HAL open science

Mécanismes de la radiolyse dans les hydrates cimentaires et conséquence sur la formation de dihydrogène dans les matériaux irradiés

Thibaut Hérin

To cite this version:

Thibaut Hérin. Mécanismes de la radiolyse dans les hydrates cimentaires et conséquence sur la formation de dihydrogène dans les matériaux irradiés. Radiochimie. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF010 . tel-04721180

HAL Id: tel-04721180

https://theses.hal.science/tel-04721180v1

Submitted on 4 Oct 2024

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

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

université PARIS-SACLAY

Mécanismes de la radiolyse dans les hydrates cimentaires et conséquence sur la formation de dihydrogène dans les matériaux irradiés

Mechanisms of radiolysis of cementitious hydrates and consequences for dihydrogen formation in irradiated materials

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentations et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse effectuée dans l'unité de recherche **Service de Physico-Chimie** (Université Paris-Saclay, CEA),
sous la direction de **Sophie Le CAËR**, Directrice de recherche CNRS,
sous le co-encadrement de **Pascal BOUNIOL**, Directeur de recherche CEA
et sous le co-encadrement de **Stéphane POYET**, Directeur de recherche CEA

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 26 février 2024, par

Thibaut HERIN

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Anne LAFOSSE Professeure des Universités, Université Paris-Saclay	Présidente
Laurie LACARRIERE Professeur des Universités, INSA de Toulouse, Université de Toulouse	Rapporteur & Examinatrice
Nathalie MONCOFFRE Directrice de recherche, Université de Lyon	Rapporteur & Examinatrice
Etienne BALAN Professeur des Universités, Sorbonne Université	Examinateur
Christophe JEGOU Ingénieur de recherche, CEA de Marcoule, Université d'Aix-Marseille	Examinateur
Philippe TURCRY Enseignant-Chercheur, La Rochelle Université	Examinateur

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2024UPASF010

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Titre : Mécanismes de la radiolyse dans les hydrates cimentaires et conséquence sur la formation de dihydrogène dans les matériaux irradiés

Mots clés : Hydrates cimentaires, Radiolyse, Dihydrogène

Résumé : Les matrices cimentaires envisagées pour le conditionnement des déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue sont soumises aux rayonnements ionisants, ce qui entraîne la production de dihydrogène radiolytique et implique la prise en compte de ce risque. Jusqu'à présent, l'évaluation du risque H_2 reposait sur l'hypothèse d'une radiolyse de l'eau porale majoritaire et une radiolyse des phases solides négligeable. Cependant, les hydrates constitutifs de la pâte cimentaire contiennent beaucoup d'eau chimiquement liée et la décomposition radiolytique de cette dernière pourrait conduire à un terme source H_2 supplémentaire qu'il convient d'évaluer.

Dans un souci de simplification, l'étude de la pâte cimentaire a été réalisée en recourant à quatre minéraux modèles, sélectionnés pour leur représentativité ou leur qualité démonstrative : la portlandite, la tobermorite 11 Å, la tobermorite 9 Å et la méta-jennite. Cette sélection conserve une grande proximité avec le matériau cimentaire et permet d'étudier distinctement, sous irradiation, le comportement de l'eau de cristallisation et/ou de l'eau de constitution (liaisons OH) qui représentent les deux types d'eau chimiquement liée. Afin d'éviter une contribution parasite de l'eau adsorbée, dont la présence indésirable peut conduire à surestimer la contribution des phases solides, un soin particulier a été accordé à la désorption des échantillons de cette étude.

L'exposition des minéraux, à des sources de rayonnement ionisants (électrons accélérés et rayonnement γ) génère une production de H_2 variable selon le minéral. La portlandite présente une production de H_2 fortement dépendante de la surface spécifique des échantillons irradiés. Des expériences de résonance paramagnétique électronique ont permis d'identifier deux voies de production de H_2 dans ce minéral.

Un premier mécanisme, localisé en surface, induit une production importante de H_2 dans les échantillons de forte surface spécifique. Un second mécanisme provoque la création de H_2 dans le volume du matériau. Ce H_2 est alors capable de migrer du volume vers la surface via un mécanisme de transport par subdiffusion. Cet effet donne lieu à un relâchement progressif de H_2 dans les échantillons irradiés.

Concernant les C-S-H cristallisés, la tobermorite 9 Å qui est le minéral contenant le moins d'eau chimiquement liée est paradoxalement celui produisant le plus de H_2. Cette production semble néanmoins exclusivement issue des sites de surface du minéral. Les irradiations menées sur la méta-jennite et la tobermorite 11 Å montrent au contraire que la radiolyse de l'eau de cristallisation de ces minéraux ne contribue pas à la production de H_2. Si une dissociation de molécules d'eau de cristallisation a bien été observée dans la tobermorite 11 Å, il semblerait que les radicaux formés conduisent à la formation de liaisons SiO-H, initialement absentes, plutôt qu'à la formation de H_2. L'irradiation d'échantillons de méta-jennite, présentant différentes quantités d'eau de cristallisation, a montré que la production de H_2 est indépendante de ce paramètre. Cela implique ici aussi que l'eau de cristallisation ne permet pas de produire H_2 et que seule l'eau de constitution est responsable de la formation de H_2 observée dans ce minéral.

Dans l'ensemble, la production de H_2 des minéraux est fortement gouvernée par des phénomènes de surface. Il apparaît probable que dans le cas d'un milieu cimentaire, constitué de matériaux non pulvérulents, la prévalence de ces mécanismes diminue au profit de la radiolyse de l'eau porale ordinairement prise en compte. Ce scénario conduit à une contribution existante, mais limitée, des phases solides à la production de H_2 radiolytique.

Title: Mechanisms of radiolysis of cementitious hydrates and consequences for dihydrogen formation in irradiated materials

Keywords : Cementitious hydrates, Radiolysis, Dihydrogen

Abstract : The cementitious matrices considered for the conditioning of long-lived intermediate-level radioactive waste are subject to ionising radiation, which leads to the production of radiolytic dihydrogen and requires this risk to be taken into account. Until now, H_2 risk assessment has been based on the assumption that radiolysis of pore water is predominant and radiolysis of solid phases negligible. However, the hydrates making up the cementitious paste contain a lot of chemically bound water and the radiolytic decomposition of the latter could lead to an additional H_2 source term that needs to be assessed.

In order simplify the system, the cement paste was studied using four model minerals, selected for their representativeness or demonstrative quality: portlandite, 11 Å tobermorite, 9 Å tobermorite and meta-jennite. This selection maintains close proximity to the cementitious material and enables the behaviour of the water of crystallisation and/or the water of constitution (OH bonds), which represent the two types of chemically bound water, to be studied separately under irradiation. In order to avoid a parasitic contribution from adsorbed water, the undesirable presence of which could lead to an overestimation of the contribution of the solid phases, particular care was taken with the desorption of the samples in this study.

Exposure of minerals to sources of ionising radiation (accelerated electrons and γ-radiation) generates H_2 production that varies according to the mineral. The production of H_2 in portlandite is highly dependent on the specific surface area of irradiated samples. Electron paramagnetic resonance experiments have identified two H_2 production pathways in this mineral. A first mechanism, localised at the surface, induces significant H_2 production in samples with a high specific surface area. A second mechanism leads to the creation of H_2 in the volume of the material. This H_2 is then able to migrate from the volume to the surface via a subdiffusion transport mechanism. This effect results in a progressive release of H_2 in the irradiated samples.

Concerning crystallised C-S-H, tobermorite 9 Å, which is the mineral containing the least chemically bound water, is paradoxically the one producing the most H_2. However, this production seems to come exclusively from the mineral's surface sites. The irradiations carried out on meta-jennite and 11 Å tobermorite show, on the contrary, that radiolysis of the water of crystallisation in these minerals does not contribute to H_2 production. While dissociation of water of crystallisation molecules was indeed observed in 11 Å tobermorite, it would appear that the radicals formed lead to the formation of SiO-H bonds, which were initially absent, rather than to the formation of H_2. Irradiation of meta-jennite samples with different amounts of water of crystallisation showed that H_2 production is independent of this parameter. This again implies that water of crystallisation does not produce H_2 and that only water of constitution is responsible for the formation of H_2 observed in this mineral.

Overall, H_2 production in minerals is strongly governed by surface phenomena. It seems likely that in the case of a cementitious medium, made up of non-powdery materials, the prevalence of these mechanisms decreases in favour of the radiolysis of pore water, which is usually taken into account. This scenario leads to an existing, but limited, contribution of the solid phases to the production of radiolytic H_2.

Remerciements

Je souhaite exprimer mes remerciements à Nathalie Moncoffre et Laurie Lacarriere pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Mes remerciements vont également à Anne Lafosse, Christophe Jegou, Etienne Balan, Philippe Turcry, Adèle Astorg et Tulio Honorio de Faria pour avoir accepté de faire partie du jury et pour nos échanges le jour de la soutenance.

Je remercie EDF, représenté par Laurent Petit et Adèle Astorg qui ont été nos interlocuteurs durant ces trois années. Merci pour nos échanges et pour avoir accepté de financer les trois mois supplémentaires qui ont permis de faire progresser le sujet jusqu'au stade de compréhension actuel.

Merci aux membres de mon comité de suivi de thèse, Mehran Mostafavi, Tulio Honorio de Faria et Aurélien de la Lande, pour avoir suivi le déroulement de ma thèse et pour nos échanges constructifs.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude envers mes encadrants de thèse, Sophie Le Caër, Pascal Bouniol et Stéphane Poyet, pour leur soutien, leur disponibilité et leurs compétences. Un grand merci à vous trois pour la qualité de votre encadrement, qui a indéniablement contribué au succès de cette thèse. Sophie, je te remercie pour ta force de travail, ton enthousiasme et ta bienveillance. Tu incarnes à mes yeux l'exemple de la chercheuse passionnée. Je te suis reconnaissant pour l'intérêt que tu m'as transmis pour la radiolyse. Travailler avec toi durant ces trois années a été un réel plaisir. Pascal, je te remercie pour ton réalisme, ton pragmatisme et ta rigueur. Nos discussions et nos digressions sur les mécanismes de la radiolyse dans les matériaux cimentaires resteront gravées dans ma mémoire. Je te suis également reconnaissant d'avoir continué à m'encadrer malgré ton départ à la retraite. Je te souhaite tout le succès dans cette nouvelle étape de ta vie. Stéphane, même si tu as rejoint cette aventure qu'au cours de la dernière année, tu as apporté énormément en peu de temps. Merci d'avoir rejoint le projet et merci pour ton implication. Je garderai de nos échanges le souvenir de la petite question pertinente qui fait mouche.

Je souhaiterais remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'obtention des résultats présents dans cette thèse. Merci à Thibault Charpentier pour les analyses RMN et pour nos conversations sur l'interprétation des spectres. Merci à Emilie Thory pour les analyses par BET et à Vincent Deauvois pour les analyses par spectrométrie de masse et les mélanges de gaz. Merci à Alexandre Demarque pour les irradiations avec l'irradiateur panoramique du DPC. Merci à Frédéric Gobeaux pour les analyses par microscopie électronique à transmission et à Delphine Hainos pour les observations au microscope électronique à balayage. Merci à Tulio Honorio de Faria et Marwane Trifa pour les calculs de dynamique moléculaire sur la subdiffusion.

Un grand merci à Jorge Vierra pour avoir opéré l'accélérateur ALIENOR avec moi durant ces trois années et pour avoir enduré avec moi les journées interminables consacrées à l'irradiation des échantillons. Je tiens également à te remercier pour nos échanges enrichissants sur l'électronique et la mécanique. Le laboratoire et l'accélérateur ont beaucoup de chance de t'avoir.

Tous mes remerciements à L'équipe RPE du LSI, Antonino Alessi, Audrey Courpron et Ozlem Oral pour votre accueil, votre disponibilité et pour m'avoir formé à cette méthode d'analyse des matériaux. J'ai énormément appris grâce à vous. Merci également pour votre patience infinie lors des longues journées d'analyse et des

innombrables voyages pour recharger la bouteille d'azote. Un grand merci à Antonino pour nos conversations sur l'interprétation des spectres RPE.

Merci aux membres du LECBA et du LIONS pour votre accueil. Travailler avec vous durant ces trois années a été un véritable plaisir. Merci aux doctorants du 546 : Marie-Claire, Clémentine, Maxime, Florent, Marion pour nos discussions à la machine à café et pour la bonne ambiance que vous avez contribué à instaurer. Un énrome merci à la team Arcachon : le dragon Karol, Marion, le V, le A, Laawwraa, Yanis le vieux céleri, Estelle, stressfull Jade, crazy Mark, Fadwa et Manon, pour ces supers souvenirs et pour tous les moments passés ensemble au laboratoire et en dehors. Votre compagnie durant ces trois années a vraiment été une bouffée d'oxygène et a égayé ma vie au laboratoire.

Merci au camarade Rémi, mon co-bureau, pour les nombreuses fois où nous sommes restés tard le soir ensemble au laboratoire. Merci également au groupe du « goûter des gauchos », Karol, le A et Rémi pour les moments conviviaux et les débats politiques animés autour des goûters du soir. Merci à Jean-Philippe, notre maître spirituel, ainsi qu'à Serge et ses madeleines pour avoir souvent partagé ces moments avec nous et pour votre bonne humeur et votre humour qui ont illuminé nos soirées au laboratoire.

Merci à mes amis qui me suivent depuis mes années d'école d'ingénieur, la Garderie, mais également la team Toulouse. Compagnons de science toujours prêts à prendre un verre et à refaire le monde. Votre présence a été d'un grand réconfort pour affronter les difficultés de la thèse.

Merci à ma famille, mes parents et mes deux sœurs, pour votre soutien indéfectible et votre bienveillance. Votre présence et vos encouragements sont des piliers sur lesquels je me suis appuyé à chaque étape de mon parcours.

Je terminerai ces remerciements par l'expression de ma sincère gratitude envers celle qui partage ma vie et qui a été à mes côtés durant ces trois années de thèse. Merci Apolline, pour ton amour inconditionnel et ton soutien sans faille, tant dans les moments de joie que dans les moments plus difficiles. Ta présence chaleureuse et réconfortante a été une source d'apaisement pendant la difficile phase de la rédaction du manuscrit.

Je souhaiterais dédier ces dernières lignes à tous ceux que je n'ai pas remerciés individuellement, mais qui ont d'une façon ou d'une autre contribué à ce travail, que ce soit au détour d'une conversation, d'un coup de main ou d'un mot encourageant. Votre soutien et votre présence, même discrète, ont été précieux.

Table des matières

Remerciements **4**

Table des matières **6**

Glossaire : **10**

Introduction générale **11**

1 Etat de l'art **15**

1.1 Les matériaux cimentaires **19**

1.1.1 Généralités 19

1.1.2 Produits d'hydratation majoritaires 20

1.2 Structure de la pâte cimentaire **21**

1.2.1 Le C-S-H cimentaire 21

1.2.2 La portlandite dans la pâte cimentaire 27

1.2.3 L'eau dans la pâte cimentaire 28

1.3 La radiolyse **32**

1.3.1 Rappels théoriques 32

1.3.2 Radiolyse de l'eau liquide 34

1.3.3 Radiolyse des matériaux solides 37

1.3.4 Radiolyse des matériaux hétérogènes 37

1.3.5 Radiolyse de l'eau adsorbée 38

1.4 Irradiation des matériaux cimentaires et production de H_2 ..... **43**

1.4.1 Irradiation d'une pâte de ciment 43

1.4.2 Irradiation de la portlandite et autres hydroxydes 45

1.5 Défauts radio-induits **47**

1.5.1 Les hydroxydes 47

1.5.2 La pâte cimentaire 49

1.6 Minéraux modèles **50**

1.6.1 Choix des minéraux modèles 50

1.6.2 Portlandite 52

1.6.3 Les C-S-H cristallisés 54

1.7 Conclusion 57

2 Matériaux et méthodes 59

2.1 Synthèse des matériaux 63

2.1.1 Synthèse de la portlandite 63

2.1.2 Synthèse des C-S-H cristallisés 65

2.2 Caractérisation des matériaux 67

2.2.1 Caractérisation par DRX 67

2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)...70

2.2.3 Analyse thermogravimétrique 74

2.2.4 Mesure de la surface spécifique.....82

2.2.5 Observation par microscopie 85

2.2.6 Résonance magnétique nucléaire 86

2.3 Méthodes d'irradiation 89

2.3.1 Conditionnement des poudres.....89

2.3.2 Dosimétrie de Fricke 90

2.3.3 Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR.....93

2.3.4 Irradiation par rayonnement gamma 95

2.4 Protocole de désorption des poudres 97

2.4.1 Mesure de la cinétique de désorption/absorption de l'eau.....97

2.4.2 Chauffage en four tubulaire sous vide.....98

2.4.3 Désorption par lyophilisation 98

2.4.4 Echange par solvant 100

2.5 Mesure de la production de H_2 par chromatographie en phase gazeuse 101

2.5.1 Présentation de la chromatographie 101

2.5.2 Protocole de mesure de H_2 104

2.6 Résonance paramagnétique électronique 104

2.6.1 Présentation de la RPE 105

2.6.2 Protocole de mesure par RPE.....109

2.6.3 Méthodes d'isolement des défauts 112

2.6.4 Mesure de la concentration de défauts 115

2.6.5 Traitement des données sous EasySpin 118

3 Production de H_2 par irradiation de $Ca(OH)_2$ 119

3.1 Désorption de $Ca(OH)_2$ 122

3.1.1 Traitement thermique 122

3.1.2 Méthodes de désorption alternatives 127

3.2 Production de H_2 immédiate 128

3.2.1 Mesure de la production de H_2 immédiate 129

3.2.2 Influence de la pureté de la portlandite 132

3.3 Production de H_2 différée 135

3.3.1 Mesure de la production différée 136

3.3.2 Origine de la production différée 137

3.4 Production totale de H_2 144

3.4.1 Evolution de la production totale de H_2 avec la dose 144

3.4.2 Paramètres pouvant influencer la production de H_2 148

3.4.3 Irradiation sous différentes atmosphères gazeuses 155

3.5 Simulation du transport de H_2 dans la portlandite 159

3.5.1 Modèle de diffusion sphérique isotrope 159

3.5.2 Modèle de diffusion en régime subdiffusif 166

3.5.3 Extrapolation aux particules micrométriques 171

3.6 Conclusion 173

4 Production de H_2 par irradiation des C-S-H cristallisés 177

4.1 Radiolyse des C-S-H cristallisés en présence d'eau adsorbée 179

4.2 Désorption des échantillons 181

4.2.1 Méthodes de désorption alternatives 181

4.2.2 Contrôle du statut de l'eau et de l'intégrité de la structure après traitement thermique 188

4.3 Mesure de la production de H_2 avec des électrons accélérés 196

4.3.1 Tobermorite 9 Å 197

4.3.2 Tobermorite 11 Å 200

4.3.3 Méta-jennite 205

4.3.4 Irradiation des C-S-H cristallisés sous différentes atmosphères gazeuses 206

4.4 Mesure de la production de H_2 par rayonnement gamma 209

4.4.1 Tobermorite 9 Å 209

4.4.2 Tobermorite 11 Å et méta-jennite 210

4.5 Conclusion 212

5 Mécanismes réactionnels 215

5.1 Préambule 217

5.2 Portlandite 218

5.2.1 Inventaires des défauts paramagnétiques radio-induits 218

5.2.2 Evolution des défauts 229

5.2.3 Mécanismes de production de H_2 dans la portlandite 239

5.3 C-S-H cristallisés 248

5.3.1 Tobermorite 9 Å 248

5.3.2 Tobermorite 11 Å 257

5.3.3 Méta-jennite 259

5.4 Conclusion 263

6 Conclusions et perspectives 267

6.1 Bilan de l'étude 269

6.1.1 Contexte et enjeux 269

6.1.2 Stratégie et conditions expérimentales. 269

6.1.3 Radiolyse des solides comportant de l'eau liée 270

6.2 Transposition à un matériau cimentaire réel 273

6.2.1 Hypothèses de transposition 273

6.2.2 Calcul des termes sources 275

6.3 Perspectives 278

6.3.1 Poursuite des travaux expérimentaux 278

6.3.2 Poursuite des travaux de modélisation 279

Bibliographie 281

Annexes 295

Glossaire :

Méthodes d'analyse :

µ-GC : micro-chromatographie en phase gazeuse

FT-IR : Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

DRX : Analyse thermogravimétrique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

ATG : Analyse thermogravimétrique

RPE : Résonance paramagnétique électronique

Contexte de l'étude :

Pâte cimentaire : Matériau obtenu après hydratation d'un ciment

C-S-H cristallisés : Matériau cristallin de formule générique $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$

C-S-H cimentaire : Matériau cryptocristallin de stœchiométrie moyenne ≈ $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,80}$

Déchets MA-VL : Déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité

DM : Dynamique moléculaire

Eau de cristallisation : Molécule d'eau occupant une place cristallographique définie et participant à la structure moléculaire de certains minéraux

Eau de constitution : Liaisons O-H d'un matériau

Matériaux étudiés :

- Portlandite : $Ca(OH)_2$
- Tobermorite 9 Å : $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$
- Tobermorite 11 Å : $Ca_5Si_6O_{16}.5H_2O$
- Méta-jennite : $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$

- Eau de cristallisation
- Eau de constitution

Portlandite H.S. : Poudre de $Ca(OH)_2$ synthétisée avec une poudre de CaO (99,95% de pureté) et présentant une surface spécifique de 25 $m^2.g^{-1}$ (BET azote)

Portlandite L.S. : Poudre de $Ca(OH)_2$ fabriquée par cyclage thermique en réacteur hydrothermal d'une poudre de portlandite H.S. et présentant une surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$ (BET azote)

Portlandite U.P. : Poudre de $Ca(OH)_2$ synthétisée avec une poudre de CaO (99,998% de pureté) principalement dédiée aux mesures par RPE et présentant une surface spécifique de 15 $m^2.g^{-1}$ (BET azote)

Portlandite U.X. : Poudre de $Ca(OH)_2$ fabriquée par cyclage thermique en réacteur hydrothermal d'une poudre de portlandite U.P. et présentant une surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$ (BET azote)

Introduction générale

La France produit environ 75% de son énergie électrique grâce à 56 réacteurs nucléaires répartis sur 18 sites. Elle dispose également de nombreux sites où sont menées des activités nucléaires dédiées au retraitement et à l'élaboration du combustible, à la défense, à la recherche et aux soins. Ces différentes activités l'amènent à devoir gérer une quantité de déchets radioactifs estimée à environ 1,76 million de mètres cubes en 2021. A cette quantité viennent s'ajouter environ 30 000 tonnes supplémentaires chaque année. En fonction de leur nature, les déchets radioactifs ne sont pas traités de la même façon. Ils peuvent ainsi être placés dans différentes catégories en fonction de leur activité et de leur durée de vie (**Fig. 1**).

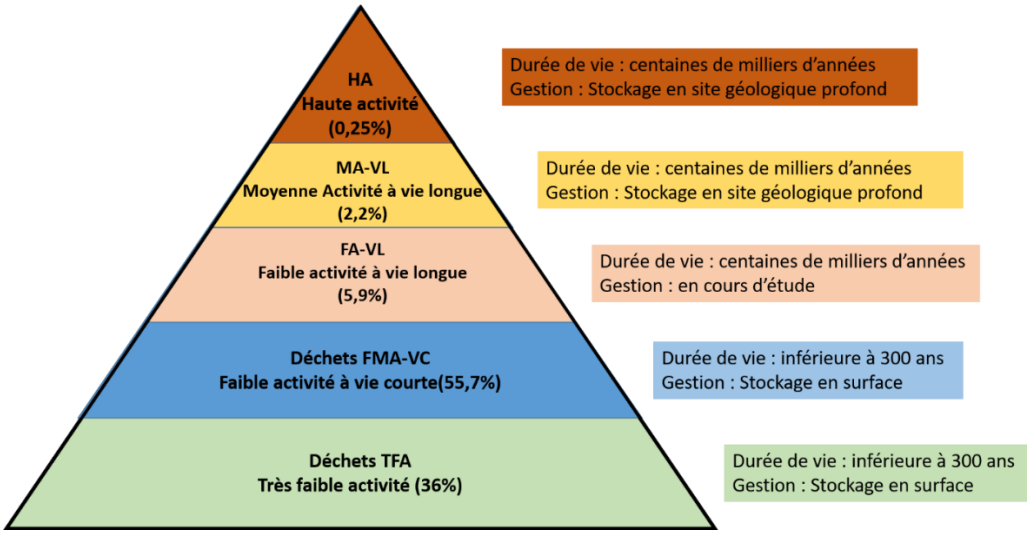

Fig. 1 : *Typologie et proportions respectives des différents déchets radioactifs sur l'intégralité de l'inventaire (1,76 millions de mètres cubes en France en 2021). Données issues de https://inventaire.andra.fr/les-donnees/les-dechets-radioactifs/dechets-radioactifs-bilan-fin-2021*

L'écrasante majorité des déchets radioactifs (97%) présente un niveau de radioactivité faible et une durée de vie relativement courte (inférieure à 300 ans). Ces déchets sont stockés dans des sites de surface pour des durées variables jusqu'à ce que leur activité radioactive ait suffisamment diminué pour qu'ils soient considérés comme des déchets ordinaires et éliminés par les voies de retraitement classiques.

Les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL), qui représentent environ 3% du volume total, resteront radioactifs pour des durées estimées à plusieurs centaines de milliers d'années. Pour des raisons évidentes de sûreté, leur stockage dans des sites de surface n'est pas une solution pérenne pour le long terme. Sous réserve de faisabilité technique, le stockage en couche géologique profonde est la solution retenue par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets

RAdioactifs)* pour les déchets HA et MA-VL. Cette solution prévoit l'enfouissement des déchets dans une couche géologique imperméable située à plusieurs centaines de mètres sous la surface. Cet enfouissement définitif permettra d'isoler les déchets sur une période suffisamment longue, afin qu'ils ne représentent plus une menace pour la biosphère. En France, le projet de stockage Cigéo* prévoit l'enfouissement des déchets sur le site de Bure dans la région Grand Est (**Fig. 2**). Le centre de stockage, actuellement à l'étude, prévoit l'accueil de 85 000 m^3 de déchets, dont 75 000 m^3 de déchets MA-VL et 10 000 m^3 de déchets HA. Plus de la moitié de ces déchets, a déjà été produite, et attend la mise en exploitation du site pour pouvoir y être stockée.

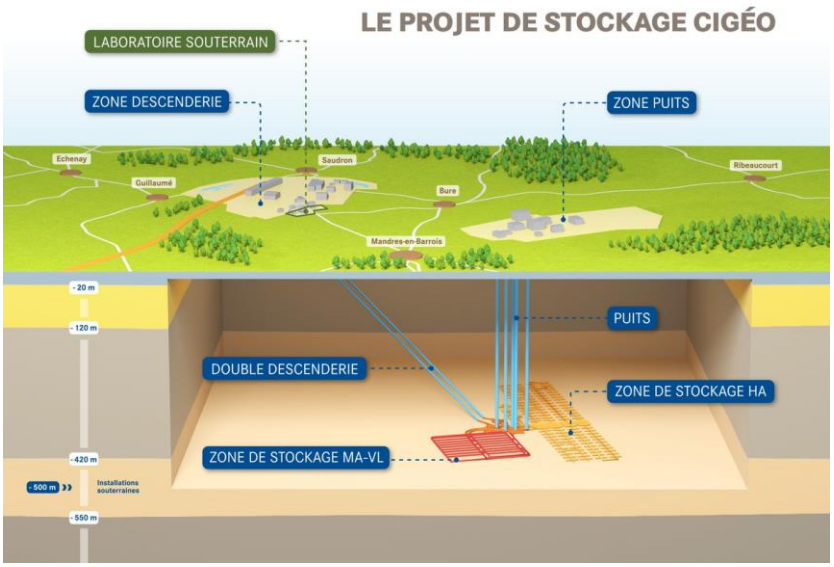

***Fig. 2** : Schéma du site de stockage Cigéo à Bure (Grand Est). D'après https://www.cigeo.gouv.fr*

Le stockage en couche géologique profonde suppose une mise en forme préalable des déchets nucléaires. Le conditionnement des déchets MA-VL prévoit, selon les cas, l'utilisation de matériaux cimentaires pour le conteneurage (coques en béton) ou pour l'enrobage (coulis, mortiers). Ce conditionnement préalable a pour but d'assurer la tenue mécanique des déchets et de faire office de première barrière de confinement, afin d'éviter la dissémination des radionucléides dans l'environnement. L'utilisation des matériaux cimentaires comme matrice d'incorporation est une solution intéressante pour plusieurs raisons : (i) c'est un matériau relativement bien connu, (ii) il est peu coûteux, (iii) il est facile à mettre en œuvre, (iv) il présente une très bonne résistance aux rayonnements ionisants [1] et (v) son caractère très basique permet la précipitation de nombreux radionucléides, limitant ainsi leur diffusion dans l'environnement.

Au sein des matériaux cimentaires, la pâte enrobant les granulats ou les déchets contient par nature une grande quantité d'eau, étant obtenue par hydratation d'un ciment anhydre. Une fraction importante de l'eau utilisée est consommée pour la précipitation des phases solides hydratées (durcissement de la pâte cimentaire). Cette eau participe à la structure des minéraux et est qualifiée

*https://www.andra.fr/

d'eau chimiquement liée. L'excédent nécessaire à la mise en œuvre demeure sous forme d'eau résiduelle dans la porosité (eau porale) et est qualifiée d'eau libre. Lorsque de l'eau est exposée à un rayonnement ionisant, elle se décompose : c'est la radiolyse de l'eau, ce qui conduit notamment à la formation de dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$. L'accumulation de ce gaz, potentiellement explosif dans l'environnement des colis de déchets, et dans une moindre mesure susceptible de générer une surpression interne, est un phénomène qu'il convient de quantifier dans le cadre de l'analyse de sûreté. Cette quantification du risque passe par la compréhension et la modélisation des phénomènes mis en jeu afin d'estimer, avec une marge de sécurité suffisante, la production de dihydrogène au sein des différents types de colis. Il est donc important de prendre en compte la présence d'eau dans les matrices cimentaires exposées aux rayonnements des déchets nucléaires.

De par le risque qu'il représente, le phénomène de radiolyse au sein des colis de déchets nucléaires cimentés a déjà fait l'objet de diverses études [2,3]. Les études réalisées précédemment reposent sur l'hypothèse que seule l'eau porale, dite libre, présente dans la porosité de la matrice cimentaire, participe à la production de dihydrogène. La décomposition radiolytique de l'eau chimiquement liée (eau de cristallisation ou de constitution), présente dans les phases solides, était jusqu'à présent considérée comme négligeable. Cette hypothèse a été remise en question par des études mettant en évidence une radiolyse potentielle au sein de phases solides [4–7]. La contribution de ces dernières à la production de dihydrogène total demeure toutefois peu claire. En effet, les rendements radiolytiques de production de dihydrogène, mesurés sur des pâtes cimentaires ou sur des minéraux modèles, varient beaucoup d'une expérience à l'autre. Cela suggère l'existence de biais expérimentaux mais s'explique aussi par des conditions opératoires qui ne sont jamais exactement les mêmes. Par ailleurs, les mécanismes réactionnels correspondants ne sont pas clairement identifiés. Dans ce contexte et dans la perspective de compléter le modèle actuellement mis en œuvre pour évaluer le terme source hydrogène des colis de déchets cimentés, le travail de recherche prévoit d'aborder successivement les points suivants :

- optimiser les protocoles de séchage permettant d'irradier des poudres minérales sans eau adsorbée ;
- mettre en évidence une éventuelle contribution de différents minéraux (portlandite et C-S-H cristallins modèles) à la formation de dihydrogène ;
- aborder les mécanismes de formation à l'aide de techniques complémentaires (résonance paramagnétique électronique, dynamique moléculaire, résonance magnétique nucléaire, etc).

Les résultats de cette étude seront structurés de la manière suivante : le premier chapitre se consacrera à l'état de l'art, exposant les connaissances actuelles sur la radiolyse des phases solides d'une pâte cimentaire. Le deuxième chapitre détaillera les méthodes utilisées dans cette thèse, ainsi que les diverses caractérisations effectuées sur les matériaux étudiés ($Ca(OH)_2$, tobermorite 9 Å, tobermorite 11 Å, méta-jennite). Étant donné que la portlandite et les C-S-H cristallisés sont des matériaux distincts, le troisième chapitre traitera de la radiolyse de la portlandite et des paramètres pouvant influencer la production de H_2, tandis que le quatrième chapitre fera de même pour les C-S-H

cristallisés. Le cinquième chapitre, centré sur la résonance paramagnétique électronique, une technique largement utilisée pour décrire les espèces paramagnétiques formées sous irradiation, cherchera à décrire les mécanismes réactionnels conduisant à la production de H_2 radiolytique dans les matériaux étudiés. Après être revenu sur les résultats marquants de ce travail, le dernier chapitre tentera d'en tirer les conséquences sur le comportement des matériaux cimentaires réels puis discutera des perspectives de recherche envisageables.

Chapitre 1
Etat de l'art

L'étude de la radiolyse d'une pâte cimentaire nécessite de faire un lien entre la chimie des matériaux cimentaires et la chimie sous rayonnement. Ces deux disciplines présentent chacune leur terminologie et leurs spécificités. Ce premier chapitre tentera de donner les bases relatives à chacune d'elles, avant d'effectuer une revue des différents travaux évoquant la radiolyse des matériaux cimentaires et participant ainsi à la définition d'une stratégie générale de l'étude.

La pâte de ciment hydratée est un matériau majoritairement composé de portlandite ($Ca(OH)_2$) et de C-S-H cimentaire (silicate de calcium hydraté) qui est un matériau en partie amorphe (cryptocristallin). Bien que ce matériau soit étudié depuis longtemps, il n'existe en conséquence aucun consensus sur sa structure exacte. Au cours du temps, différents modèles, majoritairement basés sur l'intrication de C-S-H nanocristallins, ont été imaginés afin de décrire ce milieu complexe. Lors de l'interaction entre un rayonnement ionisant et la matière, des espèces fortement réactives sont créées et modifient l'organisation atomique du matériau irradié. Il s'ensuit la création de nouvelles espèces dont H_2 fait partie. De par sa nature, la pâte cimentaire contient deux types d'eau chimiquement liée : l'eau de constitution (liaisons O-H) et l'eau de cristallisation (molécule d'eau, généralement cordonnée autour d'un cation, occupant une position cristallographique définie). Ces deux types d'eau représentent les deux sources de H_2 pouvant provenir de la radiolyse des phases solides.

Le matériau cimentaire constitue un milieu particulier dans lequel le C-S-H cimentaire et les microcristaux de portlandite constitutifs sont au contact de l'eau porale résiduelle. Lorsqu'elle est irradiée, une pâte cimentaire produit une quantité substantielle de H_2. Ce H_2 provient en grande partie de la radiolyse de l'eau porale, également appelée eau libre. Quelques études se sont intéressées à la radiolyse des pâtes cimentaires ou des hydroxydes en tentant préalablement de retirer l'eau des échantillons. La plupart de ces études mettent en évidence une production plus ou moins importante de H_2 lorsque les échantillons sont irradiés. Une comparaison avec les oxydes métalliques, qui ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène mais uniquement de l'eau adsorbée comme source de H_2, indique que la production de H_2 issue de la radiolyse de l'eau adsorbée peut être extrêmement élevée dans le cas d'un matériau pulvérulent. Ainsi, il est possible qu'une grande partie du H_2 mesuré dans les différentes études, provienne d'eau adsorbée résiduelle. D'une façon générale, les protocoles de désorption sont insuffisamment décrits et l'état de surface (présence d'eau adsorbée résiduelle ou non) ne fait souvent l'objet d'aucune caractérisation. Dans ces conditions, il semble que la présence d'eau adsorbée ne puisse pas être exclue et que les rendements de production de H_2 rapportés soient probablement surestimés.

Afin d'éviter la reproduction de ce biais expérimental et dans une optique de simplification du problème, il a été décidé d'étudier la radiolyse de la pâte cimentaire et la production de H_2 consécutive par l'intermédiaire de minéraux modèles. Afin de couvrir l'ensemble des types d'eau chimiquement liée, dont le comportement sous irradiation n'est pas nécessairement identique, tout en demeurant proche de la nature de la pâte cimentaire, quatre minéraux modèles ont été sélectionnés :

- Portlandite : $Ca(OH)_2$
- Tobermorite 9 Å : $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$
- Tobermorite 11 Å : $Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$
- Méta-jennite : $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$

- Eau de constitution
- Eau de cristallisation

Cette sélection raisonnée tient compte de la nécessité d'appliquer un traitement de désorption sur les échantillons étudiés afin de ne travailler qu'avec les minéraux les plus exempts d'eau adsorbée possible. Cette condition apparaît comme nécessaire en vue de mettre en évidence une production de H_2 issue de la radiolyse des seules phases solides. D'autres minéraux, plus hydratés et légèrement plus proches de la pâte cimentaire (jennite et tobermorite 14 Å) ont été envisagés mais n'ont pas été retenus en raison de leur instabilité vis-à-vis des traitements de désorption.

Plan du chapitre 1

1 Etat de l'art 15

1.1 Les matériaux cimentaires 19

1.1.1 Généralités 19

1.1.1.1 Fabrication d'un ciment Portland 19

1.1.1.2 Composition d'un ciment Portland 19

1.1.2 Produits d'hydratation majoritaires 20

1.2 Structure de la pâte cimentaire 21

1.2.1 Le C-S-H cimentaire 21

1.2.1.1 Stœchiométrie du C-S-H cimentaire 21

1.2.1.2 Structure et cohérence du C-S-H cimentaire 22

1.2.1.3 Modèles cristallins du C-S-H cimentaire 24

1.2.2 La portlandite dans la pâte cimentaire 27

1.2.3 L'eau dans la pâte cimentaire 28

1.2.3.1 L'eau liquide 28

1.2.3.2 L'eau chimiquement liée 29

1.2.3.3 Répartition de l'eau chimiquement liée 30

1.3 La radiolyse 32

1.3.1 Rappels théoriques 32

1.3.1.1 Radioactivité 32

1.3.1.2 Rendement radiolytique 33

1.3.2 Radiolyse de l'eau liquide 34

1.3.3 Radiolyse des matériaux solides 37

1.3.4 Radiolyse des matériaux hétérogènes 37

1.3.5 Radiolyse de l'eau adsorbée 38

1.4 Irradiation des matériaux cimentaires et production de H_2 43

1.4.1 Irradiation d'une pâte de ciment 43

1.4.2 Irradiation de la portlandite et autres hydroxydes 45

1.5 Défauts radio-induits 47

1.5.1 Les hydroxydes 47

1.5.2 La pâte cimentaire 49

1.6 Minéraux modèles 50
1.6.1 Choix des minéraux modèles 50
1.6.2 Portlandite 52
1.6.2.1 Structure 52
1.6.2.2 Mobilité des atomes d'hydrogène 53
1.6.3 Les C-S-H cristallisés 54
1.6.3.1 La tobermorite 11 Å (tobermorite stricto sensu) 54
1.6.3.2 La tobermorite 9 Å (riversideite) 55
1.6.3.3 La méta-jennite 56
1.7 Conclusion 57

1.1 Les matériaux cimentaires

1.1.1 Généralités

Le ciment est une poudre polycristalline anhydre formant avec l'eau, ou une solution saline, une pâte plastique liante, susceptible d'enrober des substances variées (ordinairement, sable et granulats) puis de faire prise et de durcir au cours de l'hydratation. Comme mentionné dans l'introduction générale, les propriétés du ciment en font un matériau de choix pour le conditionnement des déchets radioactifs de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Il existe une grande variété de ciments commerciaux qui diffèrent essentiellement par la nature et la proportion de leurs additions minérales. En vue de mettre en évidence une contribution des hydrates cimentaires, à la production de H_2 sous irradiation, cette étude se focalisera uniquement sur les produits d'hydratation du ciment CEM I (ciment Portland) qui peut être considéré comme le ciment de référence.

1.1.1.1 Fabrication d'un ciment Portland

Le ciment Portland est fabriqué à partir d'un mélange contenant environ 80% de calcaire ($CaCO_3$) et 20% d'argile. Ces deux constituants sont d'abord broyés, puis chauffés à 1450 °C dans un four de cimenterie. Au cours de cette cuisson, plusieurs réactions majeures se produisent :

- la décarbonatation du calcaire vers 850 °C pour former de l'oxyde de calcium ou chaux vive :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_{2(g)} \qquad \textbf{R. 1}$$

- la déshydratation des argiles ;
- la formation d'aluminate tricalcique $3\ CaO.Al_2O_3$ (C_3A) et de ferro-aluminate tétracalcique ;$4\ CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (C_4AF) ;
- la formation de silicate bicalcique $2\ CaO.SiO_2$ (C_2S) ;
- la conversion à haute température (> 1300 °C) d'une grande partie du silicate bicalcique en silicate tricalcique (C_3S) :

$$2\ CaO.SiO_2 + CaO \rightarrow 3\ CaO.SiO_2 \qquad \textbf{R. 2}$$

Afin de d'alléger les notations, une nomenclature propre à la chimie du ciment est couramment utilisée pour désigner les oxydes (**Tableau 1**)

Tableau 1 *: Désignation des oxydes en notation cimentière*

Oxyde	CaO	SiO_2	H_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3
Ecriture réduite	*C*	*S*	*H*	*A*	*F*

Ainsi, en utilisant cette nouvelle notation, le silicate tricalcique ($3\ CaO.SiO_2$) s'écrit C_3S.

1.1.1.2 Composition d'un ciment Portland

Avant son utilisation et sa transformation en pâte cimentaire hydratée, un ciment Portland standard est majoritairement constitué de 4 phases (**Tableau 2**).

Tableau 2 *: Composition d'un ciment Portland standard*

Constituant	Alite (C_3S)	Bélite (C_2S)	Aluminate tricalcique (C_3A)	Ferro-aluminate tétracalcique (C_4AF)
Composition	$3\ CaO.SiO_2$	$2\ CaO.SiO_2$	$3\ CaO.Al_2O_3$	$4\ CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion	50 % - 65 %	15 % - 20 %	5 % - 15 %	5% - 10 %

D'après le **Tableau 2**, l'alite et la bélite forment les deux phases majoritaires du ciment. Elles correspondent respectivement au silicate tricalcique et bicalcique. Dans une proportion moindre, de l'aluminate tricalcique et le ferro-aluminate tétracalcique sont également présents. D'autres produits, issus des impuretés contenues dans les composés initiaux, peuvent également être présents dans des proportions minoritaires.

1.1.2 Produits d'hydratation majoritaires

L'hydratation du ciment Portland conduit à la formation de produits hydratés dont la grande majorité est constituée par le silicate de calcium hydraté (C-S-H) cimentaire et la portlandite. Dans ces conditions, en vue d'étudier un système simplifié, il semble judicieux de ne prendre en considération que l'hydratation du silicate tricalcique qui est la phase anhydre principale du ciment Portland (**Tableau 2**). Au contact de l'eau, le silicate tricalcique (C_3S) s'hydrate pour former du silicate de calcium hydraté (C-S-H cimentaire) et de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, également appelé portlandite (CH). La stœchiométrie globale de la réaction d'hydratation du C_3S est la suivante [8,9] :

$$Ca_3SiO_5 + (3 - x + y).H_2O \rightarrow (CaO)_xSiO_2(H_2O)_y + (3 - x).Ca(OH)_2 \qquad \textbf{R. 3}$$

avec $(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$ la stœchiométrie moyenne du C-S-H cimentaire.

Notons que l'hydratation de la bélite (**R. 4**), qui représente la seconde phase majoritaire, conduit à la formation des mêmes produits, mais dans des proportions différentes, et qu'une quantité de portlandite plus faible est obtenue dans ce cas.

$$Ca_3SiO_5 + (2 - x + y).H_2O \rightarrow (CaO)_xSiO_2(H_2O)_y + (2 - x).Ca(OH)_2 \qquad \textbf{R. 4}$$

Le terme C-S-H, auquel il sera fait de nombreuses fois référence dans ce manuscrit, peut prendre plusieurs significations. De manière générale, les C-S-H (silicates de calcium hydratés) représentent une famille de minéraux présentant une stœchiométrie générique du type $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$. Il est cependant important de distinguer le C-S-H cimentaire des C-S-H cristallisés.

- C-S-H cristallisés : matériaux cristallins, présentant une stœchiométrie fixe et pouvant être fabriqués par voie hydrothermale,
- C-S-H cimentaire : matériau amorphe présentant une stœchiométrie moyenne et localement variable, issu de l'hydratation d'une pâte de ciment ou de C_3S ou par précipitation d'une solution de CaO et SiO_2.

1.2 Structure de la pâte cimentaire

La réaction d'hydratation du C_3S (**R. 3**) conduit donc à la formation d'un mélange de C-S-H cimentaire et de portlandite. Contrairement à la portlandite, le C-S-H cimentaire est un matériau très peu cristallisé. Une pâte cimentaire obtenue à partir de C_3S hydraté est donc constituée de zones cristallisées majoritairement composées de cristaux de $Ca(OH)_2$ et de zones quasi-amorphes (gel) majoritairement composées de C-S-H cimentaire. La **Fig. 3** présente une observation au microscope électronique d'une pâte de ciment âgée de 7 jours [10]**.** Les larges structures de couleur gris clair observées sur la **Fig. 3** correspondent à des cristaux de portlandite (CH), tandis que les structures blanches correspondent à du C_3S encore non hydraté. L'ensemble baigne dans un massif désordonné de C-S-H cimentaire présentant à première vue les caractéristiques d'un gel.

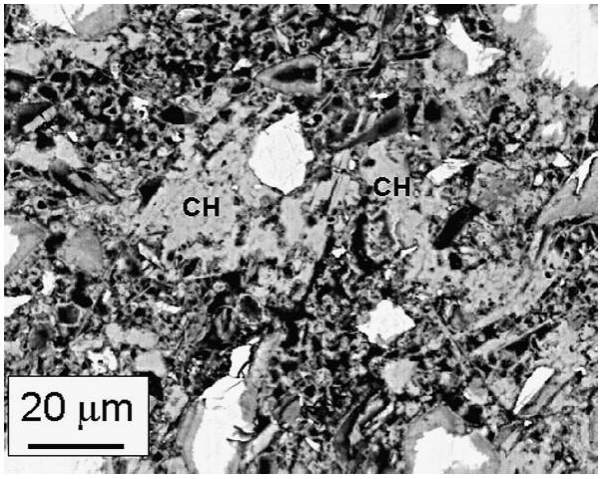

Fig. 3 *: Cristaux d'hydroxyde de calcium (CH) au sein d'un gel amorphe de C-S-H dans une pâte cimentaire de rapport massique eau/ciment = 0,45 âgée de 7 jours. Extrait de* [10].

