation, le courant ionique peut être déduit. Le faisceau d'ions est balayé afin de permettre une irradiation homogène sur une grande surface. La connaissance de la surface et du courant ionique permet de remonter au flux dont l'intégration temporelle donne la fluence.

Le débit de dose est d'environ 500 kGy/h et la dose reçue varie entre 0,5 et 2 MGy ce qui correspond respectivement à un flux de  $3,48.10^8$  ions/cm<sup>2</sup>/s et une fluence comprise entre  $9,85.10^{11}$  et  $3,94.10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. La dose exacte est calculée grâce au TEL moyen déterminé pour chaque échantillon. Dans ces expériences, il est en moyenne compris entre 2,5 et 3,3 MeV.cm<sup>2</sup>/mg selon si des ions <sup>36</sup>Ar de 95 ou 75 MeV/A sont respectivement utilisés. L'épaisseur des échantillons d'environ 1,3 mm permet de maintenir une variation de TEL inférieure à 30 % entre l'entrée et la sortie de la particule dans le matériau.

Pour les irradiations avec des ions <sup>36</sup>Ar, les échantillons de géopolymères se présentent sous la forme de plaquettes d'environ 1 cm x 7 mm x 1,3 mm - L x l x h (Photographie 7). Ces plaquettes sont obtenues par la découpe des cylindres de géopolymères à l'aide d'une scie circulaire, en présence d'un filet d'eau.



**Photographie 7 : Plaquette de géopolymère avant d'être irradiée avec des ions lourds**

Les plaquettes ainsi préparées sont introduites dans des ampoules en verre Pyrex® de 8 ml (Figure 41) et de diamètre intérieur 7 mm, en présence d'argon à une pression d'environ 900 mbar.

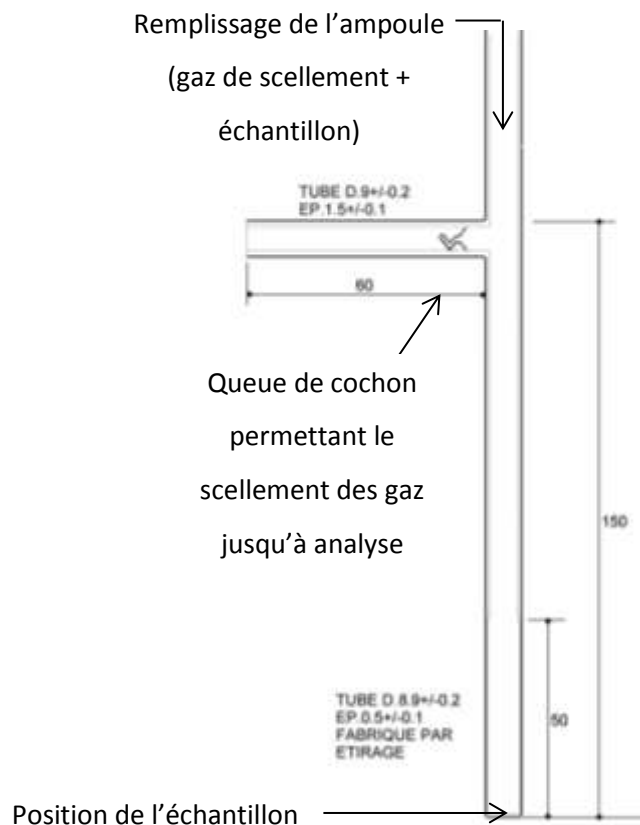


Figure 41 : Ampoule de 8 ml pour irradiation avec des ions lourds

Toutefois, la mise sous forme de plaquette n'a pas été possible pour les géopolymères au césium à cause de leur caractère instable sous eau. Dans ce cas précis, les échantillons ont été irradiés sous forme de poudre. L'épaisseur traversée étant plus grande, la variation du pouvoir d'arrêt entre l'entrée et la sortie de l'échantillon sera plus importante en utilisant des ampoules identiques à celles utilisées avec les plaquettes. Les premières expériences d'irradiation du géopolymère au césium ont démontré que les ions lourds étaient implantés dans l'échantillon à cause de l'épaisseur du matériau plus élevée que le parcours des ions utilisés. Une nouvelle morphologie d'ampoule a donc été définie pour réduire cette épaisseur. Les nouvelles ampoules sont similaires aux précédentes à l'exception de la partie basse de l'ampoule dont le diamètre externe est réduit de 8 à 4 mm, sur toute la hauteur irradiée.

#### 2.2.4 Résumé des caractéristiques des faisceaux et des conditions d'irradiation

Les conditions d'irradiation, de même que les caractéristiques des échantillons sont regroupées dans le Tableau 9. Le flux et la fluence ne sont définis que pour des flux de particules. Le TEL pour un rayon gamma est considéré comme faible par rapport aux électrons secondaires éjectés puisque cette notion est réservée à des faisceaux particuliers chargés.

	Gamma	Faisceau continu d'électrons	Ions $^{36}\text{Ar}$
<b>Géométrie de l'échantillon</b>	Bloc massif ou solution interstitielle	Pastille	Plaquettes
<b>Épaisseur</b>	2,2 cm	~1,1 mm	~1,3 mm
<b>Support d'irradiation</b>	Ampoule 100 et 200 ml	Support métallique	Ampoule 8 ml
<b>Débit de dose</b>	De 0,5 à 5 kGy/h	De 0,5 à 20 MGy/h	0,5 MGy/h
<b>Flux</b>	X	De $3,86 \cdot 10^{11}$ à $2,07 \cdot 10^{13}$ e <sup>-</sup> /cm <sup>2</sup> /s	$3,48 \cdot 10^8$ ions/cm <sup>2</sup> /s
<b>Dose</b>	De 0,1 à 9 MGy	De 1 à 300 MGy	De 0,5 à 2 MGy
<b>Fluence</b>	x	De $1,84 \cdot 10^{15}$ à $1,12 \cdot 10^{18}$ e <sup>-</sup> /cm <sup>2</sup>	De $9,85 \cdot 10^{11}$ à $3,94 \cdot 10^{12}$ ions/cm <sup>2</sup>
<b>TEL</b>	Faible	$1,747 \cdot 10^{-3}$ MeV.cm <sup>2</sup> /mg	De 2,5 à 3,3 MeV.cm <sup>2</sup> /mg
<b>Atmosphère d'irradiation</b>	Air reconstitué ou Argon	Air ambiant	Argon

Tableau 9 : Résumé des caractéristiques des faisceaux et conditions d'utilisation

Comme le Tableau 9 le montre, les échantillons ont été irradiés avec des débits de dose différents. Le temps nécessaire pour atteindre une dose de 1 MGy par les différentes méthodes d'irradiation utilisées au cours de cette thèse est représenté sur la Figure 42.



Figure 42 : Schéma représentatif du temps nécessaire pour atteindre une dose de 1 MGy pour différents types d'irradiation et à différents débits de dose

Alors qu'il faut de 8 à 70 jours d'irradiation gamma, selon que le débit de dose soit de 600 ou 5000 Gy/h, pour atteindre une dose de 1 MGy, dans le cas des irradiations avec des ions lourds ou

avec des électrons le temps d'irradiation n'est que de 120 minutes. Dans cette étude, le débit de dose le plus important a été utilisé lors d'irradiation avec des électrons (20 MGy/h) permettant ainsi d'atteindre une dose de 1 MGy en seulement 3 minutes. Etant donné la variété de débit de dose utilisée (notamment en irradiation par rayonnement gamma et avec des électrons), une étude de l'effet de ce paramètre pourra être réalisée.

### 3 Méthodes de caractérisation

Après irradiation, les matériaux sont caractérisés par différentes méthodes. Chacune d'entre elle est utilisée dans un but spécifique qui sera rappelé.

#### 3.1 Adsorption d'azote et de vapeur d'eau

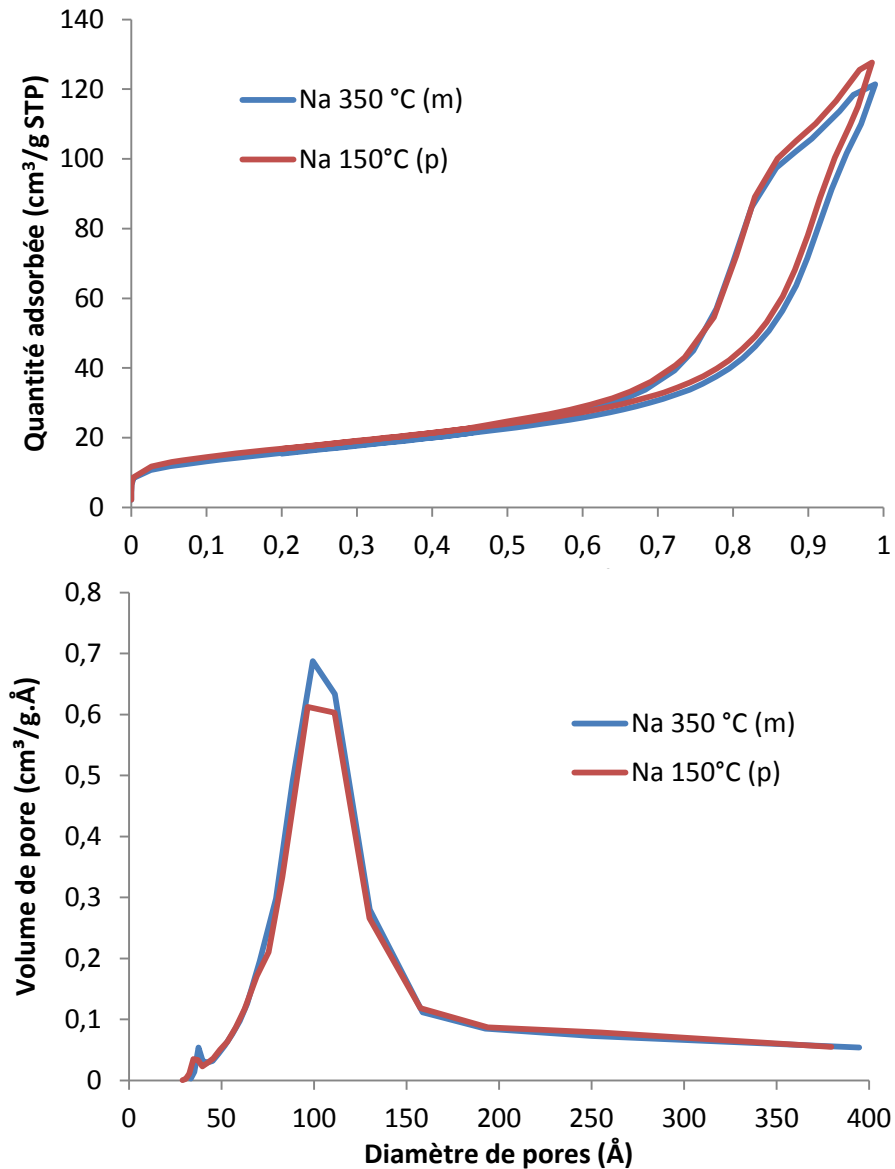
La méthode d'adsorption de gaz est utilisée pour déterminer la surface spécifique, le volume poreux total ainsi que la distribution en taille de pores d'un matériau. Dans notre cas, elle sera utilisée pour caractériser la porosité des géopolymères non irradiés afin de la contrôler au mieux et mettre en évidence son effet sur les dégagements de dihydrogène mais aussi pour observer d'éventuelles modifications après irradiation.

Dans un premier temps, la porosité a été étudiée par mesure d'isotherme d'adsorption d'azote avec un appareil Micromeritics ASAP 2020 sur des échantillons lyophilisés avant analyse afin de préserver la structure poreuse [161]. Après la lyophilisation, les échantillons sont dégazés à 90 °C pendant 2 h puis à 350 °C pendant 10 h sous un vide secondaire et avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. **Ces conditions seront systématiquement utilisées dans les résultats d'adsorption d'azote présentés dans les chapitres suivants.** La surface spécifique des mésopores est estimée à partir de la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [164]. Dans la suite du document, la « surface spécifique » sera donc une « surface BET ». La distribution en taille de pores est déduite de l'isotherme à la désorption selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [165]. Le dégazage est l'étape la plus importante d'une mesure d'adsorption. Il doit être effectué soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles. La température de dégazage choisie ne doit pas modifier la structure des échantillons. L'influence de ce paramètre a été étudiée sur les géopolymères. Aucun effet n'a été constaté sur les résultats obtenus. Les échantillons sont analysés sous forme de bloc d'environ 1 cm bien que la réduction en poudre soit également possible puisqu'elle n'engendre aucune différence dans les isothermes résultantes (Figure 43).

Après analyse, la masse de l'échantillon est corrigée en retranchant la perte de masse subie lors du traitement thermique. En général, cette perte est de l'ordre de 10 % dans le cas des géopolymères étudiés dans cette thèse. Cependant, ce pourcentage peut varier selon la formulation, notamment selon le cation alcalin utilisé.

Dans un second temps et, dans le but de valider les tendances obtenues en adsorption d'azote, une gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau a été effectuée. Ces mesures sont réalisées avec la collaboration du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS/Université de Lorraine. Le dispositif a été mis au point dans les années 80 dans ce même laboratoire (anciennement LEM). L'appareil est construit autour d'une microbalance de précision reliée à une source en eau liquide. L'ensemble est disposé dans un caisson thermostaté et l'échantillon constitue le point « froid » du système. Le montage permet une mesure dite en continue de la variation de masse au cours du temps, avec une augmentation régulière et contrôlée de la pression relative en vapeur d'eau en équilibre au-dessus de l'échantillon.

La valeur absolue de la surface spécifique dépend de la taille de la molécule adsorbée [166]. L'aire transversale de la molécule d'azote et de l'eau diffère. Elle est de 0,162 nm<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub> alors qu'elle n'est seulement que de 0,105 à 0,125 nm<sup>2</sup> pour H<sub>2</sub>O. Cette différence de taille peut permettre d'accéder à des pores de plus petites tailles et ainsi de préciser la mesure de porosité des géopolymères. De plus, cette méthode permet de révéler la présence d'eau liée dans les matériaux puisque l'eau liée lors de l'adsorption le reste au moment de la désorption. Pour cette analyse, les échantillons ont également été lyophilisés, broyés puis dégazés à 150 °C sous vide secondaire pendant 18 h. Or en adsorption d'azote le dégazage est généralement effectué à 350 °C sur des échantillons mis sous forme de blocs. Il faut donc vérifier que la température de dégazage et la mise en forme de l'échantillon n'ont pas d'influence sur l'isotherme et la distribution en taille de pores pour pouvoir comparer les deux types d'adsorption (Figure 43).



**Figure 43 : Isotherme d'adsorption d'azote et distribution en taille de pores du Geo Na massif (m) et en poudre (p) dégazés à différentes températures**

Que l'échantillon soit massif et dégazé à 350 °C pendant 10 h ou en poudre et dégazé à 150 °C pendant 18 h, aucune différence n'est observée sur les isothermes et distribution en taille de pores obtenus par adsorption d'azote (Figure 43). La température de dégazage et la mise en forme de l'échantillon n'influent donc pas sur le résultat final. Les résultats d'adsorption de vapeur d'eau seront donc comparables à ceux d'adsorption d'azote même si la mise en forme et la température de dégazage diffèrent d'une technique à l'autre.

### 3.2 Calorimétrie différentielle à balayage à basse température (DSC)

Cette technique est utilisée pour mettre en évidence l'effet du confinement de l'eau, selon si elle se trouve dans des pores de plus ou moins grande taille. Cette différenciation est possible car l'eau gèle à plus basse température quand elle est confinée dans un pore de petite taille [167, 168].

L'appareillage utilisé est une DSC Q2000 *refrigerated cooling system* 90 (TA Instruments). Pour l'analyse des Geo Na, Geo K et Geo Cs, hydratés et lyophilisés, environ 12 mg de poudre sont scellés dans une capsule en inox. Des expériences sont aussi réalisées sur un mélange géopolymère – eau porale extraite (12,5 mg de chaque) dans des capsules en inox. Ces expériences complémentaires sont nécessaires pour mieux différencier l'eau subissant un effet de confinement ou non. Enfin, les échantillons stockés à différentes humidités relatives sont également analysés dans le but de mettre en évidence l'effet de la teneur en eau sur la nature de la solution interstitielle. Les échantillons subissent deux cycles de refroidissement-chauffe. A chaque refroidissement et chauffe, une isotherme de 5 minutes à la température finale est réalisée afin de stabiliser le système. Au cours du premier cycle, l'échantillon est refroidi jusqu'à -60 °C à une vitesse de 10 °C/min puis chauffé jusqu'à -3 °C à une vitesse de 0,7 °C/min. Dans le second cycle, le refroidissement est identique mais à une vitesse de 0,7 °C/min. La chauffe est réalisée cette fois jusqu'à 25 °C à la même vitesse (Figure 44).

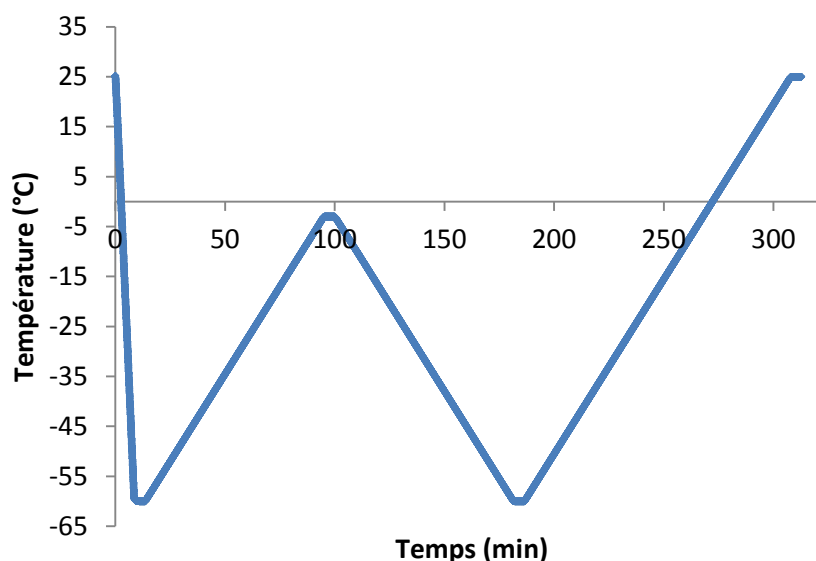


Figure 44 : Cycle de refroidissement-chauffe subi par les échantillons en analyse DSC

Les solutions porales extraites seules (environ 15 mg) sont également analysées dans le but de déterminer l'enthalpie de fusion de la solution porale. La méthode diffère de celle utilisée pour les échantillons solides. En effet, après le premier refroidissement jusqu'à -60 °C les vitesses de chauffe et refroidissement sont de 1 °C/min au lieu de 0,7 °C/min précédemment.

### 3.3 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG / ATD)

L'ATG est utilisée dans le but de déterminer la teneur en eau des géopolymères. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil TGA/DSC 1 Star<sup>e</sup> System (Mettler Toledo) à partir de 30 mg de géopolymère non broyé. Ils sont chauffés jusqu'à 350 °C à une vitesse de 5 °C/min. Des expériences ont montré qu'il était inutile de chauffer au-delà de 350 °C puisque la perte de masse varie faiblement au-delà (de l'ordre de 1 %, Figure 45). Il ne reste plus d'eau dans le matériau et la perte de masse obtenue peut être considérée égale à la teneur en eau.

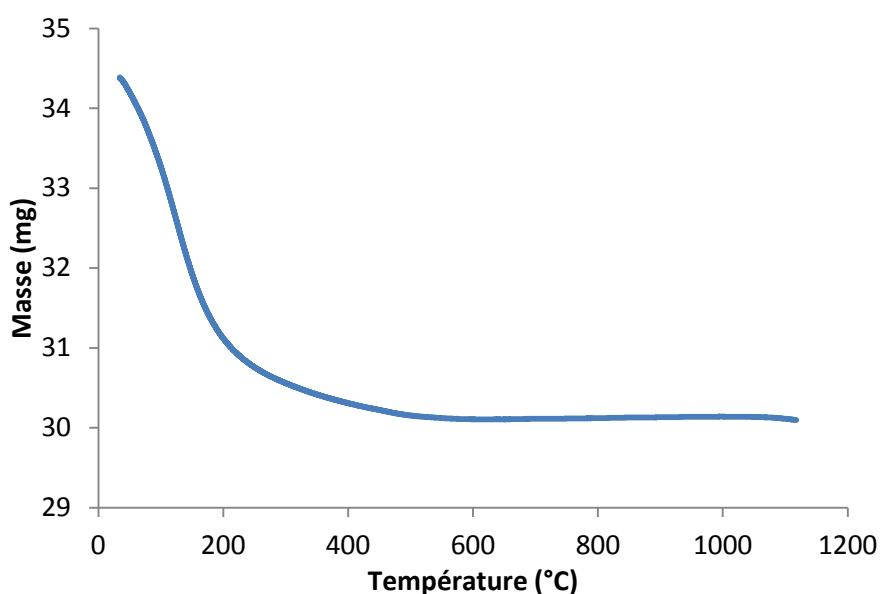


Figure 45 : Perte de masse du Geo Na

L'influence de la vitesse de chauffe a également été étudiée : les mesures à 1 °C/min et 5 °C/min sont très similaires alors qu'à 10 °C/min, les valeurs de perte de masse sont sous estimées. La vitesse de 5 °C/min est donc un bon compromis. Un test de répétabilité a montré que la mesure est reproductible à  $\pm 1$  %.

L'ATD est réalisée sur le même appareillage avec 30 mg de géopolymère. Cette méthode permet d'observer les changements de phase au sein d'un matériau. Selon que la transformation soit exothermique ou endothermique, un pic négatif ou positif est observé sur le signal du flux de chaleur. Dans notre étude, cette caractérisation est utilisée dans le but de déterminer l'énergie d'activation des phases cristallines pouvant se former à haute température au sein des géopolymères au sodium, potassium et césium. Une relation de type Kissinger [169] peut être utilisée (Eq 55) pour déterminer l'énergie d'activation.



$$\ln\left(\frac{T_p^2}{Q}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right) * \left(\frac{1}{T_p}\right) + C \quad \text{Eq 55}$$

avec  $T_p$  la température au maximum du pic de cristallisation (K),  $Q$  la vitesse de chauffe (K/min),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $C$  une constante.

En déterminant  $T_p$  pour différentes vitesses de chauffe ( $Q$ ), il est possible de tracer une droite  $\ln\left(\frac{T_p^2}{Q}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$  dont la pente sera  $\frac{E_a}{R}$  [170]. L'énergie d'activation peut ainsi être déduite en J/mol. Elle permettra de connaître l'énergie minimale à apporter au système pour qu'il cristallise et la comparer aux énergies délivrées lors des différentes irradiations. Les vitesses de chauffe choisies pour ces expériences sont 5, 10 et 15 K/min.

### 3.4 Résonance magnétique nucléaire du solide à l'angle magique (RMN MAS)

La RMN du solide fournit des informations sur l'environnement chimique des noyaux et à ce titre permet de préciser la coordinence des atomes. Lorsqu'un élément possède un isotope de spin non nul et que ce dernier est placé dans un champ magnétique, il en résulte un moment magnétique nucléaire. Ce moment magnétique interagit avec le champ magnétique (effet Zeeman) mais cette interaction est modifiée par l'environnement du noyau à l'échelle moléculaire. C'est le déplacement chimique. La mesure de ce déplacement, exprimé en ppm, du champ magnétique fournit donc une signature de la spéciation de l'élément considéré. L'environnement du noyau étant anisotrope, il en résulte un élargissement du déplacement chimique. L'obtention de spectres de haute résolution requiert donc de moyenniser à zéro la composante anisotrope des interactions. Ceci est obtenu en mettant en rotation l'échantillon à l'angle magique (54,74°). La théorie de cette technique a fait l'objet de nombreux traités et ne sera donc pas reprise ici [171].

La RMN  $^1\text{H}$  a été utilisée pour observer la présence éventuelle de silanols dans les géopolymères afin de déterminer s'ils participent à l'émission de dihydrogène observé sous radiolyse. De plus, elle renseigne sur la mobilité des molécules d'eau. En effet, les valeurs de déplacement chimique de ce noyau renseignent sur l'environnement chimique mais aussi sur la dynamique des atomes d'hydrogène. Le matériel utilisé est un spectromètre Varian 600 MHz (champ magnétique  $B_0$  de 14 T) et une sonde T3 Varian de diamètre 3,2 mm. Le stator est en Kel-F (pas de signal  $^1\text{H}$ ) et les inserts et bouchons sont en torlon (signal résiduel en  $^1\text{H}$ ). Les expériences ont été effectuées en rotation à l'angle magique (20 kHz) avec séquence à une impulsion avec filtre DEPTH pour réduire le signal de sonde. Ces mesures ont été réalisées à l'institut Charles Gerhardt à l'Université de Montpellier II (UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1) au sein du laboratoire des Chalcogénures et Verres.

Des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  sont enregistrés à partir de géopolymères irradiés avec des ions lourds afin de quantifier les différentes espèces silicatées présentes. Ces mesures sont effectuées sur le spectromètre Bruker ASX500 à l'ESPCI ParisTech ( $B_0 = 11,7 \text{ T}$ ). La rotation à l'angle magique est réalisée avec des rotors en zircone munis de bouchon en Kel-F ayant des ailettes leur permettant de tourner une fois le flux d'air appliqué. Dans toutes les expériences, les échantillons sont finement broyés afin de permettre le déplacement des grains et ainsi assurer l'équilibrage du rotor.

Noyau	Rotor	Impulsion	Durée de la séquence (s)	Vitesse de rotation (kHz)	Nombre d'acquisitions
$^1\text{H}$	3,2 mm	$\pi/2$	640	20	128
$^{29}\text{Si}$	7 mm	$\pi/2$	10	8	$\geq 1024$

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales des mesures RMN par impulsion unique

### 3.5 Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'IRTF permet de caractériser les liaisons présentes au sein d'un matériau. Dans le cas de cette étude, la spectroscopie IR est utilisée afin de différencier les différentes organisations de l'eau (plus ou moins liée aux molécules d'eau voisines). L'appareillage utilisé est une Nicolet IS50 FT-IR (Thermo Scientific). 80 mg de KBr et 2 mg de géopolymère sont mélangés intimement. Les échantillons sont mis sous forme de pastille à l'aide d'une presse à 10 tonnes pendant 3 minutes. Les pastilles de KBr sont ensuite placées pendant 24 heures dans les conditions d'humidité ou de séchage souhaitées (3 % d'humidité relative, lyophilisation ou traitement thermique). Pour les échantillons à 100 % d'humidité relative seul le géopolymère a été stocké à cette humidité et la pastille a été réalisée ensuite car le KBr est très hygroscopique. Pour l'analyse IRTF, le porte échantillon est placé à l'angle de Brewster ( $56^\circ$  par rapport au faisceau IR) pour éliminer les franges d'interférences qui peuvent être gênantes lors de la mesure. Lorsque l'échantillon est placé à l'angle de Brewster avec un polariseur en polarisation dite « p », la composante réfléchie du faisceau IR est alors minimale. Le nombre de scans est de 64 et la résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en mode transmission. Avant chaque mesure un blanc de 64 scans est réalisé avant d'analyser une pastille de KBr seule et la pastille contenant l'échantillon. Les spectres sont traités avec le logiciel OMNIC. Le spectre du KBr est soustrait à celui de l'échantillon avec un rapport de 1. Afin de comparer les spectres obtenus entre eux, les spectres sont normalisés par rapport à la hauteur de la bande Si-O-Si qui est censée ne pas être modifiée par la teneur en eau. Les déconvolutions sont réalisées avec le logiciel Origin mais seront détaillées par la suite.

### 3.6 Analyse de gaz

Les gaz habituellement recherchés après irradiation sont majoritairement le dihydrogène et, dans une moindre mesure, le dioxygène qui peut aussi se former sous radiolyse dans certaines conditions.

#### 3.6.1 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Pour l'irradiation gamma en ampoule en verre Pyrex® de 100 ou 200 ml, les analyses de gaz sont réalisées à l'aide d'une CPG équipée d'un détecteur TCD (Varian CP-3800) disponible au laboratoire du CEA Marcoule. La colonne utilisée est de type tamis moléculaire (Varian, 2 m x 2 mm) qui permet la séparation de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et avec une sensibilité plus faible du CH<sub>4</sub> et CO. Les températures du four et du détecteur sont respectivement de 35 °C et 120 °C. Le gaz à l'intérieur de l'ampoule est prélevé à l'aide d'une seringue après avoir cassé le scellement. Environ 10 ml de gaz sont prélevés. Ils sont ensuite injectés dans une capacité reliée à l'appareillage. Le temps d'acquisition est de 5 minutes.

Généralement, pour chaque variation de paramètre (formulation, type de cure), quatre géopolymères sont synthétisés et irradiés à deux doses différentes (deux géopolymères pour chaque dose). La concentration (en mol/kg) de dihydrogène produit est déduite de l'Eq 56.

$$[H_2] = \frac{Pf * \%H_2 * Va}{R * T * ms} \quad \text{Eq 56}$$

où  $Pf$  est la pression finale,

$\%H_2$  le pourcentage de dihydrogène donné par chromatographie,

$Va$  le volume de l'ampoule,

et  $ms$  la masse totale de l'échantillon irradié.

Le graphique représentant la production de H<sub>2</sub> en fonction de la dose absorbée ( $D$  en Gy), permet de tracer une régression linéaire passant par l'origine dont la pente représente le rendement radiolytique de production de dihydrogène ( $G(H_2)$ , Eq 57).

$$G(H_2) = \frac{[H_2]}{D} \quad \text{Eq 57}$$

Les rendements sont toujours calculés à partir de l'énergie totale déposée dans le matériau. Il s'agit ici de rendements apparents et non de rendements primaires. L'incertitude sur les valeurs de rendement a été estimée à moins de 10 %.

#### 3.6.2 Spectromètre de masse gaz : MAT 271

Pour les échantillons irradiés avec des ions lourds, les gaz sont analysés par un spectromètre de masse gaz (MAT 271, Thermo Electron Corporation). En effet, l'utilisation du CPG Varian

précédemment décrite est impossible du fait du faible volume d'ampoule utilisé pour ces irradiations (8 ml). Pour l'analyse, les gaz sont ionisés puis les ions sont séparés selon leur rapport masse sur charge. La précision est de 0,5 % pour une concentration en gaz allant de 1 à 100 %. Cet appareillage est disponible au CEA Saclay (DPC/SECR/LRMO). Son avantage est la possibilité d'analyser avec une grande précision un faible volume de gaz, c'est-à-dire à partir d'un  $\text{cm}^3$  à une pression de 1 bar. De plus, l'étape de prélèvement à la seringue est supprimée permettant l'analyse directe des ampoules (Photographie 8). L'entrée d'air est ainsi limitée.



Photographie 8 : Dispositif pour analyse de gaz par spectromètre de masse

### 3.7 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE est utilisée pour mettre en évidence les défauts électroniques comme des espèces radicalaires créées lors de l'irradiation. Si des défauts stables sont formés, il est possible de les observer par cette technique même longtemps après l'irradiation. Cependant, les radicaux peuvent se recombiner rapidement pour former des produits moléculaires. Deux types de mesures sont donc effectués. Une mesure après irradiation avec des électrons de haute énergie à température ambiante pour déterminer la stabilité des défauts. Une autre après irradiation à 77 K afin de piéger les défauts et ralentir la cinétique de recombinaison des radicaux pour pouvoir les observer. Jusqu'à l'analyse RPE les échantillons sont maintenus dans l'azote liquide. Au moment de l'analyse, les échantillons sont placés dans un tube RPE, le transfert s'opérant dans un lit d'azote liquide. Les tubes RPE sont en silice très pure contenant environ 30 mg de géopolymère (un échantillon d'environ 1 cm de hauteur). Les spectres RPE sont enregistrés en bande X (9,4 GHz) grâce à un spectromètre Bruker ER-200D équipé d'un cryostat à débit d'azote. Les échantillons irradiés sont analysés pour la plupart à 100 K. Des recuits jusqu'à 250 K sont effectués afin d'isoler les signaux.

### 3.8 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est utilisé afin d'observer d'éventuelles modifications de surface après irradiation. Il est possible de mettre en évidence la présence de phases cristallines. Les images MEB sont obtenues

avec un appareil FEI Inspect S50 (Bruker). L'échantillon est placé sur un porte-échantillon recouvert d'une bande adhésive de carbone. Il est métallisé afin d'autoriser un plus fort grossissement (jusqu'à 5 000 fois) et analysé en conditions « *High vacuum* » c'est-à-dire sous vide poussé. Ce traitement permet de rendre conducteur l'échantillon et donc de décharger les électrons en excès. La résolution est de 3,0 et 10 nm pour une tension de 30 et 3 kV respectivement en mode électrons secondaires et de 4,0 nm pour une tension de 30 kV en mode électrons rétrodiffusés.

### **3.9 Diffraction des rayons X (DRX)**

La DRX est utilisée afin de mettre en évidence la présence ou non de phases cristallines. Il s'agira d'une part, de démontrer le caractère amorphe des géopolymères synthétisés et d'autre part, d'identifier la présence éventuelle de phases ayant cristallisées pendant l'irradiation.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec un appareil X'PER PRO (Panalytical). La longueur d'onde utilisée est celle de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre. Elle est de 1,541 Å. L'échantillon, sous forme de poudre, est placé sur un porte échantillon et est soumis à un faisceau de rayons X qui va être diffracté dans différentes directions selon la structure cristalline du matériau. La région angulaire étudiée se trouve entre 5 et 70 °. L'intégration est effectuée par pas de 0,017 ° en  $2\theta$  avec une durée de 80 s. Pour la représentativité de l'analyse, l'échantillon tourne sur lui-même afin d'analyser toute sa surface et limiter les effets d'orientation préférentielle. A l'issue de l'analyse, un diffractogramme qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  est obtenu. Il est traité à l'aide du logiciel Eva 12.0 (SOCABIM). Dans le cas des échantillons irradiés avec des ions lourds, la faible quantité d'échantillon disponible implique la nécessité d'utiliser des porteoirs à bas bruit de fond.

### **3.10 Extraction de la solution interstitielle et résistance mécanique**

Deux types de presse ont été utilisés :

- une pour extraire la solution porale des géopolymères,
- l'autre pour mesurer la résistance en flexion et en compression d'éprouvettes.

#### **3.10.1 Extraction de la solution interstitielle**

Les solutions interstitielles sont extraites afin de les irradier et comparer leur rendement de production de dihydrogène avec celui de l'eau. L'appareillage est un RP300 (3R) et le matériel utilisé est présenté sur la Photographie 9. L'échantillon est placé dans le compartiment cylindrique sous forme de bloc d'environ 1 cm.



**Photographie 9 : Matériel de presse**

Le protocole de pressage suivi consiste à exercer une pression de 300 MPa à 0,6 kN/s à l'aide d'un piston. Cette pression est suffisante pour extraire la solution interstitielle, cependant il ne faut pas exclure la possibilité qu'elle engendre des modifications de la composition de la solution. L'échantillon est ensuite maintenu à cette pression pendant 3 min. La solution interstitielle récupérée est filtrée (filtre GHP Acrodisc 13 mm, membrane 0,2  $\mu\text{m}$  GHP, *Pall Life Sciences*), puis stockée dans une boîte à gants sous flux continu d'azote pour éviter sa carbonatation.

### **3.10.2 Mesure de la résistance en flexion et compression**

Les résistances en flexion et compression des éprouvettes non irradiées et irradiées gamma à fort débit de dose sont mesurées à l'aide d'une presse ciment (3R). Dans un premier temps, l'éprouvette 4 x 4 x 16 cm<sup>3</sup> subit une flexion trois points avec une rampe en pression de 0,05 kN/s jusqu'à la rupture. Les deux morceaux sont récupérés pour la mesure de résistance en compression. Elle est réalisée sur la section carré 4 x 4 cm jusqu'à la rupture. La rampe de pression exercée est 0,6 kN/s.

## **3.11 Dosage de la solution interstitielle**

### **3.11.1 Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)**

L'ICP-AES est utilisé pour doser le silicium, l'aluminium, le sodium, le potassium et le fer dans les solutions interstitielles. L'appareil utilisé est un iCAP 6300 (Thermo Scientific) possédant un détecteur CID (Charge Injection Device) et permettant l'utilisation d'une gamme de longueurs d'onde de 166 à 847 nm avec un plasma argon à 8 000 K. Les solutions sont acidifiées avec HNO<sub>3</sub> 2 % afin de solubiliser toutes les espèces chimiques et sont diluées entre 1 500 fois et 10 fois afin de permettre l'analyse de tous les cations présentes dans la gamme d'étalonnage de l'appareil.

### **3.11.2 Chromatographie ionique (CI)**

La CI est utilisée pour doser les anions présents dans la solution interstitielle qui sont les fluorures, les chlorures, les nitrates, les sulfates et les phosphates. Les mesures sont réalisées avec un ICS 2100 (ThermoFisher) muni d'un détecteur conductimètre. La colonne permettant de séparer les éléments est une AS11HC et la pré-colonne une AG11HC. Elles sont toutes les deux placées dans un four à 30 °C. L'élution est réalisée avec un gradient de concentration de 2 mM à 40 mM d'une solution de KOH. Les solutions sont diluées entre 10 et 1 000 fois pour obtenir une valeur dans la gamme d'étalonnage pour chaque élément.

### 4 Résumé des méthodes

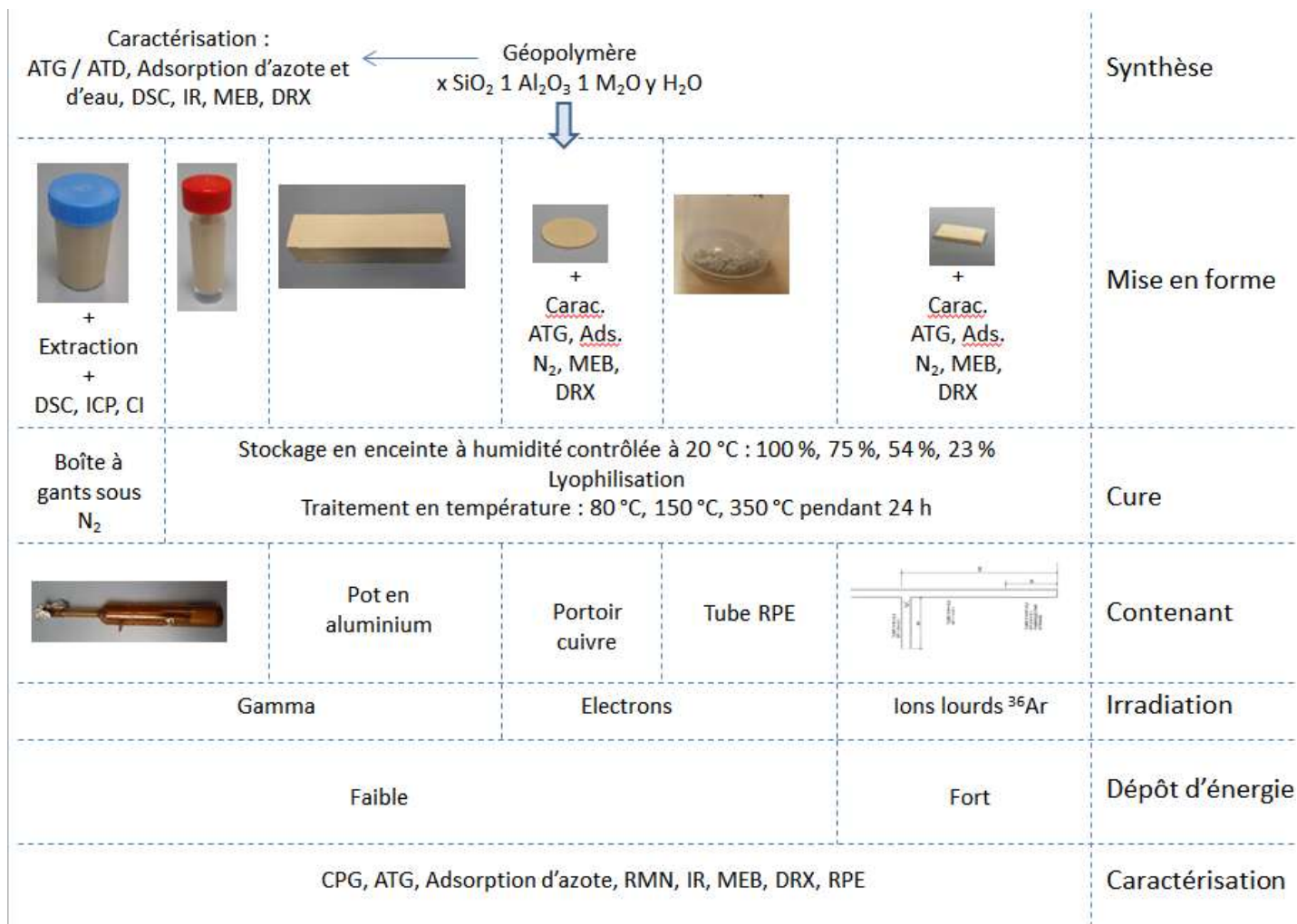


Figure 46 : Résumé des différentes méthodes utilisées pendant cette thèse





# Chapitre 3 : Caractérisation des géopolymères non irradiés



Dans ce chapitre, il s'agira de déterminer, dans les géopolymères, les caractéristiques susceptibles de modifier leur comportement sous irradiation. Il est ressorti du premier chapitre de cette thèse que les paramètres importants étaient la teneur en eau, la nature et la localisation de celle-ci au sein du matériau ainsi que la porosité. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, un protocole de cure rigoureux doit préalablement être mis en place pour contrôler la porosité des géopolymères. De plus, ces matériaux évoluant dans le temps, une certaine variabilité des valeurs obtenues pourra donc être constatée. Il faudra veiller à ce que les échantillons comparés soient toujours analysés au même âge. Ces précautions devraient permettre de mettre en évidence les modifications induites uniquement par les irradiations.

Les premières expériences décrites concerneront donc le contrôle de la teneur en eau et de la porosité pour l'étude des dégagements de dihydrogène. Pour rappel, dans ce chapitre, Geo Na, Geo K et Geo Cs désignent les géopolymères au sodium, potassium et césium de formulation  $4 \text{ SiO}_2$  ;  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  ;  $1 \text{ M}_2\text{O}$  ;  $12 \text{ H}_2\text{O}$  avec « M » Na, K ou Cs.

## **1 Etude de la porosité**

Les géopolymères sont des matériaux évolutifs. Il est donc nécessaire d'établir un protocole rigoureux de synthèse et de cure de ceux-ci afin d'améliorer la reproductibilité des résultats mais aussi de pouvoir déterminer rigoureusement l'impact propre aux irradiations et non pas aux différences de traitement d'un échantillon à un autre. Le protocole de cure sera évalué vis-à-vis de son impact sur la porosité de l'échantillon, paramètre supposé déterminant pour la production de dihydrogène.

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence de la porosité sur la production de dihydrogène, la nature du cation alcalin de la solution d'activation sera modifiée. Il en résultera une différence de nature chimique des géopolymères qui sera également susceptible d'avoir des effets différenciés sous irradiation. Pour l'étude de l'effet de la teneur en eau lors de l'irradiation des géopolymères, les échantillons ont dû subir différents traitements afin de varier la teneur en eau : stockage à humidité relative contrôlée, lyophilisation, traitement thermique. Or, ces traitements peuvent également avoir une incidence sur la porosité finale du géopolymère.

### **1.1 Mise en place du protocole de cure**

De nombreuses méthodes sont employées pour synthétiser des géopolymères en faisant varier le temps, la température ou encore l'humidité relative de cure. Cette dernière étape est certainement la plus importante vis-à-vis de l'évolution du géopolymère et notamment en terme de porosité [38]. Les paramètres suivants sont à maîtriser : le temps de démoulage et le taux d'humidité relative de

stockage. Enfin, l'âge du géopolymère doit également être pris en compte afin d'interpréter correctement les résultats.

### 1.1.1 Temps de démoulage

Afin d'établir le temps de démoulage idéal pour que la structure poreuse se développe correctement, le Geo Na a été synthétisé puis trois échantillons provenant de la même gâchée ont été démoulés à différents temps. Une analyse d'adsorption d'azote est ensuite réalisée au même âge lorsque la masse des échantillons est stable et la distribution en taille de pores est calculée selon la méthode BJH. Ce calcul est utilisé dans le but de comparer les échantillons entre eux, il sera donc discuté plus tard lorsque la mesure de porosité sera décrite en détail.

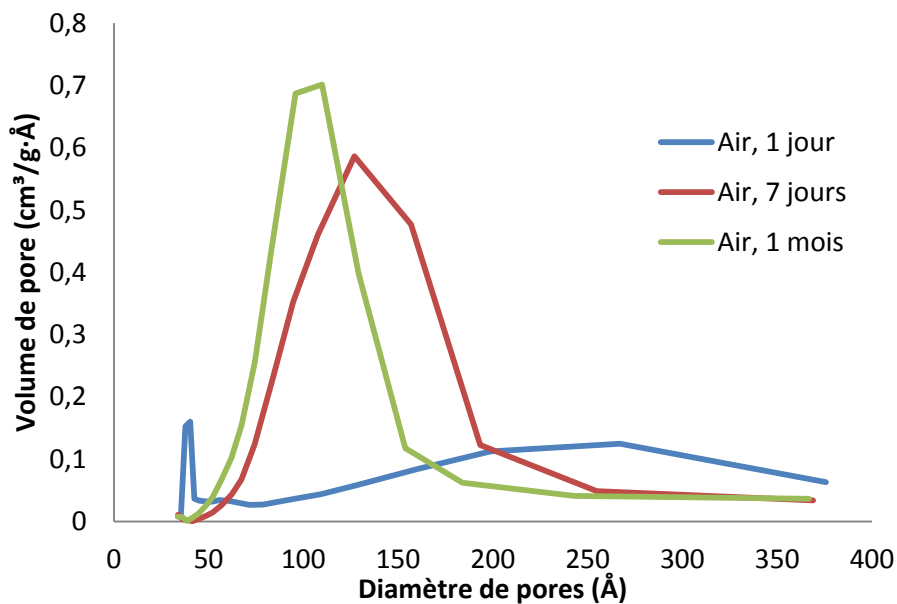


Figure 47 : Evolution de la distribution en taille de pores du Geo Na démoulé à différents temps

Un démoulage après un jour est prématuré. La répartition en taille de pores montre que la porosité n'a pas pu se former (Figure 47). Le volume poreux n'est que de 0,08 cm<sup>3</sup>/g et la surface spécifique de 18,1 m<sup>2</sup>/g. D'ailleurs, d'un point de vue macroscopique, des fissures nettes apparaissent sur le géopolymère (Figure 48).

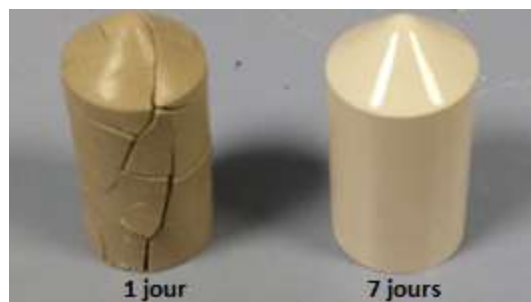


Figure 48 : Photographie du Geo Na démoulés 1 et 7 jours après gâchage

L'évaporation prématurée de l'eau sous air ne permet plus la rencontre des oligomères. Le milieu réactionnel est supprimé et les étapes de restructuration, polycondensation et solidification sont incomplètes. L'eau étant moins présente dans le matériau, elle ne permet pas la formation des pores où elle est normalement confinée.

Pour un démoulage après sept jours, la distribution en taille de pores est plus homogène. La taille de pores moyenne est de 12,2 nm, le volume poreux de 0,2 cm<sup>3</sup>/g et la surface spécifique de 47,7 m<sup>2</sup>/g. Aucune fissure n'est visible à l'œil nu. Le démoulage après un mois permet d'obtenir une répartition en taille de pores plus resserrée. La taille de pores moyenne est de 10,4 nm, le volume poreux de 0,2 cm<sup>3</sup>/g et la surface spécifique de 56 m<sup>2</sup>/g. Il a été décidé que les géopolymères seraient démoulés au plus tôt sept jours après la gâchée car cette différence est négligeable pour nos études. Cela permet du point de vue pratique d'obtenir des échantillons rapidement après leur synthèse afin de les irradier.

### **1.1.2 Humidité relative de stockage**

Pour préserver la structure poreuse, il est nécessaire de contrôler l'humidité relative de stockage. Lorsque le géopolymère est placé dans un tube fermé hermétiquement après la gâchée, l'air restant dans celui-ci est considéré à 100 % d'humidité relative du fait du léger excès d'eau utilisé pendant la synthèse. L'expérience précédente montre que cela préserve la structure poreuse. Il faut donc recréer cette atmosphère après le démoulage pour préserver la porosité du géopolymère. Une enceinte a donc été mise en place afin d'assurer une humidité relative proche de 100 %. En stockant ces échantillons à 100 % d'humidité relative même avec un démoulage après un jour, la structure poreuse du géopolymère est préservée.

De plus, cette méthode de conservation permet de contrôler la teneur en eau au moment de la mise en ampoule des échantillons. En effet, puisque la teneur en eau d'un échantillon séché à l'air serait soumise aux variations d'humidité relative de l'environnement ambiant (Figure 49), les résultats ne pourraient pas être comparables d'une campagne d'irradiation à une autre.

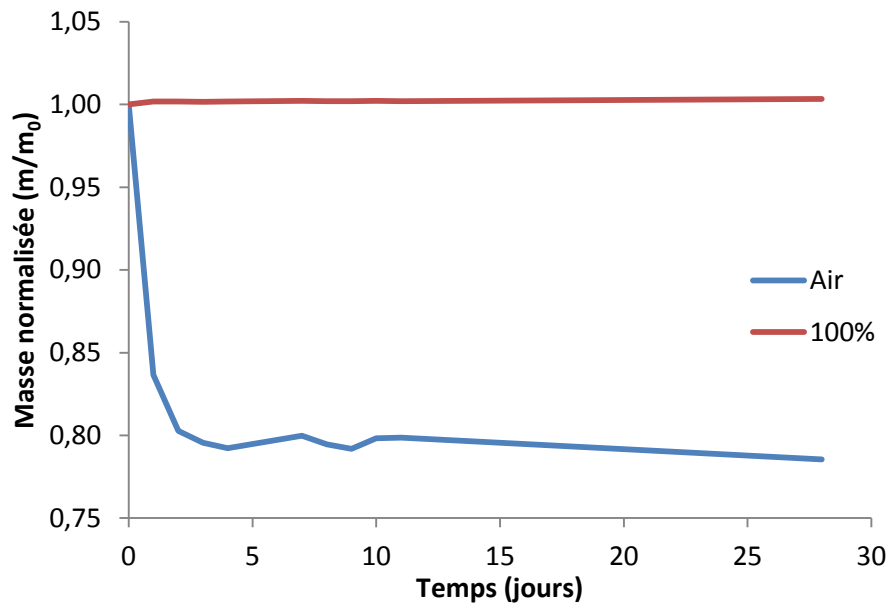


Figure 49 : Evolution de la masse du Geo Na stockés sous air et sous humidité relative 100 %

L'échantillon stocké sous humidité relative proche de 100 % après son démoulage n'est pas séché alors que l'échantillon sous air sèche mais pas de façon uniforme. Il a donc été décidé de stocker les échantillons à une humidité relative de 100 %. De plus, la préservation de la teneur en eau initiale des géopolymères devrait permettre de maximiser les rendements radiolytiques de production de dihydrogène et ainsi placer cette étude dans le cas le plus pénalisant vis-à-vis de l'application envisagée.

### 1.1.3 Age du géopolymère

Il a été démontré que la porosité des géopolymères évolue dans le temps [27, 37]. Elle évolue principalement durant le premier mois.

Les durées d'irradiation varient de quelques heures à plusieurs mois selon la dose à atteindre et le débit de dose. Il n'est donc pas possible de contrôler l'âge des géopolymères au moment des analyses structurales effectuées après irradiation. Afin de pallier à cette difficulté, il faudra veiller à conserver un échantillon de référence dans des conditions similaires mais non irradié. Ainsi, les éventuelles évolutions observées après irradiation pourront être attribuées à un effet d'irradiation, après comparaison de l'échantillon irradié avec l'échantillon de référence.

En résumé, afin de contrôler au mieux la teneur en eau et la porosité des échantillons, un démoulage au plus tôt sept jours après le gâchage ou un stockage directement à 100 % d'humidité relative à 20 °C sera réalisé. Enfin, pour s'affranchir du problème de l'âge des géopolymères, des échantillons de référence ne seront pas irradiés et seront conservés dans des conditions similaires à ceux irradiés. Ces échantillons seront ensuite analysés au même moment que les échantillons irradiés.

## 1.2 Effet de la nature du cation alcalin

Afin de contrôler la porosité et d'étudier l'influence de ce paramètre sur les dégagements de dihydrogène sous irradiation, la nature du cation alcalin (sodium, potassium, césium) a varié, les autres paramètres de formulation restant identiques à la formulation de référence (4 SiO<sub>2</sub>, 12 H<sub>2</sub>O). Il a déjà été démontré que la taille du cation permettait de faire varier la distribution en taille de pores [27, 28]. Pour le vérifier, les échantillons sont analysés par adsorption d'azote à 77 K (Figure 50). Ces échantillons ont été lyophilisés après le démoulage afin de préserver leur structure poreuse initiale.

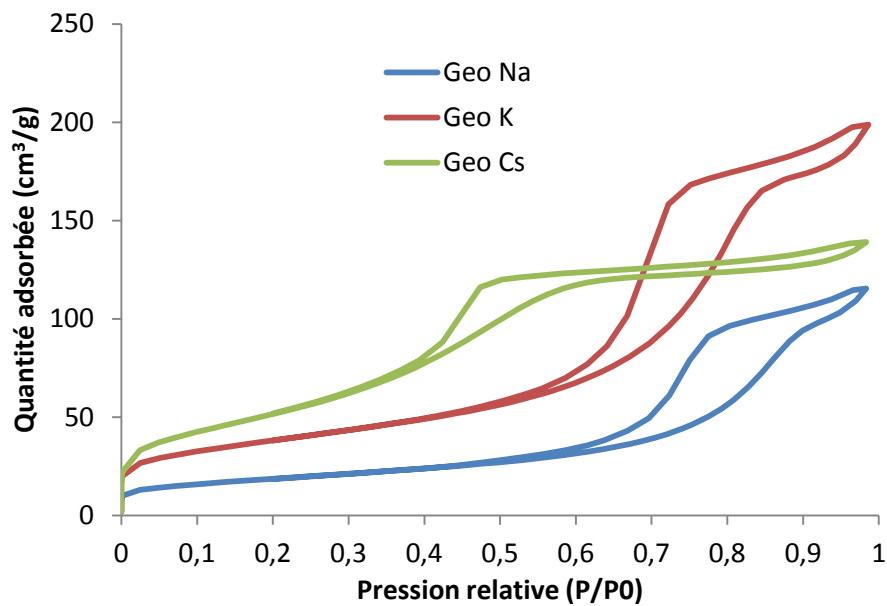
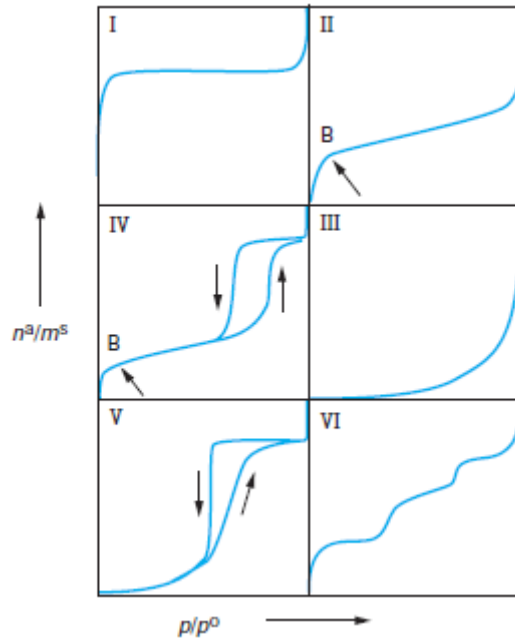


Figure 50 : Isothermes d'adsorption d'azote des Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage

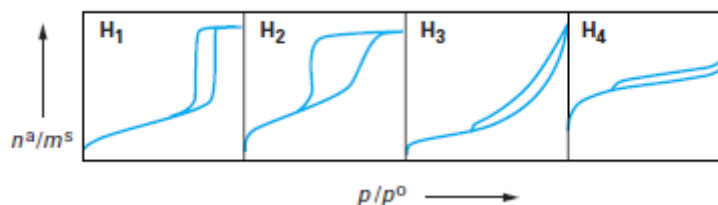
Pour les trois géopolymères, les isothermes sont de type IV selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC en anglais) (Figure 51).





**Figure 51 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [172]**

Cette forme est caractéristique d'un matériau mésoporeux [172, 173]. Aux basses pressions relatives, les molécules de N<sub>2</sub> gazeux s'adsorbent physiquement à la surface des géopolymères. Il se forme alors une monocouche. Ensuite, l'augmentation progressive de la quantité de gaz adsorbé traduit l'apparition d'une multicouche de molécules de gaz qui devient de plus en plus épaisse. Enfin, la soudaine rupture de pente se produit lorsqu'il y a condensation capillaire à l'intérieur des mésopores. Le palier de saturation est observé pour les trois géopolymères bien qu'il ne soit pas parfaitement horizontal. Cela pourrait être dû à la condensation de l'azote dans l'ampoule de mesure ou à la présence de pores de plus grande taille. Ces pores pourraient notamment être formés du fait de la présence de bulle d'air au moment de la gâchée. Une hystérésis de type H<sub>2</sub> (Figure 52) révèle une distribution de pores resserrée ainsi que l'intercommunication des pores [172, 173].



**Figure 52 : Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées [174]**

D'après ces isothermes et selon la méthode BET, il est possible de déterminer la surface spécifique des matériaux analysés. Pour cela, il suffit de tracer  $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1-\frac{P}{P_0})}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  selon l'équation transformée BET (Eq 58) [164].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{Q_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \left[ \frac{C - 1}{Q_m C} \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{Q_m C} \quad \text{Eq 58}$$

avec  $\frac{P}{P_0}$ , la pression relative,

$Q_{ads}$ , la quantité de gaz adsorbé,

$Q_m$ , la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire à la surface du solide,

$C$ , une constante dépendant de l'énergie d'adsorption de la première couche, de l'énergie de liquéfaction du gaz, de la température de l'adsorption et de la constante molaire des gaz.

Dans le domaine allant des basses pressions relatives à 0,35, une droite est obtenue quelle que soit la valeur du nombre de couches adsorbées pour une valeur de  $C$  constante donnée. Ce domaine de linéarité permet de calculer  $Q_m$  et d'en déduire la surface spécifique à partir de la surface couverte par une molécule de gaz adsorbé. Dans le cas des analyses d'adsorption sur les géopolymères, la condensation capillaire ayant lieu pour des pressions relatives supérieures à 0,35, le calcul de la surface spécifique BET est envisageable. Dans un premier temps, il est nécessaire de vérifier la linéarité de la transformée BET dans l'échantillon et sur le domaine de pression relative étudié (Figure 53).

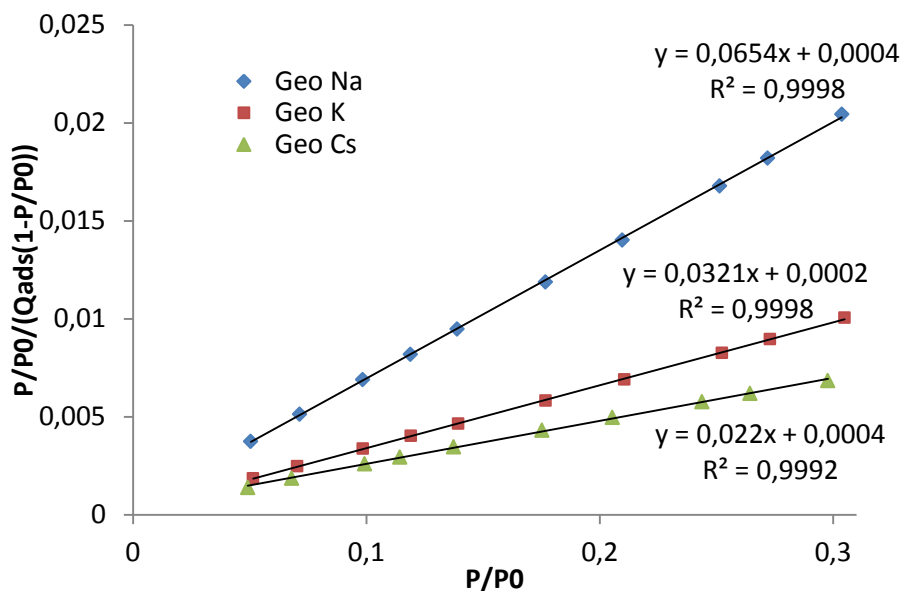


Figure 53 : Transformée BET pour le calcul de la surface spécifique des Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote

Une droite est obtenue dans le domaine de pression relative allant de 0,05 à 0,3. Il est maintenant possible de calculer les valeurs de  $Q_m$  et  $C$  en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine des droites tracées. Quand  $Q_m$  est exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g STP}$ , la formule de calcul de surface spécifique est :

$$S_{BET} = 4,37 * Q_m$$

Eq 59

Géopolymère	Geo Na	Geo K	Geo Cs
C	160	175	56
$Q_m$ (cm <sup>3</sup> /g STP)	15,2	31,0	44,7
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	66 ± 3	135 ± 7	195 ± 10

**Tableau 11 : Paramètres permettant de calculer la surface spécifique BET et résultat pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote**

La constante  $C$  est déterminée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine pour en déduire la valeur de  $Q_m$  : elle ne permet pas de conclure quant à l'énergie d'adsorption de la première couche. Elle est seulement le signe du comportement de la surface avec l'adsorbant. Cette valeur est généralement comprise entre 3 et 1 000. Une valeur négative indiquerait une mauvaise définition du domaine de pression relative pour le calcul de la surface BET. Dans le cas des géopolymères, elle est similaire pour les Geo Na et Geo K mais diffère pour le Geo Cs. Cette différence peut être interprétée comme une fraction de la surface non occupée par des molécules adsorbées même si, en théorie, la surface est recouverte d'une monocouche [175].

Par construction, la valeur de  $Q_m$  augmente dans les mêmes proportions que la surface spécifique. Par ailleurs, ces valeurs sont bien comprises entre les valeurs expérimentales lues sur l'isotherme sur le même domaine de pression (0,05 à 0,3).

D'autres informations peuvent être tirées des isothermes d'adsorption de type IV ayant une hystérésis de type H<sub>2</sub>. La distribution en taille des mésopores peut être calculée en utilisant la méthode BJH [165] basée sur le phénomène de condensation capillaire décrit par la loi de Kelvin. L'équation (Eq 60) relie la pression de vapeur  $P_v$  en équilibre avec son liquide et le rayon de courbure  $r_k$  du ménisque formé du fait de tensions interfaciales non nulles (Figure 54). De part et d'autre du ménisque, il existe une différence de pression (loi de Laplace).

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_{sat}}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos\theta$$

Eq 60

avec  $P_{sat}$ , pression de vapeur saturante,

$\gamma$ , la tension superficielle de l'adsorbable,

$V$ , le volume molaire de l'adsorbable,

$\theta$ , l'angle de mouillage de l'adsorbable avec la surface.

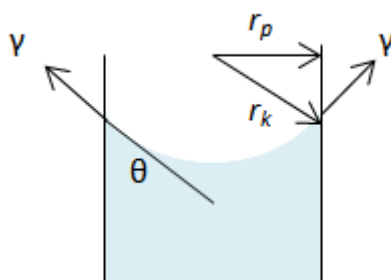


Figure 54 : Equilibre gaz / liquide dans un tube capillaire

La méthode BJH repose sur un certain nombre d'hypothèses de base qui sont résumées dans [173] :

- la texture poreuse est supposée rigide et est seulement constituée de mésopores indépendants et de forme bien définie,
- le remplissage des pores ne dépend pas de leur localisation au sein du réseau,
- l'adsorption multimoléculaire a lieu sur la surface des mésopores de la même façon que sur une surface plane,
- la loi de Kelvin qui décrit la pression à laquelle se condense un gaz dans une cavité est supposée applicable sur tout le domaine mésoporeux.

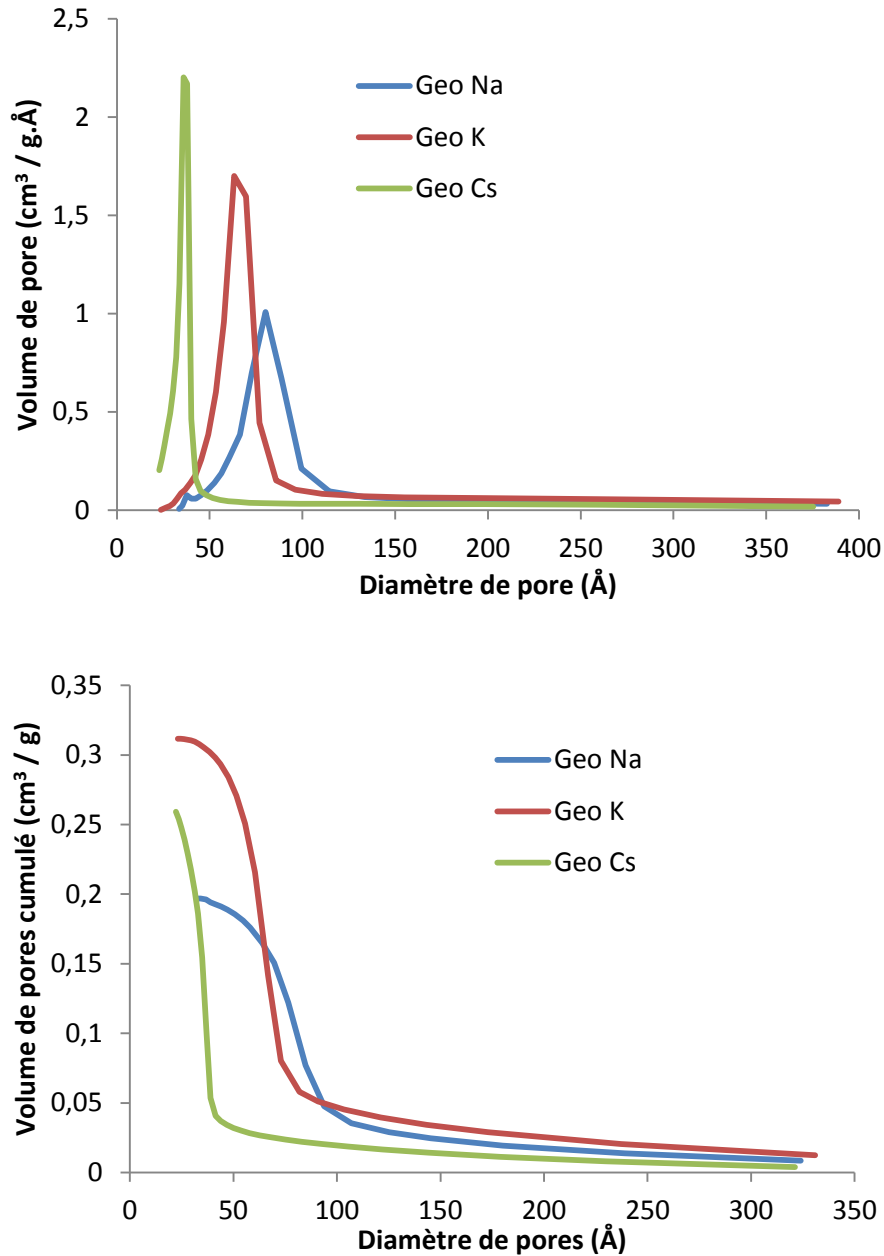
Il y a condensation capillaire du gaz lorsque la pression de vapeur  $P_v$  est inférieure à sa pression de vapeur saturante  $P_{sat}$  et lorsque le liquide mouille les parois du capillaire. Les pores sont tapissés d'une couche multimoléculaire de gaz adsorbé (épaisseur  $t$ ) qui est fonction de la pression relative d'équilibre pour que se produise la condensation capillaire. Cette surface est considérée comme parfaitement mouillante c'est-à-dire que  $\theta$  est nul. De ce fait, pour des pores cylindriques, le rayon du pore  $r_p$  peut être exprimé comme :

$$r_p = r_k + t \quad \text{Eq 61}$$

Dans un matériau complexe comme les géopolymères, où la porosité reste encore mal définie, il est difficile d'affirmer que toutes ces hypothèses sont vérifiées. Cependant, la méthode BJH peut tout de même être utilisée dans le but de comparer des échantillons les uns aux autres.

Le calcul est réalisé sur la branche de désorption car c'est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote gazeux et le diazote condensé par capillarité. Pour ce calcul, des hypothèses supplémentaires doivent être émises :

- les mésopores sont tous remplis à la pression relative du palier de saturation,
- la différence entre les quantités de gaz adsorbé pour les pressions d'équilibres  $p_{n-1}$  et  $p_n$  provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire.



**Figure 55 : Distribution en taille de pores calculée sur la branche de désorption et volume de pores cumulé selon la méthode BJH pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote**

Les distributions en taille de pores obtenues par la méthode BJH sont monomodales pour les trois géopolymères. Cependant, elle est plus uniforme dans le cas du Geo Cs que dans celui des Geo K et Geo Na. Le Geo Cs possède un fort volume de petits pores contrairement au sodium qui est formé de plus gros pores dans un plus faible volume. Le Geo K a des propriétés intermédiaires. Enfin, le Tableau 12 montre l'évolution de la porosité selon le cation alcalin utilisé lors de la synthèse. Le volume poreux total peut être déduit des courbes de volume de pores cumulé (Figure 55). Le diamètre de pores moyen représente la catégorie de pores la plus représentée. L'incertitude sur ce paramètre est donc directement liée au calcul par la méthode BJH. De plus, les incertitudes

présentées pour la surface spécifique et le volume poreux total ne prennent pas en compte la variabilité pouvant exister d'un échantillon à un autre de formulation et de cure identiques mais ne provenant pas de la même gâchée.

Géopolymère	Geo Na	Geo K	Geo Cs
Diamètre de pores moyen (nm)	8,1	6,6	3,6
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	66 ± 3	135 ± 7	195 ± 10
Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /g)	0,20 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,26 ± 0,01

**Tableau 12 : Influence du cation de la solution d'activation sur le diamètre de pores moyen, la surface spécifique et le volume poreux total des Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote**

La porosité BJH dépend clairement du cation utilisé lors de la synthèse. Pour le Geo Na, la taille de pores moyenne est de 8,1 nm alors que pour le Geo Cs, celle-ci est seulement de 3,6 nm. Ces résultats correspondent bien à ceux obtenus dans la littérature [27, 28]. En augmentant la taille du cation ( $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ), la taille des agrégats d'oligomères aluminosilicatés diminue et conduit à une porosité plus fine et uniforme.

Une façon de vérifier les hypothèses utilisées lors du calcul BJH est de calculer la valeur de surface cumulative  $S_{cum}$  et celle du volume de liquide adsorbé à la saturation  $V_{sat}$  pour les comparer respectivement à la surface BET et au volume poreux cumulé (Tableau 13).

Géopolymère	Geo Na	Geo K	Geo Cs
$S_{cum}$ (m <sup>2</sup> /g)	60 ± 3	135 ± 7	117 ± 6
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	66 ± 3	135 ± 7	195 ± 10
$V_{sat}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,18 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,22 ± 0,01
$V_{cum}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,20 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,26 ± 0,01

**Tableau 13 : Comparaison des surfaces cumulatives aux surfaces BET et du volume de liquide adsorbé à la saturation au volume poreux cumulé pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote**

Les valeurs de surface et de volume ne varient pas de plus de 10 % dans le cas des Geo Na et Geo K. Dans le cas du Geo K, elles sont mêmes parfaitement identiques. Par contre pour le Geo Cs, les valeurs diffèrent beaucoup. Il semblerait donc que les hypothèses utilisées lors du calcul BJH ne

soient pas applicables pour le Geo Cs. Ce géopolymère semble tout de même posséder une porosité particulière avec notamment une surface spécifique élevée, il sera donc intéressant de l'irradier afin d'étudier l'influence de la porosité sur les dégagements de dihydrogène.

Concernant la valeur de  $S_{cum}$ , si celle-ci est inférieure à  $S_{BET}$ , comme cela est le cas pour le Geo Cs, cela peut être le signe de la présence de micropores au sein de l'échantillon. Un calcul par la méthode « *t-plot* » peut révéler cette microporosité.

Dans cette méthode, il s'agit de calculer une surface externe ( $S_{ext}(t)$ ) et de la comparer à la surface BET obtenue. La surface externe est la surface sur laquelle une couche multimoléculaire peut se former. L'épaisseur de cette couche ( $t$ ) augmente régulièrement avec la pression relative. Lorsque la différence  $S_{BET} - S_{ext}(t)$  est non nulle, l'échantillon peut être en partie considéré comme microporeux. La méthode « *t-plot* » consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur un solide connu comme étant non poreux et pris comme référence. L'épaisseur  $t$  de la couche multimoléculaire adsorbée pour chaque valeur de pression relative est calculée à partir de l'épaisseur d'une couche monomoléculaire et du nombre de couches adsorbées. Cette épaisseur  $t$  en fonction de  $P/P_0$  est celle d'un adsorbant non poreux et a pu être exprimée analytiquement par plusieurs modèles. Le modèle choisi ici est celui de Harkins et Jura où  $t$  est exprimée sous la forme :

$$t = \sqrt{\left( \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)} \quad \text{Eq 62}$$

D'après cette équation, il est possible de calculer  $t$  en Å à partir de  $P/P_0$ . Dans l'étape de calcul suivante, il faut tracer la quantité de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de  $t$  (Figure 56).

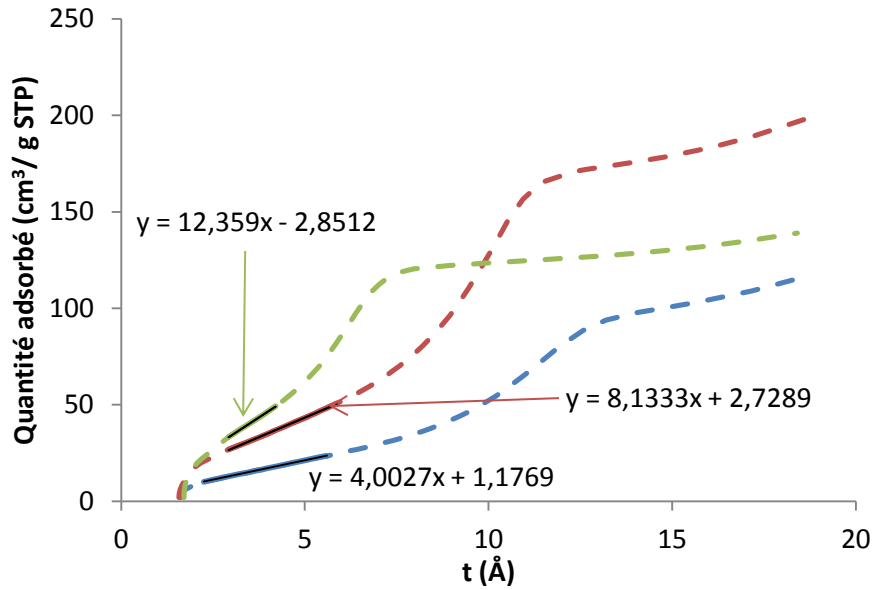


Figure 56 : Courbes transformée t pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption d'azote

Si l'adsorbant est un mixte micro-mésoporeux, la courbe transformée t n'est plus une droite tant que les micropores se remplissent. Lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la couche transformée devient une droite avant la condensation capillaire. Dans ces cas-là,  $S_{ext}(t)$  s'exprime en fonction de la pente  $s(t)$  comme :

$$S_{ext}(t) = 4,37 * s(t) * t_{mono} \quad \text{Eq 63}$$

avec  $t_{mono}$ , l'épaisseur d'une monocouche de  $N_2$  soit 3,54 Å.

Géopolymère	Geo Na	Geo K	Geo Cs
$S_{ext}(t)$ (m <sup>2</sup> /g)	62	126	191
$S_{BET} - S_{ext}(t)$ (m <sup>2</sup> /g)	4 ± 0,2	9 ± 0,5	4 ± 0,2
% microporosité	6,2	6,8	1,9

Tableau 14 : Résultats des calculs de surface microporeuse par la méthode t-plot pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs référence lyophilisés après démoulage pour des mesures d'adsorption d'azote

Bien que le pourcentage de microporosité soit faible, il semblerait que les géopolymères soient formés d'une part de micropores (entre 4 et 9 m<sup>2</sup>/g selon les échantillons). Cependant la valeur de t utilisée dans cette méthode est calculée à partir de la théorie BET qui elle-même repose sur de nombreuses hypothèses. Ces résultats sont donc à interpréter avec prudence. Si la présence de



micropores est avérée, les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET sont donc des surfaces spécifiques équivalentes.

Il faut noter que la validité des valeurs calculées dans les paragraphes précédents (surface spécifique équivalente BET, distribution en taille de pores, volume poreux, surface des micropores) est conditionnée à un ensemble d'hypothèses simplificatrices, notamment concernant la géométrie des pores, qui ne correspondent sans doute pas au cas des géopolymères. Elles ne constituent que des approximations et sont relatives. Elles seront donc utilisées dans un but comparatif. A cet égard, il peut être intéressant de rapprocher les résultats obtenus par adsorption d'azote à ceux obtenus par adsorption de vapeur d'eau. La molécule d'eau ayant une taille plus faible que la molécule de diazote, elle peut éventuellement avoir accès à des catégories de pores différentes. De plus, au contraire de l'azote, la molécule d'eau n'est pas inerte et peut entrer en interaction avec le matériau. Les isothermes ont été réalisées au sein du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (UMR CNRS/Université de Lorraine).

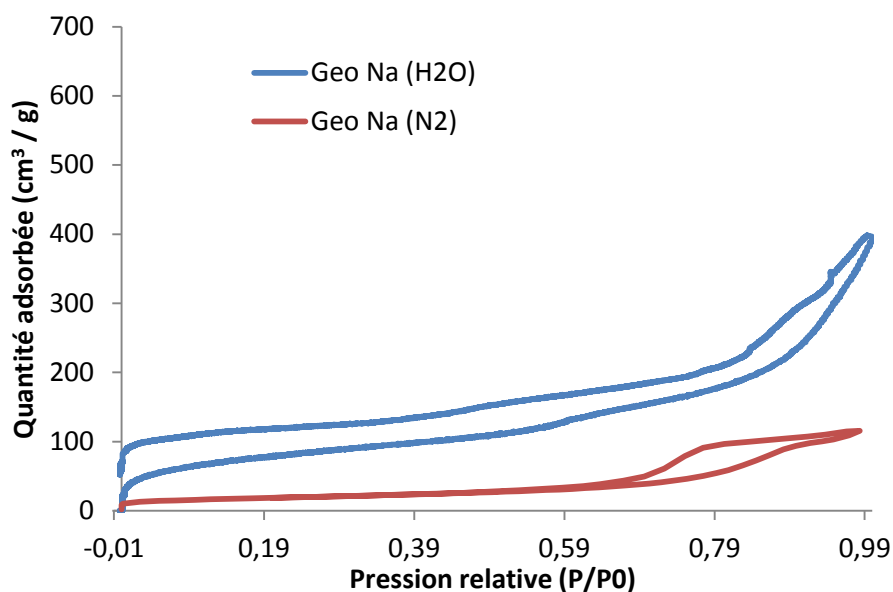


Figure 57 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote et de vapeur d'eau du Geo Na

La mesure a également été réalisée sur le Geo K. Cette expérience a été réalisée deux fois (Figure 58).

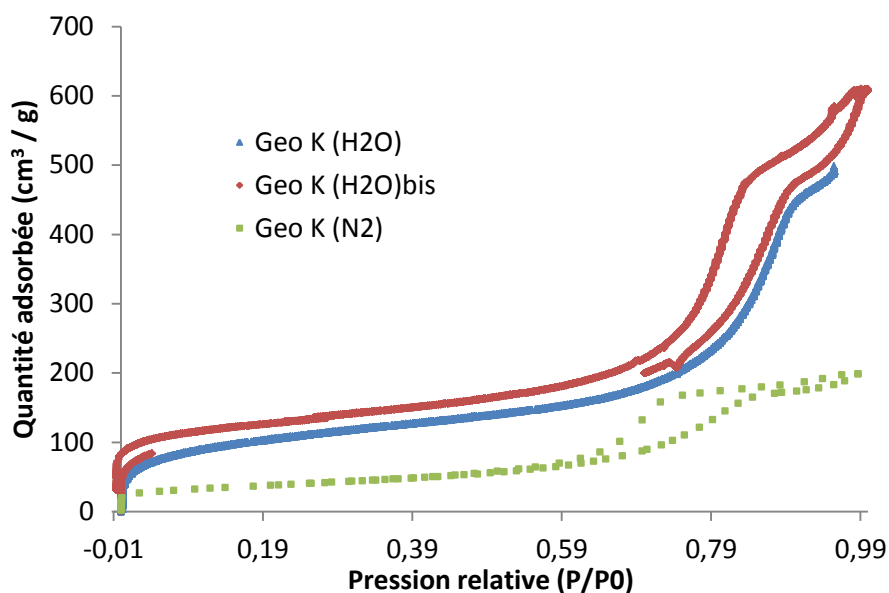


Figure 58 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote et de vapeur d'eau du Geo K

Des problèmes sont survenus pendant ces mesures et une partie de l'isotherme est manquante. Par ailleurs, les deux expériences ne sont pas exactement reproductibles ce qui témoigne de l'incertitude de la mesure. Cela pourrait être dû à un état de dégazage pas tout à fait équivalent au départ. Une première observation est que le Geo K adsorbe plus d'eau que le Geo Na. De plus, pour les deux types de géopolymères, la quantité de gaz adsorbée est plus élevée en adsorption de vapeur d'eau qu'en adsorption d'azote. Ceci s'explique car en plus des aspects texturaux comme la surface externe et la microporosité, il peut exister un effet des cations compensateurs de charges de la structure.

La forme des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau du Geo K est similaire à celle obtenue par adsorption d'azote. L'isotherme est de type IV avec des branches de type H<sub>2</sub>. Un palier de saturation est observé (réduit à un point d'inflexion). Par contre pour le Geo Na, les résultats diffèrent quelque peu. Le palier de saturation n'est pas observé lors de l'adsorption de vapeur d'eau. Cela peut être dû à la présence de pores de grande taille qui ne seraient pas remplis ou alors le palier est confondu avec la montée enregistrée en fin d'adsorption, au-delà de P/P0=0,95. Les pores de plus grande taille pourraient notamment apparaître du fait de la présence de bulles d'air au moment de la gâchée. Enfin, la petite marche observée à P/P0=0,6 sur la branche d'adsorption de l'isotherme du Geo Na, pourrait être le signe d'une hydratation des cations Na<sup>+</sup> dans le matériau. Les cations Na<sup>+</sup> étant moins caothrope, c'est-à-dire qu'ils désordonnent moins les molécules d'eau voisines que les cations K<sup>+</sup>, il est possible que cette organisation conduise à des adsorptions particulières au cours de l'hydratation du Geo Na. Enfin, pour les deux géopolymères analysés par adsorption de vapeur d'eau, la fermeture de l'hystérésis n'est pas observée. C'est le signe que l'eau a une forte affinité avec la surface des géopolymères. Cette interaction sera étudiée plus en détail dans le §2 de ce chapitre.

Malgré le caractère incomplet des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau, la surface spécifique peut tout de même être calculée selon la méthode BET. La molécule d'eau peut fortement se déformer lorsqu'elle est adsorbée, deux valeurs d'encombrement peuvent ainsi être utilisées dans le calcul de la surface BET selon l'interaction plus ou moins forte pouvant exister entre les molécules d'eau et la surface du solide [176]. La valeur de l'encombrement de l'eau à l'état liquide est de  $10,6 \text{ \AA}^2$ , alors que celle définie par Harkins et Jura [177] est de  $14,8 \text{ \AA}^2$ . Dans ces cas-là les surfaces spécifiques BET sont calculées grâce aux équations Eq 64 et Eq 65.

$$S_{BET(\text{liquide})} = 2,849 * Q_m \quad \text{Eq 64}$$

$$S_{BET(\text{Harkins})} = 3,978 * Q_m \quad \text{Eq 65}$$

Comme précédemment, la valeur de  $Q_m$  et de la constante C (Tableau 15) pour chaque géopolymère est déterminée à l'aide de la transformée BET (Figure 59).

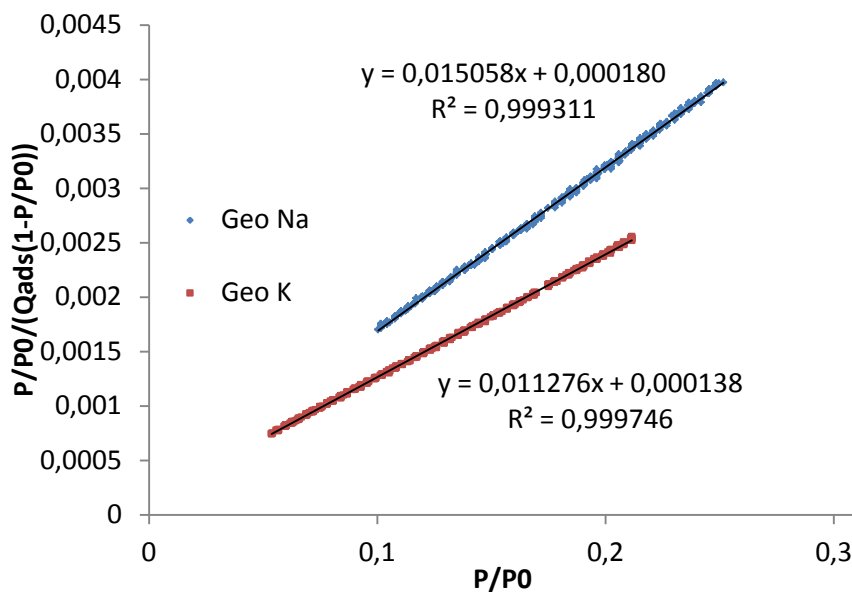


Figure 59 : Transformée BET pour calcul de la surface spécifique des Geo Na et Geo K lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption de vapeur d'eau

Géopolymère	Geo Na	Geo K
<b>C</b>	84,4	82,7
<b><math>Q_m</math> (cm<sup>3</sup>/g STP)</b>	65,6	87,6
<b><math>S_{BET(Liquide)}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	187 ± 9	258 ± 13
<b><math>S_{BET(Harkins)}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	261 ± 13	348 ± 17

**Tableau 15 : Paramètres permettant de calculer la surface spécifique BET et résultat pour les Geo Na et Geo K lyophilisés après démoulage et analysés par adsorption de vapeur d'eau**

Comme dans le cas de l'adsorption d'azote, les valeurs de  $C$  sont proches et la valeur de  $Q_m$  est plus élevée dans le cas du Geo K.

Le calcul de la surface BET donne ainsi une valeur comprise entre 187 et 261 m<sup>2</sup>/g pour le Geo Na. Dans le cas du Geo K, le calcul de surface spécifique a été réalisé grâce à la première isotherme (complète aux basses pressions relatives). Une valeur comprise entre 258 et 348 m<sup>2</sup>/g est déterminée selon l'encombrement de la molécule d'eau. Ces valeurs de surfaces pour les deux types de géopolymères sont entre deux et quatre fois plus élevées que la surface spécifique obtenue en adsorption d'azote, ce qui démontre le caractère relatif des valeurs obtenues. Il faut être prudent dans l'interprétation de ces résultats car la molécule d'eau possède la capacité d'interagir avec la surface du matériau. L'augmentation de la surface spécifique équivalente en adsorption de vapeur d'eau par rapport à l'azote pourrait ainsi être surestimée du fait d'interactions spécifiques de la molécule d'eau avec la surface des géopolymères. Il pourrait par exemple s'agir de l'interaction avec les cations de la structure, qui sont des sites privilégiés d'interaction avec l'eau (sphère d'hydratation). Cette adsorption supplémentaire pourrait également être impliquée par la porosité accessible à l'eau mais qui ne l'est pas à l'azote pour la même gamme de  $P/P_0$ .

Alors qu'en adsorption d'azote, la valeur de surface spécifique du Geo K était deux fois plus élevée que celle du Geo Na, en adsorption d'eau elle n'est que 1,2 fois plus élevée. Par contre, la différence entre les valeurs de surface spécifique de ces deux types de géopolymères est comprise entre 71 et 87 m<sup>2</sup>/g. Dans le cas des mesures d'adsorption d'azote, cette même différence est de 69 m<sup>2</sup>/g. Ces différences similaires en adsorption de vapeur d'eau et d'azote pourraient démontrer que les porosités accessibles par la molécule correspondante sont similaires. La différence entre les valeurs de surface spécifique entre le Geo Na et Geo K serait donc bien un effet de porosité. Le fait que les valeurs de surface spécifique soient si élevées en adsorption de vapeur d'eau par rapport à l'azote proviendrait donc d'une plus forte interaction de la molécule d'eau avec les géopolymères que l'azote.

En supplément des informations sur la porosité, la mesure par adsorption d'eau a donc mis en évidence une interaction forte de l'eau avec les géopolymères. En effet, l'hystérésis ne se referme pas aux basses pressions relatives. Une partie de l'eau n'est pas simplement adsorbée physiquement à la surface des géopolymères mais forme des liaisons plus fortes. Cette interaction sera abordée plus en détail dans le §2 de ce chapitre concernant l'étude de l'eau dans les géopolymères.

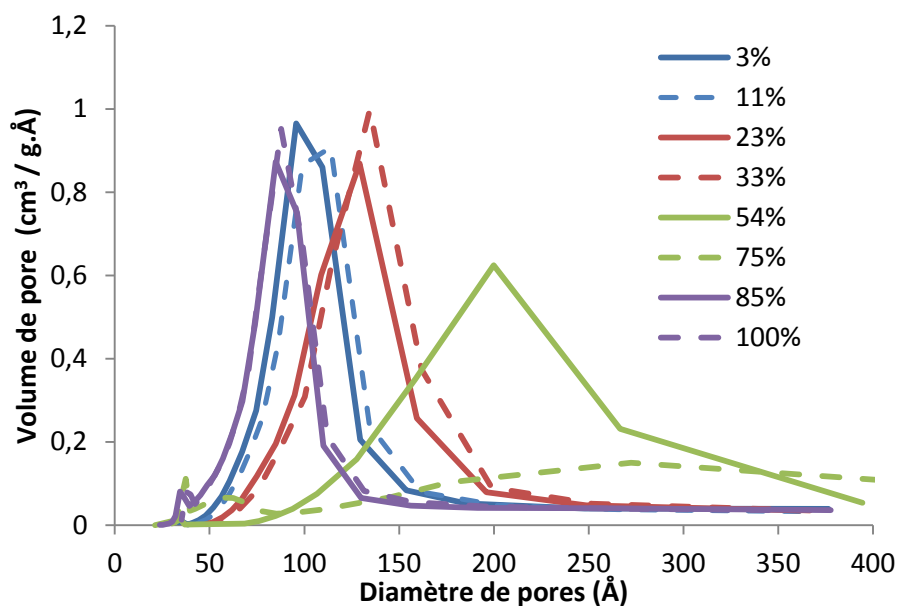
L'étude de la porosité par ces deux méthodes a permis de confirmer les résultats obtenus. Cependant, il serait intéressant d'étudier la porosité des géopolymères avec des méthodes reposant sur des phénomènes physiques différents comme par exemple la diffusion aux petits angles ou la cryoporométrie RMN. La méthode de calcul de surface spécifique par la méthode BET et de distribution en taille de pores par la méthode BJH sera identique par la suite et ne sera donc plus détaillée.

### **1.3 Effet de l'humidité relative de stockage, de la lyophilisation et du traitement thermique**

Ces différents traitements sont envisagés afin de modifier la teneur en eau des géopolymères et d'observer l'effet de ce paramètre sur les dégagements d'hydrogène sous irradiation. Cependant, comme ces paramètres peuvent être corrélés, il faut au préalable déterminer l'effet des traitements sur la porosité des géopolymères.

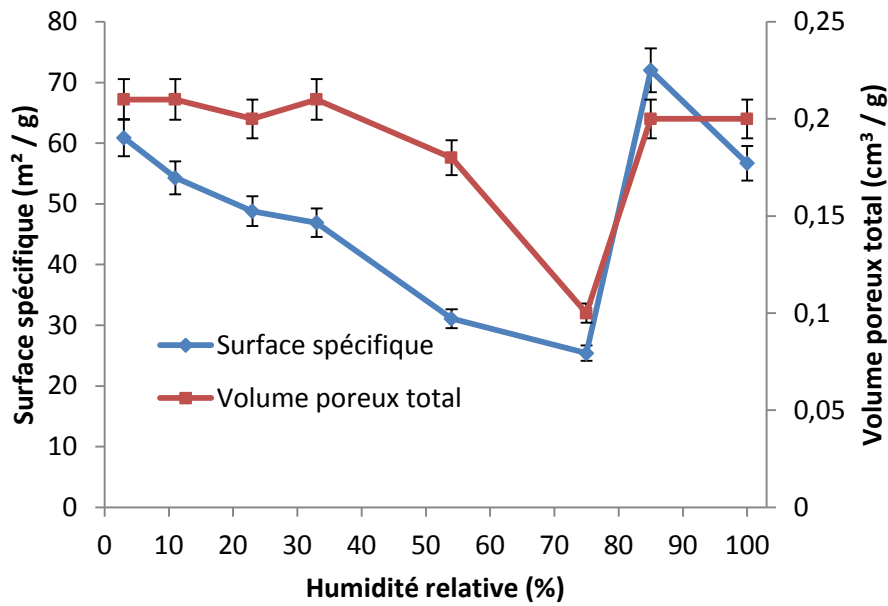
#### **1.3.1 Effet de l'humidité relative**

Dans un premier temps l'effet de l'humidité relative de stockage a été testé sur des échantillons de Geo Na démoulés un mois après le gâchage. Ils sont ensuite placés à des humidités relatives comprises entre 3 et 100 %. L'analyse de leur porosité est effectuée par adsorption d'azote lorsque la variation de masse de tous les échantillons est constante, c'est-à-dire après deux mois environ. La répartition en taille de pores et le volume poreux total sont déterminés d'après la méthode BJH et la surface spécifique par la méthode BET (Figure 60 et Figure 61). Les isothermes correspondantes sont présentées en annexe 3.



**Figure 60 : Distribution en taille de pores obtenue par adsorption d'azote dans le Geo Na stocké à différentes humidités relatives**

La taille de pores moyenne semble augmenter avec le pourcentage d'humidité relative jusqu'à 75 % et évolue par paliers. A 3 et 11 %, la taille de pores moyenne se situe autour de 10 nm et augmente jusqu'à 12,5 nm pour des échantillons stockés à 23 et 33 %. Les modifications sont ensuite beaucoup plus nettes. A 54 %, la taille de pores moyenne est déplacée à 18,5 nm avec une forte dispersion en taille entre 10 et 40 nm. A 75 %, les tailles sont tellement dispersées qu'il n'existe pas de taille de pores moyenne à proprement parlé. Par contre, pour des humidités relatives de 85 et 100 %, cette tendance n'est plus observée. La taille moyenne des pores est de 8 nm, ce qui est inférieur à la plus faible des valeurs jusqu'alors observées (10 nm à 3 % d'humidité relative). Cette même évolution est également observée à partir de la surface spécifique et du volume poreux total en fonction de l'humidité relative (Figure 61).



**Figure 61 : Evolution de la surface spécifique et du volume poreux total obtenus par adsorption d'azote dans le Geo Na en fonction de l'humidité relative de stockage après démoulage**

Un minimum à 75 % est observable pour les deux paramètres. A 85 et 100 % d'humidité relative, les échantillons retrouvent un volume poreux total semblable à 3 %. La surface spécifique passe par un maximum à 85 % puis diminue à son niveau initial à 100 %.

Ces résultats indiquent une destruction progressive du réseau poreux par l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à 75 %. A cette valeur, le volume poreux total et la surface spécifique sont à leur minimum et la taille de pores est très dispersée. A plus fort taux d'humidité, le réseau poreux semble préservé. La préservation du réseau poreux à fort taux d'humidité relative peut s'expliquer grâce à la loi de Kelvin-Laplace. En considérant l'angle de mouillage comme nul (l'eau se condense sur des parois où se trouve déjà de l'eau liquide) et en utilisant la définition de l'humidité relative  $HR = \frac{P_v}{P_{sat}} * 100$ , cette loi définit le rayon des pores saturés en eau en fonction de l'humidité relative (Eq 66 et Figure 62 représentée selon le diamètre des pores). Elle permet donc de connaître le taux d'humidité à appliquer pour saturer les pores en dessous d'une certaine taille.

$$\ln\left(\frac{HR}{100}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \quad \text{Eq 66}$$

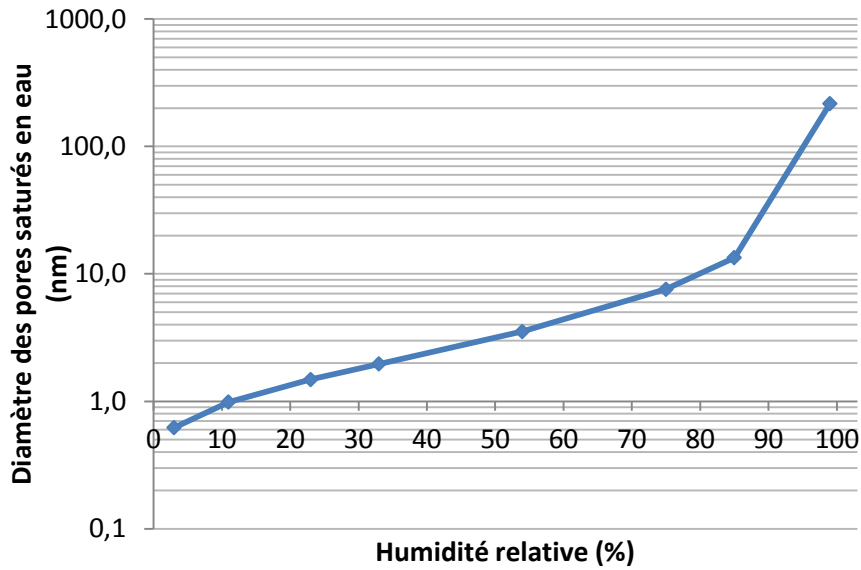


Figure 62 : Représentation de la loi de Kelvin-Laplace

En mettant en relation cette loi et le volume de pores cumulé calculé précédemment par la méthode BJH, il est possible de connaître approximativement le volume des pores impactés par le séchage dû aux humidités relatives inférieures à 100 %.

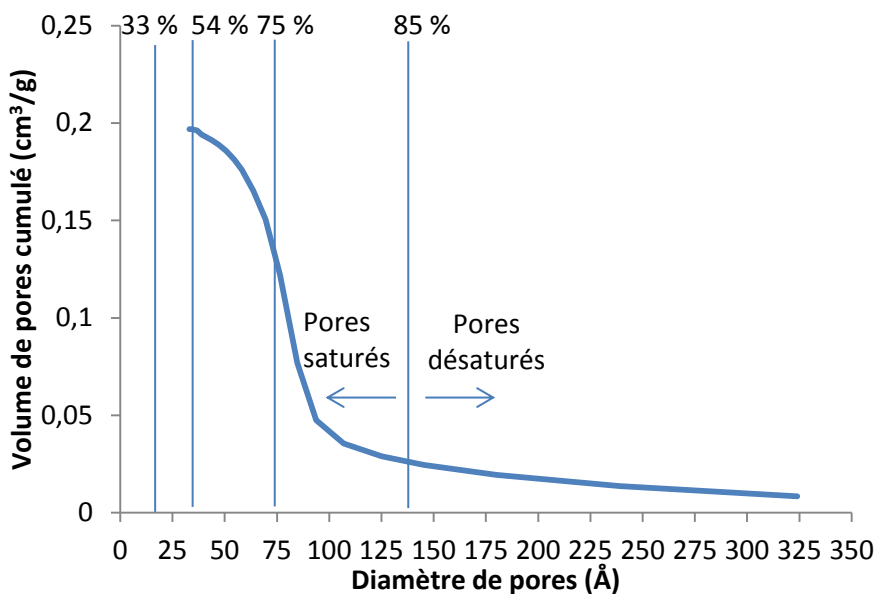


Figure 63 : Volume de pores cumulé selon la méthode BJH pour le Geo Na stocké à 100 % d'humidité relative et analysé par adsorption d'azote

Dans le cas du Geo Na, en prenant comme référence l'échantillon conservé à 100 % d'humidité relative, plus l'humidité relative diminue, plus le volume de pores désaturés augmente. A 85 % d'humidité relative, les pores de taille inférieure à 13,4 nm sont saturés en eau selon la loi de Kelvin-Laplace. De ce fait, d'après la Figure 63, la quasi-totalité des pores dans le Geo Na est saturée en eau, aucune pression capillaire ne s'exerce et le réseau poreux est stable. Pour des humidités relatives



inférieures à 33 % d’humidité relative, tous les pores de tailles supérieures à 2 nm sont désaturés. Là encore, aucune pression capillaire ne s’exerce et le réseau poreux est stable. Par contre, en se plaçant à 75 % d’humidité relative, la taille de pores critique est de 7,6 nm. Cette valeur est proche du diamètre moyen des pores du Geo Na (8,1 nm). De ce fait, seuls les pores de taille inférieure à 7,6 nm restent saturés. Cela correspond à une situation où, si le système poreux était maintenu en l’état, il serait insaturé et subirait des pressions capillaires négatives fortes. C’est précisément à cette humidité relative qu’une majorité de pore est désaturée, que le volume poreux chute et que la répartition en taille de pores évolue. D’après la Figure 63, le volume des pores désaturés représente environ 65 % du volume poreux total. Pour essayer de comprendre plus finement ce résultat et notamment expliquer l’évolution de la porosité entre 3 et 75 % d’humidité relative, il faut s’intéresser à la cinétique de séchage des échantillons. Le suivi de la masse au cours du temps donne une idée de cette cinétique (Figure 65 et Tableau 16).

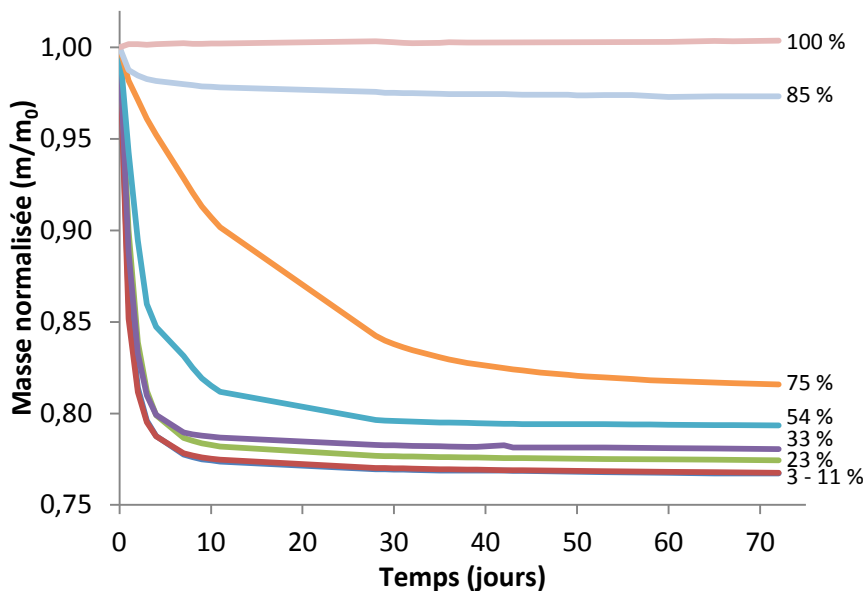


Figure 64 : Evolution au cours du temps de la masse du Geo Na stockés à différentes humidités relatives

	85 %	75 %	54 %	33 %	23 %	3 %	11 %
<b>Vitesse (<math>j^{-1}</math>)</b>	-0,01	-0,02	-0,055	-0,085	-0,085	-0,095	-0,095

Tableau 16 : Vitesse de séchage tangentielle à  $t=0$  du Geo Na sous différentes humidités relatives

Tout d’abord, entre 3 et 33 % d’humidité relative, les évolutions de la masse normalisée au cours du temps sont similaires. En mettant en relation ce graphique avec la distribution en taille de pores des mêmes échantillons (Figure 60), il peut être observé que pour des évolutions de perte de masse quasi identique (3 et 11 % ou 23 et 33 % d’humidité relative), les porosités résultantes sont également similaires. De plus, plus le taux d’humidité relative est différent de 100 %, plus la vitesse

initiale de séchage est rapide (Tableau 16). Le séchage pour des échantillons à 54 et 75 % d'humidité relative est donc très ralenti par rapport aux pourcentages d'humidité relative inférieurs. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une rugosité de surface dont le diamètre serait inférieur à la taille du pore ou plus simplement du fait de condition d'humidité moins extrême. Entre 3 et 33 % d'humidité relative, les conditions de stockage pour un échantillon hydraté sont plus contraignantes qu'à 75 % où l'évaporation est plus lente.

L'évolution de la porosité pourrait être due à la formation de ménisques d'eau dans les pores lors du séchage des échantillons. Ces ménisques sont à l'origine de contraintes à la surface des pores du géopolymère. En séchant rapidement un échantillon, l'apparition des ménisques est brève et les pores sont rapidement désaturés. Les pressions capillaires résultantes sont donc faibles et les valeurs de porosité se rapprochent de celles obtenues pour des géopolymères ayant une majorité de pores saturés en eau (85 et 100 % d'humidité relative). A l'inverse, quand l'échantillon sèche lentement, les pressions capillaires exercées lors de l'apparition des ménisques agissent sur une plus longue période et déforment le réseau poreux. Ces modifications ne sont pas observées à 85 % d'humidité relative car une majorité de pores est saturée. L'effet des ménisques peut notamment se traduire par des fermetures de pores ce qui expliquerait la chute du volume poreux total. Le décalage vers les plus grandes tailles pourrait provenir de l'apparition de fissures ou de la connexion de plusieurs pores de faible taille.

Une seconde hypothèse pourrait être l'évolution du réseau poreux due à des pressions de cristallisation. La solution porale étant composée de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (cf §2.4 du chapitre 3), les sels  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont susceptibles de cristalliser lors d'un abaissement de la saturation des pores. Ce phénomène a déjà été observé dans des roches poreuses [178, 179]. Selon le taux d'humidité, la quantité et la nature des cristaux évoluent et peuvent modifier la porosité lors de leur croissance. Cependant, les analyses DRX n'ont pas montré l'apparition de ces phases cristallines (annexe 4).

Afin d'élargir ces expériences, l'évolution de la porosité du Geo K et Geo Cs a également été étudiée lors d'un stockage à 54 % d'humidité relative. Deux types de mesures ont été réalisés : une sur un géopolymère stocké à 54 % d'humidité relative pendant sept jours et l'autre pendant trois mois. Les distributions en taille de pores sont comparées à celle d'un géopolymère de même nature lyophilisé après démoulage afin de préserver sa structure poreuse initiale. Le schéma de la Figure 65 représente le processus réalisé dans cette expérience.

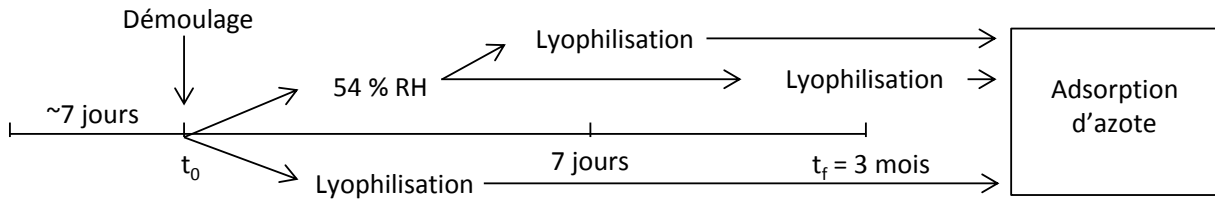


Figure 65 : Schéma représentatif de l'expérience réalisée pour démontrer l'effet d'un stockage à 54 % d'humidité relative

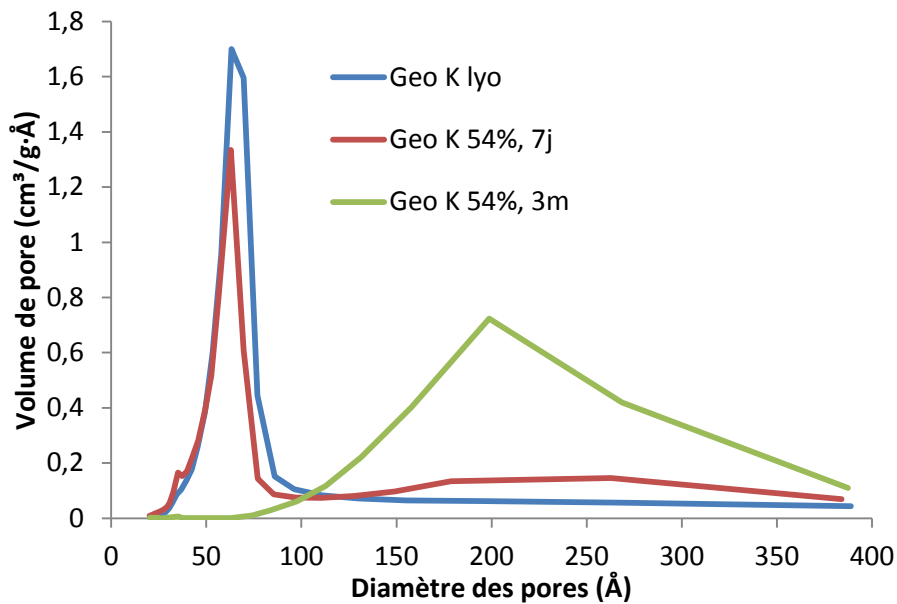


Figure 66 : Distribution en taille de pores du Geo K stocké à 54 % d'humidité relative pendant 7 jours et 3 mois et analysé par adsorption d'azote

La distribution en taille de pores du Geo K évolue après un stockage à 54 % d'humidité relative (Figure 66). Après sept jours, l'échantillon n'est pas stabilisé mais l'évolution commence à être observée. Le volume des pores ayant une taille moyenne d'environ 6 nm diminue et une bosse large est observée pour de plus grandes valeurs de tailles de pores. Après trois mois, l'échantillon est stable, le pic à 6 nm a disparu au profit d'un pic large centré autour de 20 nm. A 54 % d'humidité relative, il y a donc un élargissement des pores de taille initiale 6 nm. Cette expérience confirme les résultats obtenus dans le cas du Geo Na. A ce taux d'humidité relative, les pores du Geo K ne sont pas saturés en eau car de taille supérieure à 3,5 nm selon la loi de Kelvin-Laplace. La structure poreuse n'est donc pas préservée. Comme dans le cas du Geo Na, cette évolution de porosité pourrait provenir de la formation de ménisques couplée à une vitesse de séchage lente impliquant de fortes pressions capillaires sur une plus longue durée.

La même expérience est réalisée pour le Geo Cs (Figure 67).

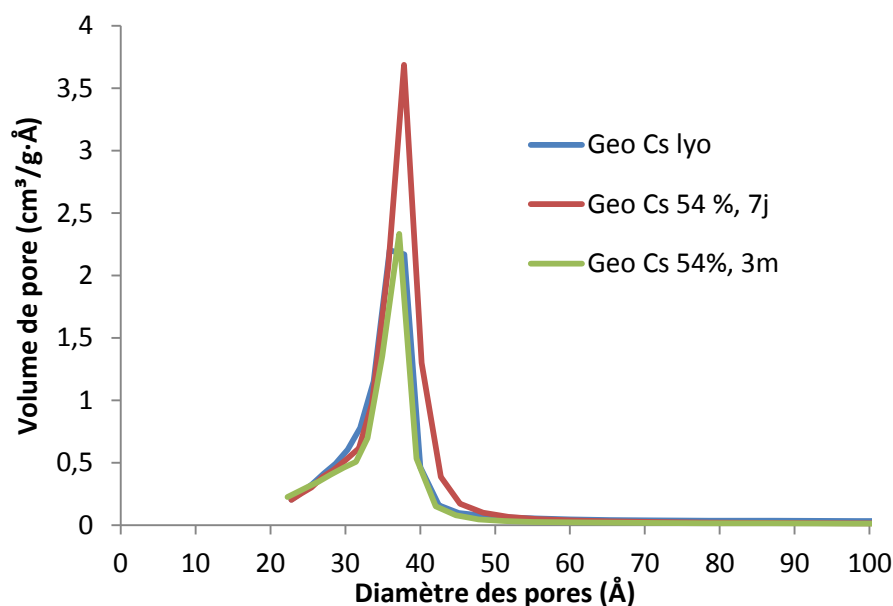


Figure 67 : Distribution en taille de pores du Geo Cs stocké à 54 % d'humidité relative pendant 7 jours et 3 mois et analysé par adsorption d'azote

Les résultats diffèrent de ceux obtenus pour les Geo Na et Geo K. En effet, aucune évolution majeure de la porosité n'est observée. Les distributions en taille de pores des géopolymères lyophilisés après démoulage ou ayant subi une cure à 54 % d'humidité relative pendant trois mois se superposent quasiment parfaitement. Après sept jours à 54 % d'humidité relative, le volume des pores de taille 3,6 nm semble augmenter mais comme il revient finalement à son état initial après trois mois de cure, ce résultat mériterait d'être confirmé. Comme l'explique la loi de Kelvin-Laplace, sous une humidité relative de 54 % les pores ayant une taille inférieure à 3,5 nm (comme dans le cas du Geo Cs) sont saturés en eau. Cette saturation empêche la destruction du réseau poreux.

L'évolution de la porosité des géopolymères lors du séchage sous humidité relative reste un sujet à approfondir pour confirmer ou non les hypothèses précédentes. Il faudrait notamment réaliser les mêmes expériences mais en adsorption, c'est-à-dire ré-humidifier des échantillons préalablement séchés. A 75 % d'humidité relative, la plupart des pores ne se saturent pas en eau, il n'y aurait alors pas formation de ménisques et le réseau poreux n'évoluerait pas.

### 1.3.2 Effet de la lyophilisation

La lyophilisation est une méthode d'élimination de l'eau qui est utilisée notamment dans le cadre d'analyse d'adsorption d'azote. Il a été démontré que cette méthode douce préserve le réseau poreux [161]. Ainsi un échantillon stocké à 100 % d'humidité relative et un échantillon lyophilisé auront la même porosité mesurée par adsorption d'azote puisqu'une lyophilisation préalable à l'analyse de porosité est nécessaire. Il est toutefois probable que leur réseau poreux évolue différemment dans le temps du fait de la présence ou non d'eau à l'intérieur des pores. La Figure 68

présente un schéma de l'expérience réalisée et la Figure 69 les répartitions en taille de pores du Geo Na placé à 100 % d'humidité relative et lyophilisé après démoulage. L'échantillon lyophilisé le reste jusqu'à l'analyse pour éviter la reprise en eau. Le temps de lyophilisation n'a aucune influence sur le matériau.

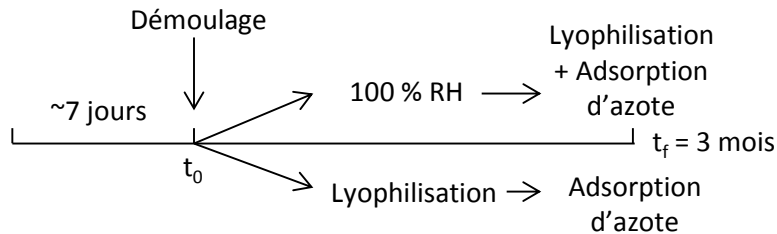


Figure 68 : Schéma représentatif de l'expérience réalisée pour démontrer l'effet de la lyophilisation

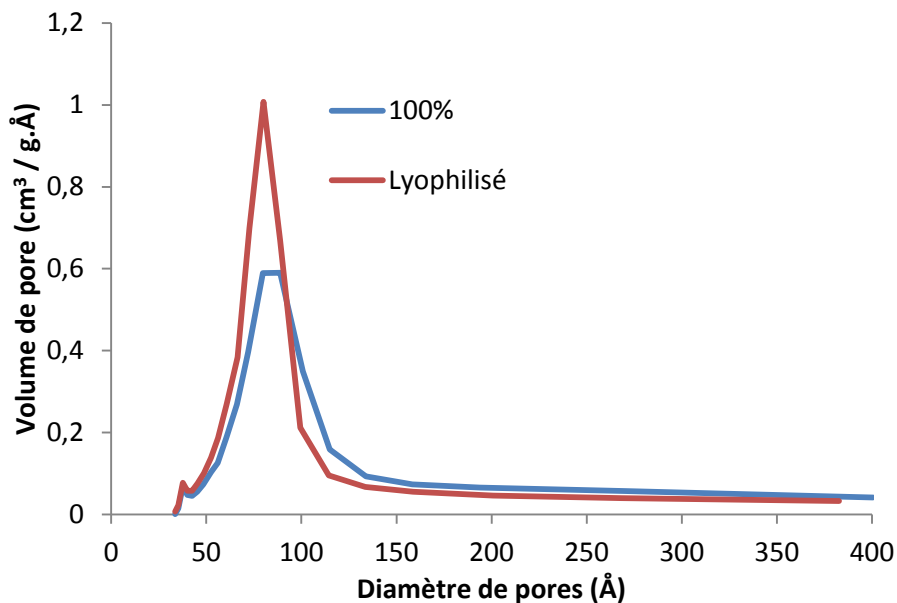


Figure 69 : Distribution en taille de pores du Geo Na âgé de 3 mois stocké à 100 % d'humidité relative ou lyophilisé après démoulage et analysé par adsorption d'azote

Après 3 mois, les échantillons sont semblables. Le volume poreux et la dispersion en taille du géopolymère stocké à 100 % d'humidité relative sont légèrement plus faibles que ceux de l'échantillon lyophilisé après le démoulage. Il semblerait que la porosité du géopolymère lyophilisé ait moins évoluée que celle de l'hydraté. Cela confirme les résultats selon lesquels le volume poreux total des géopolymères hydratés diminue avec le temps [27]. L'échantillon lyophilisé représenterait ainsi le géopolymère à un instant donné qui serait celui du moment de la lyophilisation. Cependant, cette différence est négligeable dans le cadre des études du comportement des géopolymères sous irradiation.

### 1.3.3 Effet du traitement thermique

Afin de les sécher plus efficacement, des échantillons de géopolymère sont chauffés à différentes températures. Ce traitement thermique est potentiellement responsable d'une évolution de la porosité du fait des contraintes engendrées par l'évaporation de l'eau. Il est donc nécessaire de vérifier que les éventuelles modifications sont négligeables vis-à-vis de celles attendues après irradiation.

Pour cela, deux protocoles ont été mis en place. Le premier consiste à chauffer des échantillons pendant 24 heures après le démoulage (après 1 mois) à des températures de 80, 150 et 350 °C. Dans le second, les échantillons sont au préalable lyophilisés pendant deux jours après le démoulage. En effet, la lyophilisation permet de diminuer la teneur en eau des échantillons de manière plus « douce ». Ainsi, les contraintes au sein du matériau pendant le traitement thermique devraient être moins grandes et entraîner des modifications mineures. Les échantillons sont analysés par adsorption d'azote (Figure 70).

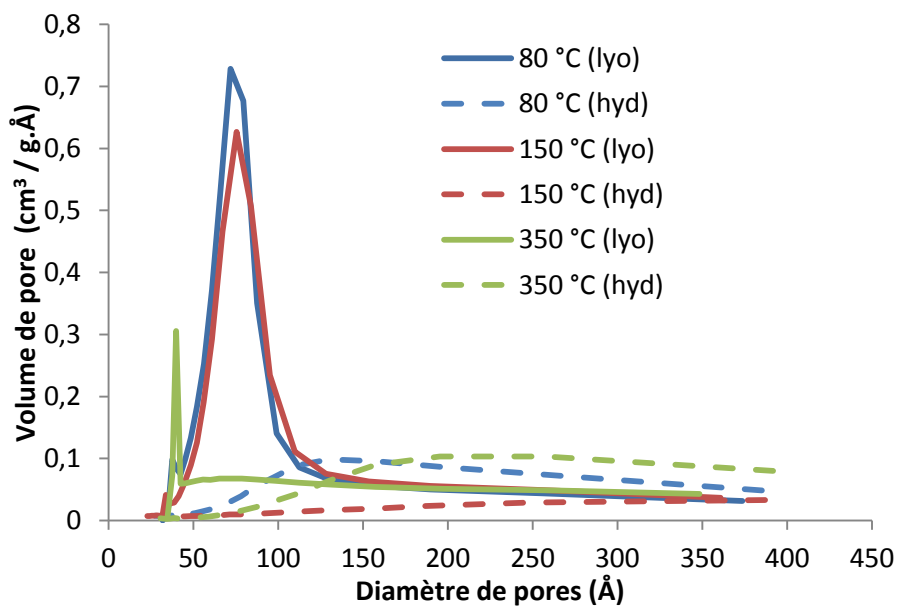


Figure 70 : Distribution en taille de pores du Geo Na hydraté et lyophilisé ayant subi un traitement thermique à 80, 150 et 350 °C pendant 24 h et analysé par adsorption d'azote

La distribution en taille de pores des échantillons évoluent peu lorsqu'ils ont été préalablement lyophilisés et chauffés à 80 et 150 °C. Elle est similaire à celle obtenue sur des échantillons n'ayant subi aucun traitement particulier. Toutefois, les échantillons non lyophilisés et traités thermiquement à ces mêmes températures sont fortement impactés. Le réseau poreux semble complètement détruit du fait des contraintes trop fortes appliquées à la surface des pores engendrées par l'évaporation de l'eau. La porosité du géopolymère ayant subi un traitement thermique à 350 °C, qu'il soit préalablement lyophilisé ou non, est détruite. A cette température une plus forte quantité d'eau résiduelle est éliminée. Les contraintes sont donc élevées, que l'échantillon

soit partiellement ou totalement hydraté. Pour préserver la porosité, il aurait fallu sécher progressivement le géopolymère en lui faisant subir un traitement thermique avec une montée en température plus douce.

Afin de préserver le réseau poreux, les échantillons à irradier seront lyophilisés avant traitement thermique. Dans le cas du géopolymère chauffé à 350 °C, les résultats devront être analysés avec précaution sachant que la porosité a fortement évolué.

Ces résultats paraissent surprenants comparés aux résultats obtenus en adsorption d'azote puisque le dégazage a lieu à la même température (350 °C) et qu'aucune modification n'est alors observée. Ceci peut s'expliquer par le fait que le dégazage sous vide à 350 °C est précédé d'un pré-dégazage de 120 minutes à 90 °C sous un vide secondaire. Ce pré-traitement a pour effet d'éliminer une partie de l'eau et évite les contraintes ensuite engendrées par une chauffe à 350 °C.

#### **1.4 Conclusion sur l'évolution de la porosité**

Ces expériences préliminaires démontrent à quel point les géopolymères sont évolutifs. Ainsi, un grand nombre de paramètres sont susceptibles de modifier la porosité. Il faut donc prendre plusieurs précautions afin d'obtenir des résultats reproductibles :

- contrôler le temps de démoulage qui ne doit pas être trop court pour laisser le réseau se former correctement et éviter un séchage prématuré entraînant l'apparition de fissures,
- placer l'échantillon à une humidité relative proche de 100 % après démoulage, afin de préserver la structure poreuse initiale.

Enfin, le réseau poreux des géopolymères hydratés évolue avec le temps. Pour s'affranchir de cette évolution et démontrer un éventuel effet des irradiations sur la structure poreuse, les échantillons irradiés seront toujours analysés en même temps qu'une référence non irradiée issue de la même gâchée et conservée dans des conditions similaires.

La cure des géopolymères est également une étape déterminante de la formation de la structure poreuse. L'humidité relative de stockage des échantillons a une grande influence sur la porosité. Quand les pores ne sont pas saturés en eau, le réseau poreux semble être détruit, lorsque l'humidité relative de stockage impose une vitesse de séchage lente de l'échantillon. Cela pourrait être dû à des pressions capillaires trop importantes imposées par la présence de ménisque et d'un temps de séchage long (cas à 75 et 54 % d'humidité relative). Les traitements thermiques sont également susceptibles de détruire le réseau poreux en imposant de trop fortes contraintes lors de l'évaporation de l'eau.

Dans le but d'étudier l'influence de la porosité sur le dégagement de dihydrogène sous irradiation, une méthode de contrôle de la porosité a été choisie. En faisant varier la nature du cation alcalin de

la solution d'activation, la distribution en taille de pores est modifiée permettant ainsi l'étude de ce paramètre.

## **2 Etude de l'eau dans les géopolymères**

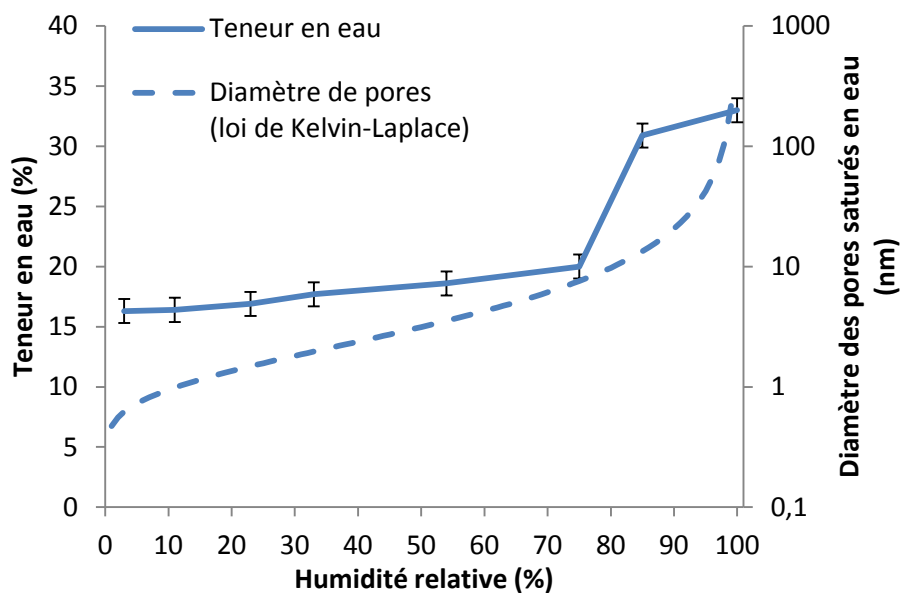
L'étude de l'eau dans les géopolymères est indispensable pour la compréhension des phénomènes de radiolyse responsables notamment du dégagement de dihydrogène. Dans cette partie, la teneur en eau des géopolymères sera étudiée et notamment en fonction de divers traitements (thermique, lyophilisation, stockage sous humidité relative contrôlée, saturation). La nature de cette eau est également une donnée importante. Il s'agit notamment de déterminer son état de confinement, son organisation ainsi que sa mobilité (plus ou moins liée). Enfin, la composition de la solution interstitielle est également étudiée puisque la présence de certains solutés est susceptible de modifier le mécanisme de la radiolyse de l'eau et donc les rendements radiolytiques.

### **2.1 Teneur en eau et force de liaison**

Comme évoqué précédemment dans l'étude de la porosité, différentes méthodes ont été utilisées pour faire varier la teneur en eau des géopolymères et ainsi étudier l'influence de ce paramètre sur les rendements de production de dihydrogène. Ces différents traitements ont été réalisés sur le Geo Na. Concernant le stockage à des humidités relatives contrôlées, un suivi de masse est effectué régulièrement jusqu'à ce que les échantillons soient à l'équilibre (Figure 64). Les pertes de masse sont similaires entre 3 et 33 % mais diffèrent à 54, 75 et 85 %. L'échantillon à 100 % ne subit aucune perte de masse.

La teneur en eau est ensuite déterminée par ATG (Figure 71).





**Figure 71 : Teneur en eau du Geo Na en fonction de l'humidité relative de stockage mesurée par ATG et mise en relation avec la loi de Kelvin-Laplace**

La teneur en eau évolue de façon cohérente en fonction de l'humidité relative selon la loi de Kelvin-Laplace énoncée précédemment. Pour des humidités relatives comprises entre 3 et 54 %, la teneur en eau évolue peu car d'après la loi de Kelvin-Laplace, seuls les pores de taille inférieure à 3,5 nm sont saturés en eau. Or, cette population de pores est quasiment inexistante d'après la distribution en taille de pores du Geo Na. Ceci explique donc la faible évolution de la teneur en eau dans cette gamme d'humidité relative. A partir de 75 % d'humidité relative, la teneur en eau augmente significativement. D'après la loi de Kelvin-Laplace, les pores de taille inférieure à 7,6 nm sont saturés. A 85 % d'humidité relative, la plus grande variation de teneur en eau est observée. En effet, une grande partie des pores du géopolymère sont saturés. Enfin, à 100 % les pores sont théoriquement tous saturés et la teneur en eau est maximale.