1.2.1 Le C-S-H cimentaire

1.2.1.1 Stœchiométrie du C-S-H cimentaire

Contrairement aux C-S-H cristallisés d'origine hydrothermale, qui sont des matériaux bien cristallisés et dont la stœchiométrie est déterminée, la stœchiométrie du C-S-H cimentaire n'est pas fixe. Des expériences de diffusion neutronique ont néanmoins permis d'établir la stœchiométrie moyenne du C-S-H cimentaire d'un ciment Portland [11]. Cette méthode, effectuée sans déshydratation préalable, permet de préserver l'état de C-S-H (pas de déshydratation). Une stœchiométrie moyenne $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,80}$ a pu être ainsi établie. Il est généralement admis que les C-S-H formés au cours de l'hydratation d'un ciment Portland standard présentent un rapport moyen *Ca/Si ≈ 1,7* [12–14]. Une valeur *Ca/Si ≈ 1,8* est également proposée par d'autres études et pourrait correspondre davantage à la valeur réelle d'un C-S-H cimentaire en équilibre avec de la portlandite [7,15].

Notons cependant que cette stœchiométrie correspond à une valeur moyenne et que des fluctuations locales peuvent être observées. Il a ainsi été établi que le rapport *Ca/Si* pouvait localement varier de 0,7

à 3,9 [16–19] au sein du matériau. Admettons néanmoins que ces larges fluctuations sont en partie dues à l'analyse stœchiométrique de zones, dont certaines correspondent à des zones de mélange ne contenant pas exclusivement du C-S-H cimentaire, et qu'un intervalle de fluctuation plus réduit est probable.

1.2.1.2 Structure et cohérence du C-S-H cimentaire

Bien que souvent considéré comme un gel, le C-S-H cimentaire correspond en réalité à un matériau de très faible cristallinité (cryptocristallin). Des structures cristallines, d'une taille d'environ 5 à 12 nm, selon la direction d'observation, ont ainsi été observées dans des échantillons de pâte cimentaire [19,20].

Le C-S-H cimentaire est formé par précipitation des ions $SiO(OH)_3{}^-$ et Ca^{2+} lorsque leur concentration devient suffisante. Dans le cas d'un ciment Portland, ces ions sont fournis par dissolution de C_3S, C_2S etc. Il est également possible de reproduire ce mécanisme en laboratoire par dissolution de CaO et de SiO_2. De manière simplifiée, le bilan réactionnel peut être considéré comme suit :

$$x\ CaO + SiO_2 + (2+x)\ H_2O \rightarrow x\ Ca(OH)_2 + H_4SiO_4 \Rightarrow\ C-S-H \qquad \textbf{R. 5}$$

Notons que, selon la concentration des réactifs utilisés, il est possible de fabriquer du C-S-H cimentaire sur une gamme étendue de rapports *Ca/Si* (**Fig. 4**). De nombreux travaux ont été réalisés afin d'expliquer les différences de rapport observées. Les études effectuées ont établi un lien entre le rapport *Ca/Si* et la concentration en ions calcium $[Ca^{2+}]$ à l'équilibre dans la solution [21–24].

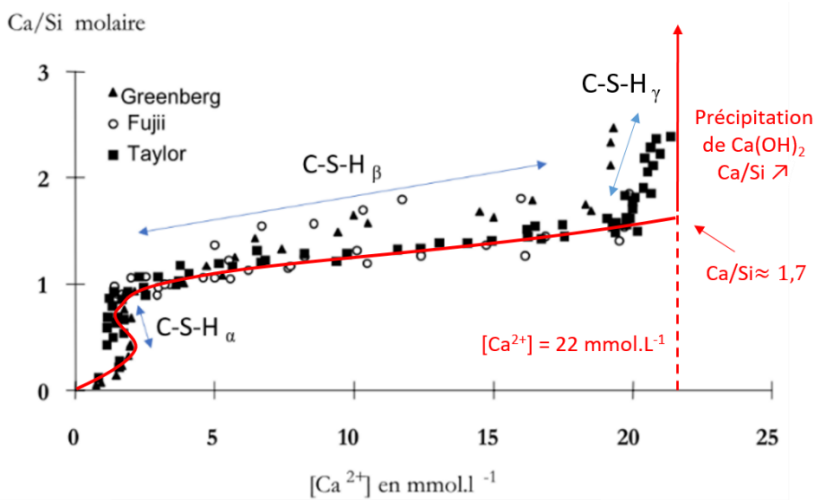

***Fig. 4** : Evolution de la stœchiométrie moyenne des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution. Extrait de* [25]

D'après la **Fig. 4**, plus la concentration en ions Ca^{2+} dans la solution est élevée, plus le C-S-H obtenu présente un rapport *Ca/Si* élevé. Une analyse plus précise permet d'identifier trois domaines d'existence pour les C-S-H cimentaires en fonction de la concentration en ions Ca^{2+} :

- **C-S-H$_\alpha$** : ce domaine correspond à $[Ca^{2+}] < 2 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$. Il se caractérise par l'existence de C-S-H pour lesquels $0{,}66 < Ca/Si < 1$. Lorsque $Ca/Si < 0{,}66$, une coexistence des C-S-H avec un gel de silice est observée.
- **C-S-H$_\beta$** : ce domaine correspond à une concentration en ions calcium intermédiaire pour lesquels $2 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} < [Ca^{2+}] < 2{,}2 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. Il se caractérise par la coexistence de différents C-S-H de rapport Ca/Si compris entre 1 et 1,7.
- **C-S-H$_\gamma$** : ce domaine est atteint lorsque $[Ca^{2+}] > 2{,}2 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. Cette concentration correspond à la limite de solubilité de la portlandite à 25°C. Ce domaine correspond donc à la coexistence de C-S-H présentant un rapport $Ca/Si \approx 1{,}7$ avec des cristaux de portlandite.

Lorsque la portlandite coexiste avec le C-S-H cimentaire dans la pâte de ciment (**Fig. 3**), l'excès de calcium détermine un rapport Ca/Si ≥ 1,7 dans le C-S-H. Ainsi, de nombreuses études souhaitant éxaminer le C-S-H cimentaire seul choisissent de fabriquer ce dernier avec un rapport 1 < *Ca/Si* < 1,7 car cette configuration permet d'éviter la présence de gel de silice et de portlandite.

Il existe un lien entre le rapport *Ca/Si* moyen du C-S-H cimentaire et la longueur moyenne des chaînes de silicate constitutives [26] (**Fig. 5**). Une longueur moyenne faible indique une faible répétition du motif cristallin, ce qui correspond à un matériau amorphe ou très faiblement cristallisé. Au contraire, une longueur moyenne élevée témoigne d'un niveau de cristallisation plus important. Une transition nette entre matériau légèrement cristallisé et matériau cryptocristallin est observée lorsque *Ca/Si > 0,7*. Le rapport *Ca/Si = 1,7*, associé au C-S-H des pâtes cimentaires, correspond donc à un matériau avec des chaînes de silicate très courtes.

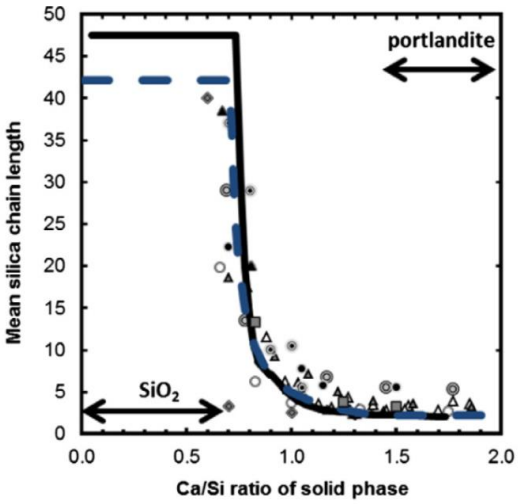

***Fig. 5** : Longueur moyenne des chaînes de silice en fonction du rapport Ca/Si d'une pâte cimentaire. Extrait de* [26].

Ainsi, le C-S-H cimentaire peut être vu comme un matériau cryptocristallin, possédant une cohérence cristalline sur seulement quelques nanomètres, avec une stœchiométrie moyenne assez bien définie mais localement variable.

1.2.1.3 Modèles cristallins du C-S-H cimentaire

Différents modèles ont été avancés afin de rendre compte de la stœchiométrie du C-S-H cimentaire ainsi que de son absence de cristallinité à large échelle. La plupart des modèles impliquent la création « d'alliages » de matériaux intriqués présentant une faible cristallinité. Ces « alliages » sont généralement constitués de C-S-H cristallisés et de portlandite nanocristalline plus ou moins imbriqués.

Bien que le C-S-H cimentaire soit un matériau très faiblement cristallisé, la mise en évidence de ressemblances dans les diffractogrammes de la tobermorite 11 Å et du C-S-H cimentaire par Bernal en 1952 [27], a d'abord conduit à imaginer des « alliages » à base de tobermorite. La tobermorite 11 Å correspond à un minéral de formule chimique $Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$ [28]. Le terme 11 Å fait référence à l'espace interfeuillet entre les plans de CaO du minéral. Ainsi, il a d'abord été supposé que le C-S-H cimentaire pouvait être décrit comme un mélange de tobermorite 11 Å et de $Ca(OH)_2$ [29]. Dans ce modèle, la tobermorite est prise en sandwich entre des couches de portlandite nano-cristallisées. Dans un modèle similaire, Fuji *et al* ont imaginé le C-S-H comme une solution solide de tobermorite 14 Å et de $Ca(OH)_2$ [30]. La tobermorite 14 Å (ou plombiérite) correspond à un minéral de formule ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.7H_2O$) [28,31]. Dès les années 1950, Taylor a mis en évidence l'existence de deux types de C-S-H, respectivement nommés C-S-H(I) et C-S-H(II) [21]. Le C-S-H(I) présenterait des similitudes avec le groupe des tobermorites [21], tandis que le C-S-H(II) présenterait plus de ressemblance avec la jennite ($Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.8H_2O$) [32]. Des ressemblances entre la jennite, la tobermorite et le C-S-H cimentaire ont été évoquées plus tard grâce à des expériences de spectroscopie Raman [33], confirmant un lien entre ces trois composés. Une visualisation de la structure de la tobermorite 14 Å et de la jennite, extraite de [34], est proposée sur la **Fig. 6**.

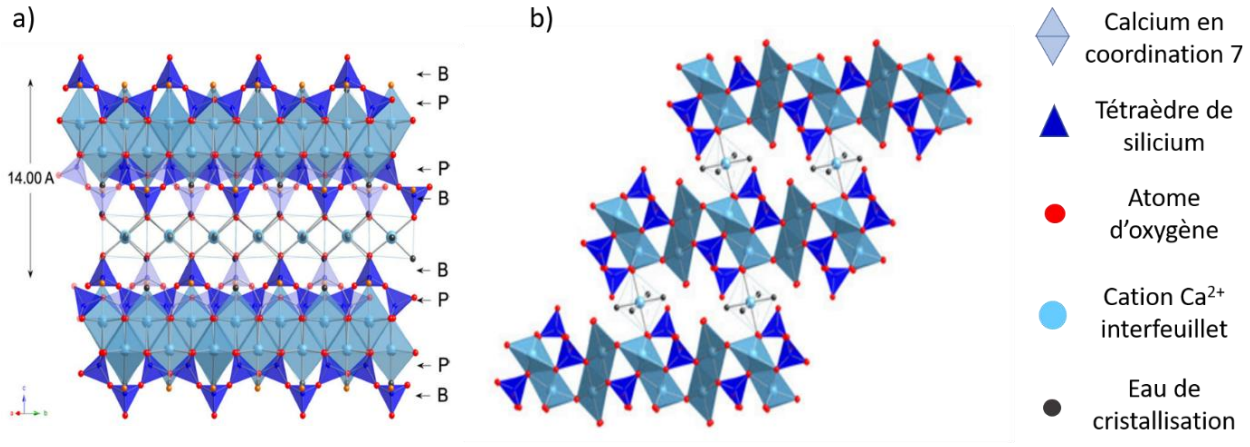

***Fig. 6** : Structure de deux C-S-H cristallisés. a) Structure en feuillet de la tobermorite 14 Å. (P) tétraèdre de silicium apparié, (B) tétraèdre de silicium pontant. b) Structure de la jennite. Image extraite de* [34].

Dans une étude sur le C-S-H cimentaire, Taylor *et al* ont ainsi imaginé l'existence de motifs imparfaits de tobermorite 14 Å et de jennite [35]. Dans ce modèle, les tétraèdres de silicium des motifs de jennite et de tobermorite sont plus ou moins dépolymérisés, ce qui entraîne, un raccourcissement des chaînes, une faible cristallinité et permet d'augmenter le rapport *Ca/Si* (**Fig. 7**).

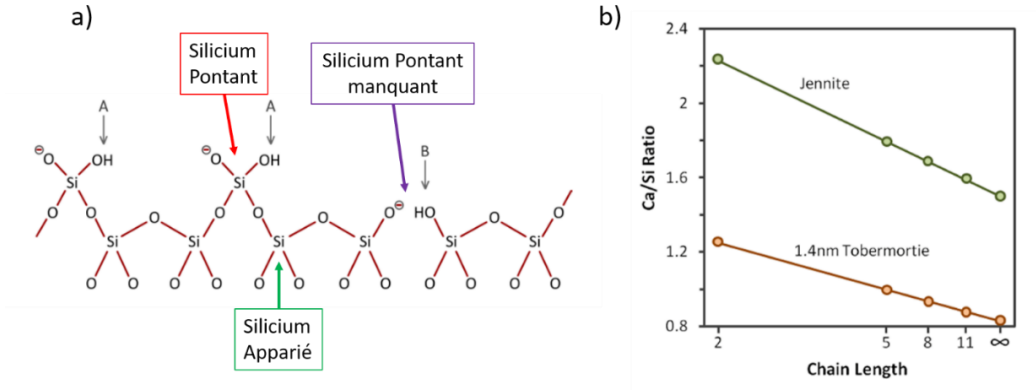

Fig. 7 *: Illustration du modèle de Taylor. a) Dépolymérisation des chaînes de silicium de la tobermorite 14 Å ou de la jennite. (A) Groupement OH, (B) omission d'un silicium pontant. b) Evolution du rapport Ca/Si théorique en fonction de la longueur des chaînes de silicium (3n-1) par omission d'un tétraèdre de silicium pontant. Extrait de* [36]*.*

Quelques années plus tard, Richardson et Groves ont imaginé un autre modèle concevant le gel de C-S-H comme un mélange de deux phases [37,38]. Selon ce modèle, une première phase notée *T/J* serait ainsi constituée de tobermorite 14 Å et de jennite, tandis qu'une seconde phase, notée *T/CH*, serait constituée de tobermorite 14 Å et de nanocristaux de portlandite. Si le modèle des solutions solides de tobermorite 14 Å/jennite et tobermorite 14 Å/portlandite de Grooves *et al* a prévalu durant des années [37], il a été progressivement remis en question. En particulier, l'hypothèse de la présence de jennite a été progressivement abandonnée au profit d'un C-S-H composé uniquement de motifs tobermoritiques altérés [39–43].

Notons que certains modèles supposent l'existence de portlandite nanocristalline en étroite intrication avec des C-S-H très faiblement cristallisés. Le recours à la portlandite nanocristalline se justifie par le fait que la tobermorite présente un rapport *Ca/Si* de 0,83 et la jennite *Ca/Si = 1,5*. Ainsi, aucun de ces deux minéraux ne permet de rendre compte de la stœchiométrie moyenne du C-S-H cimentaire dont le rapport *Ca/Si* est sensiblement plus élevé. Cette portlandite ne présenterait pas d'existence propre en dehors du C-S-H cimentaire, et serait indiscernable de la portlandite cristallisée (issue de la réaction **R. 3**) précipitant sous forme de cristaux massifs (**Fig. 3**). Une telle portlandite est difficile à observer par diffraction des rayons X (DRX), ce qui ne permet pas sa détection directe. Des preuves indirectes de son existence ont néanmoins été mises en évidence. Des expériences de lixiviation successives, réalisées sur des C-S-H de rapport *Ca/Si* élevé (supérieur à 1,25) ont conduit à une convergence de la stœchiométrie vers un rapport *Ca/Si* $\approx$ *1,25* [44]. L'explication retenue est que seule la portlandite (plus soluble), intrinsèquement liée au C-S-H, est lixiviée, ce qui conduit à une baisse progressive du rapport *Ca/Si*. Des quantifications de la portlandite, par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique (ATG), sur des pâtes de ciment ont également démontré qu'une plus grande quantité de portlandite était détectée par ATG [45]. La différence de masse peut être expliquée par une portlandite nanocristalline, invisible en DRX, mais détectable par thermogravimétrie. Plus récemment, des analyses sur la micro-dureté de pâtes cimentaires sont venues corroborer la présence d'hydroxyde de calcium

intrinsèquement lié au C-S-H cimentaire [46]. Les observations expérimentales se montrent donc en faveur de la présence de portlandite intimement liée aux C-S-H.

La plupart des modèles présentés précédemment se sont évertués à reproduire le rapport *Ca/Si* du C-S-H cimentaire ainsi qu'à expliciter les ressemblances observées avec les tobermorites et la jennite. Cependant, ils ne rendent pas compte de certaines propriétés telles que la porosité, ou la teneur en eau du C-S-H cimentaire. Concernant la teneur en eau, les expériences de diffusion de neutrons, réalisées par Allen *et al* [11], ont permis d'estimer la stœchiométrie moyenne du C-S-H cimentaire à $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,80}$. La teneur en eau chimiquement de 1,80 par SiO_2 est cependant un peu élevée et il est probable que cette formule tienne en partie compte de l'eau adsorbée. Dans une approche basée sur la physique des milieux granulaires, Jenning *et al* ont imaginé que le C-S-H cimentaire pouvait être vu comme un ensemble de globules présentant une épaisseur moyenne de 5 nm et arrangés de manière aléatoire (**Fig. 8**).

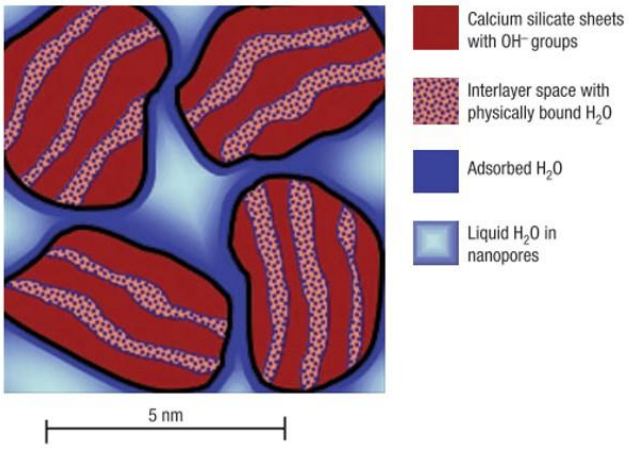

Fig. 8 *: Représentation globulaire du C-S-H cimentaire proposée par Allen et al. Extrait de* [11]**.**

Les globules sont composés de feuillets de C-S-H et présentent une nano-porosité interne (IGP : intraglobular pores). Cette porosité interne, comprenant des pores de quelques nanomètres, serait responsable de la grande quantité d'eau observée. Lorsque cette eau est retirée, la composition moyenne chute et conduit à $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,30}$. Un modèle de structure établi par des calculs de fonctionnelle de la densité (DFT), à partir d'une base tobermoritique, a confirmé que la formule $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,30}$ des globules de Jennings était possible [47]. La **Fig. 9** présente l'évolution du rapport H_2O/SiO_2 en fonction du degré d'hydratation selon le modèle des globules de Jennings [48]. La **Fig. 9c** présente un globule de C-S-H sans eau adsorbée et pour lequel le seul type d'eau présent correspond à l'eau chimiquement liée. Les différents modèles de C-S-H cimentaire présentés ici correspondent à certains des modèles ayant eu le plus d'impact dans la communauté cimentière. Un grand nombre de modèles alternatifs ont été élaborés et n'ont pas été décrits ici. Le lecteur qui le souhaite pourra trouver une liste non exhaustive mais plus complète dans les références suivantes [36,49]. Il n'existe à l'heure actuelle toujours pas de consensus sur la structure exacte du C-S-H cimentaire. Si certains modèles permettent la description de plusieurs observations expérimentales

telles que le rapport *Ca/Si*, la quantité d'eau, ou les données par DRX et RMN, aucun modèle unifié ne permet de rendre compte de l'intégralité des observations effectuées.

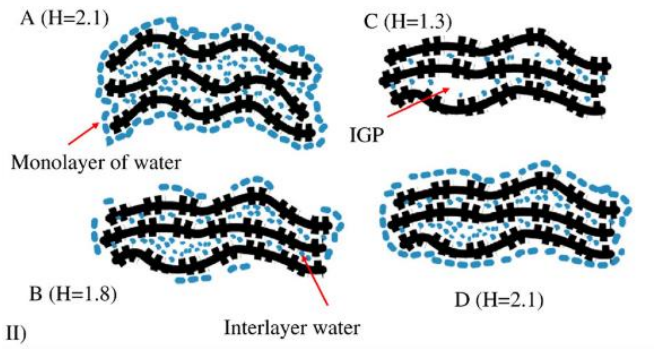

Fig. 9 *: Structure des globules de C-S-H proposée par Jennings et al. A) Globule entièrement saturé avec une monocouche d'eau à la surface. B) Globule partiellement séché avec une grande partie de l'eau de la monocouche éliminée. C) Etat desséché, toute l'eau évaporable est retirée. Les pores intraglobulaires de petite taille (IGP) sont vides. D) Lors de la ré-humidification, l'eau retourne dans les nanopores internes (IGP). Extrait de* [48].

1.2.2 La portlandite dans la pâte cimentaire

La portlandite est l'autre constituant majoritaire obtenu lors de l'hydratation du C_3S ou du C_2S (**R. 3** et **R. 4**). Bien que certains des modèles de C-S-H cimentaire fassent appel à la portlandite nanocristalline, cette dernière existe ordinairement sous forme de microcristaux présentant une taille pouvant atteindre plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines, de micromètres (**Fig. 10**).

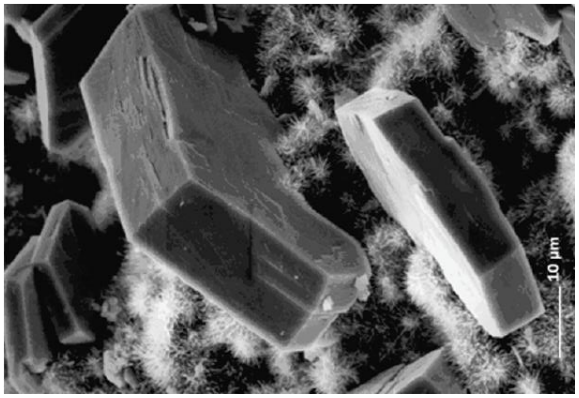

Fig. 10 : *Cliché MEB de cristaux de portlandite dans un ciment Portland. Extrait de* [50]

Il est souvent considéré que la teneur en masse de $Ca(OH)_2$ d'une pâte cimentaire se situe entre 15% et 30% [45,51,52]. Il n'existe cependant presque aucune étude sur la taille moyenne des cristaux de portlandite dans une pâte cimentaire. Notons que ce paramètre est susceptible de varier d'une pâte de ciment à l'autre et selon les conditions d'hydratation et de conservation. Ainsi, dans une étude sur les produits d'hydratation d'une pâte de C_3S, Boyer *et al* ont montré que la surface moyenne des cristaux de portlandite était d'environ de 100 µm² lorsque l'hydratation avait lieu à 30°C, mais qu'une surface moyenne d'environ 400 µm² pouvait être atteinte si l'hydratation avait lieu à 5°C [53]. Des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), effectuées par Allen *et al* [11] ont permis d'estimer la

distribution de la taille des particules de $Ca(OH)_2$ micrométriques composant une pâte cimentaire (**Fig. 11a**). Une extraction des données de la (**Fig. 11a**), réalisée sous le logiciel Fiji et combinée à un traitement sous Matlab, a permis d'extraire la distribution de la taille des particules de $Ca(OH)_2$ établie par Allen *et al (***Fig. 11b**).

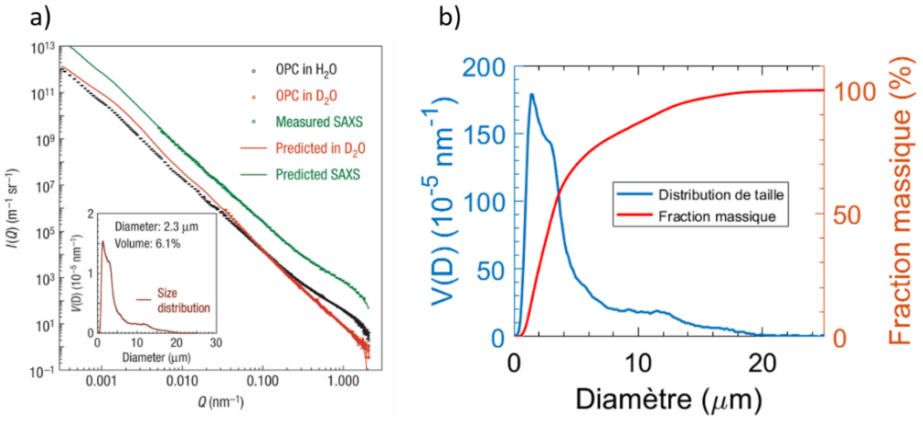

Fig. 11 *: a) Analyse SAXS d'une pâte cimentaire. La vignette interne représente la distribution de cristaux de portlandite de taille micrométrique établie par traitement des données SAXS. Extrait de* [11]*. b) Données extraites par analyse d'image de la figure a. Ligne bleue : distribution de la taille des particules ; ligne rouge : évolution de la fraction massique cumulée en fonction du diamètre des particules.*

L'analyse SAXS fournit un signal dont l'intensité est proportionnelle au volume de matériau détecté. En supposant que les particules sont sphériques, il est donc possible d'estimer l'évolution de la fraction massique cumulée (**Fig. 11b, courbe rouge)**. D'après les travaux de Allen *et al* (**Fig. 11b**), 50% en masse de la portlandite présente un diamètre inférieur à 3,1 µm et 90% un diamètre inférieur à 10 µm. Il est ainsi possible d'imaginer que les microcristaux de portlandite faisant plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètre, généralement reportés dans la littérature, correspondent à des fluctuations statistiques. Ces cristaux ne sont pas représentatifs de la portlandite cristalline, en moyenne, et leur taille importante, qui les rend facilement détectables, induit nécessairement un biais d'observation.

1.2.3 L'eau dans la pâte cimentaire

L'eau occupe une place importante au sein de la pâte cimentaire. Sa présence est nécessaire pour la mise en œuvre du matériau frais et pour effectuer la transformation du ciment, matériau anhydre, en pâte cimentaire. Une partie de l'eau ajoutée au ciment sert à la formation de nouveaux composés chimiques (hydrates cimentaires). Cette eau, chimiquement engagée dans les phases solides, est appelée eau liée ou eau de structure. Par opposition, l'eau liquide résiduelle est appelée eau libre.

1.2.3.1 L'eau liquide

Afin d'obtenir un comportement rhéologique compatible avec le malaxage et la mise en place du matériau, l'eau est généralement introduite en excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la formation des hydrates cimentaires. Il en résulte la présence d'eau liquide occupant la porosité du matériau cimentaire. D'après Powers [54] et Jensen *et al* [55] un rapport en masse

eau/ciment (E/C) = 0,42 est largement nécessaire à l'hydratation complète d'une pâte de ciment Portland qui ne réclame en théorie qu'un rapport minimum (E/C) = 0,23. Cette différence peut s'expliquer par la formation de porosité entrainant une auto-dessiccation du matériau durant la phase d'hydratation.

1.2.3.2 L'eau chimiquement liée

L'eau chimiquement liée ou eau de structure correspond à des molécules d'eau réalisant des liaisons ioniques ou des liaisons covalentes de coordination (les deux électrons de la liaison proviennent d'un doublet non liant de l'oxygène) avec des cations métalliques et qui participent donc à la structure moléculaire des édifices cristallins. L'eau chimiquement liée se décline en deux catégories nommées eau de constitution et eau de cristallisation.

L'eau de constitution correspond à l'eau formant des liaisons O-H. Le terme eau de constitution provient du fait que la formation de ces liaisons ou leur destruction, par l'action de la température, se fait par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. Un exemple illustrant ce processus est la conversion réversible de l'oxyde de calcium en portlandite.

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 \qquad \textbf{\textit{R. 6}}$$

Cette forme d'eau est présente dans les hydrates cimentaires comme la portlandite (**R. 6**). Il est également possible de la trouver sous forme de liaisons SiO-H et CaO-H dans le C-S-H cimentaire. Cette forme d'eau se trouve aisément à la surface des minéraux lorsqu'ils sont exposés à un environnement humide. Les cristaux correspondent à la répétition infinie d'un motif dans l'espace. Cette vision idéalisée n'est cependant valable que dans le volume du matériau. L'existence d'une interface entre le milieu solide et l'atmosphère constitue donc une rupture de la répétition et conduit à l'apparition de groupement silanols de surface permettant d'assurer la transition entre le volume du matériau et la surface. Puisque les chaînes de silicate composant le C-S-H cimentaire ne présentent que quelques répétitions tout au plus (**Fig. 5**), il n'est pas étonnant de retrouver un grand nombre de groupements silanols terminaux permettant d'assurer la fin des chaînes de silicate.

L'eau de cristallisation correspond à une molécule d'eau, occupant une place cristallographique bien définie, au sein du solide. Les molécules d'eau peuvent être liées de façon coordonnée à des ions (eau de coordination, par exemple comme dans le sulfate de cuivre) ou présentes sous forme d'eau structurelle liée à des molécules par des liaisons hydrogène. Dans le cas du C-S-H cimentaire, les molécules d'eau de cristallisation sont coordonnées autour d'ions calcium Ca^{2+}. Dans le cas de la tobermorite 11 Å ($Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$), minéral contenant 5 molécules d'eau de cristallisation par motif cristallin, ces molécules d'eau se coordonnent autour d'un ion Ca^{2+} présent dans l'espace interfeuillet. L'eau de cristallisation présente généralement une stabilité thermique inférieure à l'eau de constitution et les minéraux qui en possèdent sont généralement moins résistants à la température.

Le **Tableau 3** présente un récapitulatif des différentes formes d'eau qu'il est possible de trouver dans une pâte de ciment hydratée.

Tableau 3 *: Les différents types d'eau dans une pâte cimentaire*

Type d'eau	Type d'eau	État	Statut de l'eau
Eau libre	Eau porale	Liquide	Evaporable
	Eau adsorbée	Molécules adsorbées	
Eau liée	Eau de cristallisation	H_2O motif cristallin dans la structure	Non évaporable*
	Eau de constitution	Liaisons OH	

**Le terme non évaporable indique qu'il est impossible de retirer cette eau sans détruire le minéral.*

1.2.3.3 Répartition de l'eau chimiquement liée

L'existence de deux types d'eau chimiquement liée (eau de constitution et de cristallisation) pose évidemment la question de leur répartition au sein de la pâte cimentaire. La plupart des études s'accordent pour considérer que la portlandite représente l'équivalent de 15% à 30% massique du matériau. Une partie du stock d'eau de constitution se situe donc dans les microcristaux de portlandite. Concernant l'eau de cristallisation contenue dans la pâte cimentaire, l'estimation est plus difficile. En effet, la stœchiométrie moyenne couramment retenue pour le C-S-H cimentaire est $(CaO)_{1,70}(SiO_2)(H_2O)_{1,80}$. Cette stœchiométrie ne fait cependant pas la différence entre l'eau de constitution et l'eau de cristallisation. En se basant sur les résultats d'autres études, Roosz *et al* [56] ont estimé l'évolution de la répartition de l'eau dans différents C-S-H cimentaires de synthèse en fonction de leur rapport *Ca/Si* (**Fig. 12**).

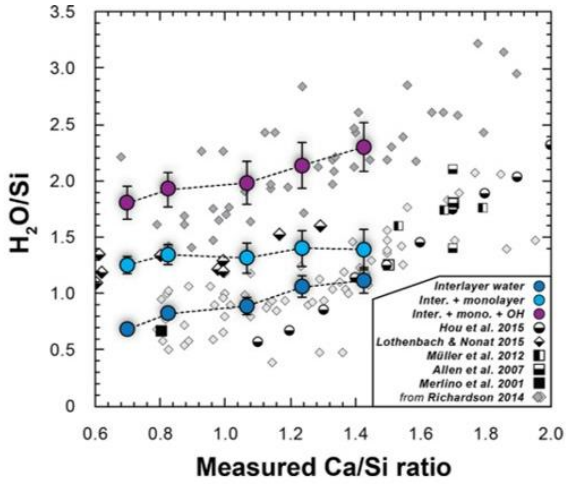

Fig. 12 *: Répartition de l'eau dans le C-S-H cimentaire en fonction du rapport Ca/Si. Figure extraite de* [56]. *Courbe bleue foncée : eau de cristallisation ; Courbe bleue claire : eau de cristallisation et monocouche d'eau adsorbée ; courbe pourpre : eau de cristallisation et monocouche d'eau adsorbée et liaisons (OH).*

Notons que la répartition proposée par Roosz *et al* n'est valable que pour des C-S-H de rapport *Ca/Si* inférieur à 1,5. Cette valeur est inférieure au rapport *Ca/Si ≈ 1,7-1,8* couramment retenu pour le C-S-H cimentaire. En se basant sur les travaux de Roosz *et al*, une extrapolation à des C-S-H de rapport *Ca/Si*

supérieur a été proposée par Bouniol [7] en remarquant une corrélation entre le rapport $(Ca/Si)^{2/3}$ et les différentes teneurs en eau du C-S-H cimentaire (**Fig. 13**).

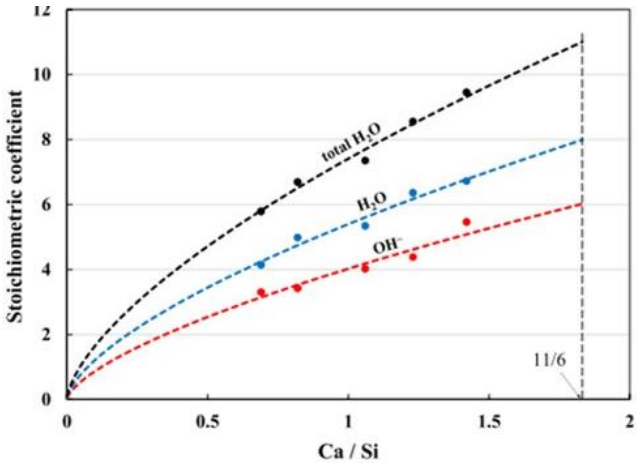

Fig. 13 : *Répartition de l'eau dans le C-S-H cimentaire en fonction du rapport Ca/Si. Figure extraite de* [7]. *Courbe rouge liaisons (OH) ; courbe bleue : eau de cristallisation ; courbe noire : eau chimiquement liée = ½ liaisons (OH) et eau de cristallisation.*

Le prolongement des travaux de Roosz *et al* à un rapport *Ca/Si = 11/6* proche de la valeur expérimentale du C-S-H cimentaire a permis à Bouniol d'établir que le bilan d'hydratation globale d'une pâte de C_3S était le suivant [7].

$$6\,Ca_3SiO_5 + 18\,H_2O \rightarrow Ca_{11}Si_6O_{20}(OH)_6.8H_2O + 7\,Ca(OH)_2 \qquad \textbf{R. 7}$$

Avec : $Ca_{11}Si_6O_{20}(OH)_6.8H_2O$ la stœchiométrie moyenne du C-S-H cimentaire.

En supposant que le rapport (E/C) = 0,42 soit celui utilisé pour la confection de la pâte de ciment et que la quantité d'eau nécessaire à la précipitation des phases solides soit (E/C) = 0,23, alors environ 55% de l'eau ajoutée est utilisée pour la construction des phases solides et correspond à l'eau chimiquement liée et les 45% d'eau restant représentent l'eau porale entourant les matériaux de la pâte cimentaire. En supposant que le bilan d'hydratation global soit celui de la réaction **R. 7**, Le **Tableau 4** donne une répartition plus précise des différentes formes d'eau après hydratation d'une pâte de C_3S avec un rapport (E/C) = 0,42, en supposant que le bilan d'hydratation soit celui de la réaction (**R. 7**).

Tableau 4 *: Répartition de l'eau dans une pâte de C_3S hydratée avec un rapport (E/C) = 0,42*

Statut de l'eau	Type d'eau	État	Fraction de l'eau totale utilisée
Eau libre	Eau porale	Liquide	45 %
Eau chimiquement liée	Eau de cristallisation	H_2O C-S-H cimentaire	25%
	Eau de constitution*	Liaisons O-H portlandite	21 %
		Liaisons O-H C-S-H cimentaire	9 %

* *Une molécule d'eau de constitution correspond à deux liaisons O-H*

La pâte cimentaire constitue un milieu complexe pour lequel la nature exacte des phases qui le constituent fait encore débat dans la littérature. D'après le **Tableau 4**, différents types d'eau chimiquement liée pouvant donner lieu à une contribution des phases solides à la production de H_2 radiolytique coexistent au sein de la pâte cimentaire. Dans un souci de simplification, il a été décidé d'aborder l'étude de cette dernière au travers de minéraux modèles. La sélection de différents minéraux modèles ne saurait cependant être effectuée sans aborder les différents aspects de la radiolyse et sans considérer les travaux antérieurs sur la radiolyse des matériaux cimentaires.

1.3 La radiolyse

La radiolyse correspond à la décomposition de la matière (solide, liquide ou gazeuse) sous l'action des rayonnements ionisants.

1.3.1 Rappels théoriques

La compréhension des différents phénomènes de la radiolyse nécessite quelques bases préalables qui sont rappelées dans cette partie.

1.3.1.1 Radioactivité

La radioactivité peut être définie par l'émission d'un rayonnement électromagnétique de haute énergie ou de particules, électriquement chargées ou non, au cours d'une étape de désintégration nucléaire. La désintégration nucléaire correspond à un processus au cours duquel un noyau atomique père instable se transforme spontanément en un noyau fils différent. Cet effet survient lorsque la combinaison du nombre de protons et de neutrons ne permet pas d'assurer la cohésion atomique du noyau père. En fonction du type de particules ou du rayonnement émis, la radioactivité est qualifiée de α, β ou γ.

- Emission α : la radioactivité α consiste en l'émission d'un noyau d'hélium chargé ${}^{4}_{2}He^{2+}$ (particule α) à partir de la désintégration d'un noyau lourd. Ce type de rayonnement concerne majoritairement les noyaux lourds pour lesquels Z > 82 (plomb).

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He^{2+} \qquad \textbf{R. 8} $$

- Emission β : la radioactivité β^- consiste en la conversion dans le noyau d'un neutron en proton. Afin de conserver le nombre de charge, cette transformation s'accompagne de l'émission d'un électron (et d'un antineutrino dont l'écriture est souvent négligée) qui constituent le rayonnement β^-.

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + e^- + \overline{\nu_e} \qquad \textbf{R. 9} $$

La radioactivité β^+ consiste en la conversion dans le noyau d'un proton en neutron et s'accompagne de l'émission d'un positron et d'un neutrino, constituant le rayonnement β^+.

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y + e^{+} + \nu_e \qquad \textbf{R. 10} $$

Si le nombre global de nucléons A est inchangé, la modification du nombre atomique *Z* entraîne un changement de nature de l'élément considéré.

- Emission γ : contrairement aux deux cas précédents, la radioactivité γ ne consiste pas en l'émission d'une particule chargée mais en l'émission d'une onde électromagnétique de haute énergie (rayonnement γ). Ce type de rayonnement survient lors d'une étape de désexcitation du noyau atomique. Cette réaction ne s'accompagne d'aucune émission de particules (autre que le photon γ) et ne modifie pas donc pas le nombre de protons et de neutrons, ce qui laisse inchangé la nature de l'élément.

$$ {}^{A}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma \qquad \textbf{R. 11} $$

Généralement, le rayonnement γ est précédé d'une émission α ou β qui, en plus de modifier la structure du noyau père, laisse le nouveau noyau fils dans un état excité. Ce dernier va alors retrouver un état plus stable en émettant un photon γ permettant d'évacuer l'énergie excédentaire. Ainsi, la désintégration nucléaire de ${}^{60}_{27}Co$ par émission β^{-} entraîne la production d'un noyau de ${}^{60}_{28}Ni^{**}$ dans un état doublement excité. Ce noyau va alors retrouver un état plus stable par l'émission successive de deux photons γ.

$$ {}^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni^{**} + e^{-} \qquad \textbf{R. 12} $$

$$ {}^{60}_{28}Ni^{**} \overset{\gamma_1}{\rightarrow} {}^{60}_{28}Ni^{*} \overset{\gamma_2}{\rightarrow} {}^{60}_{28}Ni \qquad \textbf{R. 13} $$

Notons qu'une activité radioactive par émission de neutrons est également possible, mais ne sera pas décrite ici, étant très marginale (fission spontanée).

1.3.1.2 Rendement radiolytique

Une des conséquences du dépôt d'énergie dans la matière par les rayonnements ionisants est la production de nouvelles espèces chimiques. En effet, l'interaction entre les rayonnements et la matière génère des espèces hautement énergétiques capables de rompre les liaisons atomiques des matériaux irradiés. Ces ruptures de liaisons sont généralement suivies de recombinaisons entre les espèces formées et ne redonnent pas nécessairement les produits initiaux. Afin de quantifier dans quelle proportion ces nouvelles espèces sont susceptibles d'apparaître, la notion de rendement radiolytique est couramment utilisée. Cette grandeur, notée $G(X_i)$, correspond à la variation de la quantité de matière de l'espèce X_i, rapportée à la quantité d'énergie absorbée par le milieu.

$$ \boldsymbol{G(X_i) = \frac{\Delta n_p(X_i)}{D \times m}} \qquad \textbf{Eq. 1} $$

Avec :

- Δn_p : quantité de matière produite ou détruite par radiolyse (mol)

- D : dose absorbée par la substance qui se décompose. Elle correspond à l'énergie transférée à la matière par unité de masse. Elle s'exprime en Gray ($1\ Gy = 1\ J.kg^{-1}$)
- m : masse de produit irradié (kg)

Le rendement radiolytique s'exprime en mol.J^{-1}. Il est parfois exprimé en *molécules/100 eV*. Il convient alors d'appliquer la conversion :

$$\boldsymbol{molécule/100\ eV\ =\ 1,036 \times 10^{-7} mol.J^{-1}} \qquad \textit{Eq. 2}$$

Le rendement radiolytique **primaire** correspond à la quantité de matière produite (ou détruite) par unité d'énergie absorbée, indépendamment de toutes recombinaisons secondaires. Pour un type de rayonnement, une substance et un produit radiolytique donnés, sa valeur est une constante indépendante de la dose absorbée. Afin d'éviter l'interférence des réactions secondaires entre les différents produits primaires de la radiolyse, le rendement radiolytique se mesure rapidement après l'interaction rayonnement/matière. Dans le cas de l'eau liquide, les rendements radiolytiques des produits primaires correspondent à leurs taux respectifs de formation une microseconde après le passage du rayonnement (atteinte d'une répartition homogène, **cf.1.3.2**). Toute mesure effectuée sur une échelle de temps supérieure prend obligatoirement en compte une évolution chimique secondaire conduisant à la notion de rendement radiolytique apparent. Un rendement radiolytique apparent est donc un rendement mesuré sur une échelle de temps plus longue, permettant les réactions des espèces primaires entre elles.

1.3.2 Radiolyse de l'eau liquide

L'eau liquide est un constituant dont la radiolyse a été largement étudiée. Cette attention particulière est due à son importance dans les activités nucléaires (retraitement, réacteurs, etc.) mais également grâce à l'essor de la médecine nucléaire, et aux méthodes de radiothérapie, les organismes vivants étant majoritairement composés d'eau. Les différentes étapes et mécanismes de la radiolyse sont bien connus et peuvent servir d'introduction aux différents concepts de la radiolyse. La radiolyse primaire de l'eau se produit en deux étapes qui se déroulent sur des échelles de temps différentes : la première, dite « hétérogène », a lieu durant la première microseconde après l'interaction rayonnement/matière. Elle est suivie par une seconde étape, dite « homogène », au cours de laquelle des réactions secondaires se produisent.

Contrairement à la photolyse (interaction de la matière avec des rayonnements visibles ou U.V) qui conduit directement à une chimie homogène, la radiolyse est caractérisée par des phénomènes fortement hétérogènes lors des premiers instants de l'interaction rayonnement/matière ($t < 1\ \mu s$). Cette différence provient du fait que les espèces impliquées dans la radiolyse sont tellement énergétiques qu'elles pénètrent la matière en libérant leur énergie par collision dans le sillage de leur trajectoire. C'est dans ce sillage que vont se former et vont réagir les premières espèces produites. La **Fig. 14** présente le profil de concentration des différentes espèces issues de la radiolyse de l'eau.