Le stockage sous humidité relative la plus basse (3 %) ne permet pas un séchage complet du géopolymère puisqu'il reste 16,3 % d'eau. Ceci peut s'expliquer par la présence de plusieurs types d'eau plus ou moins liée qu'il est possible d'identifier sur les courbes dérivées de la perte de masse de quelques échantillons stockés à différentes humidités relatives (Figure 72).

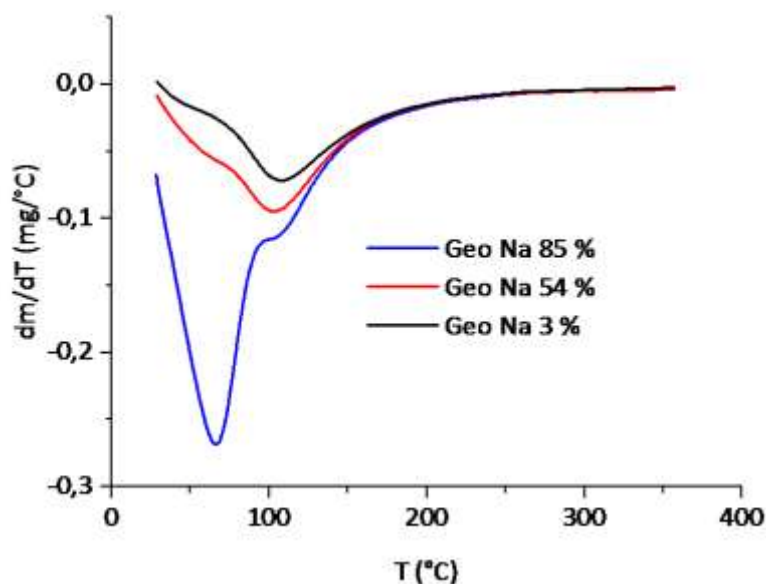


Figure 72 : Evolution de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température lors de l'ATG sur les Geo Na stockés à 85, 54 et 3 % d'humidité relative

Sur les courbes des dérivés de la perte de masse par rapport à la température de l'échantillon, plusieurs pertes de masse peuvent être identifiées : une première vers 70 °C et la seconde vers 105 °C. Lorsque l'humidité relative diminue, c'est le premier pic qui semble disparaître alors que le second ne semble pas être influencé. Il y a donc deux catégories d'eau dans le Geo Na :

- une eau peu liée qui s'évapore vers 70 °C,
- une eau plus difficilement évaporable et donc plus liée qui s'évapore vers 105 °C.

D'autres traitements ont donc été entrepris afin d'assécher plus efficacement le Geo Na (Tableau 17).

Traitement	Teneur en eau (%)
<b>Lyophilisation</b>	11,8 ± 1
<b>Traitement thermique 80 °C (24 h)</b>	7,8 ± 1
<b>Traitement thermique 150 °C (24 h)</b>	4 ± 1
<b>Traitement thermique 350 °C (24 h)</b>	1 ± 1

Tableau 17 : Teneur en eau mesurée par ATG du Geo Na après différents traitements

La teneur en eau résiduelle après lyophilisation est de 11,8 %. Cette technique ne permet donc pas de sécher totalement un géopolymère. Cette eau résiduelle après lyophilisation est non évaporable

car plus liée. Elle correspond au second pic observé sur la dérivée de la perte de masse. Elle peut être :

- liée aux cations de la structure du géopolymère et faire partie de la sphère d'hydratation,
- chimiquement liée (silanols à la surface des pores),
- de constitution ( $\text{OH}^-$  dans la structure) ou de cristallisation (eau de structure des minéraux par exemple).

Ces hypothèses expliqueraient pourquoi il est nécessaire de chauffer les géopolymères pour abaisser la teneur en eau et pourquoi, en adsorption de vapeur d'eau, une fermeture de l'hystérésis n'est pas observée. En chauffant pendant 24 h à 150 °C dans une étuve et à 350 °C dans un four, les teneurs sont respectivement de 4 et 1 %. L'eau résiduelle à 150 °C est certainement de l'eau liée puisque celle-ci s'évapore à partir d'une température de 100 °C, contrairement à l'eau dite « libre ». Après une chauffe à 350 °C, le géopolymère est considéré comme sec.

Pour les Geo K et Geo Cs, seuls trois traitements différents ont été testés (Tableau 18).

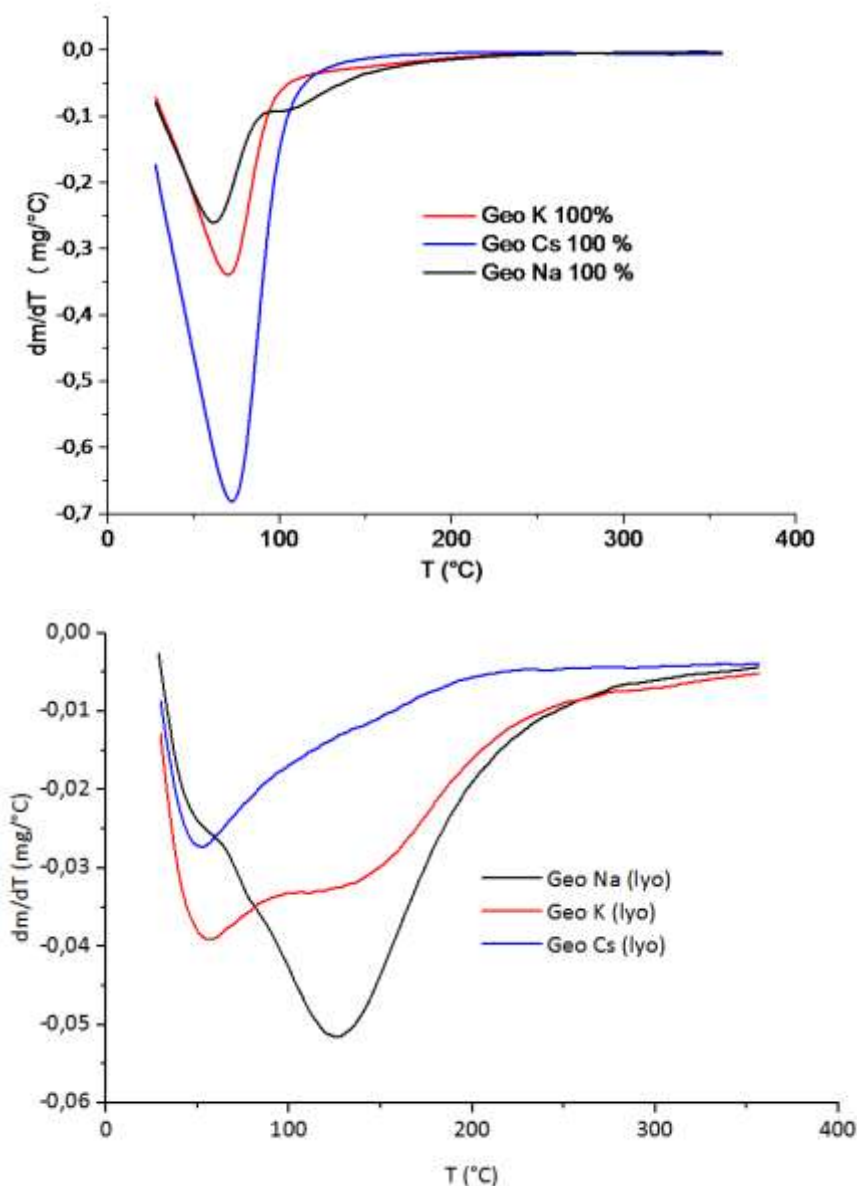
Traitement	Teneur en eau Geo-Na (%)	Teneur en eau Geo-K (%)	Teneur en eau Geo-Cs (%)
Stockage à HR 100 %	33,0 ± 1	33,9 ± 1	26,8 ± 1
Stockage à HR 54 %	18,6 ± 1	26,7 ± 1	23,5 ± 1
Lyophilisation	11,8 ± 1	9,6 ± 1	6,4 ± 1

Tableau 18 : Teneur en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs selon différents traitements mesurée par ATG

La perte d'eau des échantillons stockés à 54 % d'humidité relative est plus importante dans le cas du Geo Na et Geo K que pour le Geo Cs. Ce résultat s'explique une nouvelle fois par la loi de Kelvin-Laplace. Le Geo Cs étant formé de pores de plus petite taille, ils sont saturés à plus faible humidité relative. A 54 % d'humidité relative, le Geo Cs perd donc moins d'eau.

Enfin, alors que la teneur en eau du Geo K hydraté et stocké à 54 % est la plus élevée des trois types de géopolymères étudiés, celle obtenue après lyophilisation ne suit plus cette tendance. Les teneurs en eau diminuent dans le sens Geo Na > Geo K > Geo Cs. Cette tendance suit celle du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère d'hydratation des cations. En effet, ces valeurs sont de 3,5, 2,6 et 2,1 pour le sodium, potassium et césium respectivement [180]. Connaissant la teneur en eau et en calculant approximativement le nombre de cations présents au sein du réseau des géopolymères, il est possible de calculer le nombre de molécules d'eau par cations au sein des géopolymères. Après lyophilisation, ce nombre est de 2,2, 1,95 et 1,9 dans le cas des Geo Na, Geo K et Geo Cs, respectivement. Ainsi, la lyophilisation éliminerait une partie des molécules d'eau de la

sphère d'hydratation des cations. De plus, les dérivées de la perte de masse des échantillons de Geo Na, Geo K et Geo Cs stockés à 100 % d'humidité relative ou lyophilisés montrent également que le pic situé entre 100 et 120 °C est moins marqué dans le Geo Cs et le Geo K que dans le Geo Na. (Figure 73).



**Figure 73 : Evolution de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température lors de l'ATG sur les Geo Na, Geo K et Geo Cs stockés à 100 % d'humidité relative ou lyophilisés**

Concernant l'hypothèse d'une eau chimiquement liée, plus la surface spécifique est grande, plus le nombre de silanols devrait être grand. Il devrait donc rester plus d'eau après lyophilisation dans les Geo K et Geo Cs que dans le Geo Na. Or, ce n'est pas ce qui est observé. Cette hypothèse n'est donc pas envisageable car la teneur en eau des géopolymères évolue dans le sens inverse des surfaces

spécifiques. Cependant, des silanols ont tout de même été identifiés par spectroscopie IR. Le spectre IR du Geo Na (Figure 74) révèle la présence de différentes bandes caractéristiques des géopolymères qui sont détaillées en annexe 5. La bande de déformation angulaire antisymétrique dans le plan des silanols est observée comme un épaulement à environ  $920\text{ cm}^{-1}$ . A priori, du fait que la solution interstitielle soit très basique (pH proche de 13), les silanols devraient être majoritairement sous leur forme basique  $\text{SiO}^-$ . Or, la bande des silanols est visible sur le spectre IR.

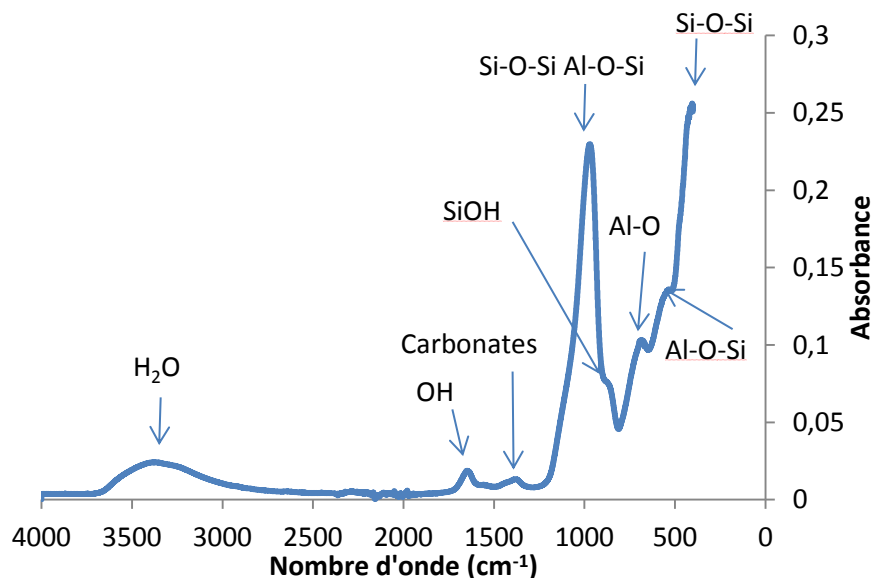
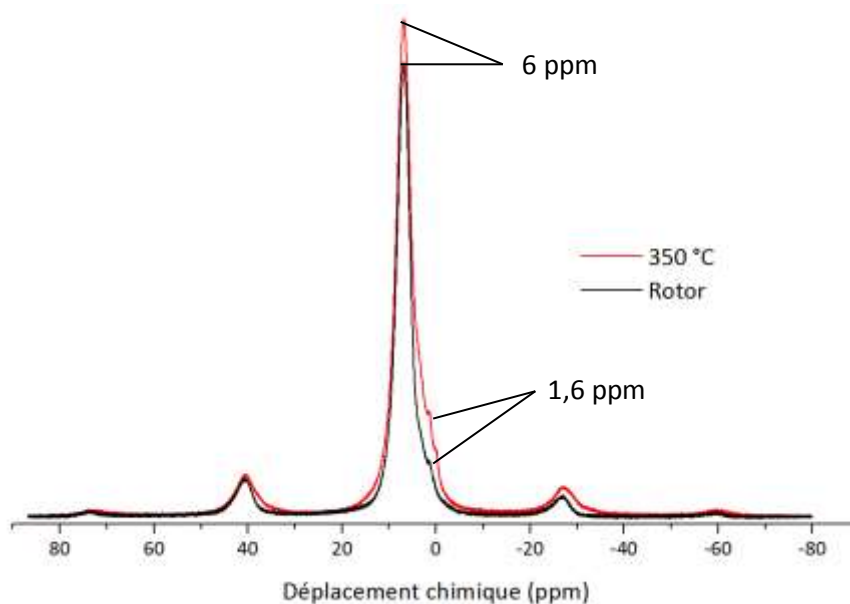


Figure 74 : Spectre infra-rouge caractéristique du Geo Na

Cette bande est d'ailleurs toujours visible sur les échantillons chauffés à  $150\text{ °C}$ . A  $350\text{ °C}$ , elle n'est plus observable. Une expérience de RMN  $^1\text{H}$  en rotation à l'angle magique d'un échantillon de Geo Na chauffé à  $350\text{ °C}$  a montré que le spectre obtenu est quasiment identique à celui d'un rotor vide (Figure 75).

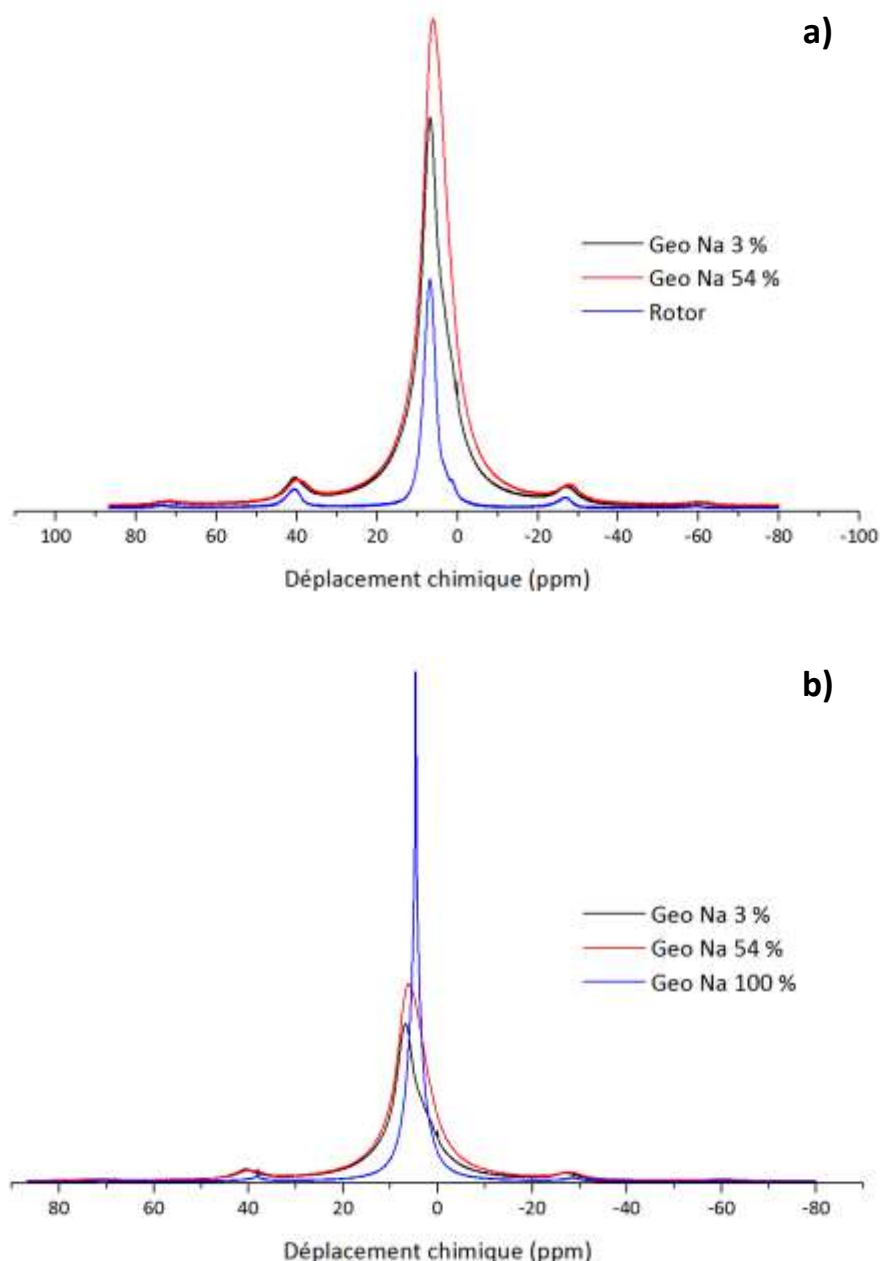


**Figure 75 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du rotor vide et du Geo Na chauffé à 350 °C pendant 24 h**

Aucun proton dû à la présence de silanols n'a été détecté dans un géopolymère chauffé à 350 °C. Cependant, le signal des silanols isolés se situe habituellement autour de 1,7 ppm [181], ce qui est proche du pic du signal du rotor se situant à 1,6 ppm. La contribution des silanols pourrait donc être masquée par le signal du rotor. Des expériences complémentaires pourraient être réalisées avec un rotor équipé d'inserts en céramique présentant une ligne de base plus plate. La différence de signal observée entre le rotor et l'échantillon de Geo Na peut être due à une reprise en eau partielle de l'échantillon.

Une étude a montré que dans la silice, les silanols disparaissent progressivement à partir de 200 °C [182]. Cette étude montre également qu'une majorité de silanols disparaît à 400 °C mais que des silanols peuvent être présents même à 800 °C. Dans le cas des géopolymères, à 350 °C, il semblerait que plus aucun silanol ne soit observé que ce soit en spectroscopie IR ou RMN  $^1\text{H}$ . Ceci pourrait donc témoigner de leur présence en faible quantité.

Des expériences RMN  $^1\text{H}$  ont également été réalisées en augmentant progressivement la teneur en eau du Geo Na afin d'identifier les silanols. En effet, une étude sur les verres de porosité contrôlée a montré que selon le taux de remplissage un déplacement du pic principal peut être observé [181]. Ceci est dû à la disparition des silanols isolés au profit des silanols sur lesquels les molécules d'eau sont liées par liaison hydrogène lorsque le pourcentage volumique en eau augmente. Or, la position du pic principal (6 ppm) n'est pas modifiée dans les expériences sur le Geo Na quelle que soit l'humidité relative de stockage de l'échantillon (Figure 76). Cela pourrait à nouveau témoigner de leur présence en faible quantité. Ainsi, il est possible de faire l'hypothèse que leur influence sous irradiation sera mineure.



**Figure 76 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du rotor vide et du Geo Na chauffé stocké à 3 et 54 % d'humidité relative (a) et comparaison avec un Geo Na stocké à 100 % d'humidité relative (b)**

Ces spectres montrent également la présence d'un pic large centré sur 6 ppm (Figure 76a). Ce pic pourrait correspondre à l'eau en interaction avec le matériau (mobilité réduite). En effet, le pic de l'eau libre est habituellement un pic fin centré sur 5,5 ppm (4,7 ppm en RMN <sup>1</sup>H liquide). D'ailleurs, un pic similaire peut être observé sur l'échantillon maintenu à 100 % d'humidité relative mais à un déplacement de 4,7 ppm et pourrait être le signe de la présence d'eau de surface (Figure 76b). La largeur du pic observée sur tous les échantillons stockés à différentes humidités relatives peut témoigner du confinement de l'eau à l'intérieur des pores et d'une plus forte interaction de cette eau avec le matériau, comme par exemple dans le cas d'une eau de la sphère d'hydratation des cations.

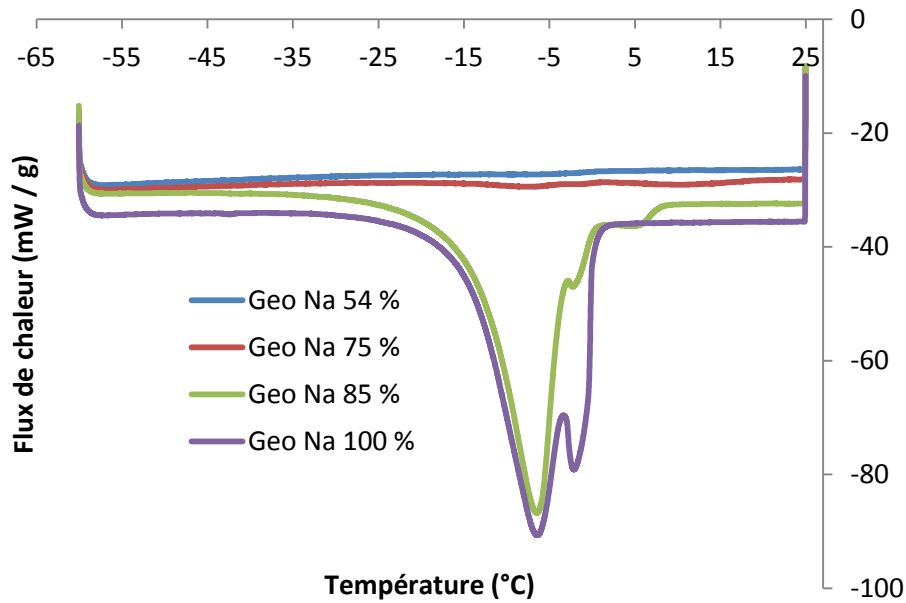
L'hypothèse d'une eau de constitution ou de cristallisation pourrait être envisagée mais celle-ci n'expliquerait pas la différence de teneur en eau observée pour les géopolymères lyophilisés. Cette différence tend donc à favoriser l'hypothèse d'une eau résiduelle se trouvant dans la sphère d'hydratation des cations.

Il semble donc probable qu'une partie de l'eau se trouve dans les pores dans un état peu lié. Cette eau est évaporable par lyophilisation ce qui témoigne de ses faibles forces de liaison dans le matériau. Le second type d'eau, qui ne s'évapore pas complètement lors d'une lyophilisation, pourrait être l'eau liée de la sphère d'hydratation des cations compensateurs de charge présents dans le réseau des géopolymères.

## 2.2 Confinement de l'eau

Après avoir étudié la teneur en eau et le caractère plus ou moins lié de celle-ci, il faut maintenant déterminer l'état de confinement de l'eau au sein des différents géopolymères afin de mieux appréhender les dégagements de dihydrogène observé sous irradiation. Pour cela, la DSC basse température est utilisée. Cette méthode se base sur le principe que l'eau à l'état confinée n'a pas les mêmes propriétés que l'eau libre. Ainsi, plus l'eau est confinée dans de petits pores, plus sa température de fusion est basse [183, 184]. A l'inverse, plus la taille des pores est grande et plus cette eau confinée aura tendance à se comporter comme de l'eau libre (température de fusion proche de 0 °C). Cette information peut être importante pour anticiper d'éventuels effets de confinement sur les dégagements de dihydrogène sous irradiation. Cette méthode permet également de déterminer la taille de pores moyenne de l'échantillon analysé à partir de la température de fusion de l'eau à l'intérieur du pore. Cependant, ce calcul est difficilement réalisable dans le cas des géopolymères étant donné que les paramètres nécessaires à celui-ci ne sont pas connus car la solution interstitielle ne peut pas être assimilée à de l'eau pure. Les échantillons analysés par DSC sont, dans un premier temps, le Geo Na stocké à différentes humidités relatives, entre 3 et 100 %. Les échantillons suivants ont été préalablement lyophilisés. Les résultats présentent le flux de chaleur normalisé par la masse d'échantillon en fonction de la température (Figure 77). Seul le second cycle de chauffe est représenté, c'est-à-dire quand l'échantillon est chauffé de -60 à 25 °C. Dans un souci de clarté et étant donné qu'aucun pic de flux n'a été observé, les résultats pour les échantillons de Geo Na stockés de 3 à 33 % d'humidité relative et lyophilisés n'ont pas été tracés.





**Figure 77 : Evolution du signal du flux de chaleur en cycle de chauffe de -60 à 25 °C pour le Geo Na stocké à différentes humidités relatives et analysé par DSC basse température**

Aucun signal n'est obtenu pour les échantillons stockés de 3 à 54 % et pour les échantillons lyophilisés. Cette observation indique que l'eau résiduelle dans les géopolymères traités de cette façon n'est pas « gelable » dans la gamme de température sondée ou du moins n'est pas visible sur le flux de chaleur.

Cette eau peut soit se trouver dans des pores de trop petite taille pour geler aux températures sondées, soit être en trop faible quantité pour la sensibilité de l'analyse ou encore concerner l'eau de la sphère d'hydratation.

En effet, en dessous d'une taille de pores de 3 nm aucun signal de flux de chaleur n'est observé lors d'une analyse DSC [184]. Cette hypothèse est envisageable puisque la méthode du t-plot a démontré la présence de micropores dans le Geo Na. L'absence de signal pourrait également être expliquée par un manque de sensibilité de l'appareillage. Enfin, cela pourrait s'expliquer par la présence d'eau de la sphère d'hydratation des cations compensateurs de charge de la structure. Cette eau étant déjà quasiment immobilisée dans la structure, elle ne gèlerait pas. Cette hypothèse corroborerait les observations faites en ATG où une teneur en eau résiduelle de 11,8 % avait été déterminée dans le cas du Geo Na lyophilisé.

A partir d'une humidité relative de 75 %, un signal faible commence à être observé. Bien qu'à 75 % d'humidité relative, la teneur soit de 20 %, cette eau n'est quasiment pas visible en DSC. Les deux hypothèses précédemment énoncées peuvent une nouvelle fois expliquer ce résultat. De plus, à cette humidité la couche d'eau formée sur la surface des pores pourrait ne pas geler [184].

Finalement, des pics de flux de chaleur sont observables uniquement lorsque la majorité des pores du géopolymère est saturée en eau, c'est-à-dire à 85 et 100 % d'humidité relative.

Dans ces échantillons, deux pics sont observés : un premier à  $-1,6$  °C et un second à  $-6,7$  °C. Ainsi, il semblerait que deux types d'eau soient détectés.

La température de fusion du premier type est proche de celle de la solution interstitielle extraite analysée seule dans les mêmes conditions qui est de  $-0,6$  °C. De ce fait, ce pic correspondrait au pic d'une eau considérée comme « libre » car elle a moins d'interactions avec son environnement. Elle pourrait se situer dans des pores de grandes tailles (éventuellement formés par des bulles d'air). Cette hypothèse est envisageable car dans le cas du Geo Na aucun palier de saturation n'a été observé lors de l'établissement de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau ce qui pourrait également être le signe de la présence de pores de grande taille non saturés en eau. Cependant, l'échantillon étant broyé sous forme de poudre cela peut également être de l'eau intergranulaire qui s'est recondensée.

Le second pic à  $-6,7$  °C correspond à l'eau subissant un effet de confinement et gelant donc à plus basse température. Les quantités relatives d'eau « libre » et confinée peuvent être déterminées par mesures de l'aire des différents pics. A 85 % d'humidité relative, la surface du pic de l'eau « libre » représente 3 % de la surface totale alors que cette même surface pour le Geo Na à 100 % d'humidité relative représente 14 %. Cela illustre bien la loi de Kelvin-Laplace qui dit que ce sont les pores de grande taille qui sont désaturés les premiers. L'aire du second pic est similaire pour les échantillons stockés à 85 et 100 % car les pores de cette taille sont saturés en eau.

Les résultats de ces expériences semblent démontrer la présence de deux catégories d'eau : l'eau « libre » contenue dans les pores de grande taille et l'eau confinée dans des pores de petite taille. Cependant, la première catégorie de pores pourrait également correspondre à de l'eau intergranulaire car les expériences d'adsorption de gaz n'ont pas mis en évidence deux tailles de pores caractéristiques.

L'influence du cation alcalin sur le signal DSC est également étudiée en comparant les Geo Na, Geo K et Geo Cs. Seule la chauffe est représentée sur la Figure 78, le cycle complet (refroidissement-chauffe) pour chaque géopolymère est disponible en annexe 6.

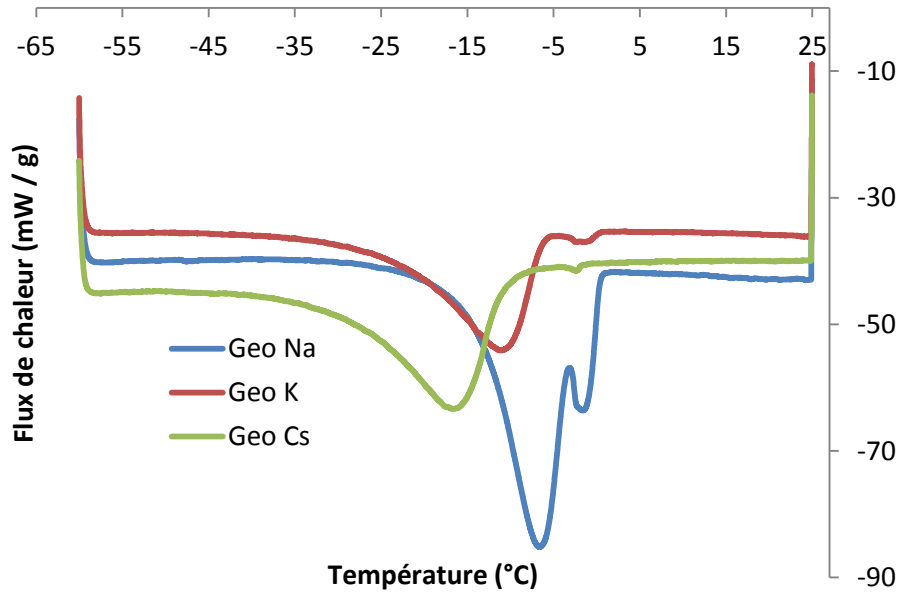


Figure 78 : Evolution du signal du flux de chaleur en cycle de chauffe de -60 à 25 °C pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs maintenus à 100 % d'humidité relative et analysés en DSC basse température

Le premier pic, relatif à l'eau « libre » est toujours présent, quasiment à la même position pour les trois géopolymères. Toutefois, l'aire de ce pic varie dans de très fortes proportions. La proportion d'eau considérée comme libre diminue donc dans les Geo K et Geo Cs. L'hypothèse d'une eau intergranulaire est donc peu probable car ce pic devrait être de taille identique pour tous les géopolymères dans ce cas. Il pourrait donc bien s'agir donc bien d'eau « libre ».

Concernant le second pic, relatif à l'eau confinée, un décalage vers les plus basses températures est observé (à -11,9 et -16,6 °C pour le Geo K et Geo Cs respectivement), ce qui démontrerait que plus la taille de pores est faible, plus la température de fusion de l'eau est basse. Dans les trois géopolymères le second pic s'étend sur une grande gamme de température ce qui pourrait témoigner d'une dispersion de la distribution en taille de pores ou démontrer l'intercommunication des pores.

Cette méthode a mis en évidence la présence de deux états de confinement de l'eau. Il semblerait que le Geo Na soit formé d'une proportion plus forte d'eau « libre ».

### 2.3 Organisation de l'eau

Une autre technique utilisée pour caractériser l'eau est la spectroscopie IR. C'est une méthode complémentaire de la DSC puisqu'elle détermine le type d'interaction entre les molécules d'eau plutôt que le caractère confiné ou non de celle-ci. Ces expériences ont été réalisées sur des pastilles de Geo Na mélangé à du KBr et placés à 3 % d'humidité relative mais également lyophilisés et ayant subi un traitement thermique de 24 heures à 350 et 150 °C. Pour la pastille à 100 % d'humidité relative, seul le géopolymère a été maintenu à cette humidité car le KBr est très hygroscopique.

La bande intéressante est celle correspondant à l'élongation des molécules d'eau qui s'étend de 3 300 à 3 600  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est en réalité la somme de trois contributions majeures décrites dans la littérature comme suit [138, 185] :

- à 3 597  $\text{cm}^{-1}$  : molécule d'eau formant une ou deux liaisons avec les molécules d'eau voisines, aussi appelée « Multimer Water » (MW),
- à 3 457  $\text{cm}^{-1}$  : molécule d'eau impliquée dans deux liaisons hydrogènes, aussi appelée « Intermediate Water » (IW),
- à 3 314  $\text{cm}^{-1}$  : molécule d'eau dite de « réseau » liées à trois ou quatre molécules voisines, aussi appelée « Network Water » (NW), comme dans la glace.

Les valeurs de nombre d'onde de ces bandes peuvent varier d'un système à un autre. Ici, les déconvolutions seront basées sur les valeurs déterminées par Le Caër et coll. [185] sur les verres de porosité contrôlée de 8 nm, cette valeur étant proche de la taille de pores moyenne du Geo Na (8,1 nm). D'un point de vue global, les résultats montrent que l'aire de la bande de l'eau diminue avec le pourcentage d'humidité relative, la lyophilisation et les traitements thermiques (Figure 79 et Tableau 19).

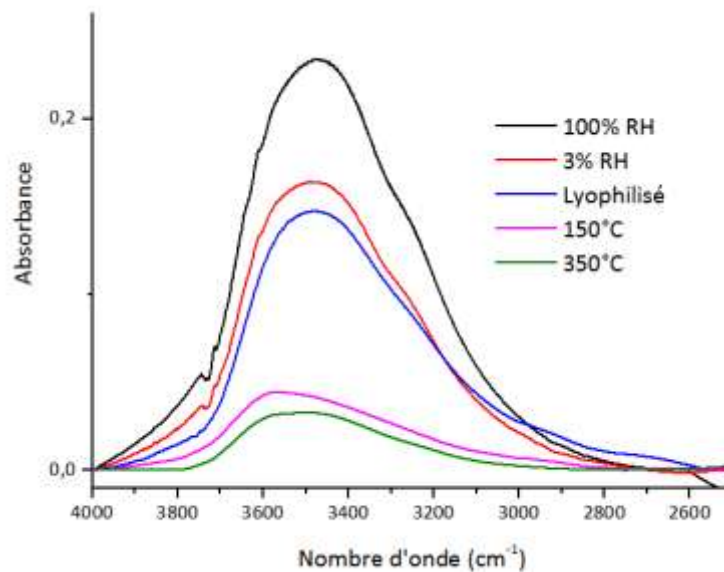


Figure 79 : Evolution de la bande d'élongation des molécules d'eau en spectroscopie IR pour le Geo Na ayant subi différents traitements

Echantillon	Aire du pic	Teneur en eau ATG (%)
100 % HR	115,12	33
3 % HR	80,07	16,3
Lyophilisation	73,74	11,8
150 °C (24 h)	21,87	4
350 °C (24 h)	14,07	1

**Tableau 19 : Evolution de l'aire de la bande d'élongation des molécules d'eau en spectroscopie IR pour le Geo Na ayant subi différents traitements et mise en rapport avec la teneur en eau mesurée par ATG**

Les valeurs d'aires évoluent dans le même sens que les teneurs en eau mesurées par ATG bien que, selon le traitement, ces deux valeurs n'évoluent pas dans les mêmes proportions. C'est notamment le cas pour l'échantillon traité à 350 °C pour lequel l'aire devrait être beaucoup plus faible au regard de la teneur en eau résiduelle mesurée par ATG. Il faut cependant noter que ce traitement a pour effet une modification du réseau des géopolymères, mis en évidence sur la porosité (cf §1.3.3 du chapitre 3). La bande des liaisons Si-O-Si étant beaucoup moins intense, dans cet échantillon, la normalisation par cette bande est donc faussée et les résultats de la déconvolution obtenus doivent être interprétés avec précaution.

La Figure 80 présente un exemple de déconvolution sur le Geo Na stocké à 100 % d'humidité relative et le Tableau 20 les résultats des déconvolutions réalisées sur les échantillons précédents selon la méthode de Macdonald et coll. [138].

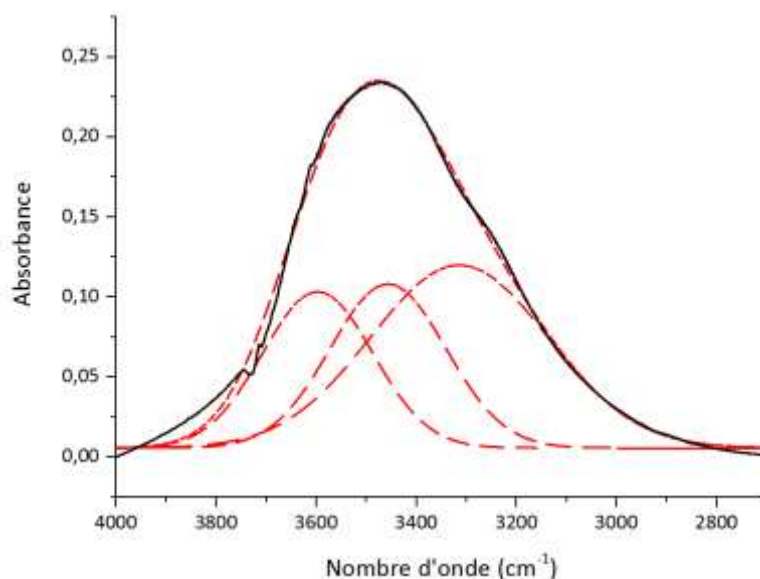


Figure 80 : Exemple de déconvolution de la bande d'élongation des molécules d'eau en spectroscopie IR pour le Geo Na stocké à 100 % d'humidité relative

Echantillon	« Multimer water » 3 597 cm <sup>-1</sup>	« Intermediate Water » 3 456 cm <sup>-1</sup>	« Network Water » 3 316 cm <sup>-1</sup>
100 % HR	25,09 %	27,68 %	47,23 %
3 % HR	6,09 %	60,38 %	33,53 %
Lyophilisation	8,99 %	36,40 %	54,61 %

Tableau 20 : Evolution des proportions des différentes interactions de la molécule d'eau avec ses voisins selon les traitements réalisés sur le Geo Na après déconvolution de la bande d'élongation des molécules d'eau en spectroscopie IR

Les résultats indiquent que, quelle que soit la teneur en eau, l'eau est toujours présente dans ses trois formes plus ou moins liée à des molécules d'eau voisines. Cependant, les proportions des différentes interactions évoluent. Tout d'abord, ces valeurs s'écartent de celles obtenues dans l'eau libre ou dans des verres de porosité contrôlée (Tableau 21, [185]).

Echantillon	« Multimer water » 3 597 cm <sup>-1</sup>	« Intermediate Water » 3 456 cm <sup>-1</sup>	« Network Water » 3 316 cm <sup>-1</sup>
Eau libre	5,5 %	24 %	70,5 %
Verre formé de pores de 8 nm	3 %	17 %	80 %

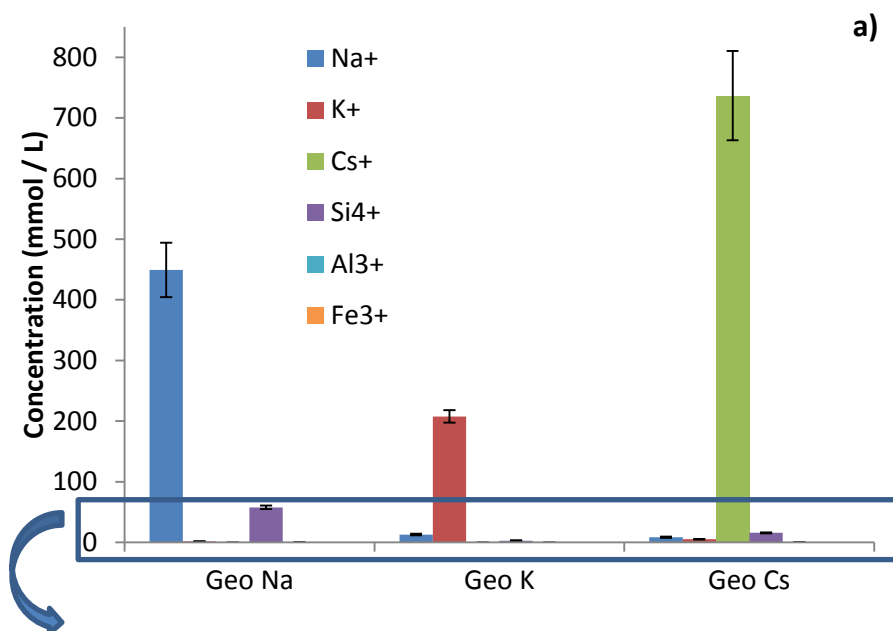
Tableau 21 : Evolution des proportions des différentes interactions de la molécule d'eau avec ses voisins selon si l'eau est libre ou confinée dans les pores de 8 nm d'un verre après déconvolution de la bande d'élongation des molécules d'eau en spectroscopie IR

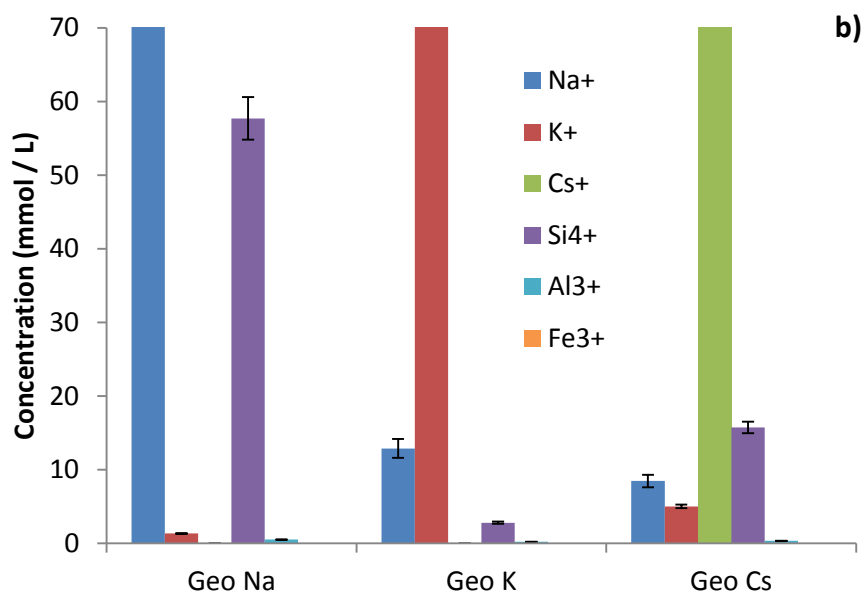
Plus le confinement est grand (dans des pores de faible taille), plus l'eau est organisée. Cela se traduit par une augmentation du pourcentage de « Network water », en liaisons avec 4 molécules d'eau voisines. Ce n'est pas ce qui est observé dans les géopolymères. L'eau semble beaucoup plus désordonnée que dans des verres formés de pores de 8 nm et que dans l'eau libre. Il ne semble pas y avoir d'effet du confinement. En s'intéressant à l'évolution des proportions des différentes interactions de la molécule d'eau selon le traitement appliqué au Geo Na (Tableau 20), il peut être observé que la proportion de « Multimer Water » (la moins liée) diminue au profit d'une eau ayant une plus forte interaction (« Intermediate » et « Network Water ») lorsque la teneur en eau diminue entre un Geo Na stocké à 100 et 3 % d'humidité relative ou lyophilisé. L'eau résiduelle aurait donc tendance à mieux s'organiser. Cette eau se situerait dans un état moins mobile comme par exemple au sein de la sphère d'hydratation des cations de la structure. Cependant, cette eau reste moins organisée que dans l'eau libre. Cela pourrait provenir de la présence d'ions en solution (cf 2.4 de ce chapitre) qui désorganiserait l'eau par leur caractère plus ou moins caothrope.

## 2.4 Composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle des Geo Na, Geo K et Geo Cs a été analysée. Au moment du pressage des géopolymères, ceux-ci sont âgés d'un mois. Les analyses élémentaires sont réalisées par ICP-AES sauf pour le césium. Le dosage de cet élément a été réalisé par absorption atomique. L'appareillage est un Perkin Elmer AAnalyst 400.

La solution a été diluée 9 000 fois dans l'acide nitrique 1 % tamponné avec du KCl à 5 g/L.





**Figure 81 : Evolution de la concentration de différents cations mesurée par ICP-AES dans les solutions extraites des Geo Na, Geo K et Geo Cs (a) et zoom sur les plus faibles concentrations (b)**

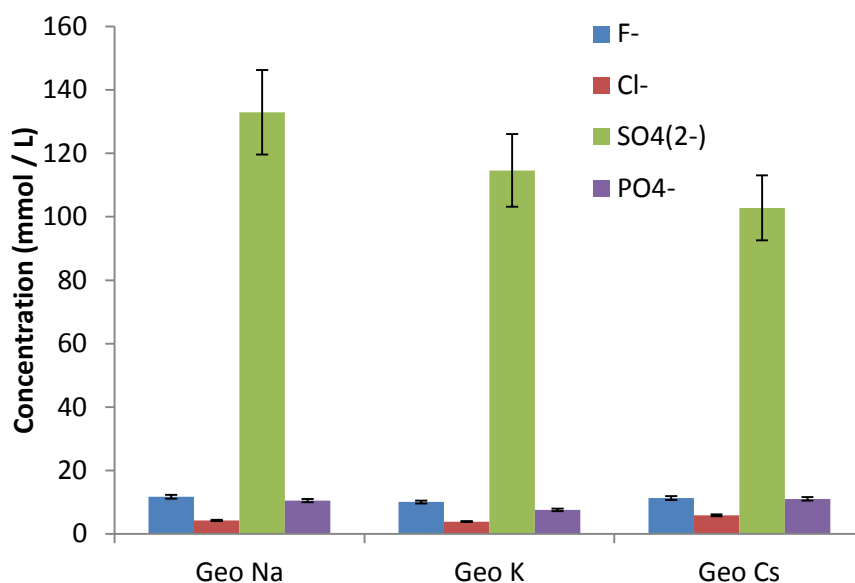
Les cations présents en majorité sont le sodium, le potassium et le césium respectivement dans les solutions porales des géopolymères de même nature (Figure 81a). Les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  issus de la solution d'activation ne sont donc pas totalement insérés au sein du réseau. Les quantités de ces cations au sein de la solution interstitielle représentent cependant moins de 5 % de la quantité initiale introduite au sein de la solution d'activation. Le métakaolin peut également contenir du sodium et du potassium dans des proportions très minoritaires. C'est pourquoi de faibles quantités de sodium et potassium sont trouvées dans le géopolymère au césium (Figure 81b). En considérant que cet apport est négligeable, les cations représentent les alcalins en excès dans la solution d'activation par rapport à la formulation idéale ( $\text{Al}/\text{M}=1$ ). Par ailleurs, le potassium semble mieux s'incorporer au réseau que le sodium et le césium. Il ne reste que 208 mmol/L de potassium contre 737 mmol/L de césium respectivement dans les solutions extraites des géopolymères de même nature. Cependant, ces valeurs sont négligeables par rapport à la forte teneur en cations initiale.

Concernant la concentration en silicium, elle diffère également selon les géopolymères. Elle est plus forte dans le cas d'une solution extraite de Geo Na puis plus faible pour le Geo Cs et Geo K. Ce silicium pourrait provenir des oligomères de silicates n'ayant pas réagi pour former le réseau du géopolymère ou de silice non dissoute. Si cette hypothèse est vérifiée, le réseau de tétraèdres de silicates devrait être plus dense dans le cas du Geo K et Geo Cs que dans le cas du Geo Na. Il n'existe pas de données concernant les géopolymères au césium mais des études ont montré que le réseau des géopolymères au potassium était effectivement plus dense que celui des géopolymères au sodium [30] et leur résistance mécanique serait de ce fait meilleure [21, 29].

Enfin, le fer et l'aluminium sont à l'état de traces (le fer est une impureté provenant du métakaolin).



Les anions ont été analysés par chromatographie ionique. Le protocole est décrit dans le Chapitre 2 (Figure 82).



**Figure 82 : Evolution de la concentration de différents anions mesurée par chromatographie ionique dans les solutions extraites de Geo Na, Geo K et Geo Cs**

Il existe très peu de différence dans les concentrations en anions des différentes solutions de géopolymères étudiées. Une analyse postérieure a montré que la forte concentration en sulfates provient de la silice utilisée (Tixosil 38). Il s'agit sans doute d'une impureté liée à la voie de synthèse. Les sulfates peuvent modifier la radiolyse de l'eau en réagissant avec les électrons. Cependant, la constante de réaction est faible et ne devrait donc pas avoir d'effet sur les rendements radiolytiques. Les autres anions présents en quantité négligeable pourraient également provenir d'impuretés apportées par les matières premières.

Les concentrations obtenues sont accompagnées d'une incertitude non négligeable du fait de la méthode de récupération de la solution interstitielle par pressage. En effet, les fortes pressions engendrées lors du pressage des géopolymères peut entraîner des résidus solides de synthèse et ainsi biaiser les résultats. Cela a déjà été constaté dans différents matériaux comme les roches naturelles par exemple [186]. Il est donc possible que la solution extraite ne reflète pas complètement la solution interstitielle des géopolymères.

## 2.5 Conclusion sur l'étude de l'eau dans les géopolymères

Les différentes expériences réalisées dans ce paragraphe ont permis une caractérisation de l'eau au sein des géopolymères.

Tout d'abord, l'étude de la teneur en eau et du caractère plus ou moins liée de celle-ci a permis d'identifier deux types d'eau plus ou moins liée. Il y a d'une part l'eau faiblement liée qui est évaporable par simple lyophilisation et d'autre part, l'eau liée plus fortement qui est non évaporable et éliminée seulement lors d'un traitement thermique. Plusieurs possibilités ont été envisagées concernant la nature de cette eau liée :

- eau de constitution,
- eau chimiquement liée (silanols),
- eau de la sphère d'hydratation des cations de la structure.

L'hypothèse d'une eau de constitution n'a pas été retenue car elle ne permet pas d'expliquer l'évolution des teneurs en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs après lyophilisation.

Par contre, cette eau pourrait être chimiquement liée. Bien que l'eau interstitielle soit à pH 13, la présence de silanols a été démontrée par spectroscopie IR. Cependant, la bande correspondante disparaît après une chauffe à 350 °C pendant 24 h. L'absence d'une quantité significative de silanols a été observée par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. En effet, le déplacement du pic vers les plus hauts déplacements chimique, habituellement observé lors de la variation de la teneur en eau, n'a pas été observé sur les spectres des échantillons de Geo Na stockés à différentes humidités relatives. Par ailleurs, ce pic est large ce qui témoigne de la présence d'une eau liée dans l'échantillon. Cela peut être dû au confinement de l'eau dans les pores ou à la présence de cette eau au sein de la sphère d'hydratation des cations compensateurs de charge de la structure. C'est l'hypothèse envisagée la plus vraisemblable pour expliquer la présence d'eau plus fortement liée.

En effet, cela expliquerait que cette eau n'est qu'en partie éliminée lors du processus de lyophilisation. Cette hypothèse est confortée par le calcul du nombre de molécules d'eau au sein de la sphère d'hydratation des différents cations. Ce nombre diminue dans le sens Na, K, Cs or, les teneurs en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs lyophilisés suivent également cette tendance. Par ailleurs, cette hypothèse pourrait expliquer le fait qu'aucun pic de fusion de l'eau n'ait été observé pour des géopolymères lyophilisés lors d'analyses DSC. Cependant, la présence de microporosité ou la sensibilité de l'appareillage ne sont pas à exclure.

D'un point de vue de l'irradiation et des dégagements de dihydrogène, ces résultats démontrent l'absence d'eau si fortement liée qu'elle ne participerait pas à la radiolyse. Par contre, la participation des silanols au dégagement de dihydrogène devrait être difficilement quantifiable puisque ces entités semblent disparaître aux mêmes températures que l'eau de la sphère d'hydratation. Cette participation devrait toutefois être négligeable.

Les analyses DSC ont permis de mettre en évidence une eau tendant à se comporter comme de l'eau libre. Ce type d'eau est plus présente dans le Geo Na, que dans le Geo K et Geo Cs. D'un point de vue

des dégagements de dihydrogène, l'effet de la porosité devrait donc être plus marqué dans les Geo K et Geo Cs. A l'inverse, dans le Geo Na, le comportement sous irradiation en termes de dégagement de dihydrogène devrait tendre vers celui de l'eau libre. Par ailleurs, la présence d'une plus grande taille de pores au sein du Geo Na pourrait expliquer pourquoi aucun palier de saturation n'a été observé sur son isotherme en adsorption de vapeur d'eau. Cette plus grande taille de pores pourrait provenir de la présence de bulles d'air après la gâchée et qui ne s'évacueraient pas pendant le durcissement.

Les analyses par spectroscopie IR ont montré la présence de trois catégories de molécules d'eau qui se distinguent par le nombre de leurs liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau voisines. Les résultats des déconvolutions ont montré que l'eau au sein des géopolymères est plus désorganisée que l'eau présente dans des verres de même taille de pores moyenne. Avec la diminution de la teneur en eau, cette eau aurait tendance à mieux s'organiser, ce qui pourrait éventuellement être expliqué par la présence de cette eau au sein de la sphère d'hydratation des cations. La désorganisation de l'eau ne devrait cependant pas modifier les rendements de dihydrogène.

Enfin, l'étude de la composition de la solution interstitielle a permis de mettre en évidence la présence de divers cations et anions. Une faible partie (moins de 5 %) des cations compensateurs de charge ne sont pas intégrés à la structure et se retrouvent au sein de la solution porale. D'autres éléments comme les sulfates seraient susceptibles de modifier les mécanismes radicalaire. Cependant, les faibles concentrations des éléments ne devraient pas modifier les rendements radiolytiques sous irradiation.

### **3 Conclusion sur la caractérisation des géopolymères non irradiés et choix des échantillons à irradier**

Dans ce chapitre, les géopolymères non irradiés ont été caractérisés au regard des propriétés susceptibles d'avoir un impact sur les dégagements de dihydrogène ou d'être modifiées par l'irradiation.

Un protocole rigoureux de cure des échantillons a été mis en place. Celui-ci sera suivi au cours de ces travaux pour assurer la reproductibilité des résultats. De plus, afin de s'affranchir de l'évolution dans le temps des géopolymères, il faudra veiller à ce que des échantillons non irradiés soient conservés dans des conditions similaires à ceux irradiés afin de toujours comparer des géopolymères ayant le même âge et issus de la même synthèse. Malgré toutes ces précautions, il est possible que les paramètres de porosité varient quelque peu d'une étude à une autre. Les résultats obtenus sont

donc relatifs et permettent de déterminer l'effet de l'irradiation ou de comparer des géopolymères de différentes natures entre eux.

Concernant le choix des matériaux à irradier, l'effet de la porosité sera étudié à l'aide des Geo Na, Geo K et Geo Cs maintenus à 100 % d'humidité relative. L'effet de la teneur en eau pourra être étudié en faisant varier l'humidité relative de stockage des géopolymères, en les lyophilisant ou en leur faisant subir un traitement thermique. La porosité étant susceptible d'être modifiée par ces traitements, il faudra en tenir compte dans l'interprétation des effets des irradiations. L'étude de la production de dihydrogène des échantillons de Geo Na lyophilisés et traités à 150 et 350 °C pendant 24 h permettra de déterminer l'effet de la nature de l'eau. En effet, les hypothèses émises les plus probables envisagent la présence de plusieurs types d'eau au sein du géopolymère : « libre », adsorbée physiquement à la surface des pores, de la sphère d'hydratation des cations de la structure ou chimiquement liée (silanols).

Le terme eau « libre » est à utiliser avec précaution. En effet, il est possible de considérer l'eau des géopolymères comme libre à partir d'une certaine taille de pores (qui reste à définir) alors qu'elle se trouve en réalité à l'intérieur d'un pore. Il vaut mieux raisonner en termes de rapport d'eau adsorbée physiquement à la surface des pores et d'eau « libre » au cœur du pore [187]. L'effet du confinement se fait de plus en plus ressentir quand la taille de pores diminue car le rapport du volume d'eau en contact avec la surface du pore sur le volume d'eau au centre du pore augmente. Cependant, il est difficile de distinguer lors d'une analyse l'eau « libre » de l'eau adsorbée physiquement à la surface des pores. Cette dernière devrait augmenter avec la surface spécifique et donc être plus élevée dans le cas du Geo Cs. La localisation de l'eau de la sphère d'hydratation n'est pas connue également. Elle pourrait notamment se trouver à la surface des pores dans un état plus liée que l'eau simplement adsorbée ou dans des microcavités au sein du réseau. Les phénomènes observés en irradiation sur des échantillons lyophilisés (où l'eau résiduelle se situe probablement dans la sphère d'hydratation des cations de la structure) pourront éventuellement permettre d'obtenir plus d'informations sur ces différents types d'eau. Concernant l'eau chimiquement liée, il semble peu probable que des silanols soient présents en forte quantité. Des spectres infra-rouge ont démontré leur présence mais la chimie de la solution interstitielle (pH fortement basique) et la température à laquelle disparaissent ces silanols (350 °C) pourraient témoigner de leur faible présence dans le matériau. Ils ne devraient donc pas avoir un impact significatif lors de l'irradiation.

Pour résumer, une représentation schématique du réseau poreux et de l'eau au sein du Geo Na est proposée sur la Figure 83.

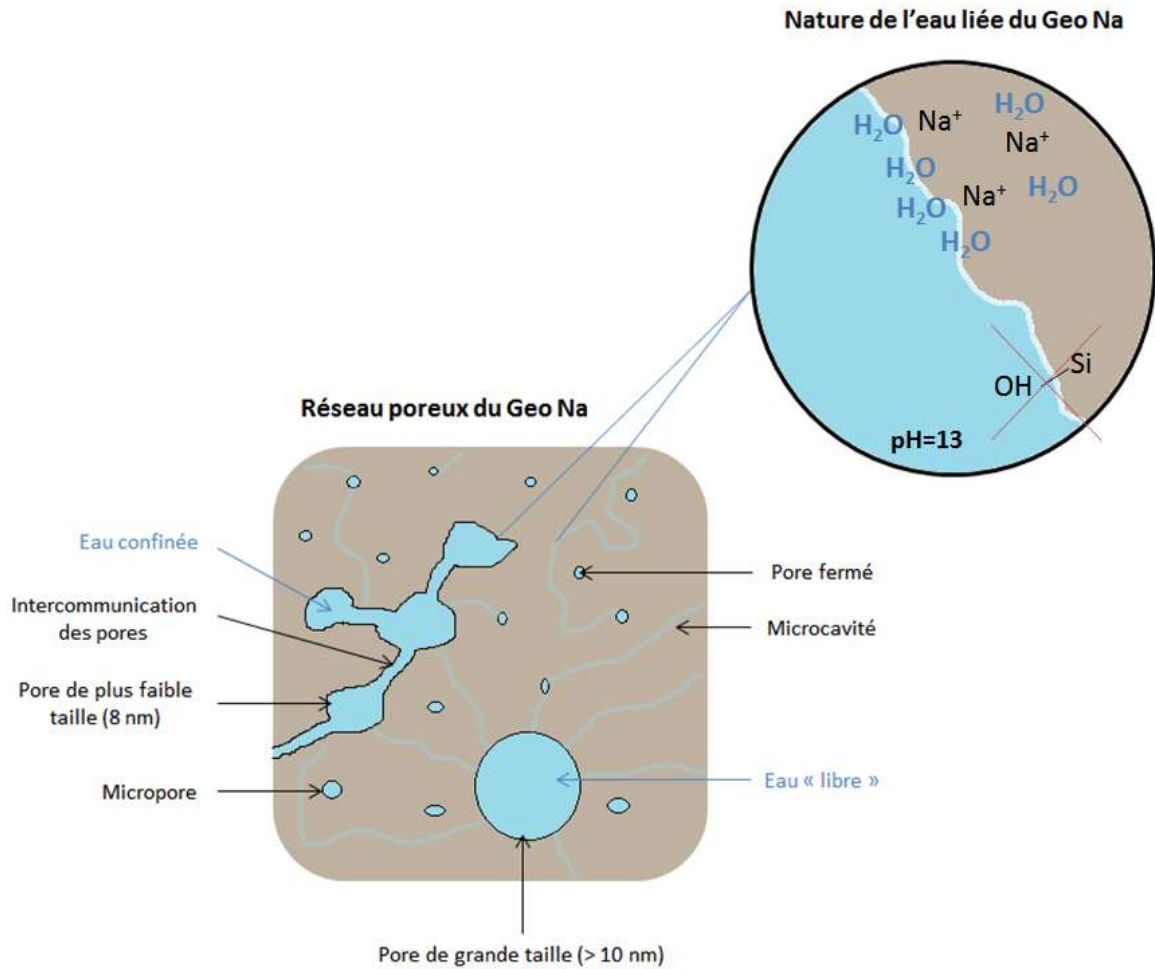


Figure 83 : Représentation schématique d'un Geo Na d'après les hypothèses avancées dans le chapitre 3

Cette représentation est également valable pour les Geo K et Geo Cs à la différence près que les tailles de pores moyennes seraient plus faibles, qu'il n'y aurait pas ou peu de pores de grande taille et que le nombre de molécules d'eau autour du cation serait plus faible.

# Chapitre 4 : Production de dihydrogène sous irradiation



De nombreuses études sur la radiolyse de l'eau libre [71, 83-85, 188], à différents pH, ont conduit à l'identification des principaux mécanismes impliqués dans la formation de H<sub>2</sub> dans ce milieu et à la détermination des rendements radiolytiques résultants.

Les rendements de production de dihydrogène ont déjà été déterminés dans les géopolymères et d'autres matériaux. Dans les argiles, les bétons et les verres, les valeurs de rendement se situent généralement entre 0,1 et  $0,9 \cdot 10^{-7}$  mol/J [104, 106, 136] en irradiation à faible TEL. Ces valeurs dépendent fortement de différentes variables, liées soit aux paramètres d'irradiation soit au matériau irradié. Il s'agit d'une part de la dose, du débit de dose et de l'atmosphère d'irradiation et d'autre part de la porosité du matériau et de sa teneur en eau.

Le rendement radiolytique de production de dihydrogène dans les géopolymères soumis aux rayonnements gamma, à faible débit de dose (0,5 kGy/h) et à 750 kGy est d'environ de  $0,1 \cdot 10^{-7}$  mol/J [101]. Cependant, les phénomènes mis en évidence au cours de l'étude citée n'ont pas été expliqués. Pour prévoir le comportement des géopolymères, il est donc nécessaire d'étudier l'influence des paramètres d'irradiation, de la porosité et de la teneur en eau des matériaux sur l'émission de dihydrogène.

Par ailleurs, la plupart des études sur le dégagement gazeux sous rayonnements ionisants ont été menées par irradiation gamma ou avec des électrons. Il sera donc intéressant d'étudier ces dégagements lors d'irradiation à fort TEL, c'est-à-dire avec des ions lourds. Les irradiations à fort TEL permettent non seulement d'étudier l'influence des particules alpha mais également celle des fortes densités d'excitation et d'ionisation sur l'émission gazeuse dans les géopolymères.

Dans la suite de ce chapitre, l'effet des paramètres d'irradiation (dose, débit de dose, atmosphère d'irradiation), de la porosité et de la teneur en eau des matériaux étudiés sera présenté, d'une part sous irradiation gamma et d'autre part sous irradiation avec des ions lourds.

## **1 Effet des paramètres d'irradiation**

### **1.1 Rappel des paramètres d'irradiation et de la méthode**

Ces études sur l'effet des paramètres d'irradiation ont été réalisées pour le Geo Na dans le but d'étudier :

- l'effet de la dose, à faible et fort débit de dose et à faible et fort TEL,
- l'effet de l'atmosphère d'irradiation (argon ou air reconstitué).