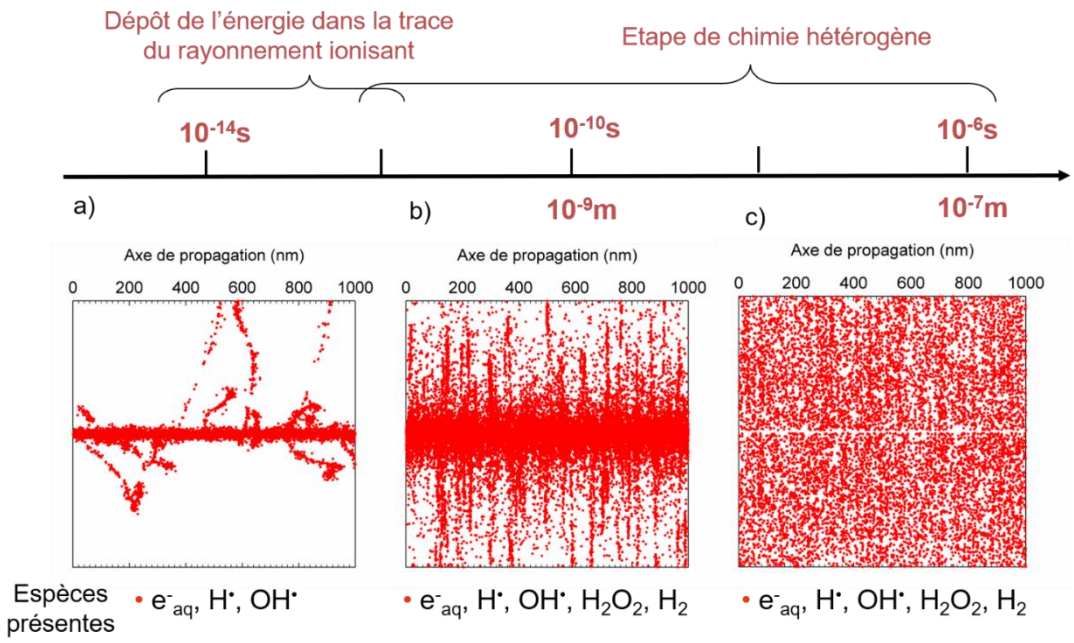

***Fig. 14** : Evolution du profil de concentration des produits de la radiolyse de l'eau à différentes échelles de temps après interaction entre un rayonnement ionisant et l'eau liquide. Simulations Monte Carlo réalisées par G. Baldacchino.*

Chaque espèce est représentée par un point rouge et sans distinction des différentes espèces entre elle. Les différentes espèces créées sont initialement concentrées dans le sillage de la trajectoire du rayonnement incident (**Fig. 14a)**. C'est cette forte disparité qui donne lieu à l'étape de chimie hétérogène. Durant cette étape, une partie des espèces formées réagissent entre elles, ou avec les molécules de solvant, tandis que les phénomènes diffusifs homogénéisent progressivement la concentration. Après environ une microseconde, la concentration des espèces devient homogène dans la solution (**Fig. 14c**). C'est cet état qui marque la fin de l'étape hétérogène et le début de l'étape homogène.

Bien que non visible sur la **Fig. 14**, l'étape hétérogène est subdivisée en trois sous-étapes correspondant chacune à différents processus physico-chimiques se déroulant sur des échelles de temps différentes :

- <u>L'étape physique</u> : Cette étape s'achève environ une femtoseconde après l'interaction rayonnement/matière. Elle correspond au dépôt d'énergie dans la matière, suivi par des processus de relaxation rapides. Elle conduit à la formation de molécules d'eau excitées (H_2O^*), ionisées ($H_2O^{+\bullet}$) et d'électrons quasi-libres (e^-).

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^{+\bullet} + e^- \qquad \textbf{\textit{R. 14}}$$

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^* \qquad \textbf{\textit{R. 15}}$$

- <u>L'étape physico-chimique</u> : cette étape se produit entre une femtoseconde et une picoseconde après l'interaction rayonnement/matière. Elle est caractérisée par de nombreuses réactions comme des réactions ion-molécule, des réactions de relaxation dissociative, de solvatation de l'électron…

$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H_3O^{+} \qquad \textbf{\textit{R. 16}}$$

$$H_2O^{*} \rightarrow H^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 17}}$$

$$H_2O^{*} \rightarrow H_2 + O^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 18}}$$

$$e^{-} + n.H_2O \rightarrow e^{-}_{aq} \qquad \textbf{\textit{R. 19}}$$

- L'<u>étape chimique</u> : il s'agit de la dernière étape de la phase hétérogène. Cette étape se situe entre une picoseconde et une microseconde après l'interaction rayonnement/matière. Les espèces formées réagissent dans les traces du rayonnement, puis diffusent progressivement en solution. Les espèces peuvent réagir entre elles, mais aussi avec les molécules de solvant et d'éventuels solutés. Les traces du rayonnement s'étendent en raison de la diffusion des espèces et des réactions chimiques dans lesquelles elles sont impliquées. Entre 10^{-7} et 10^{-6} s après l'interaction rayonnement/matière, la concentration en radicaux devient homogène et l'étape de chimie homogène peut alors débuter. A l'issue de l'étape hétérogène, sept espèces primaires, issues de la radiolyse de l'eau par les rayonnements de type γ ou β^{-}, sont classiquement identifiées : $H^{\bullet}, OH^{\bullet}, H_2, H_2O_2, H_3O^{+}, e^{-}_{aq}, OH^{-}$. L'espère $HO_2^{\bullet}$ est aussi observée lorsque l'irradiation est réalisée avec des neutrons ou des particules alpha. Ces espèces vont ensuite réagir entre elles ou avec d'autres espèces présentes au cours de l'étape de chimie homogène. De nombreux travaux ont été réalisés sur le sujet et les constantes de vitesse associées aux différentes réactions possibles sont aujourd'hui connues dans le cas de l'eau [57,58].

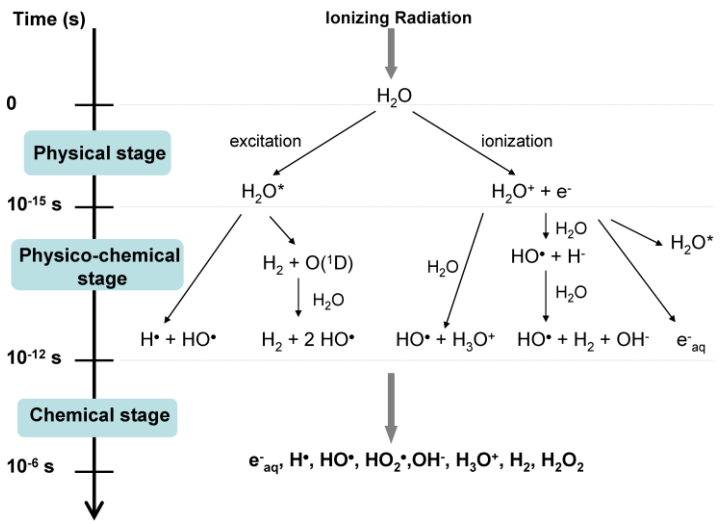

Fig. 15 *: Schéma récapitulatif des étapes de la radiolyse de l'eau. Extrait de* [59].

Le rendement radiolytique de production du H_2 par des irradiations γ et β dans l'eau liquide est de 4,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} à 25°C [58]. Cette valeur correspond à une référence souvent évoquée dans la suite de ce manuscrit et qui permet de déterminer si la production de H_2 issu de la radiolyse d'une substance est importante ou non.

1.3.3 Radiolyse des matériaux solides

Contrairement au milieu liquide, H_2 n'est probablement pas un produit primaire de la radiolyse des solides. La notion de rendement radiolytique défini à **Eq. 1** ne lui est pas applicable car la plupart des mesures ne peuvent pas être effectuées sur un laps de temps suffisamment court, l'équivalent d'une étape de chimie homogène en quelque sorte. H_2 mesuré après radiolyse d'un milieu solide est donc issu de la recombinaison de différents précurseurs générés durant une phase précoce de l'irradiation et le rendement qui lui est appliqué n'est qu'apparent. En théorie, il conviendrait de spécifier à chaque fois si un rendement est primaire ou apparent (ce qui suppose l'identification des véritables espèces primaires). Dans la pratique, cette distinction n'est pas faite et les rendements apparents mesurés sont simplement appelés rendements radiolytiques par abus de langage, comme dans la plupart des études. La description de la décomposition sous irradiation d'une substance ne peut se réduire à la formation d'un seul produit, et il existe nécessairement une contrepartie (au moins un autre produit formé) à la formation du H_2. Indépendamment du statut des différentes espèces, qui demeure indéterminé dans le solide irradié, nous nous concentrons ici sur l'espèce la plus directement mesurable, alignant ainsi le point de vue pratique sur l'intérêt opérationnel.

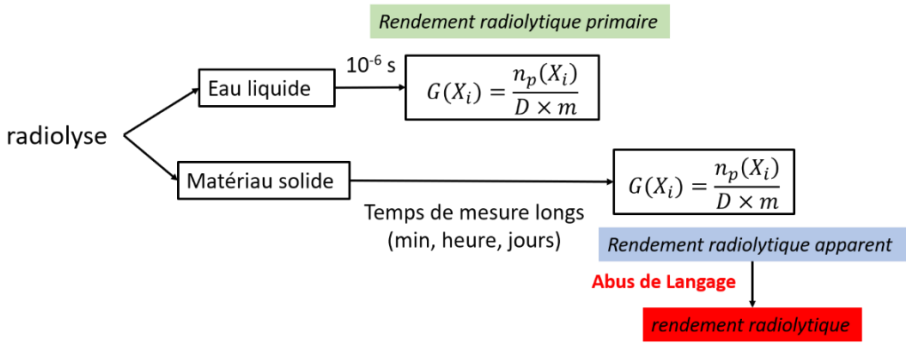

***Fig. 16** : Différence entre le rendement radiolytique primaire et apparent.*

Notons que d'un point de vue opérationnel, un rendement apparent intégrant les réactions secondaires est plus pertinent qu'un rendement primaire. En effet, un rendement primaire n'est utilisable que si l'ensemble des recombinaisons secondaires et les constantes de vitesses associées sont connues. Un tel niveau de description est évidemment hors de portée dans la plupart des systèmes solides étudiés.

1.3.4 Radiolyse des matériaux hétérogènes

Contrairement à un liquide, la radiolyse d'un solide peut faire intervenir la notion d'interface à différents degrés. L'existence d'un changement de propriétés physiques à l'interface peut donner lieu à des phénomènes spécifiquement localisés et contrairement à un liquide ou un gaz, l'existence d'espèces adsorbées à la surface des solides est susceptible d'entraîner des effets particuliers. Bien que ce point soit souvent négligé dans les études, la radiolyse d'un solide apparaît donc plus correctement décrite lorsqu'on considère son état de surface et son degré de division. Dans le cas d'une matrice cimentaire intacte (non réduite en poudre), on rappelle que l'eau libre est au contact des matériaux constitutifs. Ces deux derniers points amènent donc à considérer six scénarios, dépendant de l'état de division et de

l'environnement hydrique des échantillons solides (**Tableau 5**). Il est ainsi possible d'imaginer la radiolyse d'un solide complètement sec (cas 1 et 4), d'un solide présentant quelques couches d'eau adsorbée à sa surface (cas 2 et 5) ou celle d'un solide immergé ou saturé au contact d'une quantité importante d'eau (cas 3 et 6). Chacun de ces scénarios peut se décliner selon que les matériaux se présentent sous forme massive ou pulvérulente (finement divisée).

Tableau 5 *: Scénarios d'étude possibles pour la radiolyse d'un solide*

Environnement / Etat du solide	Anhydre	Eau adsorbée	Eau libre
Pulvérulent	1	2	3
Massif	4	5	6

Dans le cadre des expérimentations sur matériaux cimentaires, la configuration la plus fréquemment rencontrée est la n° 2 pour des raisons pratiques, alors que seules les n° 1 et 4 permettraient un accès direct à la production radiolytique intrinsèque des solides. Pour des raisons d'indisponibilité ou d'infaisabilité, la configuration 4 est généralement difficile à obtenir tandis que la n°1 n'est pas compatible avec le traitement thermique de certains matériaux. L'irradiation d'un matériau cimentaire en présence d'eau (cas 3 et 6) permettrait en toute rigueur de remonter indirectement à la radiolyse propre du solide, mais à condition de comprendre complètement le couplage avec la radiolyse de l'eau, ce qui est difficile. Par leur caractère intermédiaire, les cas 2 et 5 sont impropres à l'obtention de résultats de qualité dans la mesure où la radiolyse mixte est fortement influencée par les phénomènes de surface ou par un contexte multiphasique.

A titre d'exemple, l'existence de microcristaux de portlandite permet de se rapprocher de l'étude d'un matériau massif. Au contraire, les C-S-H cristallisés, et à plus forte raison, le C-S-H cimentaire (surface spécifique très importante pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de $m^2.g^{-1}$ [6,60,61]) correspondent davantage à un matériau pulvérulent. Rappelons que dans le cas d'un matériau cimentaire massif, le C-S-H cimentaire et les microcristaux de portlandite qui le constituent sont entourés d'eau porale, ce qui correspond au cas n° 6. Au bilan, les cas 1 et 4, pour lesquels il n'y a pas d'eau parasite, permettent l'étude directe de la radiolyse des solides.

1.3.5 Radiolyse de l'eau adsorbée

La présence d'eau adsorbée est loin d'être anecdotique et les scénarios 2 et 5 du **Tableau 5** ne correspondent pas simplement à un cas intermédiaire entre les scénarios 1-3 et 4-6. En effet, de nombreuses études, réalisées sur des minéraux ne contenant pas d'eau de structure mais présentant de l'eau adsorbée, ont rapporté des productions de H_2 parfois très importantes. Dans ces systèmes, H_2 mesuré ne peut provenir que de la décomposition de l'eau adsorbée en surface. Dans une étude sur la radiolyse de l'eau, adsorbée sur du silica-gel, Nakashima *et al* [62] ont montré que la production de H_2 radiolytique, rapportée à la masse d'eau adsorbée, était d'autant plus importante que le nombre de

couches d'eau adsorbée était faible. Cette étude est la première mettant en évidence des mécanismes de transfert d'énergie du solide vers la surface où se situe l'eau adsorbée. Un effet similaire a été observé sur des tamis de silice par le même auteur [63].

Dans une étude sur l'irradiation de silice mésoporeuse, N. Brodie-Linder *et al* [64] ont montré que l'eau adsorbée était préférentiellement radiolysée par rapport aux sites silanol (Si-OH). Une explication retenue est que l'énergie déposée par le rayonnement dans le solide est susceptible de migrer vers la surface via des excitons (ou paires électron/trou corrélées par des interactions coulombiennes) qui vont pouvoir réagir, par rupture homolytique de la liaison O-H, avec les groupes silanols SiO-H ou avec les groupes O-H des éventuelles molécules d'eau adsorbées. Ce transfert d'énergie du solide vers la surface est toutefois limité aux premières couches d'eau adsorbée.

Ainsi, le rendement radiolytique d'un système solide ne présentant pas d'atome d'hydrogène propre mais contenant de l'eau adsorbée peut se décomposer comme une somme de deux termes.

$$G(H_2)_{tot} = G(H_2)_{direct} + G(H_2)_{indirect} \qquad \textbf{\textit{Eq. 3}}$$

Avec : $G(H_2)_{direct}$, le rendement radiolytique, issu de la décomposition directe de l'eau, qui absorbe une partie du rayonnement incident ; $G(H_2)_{indirect}$ le rendement radiolytique issu de la décomposition de l'eau à l'interface solide/liquide par transfert de l'énergie absorbée dans le volume du solide vers la surface.

La **Fig. 17** illustre de façon simplifiée l'impact de la quantité d'eau adsorbée sur les poids relatifs de la radiolyse directe et indirecte dans le cas d'une particule solide ne contenant pas d'atomes d'hydrogène et dont la production de H_2 ne peut provenir que de l'eau adsorbée.

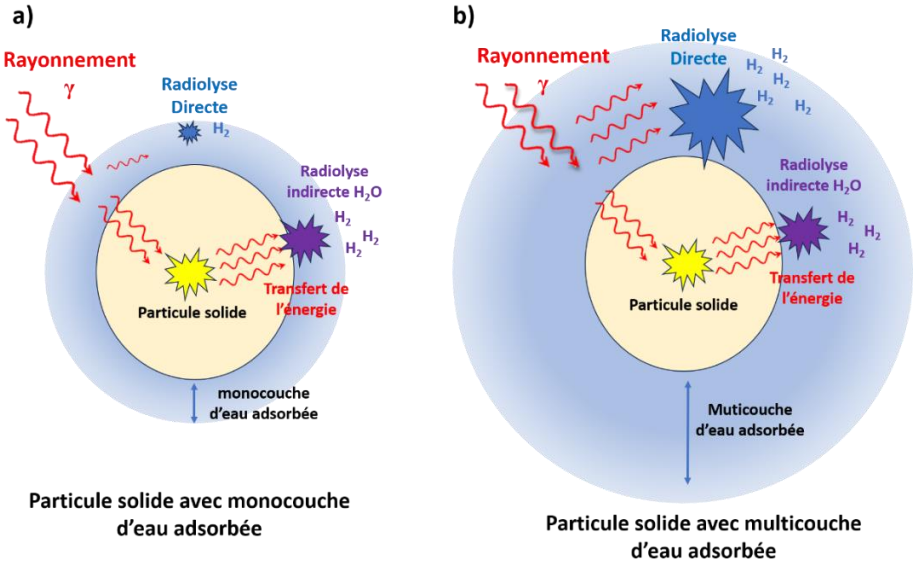

Fig. 17 *: Radiolyse directe et indirecte de l'eau adsorbée sur une nano particule de solide. a) Production de H_2 en présence d'une monocouche adsorbée (radiolyse directe faible et radiolyse indirecte forte). b) Production de H_2 en présence d'une grande quantité d'eau en contact (radiolyse directe plus forte et radiolyse indirecte plus faible).*

Dans le cas de la **Fig. 17a**, la quantité d'eau adsorbée est faible. Ceci implique que l'eau absorbe directement peu d'énergie comparativement aux particules solides. En conséquence, la production de H_2 par radiolyse directe, proportionnelle à la masse d'eau, est faible. Au contraire, la radiolyse indirecte, qui est issue du transfert de l'énergie du solide vers l'eau adsorbée, est importante et présente donc un poids relatif élevé. Le terme transfert d'énergie correspond à un abus de langage permettant de regrouper le transfert des excitons et des particules réactives formées par l'irradiation (h^+, e^-, $H^\bullet$, H^+). Cette forme de radiolyse sera d'autant plus importante que le matériau est pulvérulent et développe une interface eau adsorbée/solide importante. Dans la **Fig. 17b**, l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée conduit à une augmentation de la radiolyse directe, car une plus grande quantité d'énergie est absorbée directement par l'eau liquide. Cette forme de radiolyse contribue donc davantage à la production de H_2 globale. Au contraire, la radiolyse indirecte, limitée aux premières couches d'eau en contact, ne produit pas d'avantage de H_2 que dans le scénario de la **Fig. 17a** et voit donc son poids relatif diminuer.

Notons que selon la masse utilisée pour le calcul du rendement radiolytique, la **Fig. 17** peut conduire à différents cas de figure. En effet, il est courant d'utiliser la masse d'eau adsorbée et non la masse totale du système pour le calcul du rendement radiolytique de solides non radiolysables. Ce choix se justifie par le fait que l'eau adsorbée représente la seule source de H_2 radiolytique. La masse d'eau adsorbée étant directement liée à la surface développée par le solide, ce choix permet donc de s'affranchir de ce paramètre. En cas de rendement radiolytique supérieur à celui de l'eau, cela permet en outre de mettre en évidence une radiolyse indirecte importante caractérisant des mécanismes de transfert d'énergie efficaces du solide vers la surface. Un tel système présente généralement une diminution importante de son rendement radiolytique de production de H_2 lorsque le nombre de couches d'eau adsorbée augmente. Des expériences réalisées sur des particules de ZrO_2 présentant une quantité d'eau adsorbée variable permettent d'illustrer cet effet (**Fig. 18**).

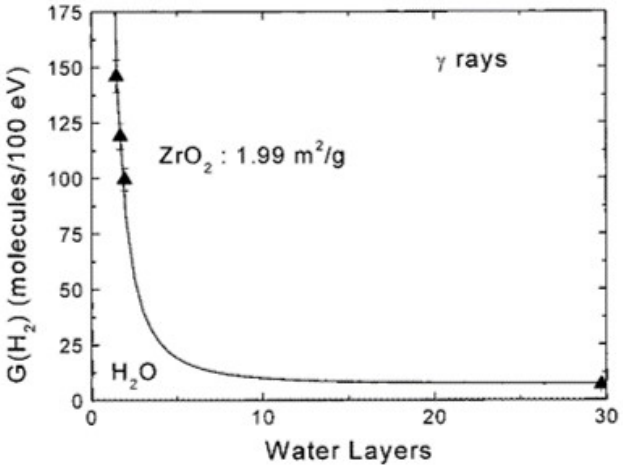

***Fig. 18** : Evolution du rendement radiolytique $G(H_2)$ calculé à partir de la masse d'eau adsorbée en fonction du nombre de monocouches d'eau adsorbée sur des particules de ZrO_2. Extrait de* [65]

Notons que cette approche génère des rendements souvent excessivement élevés et non réalistes en particulier pour des quantités d'eau faibles. En effet, le calcul du rendement radiolytique se base sur la quantité d'énergie directement absorbée par l'eau, négligeant le fait que cette dernière reçoit une quantité d'énergie beaucoup plus importante via le solide. De plus, l'évaluation précise de la masse d'eau adsorbée, en particulier si cette dernière est présente sous forme de monocouche, peut être délicate, ce qui introduit une source d'incertitude significative, pouvant entraîner une disparité importante des résultats. Ainsi, dans la **Fig. 18**, une monocouche d'eau adsorbée présente un rendement de production de H_2 équivalent à 150 molécules/100eV = 1550 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} (soit 300 fois la valeur obtenue pour de l'eau liquide). Cette valeur, non physique, reflète une redirection importante de l'énergie du solide vers l'eau adsorbée.

Il est possible d'adopter un point de vue plus intégré consistant à considérer l'intégralité de la masse du système (eau adsorbée + solide) pour calculer le rendement radiolytique. Lorsque cette convention est retenue, l'augmentation de la quantité de couches d'eau adsorbée *N* induira un autre effet que celui observé sur la **Fig. 18** Il est possible d'illustrer cette différence en considérant un cas imaginaire. Considérons un solide pulvérulent complètement sec de masse m_s. La surface spécifique, développée par ce solide, et son affinité avec l'eau sont telles, qu'une monocouche d'eau adsorbée représente une élévation de masse de 1%. Il peut être supposé, en première approche, que l'élévation de masse est directement proportionnelle à la quantité *N* de couches d'eau adsorbée. La masse totale du système m_{tot} vérifie alors :

$$m_{tot} = m_s(1 + \frac{N}{100}) \qquad \textbf{\textit{Eq. 4}}$$

$$m_{H_2O} = m_s.\frac{N}{100} \qquad \textbf{\textit{Eq. 5}}$$

Supposons que le rendement radiolytique de production de H_2 soit équivalent à celui de l'eau liquide pour la radiolyse directe $G(H_2)_{directe}$ = 4,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Concernant le rendement radiolytique indirect, il sera considéré comme 20 fois supérieur à celui de l'eau liquide mais strictement limité à la première couche d'eau adsorbée $G(H_2)_{indirecte}$ = 90 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. La **Fig. 19** illustre l'évolution du rendement radiolytique en fonction du nombre de couches *N* d'eau adsorbée. La courbe bleue correspond à un rendement calculé en considérant uniquement la masse d'eau adsorbée et la courbe rouge à la masse totale du système.

Concernant le rendement radiolytique calculé avec la masse d'eau adsorbée, et conformément à ce qui est illustré dans la **Fig. 18**, il est initialement très intense et décroît fortement avec le nombre de couches d'eau adsorbée. Au contraire, le rendement calculé avec la masse totale du système est plus faible et sa valeur croît doucement. Ce résultat est logique car la quantité de H_2 produit augmente lentement avec les phénomènes de radiolyse directe tandis que la masse globale varie peu. Le cas de la **Fig. 19** est intéressant car bien que très simplifié, il illustre que le rendement radiolytique calculé avec la masse totale du système entre un système pulvérulent « immergé » et un système présentant une monocouche d'eau adsorbée n'est potentiellement pas si différent si des mécanismes de radiolyse

indirecte importants ont lieu. Ce résultat implique que dans le cas d'un matériau pulvérulent, en apparence désorbé, même une fraction résiduelle d'eau adsorbée est susceptible d'entraîner une production de H_2 parasite dans des proportions très importantes. Ainsi, l'étude du scénario 4 qui nous intéresse particulièrement, implique de travailler avec des échantillons totalement secs.

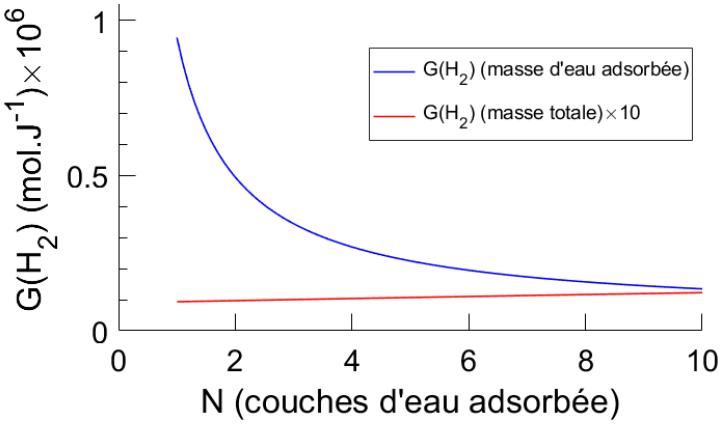

Fig. 19 *: Evolution du rendement radiolytique en fonction du nombre de couches d'eau adsorbée. Bleu) Rendement calculé uniquement en considérant la masse d'eau adsorbée ; rouge) rendement calculé en considérant la masse totale du système. Par souci de lisibilité, le rendement radiolytique calculé avec la masse totale a été multiplié par 10.*

La radiolyse accrue de l'eau adsorbée, dépend de la capacité du solide à transmettre l'énergie ou les espèces réactives qui sont créées dans le volume, vers les molécules d'eau adsorbée. Dans une étude portant sur la radiolyse de l'eau adsorbée sur différents oxydes, Petrick *et al* [66] ont mis en évidence qu'une énergie de bande interdite de 5,0 à 5,5 eV permettait d'optimiser les mécanismes de radiolyse indirecte et la production de H_2 (**Fig. 20**). Le phénomène fonctionne particulièrement bien avec ZrO_2 qui possède une énergie de bande interdite de 5,2 eV, donnant lieu à un phénomène de résonance avec la liaison O-H de la molécule d'eau (l'énergie de la liaison O-H dans la molécule d'eau étant de 5,1 eV).

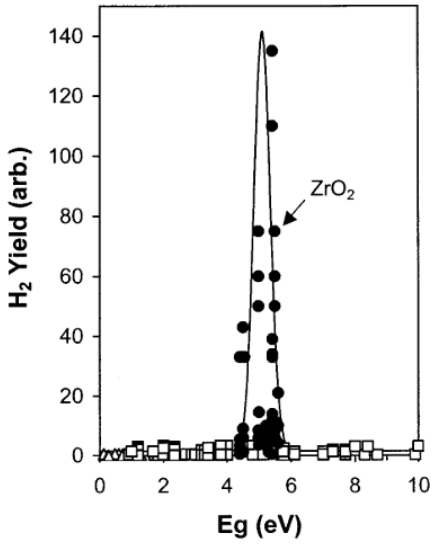

Fig. 20 *: Rendement radiolytique mesuré pour une monocouche d'eau adsorbée à la surface de différents oxydes en fonction de leur énergie de bande interdite* [66].

Ce travail a révélé que le paramètre pertinent, permettant de savoir si un oxyde était à même de promouvoir la radiolyse de l'eau adsorbée à sa surface, était la valeur de l'énergie de bande interdite. Dans le cas de la portlandite, sa valeur est de 5,8 eV [67,68]. A la lumière des travaux de Petrik *et al.*, cette valeur est probablement un peu trop élevée pour induire un transfert efficace de l'énergie de la portlandite vers l'eau adsorbée. Notons cependant qu'aucun travail équivalent à celui de Petrik n'existe sur les hydroxydes et qu'il est difficile d'estimer dans quelle mesure ces résultats sont transposables.

1.4 Irradiation des matériaux cimentaires et production de H_2

1.4.1 Irradiation d'une pâte de ciment

La pâte cimentaire constitue un milieu complexe où la radiolyse est difficile à appréhender. En effet, ce milieu est fortement hétérogène et les différentes sources de H_2 possibles (différents types d'eau) rendent délicate l'identification précise des différentes contributions. Pour autant, il est ordinairement considéré que H_2 radiolytique est majoritairement issu de la décomposition de l'eau liquide et que la radiolyse de l'eau chimiquement liée des hydrates cimentaires est négligeable [2,3].

Dans le cas spécifique d'un colis de déchets radioactifs cimentés « respirant », la quantité de dihydrogène évacuée instantanément ne dépend pas uniquement de la production radiolytique primaire mais également des différentes réactions secondaires dans la solution porale ainsi que d'un couplage avec les phénomènes de transport gazeux et les équilibres multiphasiques (solides-eau-gaz) au sein de la matrice cimentaire. Dans le cas d'un milieu basique cimentaire en système fermé, et en l'absence de dioxygène, une série de réactions [3], homologue de la chaîne d'Allen [69], empêche l'accumulation du H_2 dans l'eau porale (pH > 13) :

$$O^{\bullet -} + H_2 \rightarrow HO^- + H^\bullet \qquad \textbf{R. 20}$$

$$H^\bullet + HO^- \rightarrow e_{aq}{}^- \qquad \textbf{R. 21}$$

$$e_{aq}{}^- + HO_2{}^- \rightarrow O^{\bullet -} + OH^- + H_2O \qquad \textbf{R. 22}$$

Avec : $e_{aq}{}^- = e_{aq}{}^-, n.H_2O$ par convention d'écriture

Cette chaîne de réactions conduit donc à une destruction de H_2 par voie secondaire, contribuant à réguler sa production primaire. Notons cependant que ce mécanisme de recyclage interne n'est valable qu'en l'absence de dioxygène et parce que la production de H_2 issu de la radiolyse de l'eau s'accompagne de celle de radicaux oxydants. De ce point de vue, la production radiolytique de H_2 par un solide, même faible, peut avoir des conséquences. En effet, bien que H_2 puisse être produit par radiolyse de matériaux solides, les espèces oxydantes ne sont presque jamais observées. Un bilan de conservation de la matière indique pourtant que des espèces oxydantes sont produites conjointement aux espèces réductrices (dont H_2) et dans les mêmes quantités. Leur absence dans le cas de la radiolyse d'un solide, pourrait être due à des difficultés pratiques de détection. Cependant, une explication possible serait que les espèces oxygénées, stériquement trop encombrantes, resteraient piégées dans

le solide ou sont stabilisées à sa surface. Ainsi, les solides se comportent potentiellement comme un terme source pur de H_2, sans contrepartie oxydante. L'existence de ce terme source additionnel est susceptible de faire basculer l'intégralité du système réactionnel dans un régime où la production de H_2 n'est plus entièrement recyclée et où le H_2 produit s'accumule.

Des expériences de radiolyse, effectuées sur des pâtes cimentaires ou des pâtes de C_3S hydratées, ont ainsi démontré qu'une production de H_2 importante peut survenir lorsqu'une pâte de ciment est irradiée. Cependant, la présence d'eau chimiquement liée et d'eau liquide entraîne un phénomène de radiolyse globale dont les différents termes sources sont difficiles à identifier, d'autant plus qu'ils sont couplés. Dans le contexte d'une pâte de C_3S irradiée pendant 6 mois avec un débit de dose gamma d'environ 0,1 $Gy.s^{-1}$, une étude systémique combinant le terme source des hydrates solides et la radiolyse de l'eau interstitielle montre que les solides peuvent contribuer à la production de H_2 [7]. D'après cette étude, la radiolyse de l'eau porale seule ne suffit pas à expliquer l'intégralité de H_2 radiolytique produit et une contribution des phases solides est nécessaire. Le terme de production attribuable aux solides (portlandite et C-S-H cimentaire confondus) semble cependant diminuer selon une loi du type :

$$G(H_2) = G(H_2)_0 . e^{-\frac{D}{D_0}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 6}}$$

Avec $G(H_2)_0 \approx 2{,}5 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ et $D_0 \approx 200$ kGy.

Ce résultat traduit une contribution probable des phases solides mais diminuant lorsque la dose délivrée augmente. Dans une étude sur la radiolyse d'une pâte de ciment, Moker *et al* [70] ont rapporté un rendement de production de H_2 de $3{,}4 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ lorsqu'un rapport E/C > 0,4 est utilisé pour hydrater la pâte de ciment. En cohérence avec ce résultat, l'irradiation de pâtes de C_3S hydratées de rapport *Ca/Si* variable par Yin [6] a montré que la production de H_2 des C-S-H était assez élevée avec des rendements radiolytiques compris entre $3{,}5 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ et $6{,}9 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$. Une légère corrélation entre le rapport *Ca/Si* est alors rapportée et les échantillons produisant le plus de H_2 sont ceux dont le rapport *Ca/Si* est le plus faible. Ces deux études correspondent cependant à des pâtes contenant de l'eau porale et adsorbée et ne permettent donc pas de mettre en évidence une production provenant des phases solides.

Dans leur étude, Yin *et al* ont montré que les rendements radiolytiques des échantillons étaient indépendants de l'humidité relative à laquelle ils sont stockés [6]. Ce résultat est compatible avec un matériau pulvérulent dont le rendement radiolytique est majoritairement dominé par la radiolyse indirecte de l'eau adsorbée et pour lequel le rendement varie peu si l'intégralité de l'eau adsorbée n'est pas retirée (**Fig. 19**). Dans son étude, Le Caër *et al* ont montré qu'il était possible de réduire significativement la production de H_2 des pâtes cimentaires en réalisant préalablement un traitement thermique à 110°C [71]. Un résultat similaire a été obtenu par Ishikawa *et al* [72] qui ont mesuré un rendement radiolytique de production de H_2 de $1{,}4 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ sur une pâte de ciment préalablement chauffée à 40°C, et un rendement de production de seulement $0{,}06 \times 10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ si la pâte de ciment est préalablement chauffée à 120°C. Notons cependant que dans le cas de l'étude de Le Caër, la réduction

significative de la production de H_2 n'est obtenue que si les échantillons sont stockés à 0% d'humidité relative. Une humidité relative plus élevée implique nécessairement une plus grande quantité d'eau adsorbée ou d'eau porale et confirme que cette dernière est majoritairement responsable de la production de H_2.

Le **Tableau 6** présente un récapitulatif des principaux résultats de la littérature obtenus sur l'irradiation d'une pâte cimentaire et la production de H_2 consécutive.

***Tableau 6** : Rendements radiolytiques apparents obtenus sur des pâtes cimentaires irradiées par plusieurs études.*

Échantillon	Traitement avant irradiation	Rayonnements ionisants	$G(H_2) \times 10^8 (mol.J^{-1})$	Référence
C-S-H : *Ca/Si* = 1,4	Lyophilisée	Electrons (10 MeV)	3,3	[6]
C-S-H : *Ca/Si* = 1,4	*H.R.= 30%	Electrons (10 MeV)	3,6	[6]
Pâte cimentaire	T= 110°C puis **H.R. = 0%	Electrons (10 MeV)	0,3 - 0,5	[71]
Pâte cimentaire	T = 110°C Puis **H.R.=11%	Electrons (10 MeV)	1,3 - 2,3	[71]
Pâte cimentaire	T = 120°C	γ (^{60}Co)	0,06*	[72]*
Pâte cimentaire	T = 40°C	γ (^{60}Co)	1,4*	[72]*
Pâte cimentaire		γ (^{60}Co)	3,4	[70]
Pâte cimentaire		γ (^{60}Co)	1	[73]

**Dans le cas des essais menés par Ishikawa et al* [72] *les rendements radiolytiques ont été recalculés car les masses utilisées dans l'article initial correspondaient uniquement à l'eau présente dans les systèmes.*
***Humidité relative*

D'après le **Tableau 6**, le rendement radiolytique de production de H_2 des pâtes cimentaires est particulièrement élevé lorsque ces dernières n'ont subi aucun traitement et qu'elles contiennent encore de l'eau. Les mesures effectuées par Le Caer et Nikashima sur des pâtes préalablement chauffées montrent une production de H_2 inférieure, ce qui suggère que la majorité de H_2 observé dans les autres études provient de l'eau porale ou de l'eau adsorbée. Cependant, il est impossible de savoir dans quelle mesure les pâtes cimentaires de ces deux études contiennent encore de l'eau libre, ce qui pourrait se traduire par une contribution encore plus faible des phases solides. De manière équivalente, il est impossible de savoir dans quelle mesure les minéraux constitutifs de la pâte cimentaire ont été altérés durant le traitement thermique et ne sont donc plus représentatifs d'une pâte cimentaire.

1.4.2 Irradiation de la portlandite et autres hydroxydes

Comme déjà mentionné, la portlandite constitue environ 15 à 30% de la matrice cimentaire. Cet hydroxyde peut être fabriqué et étudié seul. Les nombreuses liaisons O-H de ce matériau (3,7 $\times 10^{22}$ cm^{-3}), du même ordre de grandeur que dans l'eau liquide (6,7 $\times 10^{22}$ cm^{-3}), en font une source

potentiellement importante de H_2. Très peu d'études ont été réalisées sur la décomposition radiolytique de $Ca(OH)_2$, et sur les hydroxydes de manière générale. Les principales données disponibles dans la littérature proviennent d'études réalisées par LaVerne [4] et Acher [5]. Dans son étude, LaVerne rapporte un rendement radiolytique de production $G(H_2) = 2,1 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} dans le cas d'une irradiation γ au ^{60}Co. Cette valeur est non négligeable et constitue la moitié du rendement mesuré dans l'eau liquide ($4,5 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}). Plus récemment, Acher a mis en évidence un rendement radiolytique $G(H_2) = 1,8 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}, ce qui correspond à une valeur comparable à celle obtenue par LaVerne [4]. Cette valeur a cependant été obtenue après exposition de la poudre de portlandite à une atmosphère maintenue à 30% d'humidité relative. L'utilisation d'un traitement thermique à 150°C, dans cette même étude, permet de réduire le rendement radiolytique à $G(H_2) = 0,42 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} (réduction d'un facteur 4,5). Une telle différence, suggère une production de H_2 majoritairement dominée par la radiolyse de l'eau adsorbée, si aucun traitement de désorption n'a été préalablement effectué. A la lumière de cette observation, il apparait très probable que la valeur proposée par LaVerne est surestimée par la présence d'eau adsorbée. Une étude interne au CEA, menée par Ari Gürel lors d'un stage de Master 2 en 2019 (données non publiées), a également tenté de quantifier le rendement radiolytique de production de H_2 de la portlandite par irradiation γ au ^{137}Cs. Malgré les précautions prises pour limiter au maximum la présence d'eau adsorbée, les résultats obtenus se sont montrés très disparates, avec des valeurs de rendements radiolytiques variant de $0,052 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} à $1,8 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} soit sur près de deux ordres de grandeur. La forte disparité observée dans les résultats expérimentaux souligne la difficulté à obtenir de façon reproductible un état de surface parfaitement sec du matériau.

Certains matériaux analogues, tels que la brucite $Mg(OH)_2$ [4,5], composé iso-structural de la portlandite, ou encore l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et les oxy-hydroxydes d'aluminium AlOOH [74,75] ont également été étudiés. Le **Tableau 7** récapitule les rendements radiolytiques de production de H_2 mesurés dans ces études. Les protocoles de désorption utilisés par les différentes études sont également indiqués. Notons cependant que le protocole de désorption est souvent brièvement décrit et qu'aucune information sur une éventuelle exposition des minéraux à l'air entre le traitement de désorption et l'irradiation n'est indiquée.

La forte variabilité des résultats obtenus sur la portlandite et la brucite, la forte réduction de production observée par Acher après un traitement à 150°C et la description insuffisante des protocoles de désorption amènent à considérer la présence d'eau adsorbée dans la plupart des études du **Tableau 7**.

Tableau 7 *: Tableau récapitulatif des rendements radiolytiques de production de H_2 rapportés dans la littérature pour quelques hydroxydes.*

Matériaux	Traitement de désorption utilisé	Type de rayonnement	$G(H_2)$ $(mol.J^{-1}) \times 10^8$	Référence
$Ca(OH)_2$	100°C	γ (^{60}Co)	2,1	[4]
		α (5 MeV)	0,53	
$Ca(OH)_2$	30% H.R.*	γ (^{60}Co)	1,8	[5]
	150°C		0,42	
$Ca(OH)_2$	Lyophilisé	γ (^{137}Cs)	0,05 - 1,2	Rapport CEA 2019-2020
$Mg(OH)_2$	100°C	α (5 MeV)	0,53	[4]
		γ (^{60}Co)	0,38	
$Mg(OH)_2$	30% H.R.	γ (^{60}Co)	0,61	[5]
	150°C		0,55	
AlOOH (41 $m^2.g^{-1}$)		β (10 MeV)	0,5 ± 0,2	[74]
AlOOH (268 $m^2.g^{-1}$)			0,04 ± 0,02	
AlOOH		γ (^{60}Co)	0,6 – 1,3	[75]
$Al(OH)_3$		β (10 MeV)	0,21 ± 0,05	[74]
$Al(OH)_3$		γ (^{60}Co)	0	[75]

**H.R. : humidité relative*

1.5 Défauts radio-induits

Si une partie du dihydrogène généré durant l'irradiation d'échantillons d'hydrates cimentaires provient de la rupture des liaisons O-H ou de la radiolyse des molécules d'eau de cristallisation, alors cet événement doit laisser des traces dans la matière. La compréhension de la radiolyse des hydrates cimentaires passe par celle des mécanismes associés. Bien que les mécanismes réactionnels impliqués dans la radiolyse de l'eau soient bien connus, ce n'est pas le cas pour les hydrates. La détermination de ces mécanismes implique l'identification d'espèces intermédiaires (défauts dans le réseau, espèces radicalaires…) conduisant au dihydrogène. La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode particulièrement efficace pour détecter les espèces radicalaires paramagnétiques formées au cours de l'irradiation. Cette méthode a été abondamment utilisée durant ce travail de thèse et une description détaillée du principe et des différents aspects lui est consacrée dans le sous chapitre « Résonance paramagnétique électronique » (**cf. §.2.6)**.

1.5.1 Les hydroxydes

Des expériences d'irradiation par rayonnement γ, menées sur des échantillons de $Ca(OH)_2$ dans l'azote liquide, ont permis de mettre en évidence des radicaux $CaO^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$ [76]. L'existence de ces deux radicaux atteste de la capacité du rayonnement à casser les liaisons CaO-H de la portlandite.

$$Ca(OH)_2 \rightsquigarrow HO - CaO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 23}}$$

L'hydrogène radicalaire $H^{\bullet}$ est une espèce intéressante car sa présence peut être facilement décelée par RPE. En effet, l'interaction hyperfine existant entre l'électron et le proton rend le signal des radicaux $H^{\bullet}$ très facilement reconnaissable. Le radical $H^{\bullet}$ est une espèce mobile et très réactive. Son observation par RPE nécessite souvent une analyse à des températures cryogéniques afin de maximiser sa durée de vie. La présence d'hydrogène atomique $H^{\bullet}$ a été mise en évidence dans des échantillons d'hydroxydes d'alcalino-terreux, irradiés sous rayonnement γ [76,77]. Dans ces deux études, les irradiations et les mesures ont été réalisées dans l'azote liquide à 77 K. Le signal RPE obtenu présente le doublet caractéristique de l'atome d'hydrogène. Le radical $H^{\bullet}$ a également été observé par Kaddissy [74] après irradiation d'échantillons de boehmite ($AlOOH$) et de gibbsite ($Al(OH)_3$) avec des électrons accélérés de 10 MeV. Dans ce cas, le radical $H^{\bullet}$ s'est révélé extrêmement stable puisque les irradiations et les observations ont été réalisées à température ambiante. La **Fig. 21** illustre l'évolution du signal RPE associé au radical $H^{\bullet}$, pendant 24 h et à température ambiante, dans un échantillon de boehmite irradiée à 130 kGy. L'évolution du signal d'un autre défaut (RID), non clairement identifié et étudié dans les mêmes conditions, est également présentée.

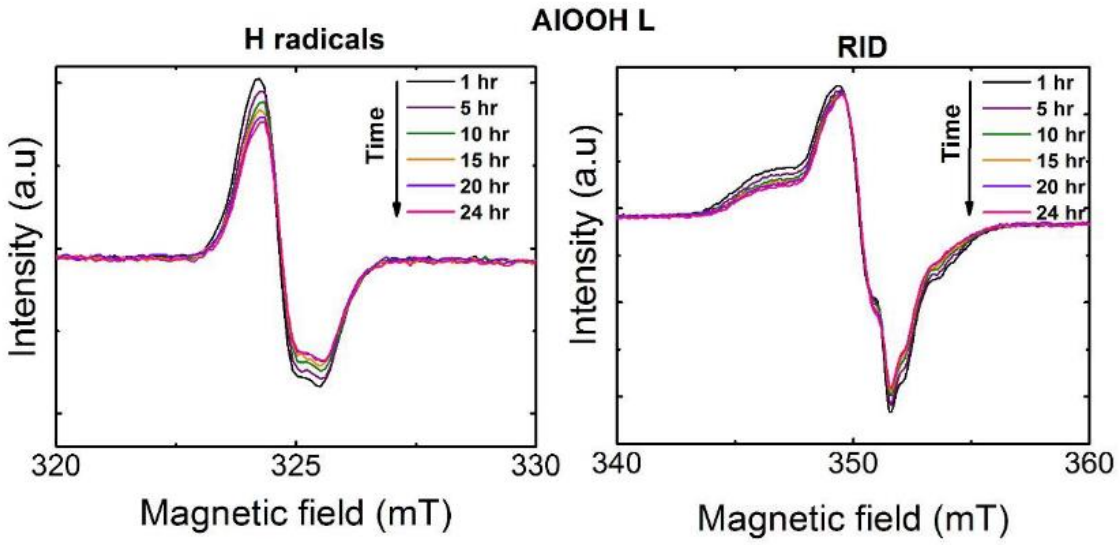

Fig. 21 *: Evolution pendant 24 h et à température ambiante du spectre RPE d'une poudre de boehmite irradiée à 120 kGy. Gauche : signal associé au radical* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$*(en théorie le signal du* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$ *correspond à un doublet espacé d'environ ≈ 50 mT et dont un seul des massifs est représenté ici) ; droite : signal associé à un autre défaut non identifié. Extrait de* [74].