Irradiation	Débit de dose (kGy/h)	Dose maximale (MGy)	Atmosphère
Gamma	0,5	0,78	Argon
Gamma	~5	9,6	Argon
Gamma	~5	9,6	Air
<sup>36</sup> Ar (95 MeV/A)	500	2	Argon

**Tableau 22 : Paramètres d'irradiation utilisés pour l'étude de l'effet de la dose et de l'atmosphère d'irradiation sur le dégagement de dihydrogène**

Au préalable, il a été vérifié que le dihydrogène analysé représentait bien la totalité du dihydrogène produit sous radiolyse et qu'il n'en restait qu'une partie minoritaire dans le géopolymère. Entre la fin de l'irradiation et l'analyse de gaz, le dihydrogène a eu le temps de diffuser dans le volume de l'ampoule. Boher et coll. ont démontré que les coefficients de diffusion du dihydrogène au sein des géopolymères varient entre  $10^{-5}$  et  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s selon le degré de saturation en eau des pores [189]. Le coefficient de diffusion le plus faible a été déterminé pour un géopolymère saturé en eau. En effet, la présence d'eau dans les pores réduit la vitesse de diffusion du gaz à travers ceux-ci. Par ailleurs, il semblerait que la taille de pores n'ait que peu d'influence sur le coefficient de diffusion. Le dihydrogène diffuse donc au maximum en quelques jours pour un échantillon massif. Aucune étape d'extraction de gaz n'a donc été envisagée car la proportion de dihydrogène piégé au sein du géopolymère est minoritaire par rapport au dihydrogène produit. Enfin, un test sur une série d'ampoules contenant des échantillons de Geo Na, irradiées par rayonnement gamma à 0,5 kGy/h jusqu'à 100 kGy sous atmosphère d'argon, a montré qu'il était inutile de chauffer pour récupérer le dihydrogène puisque les quantités de dihydrogène analysées avec et sans chauffage sont comparables.

## 1.2 Effet de la dose

Toutes les expériences dont les résultats sont reportés dans ce paragraphe ont été effectuées avec le géopolymère au sodium de référence, nommé Geo Na, préalablement stocké à 100 % d'humidité relative pendant une dizaine de jours avant irradiation. Cette méthode permet d'assurer une teneur en eau identique d'un échantillon à un autre.

### 1.2.1 Faible TEL

#### 1.2.1.1 Faible débit de dose

La Figure 84 représente, en fonction de la dose, l'évolution de la concentration en dihydrogène émis par un Geo Na irradié à faible débit de dose avec des rayons gamma, sous atmosphère d'argon. La concentration en dihydrogène est donnée par le nombre de moles de H<sub>2</sub> émises par unité de masse du matériau. La concentration en dihydrogène au sein de l'ampoule scellée non irradiée, servant de référence, est toujours nulle.

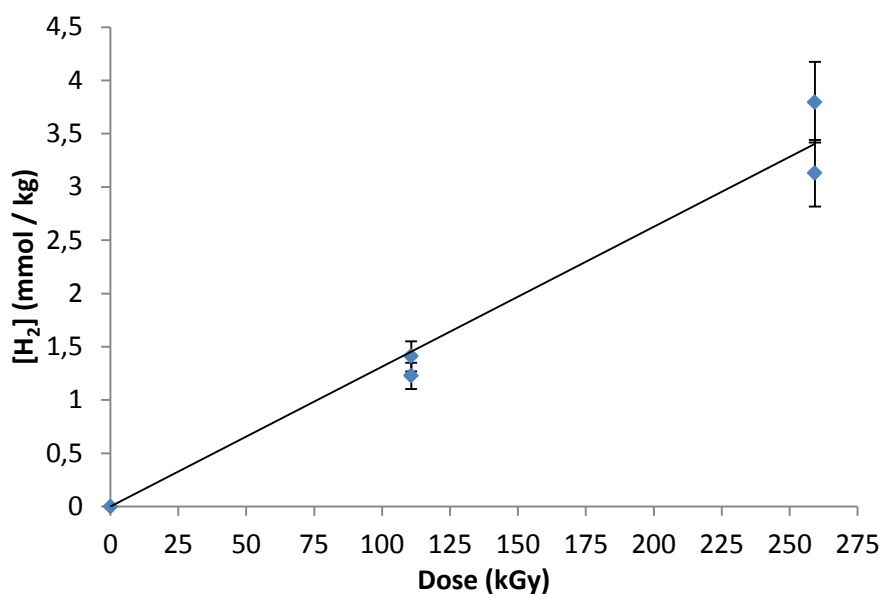


Figure 84 : Production de dihydrogène jusqu'à 259 kGy pour le Geo Na en irradiation gamma

Jusqu'à 250 kGy, la concentration en H<sub>2</sub> évolue linéairement avec la dose. Le rendement de production apparent est donné par la pente de cette droite et vaut  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Cette valeur est proche de celle obtenue dans les géopolymères au sodium irradiés sous rayonnement gamma à 0,5 kGy/h jusqu'à 750 kGy en présence d'argon [101].

Une expérience similaire a été effectuée à plus forte dose sur le même matériau (Figure 85).

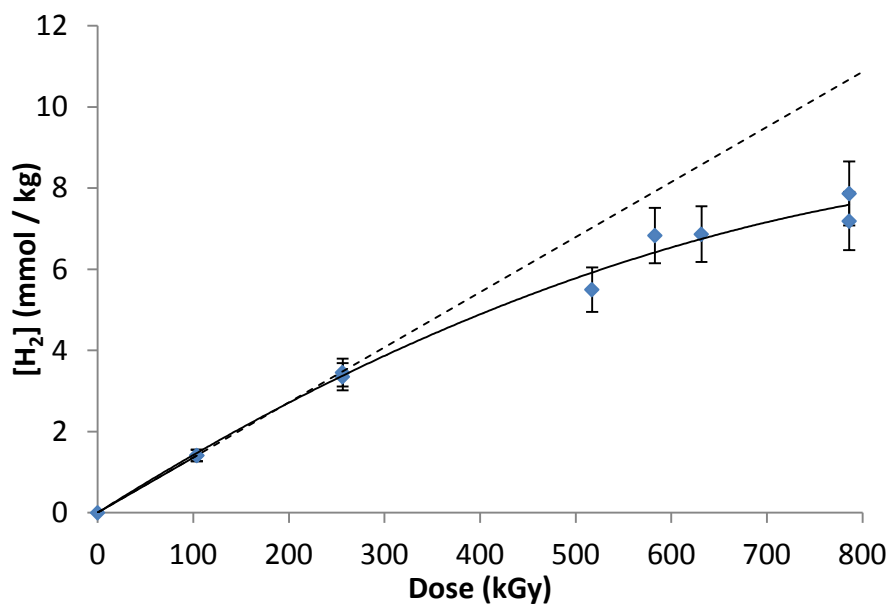


Figure 85 : Production de dihydrogène jusqu'à 786 kGy de la dose pour le Geo Na en irradiation gamma

L'évolution de la concentration en H<sub>2</sub> émis en fonction de la dose reste linéaire à faibles doses puis s'écarte de la linéarité au-delà de 300 kGy. La valeur de G(H<sub>2</sub>) diminue lorsque la dose augmente. Alors qu'elle est de  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J dans la gamme 0 à 256 kGy, elle n'est plus que de  $0,09 \cdot 10^{-7}$  mol/J à 786 kGy (pente de la droite passant par 0 et 786 kGy). Le ralentissement de la production de dihydrogène signifierait une modification dans le mécanisme réactionnel de la radiolyse de l'eau.

#### 1.2.1.2 Fort débit de dose

Dans le but d'étudier l'effet de fortes doses sur l'émission gazeuse dans le Geo Na, ce dernier a été irradié avec des rayonnements gamma, à fort débit de dose. L'irradiation à un débit de dose élevé (environ 5 kGy/h) permet d'atteindre des doses plus élevées en un temps raisonnable.

Les données de production de dihydrogène obtenues à fort débit de dose sont comparées à celles obtenues à faible débit de dose afin d'en déduire un éventuel effet de ce paramètre pour des doses inférieures à 1000 kGy (Figure 86).

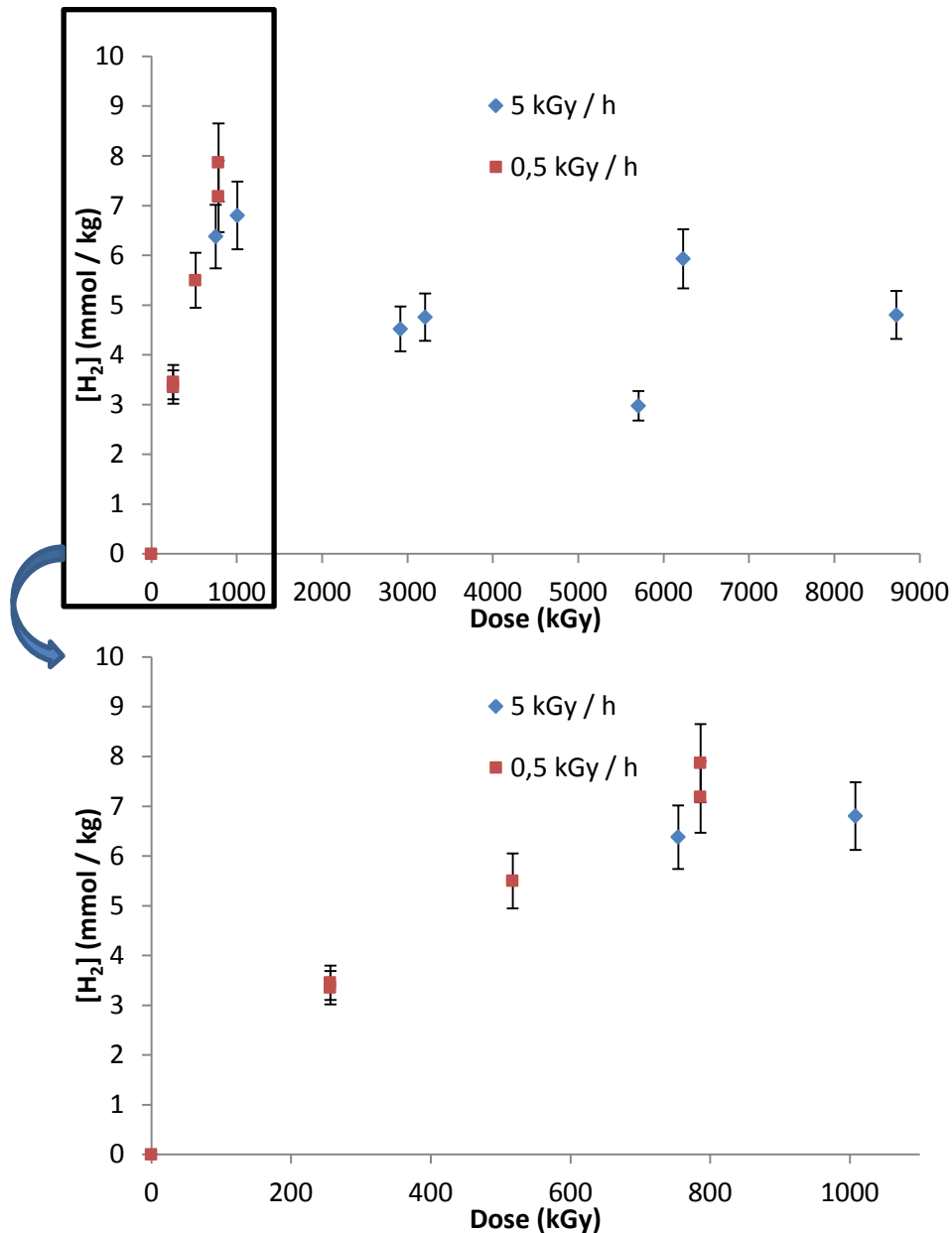


Figure 86 : Evolution de la concentration en H<sub>2</sub> en fonction de la dose à faible et fort débit de dose lors de l'irradiation gamma du Geo Na et zoom sur la zone de recouvrement de dose aux deux débits de dose étudiés

Il semblerait qu'à plus fort débit de dose et à des doses inférieures à 1000 kGy, la concentration en dihydrogène formé soit légèrement plus faible. Cependant, cette différence est négligeable étant donné l'incertitude liée à la mesure. Ces premiers résultats indiqueraient qu'il n'y a pas d'effet du débit de dose. Toutefois, il serait nécessaire de comparer les concentrations en dihydrogène formé pour de faibles et forts débits de dose sur une zone de recouvrement de doses plus étendue. De plus, des expériences à un autre débit de dose seraient nécessaires afin de consolider ce résultat.

Concernant l'effet de la dose à fort débit de dose, l'évolution de la concentration en dihydrogène en fonction de la dose n'est pas linéaire et plusieurs régimes peuvent être identifiés. Il faut cependant noter qu'au-delà de 3 MGy, la non-reproductibilité des résultats incite à être prudent dans

l'interprétation. Dans un premier temps, la concentration en dihydrogène dans l'ampoule augmente jusqu'à 1 MGy. Ensuite, elle diminue à 3 MGy et enfin elle semble rester stable jusqu'à 9 MGy.

Dans ces expériences, les masses ont été adaptées pour que le pourcentage final de dihydrogène ne dépasse pas 4 % (limite inférieure d'explosivité) sur la base d'un rendement de dihydrogène de  $0,15 \cdot 10^{-7}$  mol/J. A 9 MGy, la masse de géopolymère introduite dans l'ampoule est donc beaucoup plus faible (environ 2 g) qu'à 0,6 MGy (environ 28 g). Même si la concentration en dihydrogène calculée est ramenée à la masse d'échantillon, un effet de la taille de l'échantillon n'est pas à exclure et pourrait entraîner des modifications dans les mécanismes radicalaires à fort débit de dose. En effet, plus la masse des échantillons est faible, plus la proportion de matière en surface est grande par rapport à celle en volume. Cela pourrait avoir une influence sur la diffusion des gaz formés.

### 1.2.2 Fort TEL

L'influence du TEL sur les rendements radiolytiques de production de dihydrogène a été étudiée à travers des irradiations avec des ions lourds  $^{36}\text{Ar}$ . Comme expliqué dans le chapitre 2, les faisceaux d'ions lourds accélérés peuvent être utilisés pour simuler les particules alpha des actinides, en termes de TEL. Les faisceaux d'ions présentent, entre autres, l'intérêt d'un parcours dans le matériau plus grand.

Les expériences suivantes ont été réalisées sous faisceau d'ions  $^{36}\text{Ar}$  de 95 MeV/A à un débit de dose 500 kGy/h sous atmosphère d'argon.

Ici, seul l'effet de la dose sera traité. L'influence du TEL sur les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  sera expliqué plus en détails dans les parties suivantes (§2.4 et 3.3 du chapitre 3).

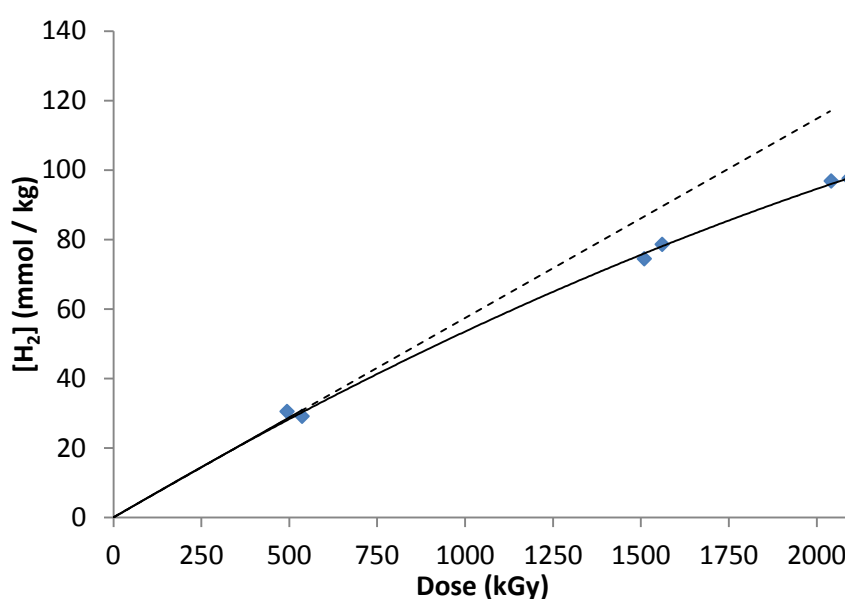


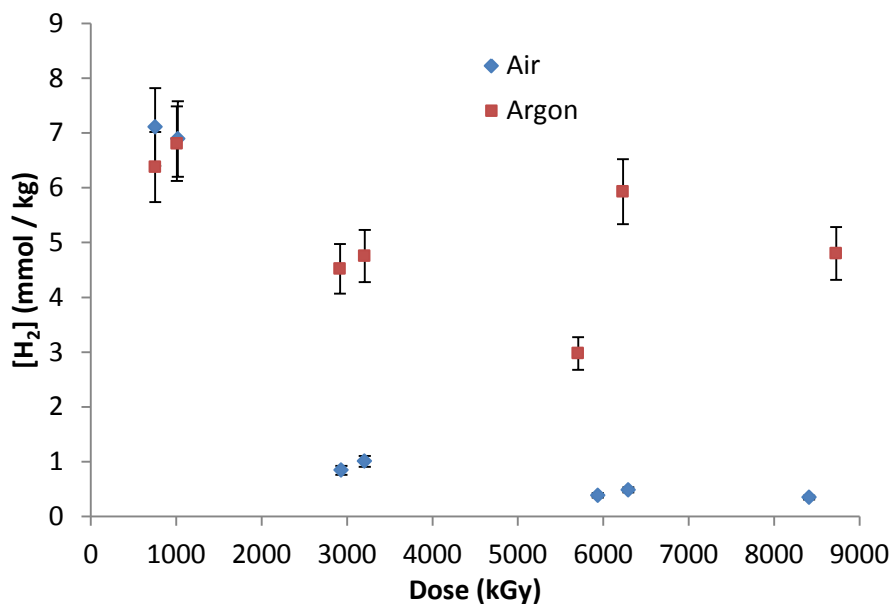
Figure 87 : Evolution de la concentration en  $\text{H}_2$  en fonction de la dose lors d'irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  du Geo Na

Comme observé lors des irradiations avec des rayons gamma, l'évolution de la concentration en dihydrogène en fonction de la dose n'est pas linéaire sur le domaine de dose étudié (Figure 87) : la valeur de  $G(H_2)$  décroît lorsque la dose augmente. Alors qu'il est de  $0,58 \cdot 10^{-7}$  mol/J à 500 kGy il est seulement de  $0,50 \cdot 10^{-7}$  mol/J à 2000 kGy. Cet écart est faible mais pourrait une nouvelle fois traduire une modification des mécanismes radicalaires.

La comparaison des données représentées dans les Figure 85 et Figure 87, représentant l'évolution de la concentration en dihydrogène en fonction de la dose, respectivement pour des irradiations sous rayons gamma et avec des ions lourds, montre une émission plus importante de dihydrogène à fort qu'à faible TEL. Ces résultats seront discutés plus loin (§2.4 et 3.3 du chapitre 3).

### 1.3 Effet du dioxygène

L'effet de la présence de dioxygène a été étudié sur le Geo Na irradié sous rayonnement gamma, à fort débit de dose sous air reconstitué (environ 900 mbar) et aux mêmes doses que sous atmosphère d'argon afin de comparer les résultats obtenus dans des conditions d'irradiation similaires.



**Figure 88 : Evolution de la concentration en H<sub>2</sub> en fonction de la dose à fort débit de dose sous air reconstitué et sous atmosphère d'argon lors de l'irradiation gamma du Geo Na**

Comme lors de l'irradiation sous atmosphère d'argon, plusieurs régimes différents sont observés. Les résultats sont ici reproductibles. Dans un premier temps, la concentration en dihydrogène augmente jusqu'à 0,6 MGy et reste quasiment stable à 1 MGy. Ensuite, une forte diminution est observée jusqu'à 3 MGy. Cependant, la diminution est plus forte que lors de l'irradiation sous atmosphère d'argon et cela pourrait être corrélé à une consommation du dioxygène présent dans l'ampoule (Figure 89).

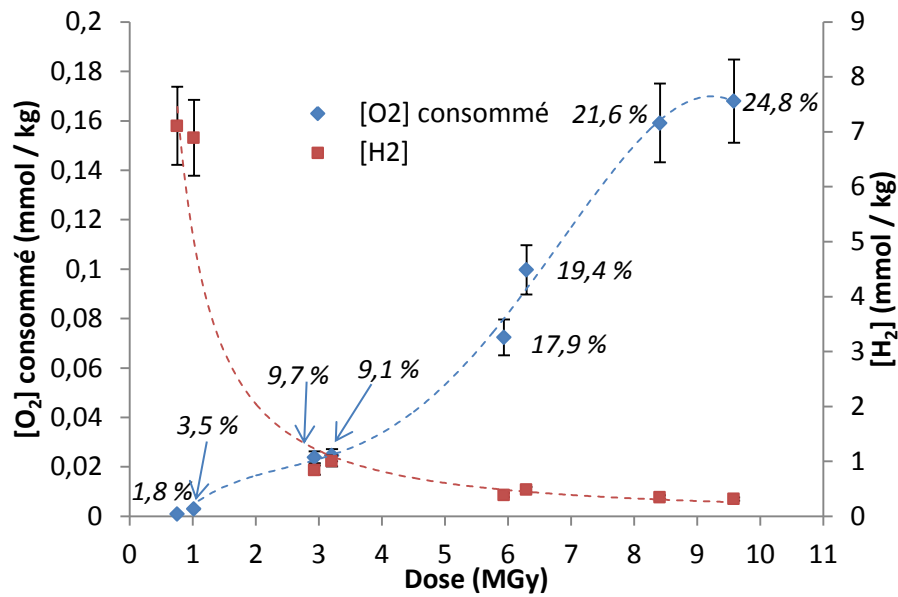
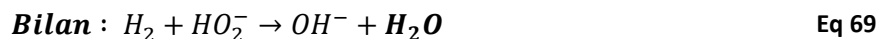
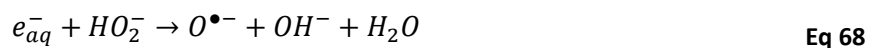


Figure 89 : Evolution de la concentration en H<sub>2</sub> en fonction de la concentration en O<sub>2</sub> consommé lors de l'irradiation gamma du Geo Na à 5 kGy/h. Les pourcentages de consommation sont également indiqués.

Plus la consommation de dioxygène est importante, plus la concentration en dihydrogène est faible. Ceci démontre clairement un effet de la présence de dioxygène sur la production radiolytique de dihydrogène.

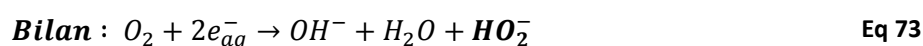
#### 1.4 Discussion sur l'effet des paramètres d'irradiation

En conditions anaérobies, dans le cas d'une eau pure, la radiolyse de l'eau ne mène à aucun dégagement de dihydrogène car à tout moment il y a autant de dihydrogène formé que détruit. Il y a donc recombinaison de l'eau. C'est le mécanisme de la chaîne d'Allen, qui peut avoir lieu même à pH supérieur à 13 selon les Eq 67, Eq 68 et Eq 69.

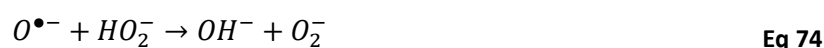


Or, dans toutes les expériences d'irradiation précédentes, réalisées sous atmosphère d'argon, une quantité non négligeable de dihydrogène a été mesurée. La chaîne d'Allen est donc rompue. Cela ne peut pas provenir d'un ion présent dans la solution interstitielle car lors de l'analyse de sa composition aucun constituant intervenant significativement dans la radiolyse de l'eau n'a été mis en évidence. En réalité, la décomposition de l'eau pourrait être due à la présence de dioxygène dissous

dans la solution interstitielle qui est estimée à  $2,6 \cdot 10^{-4}$  mol/L [113]. En effet, il peut accélérer la décomposition de l'eau en formant des espèces radiolytiques susceptibles de réagir avec des précurseurs de la destruction du dihydrogène mais également par la capture des radicaux  $e_{aq}^-$  (Eq 73).



Les espèces en question sont les  $HO_2^-$  qui peuvent réagir avec  $O^{\bullet-}$  selon la réaction Eq 74.



Tant que la concentration en dioxygène est suffisante pour former  $HO_2^-$  en forte quantité, il entre en compétition avec  $H_2$  pour consommer les radicaux  $O^{\bullet-}$ . L'Eq 74 peut avoir lieu préférentiellement à l'Eq 67, entraînant ainsi la rupture de la chaîne d'Allen et la non-destruction du dihydrogène qui est alors formé en quantité mesurable.

La présence de dioxygène dissous dans la solution interstitielle serait donc responsable du premier régime observé jusqu'à environ 1 MGy lors d'irradiation sous atmosphère d'argon à faible et fort débit de dose (Figure 86). La chaîne d'Allen est rompue temps que la concentration en dioxygène est supérieure à 10  $\mu\text{mol/L}$  [93]. La production de dihydrogène est alors linéaire jusqu'à atteindre une concentration critique. En effet, comme expliqué dans le chapitre 1 (§3.3.4), un second phénomène est à prendre en compte dans la mise en place ou non de la chaîne d'Allen : le dihydrogène inhibe la décomposition de l'eau et joue le rôle de catalyseur de la recombinaison en eau. Ainsi, à partir d'une certaine concentration critique de dihydrogène dissous, la chaîne d'Allen pourrait à nouveau avoir lieu et ralentir sa formation. C'est le phénomène qui est reproduit dans les réacteurs à eau pressurisée où le dihydrogène est placé en excès pour inhiber la décomposition de l'eau en dihydrogène et autres produits oxydants.

A fort TEL, lors d'irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$ , le ralentissement de la production de dihydrogène est également observé (Figure 87). Lors de ces irradiations la forte densité d'ionisation entraîne des



recombinaisons de radicaux rapides et importantes. Ainsi, les rendements de production des espèces moléculaires augmentent comparés à des irradiations à plus faible TEL. C'est ce qui est observé lorsque le  $G(H_2)$  déduit des irradiations gamma est comparé à celui obtenu avec des ions  $^{36}Ar$ . Par conséquent, l'effet du dioxygène dissous sur la concentration en dihydrogène devrait donc être atténué. Cependant, dans ces expériences, il n'est pas possible de discriminer l'effet du dioxygène dissous de celui de l'accumulation du dihydrogène. Finalement, il est probable qu'il existe un couplage entre la concentration en dioxygène dissous et celle en dihydrogène.

Ainsi, dans le premier régime, la concentration en dioxygène dissous diminue alors que celle en dihydrogène augmente. Le rapport des concentrations de  $H_2/O_2$  augmente au sein de la solution interstitielle. Pour un rapport suffisamment élevé, donc pour des concentrations critiques en dihydrogène et dioxygène, la chaîne d'Allen pourrait avoir lieu. Il s'en suivrait le second régime observé entre 1 et 3 MGy. A plus forte dose, la formation de dihydrogène est ralentie et la concentration de ce gaz diminue. C'est un régime transitoire où une diminution de la production de dihydrogène est observée. Il semblerait donc que les réactions secondaires de consommation de dihydrogène soient plus importantes que celles formant du dihydrogène par la radiolyse de l'eau. Celles-ci ne s'équilibrent pas, peut-être du fait de la diffusion des espèces au sein du géopolymère liée à la forte accumulation en hydrogène au sein des pores. Enfin, le troisième régime correspond à l'équilibre du système. A partir de 3 MGy, la concentration en dihydrogène reste stable. A fort débit de dose et sous atmosphère d'argon cet équilibre n'a pas pu être observé de façon reproductible. Les expériences devront donc être répétées afin de confirmer les résultats obtenus. Ces résultats s'expliqueraient par le rétablissement de la chaîne d'Allen, conséquence de l'effet couplé d'une faible concentration en dioxygène dissous et d'une forte concentration en dihydrogène dans la solution interstitielle. Afin de vérifier l'effet de la présence de dioxygène dissous, il faudrait, sous boîte à gant avec flux continu d'azote, synthétiser un géopolymère avec de l'eau dégazée puis l'irradier jusqu'à des doses supérieures à 500 kGy. Il faudrait également pouvoir suivre la cinétique de dégagement de dihydrogène en réalisant des prélèvements réguliers sans rupture du confinement de l'échantillon.

Concernant l'effet du dioxygène, les mêmes phénomènes peuvent être décrits sous irradiation gamma à fort débit de dose en présence d'air reconstitué. La seule différence est qu'une forte diminution de la concentration en dihydrogène accompagnée d'une forte augmentation de la consommation de dioxygène est observée (Figure 88 et Figure 89). Des consommations de dioxygène ont déjà été observées lors de l'irradiation de ciments, sans pour autant qu'une explication précise soit retenue [108, 111]. Une hypothèse expliquant la consommation de dioxygène corrélée à une diminution de la concentration en dihydrogène pourrait être la recombinaison de  $O_2$  et  $H_2$  gazeux au sein de l'ampoule ou dans les pores [190, 191]. Cela expliquerait la forte diminution de la

concentration en dihydrogène par rapport aux mêmes expériences réalisées sous atmosphère d'argon. Lors du troisième régime, la concentration en dihydrogène continue de diminuer mais moins rapidement. Cela pourrait indiquer que le mécanisme de la chaîne d'Allen a de nouveau lieu comme cela a été supposé lors des irradiations sous atmosphère d'argon. Cependant, la concentration en dioxygène dissous devrait être constante du fait de la diffusion du dioxygène, présent dans l'ampoule, vers la solution interstitielle. Une production linéaire de dihydrogène devrait alors être observée si la diffusion du dioxygène est suffisante pour imposer une concentration en oxygène dissous supérieure à 10  $\mu\text{mol/L}$ . Or, la production n'est pas linéaire. Cela pourrait s'expliquer car il y aurait accumulation de dihydrogène qui n'aurait pas le temps de diffuser à fort débit de dose. Même s'il y a du dioxygène dissous, la concentration en  $\text{H}_2$  élevée imposée dans les pores inhiberait la décomposition de l'eau.

De plus, la consommation de dioxygène augmente toujours puis ralentit autour de 9 MGy. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, il pourrait s'agir de la consommation du dioxygène par dissolution au sein de la solution interstitielle, mais également du fait de la réaction de recombinaison entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  gazeux. En effet, des réactions similaires en phase gazeuse ont déjà été observées même à partir de faibles pourcentages volumiques de dihydrogène et en présence d'air [191]. Ensuite, une partie du dioxygène peut être radiolysée pour former de l'ozone ce qui a déjà été observé dans la littérature ([192], Eq 75).



Cependant, ces expériences avaient été réalisées à très fort débit de dose lors d'irradiations électroniques ( $10^{11}$  kGy/h contre à peine 5 kGy/h dans les irradiations gamma de géopolymères à fort débit de dose), les phénomènes ne sont donc pas directement comparables à des irradiations gamma. Enfin, le radical  $\text{O}^\bullet$  présent à pH basique peut également réagir en solution avec  $\text{O}_2$  dissous pour former de l'ozonide  $\text{O}_3^-$  [88]. Cette réaction pourrait être responsable de la consommation de dioxygène.

Des expériences complémentaires doivent être envisagées pour aider à la compréhension de ces résultats. Il faut notamment irradier par rayonnement gamma à fort débit de dose des ampoules avec ou sans géopolymères et remplies avec différentes concentrations relatives en dihydrogène et dioxygène afin d'étudier la radiolyse de ces gaz. Cela permettrait de vérifier l'hypothèse d'une réaction de mélange de gaz  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ . Si aucune recombinaison n'est observée alors il est possible que le géopolymère, par un effet de sa surface spécifique, joue le rôle de catalyseur de la réaction.

Enfin, aucun effet du débit de dose n'a été observé dans la gamme de dose étudiée et aux débits de dose de 500 et 5 000 Gy/h alors que dans la littérature il a pour effet d'augmenter les rendements de

production des espèces moléculaires [95, 96]. Les expériences à faible débit de dose sont donc à poursuivre sur une plus grande gamme de doses et des expériences supplémentaires à un autre débit de dose permettraient de conclure sur l'effet de ce paramètre.

## 2 Effet des paramètres liés au matériau

Les travaux présentés ci-dessus, sur l'influence des paramètres d'irradiation sur l'émission de dihydrogène, ont montré une diminution du rendement radiolytique lorsque la dose augmente. Afin de limiter l'influence de la dose lors de l'étude de l'effet des paramètres du matériau sur l'émission de dihydrogène, toutes les irradiations dont les résultats sont présentés ci-après ont été effectuées à une dose inférieure ou égale à 500 kGy.

### 2.1 Rappel des paramètres d'irradiation et de la méthode

Des géopolymères au sodium, potassium et césium ont été irradiés avec des rayonnements gamma ou des faisceaux d'ions lourds sous atmosphère d'argon. Pour rappel, la formulation des géopolymères est celle de référence c'est-à-dire  $4 \text{ SiO}_2$ ,  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $1 \text{ M}_2\text{O}$ ,  $12 \text{ H}_2\text{O}$  avec « M » Na, K ou Cs. En effet, la caractérisation de ces formulations avant irradiation a montré une nette évolution de la distribution en taille de pores ainsi que de la surface spécifique selon le cation alcalin utilisé lors de la synthèse. Ces échantillons ont été maintenus à 100 % d'humidité relative jusqu'à irradiation selon les paramètres résumés dans le Tableau 23.

Irradiation	Débit de dose (kGy/h)	Dose moyenne (kGy)	Atmosphère
Gamma	0,5	114 et 248	Argon
$^{36}\text{Ar}$	500	500	Argon

Tableau 23 : Paramètres d'irradiation utilisés pour l'étude de l'effet de la porosité sur le dégagement de dihydrogène

Après irradiation en ampoules scellées, les gaz de radiolyse sont analysés par CPG.

### 2.2 Dégagement de dihydrogène en milieu poreux sous irradiation gamma

Cette étude a tout d'abord été réalisée sur les géopolymères de références Geo Na, Geo K et Geo Cs. La Figure 90 représente les valeurs des rendements de production de dihydrogène pour des géopolymères irradiés par rayonnement gamma.

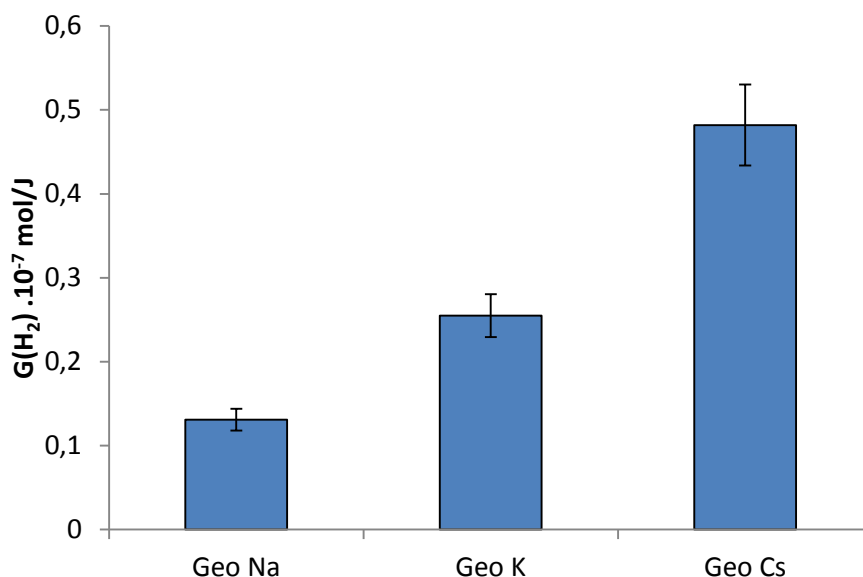


Figure 90 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma pour des Geo Na, Geo K et Geo Cs

Les rendements radiolytiques de production de dihydrogène sont de  $0,13$ ,  $0,25$  et  $0,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$  pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs, respectivement. Par analogie avec les autres matériaux étudiés dans la littérature, l'augmentation des valeurs de rendement pourrait provenir d'une différence de la teneur en eau des géopolymères, de la composition de la solution porale ou de leur porosité [104, 106, 117, 136].

### 2.2.1 Effet de la teneur en eau

Les Geo Na et Geo K stockés à 100 % d'humidité relative ont des teneurs en eau similaires alors que celle du Geo Cs est plus faible (Tableau 24). L'évolution la plus probable, si l'émission de dihydrogène n'était exclusivement liée qu'à la teneur en eau, serait donc un rendement de dihydrogène moins important pour le Geo Cs. Or ce n'est pas ce qui est observé. L'évolution des  $G(H_2)$  n'est donc pas due à une variation des teneurs en eau entre les différents géopolymères.

	Geo Na	Geo K	Geo Cs
Teneur en eau (%)	$33 \pm 1$	$33,9 \pm 1$	$26,8 \pm 1$

Tableau 24 : Valeurs de teneur en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs mesurées par ATG

### 2.2.2 Effet de la composition de la solution interstitielle

Afin de vérifier que la composition de la solution interstitielle n'est pas responsable d'une modification des mécanismes radicalaires et donc des rendements de dihydrogène différents entre les géopolymères, les solutions porales des trois différents géopolymères ont été extraites, irradiées par rayonnement gamma et les rendements de production de dihydrogène ont été quantifiés. Dans

le but de s'affranchir de l'évolution de la teneur en eau des géopolymères, les rendements de dihydrogène obtenus pour les géopolymères sont normalisés (ramenés au rendement pour 100 % d'eau) par rapport à leur teneur en eau mesurée par ATG. Ce calcul permet la comparaison directe avec les rendements radiolytiques de dihydrogène obtenus pour les solutions extraites (Tableau 25).

	Eau à pH basique	Geo Na	Geo K	Geo Cs
$G(H_2) \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$	0,44	$0,94 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,12$	$1,23 \pm 0,12$
$G(H_2) \text{ norm. } \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$	x	0,40	0,75	1,80

**Tableau 25 : Valeurs de  $G(H_2)$  des solutions porales extraites et de  $G(H_2)$  normalisées par la teneur en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs irradiés par rayonnement gamma**

En l'absence de phénomène additionnel, le rendement radiolytique normalisé dans les matériaux solides devrait être proche de celui des solutions extraites. Or, ce n'est le cas ni pour le Geo Na ni pour le Geo K. Les solutions interstitielles extraites des géopolymères et celles encore confinées n'ont donc pas le même comportement. La différence observée entre les valeurs de  $G(H_2)$  des trois géopolymères ne peut donc pas être expliquée par la modification des mécanismes radicalaires due aux différences de composition de leurs solutions interstitielles.

Il est cependant intéressant de noter que les valeurs de  $G(H_2)$  obtenues pour les solutions extraites sont supérieures au rendement de dihydrogène de l'eau libre à pH basique ( $0,44 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$ ). Elles évoluent peu selon qu'elles proviennent d'un géopolymère à un autre (Tableau 25). Ces valeurs plus élevées de  $G(H_2)$  dans les solutions interstitielles pourraient provenir de la présence éventuelle de matières en suspension au sein des solutions extraites ; liée à la méthode de récupération de la solution interstitielle. Bien que la solution soit filtrée après extraction, il est possible que certains résidus de taille nanométrique (silice par exemple) soient présents dans le filtrat et soient responsables des rendements élevés obtenus lors de l'irradiation des solutions extraites. En effet, jusqu'à 57,7 mmol/L de silicium ont été analysés dans la solution extraite du Geo Na (cf Chapitre 3 §2.4). Les valeurs sont plus faibles pour les Geo K et Geo Cs qui sont de 2,8 et 15,7 mmol/L respectivement.

Dans les solutions extraites, le silicium peut être sous la forme de nanoparticules de silice. Les interfaces associées à ces particules sont susceptibles d'être à l'origine de transferts d'énergie, responsables de l'augmentation des valeurs de  $G(H_2)$  observée par rapport à la valeur de rendement de l'eau libre à pH basique. Cependant, cette hypothèse est débattue dans la littérature car la silice en suspension est parfois décrite comme n'ayant aucun effet sur les valeurs de  $G(H_2)$  [68]. En effet,

cela dépend de la taille des particules [124, 127]. De plus, cet effet devrait être modifié selon la concentration en silice dans la solution or ce n'est pas ce qui est observé dans le cas des solutions extraites des Geo Na, Geo K et Geo Cs. Il est également possible qu'au-delà d'une certaine concentration en silice l'effet des transferts d'énergie sature et qu'aucune évolution du  $G(H_2)$  ne soit ensuite observée.

Les  $G(H_2)$  normalisés dans les géopolymères seront donc comparés à la valeur de  $G(H_2)$  de l'eau libre à pH basique, et non au  $G(H_2)$  dans la solution interstitielle, puisque la composition de la solution interstitielle est susceptible d'être biaisée par la méthode d'extraction.

Un moyen de vérifier que la comparaison avec l'eau libre est adéquate est de remplacer la solution interstitielle des géopolymères par de l'eau pure. Pour cela, 20 g de blocs irréguliers de Geo Na d'environ 1 cm sont placés dans 100 ml d'eau Milli-Q. L'eau est renouvelée quotidiennement pendant une semaine. La dernière solution de lavage est dosée afin de vérifier l'absence de sodium, témoignant du remplacement de la solution interstitielle par de l'eau pure. L'efficacité de cette méthode a déjà été démontrée pour l'échange de l'eau interstitielle avec de l'eau deutérée [28]. Le géopolymère saturé en eau pure a ensuite été irradié par rayonnements gamma. Si la valeur de  $G(H_2)$  du géopolymère dont la solution interstitielle a été échangée est proche de la valeur obtenue du géopolymère n'ayant pas subi ce traitement, alors la composition de la solution interstitielle n'a pas d'impact et les valeurs de  $G(H_2)$  pourront être comparées à la valeur obtenue dans l'eau libre à pH basique.

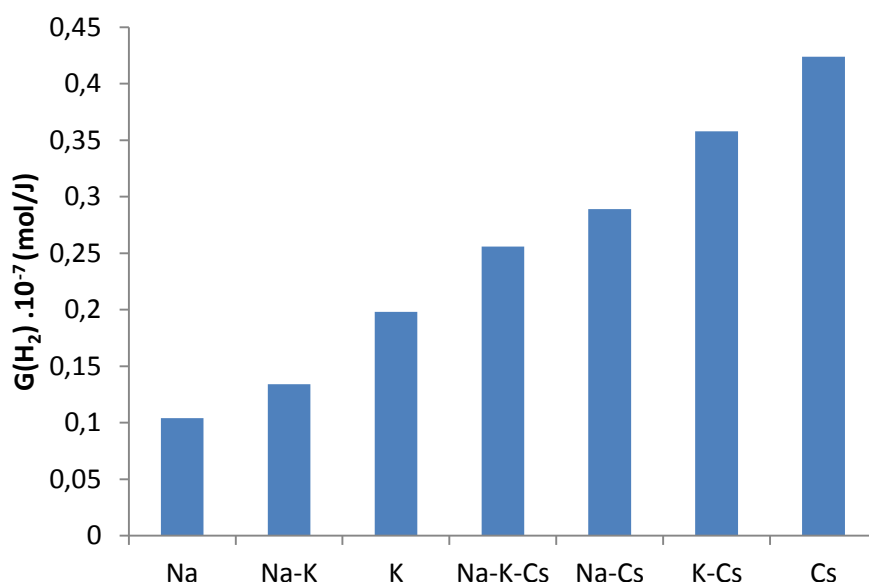
Le  $G(H_2)$  obtenu est de  $0,2 \cdot 10^{-7}$  mol/J, ce qui est proche du  $G(H_2)$  pour un géopolymère où la solution interstitielle n'a pas été échangée. En normalisant ce rendement par la teneur en eau (34,9 %) il est alors de  $0,57 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur normalisée pour le Geo Na sans échange d'eau ( $0,40 \cdot 10^{-7}$  mol/J) et également supérieure au rendement radiolytique de l'eau libre à pH basique ( $0,44 \cdot 10^{-7}$  mol/J). Cette valeur plus élevée pourrait être dû à la saturation en eau. Cet effet sera abordé dans le §3 de ce chapitre concernant l'effet de la teneur en eau.

En résumé, les valeurs de  $G(H_2)$  normalisées par rapport à la teneur en eau (Tableau 25) des géopolymères seront comparées à la valeur de  $G(H_2)$  de l'eau libre à pH basique ( $0,44 \cdot 10^{-7}$  mol/J) car c'est la plus représentative.

Les rendements de production de dihydrogène des Geo K et Geo Cs normalisés sont supérieurs à celui de l'eau libre en milieu basique. Il semblerait donc qu'un phénomène additionnel entraîne l'augmentation de la formation de dihydrogène dans ces matériaux et que celle-ci ne soit due ni à un

effet de la teneur en eau ni à un effet de la composition de la solution interstitielle. Cela pourrait donc être un effet de la nature des géopolymères (porosité, composition).

Afin d'étayer les résultats concernant l'effet de la nature des géopolymères sur les dégagements de dihydrogène, des mélanges équimolaires de cations dans la solution d'activation ont été également irradiés (Na-K, Na-Cs, K-Cs, Na-K-Cs). Le protocole de synthèse et de cure n'ayant pas été encore défini lors de la préparation de ces échantillons, la formulation de ces géopolymères varie quelque peu. Elle est de 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,6 SiO<sub>2</sub> 1 M<sub>2</sub>O 11,5 H<sub>2</sub>O (Formulation 1) au lieu de 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 SiO<sub>2</sub> 1 M<sub>2</sub>O 12 H<sub>2</sub>O (Formulation 2) qui est la formulation de référence. Cette légère variation de formulation n'a quasiment pas d'impact sur les paramètres étudiés, c'est-à-dire G(H<sub>2</sub>), surface spécifique ou encore diamètre moyen des pores (cf chapitre 6 §1 concernant la représentativité des données). Les rendements de production de dihydrogène obtenus après irradiation gamma des géopolymères issus de la formulation 1 sont présentés sur la Figure 91.



**Figure 91 : Evolution des valeurs de G(H<sub>2</sub>) obtenues lors d'irradiation gamma pour différents géopolymères synthétisés selon la formulation 1**

Une loi de mélange peut être observée. En effet, les géopolymères synthétisés à partir d'un mélange équimolaire de cations ont une valeur de G(H<sub>2</sub>) correspondant à la somme des valeurs de G(H<sub>2</sub>) des géopolymères purs pondérés par leur fraction molaire. Par exemple pour le géopolymère « Na-K », le G(H<sub>2</sub>) est de 0,13.10<sup>-7</sup> mol/J, ce qui très proche de la valeur obtenue selon la loi de mélange qui est de 0,15.10<sup>-7</sup> mol/J.

Plusieurs paramètres peuvent expliquer l'évolution des valeurs de G(H<sub>2</sub>) :

- la taille de pores,
- la surface spécifique,

- la composition élémentaire du matériau.

Cependant, il est difficile de les décorréler. En effet, pour faire varier la taille de pores et donc la surface spécifique, il faut également faire varier la composition du matériau. Ces paramètres ne pourront donc pas être étudiés les uns indépendamment des autres. Toutefois, des relations plus ou moins linéaires entre ces paramètres et les rendements de production de dihydrogène devraient être observées si ceux-ci sont réellement influents.

### 2.2.3 Effet de la taille de pores

Plus la taille moyenne de pores est faible et plus l'effet de confinement est grand. En effet, la probabilité de recombinaison des espèces radicalaires primaires formées au sein de la solution interstitielle est plus grande car la taille des pores est de l'ordre du parcours moyen de diffusion de ces espèces. La formation de dihydrogène peut ainsi être favorisée. Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi la valeur de  $G(H_2)$ , normalisée à la teneur en eau, pour le géopolymère au césium est si élevée. En effet, c'est le géopolymère qui a le plus faible diamètre moyen de pores (3,6 à 4,5 nm selon la formulation) comparé à celui au potassium (6,6 à 7,5 nm) et au sodium (8,1 à 12 nm). Cet effet peut être mis en évidence en traçant les valeurs de  $G(H_2)$  en fonction des diamètres moyens de pores des différents géopolymères irradiés (Figure 92).

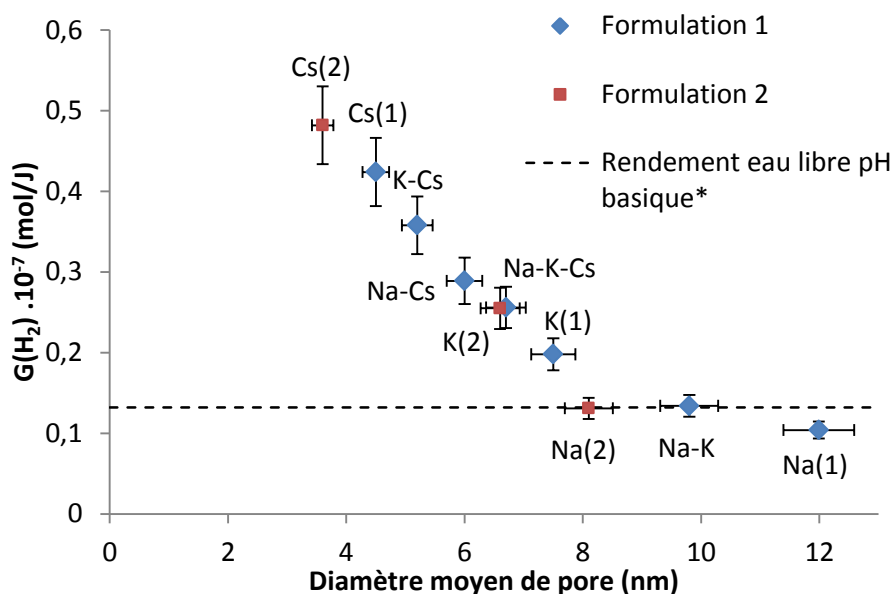


Figure 92 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du diamètre moyen de pores de différents géopolymères irradiés par rayonnement gamma (\*ramené à 30 % d'eau, la teneur moyenne en eau des géopolymères)

Plus la taille de pores augmente, plus les valeurs de  $G(H_2)$  diminuent linéairement jusqu'à 8 nm. Au-delà de cette taille, le confinement ne semble plus avoir d'effet et les valeurs de  $G(H_2)$  sont quasiment constantes et proches de celle dans l'eau libre à pH basique, ramenée à la teneur en eau



moyenne des géopolymères (30 %), soit  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Ce résultat rappelle ceux obtenus dans les argiles, si l'analogie entre la taille de pores et la distance inter-feuillet est réalisée [106]. En augmentant la distance inter-feuillet, le volume d'eau « libre » augmente par rapport au volume d'eau adsorbée à la surface du solide. Ainsi, les valeurs de  $G(H_2)$  tendent vers celle de l'eau libre. C'est aussi ce qui est observé dans le cas des géopolymères mais vis-à-vis de la taille de pores. Cette proportion plus importante d'eau « libre » a d'ailleurs été observée précédemment lors d'analyse DSC basse température.

### 2.2.4 Effet de la surface spécifique

Les rendements radiolytiques de production de dihydrogène dans les Geo Na, Geo K et Geo Cs évoluent dans le même sens que la surface spécifique : la valeur de  $G(H_2)$  augmente lorsque la surface spécifique augmente (Figure 93).

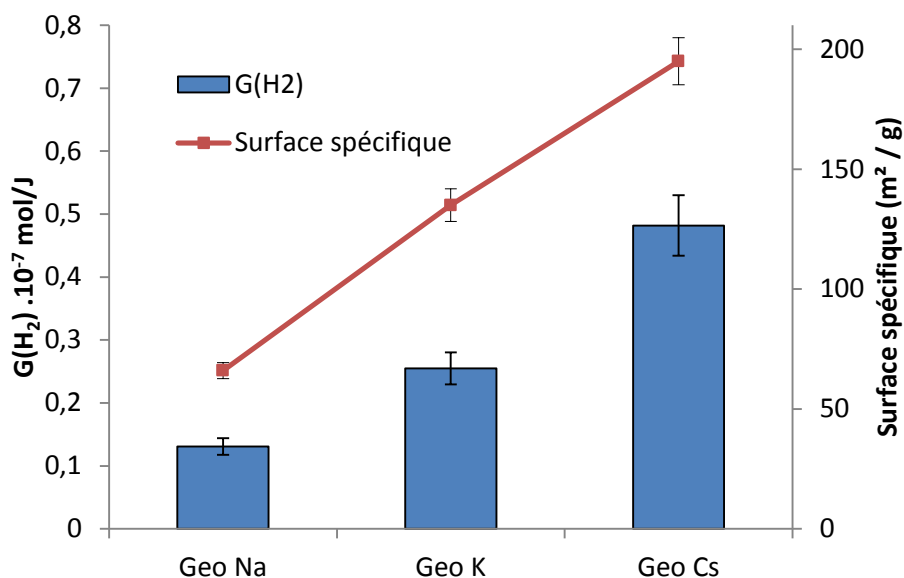


Figure 93 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma et de surface spécifique BET mesurée par adsorption d'azote pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs

L'influence de la surface spécifique dans la production de dihydrogène peut être expliquée par des phénomènes de transferts d'énergie de la matrice solide vers la solution porale des géopolymères. Cette évolution a également été observée dans les verres de porosité contrôlée, par Le Caër et coll. [104]. Cette équipe a montré que des transferts d'énergie de la silice vers la surface des pores par le biais d'excitons entraînaient l'augmentation de la formation de dihydrogène majoritairement selon la réaction ci-après (Eq 76), suivie par la dimérisation des  $H^\bullet$  :



Une plus grande interface solide/liquide implique donc des transferts d'excitons plus importants vers l'eau adsorbée à la surface des pores et donc un dégagement de dihydrogène plus important. Un second mécanisme de formation de dihydrogène à l'interface solide/liquide, impliquant des excitons, a été proposé par le même groupe, mais celui-ci est minoritaire. Il s'agit de la formation de radicaux  $H^\bullet$  par rupture homolytique de la liaison O-H des silanols après piégeage d'un exciton suivant la réaction Eq 77 [104].



Bien que minoritaires [116], les réactions entre les silanols de surface et les excitons démontrent également cet effet de surface spécifique pour des verres séchés. En effet plus la surface spécifique est grande, plus la valeur de  $G(H_2)$  est importante.

La formation d'excitons et leur transfert vers la surface des pores est également possible dans les géopolymère soumis à l'irradiation. Les molécules d'eau présentes dans un pore peuvent être :

- soit adsorbées sur la surface ou proche de la surface. La radiolyse de ces molécules est induite par la somme de l'énergie directement déposée par les rayonnements et de l'énergie reçue à partir du solide, par transferts d'excitons,
- soit au cœur du pore. La radiolyse de ces molécules est uniquement induite par l'énergie déposée par le rayonnement ionisant lors de l'irradiation. Le comportement de ce groupe de molécules d'eau se rapproche alors de celui de l'eau libre.

La proportion de molécules d'eau adsorbée augmente lorsque la taille des pores diminue et lorsque la surface spécifique augmente. Ceci pourrait expliquer l'émission plus importante de dihydrogène dans les Geo K et Geo Cs comparé au Geo Na.

La formation de  $H_2$  à partir des radicaux  $H^\bullet$  créés par rupture homolytique de silanols, identifiée dans les verres, si elle a lieu, devrait rester très minoritaire dans les géopolymères. En effet, les différentes méthodes de caractérisation des géopolymères entreprises dans le chapitre 3 §2 n'ont pas clairement démontré la présence de silanols. A pH fortement basique (de l'ordre de 13) les silanols se trouvent à 99,99 % sous forme de silanolates,  $SiO^-$ , donc dépourvus des liaisons O-H dont la rupture homolytique donne  $H^\bullet$  qui par dimérisation conduit à la formation de  $H_2$ .

Selon l'hypothèse de la présence de transferts d'énergie et dans le cas où l'augmentation des rendements de production de dihydrogène serait uniquement due à un effet de la surface spécifique, il devrait y avoir une relation claire entre ces deux paramètres. Même si le rendement augmente avec la surface spécifique, il n'y a pas de relation linéaire (Figure 94).

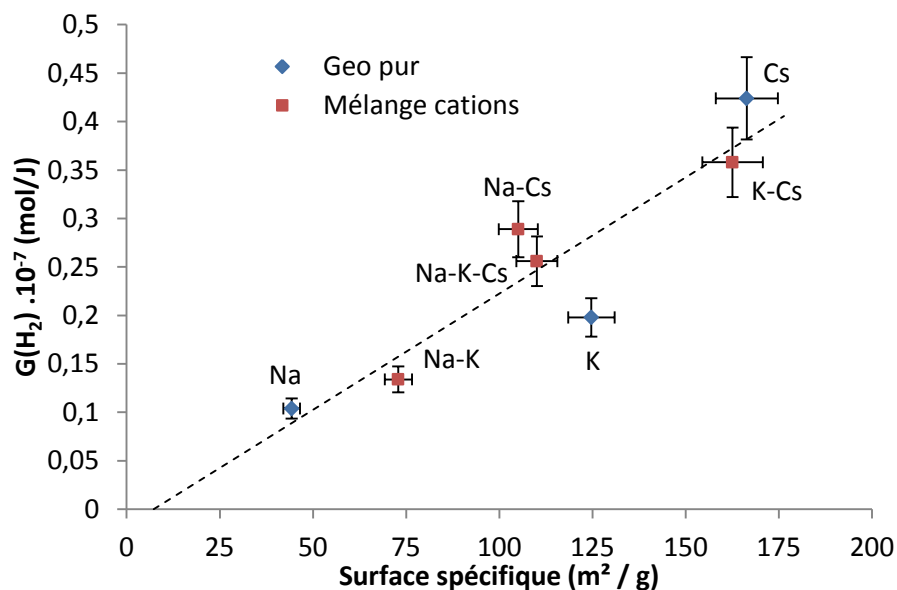


Figure 94 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma de différents géopolymères en fonction de la surface spécifique BET mesurée par adsorption d'azote

L'hypothèse de l'augmentation des valeurs de  $G(H_2)$  par transfert d'excitons à l'interface solide/liquide n'est donc pas suffisante pour expliquer l'augmentation du rendement radiolytique de production de dihydrogène issu de la radiolyse de l'eau, en milieu confiné.

### 2.2.5 Effet de la composition

Une autre hypothèse est proposée dans la littérature pour expliquer l'augmentation des rendements radiolytiques avec la surface spécifique. Les valeurs plus élevées de  $G(H_2)$  peuvent être dues à l'hétérogénéité de dépôt d'énergie au sein du matériau mésoporeux. Il s'agit une nouvelle fois de transfert d'énergie vers l'eau interstitielle sauf que ce ne sont pas directement les excitons qui sont impliqués mais les électrons issus de l'effet Compton. Le phénomène en question a déjà été observé dans les zircons mésoporeuses et pourrait s'appliquer aux géopolymères. Doucet [114] a montré, dans des zircons mésoporeuses, que le dépôt d'énergie est plus important dans l'eau interstitielle du fait du transport des électrons secondaires créés en plus forte densité dans la zircone. En effet, les numéros atomiques moyens de la zircone et de l'eau diffèrent (18,7 et 3,3 respectivement). La densité électronique du matériau augmente avec le numéro atomique moyen. Les électrons secondaires formés près de l'interface solide/liquide, et dont le parcours moyen est suffisamment grand, ont la possibilité de diffuser dans la solution interstitielle. Ils interagissent ensuite avec les molécules d'eau ou peuvent s'hydrater et conduire à la décomposition de l'eau, accompagné de l'émission de dihydrogène, selon les mécanismes de la radiolyse de l'eau décrit dans le chapitre 1. L'effet du numéro atomique peut également être appliqué à l'hypothèse des excitons. En effet, plus le numéro atomique est élevé et plus le nombre d'excitons susceptibles d'être formés par interaction coulombienne d'un électron et d'un trou sera également grand. Dans la mesure où c'est un

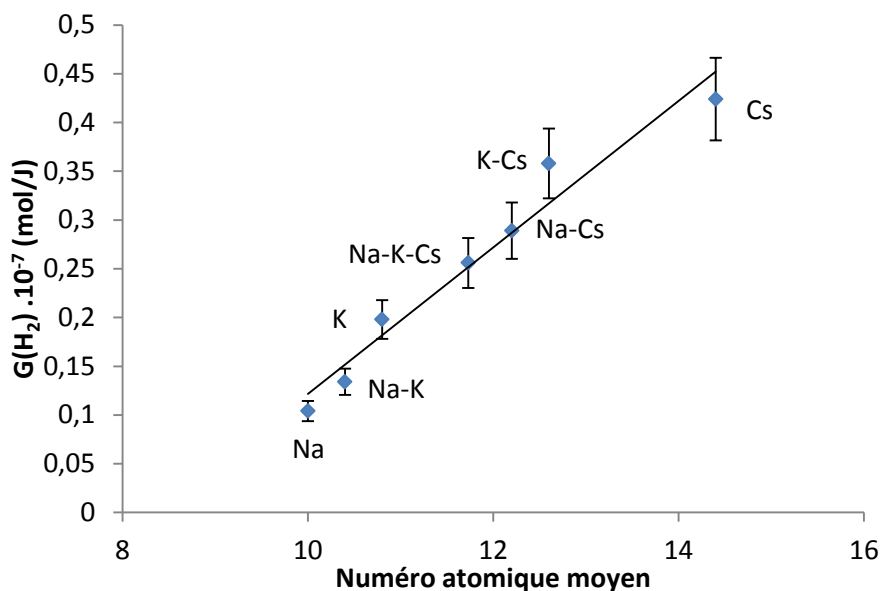
phénomène se produisant à l'interface, celui-ci est favorisé par une plus grande surface spécifique, qu'il s'agisse directement d'électrons ou d'excitons.

Dans les géopolymères, cette hypothèse est également envisageable car le numéro atomique moyen calculé dans le solide est généralement élevé comparé à celui de l'eau (Tableau 26).

	H <sub>2</sub> O	Geo Na	Geo K	Geo Cs
<b>Numéro atomique moyen</b>	3,3	10	10,8	14,4

**Tableau 26 : Numéro atomique moyen calculé de l'eau et des Geo Na, Geo K et Geo Cs**

En ajout d'un effet de la taille de pores et de la surface spécifique sur les valeurs de  $G(H_2)$ , il y aurait donc également une évolution des rendements de dihydrogène selon le numéro atomique moyen calculé (Figure 95).



**Figure 95 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors de l'irradiation gamma en fonction du numéro atomique moyen calculé de géopolymères synthétisés à partir d'un seul cation ou d'un mélange équimolaire de deux ou trois cations**

La relation entre les valeurs de  $G(H_2)$  et le numéro atomique moyen est plus linéaire que précédemment avec la surface spécifique. Avec l'augmentation du numéro atomique moyen, une plus forte densité d'électrons Compton et, de ce fait d'excitons, est susceptible d'être formée dans la matrice solide. La dose déposée dans l'eau adsorbée à la surface des pores est donc plus importante. Plus la surface spécifique est grande et plus ce phénomène est accru. Cette hypothèse semble en accord avec les résultats expérimentaux obtenus et peut expliquer les valeurs élevées de  $G(H_2)$  observées dans le cas de géopolymères au potassium et césium.

De plus, l'hypothèse d'une augmentation des valeurs de  $G(H_2)$  due à une densité électronique plus forte dans la matrice solide explique également pourquoi les valeurs de  $G(H_2)$  ne varient pas vraiment linéairement avec la surface spécifique. Dans la recherche de corrélation entre  $G(H_2)$  et la surface spécifique, les variations observées peuvent être comprises en mettant en parallèle le mécanisme de transfert d'énergie par le biais des excitons et la densité d'électrons secondaires créés, cette dernière étant liée au numéro atomique moyen du composé. Les géopolymères au césium ont un numéro atomique plus élevé que ceux au sodium et potassium. Ainsi, la densité d'électrons formés dans la partie solide du géopolymère au césium est plus importante que celle formée dans les autres géopolymères. Il en résulte un dépôt d'énergie supplémentaire dans l'eau porale et par conséquent une valeur de  $G(H_2)$  plus élevée.

Toutefois, comme la nature du cation influence simultanément sur le numéro atomique moyen et sur la surface spécifique, les effets de transferts et de densité électronique se superposent. Il est néanmoins possible de les découpler en faisant le raisonnement suivant.

Les géopolymères au sodium et au potassium ayant un numéro atomique moyen similaire, la variation des valeurs de  $G(H_2)$  observée est majoritairement due aux transferts d'énergie liés à l'évolution de la surface spécifique. Dans ce cas, pour vérifier que l'augmentation des  $G(H_2)$  est un simple effet de la surface spécifique, la régression linéaire passant par les points Na, Na-K et K est tracée (Figure 96). La pente exprime alors la dépendance par rapport à la surface spécifique. Remarquablement, il est possible de faire passer une droite de même pente par les deux points correspondants aux géopolymères binaires au césium.