De manière générale, l'irradiation des hydroxydes et des oxydes produit des défauts paramagnétiques. Ces défauts ont été étudiés par RPE dans un grand nombre de systèmes (**Tableau 8**). On distingue ainsi les trous généralement situés sur une des orbitales 2p d'un atome d'oxygène, et les centres F associés à des électrons piégés. Ces différents défauts sont caractérisés par leur facteur de Landé g qui sera explicité dans le chapitre 2 (**cf. §.2.6**)

Tableau 8 *: Tableau récapitulatif de quelques défauts paramagnétiques, rapportés dans la littérature pour des hydroxydes et oxydes irradiés, et détectés par analyse RPE.*

Défauts	Matériaux	g_x	g_y	g_z	Référence
Hydroxydes métalliques					
$O^{\bullet}$	$Ca(OH)_2$	2,0759		2,0019	
		2,0754		2,0012	[78]
		2,0754		2,0019	[79]
$O^{\bullet}$	$Mg(OH)_2$	2,048		2,0012	[78]
$O^{\bullet}$	AlOOH	2,024		2,0034	[74]
$O^{\bullet}$	$Al(OH)_3$	2,03		2,0026	
$O_2^{\bullet}$	$Ca(OH)_2$	2,31	1,9719	1,9664	[80]
$O_3^{\bullet}$	AlOOH			2,01	[74]
$O_3^{\bullet}$	$Al(OH)_3$			2,009	
Centre F	$Ca(OH)_2$	1,997			[78]
Centre F	$Mg(OH)_2$	1,999			[78]
Oxydes métalliques					
$O^{\bullet}$	CaO	2,0697		2,0021	[81]
$O^{\bullet}$	CaO	2,0729		2,0009	[78]
$O^{\bullet}$	MgO	2,042		2,0013	[82]
$O^{\bullet}$	MgO	2,0396		2,0032	[78]
$O_2^{\bullet}$	MgO	2,09	2,007	2,001	[83]
$O_2^{\bullet}$	ZrO_2	2,027	2,008	2,003	[84]
$O_2^{\bullet}$	TiO_2	2,019	2,009	2,003	
$O_2^{\bullet}$	ZnO	2,049	2,008	2,002	
$O_2^{\bullet}$	SnO_2	2,028	2,009	2,002	[85]
$O_3^{\bullet}$	MgO	2,0147	2,0120	2,0018	[86]
$O_3^{\bullet}$	MgO	2,0172	2,01	2,0014	[83]

1.5.2 La pâte cimentaire

Bien que les matériaux cimentaires soient abondamment étudiés, il existe paradoxalement peu d'études par RPE de pâtes de ciment irradiées. Une des seules études disponibles a été réalisée par Yin *[6]*. La **Fig. 22** présente des spectres RPE enregistrés après irradiation dans l'azote liquide de C-S-H cimentaires de rapport *Ca/Si* variable.

D'après la **Fig. 22**, tous les spectres enregistrés laissent apparaître le doublet caractéristique des radicaux $H^{\bullet}$ à environ 305 mT et 355 mT (doublet à 355 mT non représenté). Les spectres présentent également une zone centrale plus complexe présentant un épaulement large à *g = 2,065*. L'attribution à un radical $SiO^{\bullet}$ est proposée par l'auteur. La présence d'un léger signal à g = 2,074 est probablement

due au radical $CaO^{\bullet}$, ce qui est cohérent avec l'apparition progressive de portlandite lorsque le rapport *Ca/Si* augmente (**Fig. 4**).

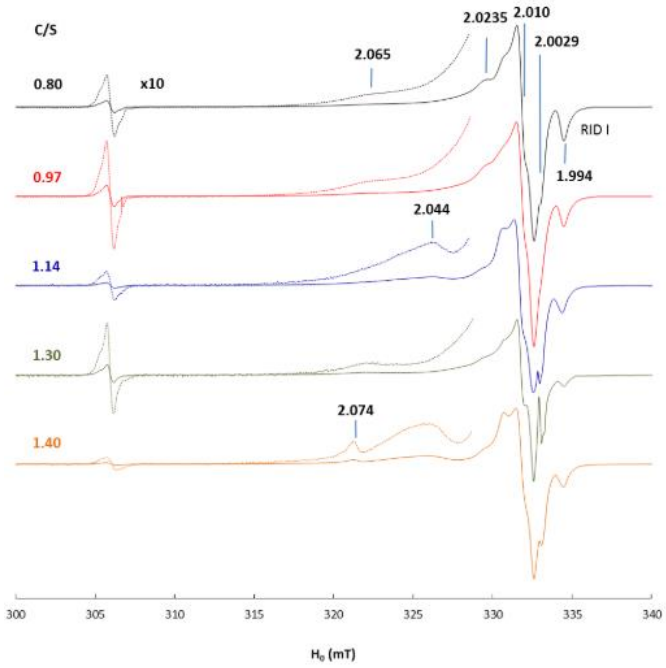

***Fig. 22** : Spectres RPE de C-S-H cimentaires présentant un rapport Ca/Si variant de 0,8 à 1,4. Spectres enregistrés après irradiation dans l'azote liquide. Figure extraite de* [6].

La présence de radicaux $H^{\bullet}$ et de radicaux $SiO^{\bullet}$ indique que les rayonnements ionisants sont capables de casser les liaisons SiO-H. Une formation de H_2 par recombinaison de radicaux $H^{\bullet}$ est proposée par Yin [6].

$$SiO - H \rightsquigarrow SiO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad \textbf{R. 24}$$

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad \textbf{R. 25}$$

1.6 Minéraux modèles

Dans une optique de simplification, il a été décidé d'étudier la radiolyse d'une pâte cimentaire à l'aide de minéraux modèles.

1.6.1 Choix des minéraux modèles

Le choix des minéraux modèles permettant d'approcher la description d'une pâte cimentaire est capital. En effet, les minéraux sélectionnés doivent être suffisamment proches des produits d'hydratation de C_3S et suffisamment stables pour tolérer les éventuels traitements nécessaires à la préparation d'échantillons exempts d'eau adsorbée.

Pour rappel, l'hydratation de C_3S conduit à la formation de C-S-H cimentaire et de portlandite (**R. 3**). Parmi les minéraux éligibles, la portlandite, naturellement présente au sein de la pâte cimentaire,

apparaît comme évidente. Son existence sous forme de domaines massifs de plusieurs dizaines de microns est facilement observable [10] (**Fig. 10**). De plus, les expériences d'irradiation déjà effectuées sur ce minéral suggèrent qu'une production de H_2 est possible par radiolyse. Concernant le C-S-H cimentaire, sa modélisation par des C-S-H cristallisés apparaît comme étant la plus logique. Le C-S-H cimentaire contient de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution. Il est donc nécessaire d'étudier des minéraux présentant ces deux types d'eau chimiquement liée. Parmi les C-S-H cristallisés possibles, la tobermorite 11 Å, la tobermorite 14 Å et la jennite sont les minéraux les plus évoqués dans les différents modèles de C-S-H cimentaire. Bien que la jennite soit écartée dans les modèles les plus récents, elle présente l'intérêt d'avoir une stœchiométrie très proche de celle du C-S-H cimentaire établie par Bouniol (**R. 7**) [7].

Potentiellement intéressantes, la tobermorite 14 Å et la jennite présentent des problèmes de stabilité thermo-hydrique évidents. En effet, la tobermorite 14 Å et la jennite contiennent respectivement 7 et 8 molécules d'eau de cristallisation, ce qui en fait des minéraux très hydratés. De manière générale, plus un C-S-H cristallisé contient de molécules d'eau de cristallisation, plus il est instable et se déshydrate facilement. Ainsi, la tobermorite 14 Å commence à se déshydrater vers 50-60°C [87,88] et se transforme successivement en tobermorite 11 Å à environ 100°C-120°C (**R. 26**) puis en tobermorite 9 Å à 300°C (**R. 27**) [31,89].

$$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.7H_2O \rightarrow Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O + 3H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 26}}$$

$$Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O \rightarrow Ca_5Si_6O_{16}.(OH)_2 + 4H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 27}}$$

Concernant la jennite, cette dernière commence à se déshydrater vers 70°C et se transforme en méta jennite à 90°C (**R. 28**) [90,91].

$$Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.8H_2O \rightarrow Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O + 4H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 28}}$$

Le Tableau 9 récapitule les températures de stabilité thermique rapportées dans la littérature pour la tobermorite 14 Å et la jennite, ainsi que pour les minéraux issus de leur déshydratation.

Tableau 9 *: Stabilité thermique de quelques C-S-H cristallins*

Matériaux	Formule	Température de stabilité et conditions de mesure	Référence
Tobermorite 9 Å	$Ca_5Si_6O_{16}.(OH)_2$	700°C dans l'air	[87,89,92]
Tobermorite 11 Å	$Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$	180°C dans l'air	[92]
		200°C dans l'air	[87]
Tobermorite 14 Å	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.7H_2O$	55°C dans l'air	[87]
		60°C dans l'air	[88]
Jennite	$Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.8H_2O$	70°C sous flux de $N_2(g)$	[90]
		90°C dans l'air	[93]
Méta-jennite	$Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$	250 °C	[94]
		250°C	[90]

Bien que la tobermorite 14 Å et la jennite soient les deux minéraux les plus proches du C-S-H cimentaire, ils apparaissent comme trop instables pour pouvoir tolérer les éventuels traitements de désorption (**Tableau 9**). En conséquence, il a été décidé d'étudier la tobermorite 11 Å et la méta-jennite, plus stables, à la place. Ces deux minéraux sont respectivement très proches de la tobermorite 14 et de la jennite, et contiennent toujours de l'eau de cristallisation. Leurs fenêtres de stabilité thermique, plus élevées que celles de la tobermorite 14 Å et de la jennite, semblent compatibles avec les traitements de désorption nécessaires à l'étude de minéraux parfaitement secs.

La tobermorite 11 Å est un minéral particulièrement intéressant car il ne contient que de l'eau de cristallisation. En revanche, la méta-jennite contient de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution. Afin d'appréhender plus facilement le comportement des deux types d'eau chimiquement liée, l'étude d'un C-S-H cristallisé supplémentaire, ne contenant que de l'eau de constitution, complète la sélection. La tobermorite 9 Å s'avère un choix d'autant plus pertinent qu'elle est très proche de la tobermorite 11 Å. Ainsi, le couple tobermorite 11 Å - tobermorite 9 Å offre l'opportunité d'étudier deux minéraux structurellement proches, présentant le même rapport *Ca/Si,* dont l'un contient uniquement de l'eau de cristallisation et l'autre uniquement de l'eau de constitution.

En conclusion, à la lumière des différents travaux trouvés dans la littérature, il a été décidé d'étudier la portlandite, la tobermorite 9 Å, la tobermorite 11 Å et la méta-jennite afin de rendre compte du comportement des hydrates cimentaires sous irradiation. Des compléments d'information sur la structure des quatre minéraux retenus sont disponibles dans les paragraphes **§1.6.2** et **§1.6.3**.

1.6.2 Portlandite

1.6.2.1 Structure

La structure de la portlandite a été établie grâce à des expériences de diffraction des rayons X au début du XXème siècle. Il s'agit d'un matériau bien ordonné cristallisant dans le système trigonal (groupe spatial $P\bar{3}m1$). Ses paramètres de maille à température et pression ambiante sont *a = 3,5956 Å* et *c = 4,9280 Å*. D'un point de vue cristallographique, la portlandite est composée d'octaèdres de CaO_6 possédant un côté en commun et formant ainsi des couches de CaO (**Fig. 23*a***). Des atomes d'hydrogène sont liés aux atomes d'oxygène et occupent chacun des sites apicaux de l'octaèdre. Le résultat est une structure composée de couches de CaO séparées par des groupements hydroxyle (**Fig. 23*a***). Les atomes d'hydrogène présents dans l'espace inter-réticulaire {001} forment ainsi une structure quasi-plane et chaque atome d'hydrogène se situe légèrement en dessous (ou au-dessus) du centre d'un triangle formé par trois atomes d'hydrogène issus d'un plan adjacent (**Fig. 23b**).

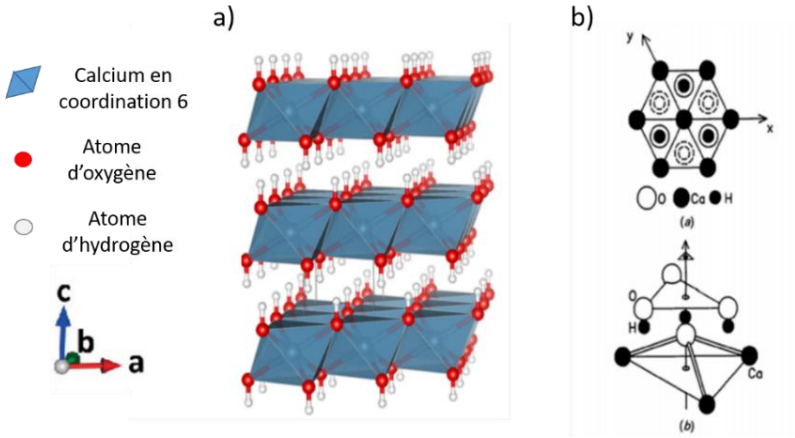

***Fig. 23** : Structure de la portlandite. a) Représentation de la portlandite réalisée sous Vesta. b) Représentation de l'environnement des groupes hydroxyle dans la portlandite. Extrait de* [95].

Dans la seconde moitié du XXème siècle, des expériences de diffraction des neutrons ont permis de mesurer avec précision la longueur de la liaison O–H. Lorsque la température est de 20°C, Busing et Levy [96] ont estimé cette longueur à 0,936 $\dot{A}$ et la distance inter-hydrogène à 2,202 $\dot{A}$. Des mesures effectuées à -140°C ont mis en évidence que les longueurs des liaisons interatomiques diminuaient lorsque la température baissait, exceptée pour la liaison O–H pour laquelle la longueur augmente de 0,936 $\dot{A}$ à 0,944 $\dot{A}$. L'hypothèse avancée est que La distance O–H mesurée par diffraction de neutrons est en réalité sous-estimée car il s'agirait de la projection sur l'axe $\vec{c}$ d'une distance réelle plus élevée (**Fig. 24**). Le refroidissement limite alors la mobilité des atomes d'hydrogène dont la projection sur l'axe $\vec{c}$ semble plus grande.

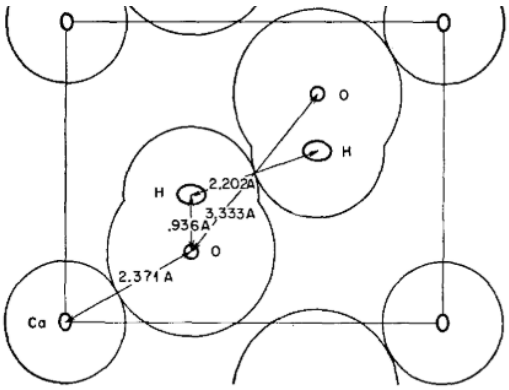

***Fig. 24** : Distances interatomiques mesurées par diffraction des neutrons dans $Ca(OH)_2$. Vue dans le plan (001). Extrait de* [96].

1.6.2.2 Mobilité des atomes d'hydrogène

Les atomes d'hydrogène présents dans la portlandite disposent d'une grande mobilité interne. Cet effet provient du fait que la liaison O-H, représentée verticalement sur la **Fig. 23a**, est en réalité coudée. Cette particularité, déjà supposée par [97], a été confirmée par des calculs de densité de présence couplés à des expériences de diffraction des neutrons [95]. Ainsi, l'atome d'hydrogène occupe trois positions

équivalentes avec un taux de présence de 1/3 sur chacun des sites. Ces sites sont appelés sites de Wyckoff. De par la structure particulière adoptée par les atomes d'hydrogène au sein de la portlandite, leur diffusion est favorisée dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ (c'est-à-dire dans le plan {001}). Cette anisotropie de la diffusion des protons a été mise en évidence grâce à des expériences de diffusion d'atomes de deutérium au sein de macro-cristaux de portlandite [98]. Des calculs de dynamique moléculaire ont permis de proposer un mécanisme rendant compte de la diffusion des atomes d'hydrogène au sein de la portlandite et de la brucite [99,100]. Le mécanisme de transfert de l'hydrogène a lieu en deux étapes. Il y a d'abord une étape de réorientation au cours de laquelle un proton change de site de Wyckoff, puis une étape de dissociation au cours de laquelle un proton change d'atome d'oxygène (**Fig. 25**)

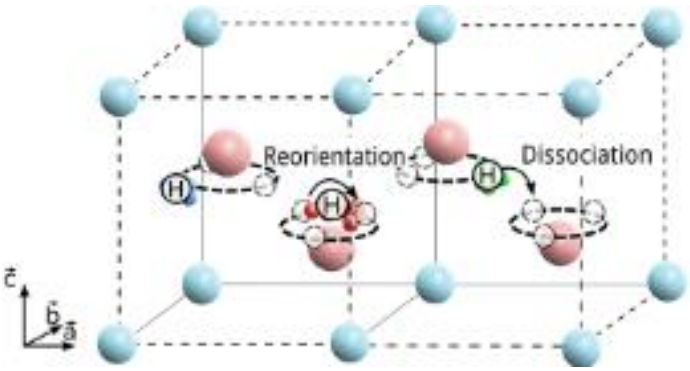

Fig. 25 *: Modèle en deux étapes (réorientation et dissociation) du déplacement de l'atome d'hydrogène dans la portlandite. Extrait de* [99].

Le comportement des atomes d'hydrogène dans la portlandite est donc plus complexe qu'il n'y paraît. La grande quantité de liaisons O-H disponibles en fait une source de dihydrogène potentiellement importante lorsqu'elle est soumise aux rayonnements ionisants, tandis que sa structure particulière confère une grande mobilité interne aux atomes d'hydrogène, notamment dans les directions parallèles aux plans de CaO qui la composent (**Fig. 23a**). En supposant que la production de dihydrogène radiolytique au sein de la portlandite pourrait résulter de l'association de deux radicaux hydrogène, cette mobilité accrue pourrait faciliter la probabilité de recombinaison, et donc la production de dihydrogène. Une telle mobilité pourrait expliquer pourquoi les radicaux $H^{\bullet}$ ne sont observés dans la portlandite qu'à très basse température [76] alors que leur durée de vie à température ambiante est élevée dans les hydroxydes d'aluminium [74].

1.6.3 Les C-S-H cristallisés

1.6.3.1 La tobermorite 11 Å (tobermorite stricto sensu)

La tobermorite 11 Å est un C-S-H cristallisé de formule brute $Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$. Ce minéral ne contient que de l'eau de cristallisation et pas d'eau de constitution. Ce minéral cristallise dans le système orthorhombique C2221 et ses paramètres de maille sont : a (Å) = 11,2330 ; b (Å) = 7,3720 ; c (Å) = 22,5600. La structure de la tobermorite 11 Å est illustrée par la **Fig. 26**.

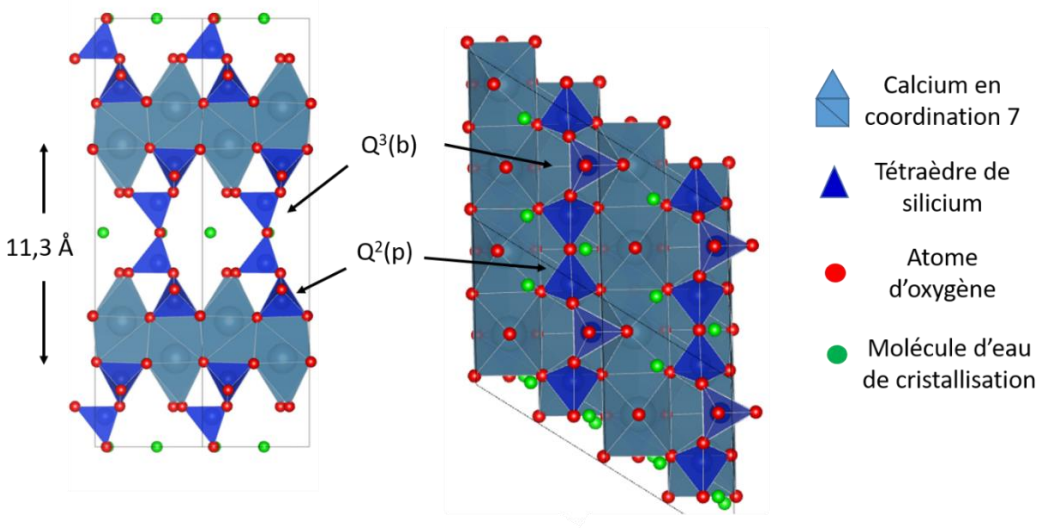

Fig. 26 *: Structure de la tobermorite 11 Å. Image réalisée sous Vesta à partir de* [101]*. Les ions calcium de l'espace interfeuillet n'ont pas été ajoutés par souci de lisibilité.*

Dans sa forme idéale, la tobermorite 11 Å est constituée de plans de calcium en coordination 7. Les plans des atomes de calcium sont liés à des chaînes composées de tétraèdres de silicium. Ces chaînes présentent un motif de répétition tous les trois tétraèdres de silicium appelé « dreierketten ». Dans cette configuration, deux des trois tétraèdres de silicium partagent deux atomes d'oxygène avec les atomes de calcium et sont directement liés au plan formé par ces derniers. Ces tétraèdres de silicium sont appelés P (paired). Le dernier des trois tétraèdres partage un atome d'oxygène avec les deux autres. Ces tétraèdres sont qualifiés de B (bridging). Dans le cas de la tobermorite 11 Å, les tétraèdres B de deux plans adjacents partagent un sommet en commun et assurent la liaison entre les plans de calcium. L'espace interfeuillet situé entre les plans de calcium contient des ions Ca^{2+} autour desquels les molécules d'eau de cristallisation sont cordonnées. Par souci de lisibilité, le cation Ca^{2+}, situé dans l'espace interfeuillet et autour duquel sont coordonnées les molécules d'eau, n'a pas été ajouté dans la structure. Ce cation est visible sur la structure de la tobermorite 9 Å (**Fig. 27)**.

1.6.3.2 La tobermorite 9 Å (riversideite)

La tobermorite 9 Å (riversideite) est la plus déshydratée des tobermorites. Elle ne contient que de l'eau de constitution et sa formule sa formule brute est $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$. Elle cristallise dans le système orthorhombique B2212 et ses paramètres de mailles sont : a (Å) = 5,5710 ; b (Å) = 3,6410 ; c (Å) = 18,7900. La structure de la tobermorite 9 Å est illustrée sur la **Fig. 27**.

L'espace interfeuillet de la riversideite équivaut à 9,6 Å. Ce minéral est classiquement obtenu par déshydratation de la tobermorite 11 Å à 300°C [92]. L'eau de constitution en relation avec des atomes de silicium forme des groupements silanol. La tobermorite 9 Å correspond à une tobermorite 11 Å ayant perdu quatre molécules d'eau de cristallisation. Le retrait de l'eau de cristallisation entraîne des modifications structurelles, avec notamment une contraction de l'espace interfeuillet situé entre les plans de calcium. Dans cette configuration, l'ion Ca^{2+} ne peut plus être coordonné avec les molécules d'eau de cristallisation de l'espace interfeuillet. Afin d'assurer une coordination suffisante aux ions

calcium, une rupture de la liaison Si-O-Si liant les silicium Q^3(B) de la tobermorite 11 Å (**Fig. 26**) a lieu afin de permettre la coordination des tétraèdres de silicium autour du calcium. Cette transformation entraîne la conversion des silicium Q^3(B) de la tobermorite 11 Å en silicium Q^2(P) dans la tobermorite 9 Å (**Fig. 27**). Cette rupture des liaisons est suivie d'un affaissement de l'espace interfeuillet qui passe de 11,3 à 9,6 Å. Dans sa structure idéale, la tobermorite 9 Å ne contient que des tétraèdres de silicium Q^2(P) et Q^2(B).

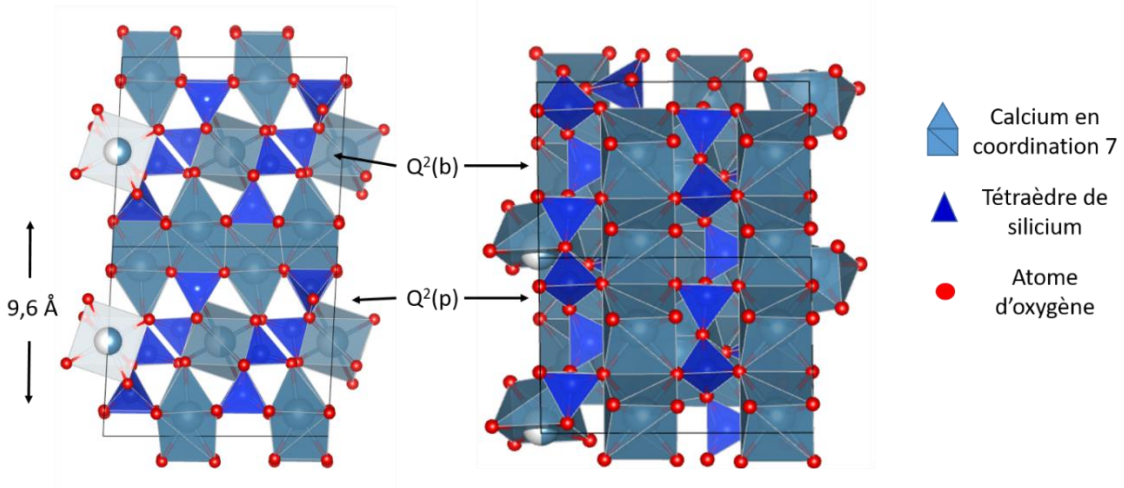

***Fig. 27** : Structure de la tobermorite 9 Å. Image réalisée sous Vesta à partir de* [102]

1.6.3.3 La méta-jennite

La méta-jennite correspond à une jennite ayant perdu quatre molécules d'eau de cristallisation par chauffage ou dessiccation. Cette perte s'accompagne d'une contraction de l'espace interfeuillet qui passe de 10,5 Å à 8,6 Å. La méta-jennite contient à la fois de l'eau de constitution, via des liaisons CaO-H, et de l'eau de cristallisation. Sa Formule brute est $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$. Ce minéral cristallise dans le groupe monoclinique C. Ses paramètres de maille sont : a (Å)=19,87 ; b (Å)= 7,4 ; c (Å)= 17,70 ; β = 102.00°. Une visualisation de la structure de la méta-jennite est présentée dans la **Fig. 28**

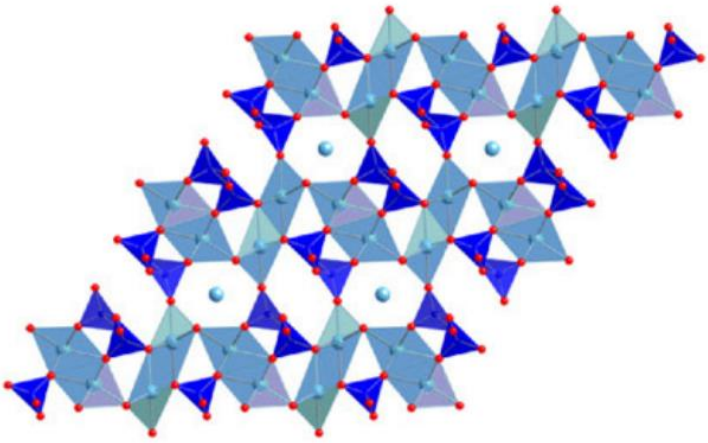

***Fig. 28** : Structure de la méta-jennite. Figure extraite de* [34]

Les molécules d'eau de cristallisation de la méta-jennite sont coordonnées autour de l'ion calcium Ca^{2+}. La position exacte de ces molécules n'est pas connue et elles n'ont donc pas été ajoutées.

1.7 Conclusion

La pâte cimentaire constitue un milieu complexe pour lequel la nature exacte des phases qui le constituent fait encore débat dans la littérature. Afin de simplifier sa représentation, cette dernière peut être assimilée aux produits d'hydratation du C_3S qui constitue la phase majoritaire du ciment Portland. L'hydratation d'une pâte de C_3S conduit à la formation de portlandite et de C-S-H cimentaire. Concernant la portlandite, cette dernière est présente sous forme de microcristaux dans la pâte cimentaire. Bien que de grands cristaux de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres, aient été observés, il semblerait que la taille typique varie entre 1 et 10 micromètres. Au contraire, le C-S-H cimentaire est un matériau crypto cristallin ayant l'apparence d'un gel. Il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle permettant de rendre compte de l'intégralité des observations concernant le C-S-H cimentaire. Les modèles les plus récents s'accordent toutefois à dire qu'il serait probablement constitué de motifs de tobermorite 14 Å ou de tobermorite 11 Å présentant une cohérence cristalline sur quelques nanomètres tout au plus et dont les chaines de « *dreierketten* », composant le squelette de silicate, seraient partiellement dépolymérisées. Concernant l'organisation générale, les modèles les plus récents conçoivent ce milieu comme des globules arrangés de façon aléatoire et présentant une épaisseur de quelques nanomètres, le tout constituant une sorte de milieu granulaire à plus grande échelle.

L'analyse de la littérature semble indiquer qu'une contribution des hydrates cimentaires à la production de H_2 radiolytique est possible. En particulier, des études sur l'irradiation de portlandite, ou d'hydroxydes en général, rapportent dans l'ensemble une production de H_2 lorsque ces matériaux sont irradiés. De même, des irradiations menées sur des pâtes cimentaires, préalablement chauffées, et une étude systémique réalisée par Bouniol convergent vers une contribution probable des phases solides à la production de H_2 radiolytique. Rappelons toutefois que des études portant sur des matériaux exempts d'hydrogène mais contenant de l'eau adsorbée mentionnent une production de H_2 importante sous irradiation. Cette production élevée de H_2, traduit des phénomènes de transfert de l'énergie, ou d'espèces réactives créées dans le volume du matériau, vers la surface où se situe l'eau adsorbée. Ce phénomène n'a pas la même ampleur pour tous les matériaux et est difficile à prévoir dans le cas des hydrates cimentaires. Cependant, de par sa nature, il est plus particulièrement exacerbé dans les matériaux pulvérulents où les surfaces sont très développées. A la lumière de ces informations, il apparaît clairement que la description de la radiolyse d'un solide doit tenir compte de son état (surface spécifique) et prendre en considération la quantité d'eau adsorbée à sa surface. Ces informations sont souvent absentes dans les études et, si certaines ont bien tenté d'effectuer des traitements visant à retirer l'eau adsorbée, ces derniers ne se sont pas toujours montrés efficaces. Ainsi, la plupart des résultats disponibles laissent supposer la présence d'eau adsorbée sur les échantillons irradiés, conduisant à des rendements de H_2 probablement surestimés.

Compte tenu de la grande complexité du matériau cimentaire, l'utilisation de minéraux modèles a été retenue afin d'investiguer le comportement de ce milieu sous irradiation. La sélection des minéraux

modèles implique de répondre à la double problématique de représentabilité/similarité avec le C-S-H cimentaire et de la résistance vis-à-vis des traitements visant à retirer l'eau adsorbée. La tobermorite 14 Å et la jennite, initialement envisagées du fait de leur proximité avec le C-S-H cimentaire, sont apparues trop instables du fait de la présence d'une grande quantité d'eau de cristallisation. L'analyse de la répartition de l'eau chimiquement liée d'une pâte cimentaire a révélé que l'eau de cristallisation représente près de la moitié de l'eau chimiquement liée totale et plus de 75% de l'eau chimiquement liée du C-S-H cimentaire. Dans ces conditions, il apparaît que l'étude de minéraux contenant malgré tout une certaine quantité d'eau de cristallisation s'avère nécessaire. Pour répondre à cette exigence, la tobermorite 11 Å et la méta-jennite, légèrement moins hydratées que la tobermorite 14 Å et la jennite, ont été retenues comme phases modèles du C-S-H cimentaire. La tobermorite 11 Å ne contenant que de l'eau de cristallisation, l'étude de la tobermorite 9 Å, particulièrement stable en température et ne contenant que de l'eau de constitution, a également été ajoutée. Le couple tobermorite 9 Å/tobermorite 11 Å donne l'occasion d'étudier deux minéraux très proches contenant chacun un type d'eau chimiquement liée différent.

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

L'ensemble des méthodes et protocoles utilisés dans le cadre de ce travail est regroupé dans ce chapitre. Dans un premier temps, la synthèse des différents matériaux étudiés est explicitée. Après leur synthèse, ces matériaux ont fait l'objet de caractérisations afin de vérifier leur nature, leur pureté ou certaines de leurs propriétés. Des méthodes telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction par rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été utilisées pour caractériser chimiquement les matériaux. Des propriétés telle que la surface spécifique ou la taille des particules ont également été mesurées par BET à l'azote, dynamique de sorption de vapeur d'eau (DVS) ou par microscopie électronique. L'objectif de ce travail étant de quantifier la production de H_2 due à la radiolyse des hydrates cimentaires, un grand soin a été accordé à la désorption des minéraux étudiés dans le but de retirer la contribution, potentiellement très importante, de l'eau adsorbée. L'ensemble des méthodes de désorption testées est donc également détaillé dans ce chapitre. La production de H_2 sous rayonnement ionisant des minéraux modèles a été étudiée en utilisant des électrons accélérés ou des rayonnements gamma. Les protocoles de conditionnement des échantillons, d'irradiation des matériaux et de quantification du H_2 produit sont également décrits. Enfin, la compréhension des phénomènes associés à la production de H_2 au sein des matériaux irradiés implique d'identifier les espèces créées durant le processus d'irradiation. Des mesures par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été menées dans cet objectif. Cette méthode d'analyse est détaillée dans son principe et ses différents aspects.

Plan du chapitre 2

2 Matériaux et méthodes 59

2.1 Synthèse des matériaux 63

2.1.1 Synthèse de la portlandite 63

2.1.1.1 Portlandite H.S. 63

2.1.1.2 Portlandite L.S. 64

2.1.1.3 Portlandite ultra pure 65

2.1.1.4 Portlandite enrichie en ^{17}O 65

2.1.2 Synthèse des C-S-H cristallisés 65

2.1.2.1 Tobermorite 11 Å 66

2.1.2.2 Tobermorite 9 Å 66

2.1.2.3 Jennite et méta-Jennite 66

2.2 Caractérisation des matériaux 67

2.2.1 Caractérisation par DRX 67

2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ...70

2.2.3 Analyse thermogravimétrique 74

2.2.3.1 Méthode de calcul après une analyse par ATG 74

2.2.3.2 Analyse ATG standard 75

2.2.3.3 Analyse ATG avec couplage par spectrométrie de masse 79

2.2.4 Mesure de la surface spécifique 82

2.2.4.1 Mesure par BET à l'azote 82

2.2.4.2 Mesure par DVS 83

2.2.5 Observation par microscopie 85

2.2.5.1 Observations au microscope électronique en transmission (TEM) 85

2.2.5.2 Observations par microscopie à balayage électronique 86

2.2.6 Résonance magnétique nucléaire 86

2.2.6.1 Principe de la RMN 86

2.2.6.2 Protocole de mesure par RMN 87

2.2.6.3 Caractérisation des C-S-H 88

2.3 Méthodes d'irradiation 89

2.3.1 Conditionnement des poudres 89

2.3.2 Dosimétrie de Fricke 90

2.3.3 Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR 93
2.3.4 Irradiation par rayonnement gamma 95
2.3.4.1 GammaCell au ^{137}Cs 95
2.3.4.2 Source au ^{60}Co 96
2.4 Protocole de désorption des poudres 97
2.4.1 Mesure de la cinétique de désorption/absorption de l'eau 97
2.4.2 Chauffage en four tubulaire sous vide 98
2.4.3 Désorption par lyophilisation 98
2.4.3.1 Première méthode de lyophilisation 99
2.4.3.1 Seconde méthode de lyophilisation 99
2.4.4 Echange par solvant 100
2.5 Mesure de la production de H_2 par chromatographie en phase gazeuse 101
2.5.1 Présentation de la chromatographie 101
2.5.2 Protocole de mesure de H_2 104
2.5.2.1 Analyse des sources d'incertitude 104
2.6 Résonance paramagnétique électronique 104
2.6.1 Présentation de la RPE 105
2.6.1.1 Rappels théoriques 105
2.6.1.2 Formes théoriques des signaux RPE 106
2.6.1.3 Condition de résonance 107
2.6.1.4 Le couplage hyperfin 108
2.6.2 Protocole de mesure par RPE 109
2.6.2.1 Description d'un spectromètre RPE 109
2.6.2.2 Conditionnement des échantillons 110
2.6.2.3 Mesure après irradiation par des électrons accélérés 111
2.6.2.4 Mesure après irradiation par rayonnement gamma 111
2.6.2.5 Mesure après irradiation dans l'azote liquide 111
2.6.3 Méthodes d'isolement des défauts 112
2.6.3.1 Réponse en puissance des signaux RPE 113
2.6.3.2 Méthode de recuit des échantillons 114
2.6.3.3 Enrichissement isotopique des échantillons 114
2.6.4 Mesure de la concentration de défauts 115

2.6.4.1 Mesure de concentration par dosage à l'alanine 115
2.6.4.2 Mesure de concentration par dosage au Mn^{2+} 117
2.6.5 Traitement des données sous EasySpin.....118

2.1 Synthèse des matériaux

Comme mentionné dans l'état de l'art, les minéraux retenus pour cette étude sont la portlandite $Ca(OH)_2$, la tobermorite 9 Å, la tobermorite 11 Å et la méta-jennite.

2.1.1 Synthèse de la portlandite

La portlandite, de formule chimique $Ca(OH)_2$, est un matériau facile à obtenir. Sa synthèse peut être réalisée de plusieurs manières. Généralement, une source d'ions Ca^{2+} est introduite en milieu basique. Le faible pK_s de la portlandite lui confère une très faible solubilité qui n'est que de 1,8 $g.L^{1}$ à 25°C.

2.1.1.1 Portlandite H.S.

La portlandite H.S. (pour High Surface) est la forme la plus utilisée de cette étude. Lorsqu'aucune mention particulière n'est donnée, le terme « portlandite » se référera à cette forme dite « standard ». Sa synthèse est obtenue par ajout d'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm) sur une poudre d'oxyde de calcium, CaO à 99,95% de pureté (Thermo Scientific Chemicals ; Produit : 010923.A1 ; Lot : U11G038).

$$\boldsymbol{CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2} \qquad \textbf{\textit{R. 29}}$$

La portlandite est un produit sensible au CO_2 et conduit très facilement à la formation de carbonate selon la réaction :

$$\boldsymbol{Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O} \qquad \textbf{\textit{R. 30}}$$

La réaction de carbonatation est d'autant plus rapide que l'humidité relative [103,104] et la pression partielle de $CO_{2(g)}$ sont élevées [104]. Afin d'éviter la formation de $CaCO_3$, la synthèse a été réalisée dans une boîte à gants balayée sous flux d'azote. Le balayage sous flux d'azote permet de réduire fortement la teneur en $CO_{2(g)}$ et de limiter l'humidité relative, ce qui défavorise la carbonatation. Pour réaliser la synthèse, 15g de poudre de CaO sont introduits dans un conteneur en verre soigneusement lavé et refermable de 250 mL. Puis 150 mL d'eau ultra pure sont versés rapidement sur la poudre de CaO. Le conteneur est alors immédiatement fermé puis agité vigoureusement à la main durant 5 min. La réaction est très exothermique, cependant l'inertie thermique conférée par les 150 mL d'eau permet d'éviter une montée en pression trop importante. L'utilisation d'un rapport massique de 10 entre l'eau et la poudre de CaO présente aussi l'intérêt de produire une suspension homogène de particules avec consommation intégrale de CaO. La suspension de $Ca(OH)_2$ est ensuite filtrée sur Buchner avec un entonnoir en verre fritté de porosité 4 (pore de 10 µm à 16 µm). Les filtres nylon 0,2 µm initialement utilisés pour la filtration ont été abandonnés au profit d'un filtre en verre fritté. En effet, l'apparition de points noirs, après pyrolyse à 300°C de la poudre, suggérait une possible contamination de cette dernière par des particules de nylon. Une fois filtrée, la poudre est conservée durant 48 h en boîte à gants sous flux de $N_{2(g)}$ pour être séchée. Une fois sèche, la poudre est conditionnée dans des flacons hermétiques, eux-mêmes disposés dans un dessiccateur rempli de silica-gel. Le tout est conservé dans la boîte à gants jusqu'à utilisation.

2.1.1.2 Portlandite L.S

La portlandite L.S. (low surface) est une portlandite de surface spécifique plus petite que la portlandite H.S.. La méthode de fabrication de la portlandite L.S. consiste à réaliser des cyclages thermiques en réacteur hydrothermal sur une poudre de portlandite H.S.. Le réacteur hydrothermal (**Fig. 29a**) est composé d'un conteneur en téflon étanche dans lequel est placée une suspension de portlandite H.S. La suspension est fabriquée par dispersion de 6 g de portlandite H.S. dans 150 mL d'eau. Afin d'éviter toute explosion, le conteneur en téflon est rempli uniquement aux trois quarts. Le conteneur en téflon s'insère dans une chemise en acier inoxydable assurant le maintien en pression du réacteur hydrothermal (**Fig. 29a**). Le réacteur est placé dans un four et des cycles de montée et descente en température sont appliqués. Un cycle thermique est composé de deux plateaux isothermes de 1h à respectivement 100°C et 240°C. Ces deux plateaux sont séparés par des phases de descente et de montée en température à 2°C.min^{-1} (**Fig. 29b**). Au total, 8 cycles thermiques sont appliqués sur la portlandite. La solubilité de portlandite est rétrograde et diminue avec la température. La solubilité passe ainsi de 1,8 g.L^{-1} à 20°C, 0,7 g.L^{-1} à 100°C. Une explication plausible pour expliquer l'augmentation de taille des particules est que, les processus de dissolution et de précipitation n'étant pas symétriques, le cyclage en température entraîne une disparition progressive des petites particules au profit de la croissance des plus grandes. La formation de ponts, par cristallisation de l'espace situé entre deux particules adjacentes, est également possible.

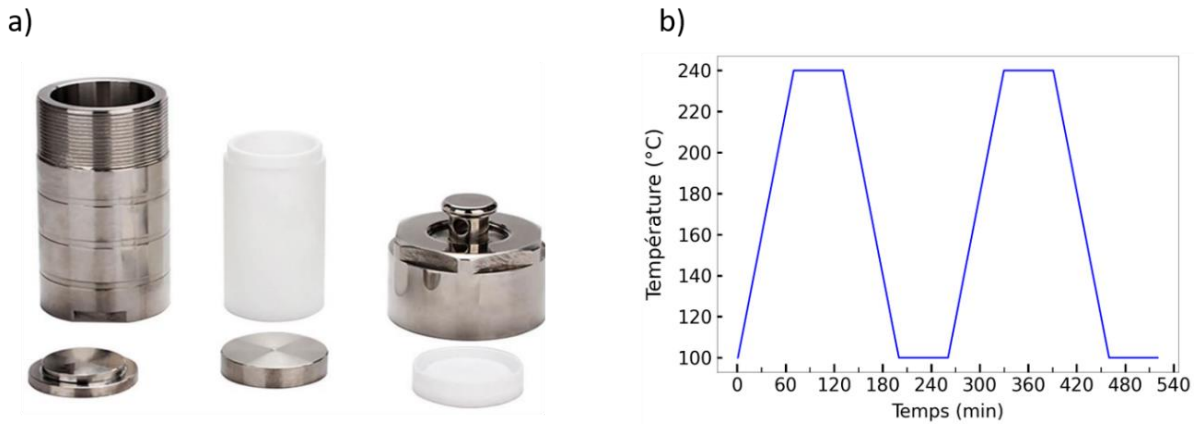

Fig. 29 : *Présentation d'un réacteur hydrothermal. a) Autoclave utilisé pour la recristallisation des particules de $Ca(OH)_2$. b) Cycle en température utilisé pour la conversion de la portlandite H.S. en portlandite L.S..*

Afin de fabriquer une poudre de faible surface spécifique, un montage de recristallisation, utilisant un extracteur Soxhlet, a également été testé. Bien que prometteur, le système s'est avéré inefficace et a été abandonné. Son principe est détaillé dans la partie annexe (**Fig. annexe 1**).

Différentes méthodes visant à fabriquer une poudre de portlandite de très haute surface spécifique ont également été testées :

- Utilisation d'un Ultra-turrax sur une suspension de particules
- Synthèse par combinaison de $CaCl_2$ et de NaOH

- Broyage par broyeur à billes.

Ces différentes méthodes et les résultats obtenus sont décrits dans la partie annexe (**cf. §.A.2**)

2.1.1.3 Portlandite ultra pure

La portlandite utilisée pour les expériences de radiolyse est la forme obtenue à partir de la poudre de CaO à 99,95% de pureté (Thermo Scientific Chemicals ; Produit : 010923.A1 ; Lot : U11G038). Bien que très pur, ce produit contient des impuretés de manganèse qui se retrouvent dans la poudre de $Ca(OH)_2$. Dans l'état d'oxydation +2, le manganèse se trouve probablement en substitution des atomes de calcium. Même à l'état de traces, Mn^{2+} est extrêmement visible en résonance paramagnétique électronique (RPE), ce qui rend la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. impropre aux mesures par cette méthode. Afin de pallier ce problème, une poudre de $Ca(OH)_2$ de pureté supérieure a été synthétisée. Cette poudre $Ca(OH)_2$ U.P. (ultra pure), est fabriquée selon le même protocole que la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. mais en utilisant une poudre de CaO présentant un degré de pureté de 99,998% (Thermo Scientific Chemicals ; Produit : 010684-30 ; Lot : 24396).

2.1.1.4 Portlandite enrichie en ^{17}O

Pour les besoins de certaines expériences de résonance paramagnétique électronique, une poudre de portlandite enrichie en ^{17}O a été fabriquée. Cette synthèse a été réalisée par l'ajout d'une eau enrichie à 70% en ^{17}O sur une poudre de CaO à 99,998% de pureté. Seul 1 mL d'eau enrichie en ^{17}O étant disponible, un rapport massique de 10 entre l'eau et le CaO n'a pas pu être utilisé. Un rapport de 3 est choisi à la place afin de fabriquer une quantité suffisante de produit. Il résulte de ce faible rapport massique une suspension très épaisse de $Ca(OH)_2$ qui n'a pas été filtrée sur Büchner, mais a été séchée directement sous flux de $N_{2(g)}$ en boite à gants. En tenant compte de la réaction **R. 29** , la poudre présente une teneur théorique de 35% en ^{17}O. Etant donné la faible quantité disponible, aucune caractérisation par DRX, ATG et BET n'a été effectuée sur ce produit.

2.1.2 Synthèse des C-S-H cristallisés

L'élaboration des protocoles de synthèse et la constitution d'un stock de C-S-H cristallisés ont été réalisées au cours de deux stages de master ayant précédé cette étude (stages d'Ari Gürel et de Luis Lechaptois sous la supervision de Pascal Bouniol et Sophie Le Caër). Ces études n'ayant pas donné lieu à publication, leurs résultats sont repris ici sans oublier le crédit qui revient à leurs auteurs. Les C-S-H cristallisés sont synthétisés par ajout, dans un réacteur hydrothermal, d'une source de calcium, de silice et d'eau. La source de calcium peut provenir d'une poudre de CaO ou de silicate tricalcique (« C_3S ») tandis que le silicium provient en partie du C_3S et de silice colloïdale. Les quantités de réactifs sont choisies de façon à reproduire le rapport *Ca/Si* du produit final cible. La température, le temps de synthèse, la présence d'une agitation et le choix des réactifs de départ sont autant de paramètres qui influencent la nature du produit final. Les C-S-H utilisés dans cette étude ont tous fait l'objet d'une nouvelle caractérisation.

2.1.2.1 Tobermorite 11 Å

La tobermorite 11 Å, de formule chimique $Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$, est fabriquée par ajout dans un réacteur hydrothermal de C_3S et de silice colloïdale.

- Les quantités de matières introduites sont choisies de façon à ce que le rapport *Ca/Si* = 5/6.
- Une quantité d'eau ultra-pure permettant d'obtenir un ratio massique solide/liquide w/s=20 est également introduite dans le réacteur hydrothermal.
- Le réacteur est porté à 140°C, ($P(H_2O)$ = 3,6 MPa) pendant une durée de 7 jours.
- La poudre est ensuite filtrée et lavée à l'eau ultra pure puis séchée durant 48 h.

Afin d'éviter au maximum la carbonatation des réactifs et du produit final, le remplissage du réacteur hydrothermal, la filtration et le lavage sont effectués en boîte à gants sous flux de $N_{2(g)}$. Notons que la tobermorite 11 Å peut également être fabriquée à partir d'une tobermorite 14 Å synthétisée par voie hydrothermale à basse température. En effet, la tobermorite 14 Å est sensible aux conditions d'humidité et de température et l'application d'un vide poussé à température ambiante suffit à la transformer en tobermorite 11 Å. Cependant, le résultat est une tobermorite 11 Å de faible cristallinité de type « anormale », c'est à dire ne pouvant pas se transformer en tobermorite 9 Å à haute température [105,106]. Cette méthode n'a donc pas été retenue et la synthèse directe par voie hydrothermale a été choisie.

2.1.2.2 Tobermorite 9 Å

La tobermorite 9 Å ou riversideite, de formule chimique $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$, correspond à une tobermorite 11 Å ayant perdu 4 molécules d'eau de cristallisation, avec contraction dans le plan basal. La tobermorite 9 Å est fabriquée par chauffage d'une tobermorite 11 Å placée dans un bécher et mise dans un four, déjà préchauffé à 290°C, durant 2 jours. En plus de déshydrater la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å, l'utilisation d'une température élevée permet d'éviter les réactions de carbonatation du matériau.

2.1.2.3 Jennite et méta-Jennite

La méta-jennite de formule $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$ correspond à une jennite ayant perdu 4 molécules d'eau de cristallisation. La synthèse hydrothermale directe n'est pas réalisable mais, de manière analogue à la conversion de la tobermorite 14 Å en tobermorite 11 Å, il est possible de convertir la jennite en méta-Jennite par simple diminution de la pression à température ambiante. La synthèse de la jennite d'origine est obtenue par mélange dans un réacteur hydrothermal de CaO et de silice colloïdale. L'utilisation de CaO à la place du C_3S se justifie empiriquement par un meilleur apport en calcium pour des températures inférieures à 100°C.

- Les quantités de matières introduites sont choisies de façon à ce que le rapport *Ca/Si* soit équivalent à 1,5, ce qui correspond au ratio théorique des deux éléments dans le produit final.

- Une quantité d'eau ultra-pure permettant d'obtenir un ratio massique solide/liquide w/s = 20 est introduite dans le réacteur hydrothermal.
- Le réacteur est alors porté à 80°C, ($P(H_2O)$ = 0,047 MPa) pendant une durée de 90 jours.
- La poudre est filtrée et nettoyée à l'eau ultra pure puis séchée durant 48 h en boîte à gants sous flux d'azote.
- Une étape de lyophilisation consistant à refroidir la poudre à -45°C puis à la réchauffer progressivement jusqu'à 30°C, tout en appliquant une pression P = 8×10^{-3} mbar, permet alors de convertir la jennite en méta-jennite.

2.2 Caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux est une étape essentielle permettant de vérifier la conformité des produits de synthèse aux minéraux prévus et leur degré de pureté (absence de phases secondaires ou de réactifs résiduels). En plus de la composition chimique, certaines méthodes de caractérisation telles que la diffraction des rayon X (DRX), la méthode de BET ou l'observation directe par microscopie permettent d'obtenir des informations sur la longueur de cohérence des cristaux, la surface de contact avec l'atmosphère, ou encore la taille et la forme des particules composant la poudre.

2.2.1 Caractérisation par DRX

Les matériaux étudiés se présentent tous sous forme de poudres composées de particules solides cristallisées pour lesquelles la diffraction des rayons X constitue la méthode de caractérisation principale. Les mesures par DRX sont réalisées sur un diffractomètre Panalytical X'Pert utilisant un tube à rayons X en cuivre (Kα1 = 1,542 Å). Les diagrammes DRX sont acquis dans la configuration Bragg-Brentano avec 2θ variant entre 5° et 60°. Des diagrammes expérimentaux de chacun des composés étudiés sont présentés dans la **Fig. 30**.

Pour chaque matériau, les principaux pics de diffraction de la fiche PDF de référence (Powder Diffraction File) ayant permis son identification sont indiqués sur la figure par des carrés**.** L'identification a été réalisée grâce aux PDF suivants : portlandite : 00-004-1481 ; tobermorite 11 Å : 00-019-1364; tobermorite 9 Å : 00-010-0374 [107]; méta-jennite : 00-032-0165 [90]. Le diagramme DRX de la tobermorite 9 Å présente quelques pics peu intenses, non référencés par la fiche PDF 00-010-0374 ayant servi à son identification. Aucun composé secondaire n'a pu être associé à ces pics supplémentaires. La différence observée provient probablement de la publication de la référence [107] qui indique explicitement n'avoir recensé que les pics principaux de la tobermorite 9 Å.

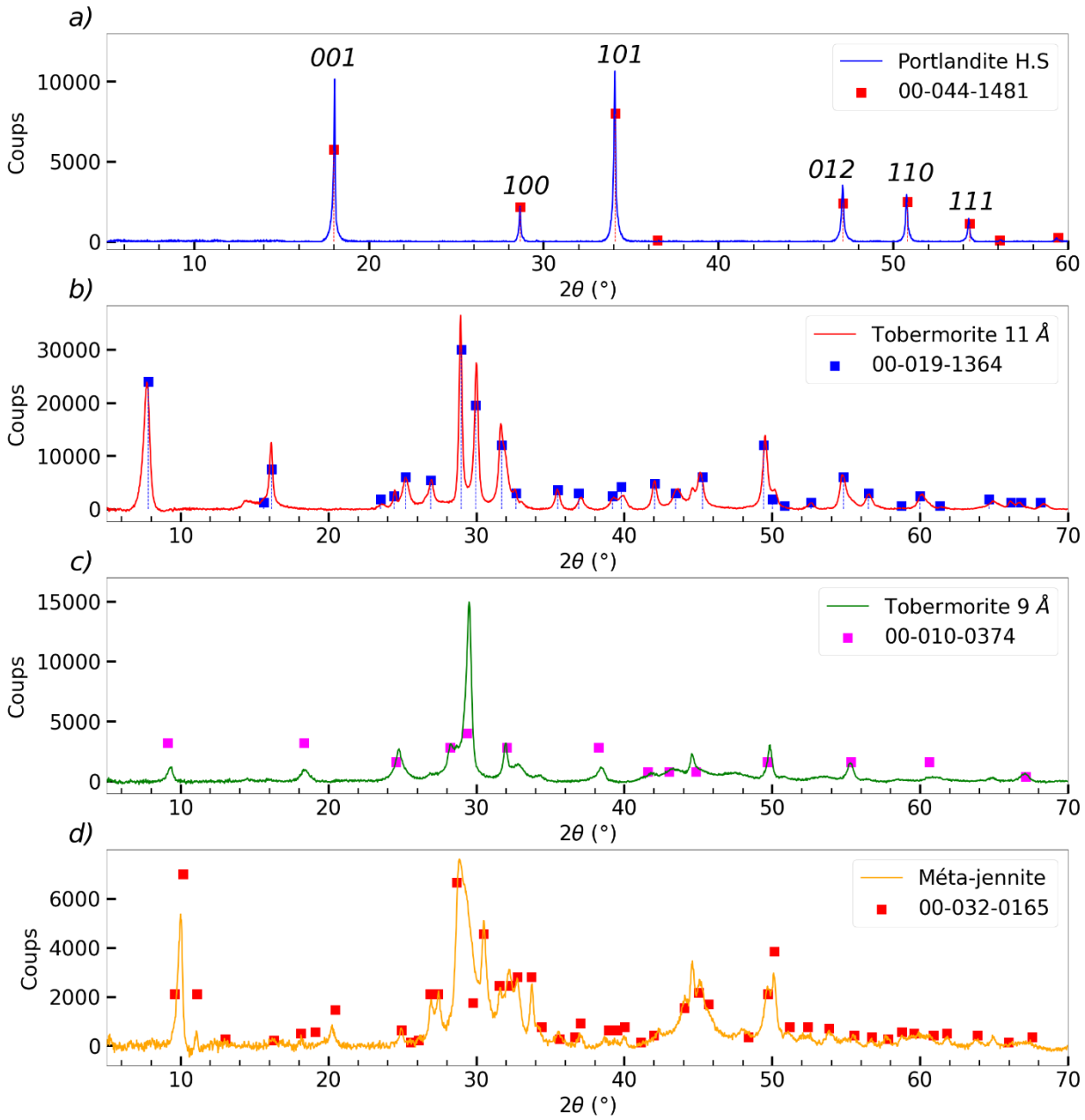

Fig. 30 : *Diagrammes DRX des minéraux modèles étudiés. a) portlandite, b) tobermorite 11 Å, c) tobermorite 9 Å, d) méta-jennite. Lignes continues : Diagrammes expérimentaux. Carrés : données des fiches de référence (PDF) utilisées pour l'identification.*

En plus de l'identification, la DRX peut également fournir des indications sur la taille de cohérence moyenne des domaines de diffraction. Cette information est à différencier de la taille moyenne des particules. En effet, une seule particule peut elle-même être composée de différents domaines de cristallisation. Une estimation basique de la taille du domaine de cristallisation *D*, peut être obtenue en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta\cos(\theta)} \qquad \textbf{\textit{Eq. 7}}$$

Avec, β la largeur du pic à mi-hauteur ; θ la position du pic et λ la longueur d'onde de la source X.

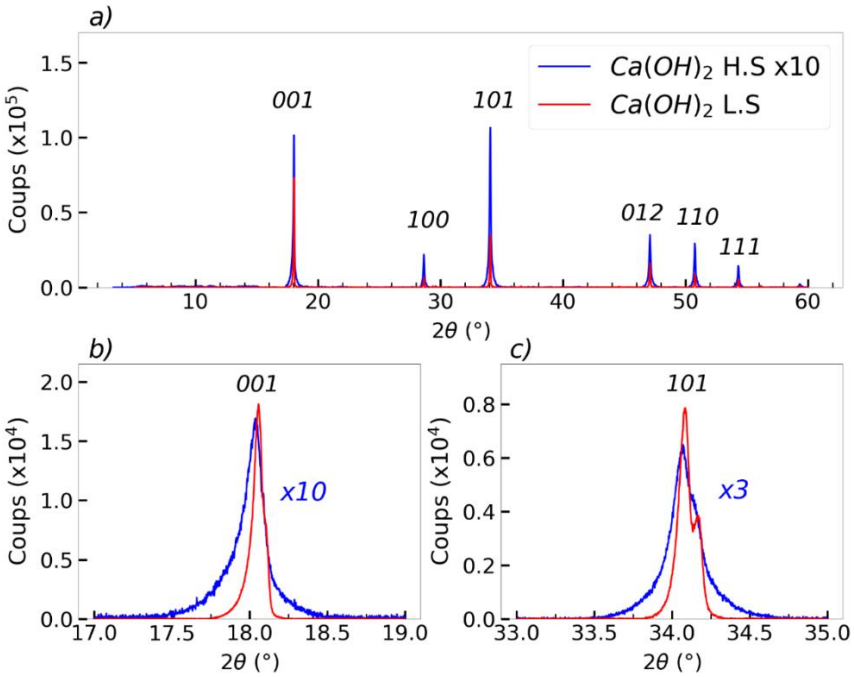

Fig. 31 : *Diagrammes DRX de $Ca(OH)_2$. Bleu) $Ca(OH)_2$ H.S. ; Rouge) $Ca(OH)_2$ L.S. a) Diffractogramme complet avec $2\vartheta \in [5°, 60°]$; b) agrandissement sur le pic 001. c) agrandissement sur le pic 101.*

Les poudres de $Ca(OH)_2$ L.S. et de $Ca(OH)_2$ H.S. ont le même diffractogramme car elles sont constituées du même matériau (**Fig. 31a**). Cependant un agrandissement sur les pics correspondant aux indices de Miller 001 (**Fig. 31b**) et 101 (**Fig. 31c**) laisse apercevoir des pics de diffraction mieux résolus sur la poudre de $Ca(OH)_2$ L.S.. D'après **Eq. 7,** des pics de diffraction plus fins sont associés à un matériau présentant des domaines de diffraction plus grands. Ce résultat est cohérent avec une poudre L.S. recristallisée et dont les domaines cristallins se sont agrandis durant le traitement hydrothermal.

Selon le pic considéré, la taille du domaine de Scherrer calculée peut varier car les cristaux ne présentent pas nécessairement la même taille dans toutes les directions de l'espace. Le calcul de la taille des domaines de Scherrer implique l'existence de pics de diffraction isolés et suffisamment intenses. Le **Tableau 10** reporte, pour chaque matériau, la taille de Scherrer pour quelques pics isolés.

Tableau 10 *: Taille des domaines de Scherrer calculés pour les matériaux étudiés. Seuls les pics isolés les plus intenses, repérés par leurs indices de Miller, ont fait l'objet d'une évaluation.*

$Ca(OH)_2$ H.S.	$Ca(OH)_2$ L.S.	tobermorite 11 Å	tobermorite 9 Å	méta-Jennite
001 : 77 nm **100 :** 77 nm **012** : 60 nm **110 :** 67 nm	**001 :** 130 nm **100 :** 105 nm **012** : 110 nm **110 :** 103 nm	**002 :** 16 nm **201 :** 31 nm **220 :** 31 nm **222 :** 26 nm	**101 :** 20 nm **013 :** 11 nm **105 :** 14 nm **123 :** 20 nm	**100 :** 22 nm **105 :** 24 nm **101 :** 31 nm

Un facteur 1,5 à 2 est ainsi observé selon le pic considéré pour le calcul. Notons toutefois qu'une taille de domaine cristallin supérieure à 100 nm correspond aux limites de l'équation de Scherrer. En effet, d'autres facteurs que la taille des domaines cristallins peuvent entraîner un élargissement des pics de diffraction. Il est donc possible que la taille des domaines de Scherrer de la portlandite L.S. soit plus

importante que ce qui est reporté ici. La portlandite présente des tailles de domaines cristallins bien supérieures à celles des C-S-H cristallisés qui ne gardent une cohérence cristalline que sur quelques dizaines de nanomètres. La tobermorite 9 Å, issue de la déshydratation de la tobermorite 11 Å, présente des tailles de domaine plus faibles que cette dernière. Cet effet peut être partiellement expliqué par le fait que la contraction de l'espace interfeuillet de 11,3 Å à 9,6 Å s'accompagne d'une perte de cristallinité (endommagement et raccourcissement des chaînes de silicate lors de l'étape de déshydratation).

2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est une méthode rapide de caractérisation des échantillons. Elle permet d'explorer et d'analyser la composition chimique des substances en se basant sur l'interaction entre la lumière infrarouge et la matière. Cette méthode repose sur la capacité du rayonnement infra-rouge à engendrer des déformations des liaisons chimiques au sein des molécules. Chaque liaison chimique présente dans une molécule présente une fréquence de vibration caractéristique. Ces vibrations sont principalement de deux types : les vibrations d'élongation (stretching), notées ν, pour lesquelles les longueurs des liaisons chimiques varient mais les angles restent les mêmes, et les déformations de pliage (bending), notées δ, pour lesquelles seuls les angles des liaisons chimiques varient. Notons que d'autres types de déformations comme la libration (rotation frustrée) sont également possibles. Lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement infrarouge, il absorbe l'énergie de ce rayonnement. Lorsque ce dernier correspond à ses fréquences de vibration spécifiques, une diminution de l'intensité du rayonnement transmis est observée. Comme les fréquences d'absorption infrarouge sont spécifiques à chaque type de liaison chimique, elles constituent une sorte de « carte d'identité » des liaisons présentes dans un échantillon. En appliquant une transformation mathématique de Fourier à ces données, on obtient un spectre infrarouge complet qui révèle les fréquences des vibrations moléculaires caractéristiques de l'échantillon.

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un appareil Tensor 27 (Brucker). 1 % en masse de l'échantillon est dispersé dans du KBr de haute pureté dans le cas de la portlandite. Afin d'améliorer l'intensité du signal pour les C-S-H cristallisés, ce nombre a été augmenté à 2% en masse de l'échantillon. Une fois mélangé à KBr, l'échantillon est pastillé sous une pression de 10^9 Pa. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombres d'onde de 370 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. La moyenne de chaque spectre est calculée à partir de 100 mesures. Le KBr utilisé pour la confection des pastilles est préalablement chauffé à 110°C sous vide afin de retirer l'eau adsorbée. Les poudres d'échantillons utilisées pour fabriquer les pastilles de KBr ont également été désorbées vous vide à température ambiante durant 24 h. Afin de limiter l'adsorption d'eau, le mélange KBr + échantillon est broyé dans un mortier d'agate en boîte à gants et seules les étapes de pastillage et d'acquisition du spectre sont réalisées à l'air.

La **Fig. 32** présente le spectre infra-rouge de la portlandite. Seules les zones d'intérêt entre 4000 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} à gauche (**Fig. 32a**) et 1800 cm^{-1} et 370 cm^{-1} à droite (**Fig. 32b**) sont montrées.

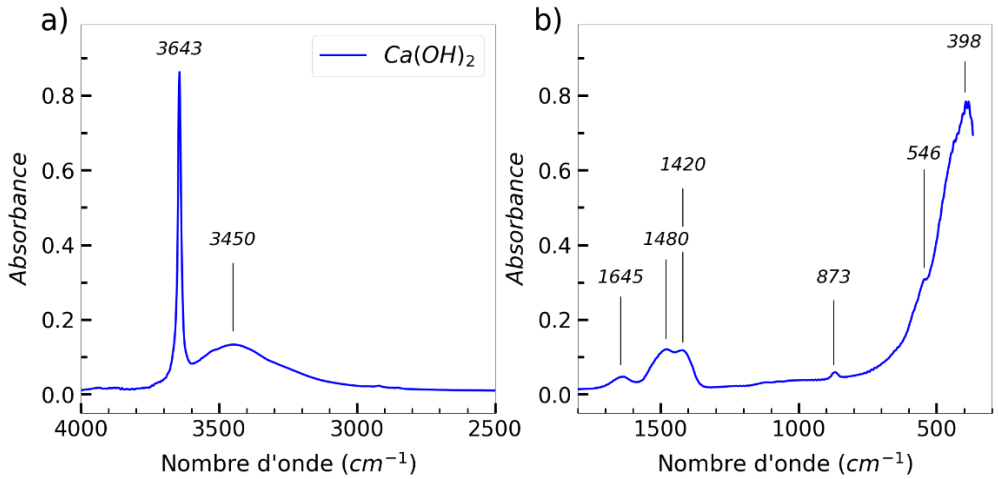

Fig. 32 : *Spectres FT-IR en absorbance de la portlandite enregistrés avec des pastilles de KBr entre 370 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. a) : spectre entre 4000 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} ; b) : spectre entre 1800 cm^{-1} et 370 cm^{-1}*

Le **Tableau 11** donne un récapitulatif des différentes bandes d'absorption observées ainsi que leur attribution.

Tableau 11 *: Attribution des bandes d'absorption infra-rouge de la portlandite. Spectre enregistré sur pastille de KBr.*

Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de la bande	Mode de vibration	Attribution	Référence
3643	fin	élongation	liaisons O-H	[108–110]
3450	très large	élongation	H_2O adsorbée	[111]
1645	moyen	pliage	H_2O adsorbée	[111]
1480-1420	moyen	pliage hors du plan	$CaCO_3$	[108,112,113]
873	fin	élongation C-O	$CaCO_3$	[108,112,113]
546	moyen	pliage	Ca-O	[109,114]
398	large	rotation frustrée	Ca-OH	[114,115]

Le spectre infrarouge met en évidence la présence de carbonate dans les échantillons de portlandite. Si la forme du double massif à 1480 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} indique qu'il s'agit de vaterite [108,112] et non de calcite ou d'aragonite, l'absence de bande à 712 cm^{-1} suggère toutefois qu'il s'agirait plus probablement d'une forme de carbonate amorphe [113] .

La **Fig. 33** montre les spectres FT-IR des différents C-S-H cristallisés entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (**Fig. 33a**) et entre 1800 cm^{-1} et 370 cm^{-1} (**Fig. 33b**). La partie gauche du spectre, qui correspond aux nombres d'onde élevés, est dominée par des signaux appartenant aux modes d'élongation de l'eau et des liaisons O-H, tandis que les bandes d'absorption dans la partie de droite sont principalement dues aux vibrations des liaisons Si-O et Ca-O.

Les spectres FT-IR de la tobermorite 11 Å, de la tobermorite 9 Å et de la méta-jennite présentent certaines similitudes. Ces trois matériaux appartiennent à la même famille et certaines bandes d'absorption présentent donc une origine commune. Les légères différences observées dans les nombres d'onde proviennent de spécificités structurelles propres à chaque matériau.

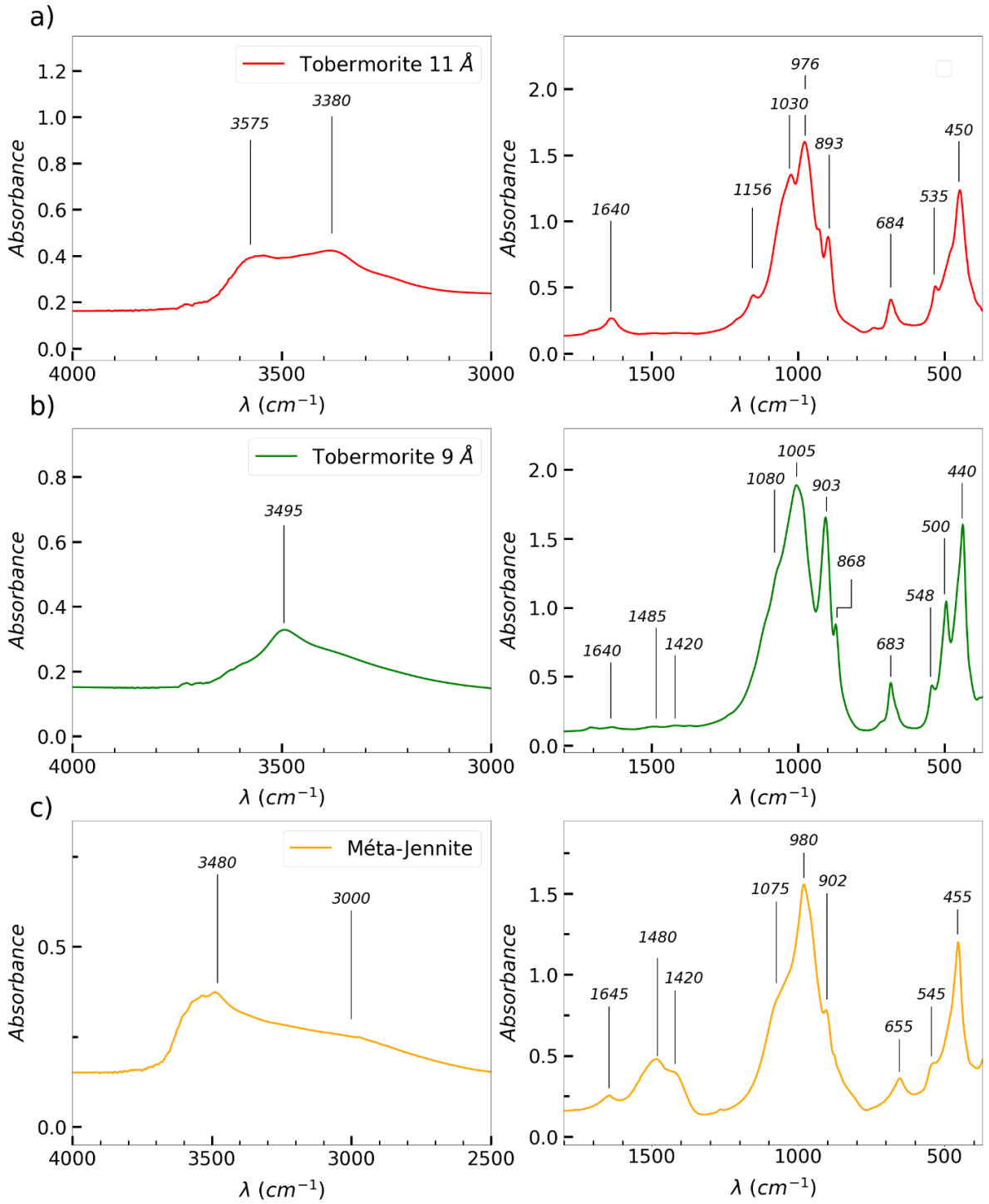

Fig. 33 : *Spectres infrarouge en absorbance des C-S-H cristallisés enregistrés en utilisant des pastilles de KBr entre 370 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. a) tobermorite 11 Å, b) tobermorite 9 Å, c) méta-jennite. Gauche : spectres entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} ; droite : spectres entre 1800 cm^{-1} et 370 cm^{-1}.*

Le **Tableau 12** présente un récapitulatif des bandes d'absorption communes aux trois minéraux.

Tableau 12 *: Attribution des bandes d'absorption infra-rouge commune de la tobermorite 11 Å (T11) de la tobermorite 9 Å (T9) et de la méta-jennite (M-J). Spectre enregistré en utilisant une pastille de KBr.*

Nombre d'onde T11 (cm^{-1})	Nombre d'onde T9 (cm^{-1})	Nombre d'onde M-J (cm^{-1})	Largeur de la bande	Mode de vibration	Attribution	Référence
1640	1640	1645	moyen	Pliage	H_2O	
Ø	1485-1420	1480-1420	moyen	Pliage hors du plan	$CaCO_3$	[108,112,113]
Ø	1080	1075	moyen		SiO_2 amorphe	[116]
976	1005	980	moyen	Élongation (symétrique)	Si-O	[87,117–120]
684	683	655	fin	Pliage (symétrique)	Si-O-Si	[33,119,121]
535	548	545	moyen	Pliage	Ca-O	[109,114]
450	440	435	fin	Déformation	SiO_4	[121,122]

Même si aucune information n'a été trouvée sur son attribution dans les C-S-H cristallisés, l'existence d'une bande commune aux C-S-H et à la portlandite à environ 545 cm^{-1}, indique qu'elle est probablement due à un mode de pliage des liaisons Ca-O. Les bandes d'absorption larges à 1075 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} sont dues à la présence de silice amorphe [116]. Cette dernière proviendrait d'une synthèse imparfaite n'ayant pas consommé l'intégralité des réactifs initiaux **(voir 2.1.2)** ou d'une carbonatation du matériau entraînant une rupture des liaisons Si-O-Ca et une lente dénaturation. La méta-jennite présente un épaulement marqué à 1075 cm^{-1} dont l'existence est possiblement liée à la présence de carbonates ayant provoqué l'apparition de silice amorphe dans le matériau. Comme pour la portlandite **(Fig. 32b)**, la présence de calcite dans la méta-jennite est soutenue par la présence de deux bandes d'absorption à 1420 cm^{-1} et 1480 cm^{-1}. Ces bandes sont également légèrement visibles dans le spectre FT-IR de la tobermorite 9 Å **(Fig. 33b)**. Un signal à 868 cm^{-1}, assez visible dans la tobermorite 9 Å **(Fig. 33b)** mais peu visible dans la méta-jennite **(Fig. 33c),** vient confirmer la présence de carbonate. La très forte intensité des deux bandes à 1420 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} implique une teneur en calcite probablement plus importante dans la méta-jennite que dans les autres C-S-H, ce qui renforcerait l'idée d'une légère amorphisation par carbonatation. La tobermorite 9 Å se distingue de la méta-jennite et de la tobermorite 11 Å par la présence d'une bande bien définie à 500 cm^{-1} pour laquelle aucune attribution n'a été trouvée.

La bande d'absorption à 1640 cm^{-1} correspond à la présence de molécules d'eau sans qu'il soit possible d'identifier leur nature (eau de surface adsorbée ou eau de cristallisation présente dans le minéral). On note toutefois que cette bande est bien plus marquée pour la tobermorite 11 Å et la méta-jennite que pour la tobermorite 9 Å qui ne contient pas d'eau de cristallisation. Il est donc probable que l'eau de cristallisation présente une contribution importante dans cette bande d'absorption. La tobermorite 11 Å présente deux bandes très larges à 3575 cm^{-1} et 3380 cm^{-1}. L'existence de ces deux

bandes a déjà été reportée dans la littérature mais reste intrigante [122]. En effet, la valeur de 3575 cm^{-1} se rapproche de la valeur théorique de 3723 cm^{-1} d'un groupe O-H libre et suggèrerait plutôt une liaison du type M-OH. Cependant, la tobermorite 11 Å ne contient théoriquement pas de liaisons SiO-H ni de liaisons CaO-H pouvant justifier la bande à 3575 cm^{-1}. L'existence de ces liaisons théoriques est peut-être due à un matériau imparfait présentant des groupements hydroxyle en surface ou sur les positions terminales des chaînes de silicium. La bande à 3380 cm^{-1}, très large, est probablement attribuable à l'eau de cristallisation ou à l'eau adsorbée.

La tobermorite 9 Å possède une unique bande d'absorption très large dans l'infrarouge moyen à 3495 cm^{-1} **Fig. 33b**. Dans sa forme idéale, ce minéral ne contient pas d'eau de cristallisation mais seulement de l'eau de constitution. La présence d'une seule bande d'absorption est cohérente avec une unique source provenant des liaisons SiO-H. L'existence d'une bande très élargie peut être expliquée par la présence d'eau adsorbée à la surface de la poudre ou la possibilité de liaisons hydrogène au sein du matériau. Cette dernière hypothèse est très probable car la faible intensité du signal à 1640 cm^{-1} dû au pliage de H_2O suggère une faible quantité d'eau adsorbée sur le minéral. Le spectre de la méta-jennite présente une bande très élargie à 3000 cm^{-1}. Cette bande est sans aucun doute due à la présence de molécules d'eau. L'existence d'une bande mieux définie à 3480 cm^{-1}, qui rappelle celle observée sur la tobermorite 9 Å, est possiblement due à des liaisons SiO-H dans la méta-jennite. En théorie, la méta-jennite ne contient pas de liaisons SiO-H [91] bien que certaines études rapportent systématiquement la présence d'une petite quantité de groupe silanols [94]. Notons que ce pic pourrait également appartenir à des liaisons CaO-H soumis à des liaisons hydrogène. La forme du spectre indique également l'existence probable d'une ou plusieurs bandes vers 3600 cm^{-1} qui sont attribuables à des liaisons CaO-H présentant des interactions hydrogène faibles.

2.2.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ou ATG) est une méthode qui consiste à chauffer un échantillon et à mesurer les variations de masse induites par l'effet de la température. En relevant les plages de température où des variations de masse significatives se produisent, il est possible d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau. Pour chaque analyse thermogravimétrique, une courbe DTG (différential thermo-gravimetric) correspondant à la dérivée de la courbe ATG est calculée. L'avantage des courbes DTG est de pouvoir déterminer plus précisément les températures de transition.

2.2.3.1 Méthode de calcul après une analyse par ATG

Une façon standard de représenter le résultat d'une analyse ATG est de considérer le pourcentage de variation de masse de l'échantillon par rapport à une masse de référence en fonction de la température. Cette masse de référence peut être choisie comme la masse initiale de l'échantillon. Dans la mesure où les échantillons contiennent des impuretés (carbonates) et une quantité importante d'eau adsorbée, l'utilisation de la masse initiale comme référence pour calculer les variations des différentes transitions n'est pas la meilleure méthode. En effet, l'adsorption d'eau et la carbonatation augmentent la masse

du matériau par rapport à un matériau pur idéal. L'existence de ces deux phénomènes peut ainsi donner lieu à une perte de masse totale largement supérieure à la variation de masse théorique.

Au lieu de la masse initiale expérimentale, une masse initiale théorique de référence m_{th} a été considérée. Cette masse de référence est définie comme la masse initiale théorique sans carbonate et sans eau adsorbée. Cette masse initiale théorique se calcule à partir de la masse finale expérimentale m_{finale} et du rapport théorique des masses molaires du produit final M_{finale} et du produit initial $M_{initiale}$ **(Eq. 8)**. Cette approche implique bien évidemment de connaître la stœchiométrie du produit final. Dans le cas d'un échantillon idéal (sans carbonate et sans eau adsorbée) les deux approches donnent théoriquement le même résultat.

$$m_{th} = m_{finale} \times \frac{M_{initiale}}{M_{finale}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 8}}$$

$$Résultat\ ATG\ (T) = \frac{m_{expérimentale}(T)}{m_{th}} \times 100 \qquad \textbf{\textit{Eq. 9}}$$

Dans le cas d'un échantillon carbonaté et/ou avec une grande quantité d'eau adsorbée, la masse initiale expérimentale présente une valeur initiale supérieure à 100% de la masse initiale théorique. En considérant des produits initiaux purs, les seules réactions susceptibles de se produire sont la déshydratation (perte directe d'une ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation) et la déshydroxylation des groupements SiO-H ou CaO-H. Les réactions de déshydroxylation impliquent un réarrangement important et se produisent à haute température. Dans tous les cas, le sous-produit de la réaction est une ou plusieurs molécules d'eau. Le **Tableau 13** présente un récapitulatif des variations de masse attendues pour chaque minéral étudié.

Tableau 13 *: Tableau récapitulatif des masses molaires des produits initiaux et finaux et des variations de masse attendues pour l'analyse des profils thermogravimétriques*

Minéral	Masse molaire initiale ($g.mol^{-1}$)	Masse molaire finale ($g.mol^{-1}$)	Variation de masse pour une molécule H_2O	Variation de masse totale
$Ca(OH)_2$	74,1	56,1	24,3 %	24,3%
$Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$	730,6	640,6	2,5%	12,3%
$Ca_5Si_6O_{16}.(OH)_2$	658,6	640,6	2,7%	2,7%
$Ca_9Si_6O_{18}.(OH)_6.4H_2O$	1022,6	880.6	1,8%	13,9%

2.2.3.2 Analyse ATG standard

L'analyse ATG des hydrates cimentaires est susceptible de fournir plusieurs informations, en particulier sur les différents types d'eaux contenus dans les C-S-H cristallisés dont le départ respectif n'est pas observé aux mêmes températures. L'analyse ATG permet donc d'estimer les températures limites des traitements thermiques applicables à chaque minéral étudié.

L'ATG fournit par ailleurs des informations sur la présence éventuelle de carbonate $CaCO_3$ déjà identifié par analyse FT-IR (**voir Fig. 33**). En effet, les températures de déshydratation/déshydroxylation et de décarbonatation se produisent dans des gammes de valeurs différentes, ce qui permet d'identifier la présence de $CaCO_3$. Les analyse ATG ont été réalisées avec un thermogravimètre Mettler-Toledo TGA/DSC sous un flux de $N_{2(g)}$ à un débit de 50 mL.min^{-1}. Pour chaque essai, un creuset de 70 µL en alumine est rempli avec environ 10 à 20 mg de poudre. Le protocole de caractérisation standard consiste en une montée en température de 5 °C.min^{-1} de 30°C à 1030°C. L'analyse ATG de la poudre de portlandite H.S. et L.S. est présentée dans la **Fig. 34**.

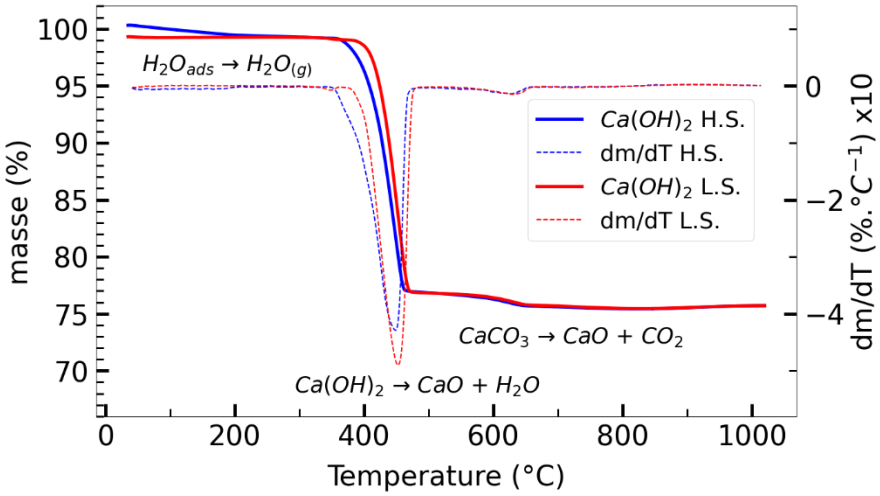

Fig. 34 : *Analyse thermogravimétrique de la portlandite. Bleu) portlandite H.S., Rouge) portlandite L.S. ; Courbes continues : variation de masse. Courbes pointillées : DTG dérivée de la variation de masse*

L'analyse révèle la présence de trois variations de masse (**Fig. 34**). La première, à basse température, correspond à la désorption de l'eau adsorbée. La portlandite H.S., plus finement divisée, présente une transition plus marquée car une plus grande quantité d'eau adsorbée est fixée sur cette poudre. La seconde transition, très marquée à 400°C, correspond à la déshydroxylation de la portlandite. Une dernière transition à 600°C est probablement due à la décomposition d'une petite quantité de carbonate présente dans le matériau et déjà identifiée par spectroscopie FT-IR (**Fig. 32**). La température de décarbonatation de 600°C, relativement peu élevée, implique une forme de carbonate amorphe [123]**,** ce qui est cohérent avec les analyses par spectroscopie FT-IR et DRX. Le thermogramme de la portlandite est relativement simple et les variations de masse suffisamment bien définies pour qu'il soit possible d'estimer la quantité de carbonate présente dans le matériau. En notant Δm la variation de masse de la dernière transition et m_f la masse finale de produit on obtient :

$$\%CaCO_3 = \frac{\Delta m . M_{CaO}}{m_f . M_{CO_2}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 10}}$$

Une valeur de 1,8% molaire est trouvée pour les deux poudres de portlandite, ce qui implique que 1,8% des atomes de calcium sont en réalité liés à un carbonate.

L'analyse thermogravimétrique des différents C-S-H cristallisés est illustrée par la **Fig. 35**. L'utilisation de la masse initiale théorique comme masse de référence entraîne une masse initiale relative bien supérieure à 100%. La masse initiale est ainsi de 107% pour la tobermorite 11 Å et la tobermorite 9 Å, et même de 114% pour la méta-jennite. Une partie importante de cet excédent de masse est perdue entre 30 et 100°C ce qui indique une forte teneur en eau adsorbée.

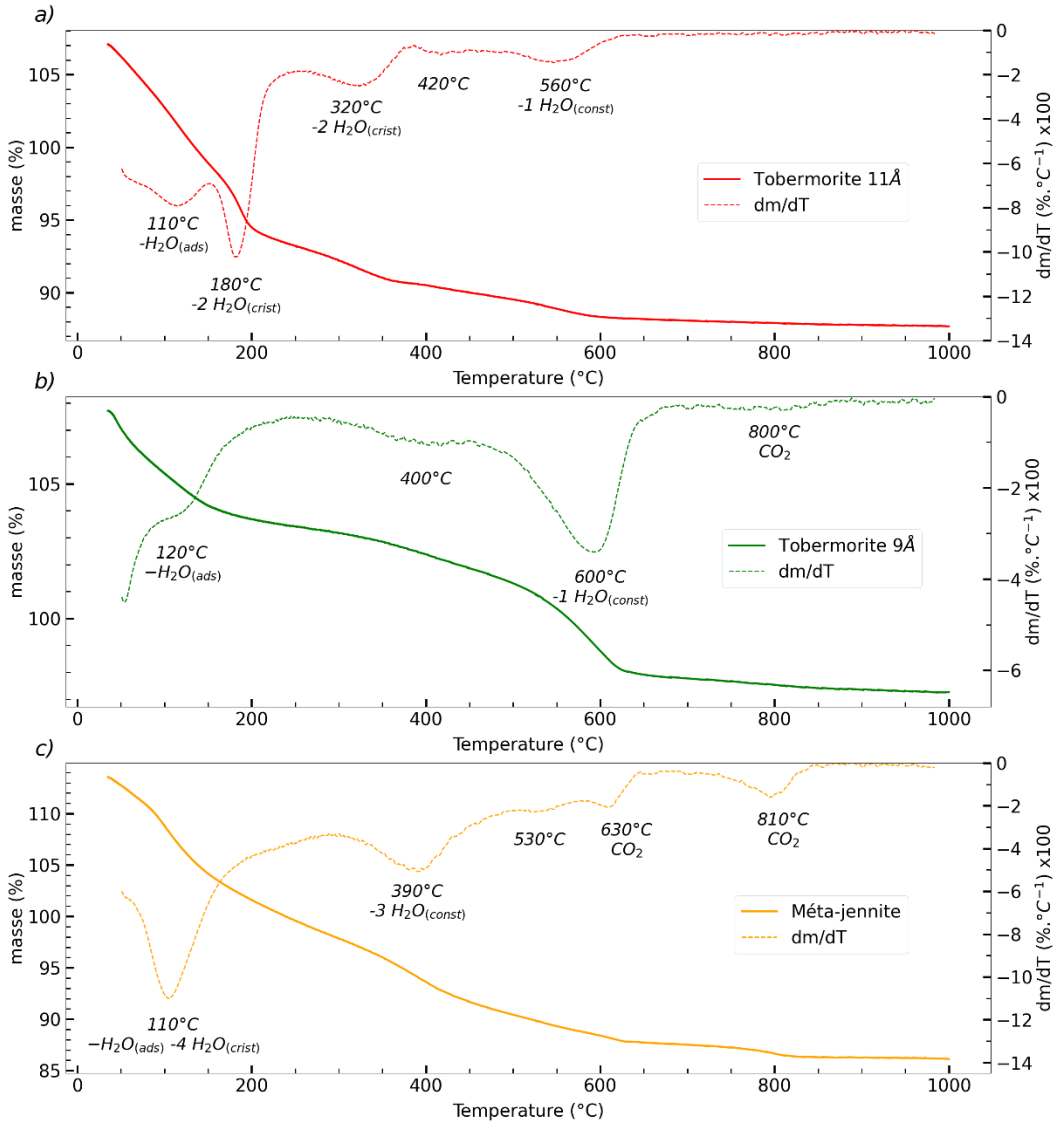

Fig. 35 : *Analyse thermogravimétrique des C-S-H cristallisés ; a) tobermorite 11 Å, b) tobermorite 9 Å, c) méta-jennite. Courbes continues : Variation de masse relative ; courbes pointillées : dérivées de la variation de masse. Mesures réalisées sous flux de $N_{2(g)}$ à 50 mL.min^{-1} avec une rampe de montée en température de 5°C.min^{-1}.*

Tous les C-S-H présentent un pic à environ 110°C qui peut être relié à une phase de désorption de l'eau adsorbée. En adéquation avec la littérature, l'ATG de la tobermorite 11 Å (**Fig. 35a**) présente un pic de variation de masse à environ 180°C. Ce premier pic est suivi d'un second pic, plus élargi, à 320°C. Une déshydratation de la tobermorite en deux étapes est souvent reportée dans la littérature, avec une première transition légèrement avant 200°C suivie d'une seconde vers 260°C [94,124]. Ainsi, le premier pic peut être associé à la perte de deux molécules d'eau de cristallisation et le second, à la perte de deux

molécules d'eau de cristallisation supplémentaires. A ce stade, la tobermorite 11 Å présente probablement une structure proche de la tobermorite 9 Å et les analyses ATG se ressemblent, avec un pic large vers 600°C présentant un léger épaulement vers 400°C. Les transitions apparaissent à des températures légèrement plus basses pour la tobermorite 11 Å. Cela peut être le signe d'un minéral encore non complètement transformé en tobermorite 9 Å après la seconde vague de déshydratation à 320°C. D'après la littérature, les variations de masse entre 350°C et 550°C sont dues à la déshydroxylation des groupes SiO-H [107,125,126]. Aucune explication n'a été trouvée pour rendre compte l'épaulement à 400°C. Cela pourrait être dû à la présence d'une petite quantité de $Ca(OH)_2$ ou faire partie du processus de déshydroxylation des liaisons SiO-H. La déshydroxylation de liaisons de surface, plus vulnérables, est également une possibilité. Pour rappel, l'analyse infra-rouge de la tobermorite 11 Å laissait supposer l'existence d'une petite quantité de liaisons CaO-H (**Fig. 33a**). En accord avec la formule chimique de la tobermorite 9 Å, la réaction de déshydroxylation doit entraîner le départ d'une molécule d'eau. La combinaison des transitions de masse à 400°C et 600°C donne une variation de masse de 3% pour la tobermorite 11 Å et de 5% pour la tobermorite 9 Å. Ce résultat est en accord avec les 2,5% théoriques attendus pour la tobermorite 11 Å mais est légèrement supérieur pour la tobermorite 9 Å pour laquelle 2,7% était attendu (**Tableau 13**). Cet excès de variation de masse dans la tobermorite 9 Å peut être expliqué par la présence d'une petite quantité de calcite amorphe. La variation de masse à 600°C serait composée de deux réactions distinctes de déshydroxylation et de décarbonatation, expliquant le léger décalage par rapport à la température de 560°C observée pour la tobermorite 11 Å.