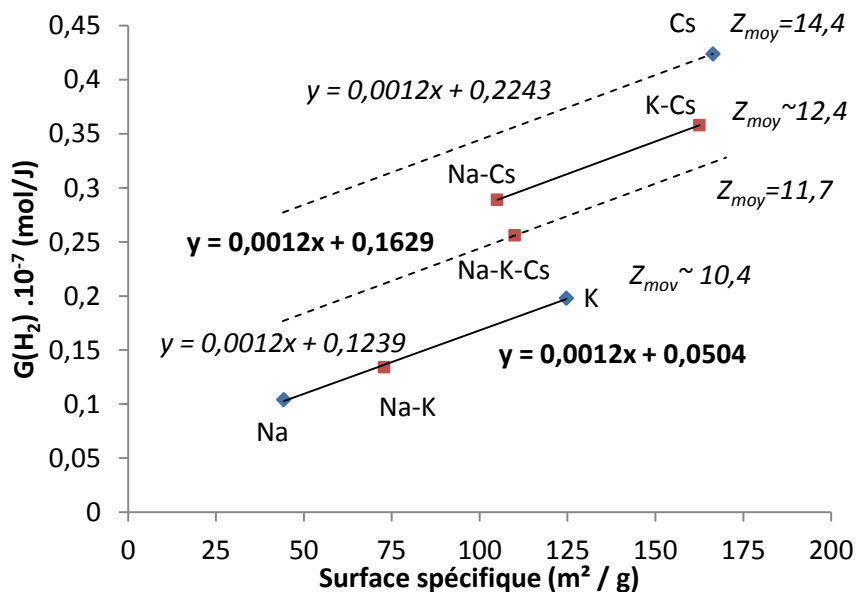


Figure 96 : Régressions linéaires des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma en fonction de la surface spécifique BET mesurée par adsorption d'azote pour des géopolymères contenant le même pourcentage de césium

Les régressions linéaires décrites précédemment (en trait plein sur la figure) ont la même pente. Seule l'ordonnée à l'origine est modifiée. Elle est plus grande dans le cas des géopolymères binaires au césium ( $Z_{\text{moy}}$  de 12,4). Donc, les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  évoluent avec la surface spécifique selon la même relation mais elles sont translatées vers des valeurs plus hautes quand le numéro atomique moyen augmente. En supposant que ce comportement puisse être généralisé, c'est-à-dire qu'il existe une unique dépendance du rendement par rapport à la surface spécifique dans les géopolymères de numéro atomique moyen identique, il est possible de tracer les droites de référence de même pente pour les géopolymères synthétisés à partir du mélange équimolaire des trois cations et uniquement de césium (en pointillés sur la figure). L'ordonnée en l'origine de ces droites représenterait la dépendance des  $G(\text{H}_2)$  au numéro atomique moyen des géopolymères.

En conclusion, à partir de la surface spécifique d'un géopolymère et son numéro atomique moyen, il serait possible de prévoir le rendement radiolytique de production de dihydrogène. Les deux mécanismes de transfert d'énergie présentés ci-dessus, transfert d'excitons ou transport d'électrons secondaires, peuvent être couplés et conduire tous deux à une augmentation de la dose déposée à l'interface.

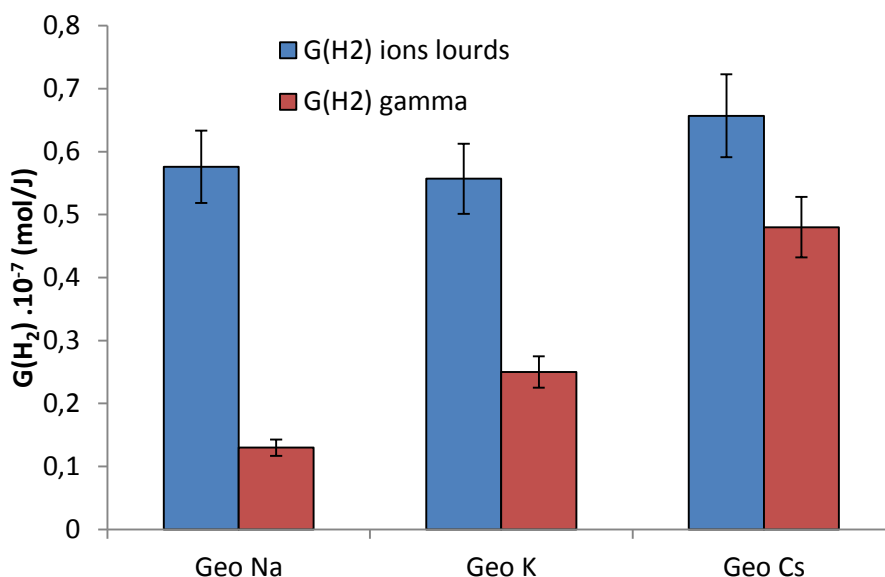
### **2.3 Conclusion sur l'effet des paramètres liés au matériau**

L'évolution des valeurs de  $G(\text{H}_2)$  dépend de plusieurs effets combinés. En premier lieu, un effet de la taille de pores a été observé. Pour les pores de grandes tailles (à partir de 8 nm environ), plus aucun effet du confinement n'est observé et les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  observées sont comparables à celle de l'eau libre à pH basique. Quand la taille de pores diminue, les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  augmentent. La probabilité de recombinaison des espèces radicalaires primaires en produits moléculaires (comme le dihydrogène) augmente lorsque la taille de pore est de l'ordre du parcours moyen de diffusion des espèces en question et que cette taille diminue. D'autres paramètres peuvent intervenir comme la surface spécifique, qui augmente les transferts d'excitons à l'interface solide/liquide. En effet, pour des matrices de même numéro atomique moyen les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  semblent évoluer linéairement avec la surface spécifique. Enfin, cela nous amène au dernier paramètre influant sur les valeurs de  $G(\text{H}_2)$ , la densité électronique de la matrice solide. Une augmentation significative des valeurs de  $G(\text{H}_2)$  a été constatée avec l'augmentation de la proportion de césium (qui a un plus fort numéro atomique) et donc de la densité électronique.

L'évolution des valeurs de  $G(\text{H}_2)$  ne peut donc être comprise qu'en prenant en compte ces trois paramètres simultanément qui dépendent de la nature de l'alcalin : taille des pores, surface spécifique et numéro atomique moyen. A ces paramètres, peut s'ajouter la teneur en eau, autre paramètre identifié comme influençant les valeurs de  $G(\text{H}_2)$ .

## 2.4 Influence du TEL

Dans le but d'étudier l'impact du TEL sur les paramètres du matériau influençant les valeurs de  $G(H_2)$ , des expériences similaires à celles décrites ci-avant ont été effectuées en irradiant les géopolymères avec des faisceaux d'ions  $^{36}\text{Ar}$ .



**Figure 97 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma et avec des ions lourds  $^{36}\text{Ar}$  à 500 kGy/h jusqu'à 0,5 Mgy sous atmosphère d'argon pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs**

Comme dans le cas de l'eau libre, lors d'irradiation à fort TEL, les rendements radiolytiques de dihydrogène dans les géopolymères sont plus élevés que ceux observés lors d'irradiations gamma [83, 89-92] (Figure 97). Ainsi, la valeur de  $G(H_2)$  pour le Geo Na irradié avec des rayonnements gamma est en moyenne de  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J alors qu'elle est de  $0,58 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour un échantillon irradié avec des ions lourds. Dans l'eau libre à pH basique, le rapport entre les valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiations avec des particules alpha et avec des rayons gamma est environ de 3,4. En effet, le  $G(H_2)$  vaut  $0,44 \cdot 10^{-7}$  mol/J, alors que pour un TEL élevé (particule alpha TEL égal à  $130 \text{ keV}/\mu\text{m}$ ), il est de  $1,52 \cdot 10^{-7}$  mol/J [84]. Le ratio est du même ordre de grandeur que dans les géopolymères ( $\approx 4,4$ ). Ainsi, la densité élevée d'excitations et d'ionisations induite dans la trace augmente la probabilité de recombinaison des espèces (électron hydraté et radicaux) au profit de la formation plus importante de produits moléculaires suivant les réactions ci-après :



Les valeurs de  $G(H_2)$  normalisées par rapport à la teneur en eau dans les géopolymères sont de 1,76, 1,65 et  $2,46 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs, respectivement. Dans le cas des Geo Na et Geo K, cette valeur est proche de celle obtenue lors de la radiolyse de l'eau libre à pH basique avec des particules alpha de TEL élevé ( $1,52 \cdot 10^{-7}$  mol/J). La valeur plus élevée obtenue dans le cas du Geo Cs peut être remise en cause puisque cet échantillon a été broyé et irradié sur une plus grande épaisseur (3 mm environ). Cette manipulation a pu fausser le résultat final étant donné que la dose déposée dans tout le matériau est incertaine. En effet, l'homogénéité du dépôt d'énergie n'est pas garantie. En ne considérant que les résultats des Geo Na et Geo K, il n'y a aucun effet de la porosité observable sur les rendements radiolytiques de production de dihydrogène.

Pour expliquer ces résultats, des calculs de pouvoir d'arrêt dans le géopolymère ont été réalisés avec le code PIM, développé par S. Bouffard. En effet, les pouvoirs d'arrêt sont proportionnels à la densité d'ionisation donc ils peuvent donner une indication sur la densité d'ionisation dans l'eau et dans le géopolymère. Ce code PIM permet de calculer le TEL moyen dans un matériau en considérant l'ion (masse, charge), son énergie et les caractéristiques du matériau traversé (épaisseur, composition, densité). Dans le cas des expériences réalisées ici, sur une couche de géopolymère de 10 nm, le TEL moyen calculé est de 458,5 keV/ $\mu$ m. Le TEL moyen dans une couche d'eau de même épaisseur est de 239,1 keV/ $\mu$ m. Il existe un facteur 2 entre ces valeurs. D'après la formule de Bethe, le pouvoir d'arrêt massique dépend du rapport  $\frac{Z}{A}$  et de la densité du matériau, toutes choses égales par ailleurs.

$$\frac{dE}{dx} = -N\rho Z_1^2 \frac{Z}{A} \frac{\gamma_1^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 \epsilon_0^2 V_1^2} \ln \frac{2m_e V_1^2}{I} \quad \text{Eq 80}$$

où  $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion,

$\rho$  la densité du matériau,

$N$  le nombre d'Avogadro,

$\frac{Z}{A}$  représente le matériau (numéro atomique et nombre de masse moyens),

$\gamma_1$  la proportion d'ion,

$e$  la charge de l'électron,

$\epsilon_0$  le permittivité du vide,

$m_e$  la masse de l'électron au repos,

$V_1$  la vitesse de l'ion,

$I$  le potentiel moyen d'ionisation.

Le rapport  $\frac{Z}{A}$  varie peu entre la matrice solide et la solution interstitielle. Il est de 0,56 pour l'eau et de 0,52 pour le géopolymère. Il semblerait donc que le facteur 2 provienne essentiellement du



rapport des densités entre la phase solide et l'eau. D'après les résultats précédents, il semblerait que la différence de dépôt d'énergie entre la matrice solide et la solution interstitielle soit insuffisante pour engendrer une augmentation des valeurs de  $G(H_2)$ .

Les ions lourds accélérés déposent leur énergie le long de leur parcours, dans un cylindre centré sur le passage de l'ion et appelé trace. Le diamètre de cette trace est donné par l'énergie des électrons secondaires les plus rapides. La fraction de dose déposée est plus importante dans le cœur de la trace qu'en périphérie. Dans le cas de l'irradiation d'un matériau poreux, il peut être nécessaire de comparer le diamètre du cœur de trace avec le diamètre des pores. Pour les ions utilisés, le rayon du cœur de trace et des zones très denses proches du cœur de trace est plus important que le rayon des pores les plus grands (autour de 10 nm pour un Geo Na, selon la formulation). Dans ces conditions, compte-tenu de la densité élevée des espèces réactives dans la trace, une recombinaison très rapide des espèces primaires peut être attendue. Les transferts d'excitons peuvent toutefois avoir lieu à partir des ionisations/excitations créées par les électrons secondaires les plus énergétiques, à distance du cœur de trace mais leur action, si elle peut avoir lieu, est réduite du fait de la proportion réduite de ces événements.

De plus, les ions lourds sont susceptibles de créer une forte concentration localisée de défauts dans le solide. Il est donc plus probable que les électrons secondaires et excitons formés se recombinent avant d'avoir pu atteindre la surface des pores pour réagir avec l'eau adsorbée. Ainsi, aucun effet de la surface spécifique ne serait observé sur les rendements de production de dihydrogène.

Par contre l'effet de confinement (taille des pores) peut-être observé car la probabilité de rencontre des radicaux est plus importante. Toutefois, cet effet est négligeable sous irradiation avec des ions lourds car la probabilité de recombinaison des radicaux dans l'eau, est très forte quelle que soit la configuration envisagée (confinée ou non) dans la trace.

De ce fait, l'évolution des valeurs de  $G(H_2)$  est indépendante :

- du numéro atomique moyen, puisque le TEL en irradiation avec des ions lourds ne dépend pas de ce paramètre mais de  $\frac{Z}{A}$ ,
- de la surface spécifique, puisque le même nombre d'électrons secondaires et excitons formés dans le solide se recombinent avec des défauts avant de migrer à la surface.

### **3 Effet de la teneur en eau**

#### **3.1 Rappel des résultats attendus et de la méthode**

Dans les matériaux poreux ou les argiles, les rendements radiolytiques de production de dihydrogène augmentent généralement avec leur teneur en eau [104, 106]. Il existe cependant des exceptions,

comme dans le cas des zéolithes [117], où à partir d'une certaine teneur en eau, l'interaction entre les molécules d'eau et la surface de la zéolithe est plus forte. Au-delà de cette teneur en eau, les rendements diminuent du fait d'une proportion d'eau en forte interaction qui diminue également.

Afin d'étudier l'influence de la teneur en eau des géopolymères sur la radiolyse de l'eau confinée, les Geo Na, Geo K et Geo Cs ont été synthétisés puis stockés dans des armoires étanches à humidité contrôlée. Certains échantillons ont également subi une lyophilisation. Cette méthode étant insuffisante pour abaisser significativement la teneur en eau (du fait de la présence probable d'eau dans la sphère d'hydratation des cations compensateurs de charge de la structure), des traitements thermiques ont également été appliqués pour sécher les matériaux. Ces différents traitements permettent de déterminer les rendements en dihydrogène sur une large gamme de teneur en eau, allant de l'état sec à l'état saturé. Les échantillons ainsi traités ont ensuite été irradiés selon les paramètres présents dans le Tableau 27.

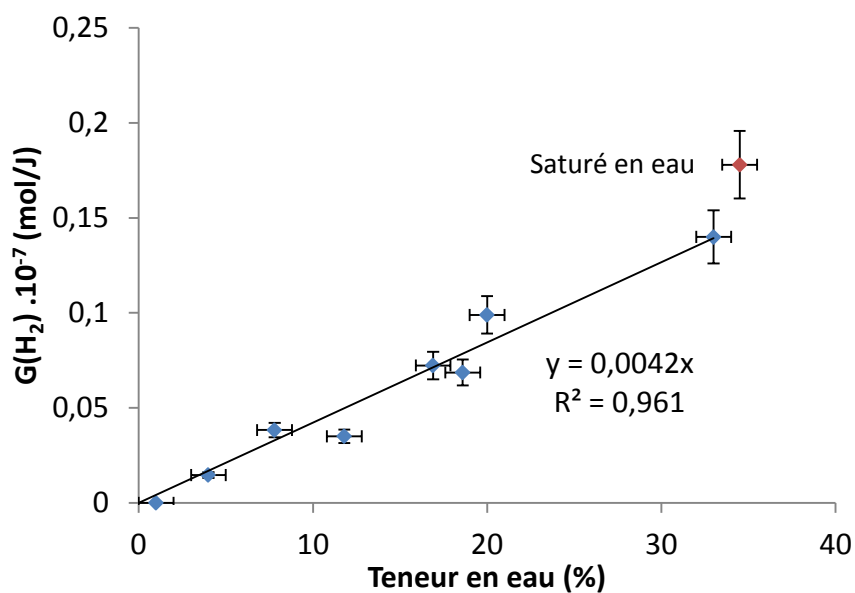
Irradiation	Débit de dose	Dose moyenne	Atmosphère
Gamma	0,5 kGy/h	256 et 517 kGy	Argon
<sup>36</sup> Ar	0,5 MGy/h	1 MGy	Argon

**Tableau 27 : Paramètres d'irradiation utilisés pour l'étude de l'effet de la teneur en eau sur le dégagement de dihydrogène**

### **3.2 Dégagement de dihydrogène en fonction de la teneur en eau sous irradiation gamma**

Dans un premier temps, une étude sur le Geo Na a été réalisée en irradiant des échantillons traités en température (80, 150 et 350 °C pendant 24 h), lyophilisés, stockés à différentes humidités relatives (23, 54, 75 et 100 %) et saturés en eau, c'est-à-dire immergés dans de l'eau liquide pendant une semaine.

L'impact de la teneur en eau sur le rendement radiolytique de production de dihydrogène de géopolymères irradiés par rayonnement gamma est résumé dans la Figure 98.



**Figure 98 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la teneur en eau du Geo Na irradié par rayonnement gamma sous atmosphère d'argon à 0,5 kGy/h et pour des doses de 256 et 517 kGy**

La valeur la plus faible de teneur en eau (1 %) est obtenue pour un échantillon chauffé 24 h à 350 °C et la plus forte (34,5 %), pour un échantillon saturé en eau (c'est-à-dire immergé dans de l'eau liquide pendant une semaine après le démoulage). Pour des teneurs en eau allant de 1 à 33 % (échantillon stocké à 100 % d'humidité relative), les valeurs de  $G(H_2)$  augmentent linéairement de 0 à  $0,14 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Cette linéarité indique que la totalité de l'eau contenue dans les géopolymères est radiolysable, qu'elle soit plus ou moins liée (sphère d'hydratation) ou « libre ». Le fait que cette droite passe par zéro tend à démontrer l'absence d'un phénomène autre que la radiolyse de l'eau dans le mécanisme de formation de  $H_2$ . De plus, l'absence de transfert d'énergie est à nouveau démontrée dans le cas du Geo Na. En effet, la pente de cette droite traduit la valeur de  $G(H_2)$  précédemment nommée « normalisée ». Cette valeur est de  $0,42 \cdot 10^{-7}$  mol/J ce qui est proche du rendement de l'eau libre à pH basique.

Cependant, la valeur de  $G(H_2)$  de l'échantillon saturé en eau s'écarte de la linéarité. Le résultat inverse aurait été attendu car lorsque le réseau poreux des géopolymères est saturé en eau le coefficient de diffusion du dihydrogène diminue [189]. Le dihydrogène aurait donc une probabilité plus grande d'être détruit par des réactions radicalaires secondaires. Cette forte valeur du  $G(H_2)$  pourrait s'expliquer par une teneur en eau sous-estimée. L'échantillon ayant subi une immersion dans l'eau, il n'est pas impossible qu'il se soit formé un film d'eau à la surface de l'échantillon. Il est également possible que l'échantillon saturé en eau se soit équilibré avec l'atmosphère sèche de l'ampoule et qu'une vapeur d'eau se soit formée au sein de l'ampoule. Cependant, une ATG avant et après la mise en ampoule a démontré que la teneur en eau ne variait que de 1 %, ce qui pourrait être le pourcentage d'eau qui se retrouve sous forme de vapeur dans l'ampoule. Ce pourcentage étant

trop faible pour causer l'augmentation observée du  $G(H_2)$ , il est probable que ce soit la présence d'un film d'eau à la surface de l'échantillon qui ait engendré une production d'hydrogène plus importante que prévue. En effet, il est difficile de déterminer par ATG la teneur en eau exacte d'un géopolymère saturé en eau car l'eau du film formé en surface s'évapore avant même le début de l'analyse. Si la quantité d'eau de ce film est assez élevée, il pourrait expliquer la forte valeur de  $G(H_2)$  car la teneur en eau serait sous-estimée.

Par ailleurs, ces résultats confirment qu'au sein du Geo Na, aucun effet de porosité n'est observé. En effet, les études reportées dans le chapitre 3 ont montré une évolution de la porosité lors d'un stockage des géopolymères dans des armoires étanches à 54 et 75 % d'humidité relative. La distribution en taille de pores avait alors tendance à se décaler vers les plus grandes tailles, ce qui n'a pas d'incidence sur les rendements de production de dihydrogène.

Le même type d'expériences a également été réalisé pour des Geo K et Geo Cs mais uniquement avec des échantillons lyophilisés, stockés à 54 et 100 % d'humidité relative pendant 7 jours (abaissement de la teneur en eau mais pas de modifications de porosité, cf §1.3.1 du chapitre 3), afin de vérifier que les valeurs de  $G(H_2)$  sont proportionnelles à la teneur en eau quelle que soit la porosité des échantillons (Figure 99).

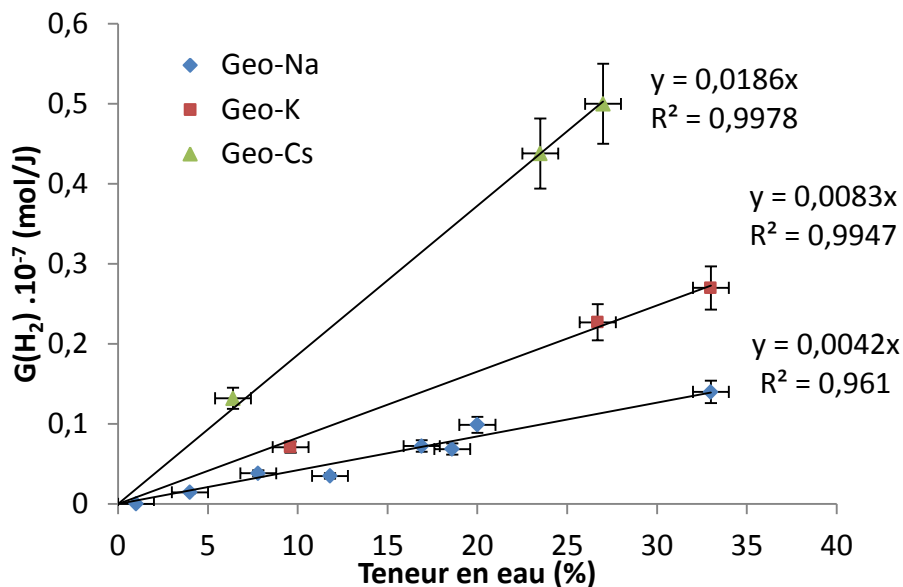


Figure 99 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la teneur en eau des Geo Na, Geo K et Geo Cs irradiés par rayonnement gamma

Une fois de plus, l'évolution des valeurs de  $G(H_2)$  est linéaire avec la teneur en eau dans le géopolymère. Cette figure traduit à nouveau l'effet de la porosité puisque la pente est de plus en plus élevée entre un Geo Na et un Geo Cs, c'est-à-dire quand la taille de pores diminue et que la

surface spécifique augmente. Le facteur 2 entre les valeurs de  $G(H_2)$  du Geo Na et Geo K est retrouvé ainsi que le facteur 4 entre celles du Geo Cs et Geo Na. Le même type de phénomène est donc observé quelle que soit la teneur en eau résiduelle. Les transferts d'énergie décrits précédemment ont lieu même pour un échantillon lyophilisé. Ce résultat indique que dans les géopolymères lyophilisés, il doit rester une certaine quantité d'eau adsorbée à la surface des pores. C'est cette eau résiduelle qui est responsable de la différence de rendement de production de dihydrogène observée. Si celle-ci est bien l'eau de la sphère d'hydratation des cations cela signifierait qu'elle pourrait en partie être localisée à la surface des pores ou du moins dans un lieu où des transferts d'énergie sont possibles (présence d'une interface eau/géopolymère).

En conclusion, sous irradiation gamma, la principale source de dégagement d'hydrogène est l'eau. De plus, toute l'eau contenue dans le géopolymère est radiolysable puisque même pour des géopolymères traités en température et pour lesquels il ne reste que peu d'eau, les valeurs de  $G(H_2)$  évoluent linéairement en fonction de la teneur en eau dans le matériau.

### 3.3 Influence du TEL

Des irradiations avec des ions lourds ont été réalisées afin de vérifier la validité de la conclusion ci-dessus en présence de fortes densités d'ionisation et d'excitation, lors d'irradiations à fort TEL. Des échantillons de Geo Na ont été placés à différentes humidités relatives (23, 54, 75 et 100 %) pendant une semaine, lyophilisés et traités à 350 °C pendant 24 h.

Les résultats obtenus pour des échantillons irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  sont présentés dans la Figure 100.

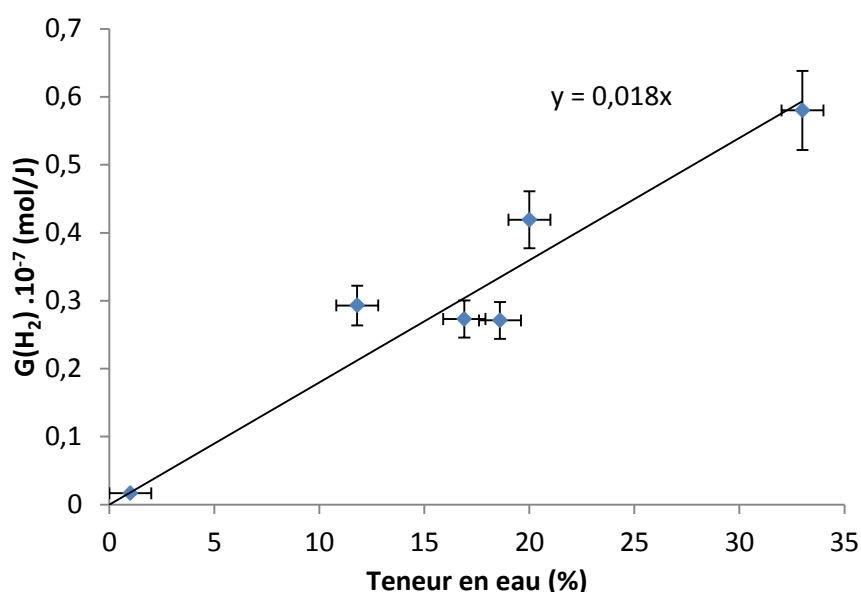


Figure 100 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la teneur en eau initiale du Geo Na irradié avec des ions  $^{36}\text{Ar}$

Les résultats obtenus sont plus dispersés et la relation linéaire entre les valeurs de  $G(H_2)$  et la teneur en eau est moins évidente que dans le cas des irradiations gamma. Cela provient de la difficulté de contrôler la teneur en eau des échantillons. En effet, ceux-ci sont découpés en petites plaquettes (1 cm x 7 mm x 1,3 mm environ), qui ont pu sécher lors de cette étape et n'ont pas eu le temps de reprendre en eau une fois placé dans les armoires à humidité contrôlée. Cependant, la même tendance générale est observée pour les deux types d'irradiation : quand la teneur en eau augmente, le  $G(H_2)$  augmente également.

L'effet du transfert d'énergie linéique est également mis en évidence sur la Figure 100. Pour des teneurs en eau variant de 1 à 33 % dans le Geo Na, la valeur de  $G(H_2)$  évolue de 0,02 à  $0,58 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour des irradiations avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  mais seulement de 0 à  $0,14 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour des irradiations gamma. A l'exception de l'échantillon lyophilisé ( $\approx 12$  % de teneur en eau) et de l'échantillon traité à 350 °C pendant 24 h (1 %), il existe un rapport environ égal à 4 entre les valeurs de  $G(H_2)$  obtenues lors d'irradiation gamma et celles obtenues avec des ions lourds. Cette valeur est proche de celle obtenue dans l'eau libre à pH basique qui est de 3,4. De plus, la valeur de la pente,  $1,8 \cdot 10^{-7}$  mol/J, est proche de la valeur de  $G(H_2)$  de l'eau libre. Ces observations démontrent une nouvelle fois que l'eau au sein d'un Geo Na tend à se comporter comme de l'eau libre.

## 4 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence que l'eau est responsable du dégagement de dihydrogène formé. Cependant des variations peuvent être observées selon les paramètres d'irradiation et les propriétés du matériau étudié.

Un effet de la dose a été identifié à faible et fort débit de dose en irradiation gamma mais également lors d'irradiation par des ions  $^{36}\text{Ar}$ . La production de dihydrogène a tendance à atteindre un palier à forte dose. Ce palier serait la conséquence couplée de la consommation de l'oxygène dissous au sein de la solution interstitielle et de la concentration de plus en plus élevée en dihydrogène dans les pores. Les conditions d'irradiation effectuées seraient analogues au phénomène ayant lieu dans les réacteurs à eau pressurisée. La présence d'une certaine quantité de dihydrogène est susceptible de favoriser la recombinaison de l'eau selon la chaîne d'Allen puisque celui-ci est connu pour inhiber la décomposition de l'eau à l'inverse du dioxygène. En présence de dioxygène, les mêmes phénomènes ont pu être identifiés mis à part qu'une forte diminution de la concentration en dihydrogène a été constatée. Cette diminution est liée à une consommation du dioxygène dans l'ampoule. Cela pourrait être expliqué par une recombinaison de  $H_2$  et  $O_2$  gazeux.

Enfin, les propriétés des géopolymères ont elle aussi montré un effet sur les dégagements de dihydrogène. Ces propriétés sont la porosité (taille de pores et surface spécifique), la nature

chimique et la teneur en eau. Les expériences ont montré que des transferts d'énergie ont lieu de la matrice solide vers la solution interstitielle des géopolymères. Lors de l'interaction rayonnement-matière par effet Compton, un électron est éjecté et un trou est formé. Ils peuvent rester liés par interaction coulombienne pour former un exciton. C'est probablement cette espèce qui est à l'origine des transferts d'énergie. Les excitons réagissent avec l'eau adsorbée à la surface des pores pour former du dihydrogène supplémentaire. Cela peut également être directement des électrons qui migrent dans la solution interstitielle et se thermalisent. La réaction de ces électrons peut aussi entraîner un dégagement de dihydrogène supplémentaire.

Que ce soit l'une ou l'autre des hypothèses, ces effets sont accentués lorsque la taille de pores diminue. En effet, plus la taille de pores est faible, plus la recombinaison des espèces radicalaires est probable. A l'inverse lorsque la taille de pores est grande, c'est-à-dire au-delà de 8 nm environ, l'eau se comporte en majorité comme de l'eau « libre », elle est peu influencée par le confinement. Les rendements de production de dihydrogène se rapprochent alors du rendement de l'eau à pH basique.

Puisque les transferts d'énergie ont lieu à l'interface solide/liquide, ils sont aussi accentués par une augmentation de la surface spécifique BET.

Le nombre d'espèces responsables des transferts d'énergie varie en fonction de la nature chimique des géopolymères. Ainsi, plus le numéro atomique moyen du matériau est grand, plus la densité d'électrons Compton le sera également. Les excitons ou les électrons supplémentaires formés seront donc responsables d'un plus fort dégagement de dihydrogène.

Enfin, le point commun des effets cités précédemment est l'eau. C'est l'eau qui est majoritairement responsable du dégagement de dihydrogène observé lors de la radiolyse des géopolymères. Sans eau adsorbée à la surface des pores, il n'y aurait pas d'effet de transferts d'énergie et donc pas d'effet de porosité. De plus, les expériences ont montré que toute l'eau des géopolymères est radiolysable, qu'elle soit « libre », confinée ou liée à la sphère d'hydratation des cations de la structure. Elles ont également révélé que le rendement radiolytique de production de dihydrogène est directement proportionnel à la quantité d'eau dans les géopolymères.

Les quatre paramètres influençant les dégagements de dihydrogène sont fortement corrélés. L'effet de la porosité et de la nature chimique peuvent être importants, mais ils le seront uniquement en présence d'eau.

Pour résumer, une représentation schématique des résultats obtenus est proposée sur la Figure 101.

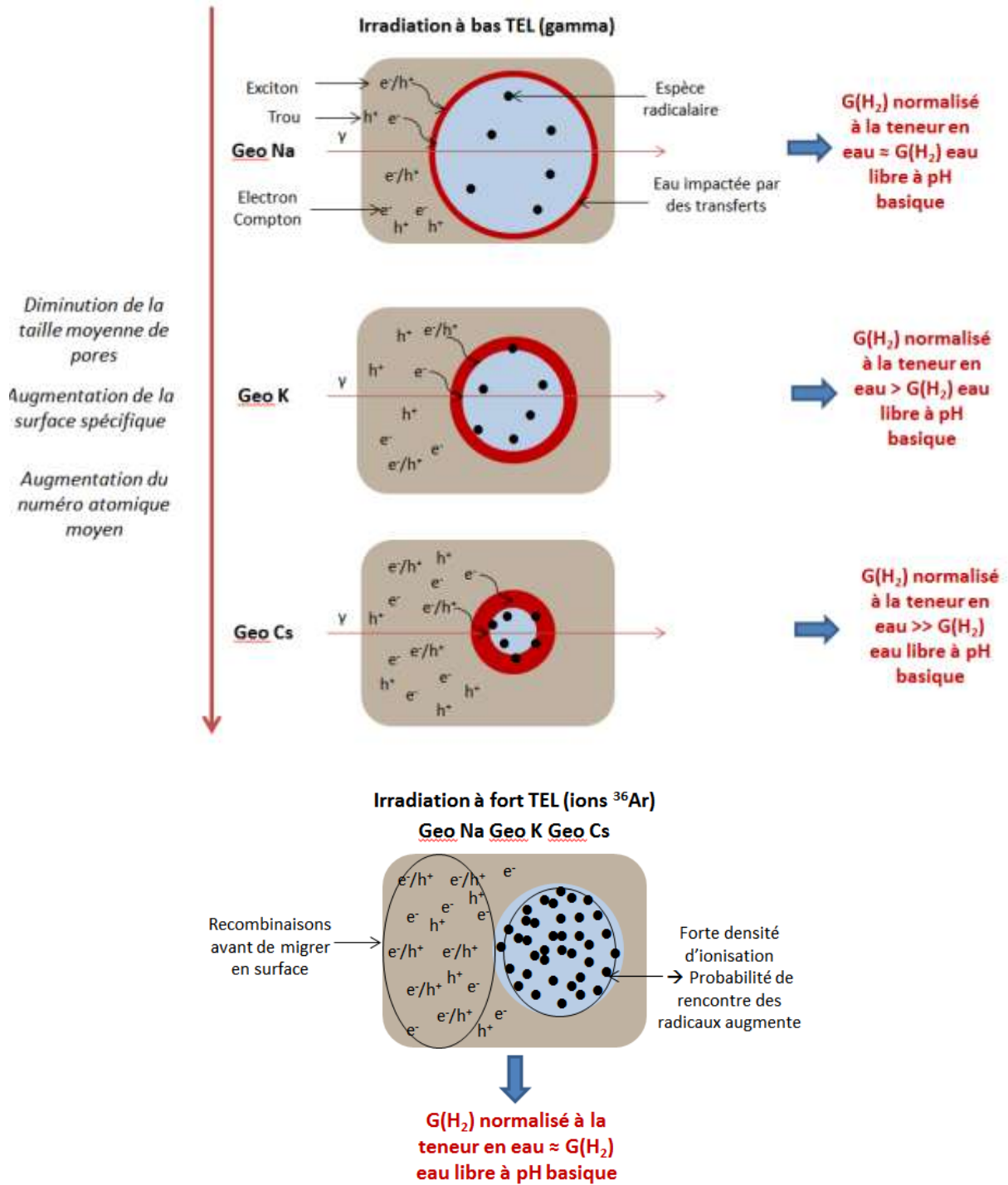


Figure 101 : Représentation schématique de la radiolyse de l'eau dans le réseau poreux des géopolymères





# Chapitre 5 : Tenue sous irradiation des géopolymères



Il est important de vérifier la tenue globale des géopolymères sous irradiation afin de démontrer la stabilité dans le temps de cette matrice et de pouvoir l'envisager pour le conditionnement des déchets magnésiens.

La synthèse bibliographique des effets d'irradiation sur les matériaux inorganiques hydratés a démontré une éventuelle déshydratation, des précipitations et changement de phase, une évolution de la porosité et des résistances mécaniques ainsi que l'apparition de défauts électroniques.

Quelques études sur les géopolymères ont déjà été réalisées dans ce sens. Lors d'irradiation gamma, de meilleures résistances mécaniques ont pu être observées ce qui pourrait être le signe d'une densification de réseau [101, 103]. Une modification de la porosité a également été constatée, elle deviendrait bimodale et le pourcentage de porosité totale aurait tendance à augmenter. Ce chapitre abordera donc la tenue des géopolymères selon les différentes modifications observées dans les matériaux de la littérature. Concernant les études sur les géopolymères, elles seront étendues à d'autres types d'irradiation où le dépôt d'énergie est plus élevé notamment.

## 1 Déshydratation

L'ionisation ou l'excitation des molécules d'eau conduisant à la formation de radicaux et autres espèces radicalaires implique la consommation de celles-ci. Lors de l'étape chimique de la radiolyse de l'eau, les radicaux réagissent entre eux pour former des espèces moléculaires tels que  $H_2$  et  $H_2O_2$  mais également  $H_2O$ . Bien que certaines réactions radicalaires forment à nouveau de l'eau, l'irradiation est susceptible d'entraîner la déshydratation de certains matériaux comme les verres [104].

Pour mettre en évidence une éventuelle déshydratation des géopolymères, des éprouvettes destinées à mesurer les résistances mécaniques sont pesées avant et après irradiation gamma jusqu'à 3,3 MGy à environ 5 kGy/h. Certaines éprouvettes ne sont pas irradiées et sont stockées dans des conditions atmosphériques similaires à celles de la chambre d'irradiation. Les valeurs de perte de masse après irradiation sont comparées à celles obtenues dans le cas des échantillons non irradiés. Ainsi, l'influence de l'irradiation peut être mise en évidence en s'affranchissant du séchage de l'échantillon dû à l'atmosphère en milieu non clos. Les résultats de ces expériences montrent que la perte de masse d'échantillons non irradiés et irradiés est d'environ 15 % quelle que soit la dose d'irradiation, et ce même pour les éprouvettes non irradiées (Tableau 28). Cette perte de masse provient donc uniquement du séchage des géopolymères à l'air.

	Non irradié	1 MGy	3,3 MGy
<b>Perte de masse (%)</b>	15,12 ± 0,76	15,81 ± 0,79	15,87 ± 0,79

**Tableau 28 : Perte de masse moyenne d'éprouvettes du Geo Na non irradiées et irradiées par rayonnement gamma jusqu'à 3 MGy**

Etant donné que ces mesures sont assujetties aux conditions atmosphériques, les mêmes mesures ont été réalisées sur un échantillon irradié à 9 MGy en ampoule scellée sous atmosphère d'argon. Un échantillon de référence a également été scellé en ampoule mais n'est pas irradié. Les teneurs en eau sont déterminées par ATG avant la mise en ampoule puis au même moment (après irradiation et analyse de gaz) pour l'échantillon de référence et l'échantillon irradié.

Les teneurs en eau sont comparées entre les échantillons de référence et irradié (Tableau 29).

	Avant mise en ampoule	Référence	Irradié à 9 MGy
<b>Teneur en eau (%)</b>	33,2	33,6	33,6

**Tableau 29 : Teneur en eau du Geo Na avant mise en ampoule et scellés sous atmosphère d'argon non irradiés (référence) et irradiés par rayonnement gamma jusqu'à 9 MGy**

Les valeurs sont comprises dans l'incertitude de mesure (1 %) et permettent de conclure que, d'une part la mise en ampoule n'assèche pas les échantillons et que d'autre part, l'irradiation gamma jusqu'à 9,6 MGy n'entraîne pas de déshydratation, et ce même à fort débit de dose.

Il aurait été intéressant d'aller plus loin dans ces expériences en mesurant par exemple la teneur en eau des géopolymères après irradiation avec des électrons de haute énergie à très forte dose (300 MGy) ou après irradiation avec des ions lourds. Cependant, les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ces deux types d'irradiation n'ont pas permis une analyse correcte des teneurs en eau après irradiation. La faible épaisseur des échantillons (proche de 1 mm) les rend également sensibles aux changements d'atmosphère et aux différents traitements subis lors de l'analyse de gaz notamment pour les irradiations avec des ions lourds (mise sous vide, par exemple).

## 2 Cristallisation de phases

Les géopolymères sont des précurseurs zéolithiques. Sous certaines conditions expérimentales, comme lors d'une élévation de la température, ils peuvent cristalliser [39-42]. L'apport d'énergie lors d'irradiations pourrait aussi être responsable d'une cristallisation du matériau. La formation de ces phases cristallines secondaires pourrait conduire à une fragilisation ou un renforcement du réseau et

donc à une évolution des propriétés mécaniques. Deux méthodes sont utilisées pour caractériser les géopolymères : la DRX et l'imagerie MEB.

## 2.1 Détermination de l'énergie d'activation des phases cristallines

Il est important d'étudier le comportement thermique des géopolymères à haute température car les effets de ce traitement peuvent être analogues à un effet d'irradiation. Ainsi, avec l'augmentation de température, les géopolymères sont susceptibles de cristalliser en différentes phases selon leur nature. Or, l'énergie apportée par l'irradiation peut être suffisante pour créer une certaine quantité de ces phases cristallines. Le but de ce paragraphe est donc de déterminer l'énergie d'activation des phases cristallisant dans les géopolymères au sodium, potassium et césium afin de comparer cette énergie à celle des irradiations mises en œuvre.

Pour cela, ces différents types de géopolymères ont été chauffés jusqu'à 1 100 °C et le flux de chaleur en fonction de la température a été analysé afin de déterminer la température de cristallisation. Cette expérience est réalisée pour différentes vitesses de chauffe. Ainsi, connaissant la température au pic de cristallisation ( $T_p$ ) et la vitesse de chauffe ( $Q$ ), il est possible d'utiliser une relation type Kissinger afin de déterminer l'énergie d'activation des phases en question. Il suffit pour cela de tracer  $\ln\left(\frac{T_p^2}{Q}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$ . Le détail de la méthode a déjà été évoqué dans le chapitre 2. L'équation est rappelée en Eq 81.

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{Q}\right) = \left(\frac{Ea}{R}\right) * \left(\frac{1}{T_p}\right) + C \quad \text{Eq 81}$$

La Figure 102 présente un exemple de résultat obtenu pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs chauffés jusqu'à 1 100 °C et analysés par ATD.

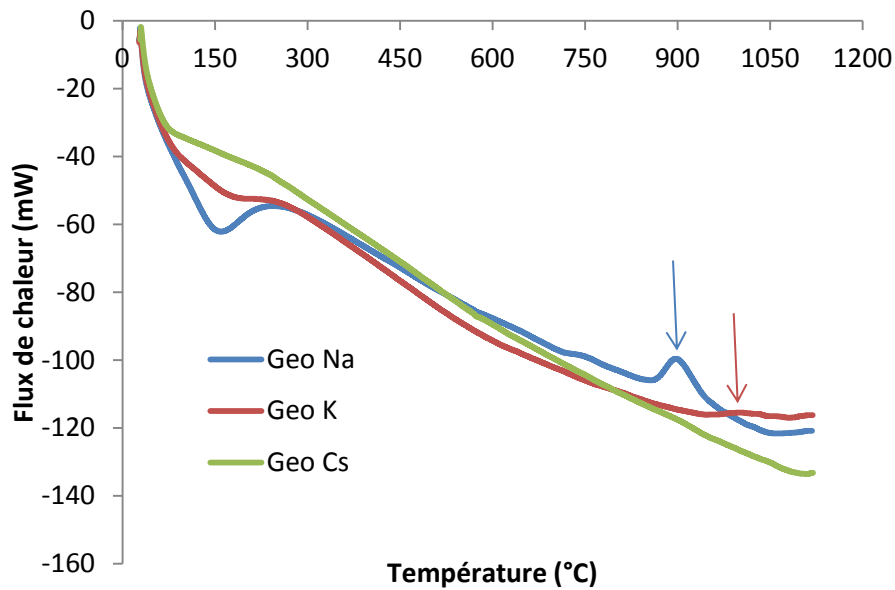
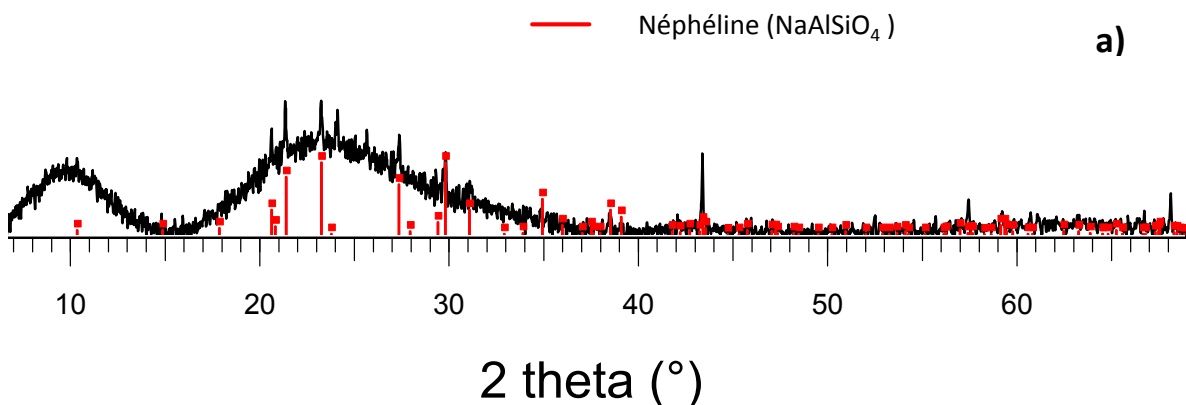


Figure 102 : Flux de chaleur obtenu par ATD sur les Geo Na, Geo K et Geo Cs chauffés jusqu'à 1 100 °C à une vitesse de 15 °C/min

Un pic de cristallisation est visible sur le Geo Na. Sur le Geo K, ce pic est moins observable tandis qu'aucun résultat n'a pu être obtenu dans le cas du Geo Cs pour lequel aucun pic de cristallisation n'est observé. En parallèle de ces analyses, une plus grande quantité de géopolymère a été chauffée à 1 100 °C dans un four pendant 24 h dans le but d'identifier les phases ayant cristallisé lors de l'analyse ATD. Pour cela une analyse DRX a été effectuée sur les géopolymères ainsi traités (Figure 103).



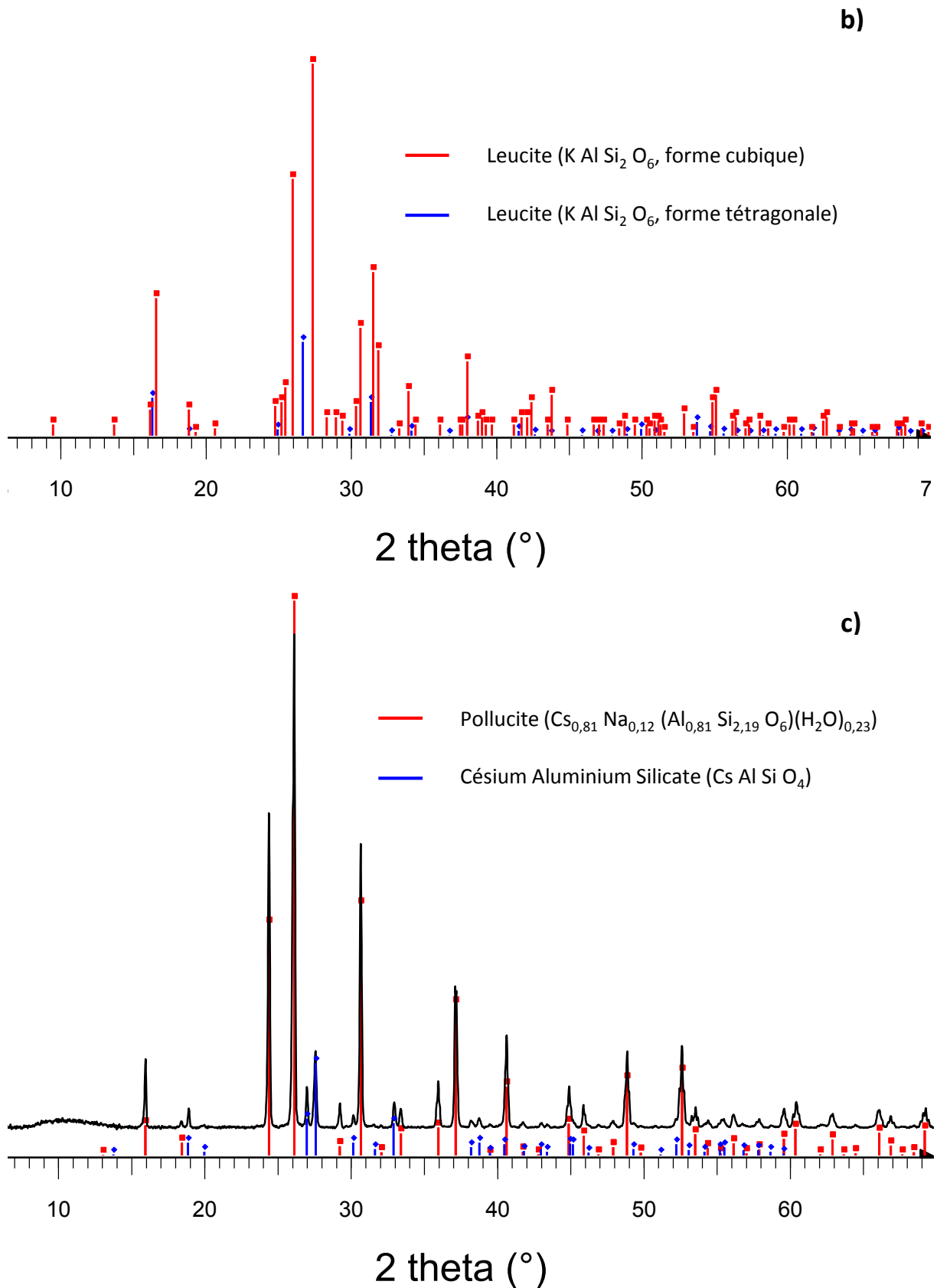
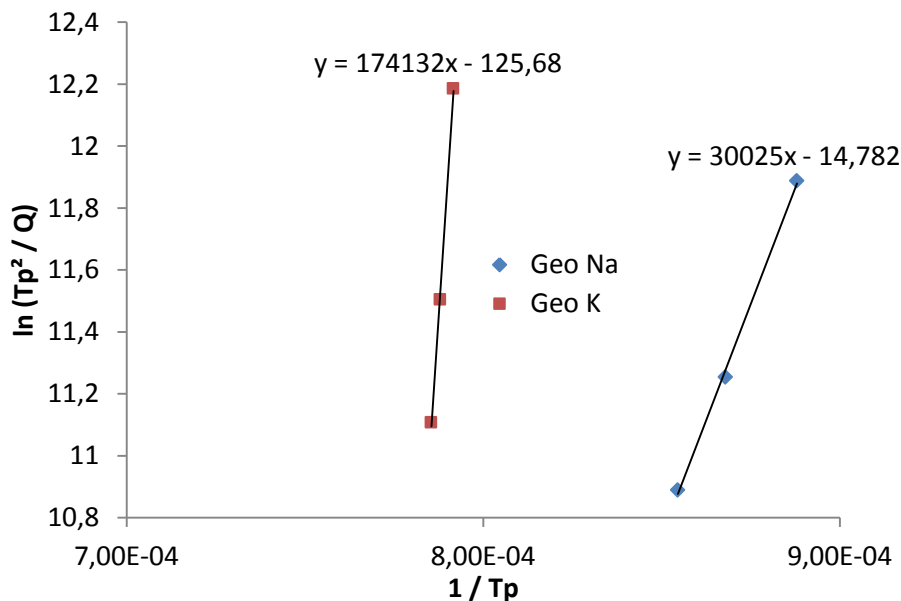


Figure 103 : Diffractogrammes des Geo Na (a), Geo K (b) et Geo Cs (c) après un traitement thermique de 24 h à 1 100 °C



La phase cristalline issue du traitement en température du Geo Na n'a pas pu être identifiée clairement. Seuls quelques pics de Néphéline [193] semblent apparaître. Cela peut être dû au fait qu'à cette température le géopolymère a fondu. Après la cristallisation, il a pu former un verre amorphe. Par contre, pour le Geo K, deux types de leucite ([194] et [195]) ont été observés et pour le Geo Cs, la pollucite [196] et un alumino-silicate de césium[197], ont été mis en évidence. Ce qui confirme par ailleurs les résultats de la littérature concernant la cristallisation des géopolymères à haute température [39-42]. En effet, la néphéline, la kaliophilite et/ou la leucite et enfin la pollucite sont les phases cristallines attendues dans les géopolymères au sodium, potassium et césium respectivement et font parties d'une même famille : les tectosilicates. De plus, bien qu'aucun pic de cristallisation n'ait été observé lors de l'analyse ATD du Geo Cs, la DRX a démontré la présence de phases cristallines. Ce résultat a déjà été obtenu dans la littérature [198]. Il pourrait provenir de la différence de méthode de chauffe. Dans un cas une montée en température est réalisée jusqu'à 1 100 °C puis l'échantillon est refroidi, alors que dans l'autre cas l'échantillon est maintenu plusieurs heures à 1 100 °C. Seuls les résultats pour les Geo Na et Geo K sont donc présentés sur la Figure 104.



**Figure 104 : Méthode de calcul de l'énergie d'activation d'après la relation de Kissinger pour les Geo Na et Geo K**

Les énergies calculées sont donc de 250 et 1 450 kJ/mol pour les Geo Na et Geo K respectivement. Ces énergies seront par la suite comparées à celles des différentes irradiations dans le but d'expliquer une éventuelle cristallisation de phase. Il semble que la phase cristalline du Geo K ait besoin d'un apport d'énergie plus important pour se former que celle du Geo Na. Une éventuelle cristallisation de phase serait donc plus facile sur un Geo Na que sur un Geo K. Aucune conclusion ne peut être tirée concernant le Geo Cs car même si la phase cristalline a bien été formée, cela n'a pas été mis en évidence lors de l'analyse ATD.

## 2.2 Irradiation à bas TEL

Dans cette section, les échantillons analysés sont ceux du Geo Na irradiés par des électrons à fort débit de dose (de 0,4 à 20 MGy/h) et à forte dose (de 1 à 301 MGy).

Des analyses DRX et MEB sont réalisées afin de mettre en évidence une éventuelle cristallisation de phases sur l'échantillon de Geo Na le plus fortement irradié et avec le plus fort débit de dose (301 MGy à 20 MGy/h) et sur un échantillon irradié à plus faible débit de dose (6 MGy à 0,4 MGy/h) afin de comparer ces expériences avec celles effectuées avec des ions lourds pour lesquelles le débit de dose est également de 0,5 MGy/h. Les énergies calculées à partir des doses d'irradiation sont théoriquement suffisantes pour permettre la cristallisation de phase (entre 620 et 186 000 kJ/mol pour des doses de 1 à 301 MGy respectivement). Ce n'est cependant pas ce qui est observé (Figure 105).

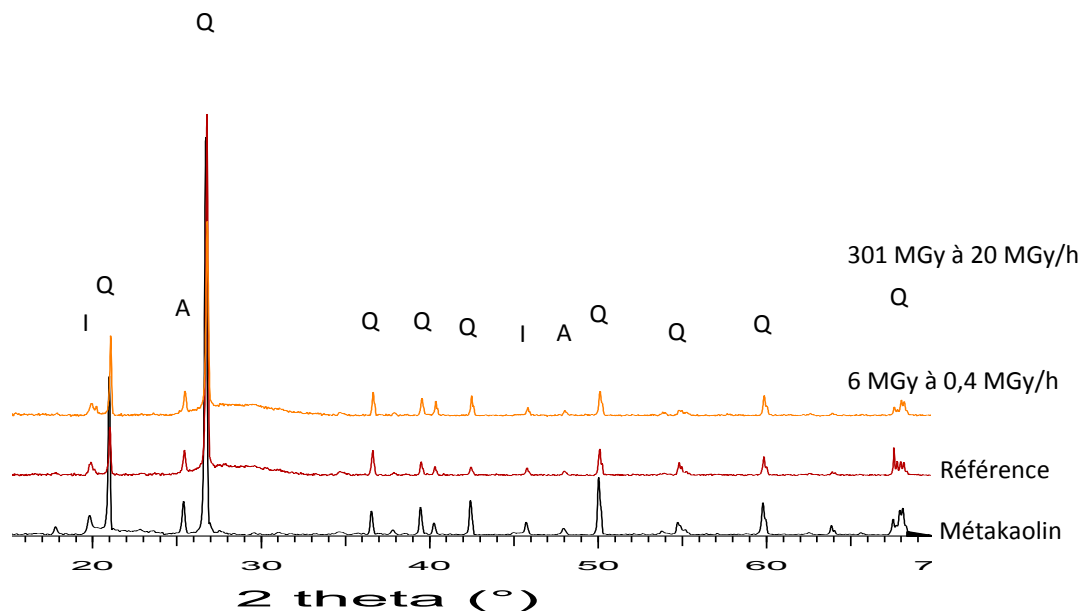
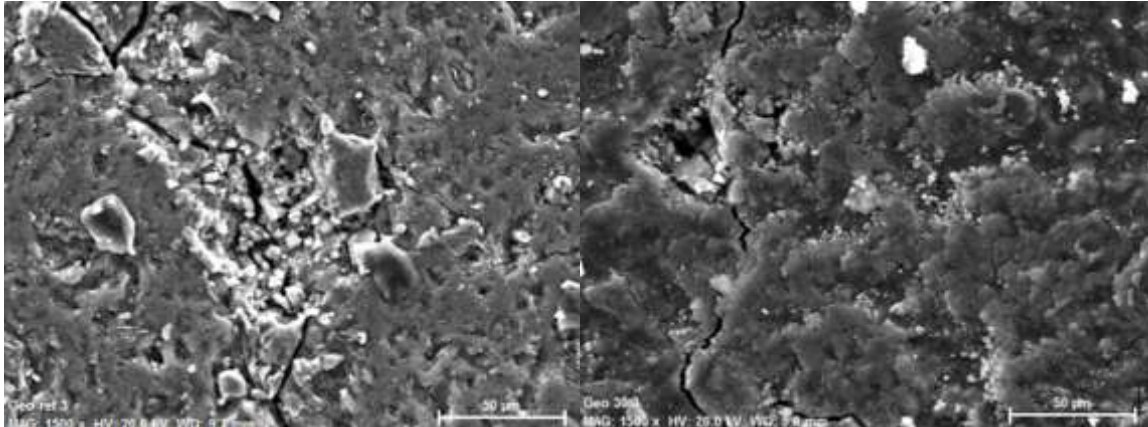


Figure 105 : Diffractogrammes du métakaolin, du Geo Na non irradié et irradiés par des électrons à différentes doses et débits de dose

Les pics de diffraction observés sont identiques quels que soient la dose ou le débit de dose utilisés. Ces diffractogrammes sont comparés à celui du métakaolin. Les pics ont des positions identiques dans le cas des géopolymères irradiés, non irradiés et du métakaolin mais leur intensité est diminuée. Ces pics proviennent du quartz (Q), de l'anatase (A) et de l'illite (I) contenus dans le métakaolin. Il reste donc du métakaolin non dissous dans les géopolymères. Cependant, le caractère amorphe des géopolymères n'est pas remis en cause. En effet, la zone amorphe du matériau est visible par la bosse présente entre 23 et 35° 2 $\theta$ . Lors d'irradiation à bas TEL, il semblerait qu'aucune cristallisation de phase ne soit observée même à fort débit de dose et ce jusqu'à 300 MGy.

Les analyses MEB des échantillons préalablement métallisés ont confirmé ces résultats.



**Photographie 10 : Images MEB du Geo Na (x 1 500) non irradié et irradié avec des électrons jusqu'à 301 MGy à 20 MGy/h**

Aucune différence significative n'est observée entre les deux photographies des échantillons non irradié et irradié (Photographie 10). La surface des géopolymères semble rugueuse mais homogène. Les fissures observées dans les deux cas peuvent provenir de la mise en forme de l'échantillon en pastille ou de leur assèchement sous air.

### 2.3 Irradiation à fort TEL

Les Geo Na, Geo K et Geo Cs sont irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  jusqu'à 2 MGy à 0,5 MGy/h. Le débit de dose choisi est identique à celui utilisé lors d'irradiation avec des électrons dans le but de s'affranchir d'un éventuel effet du débit de dose et ainsi mettre en évidence un effet de TEL. L'énergie déployée lors de ces expériences est résumée dans le Tableau 30. Les irradiations à 0,5 et 1 MGy ont été réalisées avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  de 75 MeV/A alors que celle à 2 MGy avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  de 95 MeV/A.

	Geo Na			Geo K			Geo Cs		
Dose (MGy)	0,5	1	2	0,5	1	2	0,5	1	2
Energie (kJ/mol)	440	630	2370	360	1020	2390	x	x	10 981

**Tableau 30 : Résumé des énergies déposées lors des différentes irradiations de géopolymères avec des ions  $^{36}\text{Ar}$**

Pour rappel, la néphéline, qui est la phase cristalline identifiée après un traitement thermique à 1 100 °C pendant 24 h du Geo Na, a une énergie d'activation de 250 kJ/mol. D'après le Tableau 30, cette phase pourrait donc cristalliser dans le Geo Na dès 0,5 MGy. La phase cristalline issue du Geo K lors du même traitement thermique est la leucite et a une énergie d'activation de 1 450 kJ/mol. D'après les calculs des énergies déposées, elle serait à même de cristalliser uniquement à 2 MGy dans le Geo K. Le calcul des énergies déposées n'est pas réalisé pour le Geo Cs irradié à 0,5 et 1 MGy

car l'épaisseur de l'échantillon était trop importante et l'ion s'est implanté. La masse d'échantillon irradié n'est donc pas connue.

### 2.3.1 Analyse des phases cristallines par DRX

La différence de composition des géopolymères amène à avoir des microstructures susceptibles de cristalliser en différentes phases [39-42]. Les phases en question sont la néphéline dans les géopolymères au sodium, la leucite et/ou la kaliophilite dans les géopolymères au potassium et la pollucite dans les géopolymères au césium. Ce sont donc les phases attendues en cas de cristallisation sous irradiation.

Pour le Geo Na, les calculs ont montré que la néphéline pouvait cristalliser à partir d'une énergie de 250 kJ/mol, soit dès 0,5 MGy, ce qui est confirmé sur la Figure 106.

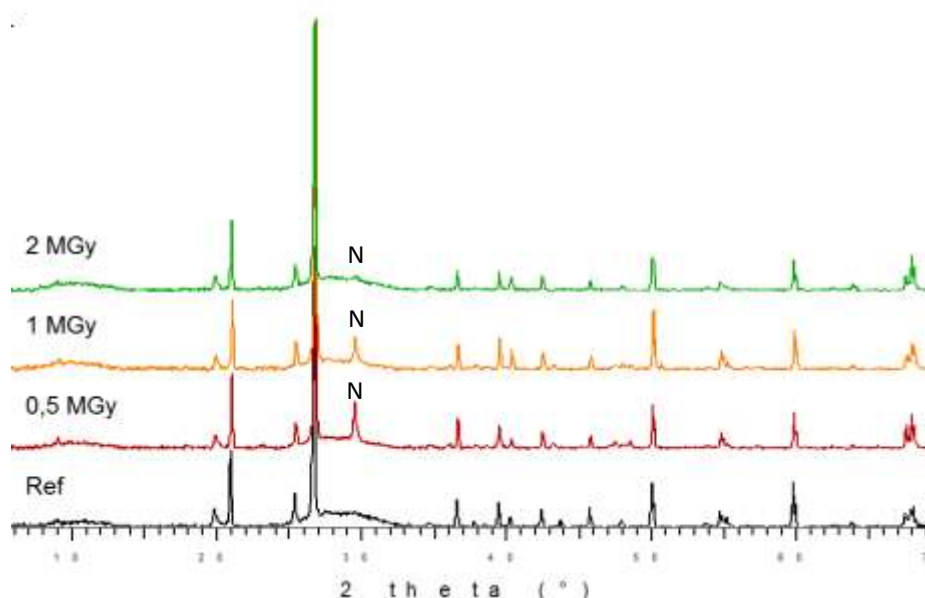


Figure 106 : Diffractogrammes du Geo Na irradié avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 0,5 MGy, 1 MGy et 2 MGy comparés à celui de la référence (0 MGy)

Un nouveau pic apparaît vers 29° dès 0,5 MGy (Figure 106). Ce pic pourrait correspondre à la néphéline (N) de formule  $\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}_{0.56}\text{Al}_{0.44})_8\text{O}_{16}$  [199]. Il semblerait que la néphéline ainsi obtenue soit d'une forme différente de celle résultant d'un traitement thermique. La diminution d'intensité du pic avec la dose n'est pas expliquée et pourrait provenir de la mise en forme de l'échantillon avant l'analyse.

Pour le Geo K, la comparaison des énergies d'activation et déposée lors de l'irradiation ont montré que la leucite pourrait cristalliser uniquement à 2 MGy. Cependant, un nouveau pic de cristallisation est observé dès 0,5 MGy (Figure 107).