Contrairement à la tobermorite 11 Å, la méta-jennite ne présente pas de pic variation de masse vers 150-200°C alors que ce minéral contient de l'eau de cristallisation. Ce minéral est considéré comme légèrement moins stable que la tobermorite 11 Å et il est donc possible que la transition très large à 110°C englobe la désorption de l'eau de surface ainsi qu'une autre transition à plus haute température correspondant au retrait de l'eau de cristallisation. D'après Yu et al, un pic de variation de masse correspondant aux départs de molécules d'eau de cristallisation est attendu à 210°C [124]. La méta-jennite contient également une grande quantité d'eau de constitution avec des liaisons CaO-H et SiO-H. Une première variation de masse à 390°C peut être rapprochée de ce qui a été observé pour la portlandite (**Fig. 34**) et est probablement due à la déshydroxylation des groupes CaO-H plus vulnérables que les éventuelles liaisons SiO-H [94]. Par analogie, les transitions vers 530-630°C peuvent être rapprochées de la déshydroxylation d'une petite quantité de groupement SiO-H, observées pour la tobermorite 9 Å et la tobermorite 11 Å dans cette gamme de température. Conformément à ce qui a été observé pour la tobermorite 9 Å, il est toutefois possible que la transition à 630°C soient en partie dues à la décarbonatation de carbonate amorphe [123]**.** La méta-jennite présente également une variation de masse bien définie à 810°C. Une transition à une température aussi élevée résulte probablement de la décomposition de carbonates cristallisés [123]. Ce minéral ayant été identifié comme contenant le plus de carbonate par FT-IR, ce résultat est donc cohérent. Mis à part pour la transition observée à 810°C dans la méta-jennite, la nature des transitions, observées à haute température, n'est pas toujours évidente à déterminer entre décarbonatation et déshydroxylation. En

effet, la présence de calcite amorphe est susceptible d'entraîner des réactions de décarbonatation vers 600°C, ce qui correspond à la température typique de déshydroxylation des liaisons SiO-H.

2.2.3.3 Analyse ATG avec couplage par spectrométrie de masse

Afin de résoudre les deux problèmes précédemment mentionnés, de nouvelles analyses par ATG utilisant un montage couplant l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie de masse (ATG-MS) sont réalisées. Les mesures ATG-MS ont été réalisées à l'ICSM au CEA de Marcoule par Cyrille Rey. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un instrument Setaram Setsys Evolution 16 dans un creuset en alumine de 100 µL. Le spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des gaz est un QGA300 de la marque Hiden Analytical. L'intérêt de la spectrométrie de masse est de pouvoir analyser la nature des produits de dégradation ce qui permet de trancher entre les réactions de décarbonatation et de déshydroxylation à haute température. Dans le but de minimiser la contribution excessive de l'eau adsorbée aux basses températures, le protocole de mesure est également modifié. Avant la phase de montée en température, les échantillons sont soumis à un plateau de 110°C pendant une période de 2 heures. Cette étape permet de retirer la majeure partie de l'eau adsorbée. La rampe de montée en température est également abaissée à 2,5 °C.min^{-1} afin de limiter le chevauchement des différentes transitions. Les **Fig. 36, Fig. 37** et la **Fig. 38** présentent les résultats obtenus avec la tobermorite 11 Å, la tobermorite 9 Å et la méta-jennite dans cette nouvelle configuration. Parmi les produits détectés par spectrométrie de masse, seuls la vapeur d'eau et le CO_2, gaz d'intérêt, sont indiqués sur les figures **Fig. 36b, Fig. 37b** et **Fig. 38b**.

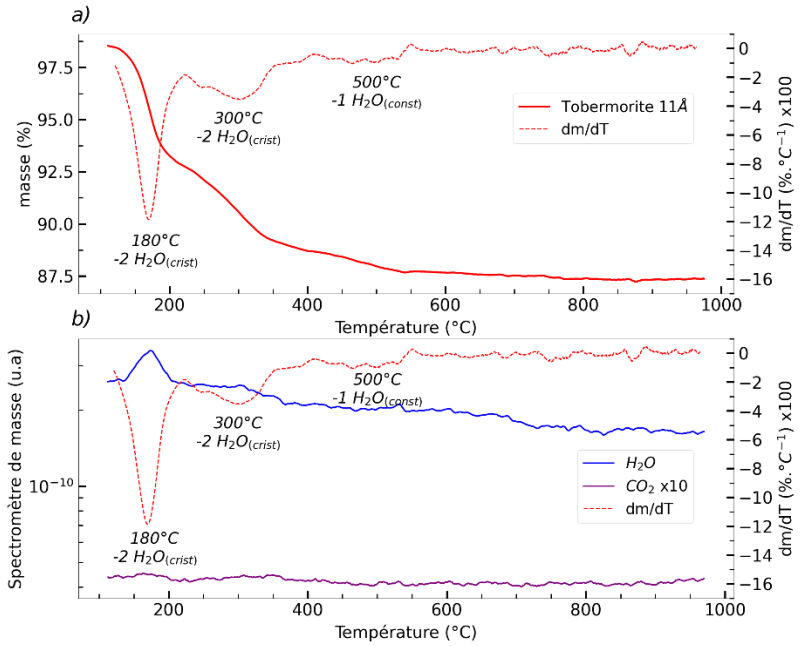

Fig. 36 : *Analyse ATG avec couplage par spectrométrie de masse pour un échantillon de tobermorite 11 Å. a) Profil ATG (ligne continue) et DTG (ligne pointillée) ; b) Suivi par spectrométrie de masse de $H_2O_{(g)}$ et de $CO_{2(g)}$ (lignes continues) et courbe DTG (ligne pointillée).*

D'après la **Fig. 36b**, presque aucun dégagement de CO_2 n'est observé durant l'analyse ATG de la tobermorite 11 Å. Ce résultat est compatible avec un matériau très peu carbonaté. La variation de masse totale de l'échantillon est de 11,2% proche des 12,3% théorique pour un matériau idéal, ce qui suppose un matériau contenant relativement peu d'eau adsorbée après le plateau à 110°C. La différence de 1,1% provient probablement d'incertitudes de mesure. D'après les résultats de la **Fig. 36a**, la transition de masse à 180°C s'accompagne d'une variation de masse d'environ 5%, cohérente avec la perte de deux molécules d'eau de cristallisation. La seconde transition à 300°C, plus douce, entraîne à nouveau une perte de masse d'environ 4%, cohérente avec la perte de deux molécules d'eau supplémentaires [94,124]. Enfin, la dernière transition à 500°C génère une perte de masse d'environ 2% correspondant à la déshydroxylation des groupes SiO-H. D'après la **Fig. 36b**, seule la transition à 180°C induit un fort dégagement de H_2O, ce qui est compatible avec une première réaction de déshydratation rapide et intense. Les deux autres transitions ne génèrent pas de réponses significatives sur la production de H_2O, indiquant qu'il s'agit de phénomènes plus échelonnés dans le temps.

D'après la **Fig. 37a**, la tobermorite 9 Å présente une variation de masse totale de 4,4%, légèrement supérieure au 2,7% théorique attendue, due à la déshydroxylation des groupes SiO-H. Une partie de cet excédent de masse peut être expliquée par la présence d'eau adsorbée résiduelle et d'une légère quantité de carbonate, bien que l'analyse par spectrométrie de masse ne montre pas de dégagement important de $CO_{2(g)}$ (**Fig. 37b**). Comme déjà observé sur la **Fig. 35b,** la présence d'un épaulement à 320°C pourrait être due à une légère quantité de $Ca(OH)_2$ ou d'eau de cristallisation résiduelle provenant de la tobermorite 11 Å ayant servi à la synthèse de la tobermorite 9 Å.

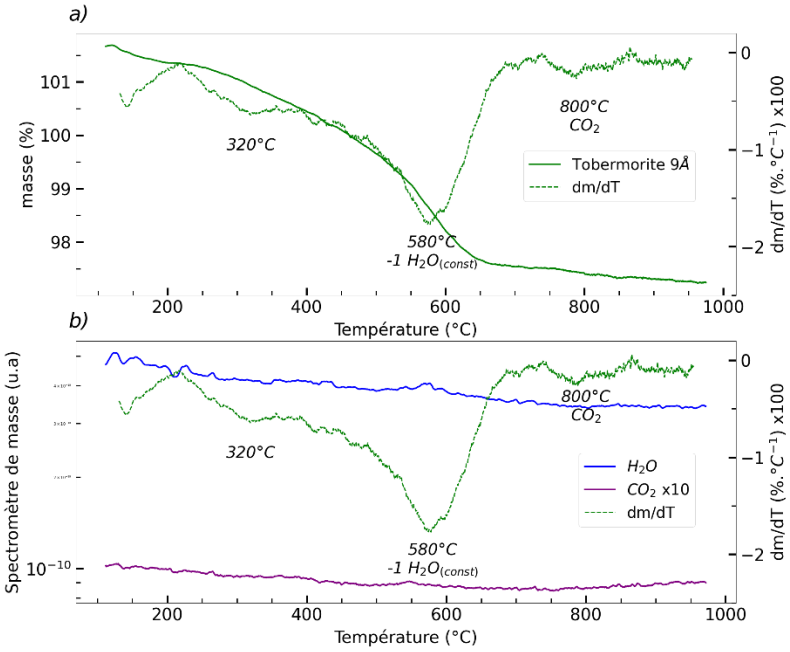

Fig. 37 : *Analyse ATG avec couplage par spectrométrie de masse pour un échantillon de tobermorite 9 Å. a) Profil ATG (ligne continue) et DTG (ligne pointillée) ; b) Suivi par spectrométrie de masse de $H_2O_{(g)}$ et de $CO_{2(g)}$ (lignes continues) et courbe DTG (ligne pointillée).*

L'analyse ATG de la méta-jennite (**Fig. 38a**) montre l'existence d'un pic à environ 170°C que l'on peut rapprocher de la transition à 210°C observée par Pourbeik [124]. Ce pic n'avait pas pu être mis en évidence à cause de la trop forte contribution de l'eau adsorbée sur le premier protocole (**Fig. 35c**). Ce pic est néanmoins trop peu défini pour identifier clairement la variation de masse induite par cette transition. Conformément à la littérature, il est probable que cette variation de masse soit due à la perte de molécules d'eau de cristallisation. Globalement, le processus de retrait de l'eau de cristallisation de la méta-jennite, ne semble pas se faire par vagues successives comme pour la tobermorite 11 Å (**Fig. 36a**). Il apparaît comme un processus plus continu avec la température.

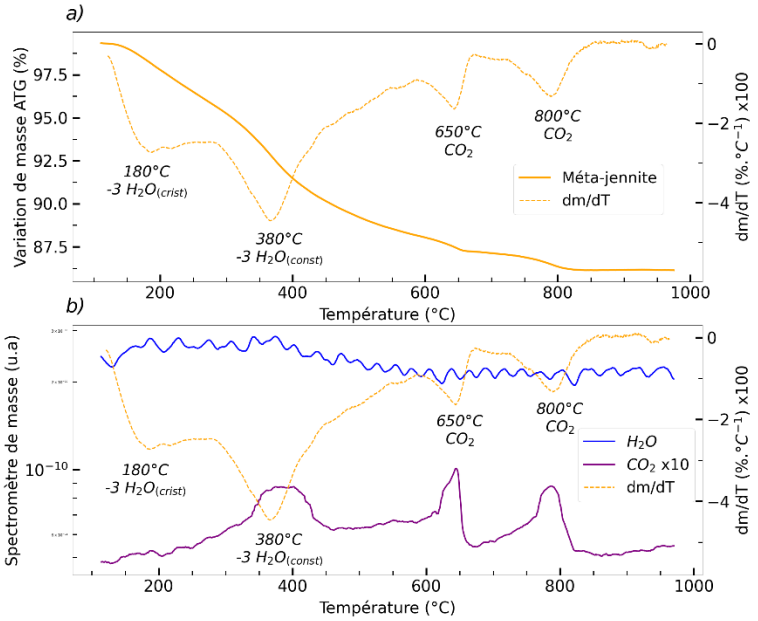

Fig. 38 : *Analyse ATG avec couplage par spectrométrie de masse pour un échantillon de méta-jennite. a) Profil ATG (ligne continue) et DTG (ligne pointillée) ; b) Suivi par spectrométrie de masse du $H_2O_{(g)}$ et du $CO_{2(g)}$ (lignes continues) et courbe DTG (ligne pointillée).*

Contrairement aux tobermorites 9 Å et 11 Å pour lesquelles le profil de production de $CO_{2(g)}$ est relativement plat (**Fig. 36 et Fig. 37**), celui de la méta-jennite montre trois zones correspondant à des productions intenses de $CO_{2(g)}$. Les variations de masse à 630°C et 810°C correspondent exactement aux deux derniers dégagements de $CO_{2(g)}$ et sont donc dues à des réactions de décarbonatation. La présence de deux pics successifs laisse supposer l'existence de deux types de carbonate, le premier de nature amorphe, le second cristallin. D'après la **Fig. 38a,** et comme déjà observé sur la **Fig. 35c**, une forte variation de masse est enregistrée à 390°C. L'analyse par spectrométrie de masse montre une émission de $CO_{2(g)}$ durant cette transition. Cependant, il apparaît peu probable que cette transition soit uniquement due à l'émission de $CO_{2(g)}$ car la variation de masse est extrêmement importante et la présence de carbonate minoritaire. Il est donc possible que ce dégagement de $CO_{2(g)}$ soit le résultat d'un effondrement général de la structure dû à la déshydroxylation des liaisons CaO-H [94].

La méta-jennite présente une variation de masse totale de 13,2%, cohérente avec celle de 13,9% théoriquement attendue. Cependant ce minéral est fortement carbonaté et une partie de la variation de masse provient des réactions de décarbonatation. D'après la **Fig. 38b,** il est possible de supposer que

les transitions à 630°C et 800°C sont entièrement dues à la décarbonatation d'une forme amorphe et cristallisée de carbonate. En retirant la contribution de ces deux transitions, la variation de masse totale n'est plus que de 11%, ce qui suggère que le traitement préliminaire à 110°C a possiblement retiré une à deux molécules d'eau de cristallisation de la méta-jennite.

2.2.4 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est une propriété purement géométrique de ce dernier. Il s'agit de la surface moyenne de contact entre le solide et l'atmosphère par unité de masse (généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$). Cette valeur dépend de la taille et de la morphologie des particules. La surface spécifique est une propriété importante des poudres car elle détermine la surface de transfert et de réaction avec l'atmosphère. Son estimation fait généralement appel à l'adsorption d'une espèce sur la surface d'un échantillon. Cette adsorption tenant obligatoirement compte de l'affinité de l'espèce adsorbée vis-à-vis du substrat, la surface mesurée n'est pas une propriété absolue et présente un caractère relatif. Ainsi, bien qu'il s'agisse d'une propriété géométrique, la surface spécifique est toujours décrite pour un couple adsorbat/substrat. Deux méthodes de détermination de la surface spécifique, respectivement par BET à l'azote et par dynamique de sorption de vapeur d'eau (DVS) ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

2.2.4.1 Mesure par BET à l'azote

La méthode BET à l'azote est la méthode la plus couramment employée pour déterminer une surface spécifique. Elle repose sur l'adsorption de $N_{2(g)}$ sur la surface d'une poudre. La nature inerte de $N_{2(g)}$ permet de supposer qu'il n'y a pas d'affinité spécifique de l'azote vis-à-vis du substrat. Dans le cas d'un matériau non poreux, la théorie BET décrit l'adsorption d'azote par l'équation suivante :

$$\frac{p/p_0}{v(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{c-1}{v_m\,.\,c} \times \frac{p}{p_0} + \frac{1}{v_m.\,c} \qquad \textbf{\textit{Eq. 11}}$$

Avec : p la pression partielle d'azote ; p_0 la pression de saturation à la température considérée ; c la constante BET et v_m le volume d'une monocouche d'azote adsorbée.

Si l'**Eq. 11** est correcte, alors une relation linéaire existe entre le terme de gauche et la variable p/p_0. En utilisant la pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine, il est possible de remonter à v_m, donc à la surface spécifique de l'échantillon. La théorie BET est considérée comme valide uniquement dans l'intervalle $0 < p/p_0 < 0{,}3$.

La surface spécifique des poudres a été mesurée par la méthode BET à l'azote sur un appareil BET Micromeritics ASAP 2010. A chaque essai, environ 500 mg de poudre ont été utilisés pour effectuer la mesure. Avant l'analyse, la poudre est désorbée à 100°C sous vide secondaire pendant quelques heures. Avant chaque analyse, un échantillon de référence de surface spécifique connu est systématiquement testé afin de vérifier le bon fonctionnement de la machine. La **Fig. 39** présente les courbes BET obtenues

pour la portlandite H.S. **Fig. 39a** et la portlandite L.S. **Fig. 39b** et le **Tableau 14** donne un récapitulatif des surfaces spécifiques obtenues pour les différents matériaux étudiés.

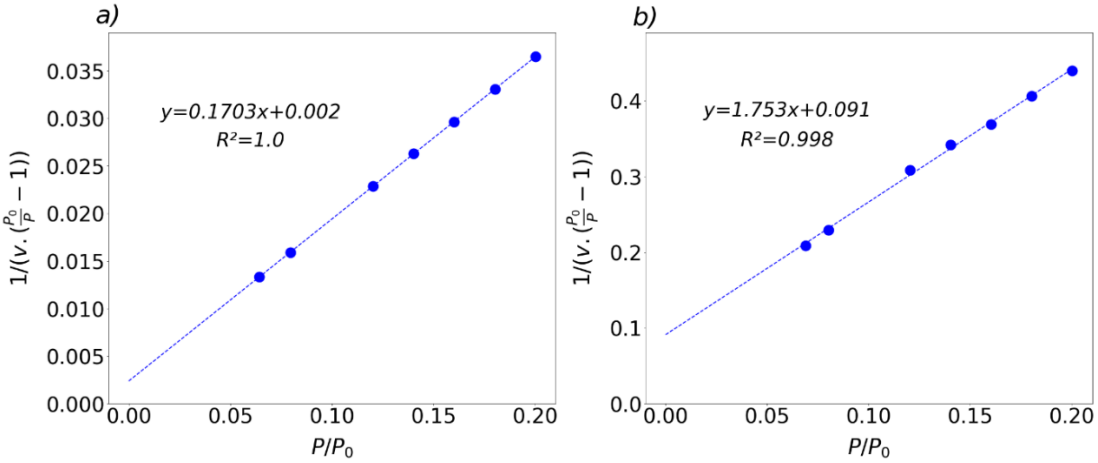

Fig. 39 : *Courbes d'adsorption BET N_2. a) poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. (25 m².g^{-1}) ; b) poudre de $Ca(OH)_2$ L.S. (2 m².g^{-1})*

Tableau 14 *: Mesure de la surface spécifique par BET azote des minéraux étudiés*

$Ca(OH)_2$ H.S.	$Ca(OH)_2$ L.S.	Tobermorite 11 Å	Tobermorite 9 Å	Méta-jennite
25 m².g^{-1}	2 m².g^{-1}	72 m².g^{-1}	93 m².g^{-1}	39 m².g^{-1}

La différence d'un ordre de grandeur entre les surfaces spécifiques des poudres de $Ca(OH)_2$ H.S. et L.S. illustre bien l'efficacité du processus de recristallisation. Ainsi, un facteur 10 existe entre la surface spécifique des deux portlandites alors que l'analyse de la taille des domaines de Scherrer ne fournit qu'un facteur 4 entre la surface des deux poudres (**Tableau 10**). Rappelons cependant qu'en raison des différentes sources d'élargissement des pics de diffraction, l'équation de Scherrer n'est plus pertinente pour décrire des objets dont la taille est supérieure à 100-200 nm.

L'évaluation de la surface spécifique des C-S-H indique que ces poudres sont constituées de particules très finement divisées. A titre de comparaison, une particule sphérique de surface spécifique équivalente à 70 m².g^{-1} et présentant une densité de 2,2 g.cm^{-3} aurait un diamètre de 38 nm tandis qu'une sphère de 25 m².g^{-1} présenterait un diamètre de 106 nm. Ces tailles caractéristiques sont cohérentes avec celles déterminées pour les domaines de Scherrer des C-S-H cristallisés et de la portlandite H.S. Cela pourrait indiquer que les particules, composant les poudres, sont majoritairement formées par des objets présentant un seul domaine cristallin.

2.2.4.2 Mesure par DVS

La DVS (dynamique de sorption de vapeur) permet d'estimer la valeur de la surface spécifique en mesurant l'adsorption de la vapeur d'eau sur un substrat. Alors que la méthode BET mesure un volume d'azote adsorbé, la DVS est une méthode dite gravimétrique et s'intéresse à la variation de masse de l'échantillon due à l'adsorption d'eau. Grâce à l'utilisation d'une balance de haute précision, la variation

de masse est suivie en fonction des modifications de concentration en vapeur d'eau (humidité relative) dans l'environnement. Des isothermes de sorption de vapeur d'eau sont obtenues en exposant, à température donnée, un échantillon à une série croissante (ou décroissante) de paliers d'humidités relatives et en suivant la variation de la masse au cours du temps jusqu'à stabilisation de celle-ci. Les masses déterminées à l'équilibre pour chaque palier d'humidité relative permettent la construction des isothermes de sorption. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées sur la poudre à tester afin de produire une poudre saturée en eau dont 100 mg sont introduits dans un creuset placé sur la balance de précision à 60% d'humidité relative (H.R). L'humidité relative est ensuite abaissée à 0% (azote 99.995% ultra sec) par paliers de 5%. Après stabilisation de la masse, des paliers d'humidité relative correspondant à des incréments de 5% sont appliqués afin de retourner à 60% **Fig. 40a.** Chaque incrément débute lorsque la masse de l'échantillon est considérée comme suffisamment stabilisée. La masse est considérée comme stabilisée lorsque la dérivée de la variation de masse est suffisament faible. En pratique, cet état est détecté lorsque le critère $\frac{1}{m_0}\frac{\Delta m}{\Delta t} < 10^{-4}\%/min$ est vérifié durant 15 min consécutives.

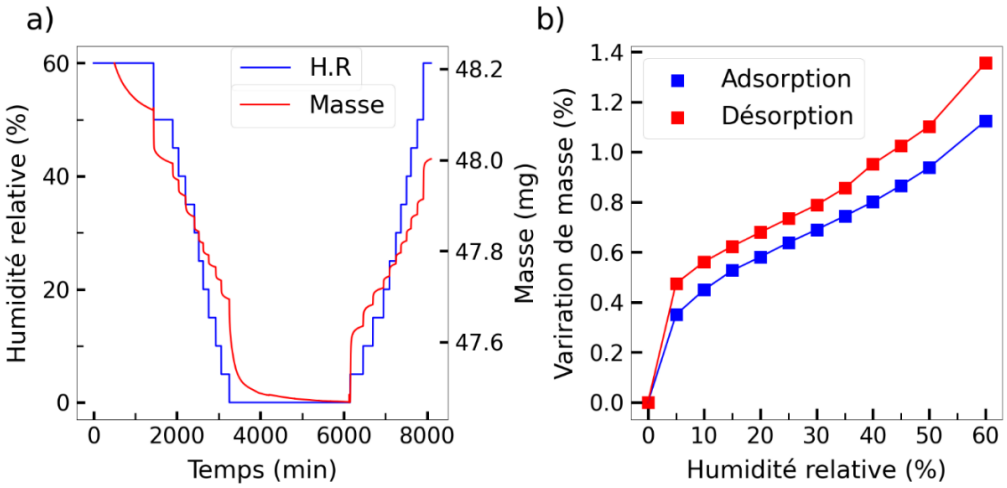

Fig. 40 : *Principe de la DVS : a) réponse en masse d'un échantillon de $Ca(OH)_2$ H.S. soumis à une analyse DVS de désorption puis sorption ; b) i*sotherme d'a*dsorption et de désorption pour un échantillon de $Ca(OH)_2$ H.S..*

La mesure de la surface spécifique par DVS est intéressante car elle permet d'obtenir la surface spécifique du matériau vue par les molécules d'eau. A titre de comparaison, les mesures DVS sont présentées avec celles obtenues par BET à l'azote pour l'ensemble des matériaux étudiés (**Tableau 15**).

Tableau 15 *: Tableau comparatif des surfaces spécifiques mesurées par BET à l'azote et dynamique de sorption de vapeur d'eau*

Matériau	BET azote	DVS
$Ca(OH)_2$ H.S.	25m².g^{-1}	18 m².g^{-1}
$Ca(OH)_2$ L.S.	2 m².g^{-1}	3 m².g^{-1}
Tobermorite 9 Å	93 m².g^{-1}	36 m².g^{-1}
Tobermorite 11 Å	72 m².g^{-1}	66 m².g^{-1}
Méta-jennite	39 m².g^{-1}	83 m².g^{-1}

Les surfaces spécifiques mesurées par DVS et BET azote sont cohérentes entres elles pour la portlandite H.S., L.S. et la tobermorite 11 Å. Cela indique que ces minéraux ne présentent pas d'affinité plus importante pour l'eau ou l'azote. Au contraire des différences importantes sont observées entre DVS et BET pour la tobermorite 9 Å et la méta-jennite. Dans le cas de la tobermorite 9 Å, la BET azote fournit une surface spécifique très élevée ce qui est cohérent avec un minéral plus finement divisé que la tobermorite 11 Å. Concernant la méta jennite, la surface mesurée par DVS est nettement supérieure à celle mesurée par BET azote. Cependant, le profil d'analyse DVS de la méta-jennite présente un profil suspect. Il est envisageable que cette méthode d'analyse ne soit pas appropriée pour ce minéral et cette mesure n'est probablement pas représentative du minéral.

2.2.5 Observation par microscopie

2.2.5.1 Observations au microscope électronique en transmission (MET)

Des observations par microscopie à transmission électronique (TEM) ont été réalisées afin de mesurer la taille des particules composant la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S.. Une goutte de 5 µL d'une suspension de 1 mg de $Ca(OH)_2$ dispersé dans 40 mL d'éthanol a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (Agar Scientific). L'excès de liquide a été épongé à l'aide d'un papier filtre. Les observations ont été réalisées sur un microscope JEOL 2010 FEG fonctionnant à 200 kV. Les images ont été collectées avec une caméra CCD Ultrascan 4K de Gatan.

L'observation M.E.T laisse apparaître des particules de $Ca(OH)_2$ de forme quelconque présentant une taille caractéristique d'environ 80-90 nm (**Fig. 41**). Cette taille est relativement similaire à celle des domaines cristallins de Scherrer (**Tableau 10**), ce qui confirme que chaque particule est probablement constituée d'un seul domaine cristallin.

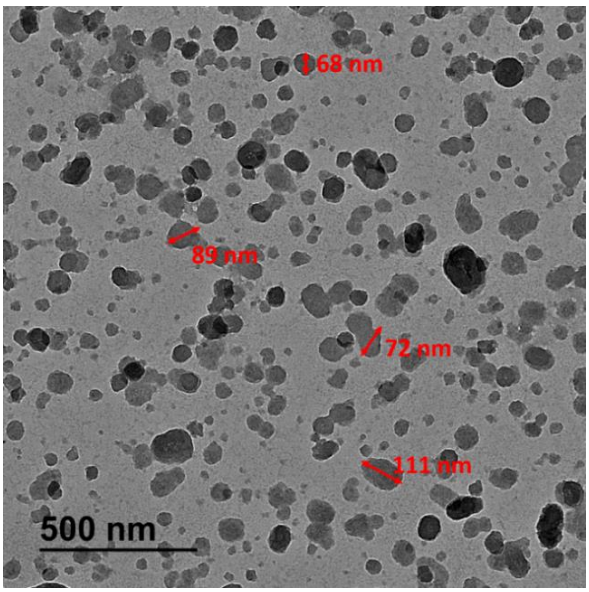

***Fig. 41** : Image MET des particules composants une poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. préalablement dispersée dans l'éthanol* à *0,025 mg.L^{-1}.*

2.2.5.2 Observations par microscopie à balayage électronique

Pour la poudre de $Ca(OH)_2$ L.S. contenant de plus grosses particules, des images MEB ont été enregistrées avec un microscope électronique à balayage Zeiss EVO MA 15. Les échantillons ont été préparés à partir d'une goutte de la suspension de 1 mg de $Ca(OH)_2$ dans 40 ml d'éthanol. La goutte est séchée à l'air ambiant pendant 10 minutes avant métallisation au carbone sous un vide de 0,05 mbar. La **Fig. 42** met en évidence la présence de deux types de structure. La majorité des particules montre une taille typique de 1 µm (**Fig. 42a**). Ce résultat est cohérent avec la surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$ mesurée par la méthode BET. En effet, si les particules étaient sphériques, une surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$ correspondrait à une taille typique de 1,3 µm. L'image révèle également la présence de très grosses structures. La **Fig. 42b** montre que ces structures sont composées d'agglomérats de petites particules mais aussi de grands cristaux présentant le contour hexagonal typique de la portlandite. Les plus gros cristaux observés peuvent atteindre une taille de plusieurs dizaines de microns (**Fig. 42b**).

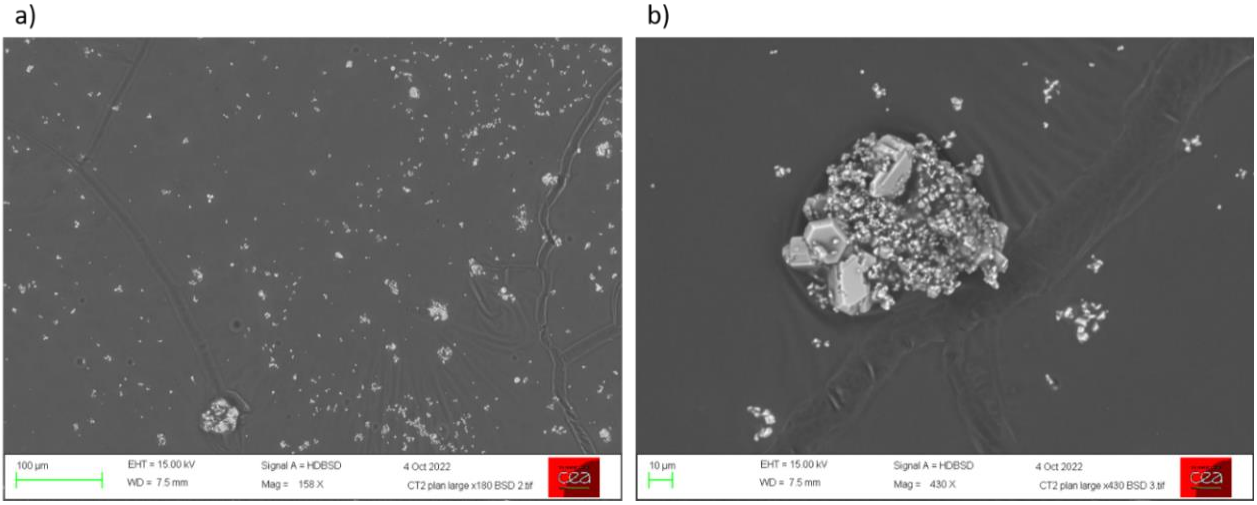

***Fig. 42** : Images MEB de $Ca(OH)_2$ L.S. présentant une surface spécifique de 2 $m^2.g^{-1}$. a) Image à grande échelle montrant la présence de nombreux objets d'environ 1 µm et de quelques particules plus grosses. b) agrandissement sur une structure composée d'agglomérats de petites particules et de plusieurs gros cristaux hexagonaux de $Ca(OH)_2$.*

2.2.6 Résonance magnétique nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire ou RMN, est une technique d'analyse utilisée pour étudier la structure des molécules et des matériaux. Cette méthode repose sur le comportement des noyaux atomiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique intense et à des impulsions radiofréquences. En exploitant les interactions entre les noyaux atomiques et leur environnement moléculaire, la RMN permet de déduire des informations importantes sur la composition ou la connectivité atomique.

2.2.6.1 Principe de la RMN

Pour être actif en RMN, un noyau doit présenter un spin nucléaire non nul comme ^{1}H, ^{17}O, ^{29}Si etc., ce qui implique l'existence d'un moment magnétique nucléaire M. En présence d'un champ magnétique

extérieur intense, les moments magnétiques des noyaux se disposent parallèlement au champ magnétique.

Chaque noyau possède une fréquence propre, appelée fréquence de résonance, à laquelle il peut absorber de l'énergie sous forme de radiofréquences. Pour analyser l'échantillon, on applique des impulsions radiofréquence spécifiques à la fréquence de résonance des noyaux cibles. Cela perturbe l'alignement initial des moments magnétiques nucléaires. Lorsque ces impulsions cessent, les noyaux reviennent à leur état d'équilibre initial (relaxation) en émettant de l'énergie sous forme de signaux radiofréquences. Ces signaux sont détectés et utilisés pour créer des spectres ou des images en fonction du temps qu'il faut pour que les noyaux retournent à leur alignement initial. Les temps de relaxation T1 (longitudinal) et T2 (transversal) décrivent la vitesse à laquelle les noyaux retrouvent leur état d'équilibre après cette excitation. T1 mesure le retour des moments magnétiques nucléaires le long de l'axe du champ magnétique, tandis que T2 décrit la décroissance de la composante transversale du moment magnétique due à des interactions entre les noyaux et des facteurs environnementaux. D'après l'équation de Bloch, les aimantations longitudinale M_z et transversale $M_{x,y}$ peuvent être décrites par des solutions d'équations différentielles du premier ordre.

$$M_z = M_z(0).(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \qquad \textbf{\textit{Eq. 12}}$$

$$M_{x,y} = M_{x,y}(0).e^{-\frac{t}{T_2}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 13}}$$

Ces temps de relaxation sont essentiels pour l'interprétation des données RMN et sont sensibles aux propriétés moléculaires et à l'environnement chimique des noyaux étudiés.

2.2.6.2 Protocole de mesure par RMN

Les échantillons sont conditionnés dans des rotors de zircone de 4 mm de diamètre extérieur. La masse d'échantillon introduite est mesurée par pesée en boîte à gants afin d'éviter l'adsorption d'eau et la carbonatation des échantillons. Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance Neo, avec une fréquence de travail de 500 MHz et un champ magnétique de 11,7 T. La sonde utilisée est une NMR MAS 4 mm H-X. Les mesures de RMN ont été réalisées au CEA de saclay/LSDRM par Thibault Charpentier.

L'acquisition et le traitement des données ont été effectués avec le logiciel Topspin 3.2. Les spectres RMN ont été enregistrés selon la méthode EASY et selon la méthode d'écho de spin. La méthode EASY [127,128] permet d'enregistrer un signal RMN immédiatement après le basculement de l'aimantation. Cela permet, au regard de l'**Eq. 13,** d'éviter une atténuation des signaux RMN. Dans cette configuration, la mesure RMN est quantitative et l'aire des signaux RMN est proportionnelle aux nombres de spins détectés. Les spectres sont également enregistrés avec la méthode d'écho de spin. La séquence d'acquisition en écho de spin est constituée par un enchaînement : impulsion de 90° – rephasage à TE/2 impulsion de 180° – lecture du signal à TE. Avec cette séquence, l'acquisition des signaux RMN ne se fait qu'à un temps TE, après le basculement de l'aimantation initiale. Cela entraîne une atténuation des différents signaux par un facteur $e^{-\frac{TE}{T_2}}$. Cette atténuation est d'autant plus forte que le temps de

relaxation transversale des espèces est faible. L'acquisition de spectres, à différents temps d'écho, permet une atténuation progressive des signaux provenant des espèces présentant le temps de relaxation T2 le plus court. En RMN du proton, le temps de relaxation T2 d'une espèce est fortement lié à son environnement chimique. Ce temps peut aller de quelques microsecondes dans les solides cristallins, jusqu'à plusieurs secondes dans l'eau liquide [129]. Ainsi, plus un proton se trouve dans un environnement rigide et immobile et plus son temps de relaxation est court. La mesure du temps T2 permet de différencier les différents types d'eau dans les C-S-H [130,131].

2.2.6.3 Caractérisation des C-S-H

Les C-S-H sont des matériaux présentant des motifs complexes et leur structure, leur stœchiométrie et leur connectivité atomique exactes, sont encore sujet à débat. Contrairement à la portlandite, les C-S-H cristallisés contiennent du silicium. Parmi ses isotopes naturels, le silicium compte 4,7% de ^{29}Si avec un spin nucléaire 1/2, à la base de la technique couramment employée de la RMN ^{29}Si pour investiguer les silicates. Les silicates sont constitués de tétraèdres (silicium entouré de 4 atomes d'oxygène) pouvant former un réseau de liaisons plus ou moins complexe. En fonction du nombre n d'atomes d'oxygène en commun avec les tétraèdres adjacents, il est d'usage de qualifier un tétraèdre « pontant » par la notation Q_n, avec n variant de 0 à 4. Ainsi les signaux détectés par RMN ^{29}Si seront notés Q_0 en l'absence de tétraèdre voisin, Q_1 lorsqu'il existe un tétraèdre adjacent, Q_2 lorsqu'il en existe deux, etc.. Plus le nombre n est élevé, plus le déplacement chimique (exprimé en ppm) du signal associé est négatif. Ainsi, l'analyse des signaux composant un spectre RMN ^{29}Si permet d'obtenir des informations sur la connectivité atomique des atomes de silicium composant la structure. Les **Fig. 43a** et **Fig. 43b** présentent respectivement les spectres ^{29}Si de la tobermorite 11 Å et de la tobermorite 9 Å**.**

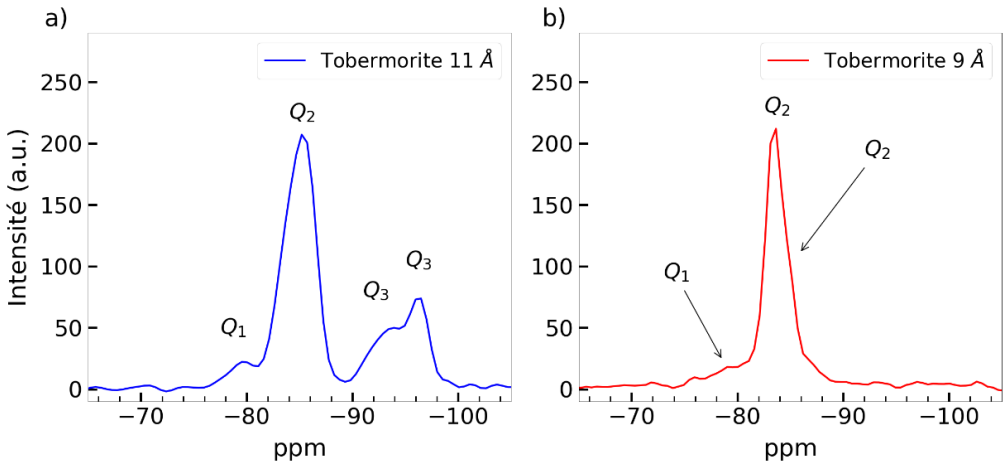

***Fig. 43** : spectres RMN ^{29}Si. a) tobermorite 11 Å; b) tobermorite 9 Å.*

Le spectre RMN de la tobermorite 11 Å indique l'existence d'une majorité de silicium en Q_2 (- 85 ppm), d'une minorité de silicium Q_1 (-79 ppm) et de deux types de silicium Q_3 (à -91,5 et -96 ppm). Les signaux à -79,5 ppm, -85 ppm et -96 ppm correspondent à des signaux connus, fréquemment mis en évidence dans les études concernant la tobermorite 11 Å [119,132]. Bien que le signal Q_3 à -92 ppm ne soit pas systématiquement rapporté, certaines études en font néanmoins mention [120,133]. Son déplacement

chimique est compatible avec un Si Q_3 (1 Al) (Silicium en Q_3 lié à un tétraèdre d'aluminium) [119]. Cependant, l'aluminium ne peut être présent qu'à l'état d'impureté et l'intensité de ce pic représente plusieurs pourcents du signal. Il apparaît donc peu probable qu'il soit issu d'un silicium en Q_3 (1 Al).

Le spectre de la tobermorite 9 Å est majoritairement dominé par un signal à -84 ppm, ce qui correspond à la description de spectres de tobermorite 9 Å reportés dans la littérature [94,132]. Il peut cependant être observé (**Fig. 43b**) que le spectre est plus probablement composé de deux signaux très proches à Q_2 = -84 ppm et $Q_2 \approx 83$ *ppm*. Bien qu'il n'ait pas été possible de les attribuer précisément, ces deux signaux correspondent aux silicium en $Q_2(P)$ *et* $Q_2(B)$ identifiés dans la structure théorique (**Fig. 27**). Un léger épaulement, entre -78 ppm et -80 ppm, pourrait également indiquer l'existence d'une petite quantité de silicium en Q_1. Bien que non présents dans la structure théorique, ces atomes de silicium correspondent probablement à des imperfections dues à la longueur finie des chaînes de silicate. La même explication peut être avancée pour la tobermorite 11 Å. Dans l'ensemble, les caractérisations par RMN ^{29}Si de la tobermorite 11 Å et 9 Å sont cohérentes avec celles de la littérature et confirment la structure de ces deux minéraux. En revanche, aucune caractérisation RMN n'a pu être effectuée sur la méta-jennite.

2.3 Méthodes d'irradiation

2.3.1 Conditionnement des poudres

L'irradiation et l'étude des poudres impliquent un conditionnement étanche préalable. Pour ce faire, les poudres sont placées dans des ampoules en verre comme celle de la **Fig. 44**. Ce conditionnement permet de répondre à la double problématique de protection des échantillons vis-à-vis de l'air et du recueil des gaz de radiolyse.

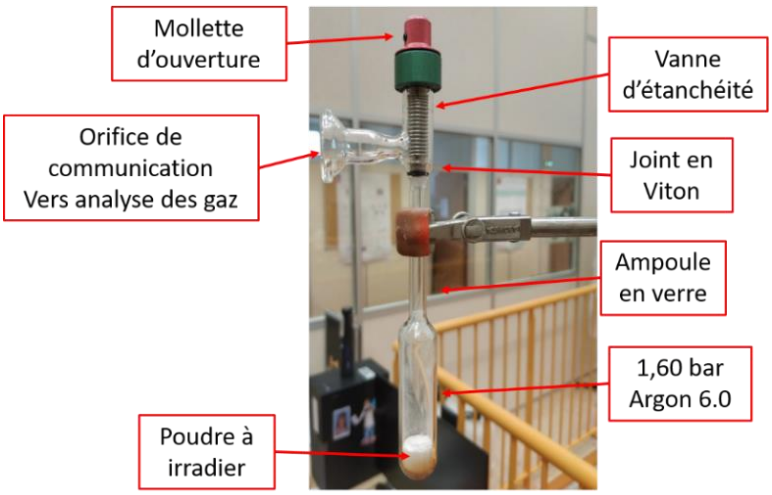

***Fig. 44** : Ampoule d'irradiation entièrement assemblée et prête à être irradiée.*

Le nettoyage des ampoules d'irradiation (**Fig. 44**) et l'introduction des poudres à l'intérieur sont des étapes clés. Le volume utile de chaque ampoule (volume entre la partie inférieure et le joint en Viton®) est mesuré par différence de masse entre l'ampoule vide et la même ampoule remplie d'eau. Il est

d'environ 10 ml par ampoule et est mesuré avec une précision de 0,1 mL. Avant le conditionnement des poudres, les ampoules sont systématiquement lavées. Afin d'éliminer toutes traces de résidus, elles sont d'abord rincées trois fois à l'eau ultra-pure, trois fois à l'éthanol puis plongées dans un bain d'acide nitrique à 15% durant 24 h. Les ampoules sont à nouveau lavées trois fois à l'eau ultra-pure et trois fois à l'éthanol avant d'être séchées dans une étuve à 80°C. Une fois sèches, les ampoules sont chauffées à 260°C pendant 4 h afin d'éliminer toute trace de solvant. Avant l'introduction des poudres, les ampoules sont entièrement assemblées une première fois et leur étanchéité en surpression est testée à 1,6 bar avec l'argon ultra-pur. L'étanchéité en dépression est également testée en réalisant un vide et en surveillant qu'aucune remontée en pression ne survient durant 5 minutes. Une fois propres et leur étanchéité validée, les ampoules sont démontées, introduites dans une boîte à gants et remplies avec les poudres à irradier au moyen d'un petit entonnoir. Il est en effet très important d'éviter la présence de poudre sur le col de l'ampoule et sur le joint en Viton® afin de ne pas compromettre l'étanchéité des ampoules.

2.3.2 Dosimétrie de Fricke

L'utilisation de moyens d'irradiation et la quantification de la production de H_2 par les minéraux impliquent de connaître précisément la dose déposée dans les matériaux. Une méthode communément utilisée est la dosimétrie de Fricke [134]. Cette méthode repose sur le rendement parfaitement connu, lorsque la solution de Fricke est exposée à des rayonnements ionisants, d'une réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} **(R. 31-R. 33)**. La solution est composée de 0,4 mol.dm^{-3} de H_2SO_4 ; 10^{-3} mol.dm^{-3} de sel de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) et 10^{-3} mol.dm^{-3} de NaCl.

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 31}}$$

$$HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \qquad \textbf{\textit{R. 32}}$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 33}}$$

Les ions Fe^{3+} sont produits avec un rendement connu qui dépend du type de rayonnement ionisant et de la dose délivrée dans la matière.

$$[Fe^{3+}] = Dose \times \rho \times G(Fe^{3+}) \qquad \textbf{\textit{Eq. 14}}$$

Avec :

- ρ : masse volumique de la solution : ici 1,024 kg.dm^{-3} dû à la présence de H_2SO_4 ;
- $G(Fe^{3+})$: rendement de production des ions Fe^{3+} = 1,61 x10^{-6} mol.J^{-1} avec des électrons accélérés de 10 MeV et 1,59 x10^{-6} mol.J^{-1} pour des rayonnements γ.

La réponse du dosimètre de Fricke n'est linéaire qu'à faible dose et son utilisation est limitée à 400 Gy. Les ions Fe^{3+} formés par l'irradiation présentent un maximum d'absorption à 303 nm (**Fig. 45**).

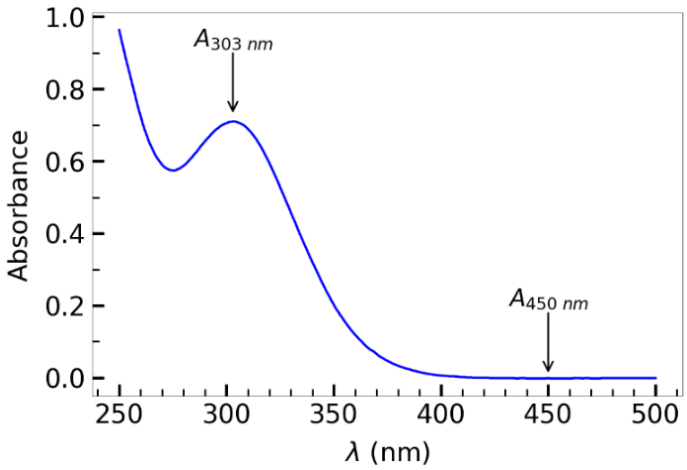

Fig. 45 : *Spectre d'absorbance U.V visible d'une solution de Fricke après irradiation avec 9 impulsions d'électrons accélérés délivrées par ALIENOR.*

La concentration en ions Fe^{3+} dans la solution de Fricke peut être déterminée par une simple mesure d'absorbance entre 500 nm et 250 nm. Le spectromètre utilisé est un Shimadzu UV 2450. La ligne de base du spectromètre est constituée par le spectre d'absorbance d'une solution de Fricke non irradiée. Afin de tenir compte d'un léger décalage pouvant parfois arriver, la valeur de l'absorbance à 450 nm, pour laquelle les ions Fe^{3+} ne contribuent pas, est retranchée de celle mesurée à 303 nm.

La concentration en ions Fe^{3+} peut alors être déduite de la relation de Beer-Lambert :

$$[Fe^{3+}] = \frac{A_{303\ nm} - A_{450\ nm}}{l.\varepsilon} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

Avec :

- A_i : l'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde de i nm
- l : l'épaisseur de la cuve en cm (ici 1 cm)
- ε = 2204 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ le coefficient d'absorption molaire des ions Fe^{3+} à 303 nm

La dosimétrie de Fricke est une méthode intéressante de par sa simplicité. Il a été décidé de considérer que la dose reçue par les échantillons était équivalente à celle reçue par la solution de Fricke. En réalité, le dépôt d'énergie dans la matière dépend de la nature des échantillons. En effet, la différence de composition, entre la solution de Fricke et les échantillons étudiés, entraîne une légère modification de la dose délivrée par les rayonnements ionisants lors de leur passage dans la matière. De manière générale, les sources utilisées (électrons accélérés (10 MeV) et rayonnements γ issu d'une source au ^{60}Co et d'une source au ^{137}Cs) sont suffisamment pénétrants pour pouvoir considérer que la dose déposée est similaire dans la solution de Fricke et dans les échantillons étudiés. De manière rétrospective, il est néanmoins possible d'estimer le rapport f entre la dose reçue par un échantillon quelconque et celle reçue par une solution de Fricke irradiée dans les mêmes conditions.

Dans le cas d'une irradiation par rayonnement gamma, une estimation entre le rapport des doses délivrées dans le matériau irradié et dans une solution de Fricke (assimilée à de l'eau) peut être obtenue en considérant le rapport des coefficients d'absorption massique en énergie $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ dans les deux milieux.

$$f = \frac{\left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right)_{matériau}}{\left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right)_{H_2O}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 16}}$$

Les valeurs de $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ dépendent de l'énergie du rayonnement incident et de la composition du milieu. La chaîne de désintégration majoritaire (95%) du ^{137}Cs est la suivante :

$$^{137}_{55}Cs \xrightarrow{\beta^-} {}^{137m}_{56}Ba \xrightarrow{\gamma\ (661{,}7\ KeV)} {}^{137}_{56}Ba \qquad \textbf{\textit{R. 34}}$$

La chaîne de désintégration du ^{137}Cs conduit donc à l'émission d'un photon γ disposant d'une énergie de 662 keV qu'il est possible d'assimiler à un photon de 600 keV. Dans le cas du ^{60}Co, la chaîne de désintégration majoritaire (99,9%) est la suivante :

$$^{60}_{27}Co \xrightarrow{\beta} {}^{60}_{28}Ni \xrightarrow{1{,}17\ MeV} {}^{60}_{28}Ni \xrightarrow{1{,}33\ MeV} {}^{60}_{28}Ni \qquad \textbf{\textit{R. 35}}$$

La chaîne de désintégration du ^{60}Co produit deux photons de 1,17 MeV et 1,33 MeV qui peuvent être assimilés à l'émission de deux photons de 1,25 MeV.

Les valeurs de *f* pour tous les échantillons et pour des photons présentant une énergie incidente de 600 KeV et de 1,25 MeV sont présentées dans le **Tableau 16** Ces valeurs ont été calculées grâce à la base de donnée X-Ray du NIST [135].

Dans le cas d'une irradiation par électrons accélérés, il est possible d'estimer le rapport des doses délivrées dans deux milieux en considérant les rapports des pouvoirs d'arrêts par collision normalisés par la densité des milieux [136].

$$f = \frac{\rho_{eau}}{\rho_{matériau}} \cdot \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{matériau}}{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{eau}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 17}}$$

Des estimations du coefficient *f,* entre une solution de Fricke et les différents échantillons étudiés ont été effectuées, en considérant des électrons incidents de 10 MeV. Le calcul a été réalisé à l'aide de la base de donnée Estar du NIST [137].

Tableau 16 *: Valeur des rapports entre la dose délivrée dans les différents matériaux étudiés et la dose déposée dans une solution de Fricke irradiée dans les mêmes conditions pour différents rayonnements incidents.*

Matériaux	$Ca(OH)_2$	Tobermorite 9 Å	Tobermorite 11 Å	Méta-jennite
γ (600 keV)	93%	90%	91%	91%
γ (1,25 MeV)	92%	91%	91%	90%
Electrons accélérés	89%	88%	88%	88%

Le **Tableau 16** montre que pour l'ensemble des configurations, la dose absorbée par les échantillons correspond à environ 90% de celle absorbée par une solution de Fricke irradiée dans les mêmes conditions. Ces estimations ayant été faites *a posteriori,* toutes les doses utilisées dans cette étude correspondent donc à des doses Fricke non corrigées (dose reçue par une solution de Fricke irradiée dans les mêmes conditions).

2.3.3 Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR

ALIENOR (**A**ccélérateur **LI**néaire d'**E**lectrons **N**an**O**seconde pour l'étude de la **R**adiolyse) est l'outil d'irradiation qui a été le plus utilisé durant cette étude. Il s'agit d'un accélérateur linéaire délivrant des impulsions d'électrons de 10 MeV. A cette énergie, les électrons ont une profondeur de pénétration de plusieurs centimètres dans le verre, ce qui garantit une irradiation homogène des échantillons au travers des ampoules (**Fig. 44**).

ALIENOR est un accélérateur linéaire qui utilise des ondes radiofréquence d'environ 3 GHz pour accélérer les électrons (**Fig. 46** et **Fig. 47**).

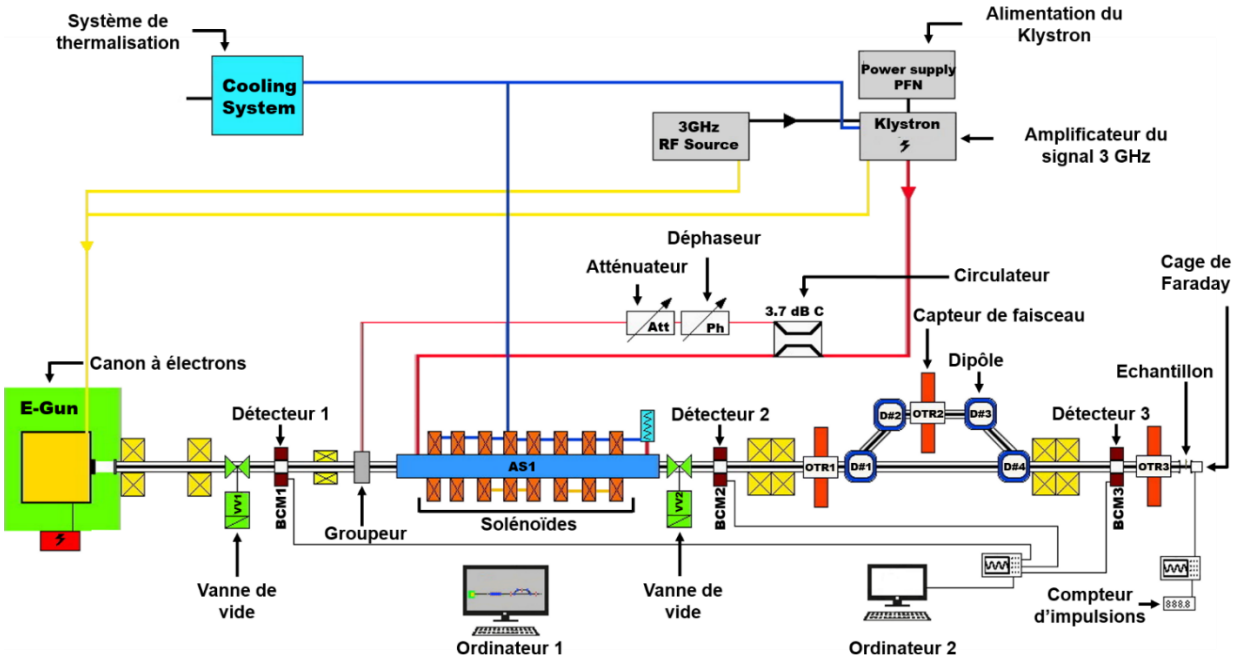

Fig. 46 *: Schéma de principe de l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR*

Avant d'être accélérés, les électrons sont générés par un canon thermo-ionique. Ce dernier est composé d'un filament chauffé sous vide et soumis à une haute tension, ce qui permet de générer des électrons de façon continue. Un système de groupage rassemble alors les électrons par paquets avant la séquence d'accélération. La section accélératrice est composée d'un guide d'onde, sous ultra vide, dans lequel les électrons peuvent progresser librement. Un klystron, cadencé à environ 3 GHz, permet de produire une onde électromagnétique radiofréquence de forte puissance au sein du guide d'onde. Le champ électrique local très intense de l'onde électromagnétique permet d'accélérer les électrons jusqu'à une énergie de 10 MeV le long de la section. Afin d'éviter la divergence du faisceau, naturellement induite

par les répulsions électroniques, des solénoïdes sont disposés tout le long de la section accélératrice pour refocaliser le faisceau d'électrons (**Fig. 46**). Les électrons sont ainsi délivrés par impulsion dans les échantillons. La durée d'une impulsion est réglable de 10 à 20 ns, ce qui permet de faire varier la dose délivrée par impulsion. Chaque impulsion d'une durée de 10 ns délivre une dose d'environ 20 Gy (1 Gy = 1 $J.kg^{-1}$) dans les échantillons. Le débit de dose reçu par un échantillon durant ces 10 ns est donc de 2 $\times 10^{9}$ $Gy.s^{-1}$. La fréquence des impulsions est par ailleurs ajustable de 1 à 10 Hz.

Au début de chaque irradiation, une plaque de verre est disposée devant le canon de l'accélérateur et irradiée durant 1 min. L'irradiation provoque un noircissement du verre permettant d'ajuster précisément la position des échantillons à irradier par rapport au faisceau d'électrons. La zone d'irradiation utile correspond à un cercle d'environ 1 cm de diamètre.

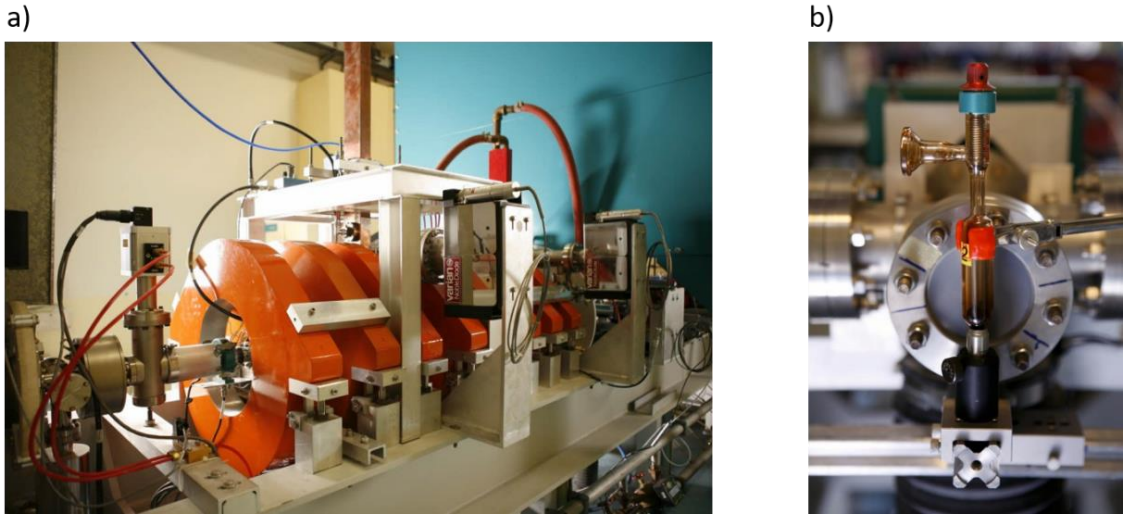

***Fig. 47** : Accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR. a) vue de la section accélératrice d'électrons ; b) ampoule en sortie du canon à électrons.*

Afin de déterminer la dose exacte délivrée par chaque impulsion de l'accélérateur, des ampoules contenant la solution de Fricke sont tour à tour disposées en sortie de canon. Ces ampoules sont irradiées à un nombre d'impulsions fixé et la solution de Fricke irradiée est analysée par spectroscopie U.V visible (**Fig. 45**), ce qui permet de déterminer la valeur moyenne de la dose délivrée par impulsion. La dose délivrée par chaque impulsion de l'accélérateur est susceptible de varier dans la journée. Ces variations peuvent être dues à une dégradation du vide de l'installation ou à des variations excessives de températures entraînant de légères déformations du bâti et des cavités guidant les électrons. Afin de tenir compte de ces modifications journalières de régime, un système de surveillance continu de la dose délivrée a été mis en place.

Ce système, composé par une sonde reliée à un oscilloscope, est disposé juste avant la sortie du canon. Cette sonde permet l'enregistrement de l'intégrale du courant généré par le passage des électrons à chaque impulsion. La valeur relevée à chaque impulsion est alors proportionnelle à la quantité d'électrons et à la dose délivrée par l'impulsion. Une courbe de calibration permettant d'établir la relation entre la valeur de l'intégrale et la dose moyenne délivrée par impulsion a été établie (**Fig. 48**).

L'utilisation de cette courbe de calibration et l'enregistrement des valeurs de l'intégrale à chaque impulsion permettent d'estimer en continu la dose délivrée par l'accélérateur. La modification des composants de l'accélérateur et son vieillissement dans le temps entraînent une modification de la relation entre l'aire d'une impulsion et la dose délivrée. Chaque modification sur l'accélérateur implique donc de refaire une courbe de calibration et il est essentiel de vérifier régulièrement que celle-ci est toujours valide.

Le calcul de l'écart-type associé à l'ensemble des écarts relatifs entre les valeurs expérimentales (cercles bleus) et la courbe théorique (droite en pointillés bleus) est de 4% (**Fig. 48**). Cette variation de 4% est considérée comme l'erreur sur la dose lorsqu'un échantillon est irradié avec des électrons accélérés.

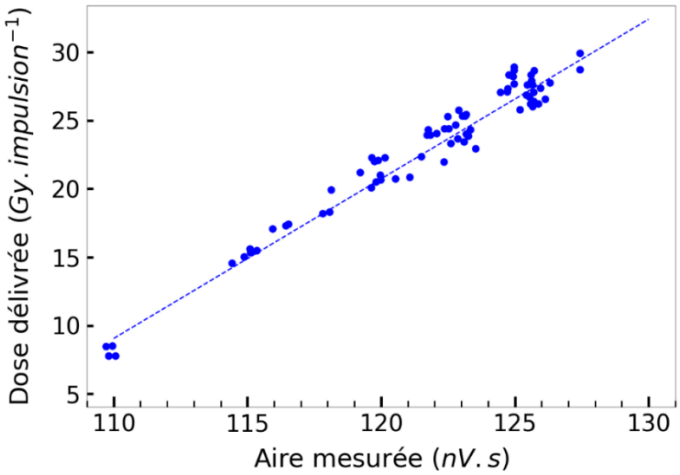

***Fig. 48** : Exemple d'une courbe de calibration utilisée pour l'estimation des doses délivrées par l'accélérateur ALIENOR.*

Parmi les moyens d'irradiation, l'accélérateur linéaire d'électrons (**Fig. 47**) est l'outil d'irradiation qui a été le plus utilisé. En effet, il s'agit d'un moyen d'irradiation facile à opérer, instrumentable, fournissant une irradiation localisée et capable de délivrer de fortes doses sur un temps court. A titre de comparaison, une dose de 400 kGy peut être délivrée en moins de 1h avec ALIENOR alors que 2 mois seraient nécessaires avec la GammaCell (**cf. §.2.3.3 et §.2.3.4.1**). Pour autant, l'accélérateur fournit un débit de dose colossal de l'ordre de 10^9 Gy.s^{-1}, peu représentatif de celui caractérisant les colis de déchets nucléaires. Des irradiations gamma plus « douces » sont donc nécessaires pour vérifier l'impact du débit de dose sur les mesures effectuées et ce moyen d'irradiation a été utilisé lorsque c'était possible.

2.3.4 Irradiation par rayonnement gamma

Deux sources de rayonnement γ ont été utilisées au cours de ce travail.

2.3.4.1 GammaCell au ^{137}Cs

La première source γ utilisée est la source au césium 137 du gammaCell Nordion MDS (**Fig. 49a**). La demi-vie du césium 137 est d'environ 30 ans, ce qui en fait une source très stable dans le temps mais

relativement peu intense. Le dispositif installé permet d'irradier jusqu'à 6 ampoules simultanément. La dose délivrée à chaque ampoule est identique grâce à une position équidistante sur un plateau tournant. Afin de déterminer le débit de dose délivré par la source, six ampoules contenant de la solution de Fricke ont été introduites dans l'irradiateur. Toutes les 15 minutes, une ampoule est prélevée et la dose reçue est estimée par dosimétrie de Fricke (**§ 2.3.2**). La **Fig. 49b** présente la courbe d'étalonnage réalisée sur six ampoules, conduisant à un débit de dose de 4,6 Gy.min^{-1}

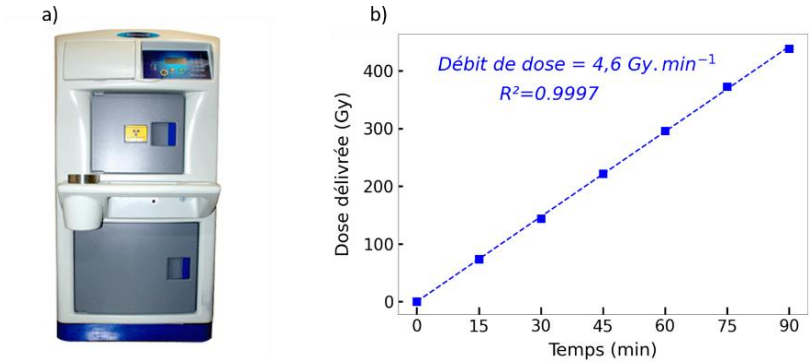

Fig. 49 : *GammaCell Nordion NDS au ^{137}Cs ; a) vue externe de l'irradiateur ; b) estimation du débit de dose par dosimétrie de Fricke.*

2.3.4.2 Source au ^{60}Co

Une source d'irradiation panoramique au ^{60}Co a également été utilisée de façon ponctuelle à l'ICP sous la supervision d'Alexandre Demarque. Le cobalt 60 présente une demi-vie de seulement 5,3 ans ce qui permet d'avoir une source plus puissante que la GammaCell au ^{137}Cs (**Fig. 49**). La source se compose d'un cylindre rétractable contenant des crayons de ^{60}Co et pouvant s'élever du sol afin d'irradier une salle dans laquelle sont préalablement disposés les échantillons.

Afin d'irradier un maximum d'ampoules simultanément, un support en arc de cercle pouvant contenir jusqu'à treize ampoules a été utilisé (**Fig. 50a**).

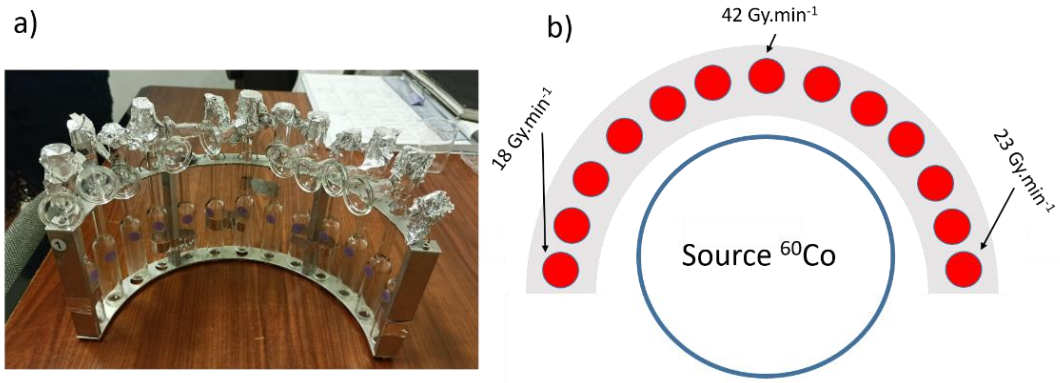

Fig. 50 *: Irradiateur panoramique. a) Structure en demi-arc de cercle pouvant accueillir 13 ampoules d'irradiation. b) Schéma de l'irradiateur panoramique. Les débits de dose indiqués sont ceux mesurés la première fois en début de thèse.*

Contrairement à la GammaCell pour laquelle chaque position est équivalente, le débit de dose vu par chacune des treize positions est différent (**Fig. 50b**), ce qui nécessite une dosimétrie de Fricke indépendante sur chacune des positions. Dans nos conditions expérimentales, la position la plus extérieure présente un débit de dose d'environ 18 Gy.min^{-1} tandis que la position la plus proche des crayons de ^{60}Co « voit » un débit de dose de près de 42 Gy.min^{-1}. Soit un facteur 2,3 entre la position la plus irradiée et celle la moins irradiée. Par ailleurs, la faible demi-vie du ^{60}Co implique de refaire régulièrement une dosimétrie. Lorsque la période entre deux expériences est de quelques semaines, le débit de dose est simplement corrigé en tenant compte de la décroissance radioactive.

2.4 Protocole de désorption des poudres

La désorption des poudres est une étape cruciale pour l'étude de la radiolyse des minéraux constitutifs. Cette étape intervient avant l'irradiation et doit répondre au double objectif de l'efficacité et de la non altération des minéraux. L'utilisation d'un traitement trop brutal, garantissant une désorption quasi-certaine de l'eau adsorbée mais modifiant le minéral étudié, ne présente aucun intérêt. A l'inverse, un traitement trop doux n'endommageant pas le minéral mais ne retirant pas la totalité de l'eau adsorbée s'avère problématique pour la quantification du H_2.

2.4.1 Mesure de la cinétique de désorption/absorption de l'eau

Afin de montrer à quel point la réadsorption d'eau constitue un problème, la cinétique de désorption/adsorption a été étudiée grâce au dispositif de dynamique de sorption de vapeur (DVS). La DVS, déjà présentée au paragraphe **2.2.4**, permet de soumettre un échantillon à une humidité relative donnée. L'échantillon est d'abord maintenu dans une atmosphère à 0% HR pour être désorbé. Une fois la masse stabilisée, une humidité relative de 60% est instantanément appliquée, ce qui permet de simuler une exposition à l'air ambiant (**Fig. 51**).

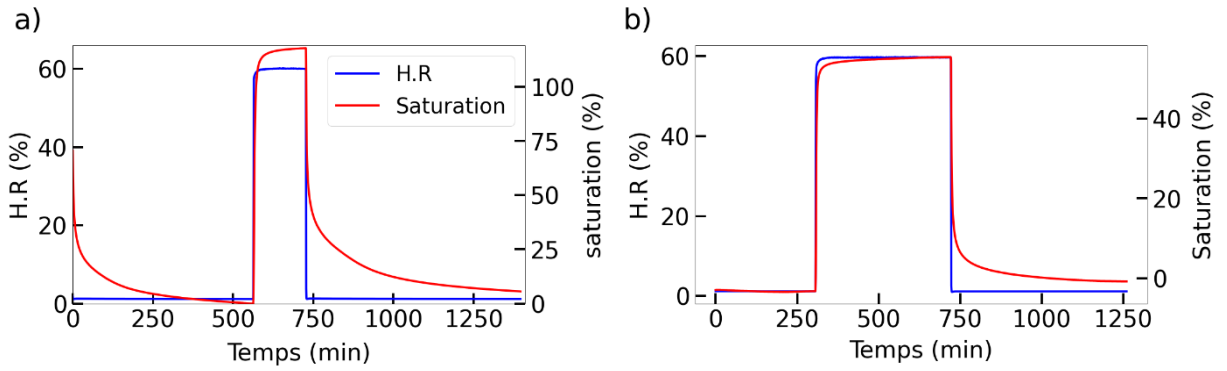

Fig. 51 *: Réponse d'une poudre à un échelon de 0% à 60% d'humidité relative. Bleu) Humidité relative, rouge) pourcentage de saturation d'une monocouche d'eau adsorbée. a) $Ca(OH)_2$ H.S. ; b) tobermorite 9 Å.*

La cinétique de reprise de masse de l'échantillon alors mesurée permet d'estimer la vitesse d'adsorption de l'eau. La surface spécifique à la vapeur d'eau établie précédemment (**Tableau 15**) permet de traduire la cinétique d'adsorption en pourcentage de saturation de l'équivalent d'une monocouche d'eau

adsorbée. Cette expérience a été conduite pour la portlandite H.S. (**Fig. 51a**) et la tobermorite 9 Å (**Fig. 51b**). Dans les deux cas, la cinétique d'adsorption d'eau est extrêmement rapide. Près de 24 % de la monocouche est saturée en 2 minutes pour la portlandite et environ 50% en 3 minutes. Concernant la tobermorite 9 Å, 30% de la monocouche est saturée en 2 minutes et 40% en 3 minutes.

Il est clair que la cinétique très rapide d'adsorption (de l'ordre de quelques minutes) empêche toute exposition à l'air ambiant d'une poudre préalablement désorbée. Cela implique une conservation permanente des poudres désorbées sous atmosphère protectrice.

2.4.2 Chauffage en four tubulaire sous vide

L'utilisation d'un traitement thermique pour éliminer l'eau adsorbée sur une surface apparaît assez naturelle mais la combinaison d'un traitement thermique et d'un vide plus ou moins poussé est une méthode encore plus efficace. Cependant, cette méthode requiert une température souvent supérieure à 100°C, ce que confirment les essais en ATG (**Fig. 35**). La méthode requiert aussi un vide poussé pour être réellement efficace, ce qui peut la rendre plutôt agressive. Afin d'éviter la réadsorption d'eau par exposition des poudres à l'air avant leur irradiation, les traitements thermiques sont systématiquement effectués dans les ampoules d'irradiation (**Fig. 44**).

Afin de traiter directement la poudre dans les ampoules d'irradiation, des fours tubulaires sont utilisés (**Fig. 52**). Les ampoules sont connectées, dans leur partie supérieure, à un circuit de distribution relié à une pompe à vide. Deux niveaux de vide ont été utilisés durant le processus de désorption : un vide primaire fourni par une pompe à membranes compris entre 0,1 et 1 mbar et noté V.P. et un vide secondaire fourni par une pompe à spirale, générant une pression inférieure à 8×10^{-4} mbar et noté V.S..

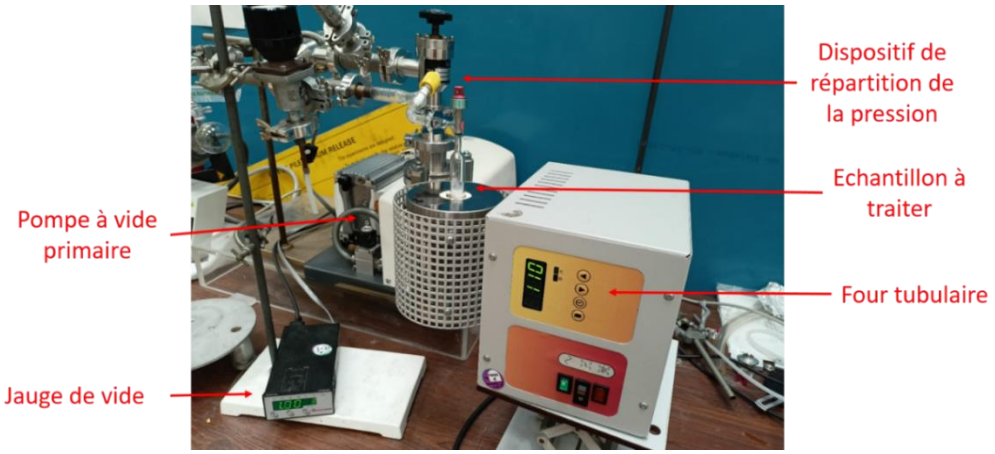

***Fig. 52** : Montage de désorption par traitement thermique en four tubulaire sous vide primaire*

2.4.3 Désorption par lyophilisation

La désorption par lyophilisation représente une alternative moins agressive à la désorption par traitement thermique sous vide. Le principe de la lyophilisation consiste à placer le système dans une configuration où l'eau va passer de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Pour ce faire, l'échantillon est préalablement refroidi à très basse température par immersion dans l'azote liquide ce

qui permet de solidifier l'eau. Le système est alors exposé à une très basse pression et progressivement réchauffé jusqu'à température ambiante. La basse pression est maintenue durant l'ensemble du processus. L'absence de chauffage au-delà de la température ambiante est supposé préserver les matériaux les plus sensibles. Deux méthodes de lyophilisation ont été testées au cours de cette étude.

2.4.3.1 Première méthode de lyophilisation

La première méthode de lyophilisation s'appuie fortement sur l'utilisation d'un lyophilisateur de laboratoire tout en cherchant à en améliorer les défauts. Le problème intrinsèque dû à l'utilisation du lyophilisateur commerciale est la mise en contact inévitable de l'échantillon avec l'atmosphère ambiante après le processus de lyophilisation. Cette étape entraîne inévitablement une adsorption d'eau sur l'échantillon lyophilisé (**Fig. 51**). Afin de pallier ce problème, la lyophilisation est effectuée directement dans les ampoules d'irradiation. Afin d'éviter l'exposition des poudres à atmosphère ambiante, un dispositif autonome a été conçu, permettant de refermer les ampoules à la fin du cycle de lyophilisation (**Fig. 53**). Le cycle de lyophilisation utilisé consiste en une remontée progressive de la température de -60°C à la température ambiante par plateau de 10°C. La durée de chaque plateau isotherme est de 2h. L'ampoule contenant l'échantillon est préalablement immergée dans l'azote liquide afin de garantir une température de départ inférieure à -60°C. La pression dans l'enceinte du lyophilisateur est de 2×10^{-2} mbar.

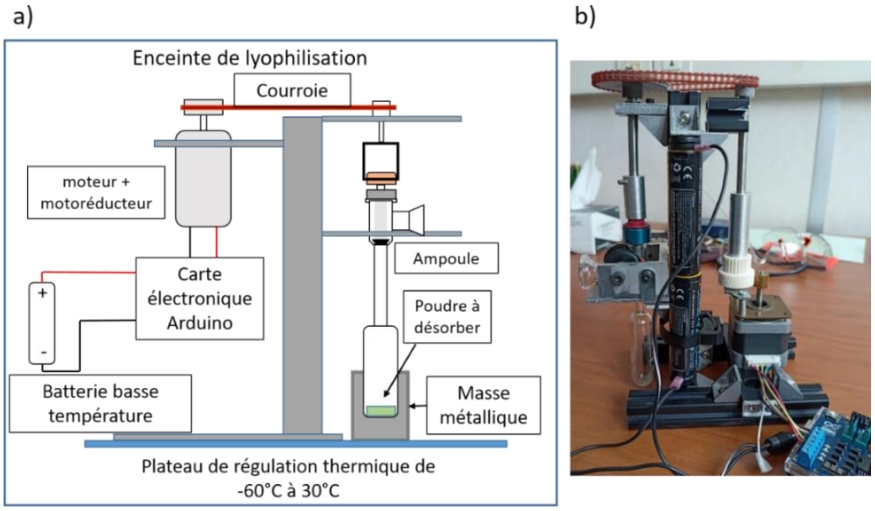

Fig. 53 : *Dispositif d'auto-fermeture des ampoules dans une enceinte de lyophilisation. a) Schéma du dispositif ; b) photo du dispositif d'auto-fermeture des ampoules.*

2.4.3.1 Seconde méthode de lyophilisation

Les éléments clés du processus de lyophilisation résident dans une basse température accompagnée d'une lente remontée en température, le tout à très basse pression. La seconde méthode de lyophilisation consiste à reproduire le principe de la lyophilisation dans un dispositif imaginé et conçu pour l'occasion (**Fig. 54**). Là encore, le processus est réalisé directement dans l'ampoule d'irradiation. L'ampoule est introduite dans un bloc de dural usiné à façon. L'ensemble est plongé dans un bac d'azote

liquide (-196°C) et recouvert de mousse isolante. Le bloc de dural permet d'obtenir une grande inertie thermique et de bénéficier d'une « réserve de froid » tandis que la mousse isolante limite fortement les échanges thermiques avec l'atmosphère. Ce dispositif permet une remontée très lente du système en température (environ 10 h), reproduisant ainsi les conditions d'un lyophilisateur. Durant le processus, l'ampoule est connectée à une pompe à spirale permettant d'atteindre une pression résiduelle inférieure à 8 $\times 10^{-4}$ mbar ce qui constitue un bien meilleur vide en comparaison des 2 $\times 10^{-2}$ mbar obtenus dans le lyophilisateur de laboratoire.

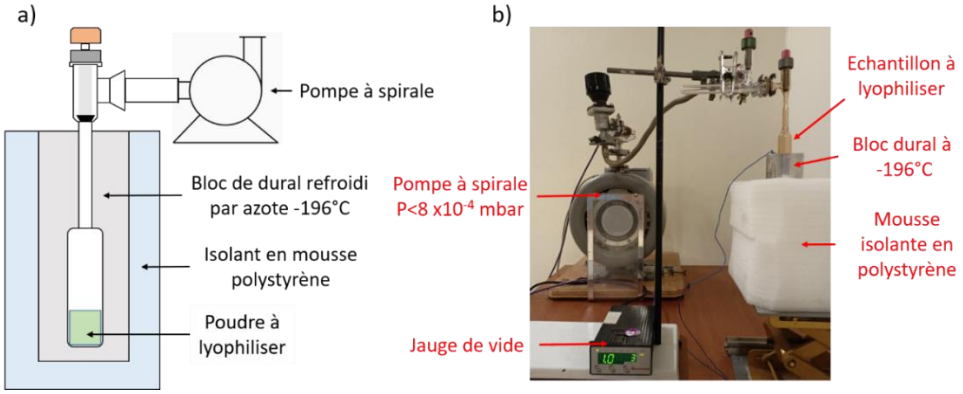

Fig. 54 : *Dispositif de lyophilisation n° 2. a) Schéma et principe du montage ; b) vue d'ensemble.*

2.4.4 Echange par solvant

L'échange par solvant consiste à remplacer l'eau adsorbée par une substance plus facile à désorber. L'objectif de cette méthode est de chauffer un matériau à une température inférieure à celle qui serait nécessaire pour désorber l'eau.

Le solvant choisi doit avoir les propriétés suivantes :

- Être miscible à l'eau,
- Être plus facilement désorbable que l'eau,
- Ne pas réagir avec la poudre et ne pas la solubiliser,
- Produire des composés sous radiation facilement détectables et qui diffèrent de ceux produits par la poudre afin de rendre visible une éventuelle présence de solvant résiduel.

Il n'est pas évident de déterminer si une espèce est plus facilement désorbable que l'eau car cette propriété dépend de l'affinité du solvant pour le substrat. Néanmoins, il est possible de négliger cet aspect et de se baser uniquement sur la température d'ébullition du solvant qui doit être inférieure à celle de l'eau. Parmi les solvants couramment utilisés, l'acétone et l'éthanol sont des candidats intéressants. Avec une température d'ébullition respective de 56°C et 78°C, ils sont plus volatils et *a priori* plus facilement désorbables que l'eau. L'élimination de l'eau à lieu grâce à plusieurs lavages successifs avec le solvant d'intérêt. Les lavages sont réalisés en utilisant un entonnoir en verre fritté de porosité 4 placé sur un filtre Buchner. Toute l'opération est effectuée dans une boîte à gants sous argon

6.0 (à 99,9999%) avec un niveau de vapeur d'eau inférieur à 0,5 ppm. Les poudres sont ensuite mises à désorber à température ambiante avec le montage des fours tubulaires (**Fig. 52**).

L'irradiation γ de l'acétone liquide produit H_2 avec un rendement de 0,06 μmol.J^{-1} relativement similaire à celui de l'eau liquide [138]. Cependant, l'acétone produit une grande quantité de CH_4 sous rayonnement ionisant. Le rendement radiolytique de production de CH_4 de l'acétone liquide sous rayonnement gamma est en effet de 0,21 μmol.J^{-1} [138]. Puisque CH_4 est un composé non produit par les minéraux étudiés, il peut être utilisé comme marqueur de la présence d'acétone résiduel.

Le rendement de production de H_2 sous irradiation gamma par l'éthanol est de 0,52 μmol.J^{-1} [139] ce qui en fait une source de H_2 théoriquement bien supérieure à l'eau adsorbée. Cependant, et comme pour l'acétone, l'éthanol liquide produit CH_4 sous rayonnement ionisant avec un rendement de 0,05 μmol.J^{-1} sous rayonnement gamma [139]. Ainsi, la présence résiduelle d'éthanol peut également être détectée, ce qui le rend éligible. Les rendements donnés précédemment pour l'acétone et l'éthanol doivent être pris avec précaution car il s'agit de rendements obtenus pour des phases condensées sous rayonnement γ. Une irradiation sous électrons accélérés d'une phase adsorbée peut engendrer une réponse différente. Néanmoins, dans de telles conditions, il est tout de même attendu que l'acétone et l'éthanol produisent CH_4 de manière significative.

2.5 Mesure de la production de H_2 par chromatographie en phase gazeuse

Les outils d'irradiation permettent de générer dans les poudres irradiées du H_2 qu'il convient de quantifier. Cette quantification est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (μ-GC).

2.5.1 Présentation de la chromatographie

La micro-chromatographie en phase gazeuse (μ-GC) est une méthode d'analyse permettant d'identifier à quelle concentration un gaz se trouve dans une atmosphère. Les ampoules utilisées pour l'irradiation des échantillons disposent d'un orifice de communication, permettant de prélever une partie de l'atmosphère de l'ampoule, sans exposer les poudres à l'air (**Fig. 44**). L'appareil utilisé dans cette étude est une micro-chromatographie μGC-R3000 de SRA Instrument (**Fig. 55**). Le gaz vecteur est de l'argon 6.0 (à 99.9999 % de pureté).

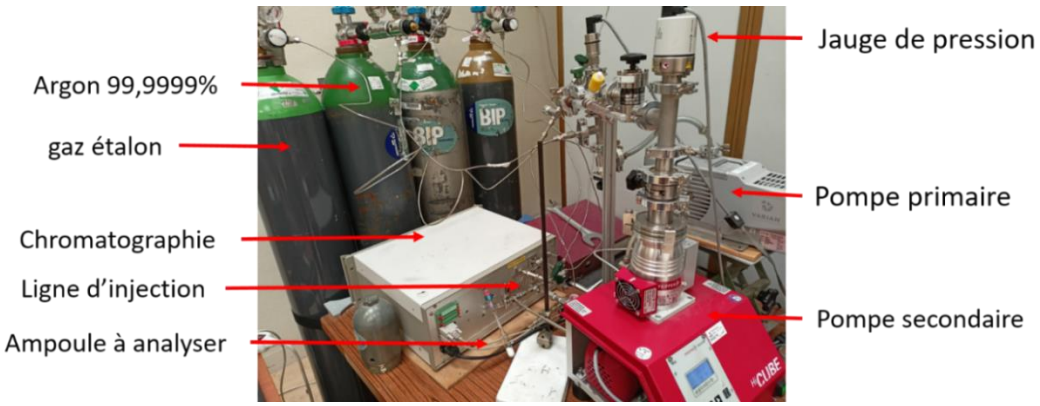

***Fig. 55** : Montage d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (μ-GC)*

La µ-GC est composée de colonnes chauffées à 80°C qui séparent les gaz en fonction de leur affinité avec le substrat des colonnes. Un détecteur basé sur la mesure de capacité calorifique repère alors le passage successif des différents gaz et renvoie un signal dont l'aire est proportionnelle à leur concentration respective. Les gaz détectables sont He, H_2, O_2, N_2 CO et CH_4. Avant toute analyse, le dispositif expérimental est purgé en réalisant trois cycles de vide suivis d'un remplissage à l'argon. Cette étape permet d'éliminer l'air et les gaz résiduels présents dans les canalisations. Avant d'injecter le gaz d'intérêt dans la colonne, une étape de dilution a lieu. Un vide de 5×10^{-4} mbar est appliqué dans la ligne d'injection située en amont de la colonne d'analyse. La ligne d'injection est alors remplie avec le gaz à analyser jusqu'à une pression Pa ≈ 900 mbar (**Fig. 55**). Cette pression un peu faible résulte directement du rapport de volume entre l'ampoule à analyser et la ligne d'injection. Elle ne permet pas de garantir une surpression dans l'ensemble du circuit. De l'argon est alors rapidement injecté jusqu'à ce que la pression atteigne 1,61 bar. Il en résulte un mélange de gaz présentant un facteur de dilution $f_{dilution} = Pa/1{,}61$ par rapport au gaz d'intérêt. C'est ce gaz dilué qui est analysé. Avant l'injection de ce mélange dilué, un temps d'attente de 5 min, permettant un mélange efficace de l'argon et du gaz d'intérêt, est respecté. Une fois ce délai écoulé, le mélange est injecté dans la colonne et analysé. Un chromatogramme est alors obtenu et permet l'identification des différents gaz (**Fig. 56**). Une relation de proportionnalité existe entre l'aire d'un pic A_j et la concentration du gaz :

$$A_j = f^j_{calibration} \times [gaz_j\,] \qquad \textbf{\textit{Eq. 18}}$$

Le coefficient de calibration $f^j_{calibration}$ est propre à chaque gaz *j*. Afin d'estimer sa valeur pour différents gaz, une bouteille étalon a été utilisée. Cette bouteille contient 1000 ppm de H_2 ; 1000 ppm de CO ; 1000 ppm de CO_2 et 1000 ppm de CH_4 dilué dans l'argon 6.0. Afin de déterminer plus précisément la constante de proportionnalité de chaque gaz et vérifier la linéarité de la relation, une succession d'analyses est réalisée avec des mélanges étalon/argon de rapport différents, ce qui permet de faire varier la concentration du mélange étalon avant chaque analyse. Il est alors possible de tracer pour chaque gaz une droite d'étalonnage **Fig. 57.**

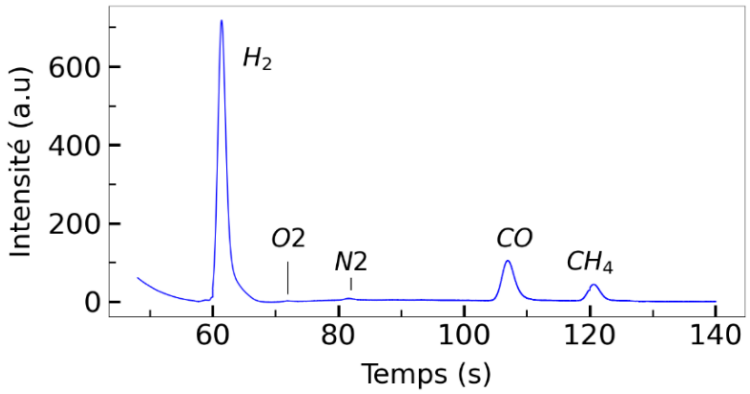

Fig. 56 : *Exemple de chromatogramme enregistré après passage du gaz étalon.*

O_2 et N_2 sont deux gaz détectables qui ne sont pas contenus dans la bouteille étalon. Afin de calculer le paramètre $f_{calibration}$ de ces deux gaz, la même méthode que précédemment est utilisée en diluant avec

de l'argon un petit volume d'air assimilé à un mélange 80% de $N_{2(g)}$ et 20% de $O_{2(g)}$. Cette méthode est évidemment moins précise mais permet une estimation raisonnable du coefficient $f_{calibration}$ de N_2 et de O_2. La surveillance des niveaux de O_2 et de N_2 est importante car la présence de ces deux gaz est révélatrice d'une fuite dans l'ampoule d'irradiation ou dans le montage expérimental.

D'après la **Fig. 57**, la sensibilité du dispositif est assez variable selon les gaz. H_2 est le composé présentant la réponse la plus importante et il est donc assez facile de quantifier ce gaz. Une limite de détection à 10 ppm existe pour ce gaz. Au contraire, CO, O_2 et N_2 présentent un coefficient $f_{calibration}$ inférieur à 0,1 et doivent donc être présents en plus grande quantité pour pouvoir être détectés.