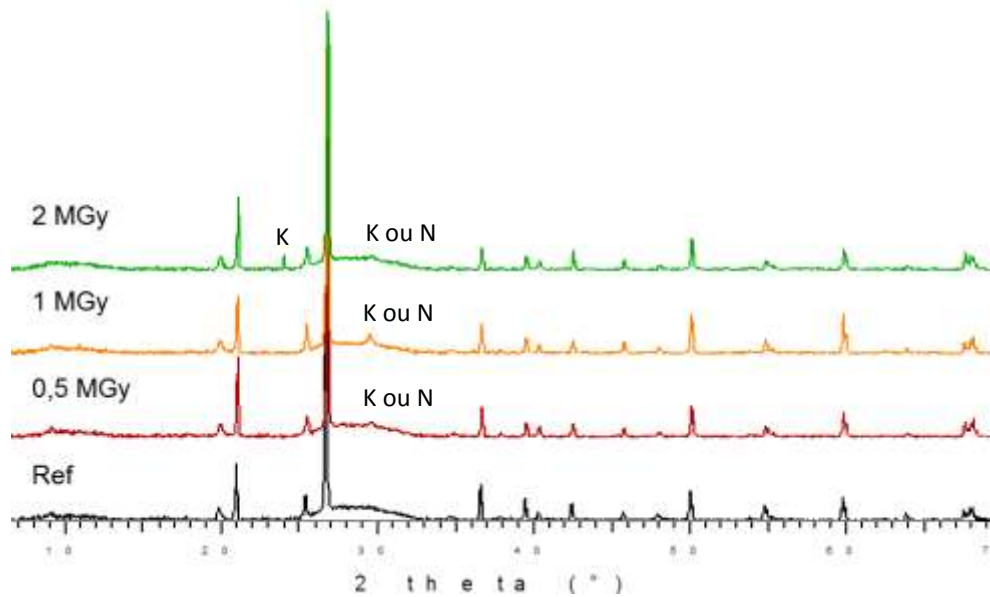
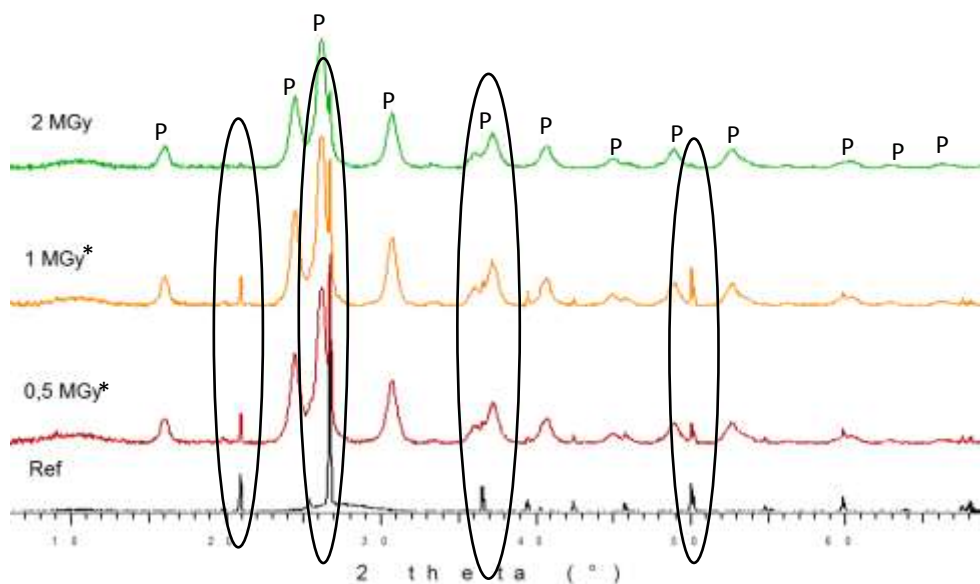


Figure 107 : Diffractogrammes du Geo K irradié avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 0,5 MGy, 1 MGy et 2 MGy comparés à celui de la référence (0 MGy)

Le pic pouvant provenir de la kaliophilite (K) de formule  $\text{KAlSiO}_4$  [200] est observé à 2 MGy. La kaliophilite est la seconde phase susceptible de cristalliser au sein d'un géopolymère au potassium. Cependant, le second pic (29°) pourrait aussi correspondre à la néphéline. L'apparition de cette phase pourrait être due à la présence de sodium dans le réseau du géopolymère. En effet, le sodium peut provenir du métakolin utilisé lors de la synthèse.

Pour le Geo Cs aucun calcul d'énergie d'activation de phase n'a été possible mais un traitement thermique a démontré la formation de pollucite. C'est aussi ce qui est observé après irradiation (Figure 108).



**Figure 108 : Diffractogrammes du Geo Cs irradié avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 0,5 MGy, 1 MGy et 2 MGy comparés à celui de la référence (0 MGy)**

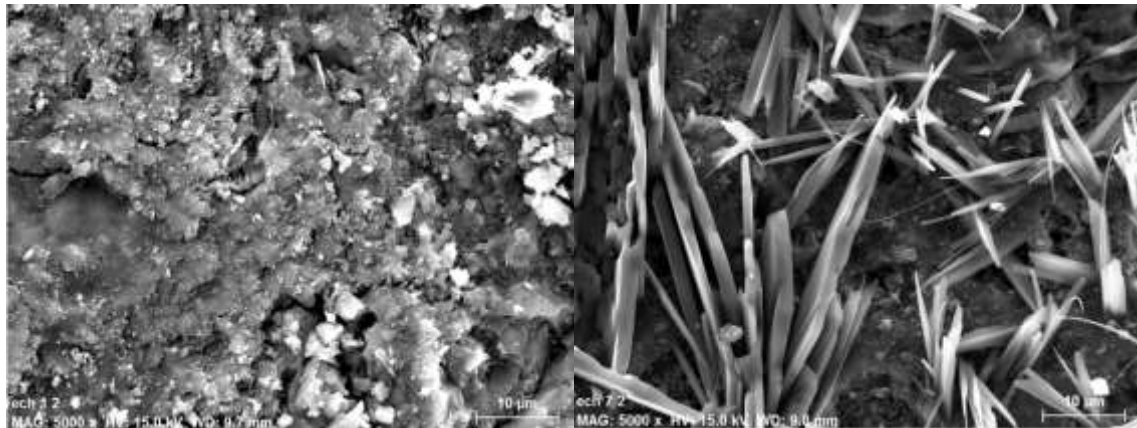
*\*Les doses indiquées (0,5 et 1 MGy) sont des doses prévues initialement car la masse d'échantillon irradié n'est pas connue précisément. En effet, le faisceau n'a pas traversé entièrement l'échantillon sous forme de poudre. L'irradiation à 2 MGy a été réalisée lors d'une autre campagne d'irradiation avec la nouvelle morphologie d'ampoule (fond remplacé par tube RPE de 4 mm de diamètre extérieur). La dose est donc connue plus précisément.*

Les diffractogrammes présentés sur la Figure 108 montrent la présence de pics supplémentaires de fortes intensités dès 0,5 MGy. Ces pics sont assimilables à la pollucite (P) de formule  $\text{Cs}_{0.81}\text{Na}_{0.12}(\text{Al}_{0.81}\text{Si}_{2.19}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0.23}$  [196]. La cristallisation est ici plus nette que pour les autres géopolymères. Il n'est toutefois pas possible de relier l'intensité du pic à la quantité de phase. Les phases cristallines seront quantifiées par la suite à l'aide de la spectroscopie RMN  $^{29}\text{Si}$ .

En plus de l'apparition de nouveaux pics, ceux du quartz, encadrés sur la Figure 108, tendent à disparaître à plus forte dose. Il y a donc une réorganisation au sein du matériau qui s'accompagne d'une consommation de quartz ( $\text{SiO}_2$ ).

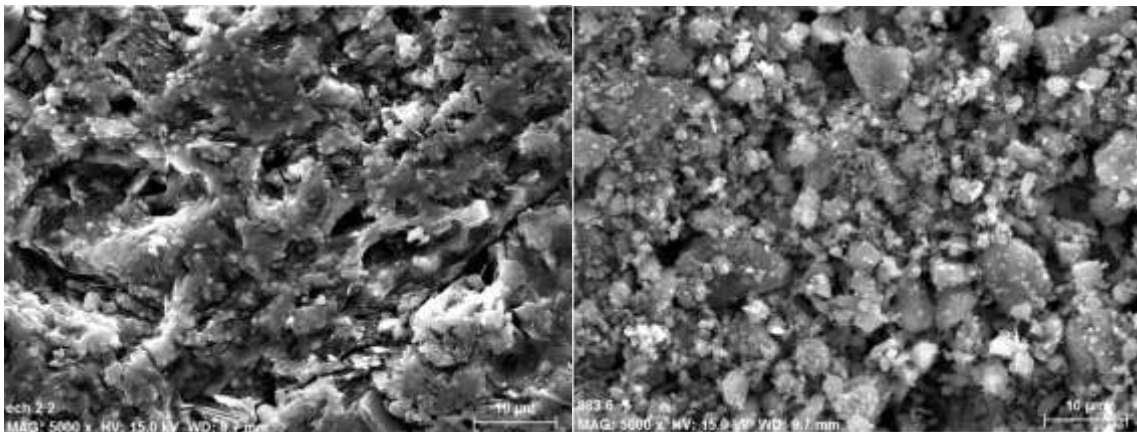
### 2.3.2 Analyse de surface par MEB

L'imagerie MEB est utilisée afin d'observer les différences entre la surface des échantillons irradiés de la même façon que précédemment.



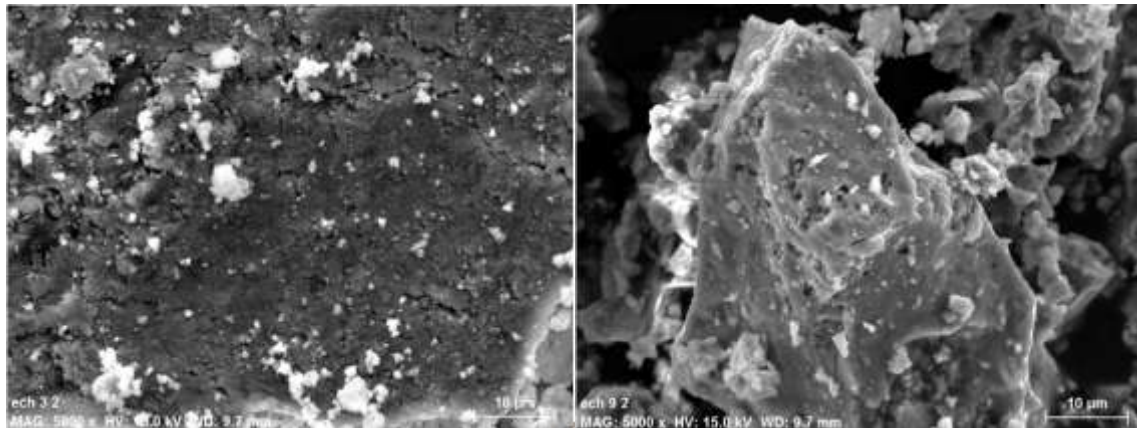
**Photographie 11 : Images MEB du Geo Na (x 5 000) avant et après irradiation à 2 MGy avec des ions  $^{36}\text{Ar}$**

Dans le cas du Geo Na irradié, la formation d'aiguilles est observée (Photographie 11). Ces aiguilles sont de petites tailles, 14,9  $\mu\text{m}$  en moyenne et sans orientation définie. Elles ne semblent pas avoir de point de nucléation particulier (impuretés, éléments non-dissous...) et sont réparties de manière homogène sur la surface étudiée de l'échantillon.



**Photographie 12 : Images MEB du Geo K (x 5 000) avant et après irradiation à 2 MGy avec des ions  $^{36}\text{Ar}$**

Dans le cas du Geo K, un léger changement d'aspect surfacique est observé. L'échantillon irradié se distingue par une surface plus granulaire (Photographie 12).



**Photographie 13 : Images MEB du Geo Cs (x 5 000) avant et après irradiation à 2 MGy avec des ions  $^{36}\text{Ar}$**

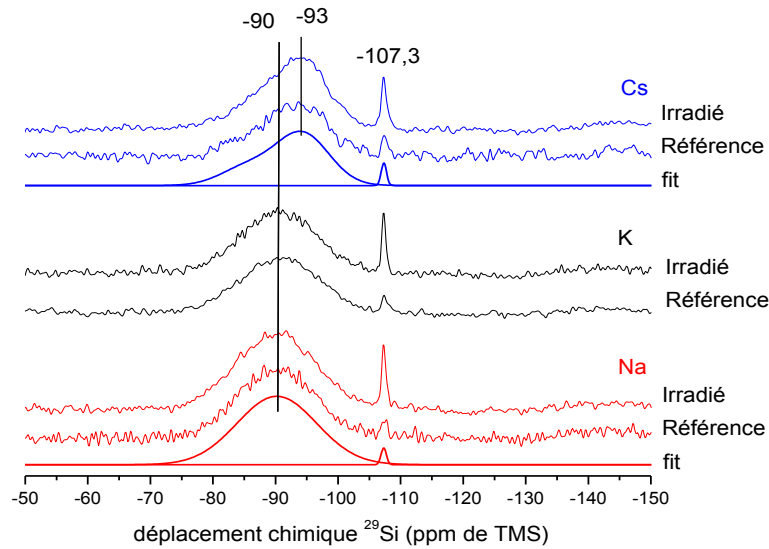
Pour le Geo Cs, la surface de l'échantillon irradié ne présente pas de différence avec la référence (Photographie 13). L'échantillon ne semble pas avoir subi de modifications ou du moins, celles-ci ne sont pas observables par MEB.

Les aiguilles observées au MEB dans le Geo Na correspondent à la description cristallographique de la néphéline. En effet, elle cristallise sous forme de prisme allongé, ce qui pourrait correspondre aux aiguilles observées. Dans le cas du Geo K, l'aspect granulaire indiquerait plutôt la présence de leucite puisque celle-ci apparaît sous forme de sphères. Cependant, la DRX semblait indiquer la formation de kaliophilite, autre phase susceptible de cristalliser dans les géopolymères au potassium. Enfin, pour le géopolymère au césium, la pollucite apparaît sous forme de cristaux massifs non différenciables. C'est pourquoi aucune modification n'a été observée lors des analyses MEB entre l'échantillon irradié et la référence.

### **2.3.3 Quantification des phases cristallines par RMN $^{29}\text{Si}$**

Les échantillons des trois géopolymères de référence non irradiés et irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à environ 1 MGy (incertitude sur la dose concernant le Geo Cs) ont été analysés par RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  afin de mettre en évidence l'apparition des phases cristallines et de les quantifier (Figure 109). Le même fit a été utilisé pour les Geo Na et Geo K mais pas pour le Geo Cs dont le signal est différent.





**Figure 109 : Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des Geo Na, Geo K et Geo Cs non irradiés et irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à une dose d'environ 1 MGy**

Pour chaque géopolymère irradié ou non, deux pics sont observés.

Un premier pic large centré sur -90 ppm (maximum à -93 ppm pour le Geo Cs). C'est le pic généralement observé lors de l'analyse par spectroscopie RMN  $^{29}\text{Si}$  des géopolymères [3]. Il correspond à l'ensemble des atomes de silicium différemment coordonnés avec d'autres atomes (silicium, aluminium). Ces différentes coordinations sont généralement noté  $Q^n$  avec n le nombre d'atomes liés. Le décalage de ce pic dans le cas du Geo Cs pourrait indiquer une plus forte coordination des atomes de silicium dans le réseau. De plus, ce pic est asymétrique. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour le vérifier. Du point de vue de l'irradiation, pour les trois géopolymères ce pic est identique avant et après irradiation ce qui sous-entend que le réseau aluminosilicaté des géopolymères n'est pas modifié par l'irradiation.

Le second pic est à la même position quelle que soit la nature du géopolymère (-107,3 ppm). Ce pic fin correspond aux phases cristallines observées par DRX. La position identique du pic pour les trois géopolymères reflète un environnement local commun de type  $Q^4(1Al)$  (un atome de silicium lié à trois autres silicium et à un aluminium), typique de tectosilicates contenant de l'aluminium. Ce pic est déjà présent sur les spectres des géopolymères non irradiés alors qu'aucun pic autre que ceux provenant des phases secondaires du métakaolin n'avait été observé par DRX et que ces dernières ne résonnent pas à cette position. En effet, le signal en  $Q^4$  du quartz est inobservable dans les conditions d'acquisitions du spectre RMN du fait d'une relaxation très lente et celui de l'illite est masqué par la forte contribution du géopolymère au spectre RMN. Le fait qu'une phase cristalline ne puisse s'observer par RMN et être absente du diffractogramme X s'explique par la taille du domaine de cohérence de la phase cristalline présente. En effet, en dessous de quelques nanomètres, une phase

cristalline peut être difficilement observable par DRX. Après irradiation, ce pic RMN devient plus intense. A l'aide du fit réalisé pour les différents échantillons, les différentes phases peuvent être quantifiées. L'aire du pic large vers -90 ppm (silicium dans un réseau amorphe) est comparée celle du pic à -107,3 ppm (silicium dans un réseau cristallin) (Tableau 31).

	Géopolymère	Phase cristalline
<b>Geo Na référence</b>	98,4 %	1,6 %
<b>Geo Na irradié</b>	95,3 %	4,7 %
<b>Geo K référence</b>	98,1 %	1,9 %
<b>Geo K irradié</b>	94,8 %	5,2 %
<b>Geo Cs référence</b>	96,9 %	3,1 %
<b>Geo Cs irradié</b>	94,7 %	5,3 %

**Tableau 31 : Proportion de phase amorphe (géopolymère) et de phase cristalline pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs non irradiés et irradiés par des ions  $^{36}\text{Ar}$  à environ 1 MGy**

Avant irradiation, il y a déjà environ 2 % de phases cristallines dans les Geo Na et Geo K. Ce pourcentage est un peu plus élevé (3 %) dans le cas du Geo Cs. Cela démontre le caractère métastable de ce type de géopolymère et de sa capacité à cristalliser même à température ambiante. Après irradiation, le pourcentage de phase cristalline est d'environ 5 % pour tous les types de géopolymères. Il y a donc bien un effet de l'irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  sur la cristallisation de phase.

## 2.4 Conclusion sur la cristallisation de phase

Les irradiations à bas TEL (électrons) n'ont montré aucune cristallisation de phase même à très forte dose. De plus, même à débit de dose très élevé lors d'irradiation avec des électrons de haute énergie aucune cristallisation de phase n'a été observée, ce qui démontre que le débit de dose n'a aucun effet sur les modifications structurales des géopolymères. Par contre, les irradiations avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  induisent l'apparition de phases cristallines. Ces phases sont celles habituellement observées lors d'une élévation de température de géopolymères. Il s'agit de la néphéline, la kaliophilite et la pollucite dans le cas des Geo Na, Geo K et Geo Cs respectivement. Les expériences d'irradiation avec des électrons de haute énergie et avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  ayant été réalisées en partie au même débit de dose, un effet de ce paramètre peut être écarté. Ce n'est pas non plus un effet du dépôt d'énergie

car bien que les énergies déposées lors soient plus élevées que l'énergie d'activation des phases cristallines, aucune cristallisation n'a été observée.

Bien qu'une grande partie de l'énergie soit perdue par ionisation et excitation (interaction électronique), lors des irradiations avec des électrons et avec des ions  $^{36}\text{Ar}$ , une faible part de celle-ci peut être perdue par interaction nucléaire (Figure 110).

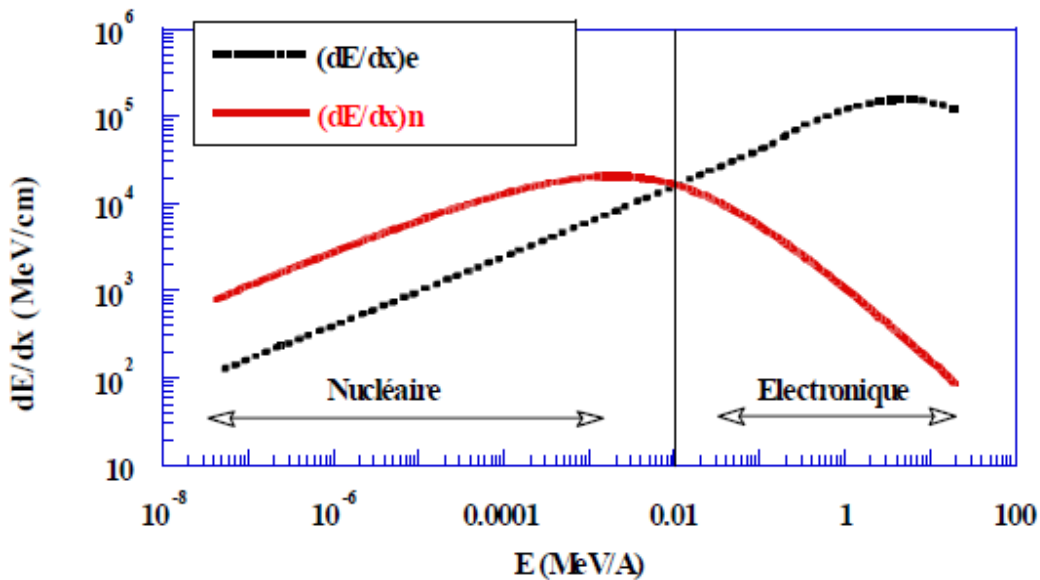


Figure 110 : Pertes d'énergie par interaction électronique et nucléaire en fonction de l'énergie du projectile : exemple d'un projectile d'or dans une cible de polyéthylène [201]

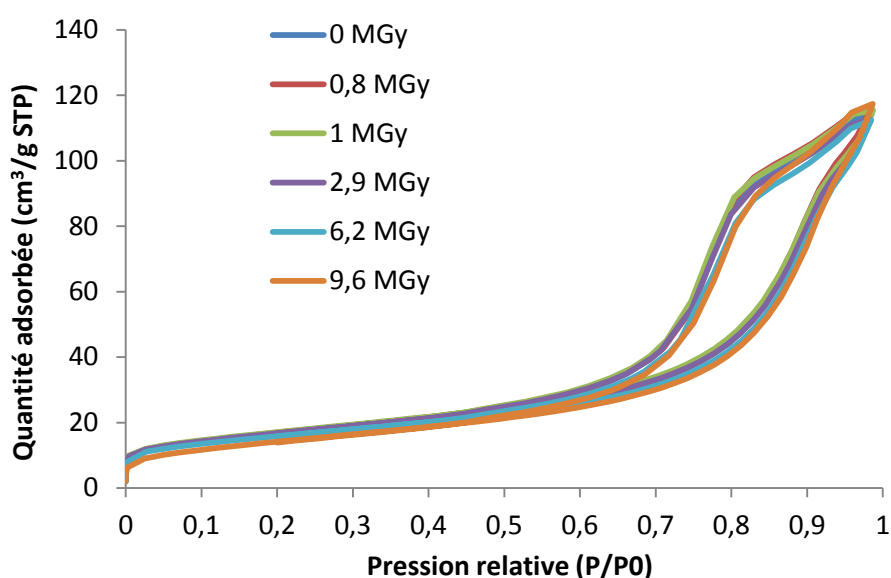
Cette interaction est à l'origine de dégâts plus importants comme par exemple des déplacements d'atomes. Ceux-ci sont provoqués par trois types d'interactions : la diffusion coulombienne, la diffusion élastique nucléaire et l'interaction inélastique nucléaire. Lors d'irradiation avec des électrons de haute énergie c'est la première interaction qui est majoritaire. L'électron réagit uniquement avec la charge du noyau. La particule est alors déviée par la force coulombienne qui s'exerce entre les deux charges. Lors d'irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  de haute énergie (de 2,7 ou 3,4 GeV soit de 75 ou 95 MeV/A), ce sont les chocs élastiques nucléaires qui prédominent dans l'interaction nucléaire. La principale source de dégâts engendrés sous irradiation avec des ions provient donc des noyaux de recul créés. Leur énergie cinétique est faible mais leur masse élevée engendre 1 000 à 2 000 déplacements par atome sur un parcours pouvant aller de 20 à 30 nm. Ceci implique donc de fortes modifications du réseau (effets balistiques) [202].

Ces déplacements d'atomes favorisent la réorganisation du réseau en structure cristalline. Cette réorganisation n'est pas possible dans le cas des irradiations avec des électrons qui interagissent uniquement par diffusion coulombienne.

### 3 Evolution de la porosité

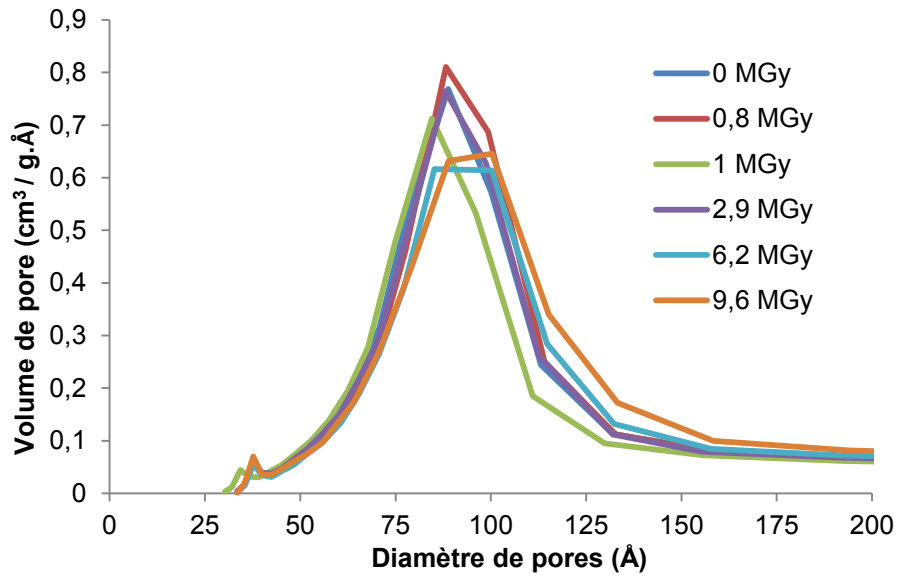
#### 3.1 Irradiation à bas TEL

Le chapitre 3 a montré que la porosité des géopolymères évolue dans le temps. Bien que les mécanismes responsables de cette évolution ne soit pas encore bien établis, il est possible qu'elle soit amplifiée sous l'effet de l'irradiation. Des mesures d'adsorption d'azote ont donc été réalisées sur des échantillons de Geo Na non irradiés et irradiés par rayonnement gamma à fort débit de dose (environ 5 kGy/h) et à fortes doses (jusqu'à 9,6 MGy). Les résultats obtenus sont analysés selon les méthodes BET et BJH afin de connaître la surface spécifique, la taille moyenne de pores ainsi que le volume poreux total. Quelle que soit la dose d'irradiation, ces trois paramètres varient peu. Ils sont respectivement en moyenne de 57 m<sup>2</sup>/g, 9,2 nm et 0,19 cm<sup>3</sup>/g. Cette absence d'évolution s'observe directement sur les isothermes d'adsorption d'azote (Figure 111).



**Figure 111 : Isothermes d'adsorption d'azote du Geo Na non irradié et irradiés par rayonnement gamma jusqu'à 9,6 MGy**

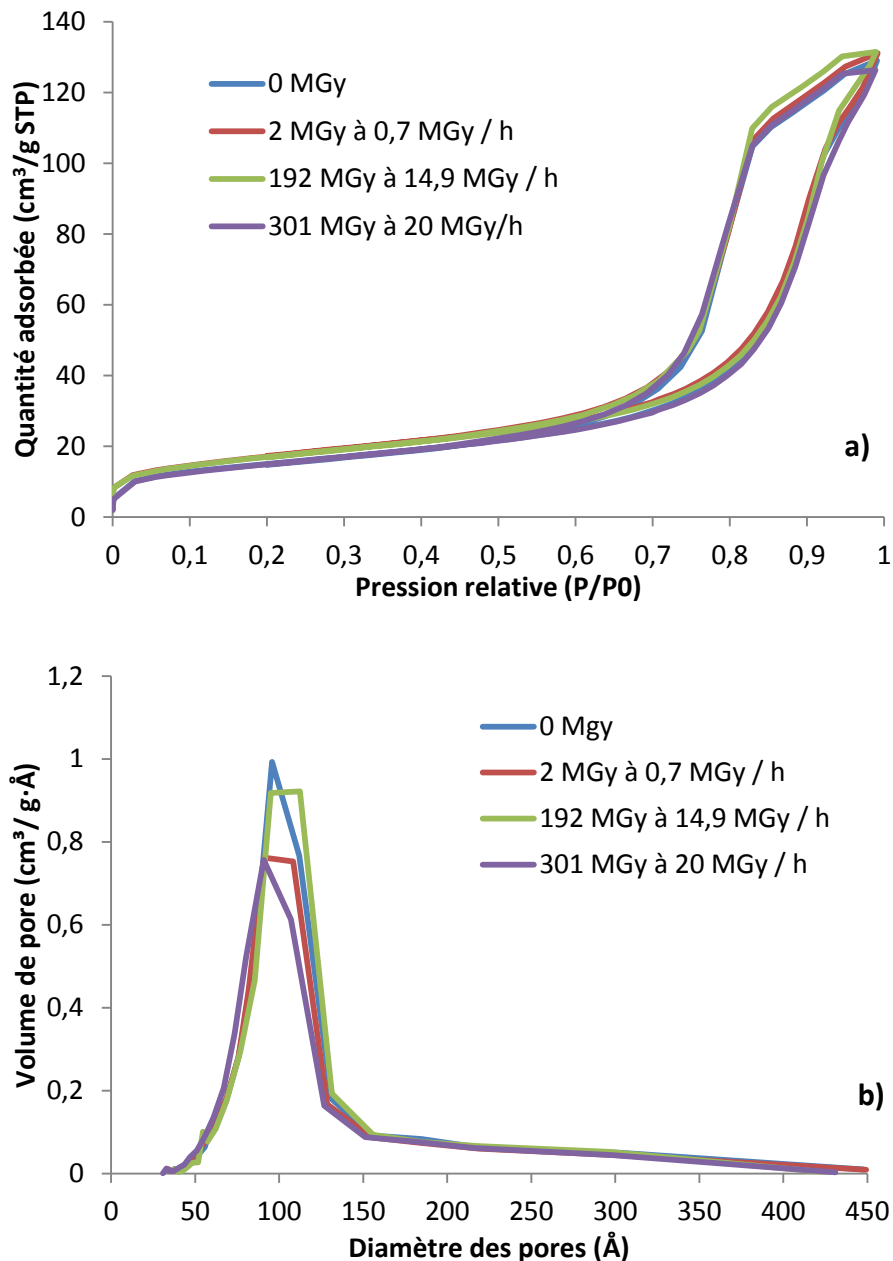
La forme des isothermes reste identique avant et après irradiation et conforme aux résultats généralement obtenus dans le cas du Geo Na. Le léger décalage vers les plus faibles quantités adsorbées pour le géopolymère irradié à 9,6 MGy n'est pas significatif car cet échantillon était plus âgé au moment de l'analyse.



**Figure 112 : Distribution en taille de pores du Geo Na non irradié et irradié par rayonnement gamma jusqu'à 9,6 MGy et analysé par adsorption d'azote**

Les échantillons soumis à l'irradiation gamma jusqu'à 9,6 MGy ne présentent pas non plus d'évolution dans leur distribution en taille de pores (Figure 112). Tous les échantillons présentent la même répartition porale. Les pics se recouvrent quasiment. Les tailles de pores sont centrées à 90 Å et sont comprises entre 50 Å et 140 Å. Les différences observées sont à nouveau non significatives.

Dans le but de confirmer ce résultat et de l'étendre à des doses beaucoup plus élevées, des irradiations avec des électrons de haute énergie ont été réalisées. Les irradiations gamma et avec des électrons sont comparables (faible TEL) et un effet de la dose ou du débit de dose pourra être mis en cause si des évolutions de porosité sont observées. Les mêmes analyses que précédemment sont effectuées (Figure 113).



**Figure 113 : Isothermes d'adsorption d'azote (a) et distribution en taille de pores (b) du Geo Na non irradié et irradiés par des électrons à différentes doses et débits de dose**

Encore une fois, quel que soit le débit de dose ou la dose d'irradiation, aucun effet n'est observé sur la forme des isothermes ni sur la distribution en taille de pores. La surface spécifique est en moyenne de 56 m<sup>2</sup>/g, le diamètre moyen de pores de 10,1 nm et le volume poreux total de 0,21 cm<sup>3</sup>/g. Ces valeurs sont similaires à celles généralement obtenues pour un Geo Na.

Les irradiations gamma et avec des électrons n'aboutissent donc à aucune modification de la porosité des géopolymères. Les géopolymères semblent stables sous irradiation à bas TEL. Un élément indispensable pour le vérifier est l'étude des résistances mécaniques et notamment celle en compression.

### 3.2 Irradiation à fort TEL

L'apparition de phases cristallines lors d'irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  est susceptible d'entraîner des modifications de porosité. De plus, les irradiations avec des ions lourds peuvent causer de plus forts dégâts de par leur nature et leur taille.

Comme précédemment, des échantillons non irradiés et irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  sont analysés par adsorption d'azote.

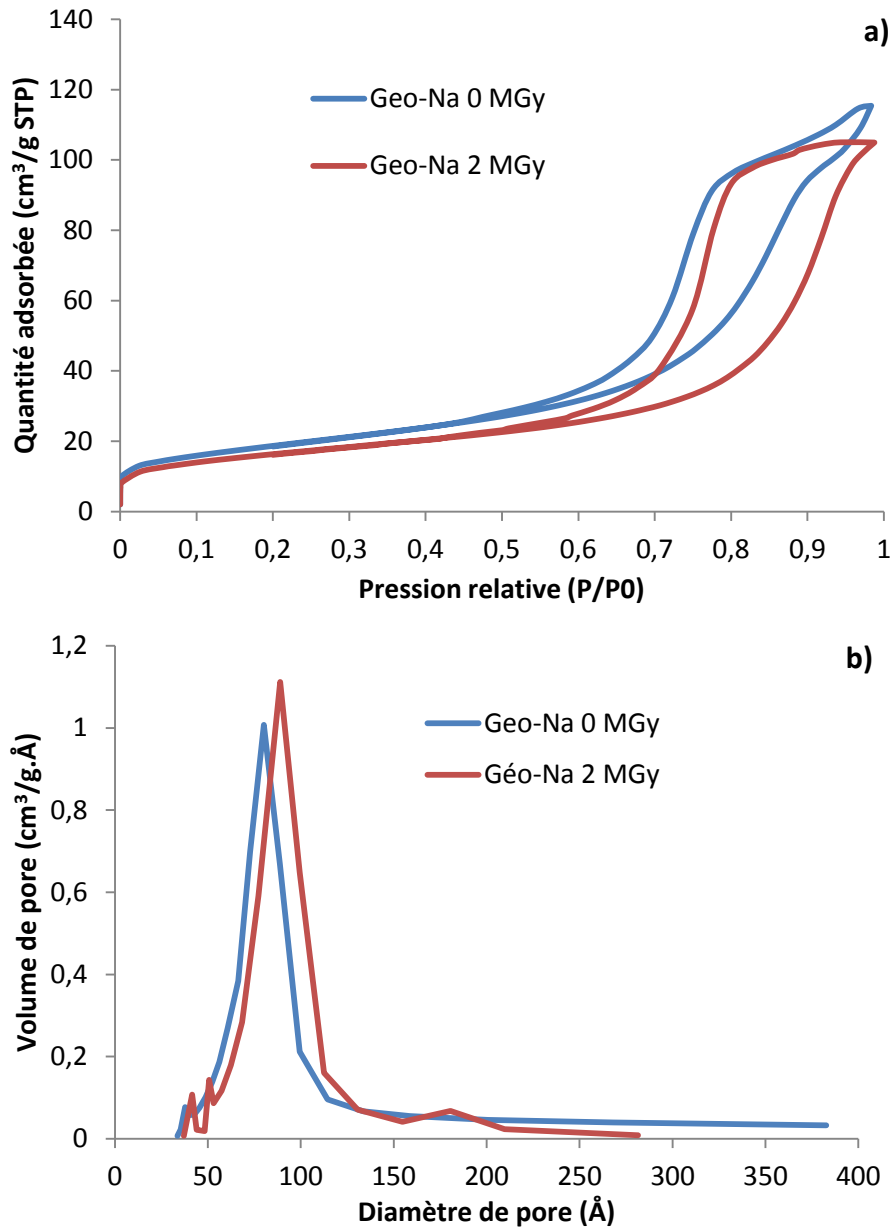


Figure 114 : Isothermes d'adsorption d'azote (a) et distribution en taille de pores (b) du Geo Na non irradié et irradié avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 2 MGy

Contrairement à ce qui a été observé à bas TEL dans le cas du Geo Na, la forme de l'isotherme est significativement modifiée après irradiation (Figure 114). Il apparaît qu'elle se rapproche de celle de

type H<sub>2</sub> (branches plus parallèles) ce qui signifierait que l'irradiation par des ions <sup>36</sup>Ar provoque des intercommunications de pores. La quantité adsorbée à une pression relative proche de 1 diminue après irradiation, ce qui indique une diminution du volume poreux total accessible à la molécule de diazote. En effet, la valeur calculée du volume poreux évolue de 0,2 à 0,16 cm<sup>3</sup>/g après irradiation. Cela pourrait démontrer la fermeture de certains pores.

Concernant, la distribution en taille de pores, elle semble se décaler vers les plus fortes valeurs de diamètre de pores. Enfin, un pic secondaire, centré sur 175 Å apparaît. Une autre porosité au sein du matériau se forme suite aux irradiations. Il pourrait s'agir de la porosité intergranulaire provoquée par l'apparition de la néphéline précédemment identifiée.

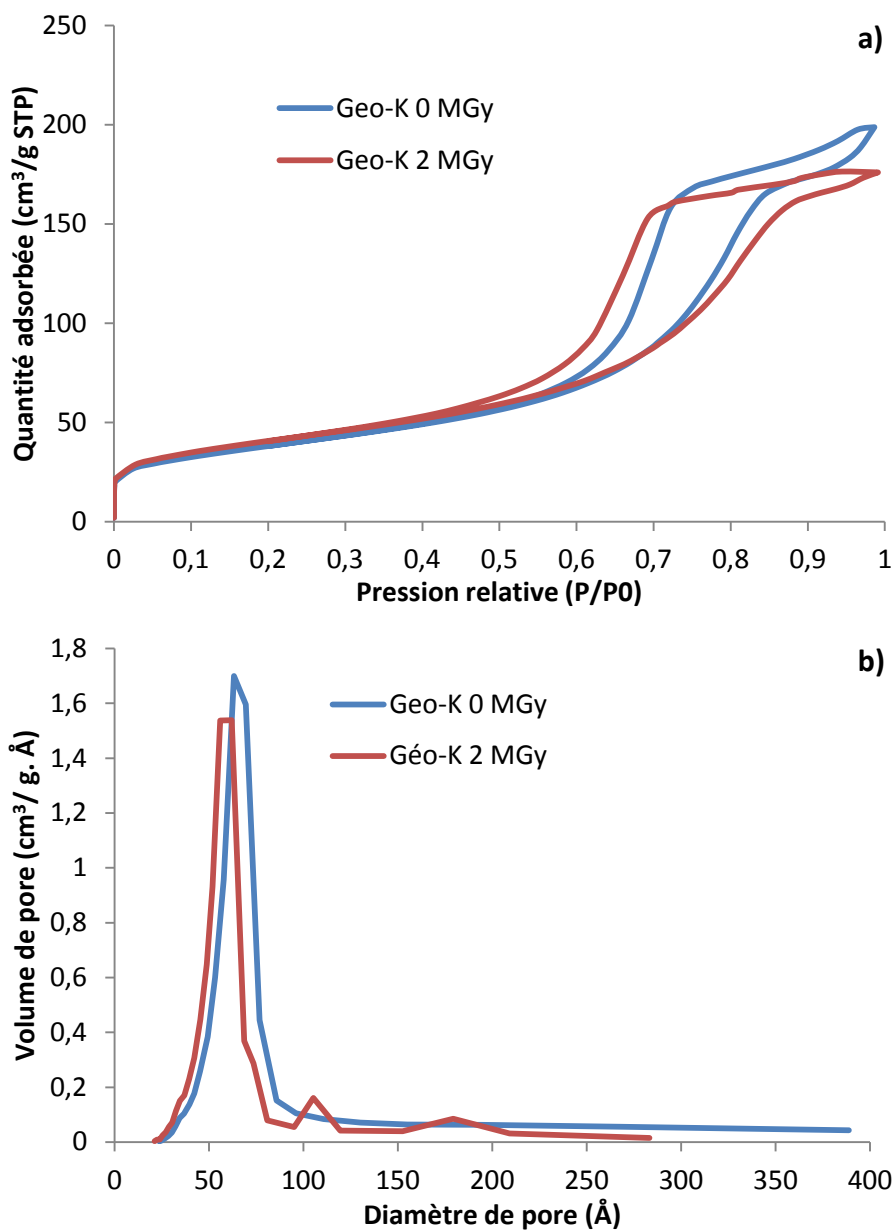


Figure 115 : Isothermes d'adsorption d'azote (a) et distribution en taille de pores (b) du Geo K non irradié et irradié avec des ions <sup>36</sup>Ar à 2 MGy



Concernant le Geo K, la forme de l'hystérésis semble se rapprocher de celle de type H<sub>2</sub>, comme dans le cas du Geo Na (Figure 115). Le volume poreux diminue également de 0,31 à 0,24 cm<sup>3</sup>/g après irradiation.

Le pic principal est suivi de deux pics secondaires centrés sur 110 et 175 Å. Ce résultat tend à corroborer les résultats obtenus par analyse DRX concernant l'apparition de ces deux phases. Le pic à 175 Å est identique à celui présent dans la répartition porale du Geo Na. Ce pic résulterait de l'apparition de la néphéline au sein du géopolymère. L'autre correspond sans doute à la modification du réseau poral suite à l'apparition de la kaliophilite.

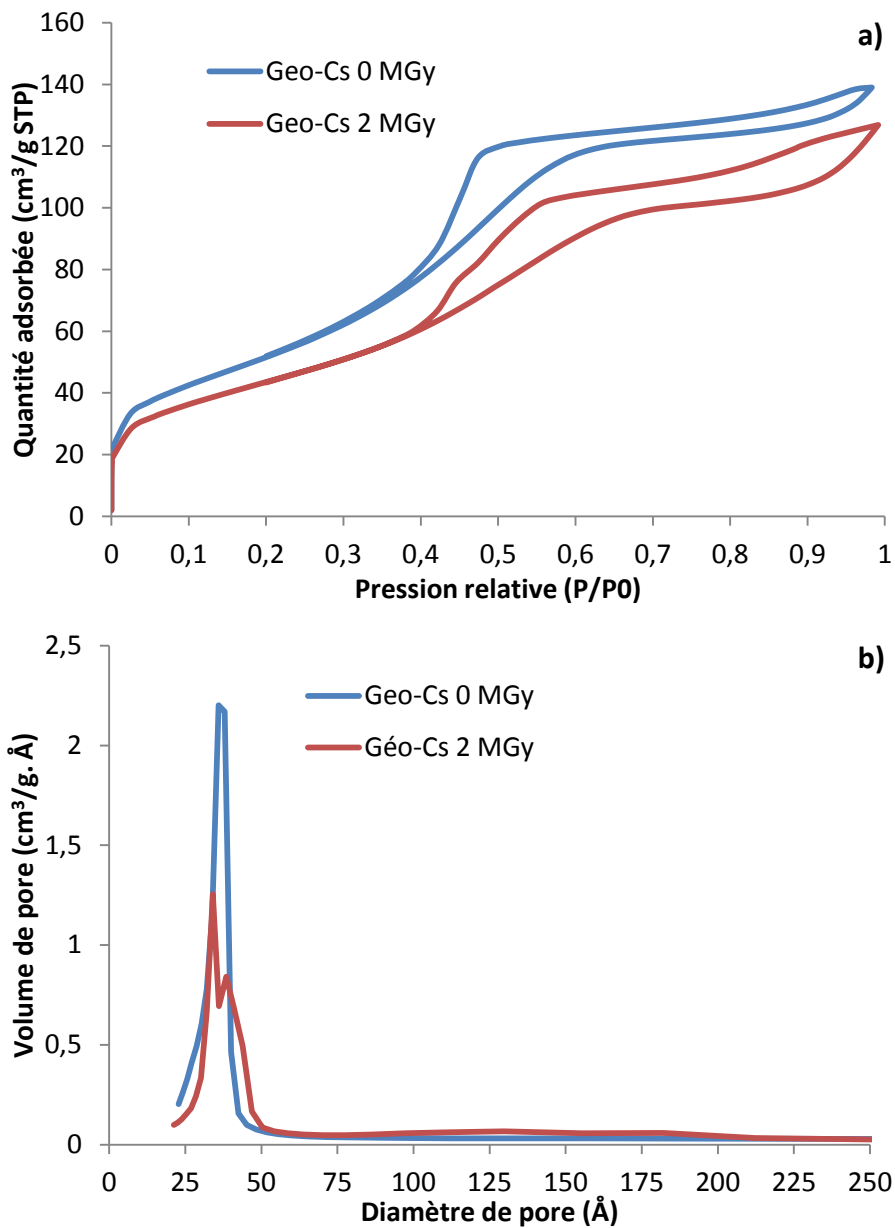


Figure 116 : Isothermes d'adsorption d'azote (a) et distribution en taille de pores (b) du Geo Cs non irradié et irradié avec des ions <sup>36</sup>Ar à 2 MGy

La modification de la forme de l'hystérésis est moins visible sur le Geo Cs après irradiation (Figure 116). Toutefois, le volume poreux total diminue de 0,26 à 0,16 cm<sup>3</sup>/g après irradiation. La répartition en taille de pores montre l'apparition nette d'une nouvelle gamme de porosité. En effet, un second pic plus marqué est observé après le pic principal. Ce pic serait dû à la porosité intergranulaire formée par l'apparition de pollucite.

Les irradiations avec des ions lourds amènent le matériau à adopter une porosité bimodale ou multimodale. Une partie des éléments du réseau amorphe se réorganise pour former la structure cristalline et ceci entraîne l'apparition d'une nouvelle porosité intergranulaire. De plus, l'intercommunication des pores semble être plus importante après irradiation sur les Geo Na et Geo K que sur le Geo Cs. Enfin, le volume poreux total a diminué après irradiation des trois types de géopolymères ce qui pourrait démontrer la fermeture des pores sous irradiation avec des ions <sup>36</sup>Ar.

#### **4 Stabilité mécanique**

L'étude des propriétés mécaniques des géopolymères n'est pas réalisable pour des échantillons irradiés avec des ions lourds ou par des électrons car la petite taille de ces échantillons n'est pas adaptée aux mesures de résistance mécanique. De plus, il est impossible de réaliser ce type d'irradiation sur des échantillons massifs (éprouvettes 4 x 4 x 16 cm) car les cellules d'irradiation ne sont pas adaptées et que les échantillons ne seraient pas irradiés de façon homogène. Il est toutefois intéressant d'étudier ces propriétés après irradiation gamma.

La résistance mécanique en compression d'un matériau d'immobilisation à base de liant hydraulique, mesurée sur éprouvette, à 90 jours minimum, doit être supérieure à 20 MPa pour répondre aux exigences de l'ANDRA [203].

La Figure 117 et la Figure 118 présentent les résultats obtenus pour les essais en flexion et en compression des échantillons irradiés par rayonnement gamma jusqu'à 9,3 MGy ainsi que ceux de leurs références (à 0 MGy). Ces essais sont réalisés sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm. Une étude statistique des résistances mécaniques sur un nombre suffisant d'éprouvettes n'est pas réalisable du fait des contraintes expérimentales que représentent les irradiations. Seules deux éprouvettes sont irradiées à chaque dose. Chaque point représente la moyenne des valeurs de résistances obtenues sur une éprouvette. Pour la référence non irradiée trois éprouvettes ont été analysées. Les résistances moyennes sont ensuite tracées en fonction de la dose pour observer une tendance.

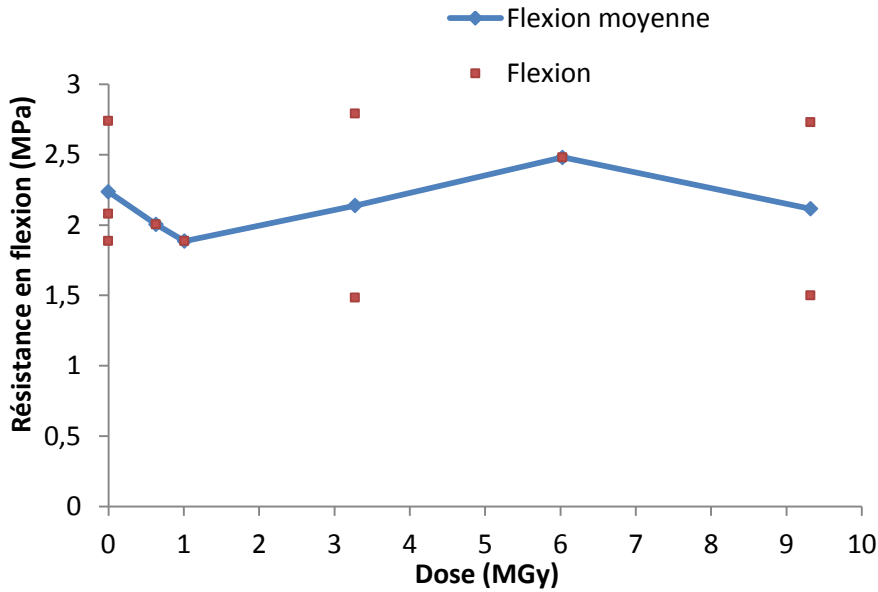


Figure 117 : Evolution de la résistance en flexion du Geo Na après irradiation gamma à différentes doses

Le premier élément à remarquer est la forte incertitude sur les valeurs obtenues. En effet, d'une éprouvette à l'autre, irradiées à une même dose, les valeurs peuvent varier entre 1,5 et 3,3 MPa. Dans ce contexte-là, il est très difficile de conclure sur les variations observées. Elles sont considérées comme non significatives. Concernant les résistances en compression, les valeurs sont moins dispersées (Figure 118).

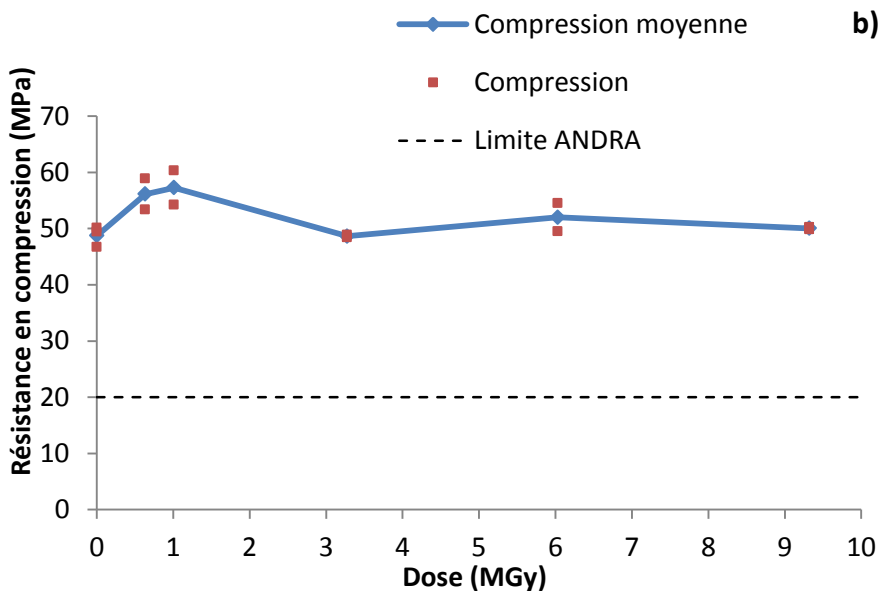


Figure 118 : Evolution de la résistance en compression du Geo Na après irradiation gamma à différentes doses

Les valeurs de résistance après irradiation sont toujours nettement supérieures au critère de sûreté de l'ANDRA pour les matrices d'immobilisation à base de liant hydraulique. Nos résultats démontrent une bonne stabilité des géopolymères sous irradiation. Si la résistance en flexion apparaît comme

constante dans le cadre de l'incertitude des mesures, la résistance en compression améliorée de 17 % pour des doses de 0 à 1 MGy.

Au-delà de 1 MGy, la résistance en compression diminue. Cela correspond à une perte de 15 %. Cependant, ces variations sont faibles pour des essais mécaniques et mériteraient d'être confirmées. Il reste que ces résultats confirment ceux obtenus dans le cadre d'autres recherches menées au sein du laboratoire sur l'évolution des résistances en compression [101]. Les échantillons de géopolymère irradiés gamma jusqu'à 1 MGy présentent une augmentation des résistances par rapport à ceux non irradiés de l'ordre de 10 % pour une formulation présentant un ratio Si/Al plus faible conduisant à des valeurs de résistance initialement plus faibles.

La dimension et la masse de ces éprouvettes a également été contrôlée avant et après irradiation mais là encore aucune évolution notable n'a été remarquée. Les éprouvettes de référence et irradiées perdent en moyenne 15 % de leur masse. Ce résultat confirme par ailleurs l'absence de déshydratation due à l'irradiation gamma à forte dose. Concernant les dimensions, les éprouvettes de référence et irradiées subissent un retrait d'environ 1,4 %.

## **5 Apparition de défauts**

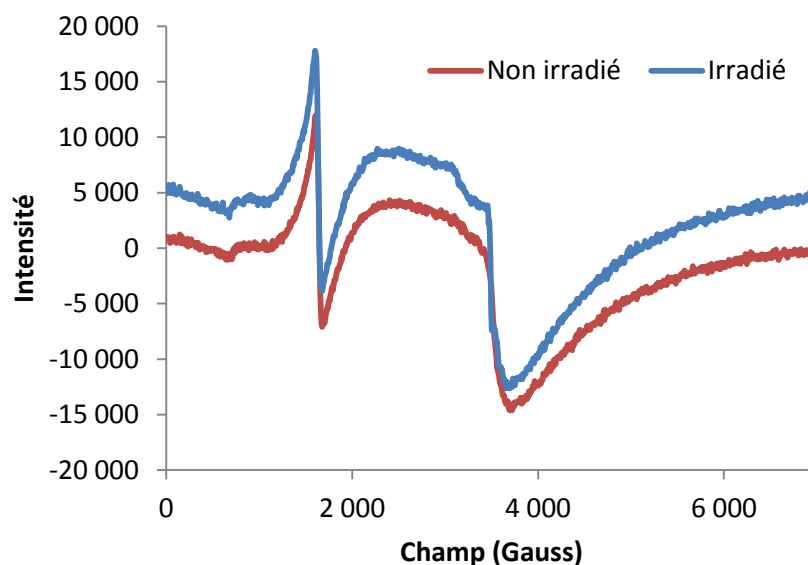
Cette étude préliminaire concernant l'apparition de défauts électroniques, détectables par spectroscopie RPE, plus ou moins stable au sein de la matrice géopolymère peut permettre d'expliquer pourquoi cette matrice n'évolue pas lors d'irradiation à bas TEL. Les échantillons sont donc irradiés par des pulses d'électrons de 10 MeV. La durée de l'impulsion est de 10 ns et la fréquence de 5 ou 10 Hz. La dose par impulsion est approximativement de 35 Gy.

Dans le cas d'irradiation à fort TEL (cas des ions lourds), l'étude des défauts n'est pas possible juste après l'irradiation. Si des défauts sont observés, ce seront donc des défauts stables dans le temps.

### **5.1 Irradiation à bas TEL**

#### **5.1.1 Irradiation à température ambiante**

Tout d'abord le Geo Na a été irradié à température ambiante pour observer le signal résultant et observer d'éventuels défauts stables (Figure 119).



**Figure 119 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante du Geo Na avant et après irradiation avec des électrons de haute énergie à 360 kGy à température ambiante**

Le spectre RPE du géopolymère non irradié présente un signal caractéristique de  $\text{Fe}^{3+}$ , état d'oxydation paramagnétique détectable par RPE. Le premier pic, situé à  $g = 4,3$ , est caractéristique de l'ion en coordinance avec 4 atomes d'oxygène dans des sites formateurs de réseau. Le second pic, situé à  $g = 2,0$ , est considéré comme caractéristique de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinance avec 6 oxygènes dans des sites modificateurs de réseau [204]. Sous irradiation avec des électrons de haute énergie à température ambiante, aucun autre défaut électronique n'est observé jusqu'à une dose de 360 kGy. Il n'y a donc pas d'espèces radicalaires stables ou piégées dans le réseau du géopolymère subsistantes après irradiation. Ainsi, les radicaux engendrés par l'irradiation sont des espèces très réactives, se recombinant très vite, ce qui indique une certaine stabilité chimique du matériau.

### 5.1.2 Irradiation à froid

Afin d'observer les espèces radicalaires, des irradiations à froid dans l'azote liquide ont été menées sur l'accélérateur ALIENOR du CEA Saclay (cf §2.2.2 du chapitre 2). Cette méthode permet de piéger les radicaux. Le spectre RPE de la Figure 120 est obtenu à 100 K.

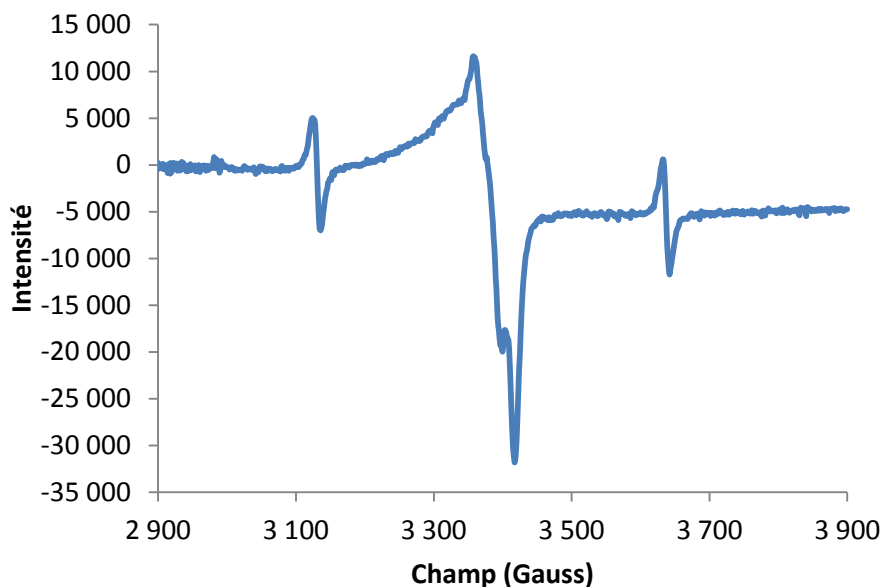


Figure 120 : Spectre RPE du Geo Na après irradiation par pulse d'électrons à 30 kGy à 77K. Le spectre est acquis à 100 K.

La présence de deux signaux peut être observée. Ils peuvent être attribués à deux types de défauts :

- un doublet de constante de couplage hyperfin égale à 506 Gauss (50,6 mT), et centré à  $g = 2,013$ , caractéristique des radicaux  $H^\bullet$  piégés [205],
- un signal large asymétrique centré à  $g = 2,017$ , composé de plusieurs structures superposées, attribué à la présence de différents centres de type  $Si-O^\bullet/h^+$  et  $Al-O^\bullet/h^+$  [106, 152, 206, 207].

L'intensité du doublet et du signal large diminue avec l'augmentation de la température (Figure 121).

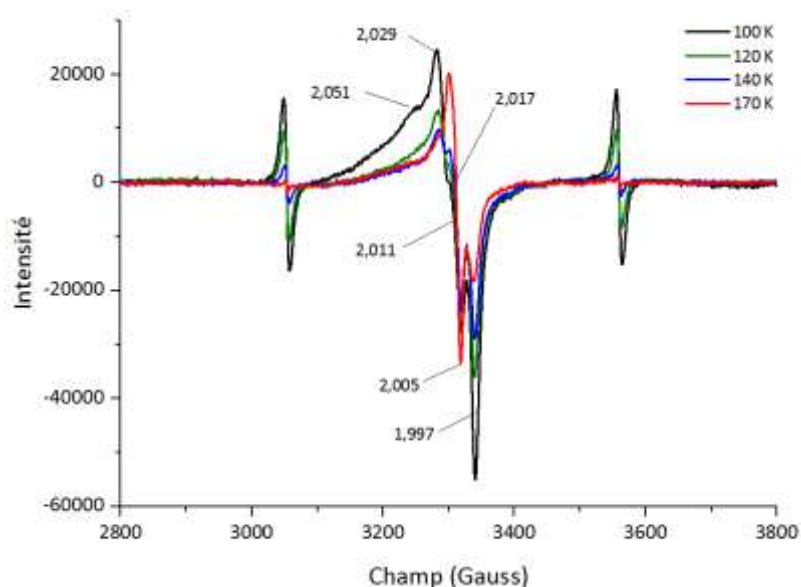


Figure 121 : Spectres RPE acquis à 100, 120, 140 et 170 K d'un géopolymère de référence irradié par pulse d'électrons à 35 kGy. Les spectres initiaux ont subi un traitement de ligne de base.

La diminution du signal centré à 2,017 ainsi que du doublet caractéristique de  $H^\bullet$  est liée à la réaction de  $Si-O^\bullet$  avec  $H^\bullet$  décrite dans la littérature, du fait de l'augmentation de la mobilité des  $H^\bullet$  et du dihydrogène moléculaire avec la température [208].

A 140 K, un changement de spectre est observé, qui devient plus prononcé à 170 K. La structure large s'affine et à 170 K, le spectre caractéristique des radicaux  $Si-O^\bullet/h^+$  de type 2 appelés SHC2 apparaît [207, 209]. Ce signal est généralement observé à basse température dans les verres à forte teneur en alcalin. Dans la configuration à basse température, le trou est piégé dans deux orbitales de deux oxygènes non pontants liés à un même atome de silicium. Le cation compensateur de charge est disposé de manière symétrique au-dessus et en-dessous du plan défini par le silicium et les deux oxygènes non-pontants (Figure 122, [210]).

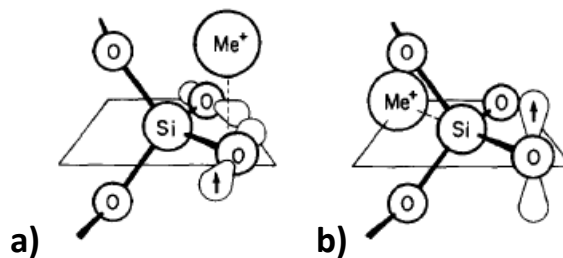


Figure 122 : Modèles représentant les défauts SHC2 (a) et SHC1 (b).

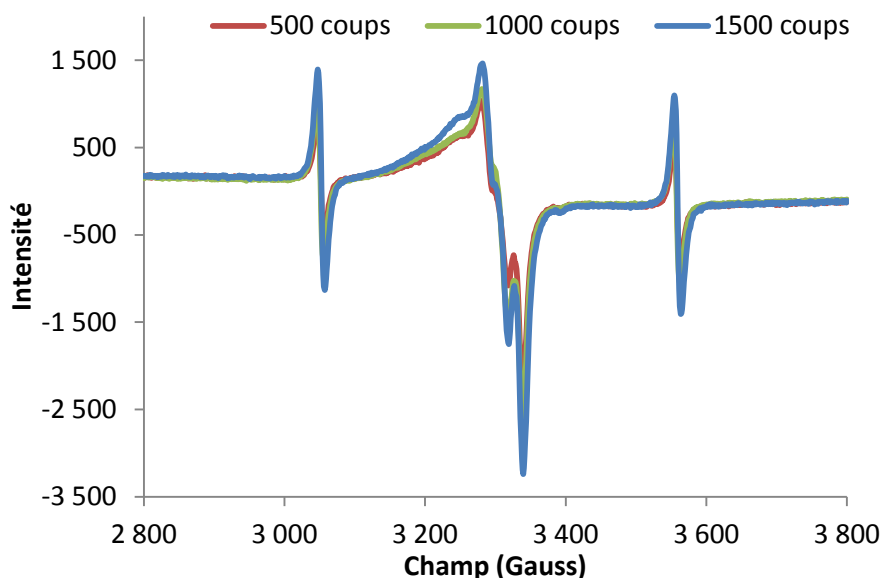
Dans la littérature, il est indiqué qu'à température plus élevée (vers 220 K), il y a conversion des défauts SHC2 en SHC1, du fait du mouvement du cation alcalin. La configuration change (Figure 122). Le cation compensateur se déplace dans le plan et  $h^+$  est déplacé par répulsion sur l'oxygène non pontant le plus éloigné.

Bien qu'aucune structure hyperfine caractéristique de défauts liés à  $Al^{3+}$  n'ait été observée, la structure large observée à 100 K serait attribuée à la large résonance des défauts de type  $Al-O^\bullet/h^+$  [211]. Toutefois, la présence de radicaux peroxydes de type  $Si-O-O^\bullet$  n'est pas exclue et serait responsable de la bosse observée à  $g = 2,051$ .

Enfin, le pic situé à  $g = 1,997$  est attribué à la présence d'un électron piégé dans le réseau du géopolymère. Il s'agirait probablement d'un centre  $F^\bullet$ , c'est-à-dire une lacune d'oxygène ayant piégée un électron, décrit dans la littérature dans les verres d'alumino-silicates calciques, dans la zirconite ou dans les cristaux d'oxyde de calcium [207, 211].

Afin de définir clairement les contributions des différents radicaux, il serait intéressant par la suite de simuler le spectre RPE obtenu à 100 K et d'isoler les signaux. Ceci pourrait également permettre de déterminer la présence ou non de radicaux peroxydes et d'affiner la contribution relative de chaque radical présent à 100 K.

Des échantillons irradiés à différentes doses à 77 K ont également été analysés par RPE (Figure 123). Les spectres ont été acquis à 100 K.



**Figure 123 : Spectres RPE acquis à 100 K du Geo Na irradié à 17,5, 35 et 52,5 kGy (500, 1 000 et 1 500 coups respectivement) à 77 K**

L'intensité des signaux relatifs aux  $H^\bullet$  et  $Si-O^\bullet/h^+$ , varie très peu en fonction de la dose. Les espèces sont donc très réactives et se recombinent rapidement même à basse température. Seules sont observées les espèces qui restent piégées dans le réseau à une concentration quasi-stationnaire. Ceci montre une nouvelle fois, la forte réactivité des espèces radicalaires, ce qui expliquerait la grande stabilité du géopolymère.

Enfin, les spectres des Geo K et Geo Cs irradiés à la même dose ont été comparés au spectre du Geo Na (Figure 124).



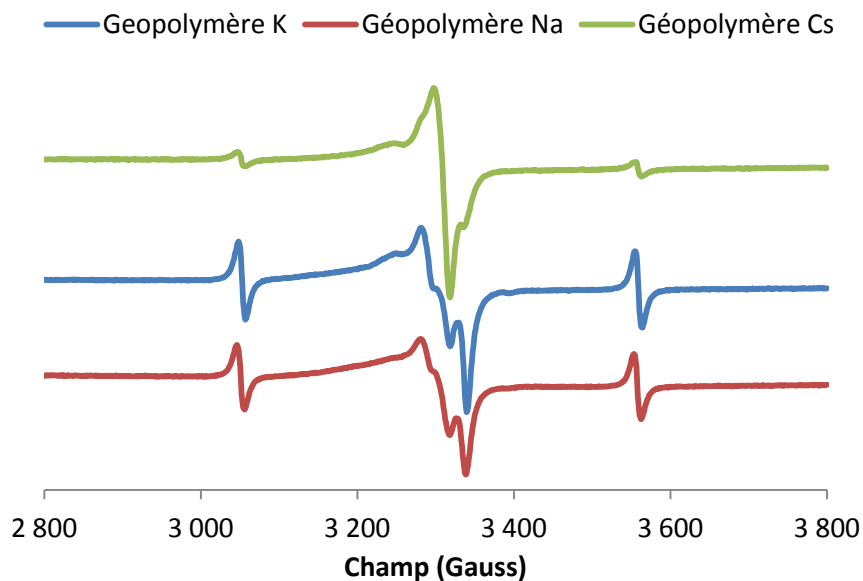


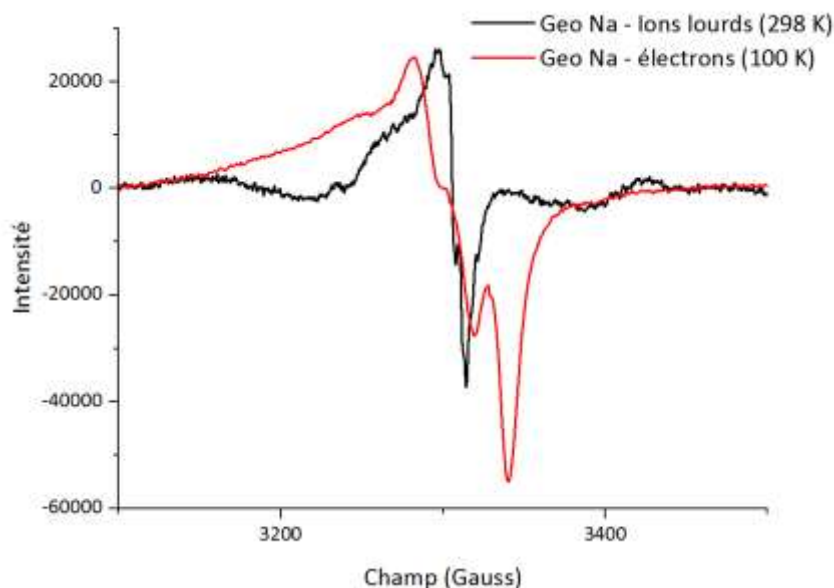
Figure 124 : Spectres RPE acquis à 100 K des Geo Na, Geo K et Geo Cs irradiés à 35 kGy à 77 K

Les signaux RPE du Geo K sont très similaires à ceux du Geo Na de par leur nature mais également par leur intensité.

Par contre, le Geo Cs indique un profil différent. D'une part, le signal attribué aux radicaux  $H^\bullet$  est faible, d'autre part, le signal large asymétrique centré à  $g = 2,017$  est affiné. Il semblerait que la contribution des radicaux de type  $Al-O^\bullet/h^+$ , ainsi que celle des centres  $F^+$  soient moins importantes dans ce géopolymère. Ces résultats montrent que la réactivité du Geo Cs est différente de celle des Geo K et Geo Na. Il est possible que le Geo Cs soit plus réactif que les Geo Na et Geo K étant donné la faible intensité des radicaux  $H^\bullet$  piégés.

## 5.2 Irradiation à fort TEL

Bien qu'après irradiation avec des électrons de haute énergie à température ambiante, aucun signal RPE n'ait été observé, il en va tout autrement des géopolymères après irradiation avec des ions lourds. En effet, même après un an, le même signal large asymétrique a été observé à température ambiante (Figure 125), sur chaque géopolymère (Na, K et Cs). Les spectres sont normalisés et un traitement de la ligne de base a été effectué.



**Figure 125 : Spectre RPE du Geo Na après irradiation avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 1 MGy enregistré à température ambiante un an après les irradiations et comparaison avec le spectre à 100 K obtenu après irradiation par pulse d'électrons à 35 kGy à 77 K**

Ce signal est attribué à la présence de radicaux  $\text{Si-O}^\bullet/\text{h}^+$ . Ceci montre à quel point l'irradiation avec des ions lourds a perturbé le réseau permettant le piégeage de radicaux qui ont généré l'apparition de phases cristallines.

## 6 Conclusion

Les irradiations réalisées à faible TEL n'entraînent aucune modification des propriétés des géopolymères. La teneur en eau, la cristallinité, la porosité ou encore les résistances mécaniques ne sont pas influencées par les irradiations gamma et électronique même à forte dose (300 MGy) et à fort débit de dose (20 MGy/h). Des expériences RPE ont montré la grande stabilité de ces matériaux puisque les défauts formés après des irradiations par faisceaux pulsés d'électrons diffusent et se recombinent rapidement. La capacité d'autoréparation des géopolymères est grande. Ils sont donc stables sous irradiation à faible TEL dans la gamme de dose étudiée. La dose limite de dégradation des propriétés est certainement bien plus élevée que les doses utilisées dans ces expériences. Pour des matériaux similaires tels les ciments, la dose communément admise pour laquelle une altération de la matrice commence à être observée est de  $10^{10}$  Gy [147-150].

Par contre, les irradiations à fort TEL ont montré des évolutions. L'effet des déplacements atomiques liés à la forte masse et à l'énergie élevée des ions lourds provoquerait la perturbation du réseau qui se réorganise en structure cristalline. Ce phénomène permet la cristallisation de phase (environ 5 % après irradiation à 1 MGy) comme c'est le cas lors d'une élévation de température. Cependant, les

trois types de géopolymères étudiés contiennent déjà des phases cristallines avant irradiation (2 %). La proportion de phase cristalline est plus élevée dans le cas du géopolymère au césium (3 %). Il semblerait donc que ce géopolymère cristallise mieux dans le temps sans apport d'énergie. Cela démontre le caractère singulier de ce géopolymère et notamment son instabilité. Cependant, des études sont à envisager afin de mieux comprendre d'où vient celle-ci. Il faudrait notamment faire des suivis de la cristallinité de ce type de géopolymère au cours du temps et cela pour différentes humidités relatives de stockage ou dans le cas d'échantillons lyophilisés.

Etant donné les contraintes de mise en forme des échantillons pour les irradiations avec des ions lourds, une étude des résistances mécaniques sur des éprouvettes n'a pas pu être réalisée. Il serait intéressant de connaître l'effet de cette cristallisation sur les propriétés mécaniques du matériau. Pour cela, des mesures de dureté par indentation pourraient être envisagées.

Pour résumer, une représentation schématique des dégâts d'irradiation est proposée sur la Figure 126.

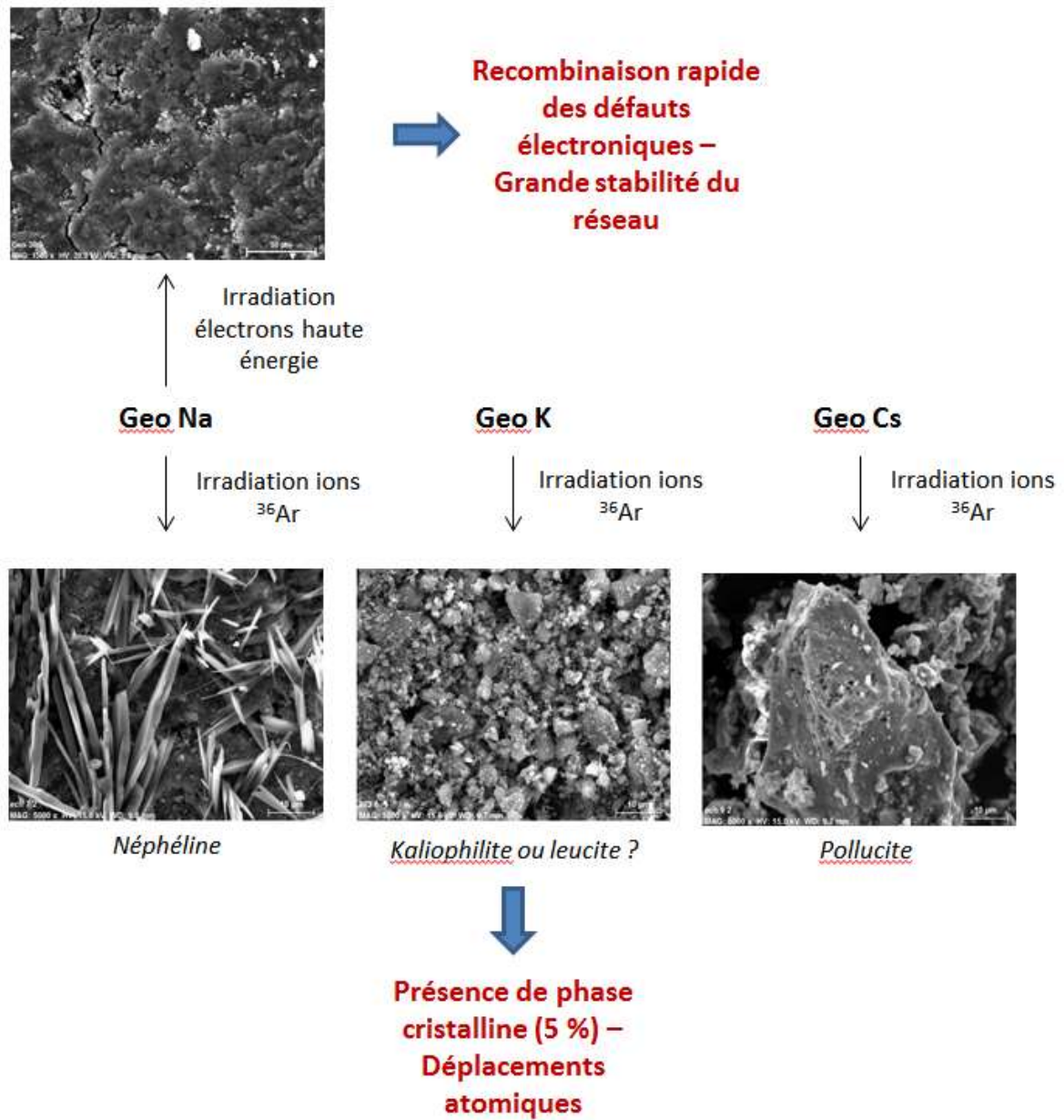


Figure 126 : Représentation schématique des dégâts d'irradiation dans les géopolymères



# Chapitre 6 : Application à un colis de déchets



Dans ce chapitre, le but est de vérifier la représentativité des données accumulées dans les chapitres précédents vis-à-vis du dégagement de dihydrogène replacé dans le contexte d'un stockage de colis de déchets enrobés dans une matrice géopolymère. Une brève synthèse des résultats pourra être réalisée afin d'essayer de tenter d'extrapoler le comportement dans le temps d'un colis de déchets. Cette extrapolation permettra d'appréhender l'utilisation des géopolymères comme matrice d'immobilisation des déchets magnésiens de faible et moyenne activité.

## 1 Représentativité des données

Lors du changement d'échelle, depuis le laboratoire jusqu'au colis de déchets, la formulation des géopolymères est susceptible d'être modifiée. Les paramètres concernés sont le taux de silice, la teneur en eau de formulation, le type de solution d'activation et la concentration en fluorures dans la solution d'activation. Le paramètre qui ne sera pas modifié au moment du changement d'échelle est la nature du géopolymère. Actuellement, les géopolymères envisagés pour le conditionnement des déchets magnésiens seraient les géopolymères au sodium car ce sont les moins chers pour des performances quasiment égales. Il est nécessaire de vérifier que les données acquises dans cette thèse concernant le comportement sous irradiation du Geo Na sont bien applicables au colis de déchets quelle que soit la formulation choisie. Dans cette partie l'effet de ces différents paramètres sera étudié sur le dégagement de dihydrogène sous irradiation dans le but de vérifier la validité des valeurs de rendement obtenues. Les paramètres d'irradiation utilisés sont résumés dans le Tableau 32.

Irradiation	Débit de dose (kGy/h)	Dose (kGy)	Atmosphère
Gamma	0,5	≈260 et 550	Argon
<sup>36</sup> Ar (75 ou 95 MeV/A)	500	≈540	Argon

Tableau 32 : Résumé des paramètres d'irradiation utilisés pour l'étude de la représentativité des données

### 1.1 Effet de la nature et de la teneur en silice

Le rapport Si/Al est un paramètre déterminant dans l'établissement des propriétés finales du géopolymère et notamment de la porosité. D'après les expériences précédemment réalisées, une augmentation des valeurs de  $G(H_2)$  peut être attendue du fait de la diminution en taille de pores et de l'augmentation de la surface spécifique. Deux types de silice sont habituellement utilisés : la Tixosil 331 et 38. Pour ces deux lots de silice, des géopolymères ayant des rapports Si/Al compris entre 1,8 et 2,2 ont été synthétisés puis irradiés par rayonnement gamma en ampoule scellée afin de



déterminer la quantité de gaz de radiolyse formé. Avec un rapport Si/Al inférieur à 1,8, un géopolymère n'est plus formé.

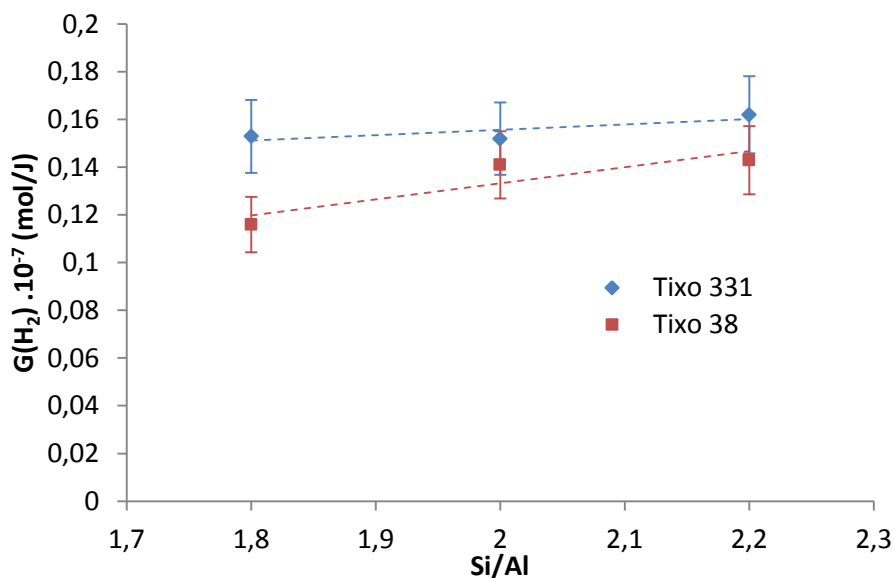


Figure 127 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du rapport Si/Al de géopolymères au sodium synthétisés à partir de deux types de silice différents et irradiés par rayonnement gamma

Les différences de  $G(H_2)$  observées sur la Figure 127, que ce soit en variant le rapport Si/Al, ou la source de la silice, ne sont pas significatives.

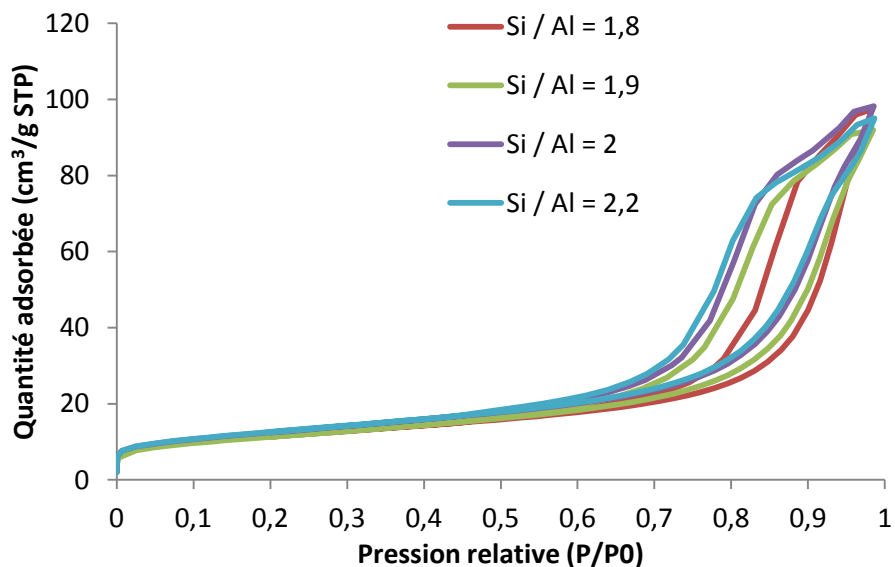


Figure 128 : Isothermes d'adsorption d'azote de géopolymères au sodium synthétisés à partir de différents rapports Si/Al

Les isothermes sont très proches dans la gamme de rapport étudiée mais l'analyse BJH révèle une différence significative des distributions en taille de pores.

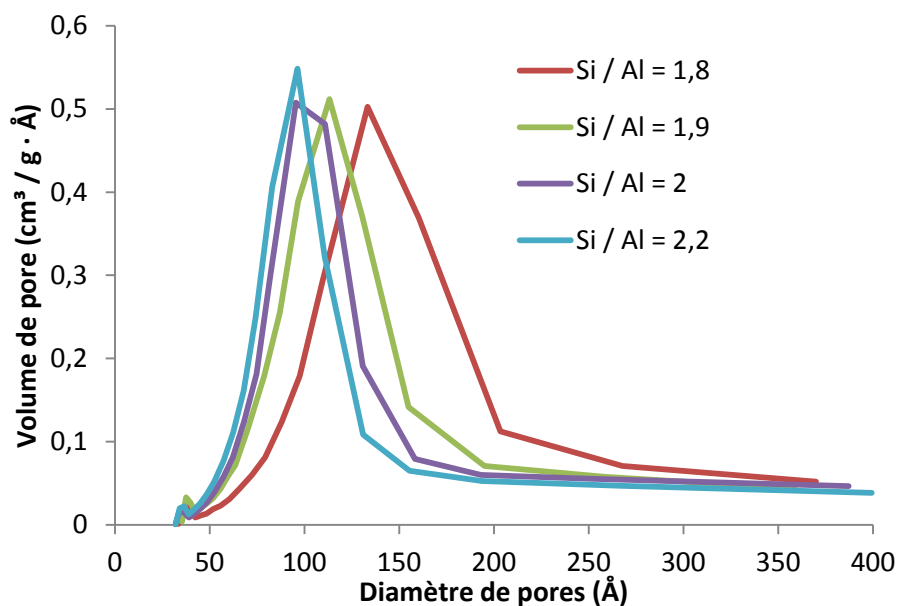


Figure 129 : Distributions en taille de pores de géopolymères au sodium synthétisés à partir de différents rapport Si/Al

Les distributions en taille de pores confirment les résultats de la littérature. Plus le taux de silice est élevé, plus la taille de pores moyenne évolue vers les plus faibles valeurs, ce qui est conforme avec la littérature [28]. De plus, la surface spécifique calculée par la méthode BET montre une augmentation de 40 à 44 m<sup>2</sup>/g pour des rapports Si/Al de 1,8 à 2,2. Ces variations sont faibles et expliquent pourquoi les valeurs de G(H<sub>2</sub>) observée sont pratiquement constantes. Les données obtenues dans cette thèse avec un rapport Si/Al de 2 peuvent donc être considérées comme représentatives dans la gamme de rapport Si/Al entre 1,8 et 2,2.

Cette vérification a également été réalisée pour des irradiations avec des ions <sup>36</sup>Ar (Figure 130) sur le géopolymère au sodium.

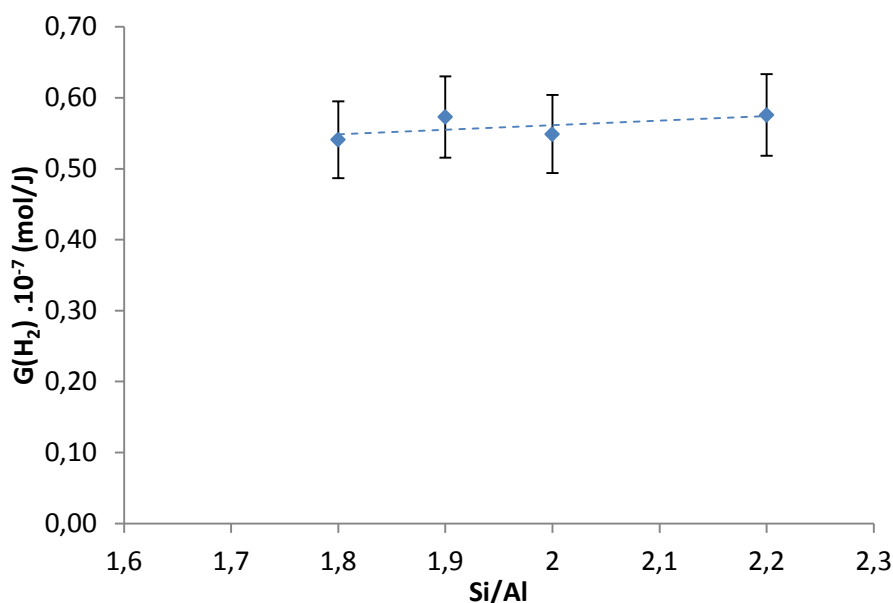


Figure 130 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du rapport Si/Al de géopolymères au sodium irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$

Comme les précédentes expériences réalisées avec des ions lourds, aucun effet de la porosité n'est observé.

Au regard des résultats de dégagement de gaz en fonction de la teneur en silice, les résultats obtenus sont représentatifs quel que soit la nature ou le taux de silice utilisés dans la gamme de rapport Si/Al entre 1,8 et 2,2.

## 1.2 Effet de la nature de la solution d'activation

Dans une logique industrielle, la synthèse des géopolymères doit être peu chère et peu contraignante en termes de procédé. Les géopolymères élaborés correspondent à ces spécifications car ils ne nécessitent que peu de réactifs, eux-mêmes faciles à fabriquer et relativement bon marché. Leur synthèse ne nécessite notamment aucun traitement thermique particulier.

Cependant, l'étape de préparation de la solution d'hydroxyde et l'ajout de silice produit un dégagement de chaleur. De plus, la solubilisation de la silice n'est pas toujours parfaitement atteinte même après 24h sous agitation. Afin de pallier ces difficultés, l'utilisation d'une solution d'activation commerciale (proposée sous la marque Bétol) composée de silicates de sodium ou de potassium selon l'hydroxyde choisi pour la dissolution de la silice pourrait être envisagée.

Il est toutefois indispensable de vérifier que le matériau réagit de la même manière sous irradiation gamma notamment vis-à-vis du dégagement d'hydrogène. La Figure 131 présente les résultats obtenus sur le calcul des rendements radiolytiques entre un géopolymère synthétisé à base de Bétol et de silice Tixosil 38 qui est utilisée lors de cette thèse.

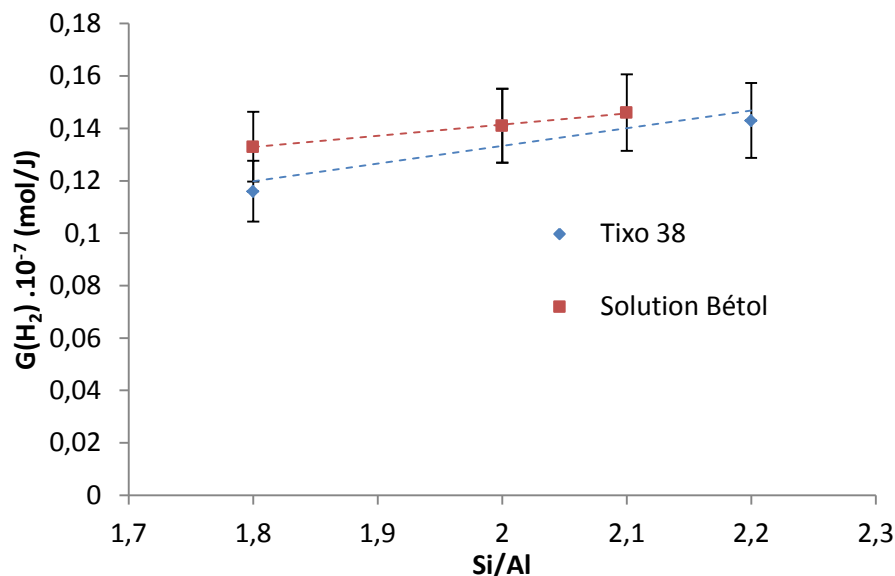
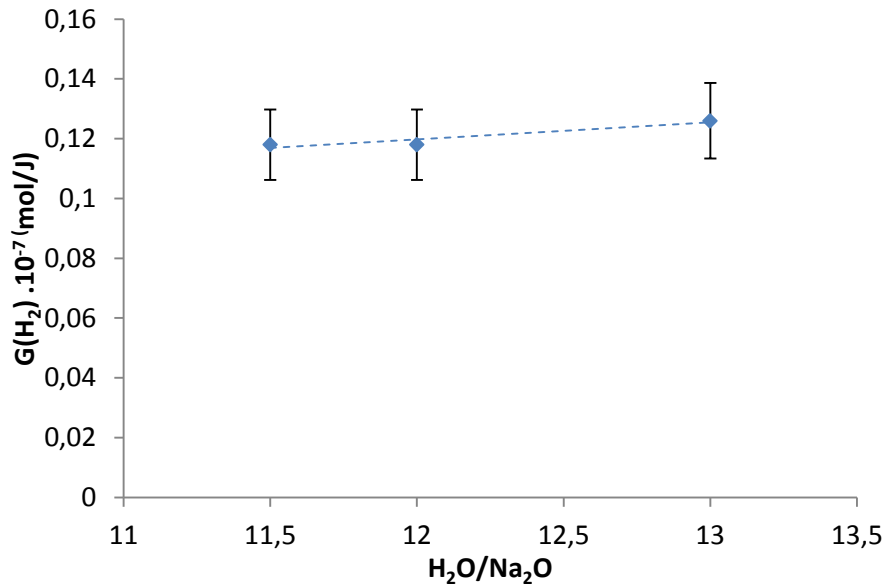


Figure 131 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du rapport Si/Al de géopolymères au sodium synthétisés à partir de silice Tixosil 38 et de solution Bétol et irradiés par rayonnement gamma

Les résultats indiquent que les échantillons ne présentent pas de différence en termes de production de dihydrogène entre un géopolymère synthétisé à partir de silice Tixosil 38 et celui synthétisé à partir de Bétol (Figure 131). L'augmentation des valeurs de  $G(H_2)$  est aussi observée sur les échantillons synthétisés à partir de solution bétol, ce qui indique une évolution de la porosité similaire à des échantillons synthétisés à partir de Tixosil 38. En effet, l'analyse par adsorption d'azote sur un échantillon synthétisé à partir d'un rapport Si/Al de 2 avec une solution bétol ou avec de la Tixosil 38 a démontré des propriétés similaires. La surface spécifique calculée à partir de la méthode BET pour le géopolymère synthétisé avec du Bétol est de 49,7 m<sup>2</sup>/g alors qu'elle est de 44 m<sup>2</sup>/g pour un géopolymère synthétisé à partir de silice. Ces valeurs restent dans la gamme généralement obtenue pour un géopolymère au sodium (44-66 m<sup>2</sup>/g). Les tailles moyennes de pores sont également proches : 9,4 nm pour le géopolymère synthétisé avec du Bétol et 10,5 nm pour le géopolymère synthétisé avec de la silice.

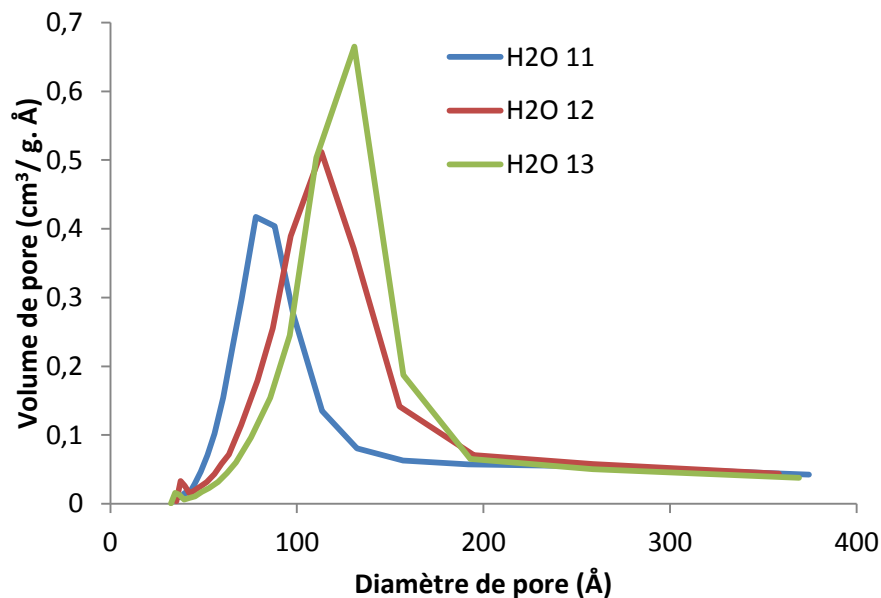
### 1.3 Effet de la teneur en eau de formulation

Le même type d'expérience que dans le paragraphe précédent a été réalisé mais cette fois en faisant varier le rapport H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (Figure 132).



**Figure 132 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du rapport  $H_2O/Na_2O$  de géopolymères au sodium irradiés par rayonnement gamma**

Les valeurs de  $G(H_2)$  varient entre 0,12 et 0,13.10<sup>-7</sup> mol/J pour des rapports  $H_2O/Na_2O$  entre 11,5 et 13. La légère tendance à l'augmentation peut être expliquée par une teneur en eau finale du géopolymère plus élevée puisque l'eau utilisée pour la synthèse n'est pas totalement consommée et se retrouve probablement en grande partie dans les pores en fin de géopolymérisation. Cependant, cette évolution reste relativement faible, il n'y a donc aucune influence significative de la teneur en eau de formulation sur le rendement radiolytique. Des analyses d'adsorption d'azote ont montré une augmentation de la taille moyenne de pores avec la teneur en eau de formulation (Figure 133).



**Figure 133 : Distributions en taille de pores de géopolymères au sodium synthétisés à partir de différents rapport  $H_2O/Na_2O$  et analysés par adsorption d'azote**

Dans le chapitre 4, il a été démontré qu'il n'y avait pas d'effet de porosité au-delà d'une taille moyenne de pores de 8 nm dans les géopolymères et que l'eau avait tendance à se comporter comme de l'eau libre dans le Geo Na. C'est pourquoi, l'augmentation de la taille de pores pour des rapports  $H_2O/Na_2O$  de 11 à 13, n'engendre aucune évolution du  $G(H_2)$ . Cela peut également être dû à la faible surface spécifique (de 34 à 43  $m^2/g$  dans l'ordre croissant des rapports  $H_2O/Na_2O$ ). Ainsi, l'influence du confinement n'est pas mise en évidence sur les dégagements de gaz sous irradiation d'un géopolymère au sodium. Ce résultat confirme par ailleurs que les transferts d'énergie sont peu efficaces au sein des géopolymères au sodium et que l'eau de ceux-ci tend à se comporter comme de l'eau libre, du moins vis-à-vis de l'irradiation et du dégagement de dihydrogène, quelle que soit la teneur en eau de formulation.

Ces expériences ont également été réalisées lors d'irradiation avec des ions  $^{36}Ar$  sur le géopolymère au sodium.

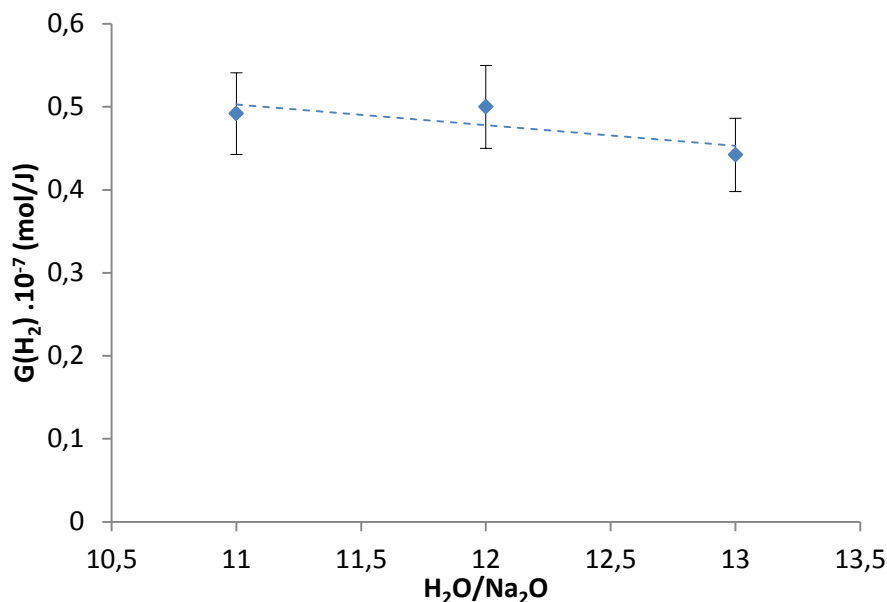


Figure 134 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du rapport  $H_2O/Na_2O$  de géopolymères au sodium irradiés avec des ions  $^{36}Ar$

Les valeurs de  $G(H_2)$  sont une nouvelle fois dans la gamme d'incertitude. La tendance semble être inversée par rapport aux irradiations gamma mais ce n'est pas significatif au regard des incertitudes.

Ces expériences ont montré que quelle que soit la teneur en eau de formulation les résultats obtenus sont représentatifs dans la gamme  $H_2O/Na_2O$  entre 11 et 13.

### 1.4 Effet de l'ajout de fluorures

L'ajout de fluorures au sein de la matrice géopolymère permet d'inhiber la corrosion des déchets radioactifs magnésiens et ainsi éviter le dégagement d'hydrogène supplémentaire lié à ce phénomène [53, 54]. Il est donc nécessaire de vérifier que l'ajout de ces fluorures dans la formulation des géopolymères au sodium ne modifie pas les rendements de dihydrogène sous irradiation. Différentes concentrations en fluorures ont donc été ajoutées à la solution d'activation des géopolymères. Les résultats d'irradiation gamma sont présentés sur la Figure 135.

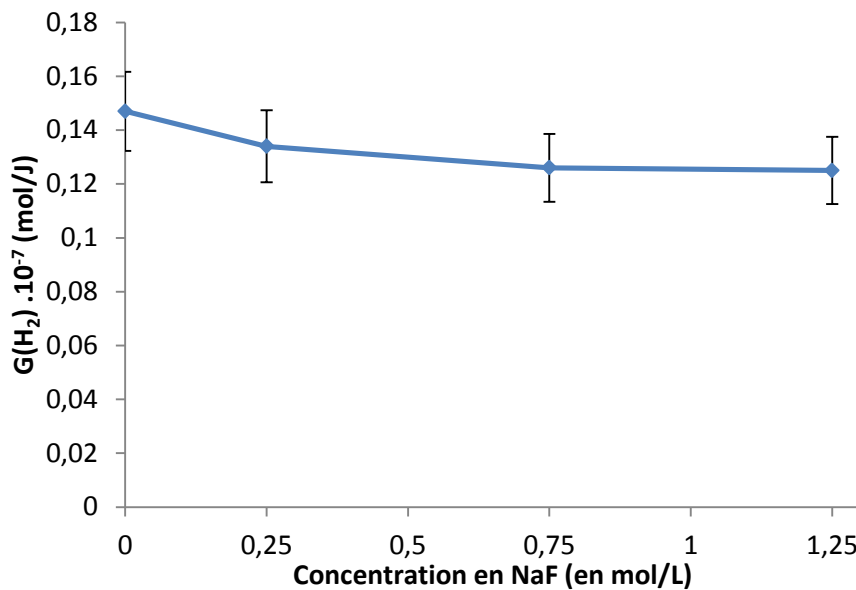
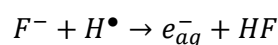


Figure 135 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la concentration en NaF ajoutée à la solution d'activation de géopolymères au sodium irradiés par rayonnement gamma

La présence de NaF diminue légèrement la production de dihydrogène puisque le  $G(H_2)$  diminue de  $0,15 \cdot 10^{-7}$  mol/J en absence de NaF à  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour un géopolymère préparé à partir d'une solution d'activation à 1,25 M en NaF. Cependant, ces résultats restent dans la gamme d'incertitude de mesures. Donc il n'y aurait pas d'effet des fluorures sur les valeurs de  $G(H_2)$ . De plus, la teneur en eau et les propriétés de porosité ne sont pas modifiées par l'ajout de fluorures, la faible variation ne peut donc pas être expliquée par ces propriétés. Cela pourrait éventuellement être dû aux fluorures présents au sein de la solution interstitielle mais aucune étude n'a montré d'effet de ces ions sur la radiolyse de l'eau. En effet, ils peuvent réagir avec les radicaux  $H^\bullet$  (précurseurs de la formation du dihydrogène) [212].



Eq 82

Cependant, la constante de vitesse de cette réaction est trop faible ( $1.10^4 \text{ mol}/(\text{L.s})$ ) pour avoir un effet significatif. L'ajout de fluorures dans une matrice géopolymère n'est donc pas pénalisant vis-à-vis de l'irradiation gamma.

Cette expérience a également été transposée aux irradiations avec des ions  $^{36}\text{Ar}$ .

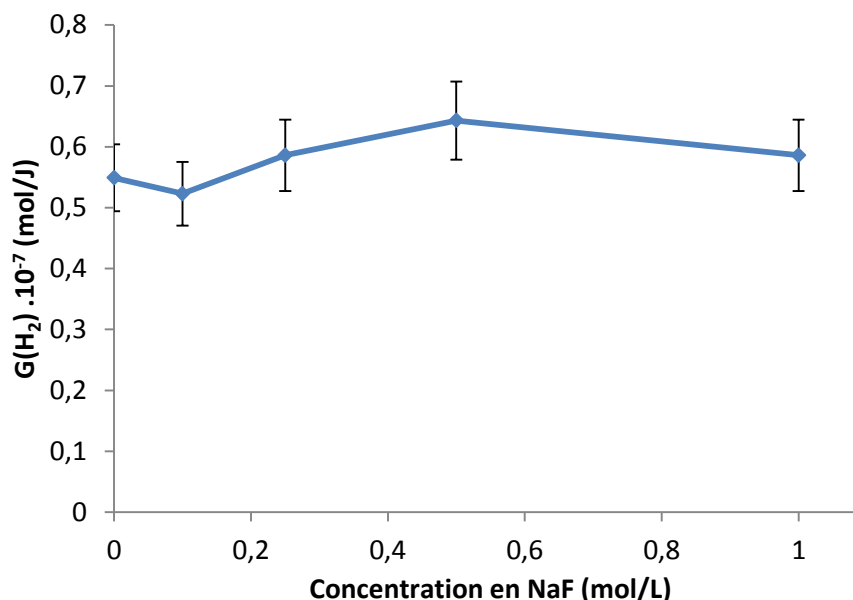


Figure 136 : Evolution des valeurs de  $G(\text{H}_2)$  en fonction de la concentration en NaF ajoutée à la solution d'activation de géopolymères au sodium irradiés avec des ions  $^{36}\text{Ar}$

Les variations de  $G(\text{H}_2)$  avec la concentration en NaF ne sont cependant pas significatives et semblent démontrer l'absence d'un effet des fluorures.

Ces expériences permettent de démontrer la représentativité des données obtenues dans cette thèse où les géopolymères ont été synthétisés sans ajout de fluorures.

### 1.5 Conclusion sur la représentativité des données

L'étude de la représentativité des données a permis de montrer que les facteurs principaux de formulation ne modifient pas les rendements radiolytiques de production de dihydrogène. Le taux de silice, la teneur en eau de formulation, la nature de la solution d'activation ainsi que l'ajout de fluorures au sein de la solution d'activation n'influencent peu ou pas les dégagements de gaz sous irradiation et ce quel que soit le type de rayonnement.

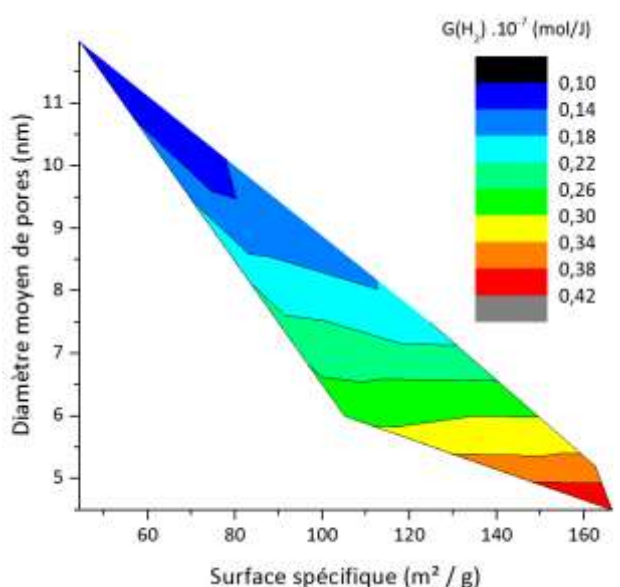
## 2 Extrapolation des résultats

Dans le but de prévoir le dégagement de dihydrogène sur de longues durées et quelle que soit la formulation de géopolymère employée, il est nécessaire de connaître avec précision le  $G(\text{H}_2)$  du



matériau formulé. Or celui-ci dépend de la taille de pores, de la surface spécifique, du numéro atomique moyen du matériau mais aussi de la teneur en eau. Il faut donc regrouper et synthétiser les résultats obtenus dans le chapitre 4 pour des irradiations gamma. En effet, l'irradiation gamma étant le rayonnement majoritaire par rapport au rayonnement alpha, les dégagements de dihydrogène issus de la radiolyse gamma seront prépondérants. Pour cela, il est nécessaire de mettre en relation les différents paramètres du matériau influençant les valeurs de  $G(H_2)$  qui sont la taille moyenne de pores, la surface spécifique, le numéro atomique moyen et la teneur en eau.

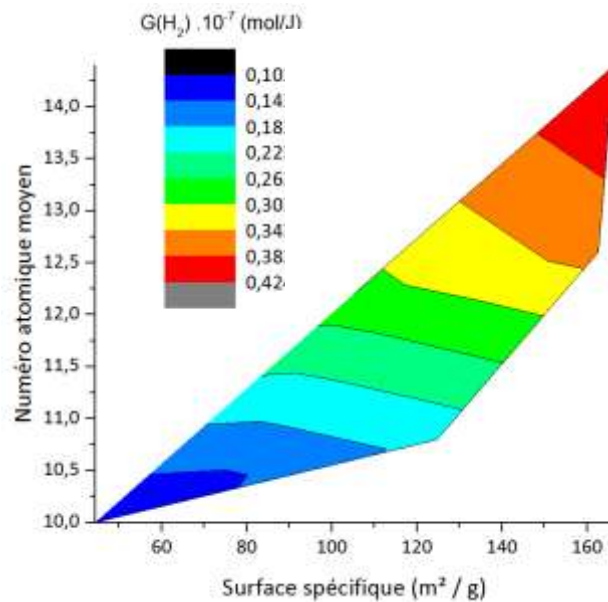
Les premiers paramètres à mettre en relation sont le diamètre moyen de pores et la surface spécifique des géopolymères. Ainsi, la Figure 137 résume l'effet de la porosité des géopolymères sur les dégagements de gaz.



**Figure 137 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction du diamètre moyen de pores et de la surface spécifique des géopolymères en irradiation gamma**

L'effet de la porosité sous irradiation est l'accumulation de deux phénomènes responsables de l'augmentation du dégagement de dihydrogène. Le premier est un effet de confinement. La probabilité de rencontre des radicaux est plus élevée lorsque ceux-ci sont confinés dans un plus petit espace. Le second est un effet de la surface spécifique. Plus la surface spécifique est grande et plus l'interface matrice solide/liquide est grande. Les électrons et excitons formés dans le solide sont alors susceptibles de diffuser au sein de la solution interstitielle entraînant la formation d'un nombre plus important de radicaux. Ainsi, plus le diamètre de pore est faible et plus la surface spécifique est élevée, plus les valeurs de  $G(H_2)$  seront grandes. C'est ce qui est observé sur la Figure 137.

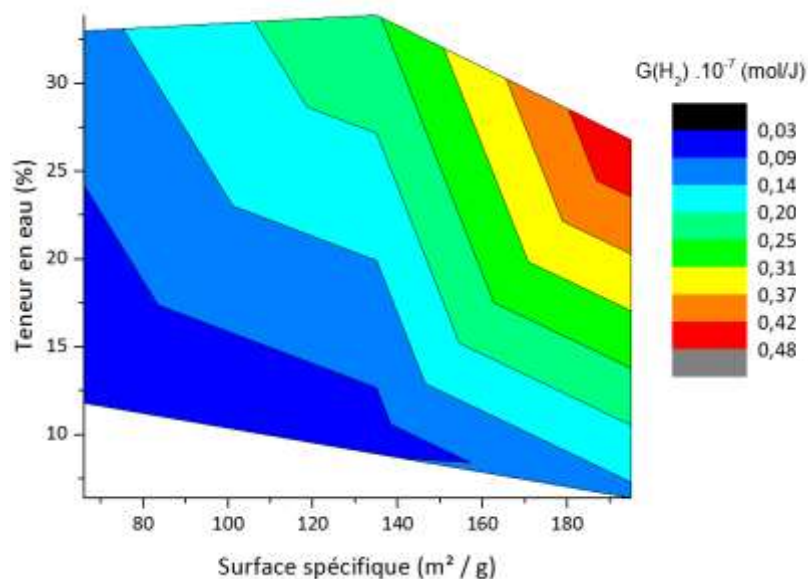
Un autre paramètre identifié comme influençant les dégagements de gaz sous irradiation est le numéro atomique moyen du géopolymère. Ce paramètre est mis en relation avec la surface spécifique (Figure 138).



**Figure 138 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la surface spécifique et du numéro atomique moyen des géopolymères en irradiation gamma**

L'effet de la surface spécifique et du numéro atomique moyen sont liés. Plus la surface spécifique est grande, plus la variation du numéro atomique aura une forte influence sur les valeurs de  $G(H_2)$ . En effet, plus le numéro atomique est grand, plus la densité d'électrons Compton créés au sein de la matrice solide sera grande également. Une quantité plus importante d'électrons ou d'excitons sera donc susceptible de diffuser dans l'eau interstitielle. Les radicaux créés sont ainsi plus nombreux et les recombinaisons deviennent plus probables. Les valeurs de  $G(H_2)$  augmentent. C'est ce qui est observé sur la Figure 138 où les valeurs de rendements les plus élevées sont obtenues pour une forte surface spécifique et un numéro atomique moyen élevé.

Enfin, le dernier paramètre du matériau susceptible de modifier les valeurs de  $G(H_2)$  est la teneur en eau. Ce paramètre est une nouvelle fois mis en relation avec la surface spécifique (Figure 139).



**Figure 139 : Evolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la surface spécifique et de la teneur en eau des géopolymères en irradiation gamma**

La teneur en eau est certainement le paramètre le plus important en ce qui concerne les dégagements de dihydrogène sous irradiation. En effet, il a été démontré que les valeurs de  $G(H_2)$  varient linéairement avec ce paramètre quelle que soit la surface spécifique. L'évolution des valeurs de  $G(H_2)$  en fonction de la surface spécifique et de la teneur en eau appuie cette observation. Pour de faibles teneurs en eau, les valeurs de  $G(H_2)$  augmentent avec la surface spécifique mais restent faibles (de l'ordre de  $0,13 \cdot 10^{-7}$  mol/J). Par ailleurs, ces valeurs se rapprochent de celles obtenues à forte teneur en eau pour des géopolymères de faible surface spécifique. Par contre, quand une forte surface spécifique est associée à une forte teneur en eau, les valeurs de  $G(H_2)$  sont élevées (jusqu'à  $0,48 \cdot 10^{-7}$  mol/J).

Ces différents graphiques permettent de mieux appréhender les  $G(H_2)$  sous irradiation gamma quelles que soient les propriétés de la matrice géopolymère utilisée.

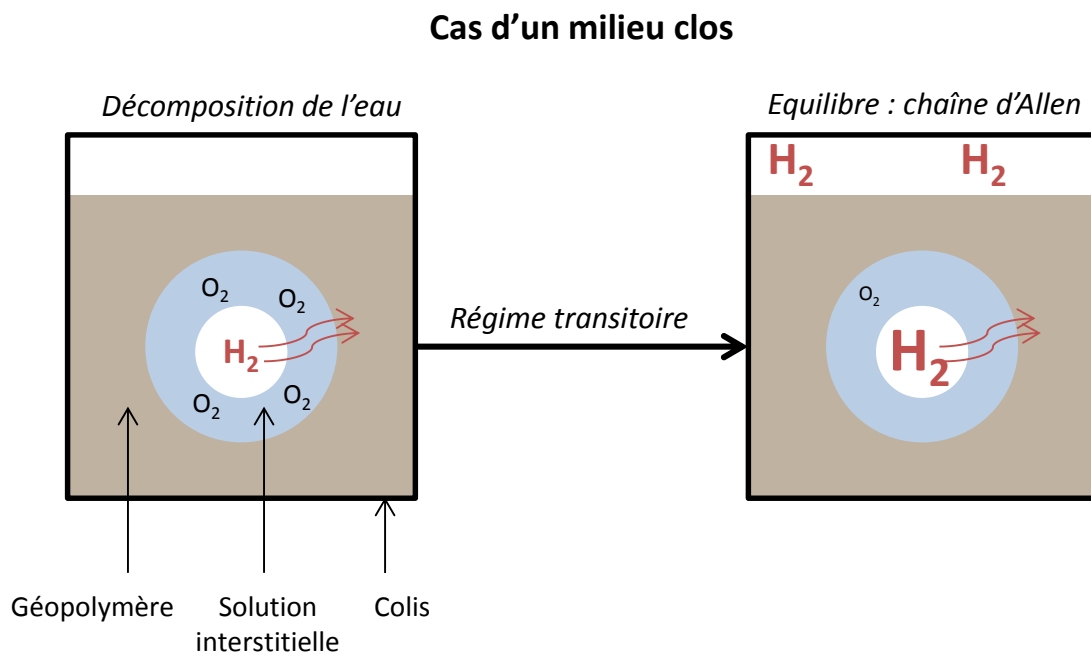
### 3 Phénoménologie dans un colis de déchets

#### 3.1 Production de dihydrogène

##### 3.1.1 Milieu anaérobie : cas d'un milieu clos

En considérant le cas d'un système clos où les gaz de radiolyse pourraient s'accumuler dans le colis de déchets, ils n'auraient a priori aucun contact avec l'atmosphère ambiante du colis notamment avec le dioxygène présent dans l'air. Toutefois, cela doit être nuancé car les gaz peuvent diffuser au sein de la matrice, tout comme à travers le joint d'étanchéité du couvercle du colis envisagé.

Plusieurs phénomènes peuvent alors avoir lieu. Dans un premier temps, le dioxygène dissous au sein de la solution interstitielle inhiberait la chaîne d'Allen entraînant la formation continue de dihydrogène par production de  $HO_2^-$ . Cette espèce, présente en quantité suffisante, réagit préférentiellement avec les  $O^{\bullet-}$  responsables de la destruction de  $H_2$  selon la chaîne d'Allen en milieu basique (cf §1.4 du chapitre 4). Le dioxygène est ainsi consommé alors que la quantité de dihydrogène produite s'accumule au sein des pores constitutifs de la matrice géopolymère. D'après la loi de Henry, une pression élevée de dihydrogène dans les pores, impose une solubilisation de ce gaz plus importante au sein de la solution interstitielle. Ainsi, le rapport des concentrations de dihydrogène sur le dioxygène en solution augmente. Un régime transitoire est observé jusqu'à établir un équilibre où la concentration de dihydrogène est constante en fonction de la dose, car la réaction de destruction du  $H_2$  par  $O^{\bullet-}$  peut reprendre du fait de la diminution de la concentration en  $HO_2^-$ . Les réactions de consommation et de production de dihydrogène se compensent. Le dihydrogène peut alors jouer son rôle d'inhibiteur de la décomposition de l'eau et favoriser sa recombinaison via la chaîne d'Allen. La concentration dans le milieu de ce gaz étant suffisamment élevée, à tout moment il y a autant de dihydrogène produit que consommé. Un schéma récapitulatif est proposé sur la Figure 140.



**Figure 140 : Schéma récapitulatif des phénomènes pouvant avoir lieu en considérant le colis de déchets comme un milieu clos**

### 3.1.2 Milieu aérobie : cas d'un milieu ouvert

C'est le cas où le colis de déchets est respirant. Il peut être en contact avec l'air ambiant et donc avec du dioxygène.

Une nouvelle fois, plusieurs phénomènes pourraient avoir lieu. Dans la première partie les phénomènes sont identiques à celui d'un milieu clos. Le dioxygène dissous dans la solution interstitielle entraîne la décomposition de l'eau et donc la formation de dihydrogène. Par contre, lors du régime transitoire une diminution importante de la concentration de dihydrogène peut être observée du fait de la recombinaison de dihydrogène et dioxygène gazeux. Cependant, il est possible qu'en milieu ouvert la quantité de dihydrogène qui s'accumule ne soit pas suffisante pour que cette recombinaison ait lieu. En effet, en milieu ouvert le dihydrogène pourrait diffuser dans un grand volume libre. Si le dihydrogène ne s'accumule pas, il est aussi probable que le rapport des concentrations de dihydrogène et dioxygène ne soit jamais suffisamment élevé pour que la chaîne d'Allen soit établie. Dans ce cas, une des possibilités est que la concentration en dihydrogène n'atteigne jamais d'équilibre ou l'atteigne mais sur des temps longs.

De plus, le dessèchement de la matrice doit également être pris en compte dans la phénoménologie. Cela aurait pour effet de diminuer les rendements de production de dihydrogène. La probabilité que ce gaz s'accumule serait donc réduite. Dans les deux cas, cela ne serait pas problématique car s'il n'y a pas d'accumulation, les risques liés à la présence de ce gaz sont amoindris. Un schéma récapitulatif est proposé sur la Figure 141.

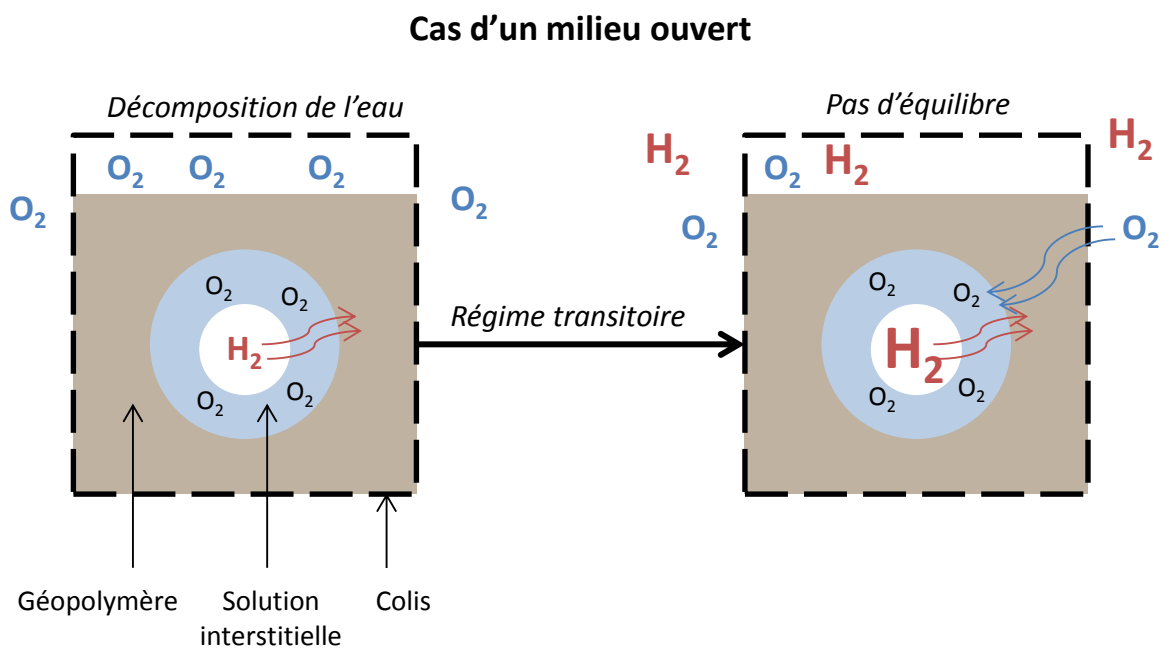


Figure 141 : Schéma récapitulatif des phénomènes pouvant avoir lieu en considérant le colis de déchets comme un milieu ouvert

### 3.2 Discussion sur la production de dihydrogène et la stabilité du colis

Le colis de déchets considéré est formé ici d'un de volume égal à 223 L avec un taux d'incorporation massique de 50 %. La matrice d'enrobage est un géopolymère synthétisé selon la formulation de

référence (Geo Na). Le taux d'incorporation est choisi de façon majorante car le taux réel d'incorporation n'est pas connu et dépend également de la mise en forme des déchets avant immobilisation (compactage ou non). Il devrait cependant être plus faible. La production de dihydrogène est estimée en prenant en compte le  $G(H_2)_{\beta/\gamma}$  égal à celui déterminé pour cette matrice en irradiation gamma à faible et à fort débit de dose (0,5 kGy/h et 5 kGy/h) entre 0 et 600 kGy que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies. Cette valeur est de  $0,14 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour une teneur en eau de 33 %, considérée comme constante dans le temps (pas de déshydratation). La valeur de  $G(H_2)_\alpha$  est celle déterminée pour cette matrice irradiée avec des ions  $^{36}\text{Ar}$  à 0,5 MGy/h entre 0 et 1 MGy sous atmosphère d'argon. Cette valeur est de  $0,58 \cdot 10^{-7}$  mol/J pour une teneur en eau du géopolymère de 33 %. Les  $G(H_2)_\alpha$  et  $G(H_2)_{\beta/\gamma}$  moyennés sur l'ensemble du colis sont respectivement de 0,29 et  $0,07 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Le  $G(H_2)_{\beta/\gamma}$  moyenné sur l'ensemble du colis est égal à la somme des  $G(H_2)_{\beta/\gamma}$  des constituants pondérés par leur fraction massique. Concernant le  $G(H_2)_\alpha$ , il est égal à la somme des  $G(H_2)_\alpha$  des constituants pondérés par leur fraction surfacique, étant donné leur faible parcours dans la matière. Cependant, puisqu'il est difficile de connaître avec certitude les fractions surfaciques des déchets, ce sont les fractions massiques qui sont utilisées en première approximation. En effet, pour des déchets massifs, on peut considérer que les fractions massiques sont peu différentes des fractions surfaciques.

Deux simulations avec le code de calcul RABBI ont été réalisées. La première pour des colis de déchets type FMA-VC avec un spectre radiologique majoritairement constitué de  $^{137}\text{Cs}$  pour une activité  $\beta/\gamma$  de l'ordre de la dizaine de GBq/t de déchets et de  $^{239}$  à  $^{242}\text{Pu}$  pour une activité  $\alpha$  de l'ordre de 0,1 GBq/t. La seconde pour des colis de déchets type MA-VL avec un spectre radiologique composé des mêmes radioéléments majoritaires mais avec des activités de l'ordre de  $10^3$  GBq/t pour l'activité  $\beta/\gamma$  et du GBq/t pour l'activité  $\alpha$  (cf chapitre 2). Ils permettent de déterminer les évolutions du débit de dose absorbée au cours du temps dans le cas de déchets de type FMA-VC et MA-VL (Figure 142).

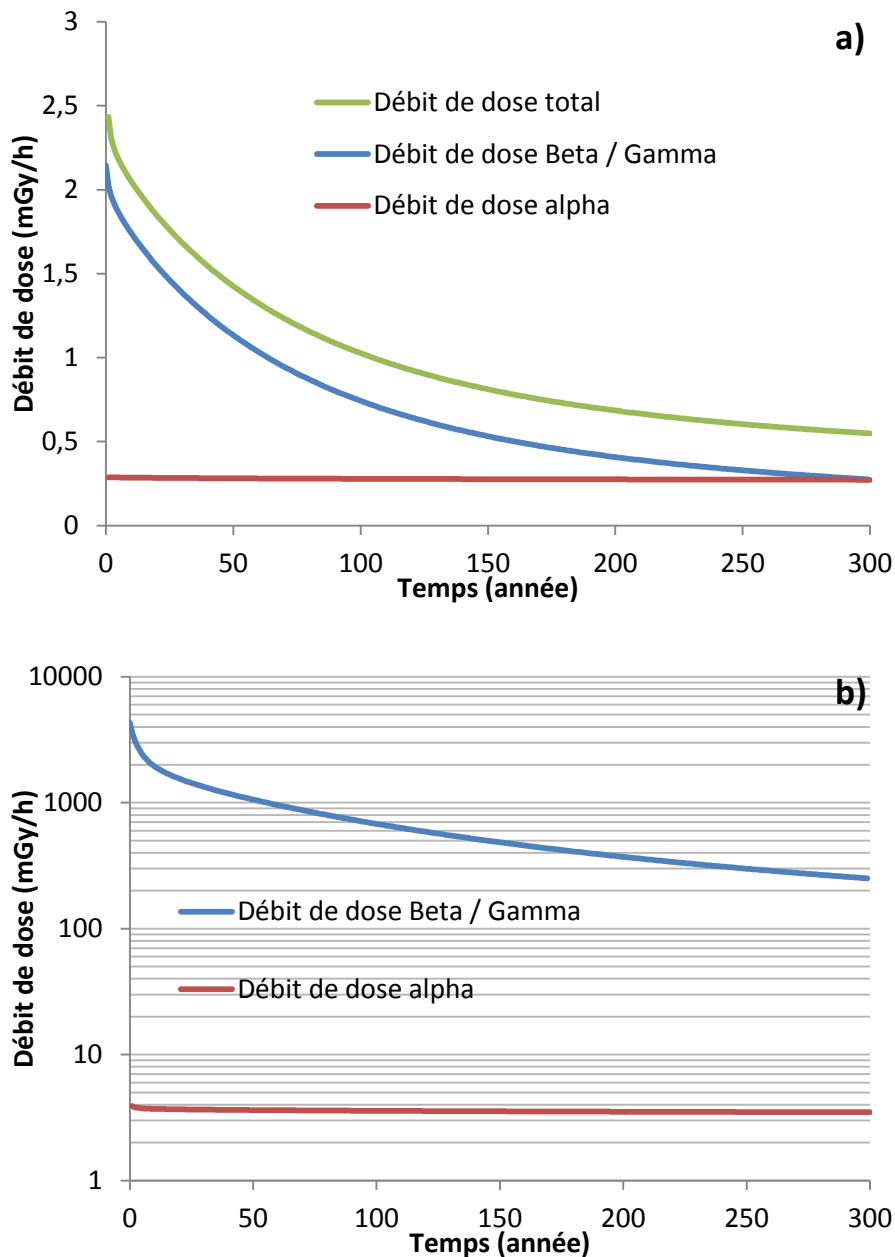


Figure 142 : Evolution du débit de dose alpha et beta/gamma au cours du temps pour des déchets de type FMA-VC (a) et MA-VL (b) pour un taux d'incorporation massique de 50 %

Quelle que soit l'activité des déchets, les débits de dose restent faibles, c'est-à-dire inférieurs à 4 Gy/h. Dans cette thèse, les irradiations ont été réalisées avec un débit de dose minimum de 500 Gy/h. Il y a donc un facteur 125 entre le débit de dose utilisé dans ces travaux et le débit de dose estimé d'après les spectres radiologiques. Le rapport de débit de dose est encore plus important dans le cas d'irradiation alpha. Cependant, les phénomènes étant localisés en irradiation alpha, c'est bien le dépôt d'énergie qu'il est important de simuler (TEL). Ici, le débit de dose alpha n'a aucune réalité physique puisqu'il représente l'énergie alpha déposée dans tout le système, ce qui est à priori inexact.

Les calculs de production de dihydrogène ont été réalisés en considérant que :

- la totalité des rayonnements émis sont absorbés par les constituants du colis, afin de majorer la production de dihydrogène,
- la production de dihydrogène est considérée linéaire (premier régime observé).

Ces dernières hypothèses permettent de majorer la production de dihydrogène estimée par le code de calcul RABBI.

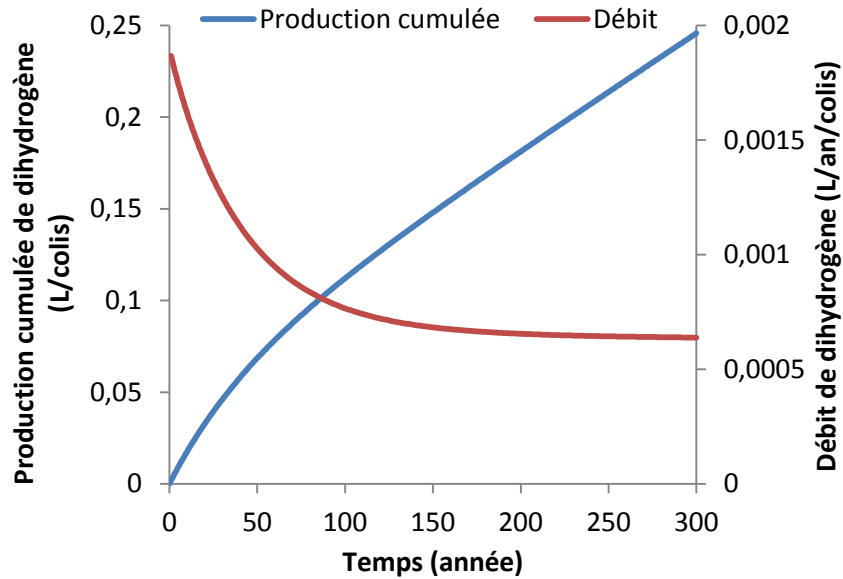


Figure 143 : Evolution de la production cumulée et du débit de dihydrogène en dans le temps pour des déchets FMA-VC

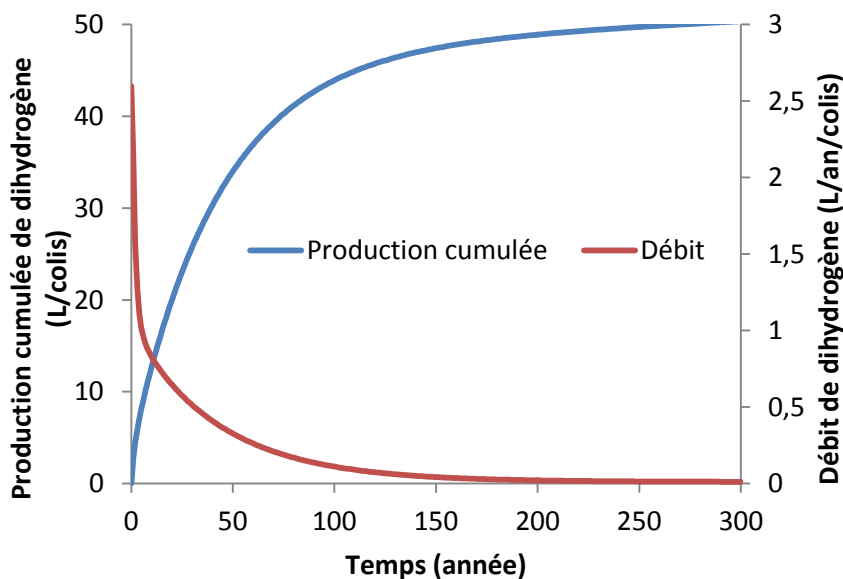


Figure 144 : Evolution de la production cumulée et du débit de dihydrogène en dans le temps pour des déchets MA-VL

D'après ces estimations, la production maximale de dihydrogène est égale à :



- pour des déchets de type FMA-VC :  $2.10^{-3}$  L/an/colis. Cette production est considérée comme négligeable,
- pour des déchets de type MA-VL : 3 L/an/colis.

Cependant, il faut rappeler que le débit de dose gamma utilisé dans les expériences d'irradiation de simulation est plus élevé (facteur 125 environ) que celui généré par les déchets de structure magnésiens. Cette différence pourrait modifier les phénomènes précédemment décrits concernant la production de dihydrogène notamment du fait de la diffusion des espèces mises en jeu. En effet, avec un débit de dose très faible, et même si le cas d'un milieu clos est considéré, il est possible que l'accumulation de dihydrogène soit moins importante dans les pores et donc dans la solution interstitielle car la cinétique de production de dihydrogène est ralenti à faible débit de dose. Cela pourrait déplacer le domaine de production linéaire de dihydrogène en fonction de la dose (premier régime) vers les doses plus élevées. L'établissement de la chaîne d'Allen (réactions en chaîne conduisant à la recombinaison en eau) serait retardé ou ne se produirait pas.

Concernant la stabilité du colis, les expériences d'irradiation beta/gamma réalisées lors de cette thèse ont démontré la stabilité de la matrice géopolymère même pour des doses bien supérieures à celles qui ont été calculées dans le chapitre 2. Pour l'irradiation  $\alpha$ , des expériences ont été réalisées avec des ions lourds de masse plus élevée que les particules alpha (ion  ${}^4\text{He}^{2+}$ ). Lors des précédentes irradiations, les ions lourds ont été utilisés pour simuler la perte d'énergie électronique maximale d'une particule alpha du Pu de 5,5 MeV. Cependant, l'énergie perdue par interaction avec les noyaux des atomes n'est pas forcément identique pour un ion ou une particule alpha. Bien que cette perte soit minoritaire à ces fortes énergies, il convient de vérifier qu'elles sont comparables pour les deux types de particules. C'est effectivement le cas, puisque le pouvoir d'arrêt nucléaire d'un ion  ${}^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 3,4 GeV (95 MeV/A) est de l'ordre de 0,19 keV/ $\mu\text{m}$  alors que celui d'ion  ${}^4\text{He}^{2+}$  de 5 MeV est de 0,13 keV/ $\mu\text{m}$ . Des phénomènes de cristallisation de phase similaires peuvent donc être attendus lors de l'irradiation de la matrice par des particules alpha. Etant donné que le rayonnement alpha reste toujours faible et que son parcours au sein de la matière l'est également, l'effet d'une cristallisation très localisée de phase causé par interaction nucléaire des particules avec les éléments constitutifs du géopolymère ne devrait pas remettre en cause sa stabilité. Il faudra cependant déterminer quel est l'effet de la cristallisation de ces phases sur les propriétés mécaniques des géopolymères.

# Conclusion et perspectives



L'objectif de la thèse était d'étudier le comportement des géopolymères sous irradiation dans l'optique de les envisager comme matrice d'immobilisation des déchets de structure magnésiens. Dans le cadre de l'acceptation de ces colis de déchets dans les installations de stockage, il était nécessaire de démontrer leur stabilité selon deux critères :

- le dégagement de dihydrogène, qui est un gaz potentiellement explosif et dont le rejet doit être anticipé et limité,
- la tenue générale de la matrice afin d'assurer le confinement de la matière radioactive.

Avant d'aborder ces deux paramètres, une étude des géopolymères avant irradiation a été indispensable afin de pouvoir comprendre les résultats obtenus après irradiation. Ces matériaux hydratés, amorphes et mésoporeux sont formés de tétraèdres d'aluminates et de silicates. Les charges négatives engendrées par l'aluminium en coordinence 4 sont compensées par un cation alcalin. Leurs propriétés, notamment la porosité, est susceptible de varier selon de nombreux paramètres comme les ratios de matières premières, les paramètres de cure ou tout simplement le temps. Cette étude a donc mis en évidence l'importance d'utiliser un protocole rigoureux de cure des géopolymères afin d'obtenir des résultats reproductibles en termes de porosité. En effet, le temps de démoulage, l'humidité relative de stockage après démoulage et l'âge du géopolymère sont autant de facteurs à contrôler. Il a été démontré que la porosité évolue selon le cation alcalin utilisé lors de la synthèse mais également en fonction de l'humidité relative de stockage lors du séchage des géopolymères. En effet, lorsque le temps de séchage est long, la formation de ménisques au sein de la porosité entraîne de fortes pressions capillaires responsables de la diminution du volume poreux total et d'un élargissement de la taille moyenne de pores. Ces évolutions pourraient être dues à des fermetures de pores et à l'apparition de fissures. Cependant, des expériences complémentaires doivent être menées afin de mieux comprendre ces résultats. Il faudrait notamment refaire ces expériences en partant d'échantillons secs et les ré-humidifier pour déterminer si le phénomène est spécifique au séchage.

L'eau présente au sein des géopolymère a été caractérisée. La présence de deux grandes catégories d'eau a été mise en évidence. La première catégorie correspond à l'eau qui n'est pas éliminée lors d'une lyophilisation. Cette eau serait présente dans les pores du géopolymère (adsorbée physiquement ou plus ou moins « libre » au cœur du pore). La seconde catégorie serait l'eau qui n'est pas totalement évaporable par lyophilisation. Cette eau pourrait se trouver au sein de la sphère d'hydratation des cations compensateurs de charge de la structure. Sa localisation précise n'est pas bien définie. Elle pourrait se situer dans des microcavités du matériau ou adsorbée à la surface des pores. Les expériences ont également montré l'absence de quantité significative de silanols, ce qui semble cohérent avec le pH fortement basique de la solution interstitielle.

Une fois les propriétés des géopolymères définies, les dégagements de dihydrogène ont été étudiés au moyen de différentes irradiations de simulation. Concernant l'effet des paramètres d'irradiation, un effet de la dose a été mis en évidence pour des irradiations gamma à faible et fort débit de dose et avec des ions  $^{36}\text{Ar}$ . Lorsque le rapport entre la concentration en dihydrogène et celle du dioxygène dissous dans la solution interstitielle devient élevé, une inhibition progressive de la décomposition de l'eau est observée menant à un équilibre décrit par la chaîne d'Allen et à une production nette de dihydrogène nulle. Etant donné les coefficients de diffusion du dihydrogène dans le géopolymère, ce phénomène ne pourrait avoir lieu qu'en milieu clos où ce gaz peut s'accumuler. En milieu ouvert, il est possible que la production de dihydrogène augmente de façon linéaire indéfiniment. Une façon de vérifier ce résultat serait de réaliser une cinétique du dégagement de dihydrogène en milieu clos avec possibilité de renouveler l'atmosphère. Au moment où la production de dihydrogène ralentie, l'irradiation serait arrêtée et l'atmosphère de l'ampoule ou du container serait renouvelée puis l'irradiation reprendrait. A nouveau, une production linéaire devrait être observée démontrant ainsi que le ralentissement de la production de dihydrogène est un effet du dispositif d'irradiation (milieu clos où le dihydrogène s'accumule).

Lors d'irradiation gamma à fort débit de dose en présence de dioxygène, la consommation de celui-ci a été démontrée et serait liée à une diminution de la concentration de dihydrogène. Cela pourrait éventuellement provenir de la recombinaison de ces deux molécules en phase gazeuse. Pour le vérifier, il faudrait effectuer des expériences en ampoule contenant une certaine quantité initiale de dihydrogène et dioxygène gazeux avec et sans géopolymère. En faisant varier les concentrations initiales de ces deux gaz puis en les irradiant, il serait possible de conclure quant à l'effet éventuel de leur recombinaison vis-à-vis des résultats obtenus. Si dans les expériences sans le géopolymère, aucune évolution des concentrations de gaz n'est observée, il se pourrait que le géopolymère joue le rôle de catalyseur de la réaction de par sa grande surface spécifique.

Un effet de la nature du géopolymère a été mis en évidence. Il s'agit d'un effet couplé de la porosité (taille de pores et surface spécifique) et de la nature chimique des géopolymères (numéro atomique moyen). Des transferts d'énergie par la voie d'électrons secondaires ou d'excitons pourraient avoir lieu à l'interface matrice solide/solution interstitielle et seraient responsables de l'augmentation des rendements de production de dihydrogène observée. Ces effets sont majorés selon différents paramètres mis en évidence au cours de la thèse :

- une taille de pores faible, ce qui implique une plus forte proportion d'eau impactée par les transferts,
- une surface spécifique élevée, car la quantité d'eau adsorbée en surface de pores est également grande,

- un numéro atomique moyen élevé, car le nombre d'électrons et d'excitons susceptibles d'interagir avec l'eau adsorbée en surface de pores est alors plus élevé.

Bien que ces effets soient importants, ils n'existeraient pas sans la présence d'eau. La teneur en eau est donc le paramètre le plus important vis-à-vis des dégagements de dihydrogène sous irradiation.

Des expériences sur le géopolymère au sodium ont montré que toute l'eau des géopolymères est radiolysable, qu'elle se trouve au sein des pores ou dans la sphère d'hydratation des cations. De plus, même pour des échantillons lyophilisés, des effets de transfert d'énergie ont été mis en évidence ce qui sous-entend que l'eau de la sphère d'hydratation des cations pourrait se trouver en partie à la surface des pores. Ces expériences ont également démontré un effet de TEL qui s'apparente à l'effet observé lors de la radiolyse de l'eau libre. En effet, les  $G(H_2)$  obtenus lors d'irradiation avec des ions  $^{36}Ar$  sont multipliés par un facteur environ égal à 4 (3,4 dans le cas de l'eau libre).

La tenue des géopolymères a ensuite été testée sous différents types d'irradiation. Aucune évolution majeure n'a été constatée sous irradiation à faible TEL (gamma et électron) et ce, jusqu'à des doses élevées (300 MGy). Les résistances mécaniques, notamment, restent toujours supérieures au critère de sûreté fixé par l'ANDRA pour les matrices d'immobilisation des déchets, même pour des irradiations gamma jusqu'à 9 MGy. Des expériences RPE après irradiation par des pulses d'électrons ont montré que les défauts au sein des géopolymères avaient tendance à se recombiner rapidement ce qui pourrait démontrer sa grande stabilité.

Sous irradiation à fort TEL (ions  $^{36}Ar$ ), une cristallisation de phases a été mise en évidence par différentes techniques (DRX, MEB, RMN  $^{29}Si$ ). Les résultats montrent la présence de 5 % de phase cristalline après irradiation à environ 1 MGy avec des ions  $^{36}Ar$ . Cette cristallisation s'accompagne d'une modification de la porosité qui est certainement due à la porosité intergranulaire créée par l'apparition de phases cristallines. Il serait souhaitable de mettre en évidence l'effet de cette cristallisation sur les résistances des géopolymères. Des expériences d'indentation pourraient par exemple être envisagées.

La représentativité des données vis-à-vis du dégagement de dihydrogène a été démontrée. Une synthèse des résultats a permis de démontrer l'effet couplé des différents paramètres évoqués précédemment concernant l'influence sur les rendements de production de dihydrogène. Enfin, l'extrapolation des données à un colis de déchets en situation milieu clos ou ouvert a permis d'identifier les différentes phénoménologies pouvant avoir lieu au cours du cycle de vie du colis de déchets. Ces simulations semblent démontrer que les géopolymères sont de bons candidats pour l'immobilisation des déchets magnésiens. Ils allient de faibles dégagements de dihydrogène et une bonne stabilité générale de la matrice. Cependant, les études réalisées lors de ces travaux sont

encore incomplètes. Il faudrait notamment poursuivre les études de l'effet de l'atmosphère d'irradiation à faible débit de dose en irradiation gamma. Toujours à faible débit de dose, des irradiations gamma sous air et sous atmosphère d'argon doivent être prolongées à plus forte dose afin de vérifier si la concentration de dihydrogène suit la même évolution qu'à fort débit de dose (atteinte d'un palier). Enfin, l'influence du débit de dose qui « pilote » les vitesses d'apparition et de disparition des espèces radicalaires et la diffusion (transport) des espèces moléculaires ( $O_2$  et  $H_2$ ) notamment) doivent être pris en compte par une modélisation permettant le couplage de ces phénomènes. Ainsi, cette modélisation permettra d'appréhender au mieux la cinétique de production de dihydrogène « réelle » d'un colis de déchets enrobés dans une matrice de géopolymère en conditions de stockage.

# Références bibliographiques





1. Davidovits, J., *Geopolymers - Inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis, 1991. **37**(8): p. 1633-1656.
2. Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. **2**(4): p. 309-317.
3. Rowles, M.R., et al., *Si-29, Al-27, H-1 and Na-23 MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers*. Applied Magnetic Resonance, 2007. **32**(4): p. 663-689.
4. Provis, J.L., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(12): p. 3075-3085.
5. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, ed. W. Interscience. 1974, New York.
6. Prud'homme, E., et al., *Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties*. Applied Clay Science, 2013. **73**: p. 26-34.
7. Autef, A., et al., *Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **366**: p. 13-21.
8. Steins, P., et al., *Structural Evolution during Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material*. Langmuir, 2012. **28**(22): p. 8502-8510.
9. Desbats-Le Chequer, C. and F. Frizon, *Impact of sulfate and nitrate incorporation on potassium- and sodium-based geopolymers: geopolymerization and materials properties*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(17): p. 5657-5664.
10. Provis, J.L. *Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?* Materials and Structures 2014 Jan.
11. Babushkin, V.I., G.M. Matveyev, and O.P. Mchedlov-Petrosian, *Thermodynamics of Silicates*, ed. Springer-Verlag. 1985, Berlin.
12. Provis, J. and J. Van Deventer, *Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling*. Chemical engineering science, 2007. **62**(9): p. 2318-2329.
13. Provis, J.L., P.A. Walls, and J.S.J. van Deventer, *Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**(18): p. 4480-4489.
14. Fernandez-Jimenez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1204-1209.
15. Fernandez-Jimenez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators*. Materiales De Construccion, 2006. **56**(281): p. 51-65.
16. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2917-2933.
17. van Deventer, J.S.J., et al., *Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **139**(3): p. 506-513.
18. Bourlon, A., *Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers*. 2010.
19. Duxson, P., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(52-54): p. 5541-5555.

20. Duxson, P., et al., *Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **269**(1-3): p. 47-58.
21. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. International Journal of Mineral Processing, 2000. **59**(3): p. 247-266.
22. Rowles, M. and B. O'Connor, *Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(5): p. 1161-1165.
23. Lloyd, R.R., J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, *Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(9): p. 1386-1392.
24. Ahmad, S., *Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review*. Cement & Concrete Composites, 2003. **25**(4-5): p. 459-471.
25. Steveson, M. and K. Sagoe-Crentsil, *Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers - Part I - Metakaolin-derived inorganic polymers*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(8): p. 2023-2036.
26. Xu, H. and J.S.J. van Deventer, *The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **216**(1-3): p. 27-44.
27. Steins, P., et al., *Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer*. Journal of Applied Crystallography, 2014. **47**: p. 316-324.
28. Steins, P., *Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères*. 2014.
29. van Jaarsveld, J.G.S. and J.S.J. van Deventer, *The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1189-1200.
30. Phair, J.W. and J.S.J. Van Deventer, *Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers*. International Journal of Mineral Processing, 2002. **66**(1-4): p. 121-143.
31. McCormick, A.V. and A.T. Bell, *The Solution Chemistry Of Zeolite Precursors*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1989. **31**(1-2): p. 97-127.
32. Palomo, A., M.W. Grutzeck, and M.T. Blanco, *Alkali-activated fly ashes - A cement for the future*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1323-1329.
33. Bakharev, T., *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1224-1232.
34. van Jaarsveld, J.G.S., J.S.J. van Deventer, and G.C. Lukey, *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers*. Chemical Engineering Journal, 2002. **89**(1-3): p. 63-73.
35. Mo, B.-h., et al., *Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers*. Applied Clay Science, 2014. **99**(0): p. 144-148.
36. Perera, D.S., et al., *Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 3099-3106.
37. Rovnaník, P., *Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(7): p. 1176-1183.
38. Fernandez-Jimenez, A., et al., *Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **346**(2-3): p. 185-193.

39. Duxson, P., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 - Phase stability and structural development*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(22-23): p. 2186-2200.
40. Duxson, P., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *Evolution of gel structure during thermal processing of Na-geopolymer gels*. Langmuir, 2006. **22**(21): p. 8750-8757.
41. Bell, J.L., P.E. Driemeyer, and W.M. Kriven, *Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(3): p. 607-615.
42. Bell, J.L., P.E. Driemeyer, and W.M. Kriven, *Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers: Part I - Cs-Based Geopolymer*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(1): p. 1-8.
43. Giancaspro, J.W., P.N. Balaguru, and K. Chong, *High Strength Fiber Composites for fabricating fire-resistant wood with improved mechanical properties*. Advances in Construction Materials 2007, ed. C.U. Grosse. 2007. 289-297.
44. Bell, J., M. Gordon, and W. Kriven, *Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins*, in *Advances in Ceramic Coatings and Ceramic-Metal Systems*, D. Zhu and K. Plucknett, Editors. 2005. p. 407-413.
45. Palomo, A. and M. Palacios, *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part II. Stabilisation of chromium and lead*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(2): p. 289-295.
46. Xu, J.Z., et al., *Study on the factors affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers*. Materials Letters, 2006. **60**(6): p. 820-822.
47. Palomo, A. and J.I.L. de la Fuente, *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part I. Stabilisation of boron*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(2): p. 281-288.
48. Vance, E.R.a.D.S.P., *8 - Development of geopolymers for nuclear waste immobilisation*, in *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, W. Publishing., Editor. 2011. p. p. 207-229.
49. Vance, E.R.a.D.S.P., *18 - Geopolymers for nuclear waste immobilisation*, in *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*, J.L. Provis and J.S.J.v. Deventer, W. Publishing, Editor. 2009. p. p. 401-420.
50. Caillat, R., et al., *Raison du choix de l'alliage Mg-Zr pour le gainage des éléments combustibles*. Journal of Nuclear Materials, 1963. **8**(1): p. 1-2.
51. Setiadi, A., et al., *Corrosion of aluminium and magnesium in BFS composite cements*. Advances in Applied Ceramics, 2006. **105**(4): p. 191-196.
52. Rooses, A., et al., *Galvanic corrosion of Mg-Zr fuel cladding and steel immobilized in Portland cement and geopolymer at early ages*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **435**(1-3): p. 137-140.
53. Bothwell, M.R., *The corrosion of Light Metals*. 1967: Wiley.
54. Gulbrandsen, E., J. Tafto, and A. Olsen, *The passive behavior of Mg in alkaline fluoride solutions - Electrochemical and electron-microscopic investigations*. Corrosion Science, 1993. **34**(9): p. 1423-1440.
55. Macias, A. and M.L. Escudero, *The Effect of Fluoride on Corrosion of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions*. Corrosion Science, 1994. **36**(12): p. 2169-&.
56. Lambertin, D., F. Frizon, and F. Bart, *Mg-Zr alloy behavior in basic solutions and immobilization in Portland cement and Na-geopolymer with sodium fluoride inhibitor*. Surface & Coatings Technology, 2012. **206**(22): p. 4567-4573.

57. Lambertin, D., et al., *Corrosion behaviour of Mg alloys in various basic media: application of waster encapsulation of fuel decanning from UNGG nuclear reactor*, in *Magnesium Technology 2011*, W.H. Sillekens, et al., Editors. 2011. p. 435-439.
58. Tabata, Y., Y. Ito, and S. Tagawa, *CRC Handbook of radiation chemistry*, ed. B.R.C. press. 1991.
59. Chung, W.H., D.R. Vij,, *Chemical dosimetry, dans Techniques of radiation dosimetry,,* ed. E.W.E. Ltd. 1969, New Delhi.
60. Mozumder, A. and J.L. Magee, *Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms*. Radiation Research, 1966. **28**(2): p. 203-&.
61. Mozumder, A. and J.L. Magee, *Theory of radiation chemistry .7. Structure and reactions in low LET tracks*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(9): p. 3332-&.
62. Laverne, J.A. and S.M. Pimblott, *Scavenger and time dependences of radicals and molecular products in the electron radiolysis of water - Examination of experiments and models*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(8): p. 3196-3206.
63. Domae, M., et al., *Modeling of primary chemical processes of water radiolysis and simulation by spur diffusion model*. Radiation Physics and Chemistry, 1996. **48**(4): p. 487-495.
64. Belloni, J.e.D., M.-O.,, *Interaction rayonnement - matière, dans Actions Biologique et chimique des rayonnements ionisants,,* ed. E. P.B. Tilquin. 2001, Nauwelaerts, Beauvechain,.
65. Mozumder, A., *Structure of Charged Particle Tracks in Condensed Media*, in *Fundamentals of Radiation Chemistry*, A. Press, Editor. 1999: San Diego, USA. p. pp. 42-69.
66. Frongillo, Y., et al., *Evolution of the species produced by the slowing down of fast protons in liquid water: Simulation based on the independent reaction times approximation*. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1996. **93**(1): p. 93-102.
67. Ziegler J.F., Biersack J.P., and Littmark U., *Transport of ions in matter – The stopping power and range of ions in solids*, ed. Pergamon. 1985, New York.
68. Le Caer, S., *Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H-2 Production under Ionizing Radiation*. Water, 2011. **3**(1): p. 235-253.
69. Bernas, A., C. Ferradini, and J.P. JayGerin, *Excess electrons in homogeneous and heterogeneous porous media*. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1996. **74**(1): p. 1-23.
70. Cobut, V., et al., *Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water - I. Physical and physicochemical aspects*. Radiation Physics and Chemistry, 1998. **51**(3): p. 229-243.
71. Allen, A.O., *The radiation chemistry of water and aqueous solution*. 1961, Princeton: N.J. Van Nostrand.
72. Bronskill, M.J., R.K. Wolff, and J.W. Hunt, *Picosecond Pulse Radiolysis Studies. 1. Solvated Electron in Aqueous and Alcohol Solutions*. Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(11): p. 4201-&.
73. Jonah, C.D., et al., *Yield and Decay of Hydrated Electron from 100 ps to 3 ns*. Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(12): p. 1267-1270.
74. Jonah, C.D. and J.R. Miller, *Yield and Decay of OH Radical from 200 ps to 3 ns*. Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(21): p. 1974-1976.

75. Bartels, D.M., et al., *Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(8): p. 1686-1691.
76. Muroya, Y., et al., *A re-evaluation of the initial yield of the hydrated electron in the picosecond time range*. Radiation Physics and Chemistry, 2005. **72**(2-3): p. 169-172.
77. Bielski, B.H.J., et al., *Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Radicals in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985. **14**(4): p. 1041-1100.
78. Hart, E.J., S. Gordon, and E.M. Fielden, *Reaction of the Hydrated Electron with Water*. The Journal of Physical Chemistry, 1966. **70**(1): p. 150-156.
79. Shiraishi, H., G.R. Sunaryo, and K. Ishigure, *Temperature Dependence of Equilibrium and Rate Constants of Reactions Inducing Conversion between Hydrated Electron and Atomic Hydrogen*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(19): p. 5164-5173.
80. Hickel, B., H. Corfitzen, and K. Sehested, *Measurement of the rate constants of the reactions OH+OH-reversible arrow O+H<sub>2</sub>O and OD+OD-reversible arrow O+D<sub>2</sub>O in forward and reverse directions. Kinetic determination of the pK's of OH and OD radicals*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(43): p. 17186-17190.
81. Rabani, J. and M.S. Matheson, *Pulse radiolysis of aqueous solutions of potassium ferrocyanide*. Journal of Physical Chemistry, 1966. **70**(3): p. 761-&.
82. Evans, M.G. and N. Uri, *The Dissociation Constant of Hydrogen Peroxide and the Electron Affinity of the HO<sub>2</sub> Radical*. Transactions of the Faraday Society, 1949. **45**(3): p. 224-230.
83. Bjergbakke, E., et al., *Input Files for Computer Simulation of Water Radiolysis*. 1984: Risø National Laboratory report RISØ M-2430.
84. Auclair, G., *Détermination des rendements radiolytiques primaires alpha en milieu alcalin*. 2001, Université Paris 6.
85. Ferradini, C. and J.P. Jay-Gerin, *The effect of pH on water radiolysis: A still open question - A minireview*. Research on Chemical Intermediates, 2000. **26**(6): p. 549-565.
86. Hayon, E., *Radical and Molecular Yields in Radiolysis of Alkaline Aqueous Solutions*. Transactions of the Faraday Society, 1965. **61**(508P): p. 734-&.
87. Haïssinsky, M., *Rendements radiolytiques primaires en solution aqueuse, neutre ou alcaline dans : Actions chimiques et biologiques des radioations*, ed. M.e. Cie. 1967.
88. Czapski, G., *Pulse radiolysis studies in oxygenated alkaline solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(6): p. 1683-1688.
89. Laverne, J.A. and R.H. Schuler, *Decomposition of Water by Very High Linear Energy-Transfer Radiations*. Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(23): p. 4564-4565.
90. Laverne, J.A., *The Production of OH Radicals in the Radiolysis of Water with He-4 Ions*. Radiation Research, 1989. **118**(2): p. 201-210.
91. Laverne, J.A., *Radical and molecular Yields in the Radiolysis of Water with Carbon-Ions*. Radiation Physics and Chemistry, 1989. **34**(1): p. 135-143.
92. LaVerne, J.A., *Track effects of heavy ions in liquid water*. Radiation Research, 2000. **153**(5): p. 487-496.
93. Allen, A.O., *Radiation Chemistry of aqueous Solutions*. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1948. **52**(3): p. 479-490.
94. Allen, A.O., et al., *Decomposition of Water and Aqueous Solutions UNDER Mixed Fast Neutron and Gamma-Radiation*. Journal of Physical Chemistry, 1952. **56**(5): p. 575-586.

95. Thomas, J.K. and E.J. Hart, *Photolysis and Radiolysis of Aqueous Solutions at High Radiation Intensities*. Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(9): p. 2414-&.
96. Fricke, H. and J.K. Thomas, *Pulsed Electron Beam Kinetics*. Radiation Research, 1964. **S**: p. 35-&.
97. Willis, C., et al., *Experimental and calculated yields in the radiolysis of water at very high dose rates*. International Journal for Radiation Physics and Chemistry, 1969. **1**(3): p. 373-381.
98. Steele, L.R., S. Gordon, and C.E. Dryden, *Water Decomposition by Fission Fragment Recoil Energy in an Aqueous Slurry of Uranium-Thorium Oxides*. Nuclear Science and Engineering, 1963. **15**(4): p. 458-&.
99. Mialocq, J.-C., et al., *The radiolysis project of CEA*. J. Chim. Phys., 1999. **96**(1): p. 35-43.
100. Joseph, J.M., et al., *A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O<sub>2</sub>(aq) on  $\gamma$ -radiolytically produced H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(9): p. 1009-1020.
101. Lambertin, D., et al., *Influence of gamma ray irradiation on metakaolin based sodium geopolymer*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **443**(1-3): p. 311-315.
102. Rooses, A., et al., *Encapsulation of Mg-Zr alloy in metakaolin-based geopolymer*. Applied Clay Science, 2013. **73**: p. 86-92.
103. Deng, N., et al., *Effects of gamma-ray irradiation on leaching of simulated <sup>133</sup>Cs+ radionuclides from geopolymer wastefoms*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **459**(0): p. 270-275.
104. Le Caer, S., et al., *Radiolysis of confined water: Hydrogen production at a high dose rate*. Chemphyschem, 2005. **6**(12): p. 2585-2596.
105. Rotureau, P., et al., *Radiolysis of confined water: Molecular hydrogen formation*. Chemphyschem, 2005. **6**(7): p. 1316-1323.
106. Fourdrin, C., et al. *Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H-2 Production Mechanisms*. Environmental Science & Technology 2013.
107. Le Caer, S., J.P. Renault, and J.C. Mialocq, *Hydrogen peroxide formation in the radiolysis of hydrated nanoporous glasses: A low and high dose rate study*. Chemical Physics Letters, 2007. **450**(1-3): p. 91-95.
108. Bibler, N.E., *Radiolytic gas production from concrete containing Savannah River Plant waste*, E.I.D.d.N.a. Company, Editor. 1978, Savannah River Laboratory: Aiken, South Carolina.
109. Bibler, N.E. and E.G. Orebaugh, *Radiolytic gas production from tritiated waste forms ; gamma and alpha radiolysis studies*, E.I.D.d.N.a. Company, Editor. 1977, Savannah River Laboratory: Aiken, South Carolina.
110. Bibler, N.E., *Radiolytic Gas Generation in Concrete Made with Incinerator Ash Containing Transuranium Nuclides*, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, C.M. Northrup, Jr., Editor. 1980, Springer US. p. 585-592.
111. Bouniol, P. and A. Aspart, *Disappearance of oxygen in concrete under irradiation: The role of peroxides in radiolysis*. Cement and Concrete Research, 1998. **28**(11): p. 1669-1681.
112. Bouniol, P. and P. Thouvenot, *Physico-chemical aspects of concrete behavior under irradiation*. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1997. **94**(2): p. 410-417.

113. Bouniol, P. and E. Bjergbakke, *A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **372**(1): p. 1-15.
114. Doucet, O., *Corrosion sous irradiation des gaines de crayons combustibles en zircaloy ; évaluation des concentration en espèces radiolytiques aux interfaces zircone-eau*. 1994, Technical note CEA/SECC/94/097A.
115. Bouniol, P. and A. Lezane, *Comportement des pâtes de ciment CLC sous irradiation gamma ; contribution des adjuvants organiques ; résultats*, N.T. CEA/SESD/94.19, Editor. 1994.
116. Brodie-Linder, N., et al., *H-2 formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of Cu-II grafting*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(42): p. 14188-14195.
117. Frances, L., et al., *Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under  $\gamma$  irradiations*. Radiation Physics and Chemistry, 2015. **110**(0): p. 6-11.
118. Nakashima, M. and Y. Aratono, *Radiolytic Hydrogen Gas Formation From Water Adsorbed on Type A Zeolites*. Radiation Physics and Chemistry, 1993. **41**(3): p. 461-465.
119. Nakashima, M. and N.M. Masaki, *Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites*. Radiation Physics and Chemistry, 1996. **47**(2): p. 241-245.
120. Nakashima, M. and E. Tachikawa, *Radiolytic Gas Production From Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1987. **24**(1): p. 41-46.
121. Demontis, P., et al., *Dynamical properties of confined water nanoclusters: Simulation study of hydrated zeolite NaA: Structural and vibrational properties*. Acs Nano, 2008. **2**(8): p. 1603-1614.
122. Cecal, A., et al., *Hydrogen yield from water radiolysis in the presence of zeolites*. Central European Journal of Chemistry, 2004. **2**(1): p. 247-U1.
123. Schatz, T., A.R. Cook, and D. Meisel, *Charge carrier transfer across the silica nanoparticle/water interface*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(37): p. 7225-7230.
124. Petrik, N.G., A.B. Alexandrov, and A.I. Vall, *Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO<sub>2</sub> and some other oxides*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(25): p. 5935-5944.
125. LaVerne, J.A. and L. Tandon, *H-2 production in the radiolysis of water on CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(2): p. 380-386.
126. Ouerdane, H., et al., *Radiolysis of Water Confined in Porous Silica: A Simulation Study of the Physicochemical Yields*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(29): p. 12667-12674.
127. LaVerne, J.A. and S.E. Tonnie, *H-2 production in the radiolysis of aqueous SiO<sub>2</sub> suspensions and slurries*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(30): p. 7277-7280.
128. Schwarz, H.A., J.P. Losee, and A.O. Allen, *Hydrogen Yields in the Radiolysis of Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(18): p. 4693-4694.
129. Bykov, G.L., et al., *Gas formation upon gamma-irradiation of cement material*. High Energy Chemistry, 2008. **42**(3): p. 211-214.



130. Bibler, N.E., *Curium-244 alpha radiolysis of nitric acid. Oxygen production from direct radiolysis of nitrate ions*. Journal Name: J. Phys. Chem., v. 78, no. 3, pp. 211-215; Other Information: Orig. Receipt Date: 30-JUN-74, 1974: p. Medium: X.
131. Neta, P. and R.E. Huie, *Rate Constants for reactions of NO<sub>3</sub> Radicals in Aqueous Solutions*. Journal of Physical Chemistry, 1986. **90**(19): p. 4644-4648.
132. Stel'makh, N.S., et al., *Radiation-induced gas evolution in neutral and alkaline aqueous sodium nitrate and sodium acetate solutions simulating liquid radioactive waste*. High Energy Chemistry, 1998. **32**(6): p. 377-380.
133. Mahlman, H.A., *Direct Effect in Radiolysis of Aqueous Sodium Nitrate Solutions*. Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(7): p. 1466-&.
134. Cai, Z.L., et al., *Radiolysis of bicarbonate and carbonate aqueous solutions: Product analysis and simulation of radiolytic processes*. Nuclear Technology, 2001. **136**(2): p. 231-240.
135. Ershov, B.G., et al., *A pulse radiolysis study of the reactions of the hydrated electron and hydroxyl radical with the oxalate ion in neutral aqueous solution*. High Energy Chemistry, 2008. **42**(1): p. 1-6.
136. Bouniol, P., B. Muzeau, and V. Dauvois, *Experimental evidence of the influence of iron on pore water radiolysis in cement-based materials*. Journal of Nuclear Materials, 2013. **437**(1-3): p. 208-215.
137. Brunet, F., et al., *Solid-state NMR characterization of a controlled-pore glass and of the effects of electron irradiation*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2008. **33**(1-2): p. 1-11.
138. Macdonald, H., B. Bedwell, and E. Gulari, *FTIR Spectroscopy of Microemulsion Structure*. Langmuir, 1986. **2**(6): p. 704-708.
139. William, K., Y. Xi, and D. Naus, *A review of the effects of radiation on microstructure and properties of concretes used in nuclear power plants*. 2013.
140. Ichikawa, T. and T. Kimura, *Effect of nuclear radiation on alkali-silica reaction of concrete*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2007. **44**(10): p. 1281-1284.
141. Fournier, B. and M.A. Berube, *Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications*. Canadian Journal of Civil Engineering, 2000. **27**(2): p. 167-191.
142. Vodak, F., et al., *Effect of gamma-irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(7): p. 1447-1451.
143. P., P., *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. Masson. Vol. IV. 1958.
144. Bouniol, P., *Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation*. 2004: CEA Saclay.
145. Dourdain, S., et al., *Radiation damage of mesoporous silica thin films monitored by X-ray reflectivity and scanning electron microscopy*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **427**(1-3): p. 411-414.
146. Klaumunzer, S., *Radiation compaction of nanoporous Vycor glass*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **191**: p. 356-361.
147. Kelly, B.T. and I. Davisson, *The effects of reactor radiation on concrete*, in *2nd Conference on Prestressed Concrete Pressure Vessels and Their Insulation*. 1969: London. p. 237.
148. Elluch, L.F., F. Dubois, and J. Rappeneau, *Effect of radiation on special concrete and their components*, A.S. 34, Editor. 1972. p. 1071.

149. McDowall, D.C. *The effect of gamma radiation on the creep properties of concrete*. in *Information Exchange Meetings on Results of Concrete Radiation Programms*. 1971. Brussel.
150. Yamada, K., Y. Murase, and N. Yokota, *Effect of gamma irradiation on the properties of concrete*. *Cement Science and Concrete Technology*, 1983. **37**: p. 337.
151. Soo, P. and L.M. Milian, *The effect of gamma radiation on the strength of Portland cement mortars*. *Journal of Materials Science Letters*, 2001. **20**(14): p. 1345-1348.
152. Allard, T., et al., *Radiation-induced defects in clay minerals: A review*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012. **277**: p. 112-120.
153. Weeks, R.A., *Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz*. *Journal of Applied Physics*, 1956. **27**(11): p. 1376-1381.
154. Stapelbroek, M., et al., *Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979. **32**(1-3): p. 313-326.
155. Skuja, L., *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. **239**(1-3): p. 16-48.
156. Froman, P.O., R. Pettersson, and T. Vanngard, *ELECTRON SPIN RESONANCE AND THERMOLUMINESCENCE IN IRRADIATED FUSED QUARTZ*. *Arkiv for Fysik*, 1959. **15**(6): p. 559-566.
157. Schnadt, R. and A. Rauber, *MOTIONAL EFFECTS IN TRAPPED-HOLE CENTER IN SMOKY QUARTZ*. *Solid State Communications*, 1971. **9**(2): p. 159-&.
158. Griscom, D.L., *Defects and impurities in alpha-quartz and fused silica*. *Bulletin of the American Physical Society*, 1978. **23**(3): p. 460-460.
159. Nofz, M., R. Stosser, and F.G. Wihsmann, *ESR as a tool to study short-range order phenomena in aluminosilicate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991. **129**(1-3): p. 249-258.
160. Yip, C.K., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation*. *Cement and Concrete Research*, 2005. **35**(9): p. 1688-1697.
161. Galle, C., *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying*. *Cement and Concrete Research*, 2001. **31**(10): p. 1467-1477.
162. Boucard, H., *Optimisation du calcul du terme source hydrogène pour le dimensionnement de l'installation DIADEM*, R.d.s.C. Marcoule, Editor. 2010.
163. Ziegler J., Biersack J., and Ziegler M., *SRIM2008 Software Package*, 2008.
164. Brunauer S., Emmett P. H., and Teller E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
165. Barrett E. P., Joyner L. G., and Halenda P. P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951. **73**(1): p. 373-380.
166. Odler, I., *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement in: Lea's chemistry of cement and concrete*, ed. P.C. Hewlett. 1998, London.
167. Delage, P. and F.M. Pellerin, *Influence de la lyophilisation sur la structure d'une argile sensible du Quebec*. *Clays Minerals*, 1984. **19**: p. 151-160.
168. Bager, D.H. and E.J. Sellevold, *Ice formation in hardened cement paste, Part III - slow resaturation of room temperature cured pastes*. *Cement and Concrete Research*, 1987. **17**: p. 1-11.

169. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
170. Matecki M., Noiretcharuttini I., and Lucas J., *Devitrification of a heavy-metal fluoride glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **127**(2): p. 136-142.
171. Slichter, C.P., *Principles of magnetic resonance.*, ed. S. (ed.). 1990. pp. 392-406.
172. Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
173. Jean Rouquerol, et al., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux, 2003. **base documentaire : TIB383DUO**(ref. article : p1050).
174. Rouquerol, J., et al., *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**: p. 1739-1758.
175. Rouquerol F., *Contribution à l'étude, par adsorption gazeuse, de la texture des solides divisés*. 1965: Paris.
176. Hagymass.J, S. Brunauer, and R.S. Mikhail, *Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves for water vapor*. Journal of Colloid and Interface Science, 1969. **29**(3): p. 485-&.
177. Harkins, W.D., Jura, G., *Surfaces of Solids XII An absolute method for the determination of the area of finely divided solid*. Journal of American Chemical Society., 1944. **Vol 66**,: p. pp 1362-1366.
178. Flatt, R.J., et al., *Chemomechanics of salt damage in stone*. Nature Communications, 2014. **5**.
179. Colas, E., *Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration*. 2011, Université de Reims Champagne-Ardenne.
180. Marcus, Y., *Thermodynamics of solvation of ions .5. Gibbs free-energy of hydration at 298.15-K*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1991. **87**(18): p. 2995-2999.
181. Vyalikh, A., et al., *Hydrogen bonding of water confined in controlled-pore glass 10-75 studied by H-1-solid state NMR*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2007. **221**(1): p. 155-168.
182. Van Der Voort, P., et al., *Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(24): p. 3899-3905.
183. Findenegg, G.H., et al., *Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores*. Chemphyschem, 2008. **9**(18): p. 2651-2659.
184. Jahnert, S., et al., *Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(39): p. 6039-6051.
185. Le Caer, S., et al., *A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(39): p. 17658-17666.
186. Bottcher, G., et al., *A new high-pressure squeezing technique for pore fluid extraction from terrestrial soils*. Water Air and Soil Pollution, 1997. **94**(3-4): p. 289-296.
187. Mancinelli, R., F. Bruni, and M.A. Ricci, *Structural studies of confined liquids: The case of water confined in MCM-41*. Journal of Molecular Liquids, 2011. **159**(1): p. 42-46.

188. LaVerne, J.A. and S.M. Pimblott, *New mechanism for H-2 formation in water*. Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(44): p. 9820-9822.
189. Boher, C., et al., *Experimental investigation of gas diffusion through monomodal materials. Application to geopolymers and Vycor (R) glasses*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **184**: p. 28-36.
190. Gerasimov, G.Y., *Ionizing-radiation ignition of a hydrogen-air mixture*. High Energy Chemistry, 2002. **36**(6): p. 370-373.
191. Dautzenberg, D., *Gamma-radiolysis of hydrogen oxygen-mixtures .1. Influences of temperature, vessel wall, pressure and added gases (N2, Ar, H2) on the reactivity of H2/O2-mixtures*. Radiation Physics and Chemistry, 1989. **33**(1): p. 61-67.
192. Willis, C., A.W. Boyd, and M.J. Young, *Radiolysis of ir and nitrogen-oxygen mixtures with intense electron pulses - Determination of a mechanism by comparison of measured and computed yields*. Canadian Journal of Chemistry, 1970. **48**(10): p. 1515-&.
193. Keller, L., McCarthy, G., , *Nepheline NaAlSiO4 from EVA data base (00 035 0424)*, in *ICDD Grant-in-Aid North Dakota State University*, Editor. 1984: Fargo, North Dakota, USA.
194. Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., , *Leucite KAlSi2O6 from EVA data base (00 038 1423)*, I. Grant-in-Aid, Editor. 1987: NBS (USA).
195. Wyart, M.J., *Leucite KAlSi2O6 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) from EVA data base (01 076 2298)*. Bull. Soc. Fran. Mineral., , 1940. **63**: p. 5.
196. Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V., Bannova, I.I., Kostitsyna, A.V., Kaminskaya, T.N., Gordienko, V.V., Kristallografiya,, *Pollucite Cs0.81Na0.12(Al0.81Si2.19O6)(H2O)0.23 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) from EVA data base (01 077 1124)*. 1995. **40**: p. 698.
197. Gallagher, S.A., G.J. McCarthy, and D.K. Smith, *Preparation and X-Ray characterization of CSAlSiO4*. Materials Research Bulletin, 1977. **12**(12): p. 1183-1190.
198. Chlique, C., et al., *XRD Analysis of the Role of Cesium in Sodium-Based Geopolymer*. Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(4): p. 1308-1313.
199. Foreman, N., Peacor, D.R., , *Nepheline Na3K(Si0.56Al0.44)8O16 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) from EVA data base (01 076 2466)*. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.,, 1970. **132**: p. 45.
200. *Kaliophilite KAlSiO4 from EVA data base (00 009 0471)*, P.C. British Museum (Natural History). Editor.
201. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. 1997, thèse de doctorat université de Caen.
202. Hiet, J., *Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides*. 2009.
203. ANDRA, *Spécification d'acceptation des colis de déchets radioactifs au CSFMA (INB N°149), Spécification technique d'acceptation des colis de déchets radioactifs conditionnés dans des conteneurs métalliques périssables à matrice confinante*. 2012.
204. Inagaki, Y., et al., *Electron-spin-resonance studies of gamma-irradiation damage in simulated nuclear waste glass*. Journal of Nuclear Science and Technology, 1991. **28**(4): p. 314-320.

205. Toriyama, K., A. Lund, and M. Okazaki, *Trapped hydrogen atoms radiolytically formed in natural and synthetic kaolinites: an electron paramagnetic resonance study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(20): p. 4697-4701.
206. Sorieul, S., et al., *Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study*. Physics and Chemistry of Minerals, 2005. **32**(1): p. 1-7.
207. Dutt, D.A., P.L. Higby, and D.L. Griscom, *An electron-spin-resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **130**(1): p. 41-51.
208. Skuja, L., *The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO<sub>2</sub>*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **179**: p. 51-69.
209. Shkrob, I.A., B.M. Tadjikov, and A.D. Trifunac, *Magnetic resonance studies on radiation-induced point defects in mixed oxide glasses. II. Spin centers in alkali silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **262**(1-3): p. 35-65.
210. Griscom, D.L., *Electron-spin resonance studies of trapped hole-centers in irradiated alkali silicate-glasses - A critical comment on current models for HC1 et HC2*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **64**(1-2): p. 229-247.
211. Dutt, D.A., et al., *Compositional dependence of trapped hole-centers in gamma-irradiated calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **135**(2-3): p. 122-130.
212. Anbar, M. and E.J. Hart, *Effect of solvent and of solutes on absorption spectrum of solvated electrons*. Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(4): p. 1244-&.

# Annexes



## **1 Annexe 1 : Effets lors de l'interaction rayonnement gamma-matière**

L'interaction des rayons gamma avec la matière donne lieu à trois types d'effet :

- Effet photoélectrique,
- Effet Compton,
- Création de paires électron-positron.

L'effet Compton est l'effet principal et a déjà été décrit dans le corps du manuscrit.

### **1.1 L'effet photo-électrique**

Cet effet n'a lieu que pour les photons de faible énergie (quelques dizaines de keV) dans des milieux au numéro atomique élevé. Un photon qui interagit avec un électron de cœur peut éjecter celui-ci de son orbite en lui communiquant une énergie cinétique. La totalité de l'énergie du photon est absorbée par l'électron. Il est éjecté vers une orbitale d'énergie supérieure ou vers le continuum si l'énergie du photon est suffisante (rayon X ou  $\gamma$ ). Un électron d'une orbitale d'énergie supérieure peut alors venir combler celle restée vacante en émettant un photon de fluorescence ou un autre électron (effet Auger).

### **1.2 La production de paires**

Ce phénomène se produit pour des photons de haute énergie (supérieure à 3 MeV) et dans le cas d'atomes lourds. Il s'agit de l'absorption complète d'un photon suivi de sa matérialisation en un couple particule et antiparticule (électron-positron) lorsqu'il passe dans le champ électrique d'un noyau atomique.



## **2 Annexe 2 : Mécanismes d'interaction des électrons avec la matière**

Le mécanisme principal (la diffusion inélastique), a été décrit dans le corps du manuscrit. Les autres mécanismes d'interaction des électrons avec la matière sont de divers types :

- La diffusion élastique (rétrodiffusion), l'électron rebondit sur l'atome cible sans perdre d'énergie. Ce mécanisme a lieu pour des électrons de basse énergie.
- Le rayonnement de freinage, produisant des rayons X ou  $\gamma$ . Ce phénomène est plus rare et ne se produit que pour des électrons de très fortes énergies (plusieurs MeV) et qui traversent un milieu constitué d'atomes lourds.
- Le rayonnement de Cerenkov, créant une onde électromagnétique. Cette émission est négligeable.

### 3 Annexe 3 : Isothermes d'adsorption d'azote sur les échantillons concernant l'effet de l'humidité relative sur la porosité

Les isothermes d'adsorption d'azote du Geo Na stockés à différentes humidités relatives après démoulage sont présentées sur la **Figure 145**.

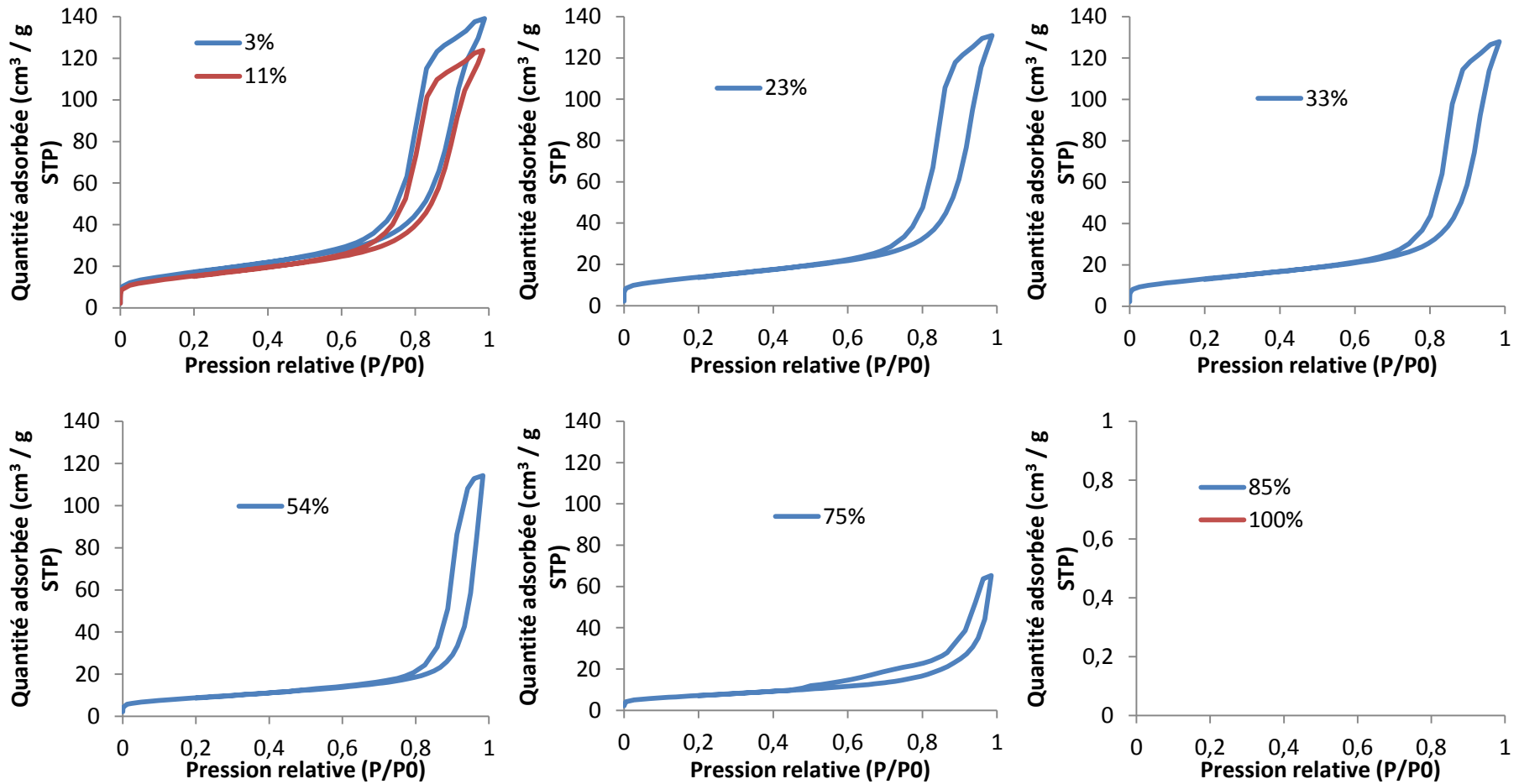


Figure 145 : Isothermes d'adsorption d'azote du Geo Na stockés sous différentes humidités relatives après démoulage

La diminution du volume poreux à 54 et 75 % d'humidité relative est visible en comparant les quantités adsorbées de chaque isotherme à  $P/P_0$  proche de 1. La forme n'est pas modifiée significativement et décrit bien une isotherme de type IV avec des branches de types  $H_2$ .

#### 4 Annexe 4 : DRX des géopolymères stockés sous différentes humidités relatives

Afin d'identifier d'éventuelles phases cristallines pouvant être à l'origine de modification du réseau poreux du géopolymère au sodium, des DRX ont été réalisés sur des échantillons de Geo Na stockés sous différentes humidités relatives (Figure 146).

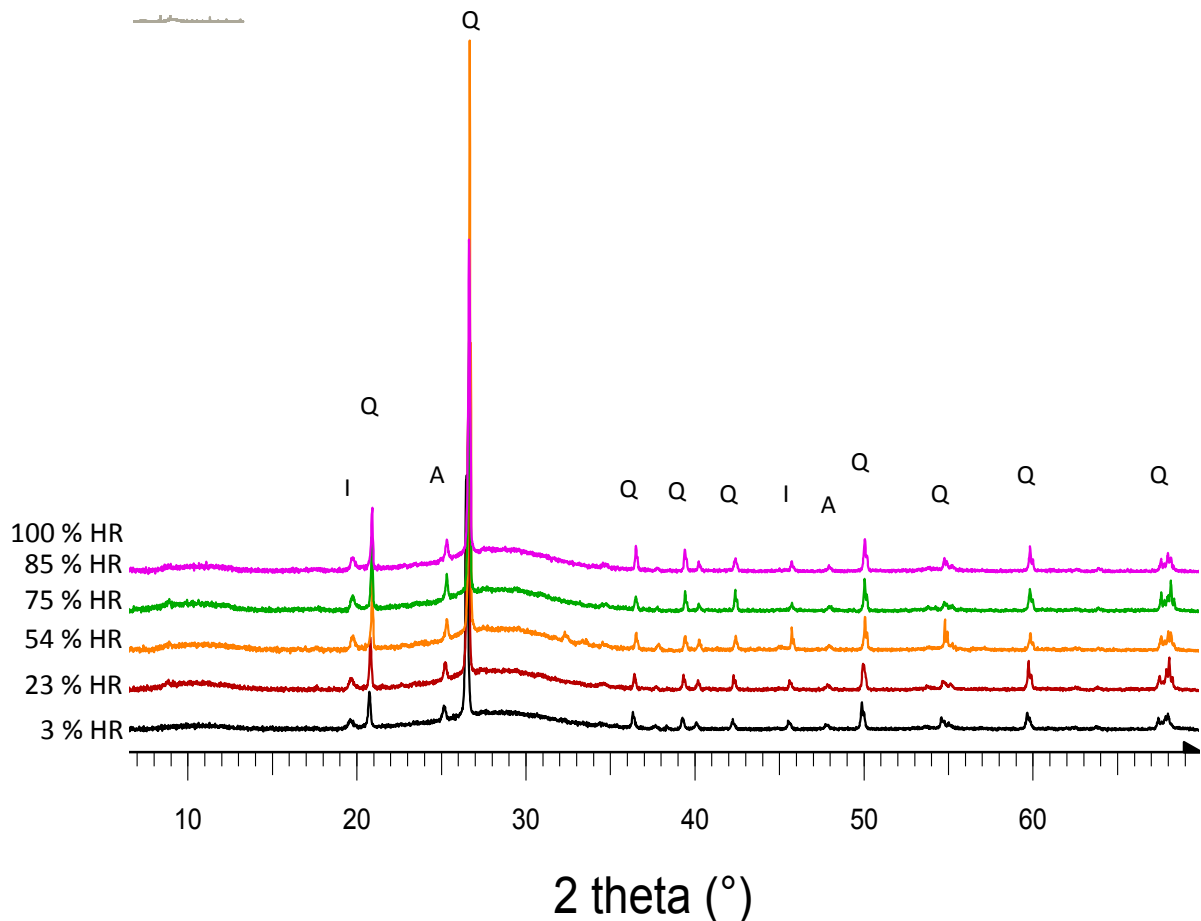


Figure 146 : Diffractogrammes du Geo Na stockés à différentes humidités relatives (HR)

A l'exception de la présence des pics issus des phases cristallines du métakaolin (Quartz (Q), Anatase (A) et Illite (I)), aucune autre phase ne semble avoir cristallisé, ce qui aurait tendance à invalider l'hypothèse d'une modification de porosité dû à la cristallisation de sels.

## 5 Annexe 5 : Bandes caractéristiques des géopolymères en spectroscopie infra rouge

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Liaison	Références
<461-465	Déformation angulaire symétrique dans le plan	Si-O-Si O-Si-O	Zhang_2012
560	Elongation symétrique	Al-O-Si	Lee_2003
1 115-1 140	Elongation asymétrique	Si-O-Si	Lee_2003
1 165	Elongation asymétrique	Si-O-Si	Lee_2003
997-1 011	Elongation asymétrique	Si-O-Si Al-O-Si	Zhang_2012
940	Déformation angulaire antisymétrique dans le plan	Si-OH	Lee_2003
1 400	Déformation angulaire symétrique dans le plan	Carbonate de sodium	Buchwald_2011

**Tableau 33 : Bandes caractéristiques des géopolymères**

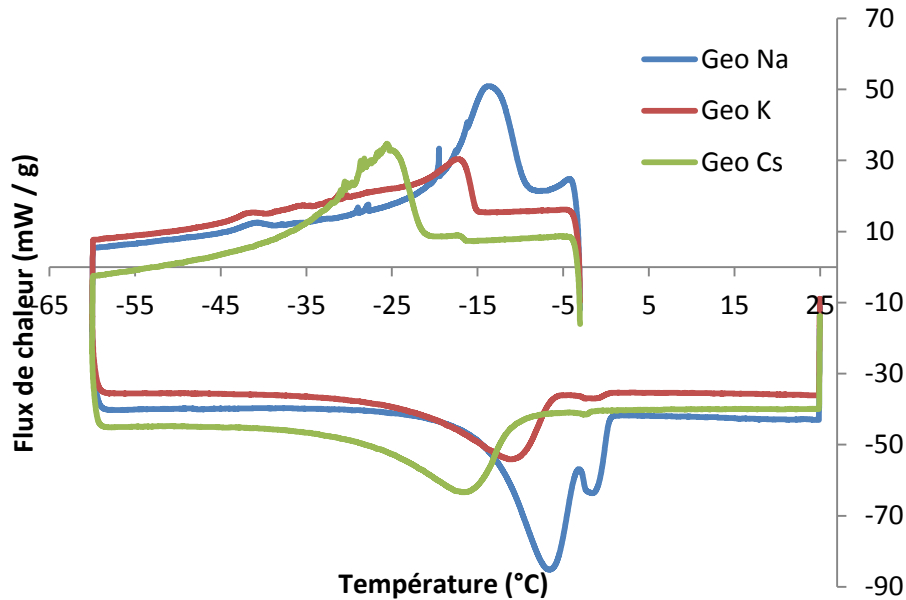
Zhang\_2012 : Zhang Z, Wang H, Provis JL (2012) *Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FT-IR*. J Sustainable Cement-Based Mater **1**:154–166

Lee\_2003 : Lee, W.K.W. and J.S.J. van Deventer, *Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates*. Langmuir, 2003. **19**(21): p. 8726-8734.

Buchwald\_2011 : Buchwald, A., H.D. Zellmann, and C. Kaps, *Condensation of aluminosilicate gels-model system for geopolymer binders*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(5): p. 1376-1382.

## 6 Annexe 6 : DSC basse température (avec cycle de refroidissement) des Geo Na, Geo K et Geo Cs

Les trois géopolymères de référence Geo Na, Geo K et Geo Cs ont été analysés par DSC basse température. Un cycle de refroidissement-chauffe est représenté sur la **Figure 147**.



**Figure 147 : Evolution du signal du flux de chaleur lors d'un cycle de refroidissement-chauffe -3 à -60 °C puis de -60 à 25 °C pour les Geo Na, Geo K et Geo Cs stockés à 100 % d'humidité relative et analysés par DSC basse température**

Pendant le cycle de refroidissement, l'eau dans les pores du Geo Na gèle à plus haute température que l'eau dans le Geo K et Geo Cs (-14 °C pour le Geo Na contre -17 et -25 °C pour les Geo K et Geo Cs). Ainsi, plus la taille de pores est faible, plus l'eau gèle à basse température. Pour les Geo Na et Geo K, un second pic est observé vers -40 °C. Cependant, ce pic n'est pas observé lors de la chauffe. Ce pic pourrait correspondre à une catégorie de pores peu présente au sein des géopolymères (éventuellement de la microporosité) ou bien être de l'eau dans un état plus liée qui gèlerait donc à plus basse température.