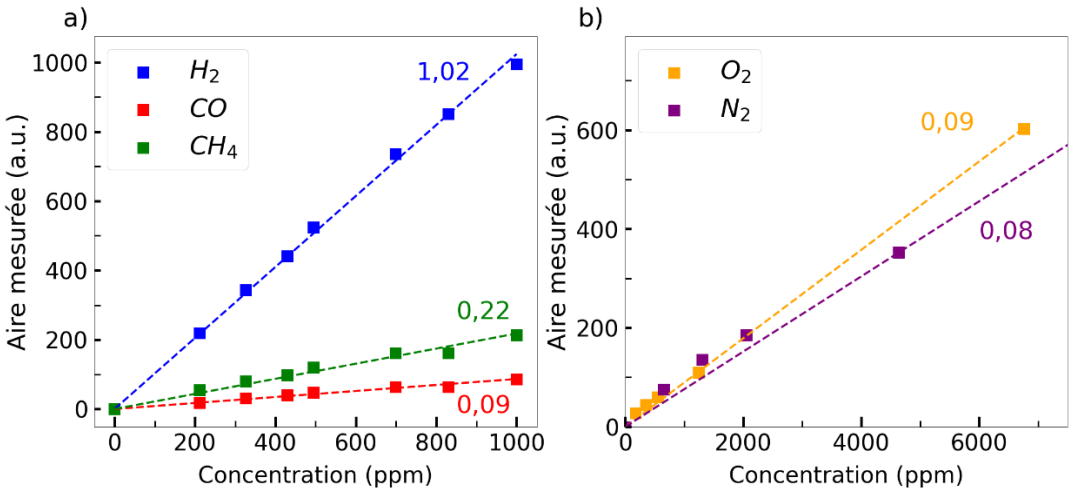

Fig. 57 *: a) Courbes d'étalonnage de la µ-Gc pour le H_2, CO, CH_4 réalisées avec la bouteille de calibration. b) courbes d'étalonnage de O_2 et de N_2 réalisées avec de l'air synthétique. Les coefficients directeurs $f_{calibration}$ de chaque droite sont indiqués sur la figure.*

Afin de gagner en reproductibilité, l'aire de chaque pic est isolée et calculée numériquement par un programme indépendant en langage Python. La quantité de gaz n_i présent dans l'ampoule peut alors être estimée en utilisant la relation d'état des gaz parfaits :

$$n_j = \frac{10^{-6}.A_j.f_{dilution}.V_{utile}}{f^j_{calibration}.R.T} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

Avec : V_{utile} le volume de gaz dans l'ampoule ; A_j l'aire du signal associé au gaz *j* sur le chromatogramme. *T* la température en Kelvin ; *R* = 8,314 J.K^{-1} la constante des gaz parfaits. Dans la pratique, la température *T* est considérée comme fixe à 293 K.

Le volume occupé par le gaz V_{utile} est calculé par différence du volume de l'ampoule et du volume occupé l'échantillon :

$$V_{utile} = V_{ampoule} - \frac{m_{échantillon}}{\rho_{échantillon}} \qquad \textbf{Eq. 20}$$

2.5.2 Protocole de mesure de H_2

Afin de tenir compte de la masse variable des différents échantillons, la production des différents gaz est toujours exprimée en mol.kg^{-1} (mole de gaz produite par kg d'échantillon irradié)

2.5.2.1 Analyse des sources d'incertitude

La mesure de la quantité de gaz requiert un certain nombre d'étapes présentant chacune une erreur intrinsèque. En utilisant un modèle de propagation logarithmique des erreurs relatives, il est possible d'avoir une estimation sur l'erreur finale de la mesure. En notant X_f le résultat final et X_i les mesures permettant d'obtenir cette valeur finale, l'incertitude relative totale est donnée par l'**Eq. 21.** Les sources d'erreurs identifiées et leur erreur relative sont répertoriées dans le **Tableau 17**.

$$\frac{\Delta X}{X} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta X_i}{X_i} \qquad \textbf{\textit{Eq. 21}}$$

Tableau 17 *: Tableau récapitulatif des incertitudes de mesure relatives pour l'évaluation des quantités de gaz.*

Sources d'erreur	Valeur de l'erreur relative
Mesure de la masse de l'échantillon	1 %
Mesure du volume de l'ampoule	1 %
Reproductibilité de l'analyse µ-GC et du calcul de l'aire pour une même concentration de gaz	1,3 %
Température de la pièce 293 ± 6 K	2 %
Mesure des différentes pressions dans le montage de µ-GC servant au calcul des coefficients $f_{dilution}$ et $f_{calibration}$	2 × 0,6 %
Erreur totale	6,5 %

La propagation logarithmique des incertitudes conduit à une erreur sur l'évaluation de la quantité de gaz que l'on peut estimer à environ 7%. Cette erreur de 7% correspond à l'erreur identifiée et intrinsèque minimale. D'autres sources d'incertitudes non identifiées existent probablement. Afin de vérifier la reproductibilité, les mesures ont souvent été réalisées sur plusieurs échantillons indépendants. Lorsque l'écart-type des mesures est plus élevé que 7%, l'incertitude intrinsèque est remplacée par l'écart-type des différentes mesures.

2.6 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) ou Electronique Spin Résonance (ESR) en anglais est une méthode très sensible permettant de détecter les espèces paramagnétiques. Une espèce est dite paramagnétique lorsqu'elle est capable d'acquérir une aimantation en présence d'un champ magnétique extérieur. Les espèces radicalaires, qui possèdent un électron célibataire non apparié, sont des espèces paramagnétiques. Ces espèces sont notamment créées lors du passage des rayonnements ionisants dans la matière. De plus, la RPE présente une sensibilité supérieure à la plupart des autres

méthodes de détection. Sa limite de détection peut être aussi basse que 10^{14} spin.cm^{-3}, ce qui correspond à une teneur de l'ordre du ppb. Ces caractéristiques font de la RPE une technique de prédilection pour étudier les défauts produits lors de l'irradiation des matériaux.

2.6.1 Présentation de la RPE

2.6.1.1 Rappels théoriques

La RPE repose sur l'effet Zeeman électronique qui explique la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie lorsqu'une espèce paramagnétique est soumise à un champ magnétique $\vec{B}$. Une des propriétés de l'électron est de posséder un moment cinétique intrinsèque appelé spin et noté $\vec{S}$. La conséquence est l'existence d'un moment magnétique $\vec{u}$ associé à chaque électron. La projection de $\vec{u}$ sur un axe z quelconque donne la relation :

$$u_z = m_s . g_e . \beta_e \qquad \textbf{\textit{Eq. 22}}$$

Avec :

- g_e le facteur de Landé de l'électron. $g_e = 2{,}00232$ pour un électron libre ;
- $m_s = \pm ½$ le nombre quantique magnétique de spin ;
- $\beta_e = 9{,}2471 \times 10^{-24}\ \mathrm{J}.T^{-1}$ le magnéton de Bohr électronique.

Que ce soit sous forme de liaisons covalentes ou de doublets non liants, les électrons sont la plupart du temps appariés. Dans un système ne présentant que des électrons appariés, le principe d'exclusion de Pauli implique une contribution opposée du spin de chaque électron ($m_s = \pm ½$), ce qui engendre un moment magnétique global nul. Cependant, lorsqu'un électron est célibataire comme dans le cas d'une espèce radicalaire, le moment magnétique de l'espèce est différent de zéro car aucun électron ne vient contrebalancer celui de l'électron célibataire.

En l'absence de champ magnétique extérieur, les moments magnétiques $\vec{u}$ des électrons célibataires sont orientés aléatoirement dans l'espace et la résultante vectorielle globale est nulle. Cependant, en présence d'un champs magnétique intense $\overrightarrow{B_0}$ les moments magnétiques $\vec{u}$ s'alignent parallèlement à $\overrightarrow{B_0}$. L'énergie d'interaction E_B entre un dipôle magnétique de moment magnétique $\vec{u}$ et un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ peut être décrite par la formule ci-dessous :

$$E_B = -\vec{u} \,.\, \overrightarrow{B_0} \qquad \textbf{\textit{Eq. 23}}$$

Ainsi la projection de $\vec{u}$ sur l'axe z arbitraire du champ magnétique conduit à la relation :

$$E_B = -m_s . ge . \beta_e \,.\, B_0 \qquad \textbf{\textit{Eq. 24}}$$

De par sa nature quantique, le nombre quantique de spin m_s de l'électron célibataire peut prendre une valeur de ½ ou -½, ce qui conduit respectivement à des moments magnétiques orientés dans la même direction et opposés à $\overrightarrow{B_0}$. Ces deux orientations possibles du moment magnétique entraînent

l'existence de deux populations présentant des niveaux d'énergie différents. Cette levée de dégénérescence des niveaux de spin est connue sous le nom d'effet Zeeman électronique et est d'autant plus grande que le champ magnétique extérieur est intense (**Fig. 58**).

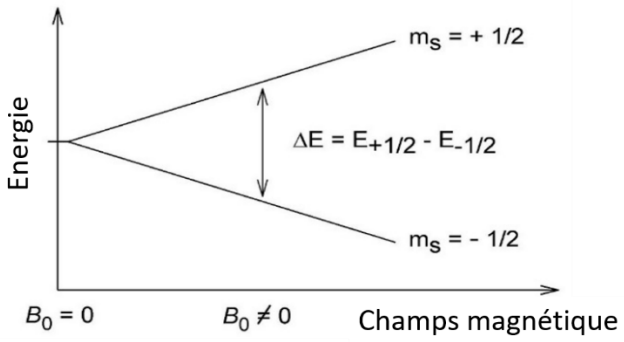

***Fig. 58** : Principe de l'effet Zeeman électronique*

En présence d'un champ magnétique B_0, les deux populations de spin sont alors séparées par une énergie ΔE vérifiant :

$$\Delta E = g_e . \beta_e . B_0 \qquad \textbf{Eq. 25}$$

Sans description supplémentaire, toutes les espèces présentant un électron célibataire devraient présenter la même énergie *ΔE,* ne dépendant que du champ magnétique, entre les deux populations de spins (**Eq. 25**). En réalité, le facteur de Landé *g* de l'électron célibataire n'est pas égal à g_e mais dépend du moment orbital $\vec{L}$ du radical dans lequel il est situé. Par conséquent, la valeur de *g* dépend directement des atomes à proximité des électrons célibataires. Une autre conséquence est que dans un système solide figé, *g* présente une nature tensorielle. Le facteur de Landé g de chaque radical peut être décrit selon trois composantes avec un système d'axes qui lui est propre. Les valeurs des trois composantes de *g* sont respectivement notées g_x ; g_y ; g_z. Ces composantes de *g* constituent de véritables cartes d'identité des différents défauts paramagnétiques et permettent leur identification.

2.6.1.2 Formes théoriques des signaux RPE

Selon les valeurs relatives des trois composantes g_i du facteur de Landé, les signaux RPE peuvent prendre des formes très différentes. Dans le cas où les trois composantes de g_i du facteur de Landé présentent des valeurs différentes, on admet par convention que $g_x < g_y < g_z$. Si les trois valeurs g_i sont identiques, alors le défaut est dit isotrope et l'unique facteur de Landé est noté g_{iso}. Dans le cas où $g_x = g_y \neq g_z$, alors le défaut paramagnétique est dit à symétrie axiale. g_x et g_y sont alors notés $g_\perp$ et g_z est noté $g_\parallel$. Notons que dans ce cas, il est possible d'avoir $g_\perp > g_\parallel$ ou $g_\perp < g_\parallel$. La **Fig. 59** reprend les principales formes qu'il est possible de trouver pour un signal RPE en fonction des différentes valeurs possibles de g_i. Pour des raisons de choix technique, les signaux RPE détectés correspondent à la dérivée première des spectres d'absorption des défauts paramagnétiques (**Fig. 62**).

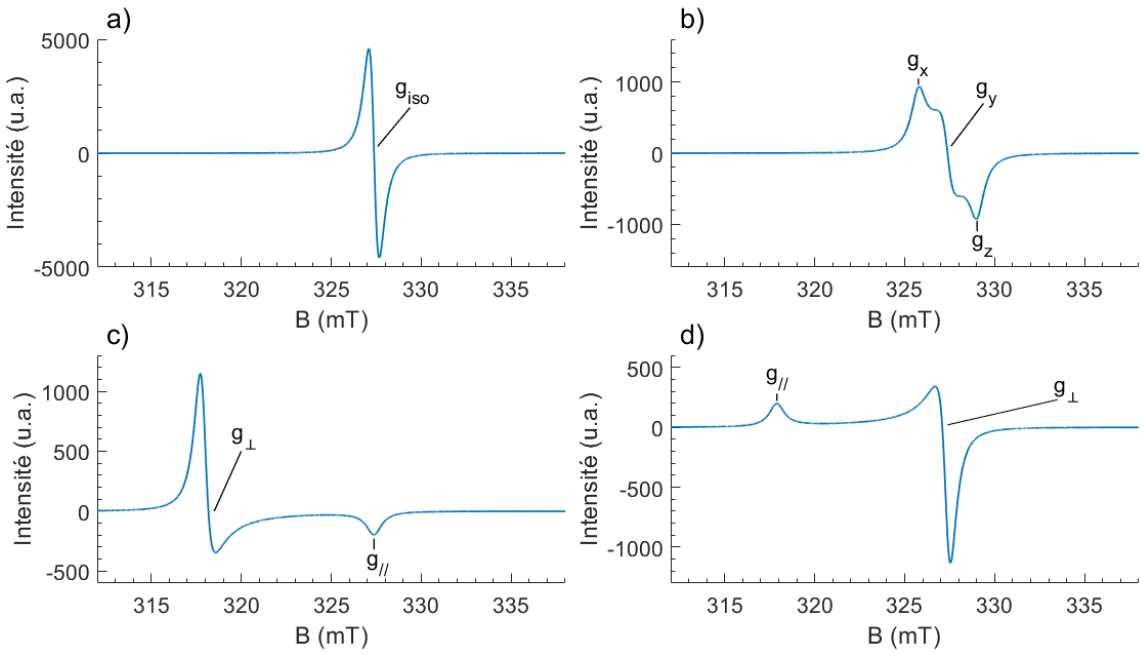

Fig. 59 *: Formes théoriques des signaux RPE : a) défaut isotrope ; b) défaut asymétrique $g_x<g_y<g_z$; défaut à symétrie axiale avec $g_\perp > g_{//}$; d) défaut à symétrie axiale avec $g_\perp < g_{//}$. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel EasySpin.*

Selon les types de défauts considérés, la position du maximum local, du minimum local ou du passage par zéro permettent d'avoir une idée approximative des valeurs de g_i. En cas de superposition de plusieurs défauts dans un spectre complexe, les ruptures de pente ou les maxima/minima locaux permettent souvent d'identifier ces points spécifiques.

2.6.1.3 Condition de résonance

Comme mentionné précédemment, l'analyse par RPE consiste à induire et détecter des transitions de spin dans les populations de défauts paramagnétiques. Il est possible de provoquer ces transitions par absorption d'une onde électromagnétique micro-onde de fréquence ν. Pour un défaut paramagnétique de facteur de Landé g quelconque, cette transition ne peut avoir lieu que si la condition de résonance suivante est respectée :

$$h.\nu = g.\beta_e.B_0 \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Puisque le facteur de Landé est propre à chaque défaut, deux approches sont possibles :

- Les RPE à champ magnétique fixe et à fréquence micro-onde variable ;
- Les RPE à fréquence micro-onde fixe et à champ magnétique variable.

C'est la seconde qui est aujourd'hui la plus utilisée, car il est plus facile de réaliser un champ magnétique variable qu'un générateur micro-onde de longueur d'onde ajustable. Ainsi, une analyse RPE consiste à irradier une cavité contenant l'échantillon avec une onde micro-onde de fréquence ν fixe. Un champ magnétique croissant B est alors appliqué. Lorsque la valeur de B permet de satisfaire la condition de

résonance **(Eq. 26)**, l'onde micro-onde est absorbée ce qui permet la détection du défaut paramagnétique. La connaissance de B au moment de la transition et de la fréquence v permet alors de remonter à la valeur des facteurs de Landé *g* des différentes espèces paramagnétiques.

2.6.1.4 Le couplage hyperfin

Jusqu'à présent, la contribution du moment magnétique nucléaire des noyaux environnant l'électron célibataire a été négligée. A l'état naturel, une grande partie des noyaux atomiques possède un spin nucléaire nul ce qui n'implique aucune correction. Cependant lorsque l'électron célibataire est porté par un noyau atomique de moment magnétique nucléaire non nul, un couplage se produit entre le moment magnétique nucléaire et le moment magnétique de l'électron. De manière analogue à l'électron, un noyau atomique présentant un spin nucléaire non nul aura un moment magnétique nucléaire $\overrightarrow{u_n}$.

Comme pour le spin électronique, la projection de $\overrightarrow{u_n}$ sur un axe z arbitraire donne

$$u_z^n = -M_i . g_n . \beta_n \qquad \textbf{\textit{Eq. 27}}$$

Avec :

- M_i le nombre quantique nucléaire variant de -I,-I+1..,I-1,+I
- B_n le magnéton nucléaire qui vaut 5,051. 10^{-27} $J.T^{-1}$
- g_n le facteur de Landé nucléaire qui dépend du noyau.

Une interaction entre le spin *S* de l'électron et le spin *I* du noyau, connue sous le nom d'interaction hyperfine, va alors donner lieu à une nouvelle levée de dégénérescence beaucoup moins intense que celle de l'effet Zeeman électronique (**Fig. 58**). Cette levée de dégénérescence moins intense entraîne une séparation du spectre.

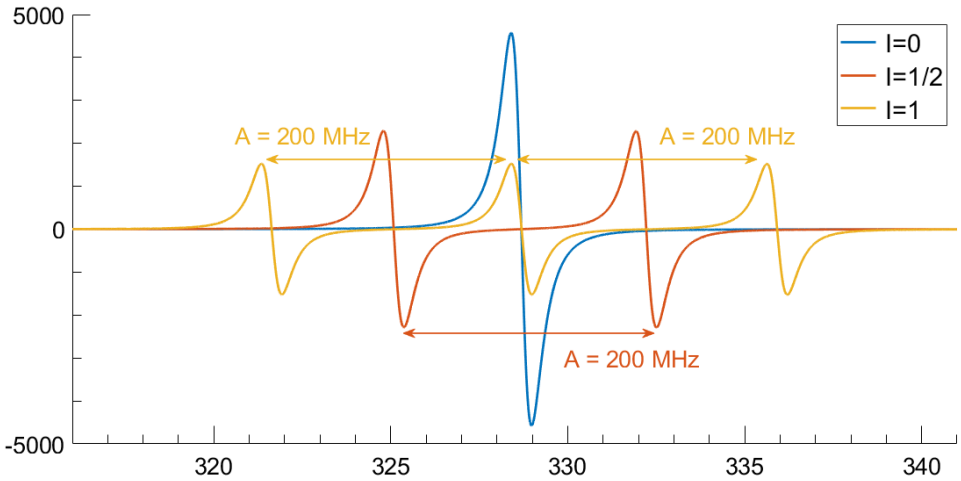

***Fig. 60** : Formes théoriques de signaux RPE isotropes présentant un couplage hyperfin*

Le nombre de sous-signaux résultant est alors égal à *2I+1* (**Fig. 60**). Ainsi, un noyau de spin nucléaire 1/2 comme l'atome ^{1}H engendrera deux signaux et un noyau de spin nucléaire 5/2 comme le ^{55}Mn engendrera six signaux. Usuellement, la séparation entre les pics composants un signal RPE avec un couplage hyperfin se note A et s'exprime en MHz.

$$A = \frac{g.\beta_e.\Delta_B}{10^6.h} \qquad \textbf{\textit{Eq. 28}}$$

Avec : *g* le facteur de Landé ; B_e = 9,2471 ×10^{-24} J.T^{-1} le magnéton de Bohr électronique ; Δ_B la distance en tesla entre les signaux et *h* = 6,626 ×10^{-34} J.s la constante de Planck.

2.6.2 Protocole de mesure par RPE

Les analyses RPE ont été réalisées au LSI (Laboratoire des solides irradiés, site Polytechnique) avec Antonino Alessi. Le spectromètre RPE, utilisé pour les mesures, est un JEOL JES-X310 fonctionnant à une fréquence de 8,75-9,65 GHz (bande X). La fréquence de modulation est de 100 kHz et les spectres sont généralement enregistrés avec une amplitude de modulation de 0,05 mT. Un dispositif de contrôle de la température permet d'effectuer des mesures entre -150°C et 200°C.

2.6.2.1 Description d'un spectromètre RPE

Afin d'effectuer les mesures RPE, les échantillons sont introduits dans une cavité résonante. Des électro-aimants disposés de part et d'autre de la cavité résonante permettent de créer un champ magnétique d'intensité variable au sein de l'échantillon. Une source micro-onde de puissance ajustable envoie une onde électromagnétique radiofréquence dans la cavité résonante. Un détecteur composé d'une diode compare le signal issu de la cavité résonante avec celui d'un bras de référence (**Fig. 62**). Lorsque la condition de résonance est satisfaite (**Eq. 26**), l'échantillon absorbe l'onde incidente ce qui permet la détection des défauts paramagnétiques.

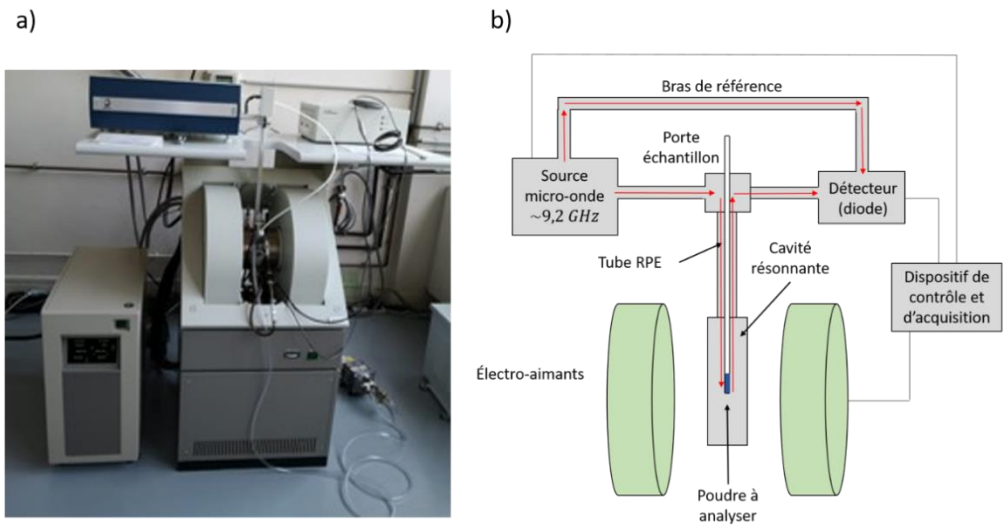

Fig. 61 *: a) Spectromètre* ***JEOL JES-X310*** *(LSI) ; b) schéma de principe de la détection RPE.*

En pratique, un petit champ magnétique variable, modulé à une fréquence typique de 100 kHz, est superposé au champ magnétique intense des électro-aimants. L'application de ce champ magnétique permet d'améliorer la sensibilité de la mesure grâce à la détection synchrone (champ magnétique oscillant modulé autour d'une valeur centrale). Le signal résultant est la dérivée première du spectre d'absorption des défauts RPE (**Fig. 62**).

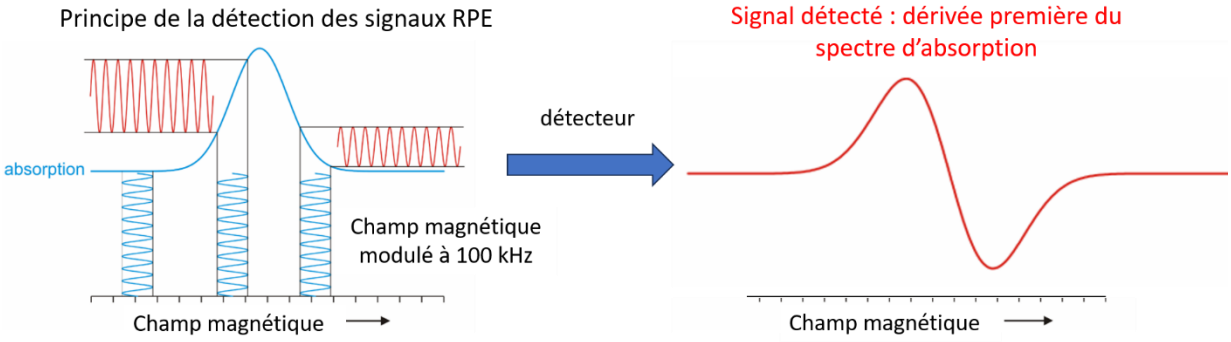

***Fig. 62** : Principe de la détection synchrone d'un signal RPE*

Le choix de l'amplitude du signal de modulation est un paramètre important. Une amplitude élevée permet d'obtenir un signal plus intense et plus facile à identifier. Cependant, une amplitude trop importante risque d'entraîner une déformation du signal réel. Le choix de l'amplitude de modulation résulte donc d'un compromis et plusieurs tests sont parfois nécessaires pour trouver les conditions d'analyses optimales.

2.6.2.2 Conditionnement des échantillons

Les échantillons pour la RPE sont conditionnés dans des tubes RMN en verre borosilicate de 5 mm de diamètre extérieur et 4 mm de diamètre intérieur pour une hauteur de 20,3 cm. Les tubes utilisés pour les irradiations sous azote liquide sont légèrement plus fins et présentent un diamètre extérieur de 4 mm et un diamètre intérieur de 3 mm. Les tubes RPE sont préparés par introduction de poudre dans le tube jusqu'à une hauteur de 1 cm. Le tube est pesé avant et après introduction de matière, ce qui permet de connaître la masse exacte d'échantillon introduit. Un traitement thermique sous vide est directement appliqué sur le tube RPE avant son scellement grâce à un petit chalumeau. Le verre borosilicate est utilisé car sa température de fusion inférieure à 1000°C permet un soudage direct avec une lampe à souder propane/butane. Les tubes en quartz suprasil dont la température de fusion est supérieure à 1600°C requièrent l'utilisation d'un groupe oxy-flamme et sont moins pratiques. Cela étant, les tubes en borosilicate noircissent durant l'irradiation à cause de l'apparition de défauts dans le verre. L'existence de ces défauts les rend inaptes aux mesures par RPE du fait de la superposition des signaux provenant des défauts du verre et de l'échantillon. Afin d'y remédier, différents protocoles sont mis en œuvre selon la situation.

2.6.2.3 Mesure après irradiation par des électrons accélérés

L'avantage des irradiations avec des électrons accélérés est qu'elles permettent d'irradier très localement les tubes RPE, ce qui peut être mis à profit pour dissocier les défauts du verre et ceux de l'échantillon (**Fig. 63**). L'analyse de tube vide irradié avec ce protocole permet de confirmer qu'aucun défaut du verre n'est visible par RPE lorsque le tube est retourné, ce qui garantit que l'ensemble des défauts observés provient bien de l'échantillon.

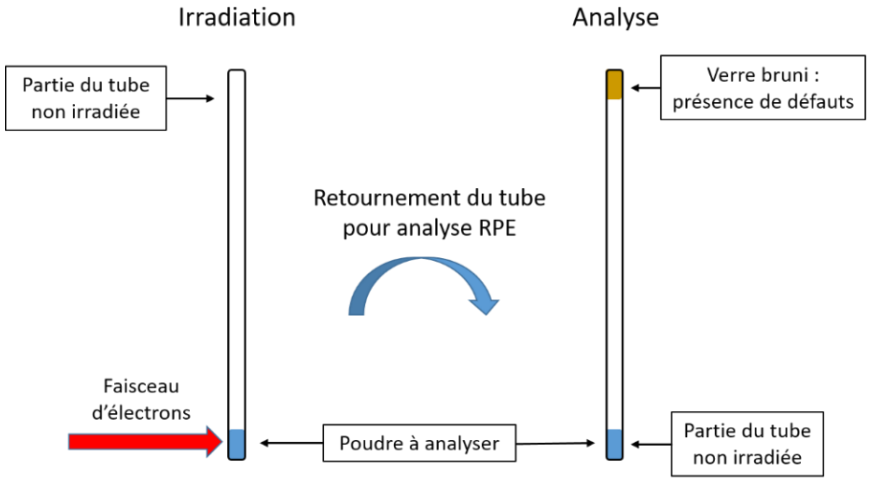

Fig. 63 : *Protocole de mesure des tubes RPE irradiés avec des électrons accélérés.*

2.6.2.4 Mesure après irradiation par rayonnement gamma

Contrairement aux irradiations par faisceau d'électrons qui fournissent une irradiation localisée, permettant ainsi de préserver une partie du tube RPE du rayonnement, les irradiations par rayonnement γ irradient de manière uniforme le tube RPE qui noircit totalement. Afin de réduire fortement la quantité de défauts présents dans le verre, il est possible d'appliquer un traitement thermique de forte intensité sur la future zone d'analyse du tube. L'utilisation de hautes températures permet de donner de la mobilité aux défauts et aux espèces radicalaires qui vont alors reformer des composés non paramagnétiques et donc non détectables par RPE. Le traitement thermique est réalisé localement sur une partie du verre via les fours tubulaires. Afin de protéger la poudre irradiée des fortes températures, la partie inférieure est immergée dans un bain d'eau. Une température de 550°C est appliquée pour recuire le verre. L'utilisation d'une température supérieure 650°C, a pour effet de ramollir le verre qui se contracte alors sur lui-même. Après refroidissement, et de manière analogue à l'irradiation par faisceau d'électrons, le tube est retourné afin de faire chuter la poudre irradiée dans la partie chauffée.

2.6.2.5 Mesure après irradiation dans l'azote liquide

Les espèces radicalaires mises en jeu sont très réactives et leur durée de vie peut être très courte. Afin d'augmenter leur durée de vie et de permettre une observation par RPE, il est possible de réaliser l'irradiation dans un bain d'azote liquide à -196°C. L'irradiation d'un bain d'azote liquide n'est pas sans risque. La mise en contact d'un bain d'azote avec l'air conduit à son lent enrichissement en oxygène

liquide car la température de liquéfaction de l'oxygène (-183°C) est supérieure à celle de l'azote liquide (-196°C). Le passage du faisceau d'électrons dans le bain d'azote peut conduire à une conversion du dioxygène liquide en ozone qui se solidifie dans le bain d'azote. La présence d'ozone solide est problématique car ce composé est explosif [140]. Afin de limiter les risques, la dose maximale est limitée à 400 kGy. Le bain est également recouvert d'une feuille d'aluminium, permettant de conserver une atmosphère riche en azote au-dessus, afin de limiter son enrichissement en oxygène liquide.

Le récipient utilisé pour contenir l'azote liquide est en polystyrène, ce qui permet de limiter l'évaporation de l'azote liquide ainsi que l'atténuation du faisceau d'électrons. Des mesures à vide sans azote avec des ampoules contenant de la solution de Fricke ont montré qu'une atténuation de 40% à 50% de la dose se produisait malgré tout à travers le polystyrène. Une fois irradié, le tube est retourné dans un Dewar d'azote liquide et transporté jusqu'à la RPE pour être analysé. La sortie des tubes RPE du Dewar d'azote provoque la condensation immédiate d'une couche d'eau problématique car la cavité résonante, dans laquelle les tubes sont introduits, doit rester la plus sèche possible. Ce problème a été résolu en utilisant deux tubes de respectivement 5 mm et 4 mm. Le premier tube vide de 5 mm est d'abord introduit dans la machine qui est placée à sa température de fonctionnement minimale de -150°C. Le second tube de 4 mm est alors rapidement transféré du Dewar vers le tube de 5 mm. Cette étape ne prend que quelques secondes et permet de maintenir la chaîne du froid (**Fig. 64**). De plus, le tube de 4 mm coulisse parfaitement dans le tube de 5 mm ce qui permet d'éliminer l'eau de condensation présente sur le tube de 4 mm.

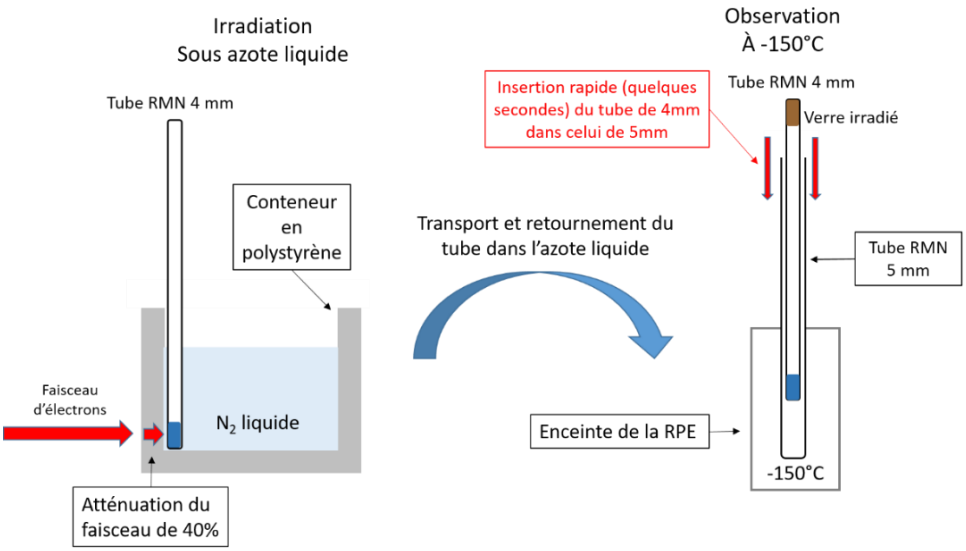

Fig. 64 *: Protocole d'irradiation et de mesure à froid des tubes RPE après irradiation dans l'azote liquide*

2.6.3 Méthodes d'isolement des défauts

L'identification des défauts RPE peut représenter une étape difficile. Si certains défauts comme les radicaux $H^{\bullet}$ présentent une signature caractéristique, ce n'est pas le cas pour une majorité d'entre eux. La plupart des défauts possède un facteur de Landé *g* compris entre 2,02 et 1,95. La superposition d'un trop grand nombre de défauts dans cette zone rend quasi impossible une attribution précise, puisque

chaque défaut présente ses propres composantes g_x, g_y, g_z et une largeur de raie qui lui est propre. Afin de simplifier le spectre RPE, des méthodes d'isolement des défauts peuvent être mises en œuvre.

2.6.3.1 Réponse en puissance des signaux RPE

En théorie, l'intensité *I* des défauts RPE est proportionnelle à la racine carrée de la puissance de l'onde incidente.

$$I \sim \sqrt{P} \qquad \textbf{Eq. 29}$$

Cependant, des phénomènes de saturation peuvent se produire et un infléchissement, voire une inversion de l'intensité du signal RPE, avec l'augmentation de la puissance de l'onde incidente est alors observé. Le phénomène de saturation survient lorsque trop de défauts passent dans l'état d'énergie plus élevée pendant la durée de l'impulsion RF. Une fois dans l'état d'énergie plus élevé, les défauts relaxent avec un temps caractéristique propre afin de retrouver l'équilibre thermodynamique. Le phénomène de saturation est directement gouverné par le temps de relaxation propre à chaque défaut. Ainsi, le phénomène de saturation ne se produit pas à la même puissance pour chaque défaut. Une température faible induit des temps de relaxation plus longs et une saturation à des puissances plus basses. Globalement, un signal RPE est constitué d'une zone de linéarité où l'intensité du défaut croît proportionnellement avec la racine de la puissance suivie d'une zone de saturation où l'intensité croît plus lentement jusqu'à un maximum. Passé le maximum, une zone de décroissance est observée où l'intensité du signal diminue avec la puissance. Un exemple de courbe de saturation expérimentale est proposé pour le radical $H^{\bullet}$ **Fig. 65.**

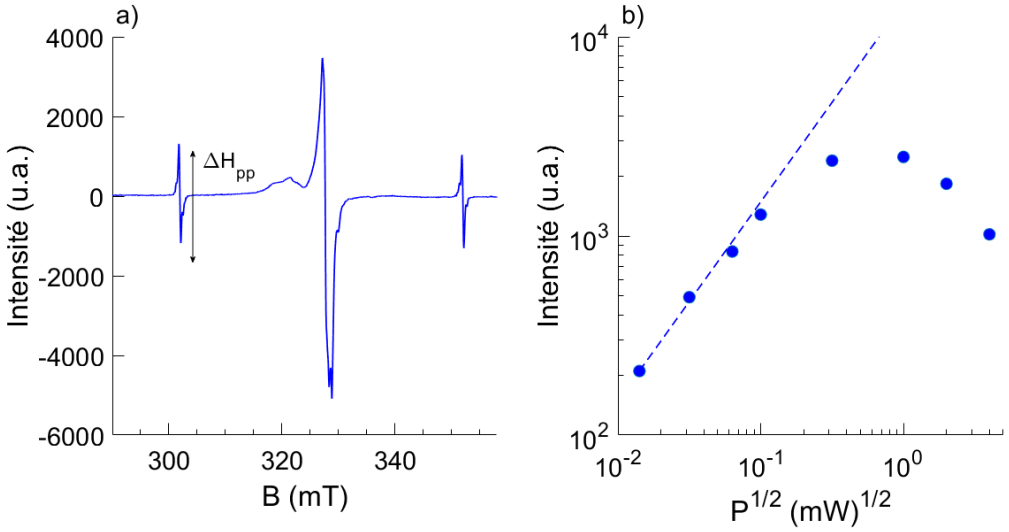

***Fig. 65** : Evaluation de la réponse en puissance des radicaux $\boldsymbol{H}^{\bullet}$. a) Spectre RPE d'une tobermorite 9 Å irradiée à 10 kGy dans l'azote liquide et contenant des radicaux $\boldsymbol{H}^{\bullet}$ et mesure de l'amplitude pic à pic ΔHpp; b) courbe de saturation en puissance des radicaux $\boldsymbol{H}^{\bullet}$. Cercles bleus : mesures expérimentales ; droite en pointillés : réponse théorique si aucune saturation n'était présente.*

Ainsi, l'enregistrement du même spectre à différentes puissances peut permettre une atténuation sélective de certaines composantes si certains défauts saturent et pas d'autres. En procédant par

normalisation et soustraction de spectres, il devient possible d'isoler les défauts ayant saturé à plus faible puissance. Si la méthode de soustraction en puissance est intéressante, car non destructive sur les échantillons, elle implique toutefois d'avoir des défauts présentant un comportement en puissance assez différent pour être efficace.

2.6.3.2 Méthode de recuit des échantillons

Une autre méthode permettant une simplification du spectre RPE consiste à chauffer les échantillons (recuit). De la même manière qu'ils ont un comportement différent avec la puissance, les défauts paramagnétiques, présentent un comportement différent avec la température. Ainsi, certains défauts n'existent que dans une fenêtre réduite de température et disparaissent plus ou moins rapidement à une température supérieure. L'appareil utilisé permet de fonctionner dans deux modes de températures : le mode chaud de 20°C à 200°C ; le mode froid de -150°C à 20°C. La notion de recuit est relative à chaque défaut. Ainsi, des défauts observés après irradiation dans l'azote liquide et observation à -150°C peuvent disparaître à -100°C. Au contraire, certains défauts très stables à température ambiante peuvent disparaître à 50°C, 100°C ou même 200°C.

La disparition d'un défaut implique souvent que ce dernier ait réagi avec son environnement. Le surcroît d'énergie apporté par le recuit permet de donner de la mobilité et de la réactivité aux espèces. Il arrive fréquemment qu'un défaut disparaisse en réagissant avec un autre défaut. La simplification du spectre qui en résulte implique la disparition de plusieurs composantes, ce qui peut présenter une difficulté pour l'attribution. De plus, il est possible que de nouveaux défauts soient formés au cours de ces réactions, ce qui provoque la diminution de certaines composantes du spectre et l'apparition de nouvelles, d'où une difficulté supplémentaire. Si la méthode offre une alternative intéressante et complémentaire à l'étude en puissance, elle reste une approche destructive pour l'échantillon et doit donc être utilisée avec précaution.

2.6.3.3 Enrichissement isotopique des échantillons

L'enrichissement isotopique des échantillons consiste à remplacer certains atomes de l'échantillon présentant un spin nucléaire nul par un isotope disposant d'un spin nucléaire non nul. Comme expliqué précédemment, l'utilisation de noyaux présentant un spin nucléaire non nul entraîne l'apparition d'un couplage hyperfin. Cette méthode présente deux intérêts. Tout d'abord, elle permet la localisation d'un défaut sur un noyau spécifique. Par ailleurs, en cas de couplage hyperfin important et entraînant un éclatement prononcé du signal de certains défauts, elle permet d'identifier plus facilement certaines valeurs *gi* des défauts. Cette méthode peut cependant provoquer l'effet inverse et rendre le spectre trop complexe à interpréter si l'interaction hyperfine n'est pas assez marquée.

La difficulté principale de cette méthode réside dans la fabrication des échantillons présentant un spin nucléaire non nul. Si certains noyaux comme H présentent naturellement un spin nucléaire de ½, ce n'est pas le cas de la plupart des noyaux. Parmi les matériaux étudiés, seule la portlandite a fait l'objet d'un enrichissement à l'oxygène ^{17}O (spin 5/2).

2.6.4 Mesure de la concentration de défauts

La RPE permet de réaliser des analyses quantitatives. L'aire du spectre d'absorption est proportionnelle à la quantité de défauts paramagnétiques détectés par la machine. Puisque le signal mesuré par la RPE se présente comme la dérivée première du spectre d'absorption, une analyse quantitative peut être obtenue en procédant au calcul de la double intégrale du signal.

Afin de déterminer la quantité de défauts présents, la méthode la plus classique consiste à comparer la double intégrale du spectre de l'échantillon à tester avec celle d'un échantillon de référence dont la concentration en défauts est connue. La relation de proportionnalité entre la double intégrale et la quantité de défauts dépend d'un certain nombre de paramètres expérimentaux tels que la puissance, le gain, la température l'amplitude de modulation, etc… Ainsi, dans la pratique, la comparaison de l'échantillon de référence et de l'échantillon à analyser se fait au moyen de la double intégrale normalisée I_{norm} du signal RPE [141].

$$I_{norm} = \frac{I.T}{G.\eta.Q.g.P^{1/2}H_m\,.S(S+1)} \qquad \textbf{Eq. 30}$$

$$N_{spin} = N_{ref}.\frac{I_{norm}}{I_{norm}^{ref}} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

Avec : *T* la température en Kelvin ; *G* le gain du spectromètre ; *Q* le facteur de qualité ; g : le facteur de Landé du défaut. *P* : la puissance ; H_m l'amplitude de modulation ; η : Le facteur de remplissage (sans unité) ; *S* le spin du défaut ; N_{ref} : le nombre de spin dans l'échantillon de référence.

Dans la pratique, le facteur de remplissage η est considéré comme identique pour tous les échantillons car la hauteur de poudre est quasiment toujours similaire. A noter que ces relations n'ont évidemment de sens que si les spectres servant au calcul de la double intégrale normalisée de chaque échantillon sont enregistrés dans la zone de linéarité où l'intensité du signal est proportionnelle a $\sqrt{P}$. La recherche d'échantillons contenant une quantité connue de spin n'est pas une chose aisée. Parmi les candidats possibles, l'alanine et la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. contenant Mn^{2+} ont été retenus.

2.6.4.1 Mesure de concentration par dosage à l'alanine

L'alanine ou α-alanine est un acide aminé de formule CH_3-CH(COOH)-NH_2. Sous forme de cristaux solides, l'alanine produit des radicaux très stables dans le temps. Cette production est indépendante du débit de dose entre 10^2 et 10^5 Gy.h^{-1} [142]. De plus, la concentration en défauts paramagnétiques dans l'alanine est linéaire avec la dose reçue sur une large gamme de dose. Ainsi dans son étude, Regulla *et al.* indique une linéarité entre la quantité de défauts et la dose délivrée jusqu'à 10 kGy [142]. D'autres études ont montré que ce domaine de linéarité était potentiellement plus étendu, avec une valeur maximale approchant les 100 kGy [143,144]. Ces propriétés font de l'alanine un matériau de choix pour l'élaboration de dosimètres. Cependant, il est possible d'exploiter ces propriétés dans un sens inhabituel. En effet, en supposant que le rendement de production des radicaux de l'alanine soit connu,

alors l'irradiation d'un échantillon d'alanine à une dose précise permet théoriquement de produire un échantillon standard contenant une quantité connue de radicaux.

Plusieurs estimations du rendement de production des espèces paramagnétiques stables de l'alanine sont disponibles dans la littérature. Bien souvent, ces estimations reposent sur la comparaison d'un échantillon d'alanine avec un autre échantillon de référence. Une corrélation entre la production de NH_3, généré durant l'irradiation de l'alanine, et la quantité de défauts est également souvent mise en avant. En effet, la production de NH_3 et de radicaux stables est similaire. Dans son étude, Nakagawa *et al.* ont rapporté un rendement de production de radicaux stables de 0,42 $\mu mol.J^{-1}$ à 2,7 kGy et de 0,52 $\mu mol.J^{-1}$ à 11 kGy [145], Gottschall *et al.* un rendement de production de 0,34 $\mu mol.J^{-1}$ [146], et Van Laere *et al.* une production de NH_3 de 0,43 $\mu mol.J^{-1}$ [143]. Dans ces études, les irradiations ont toutes été réalisées avec des sources γ au ^{60}Co ou au ^{137}Cs. D'après l'étude de Regulla *et al.* [142], l'énergie du rayonnement incident n'affecte pas la réponse de l'alanine entre 0,1 MeV et 1,3 MeV. Ainsi, pour une même dose délivrée, le rendement radiolytique de production des radicaux stables est attendu comme identique entre une source au ^{60}Co et une source au ^{137}Cs, ce qui permet de comparer les études entre elles. Bien qu'il n'existe pas de consensus exact sur la valeur du rendement de production de radicaux stables par irradiation de l'alanine, une valeur médiane de 0,4 ± 0,1 $\mu mol.J^{-1}$ apparaît comme plausible. Deux échantillons d'alanine ont été irradiés par rayonnement γ à 6,7 kGy et 19,2 kGy. L'utilisation du rayonnement gamma se justifie par le fait que les rendements de production des radicaux sont mieux connus pour ce type de rayonnement et par une dose délivrée plus précise que par électrons accélérés. L'utilisation d'un échantillon d'alanine comme référence de spin implique de connaître son domaine de linéarité en $\sqrt{P}$. Des courbes de saturation de l'alanine irradiée à 19,2 kGy ont été effectuées à température ambiante et à -150°C afin de visualiser l'impact de la température sur la gamme de linéarité (**Fig. 66b**).

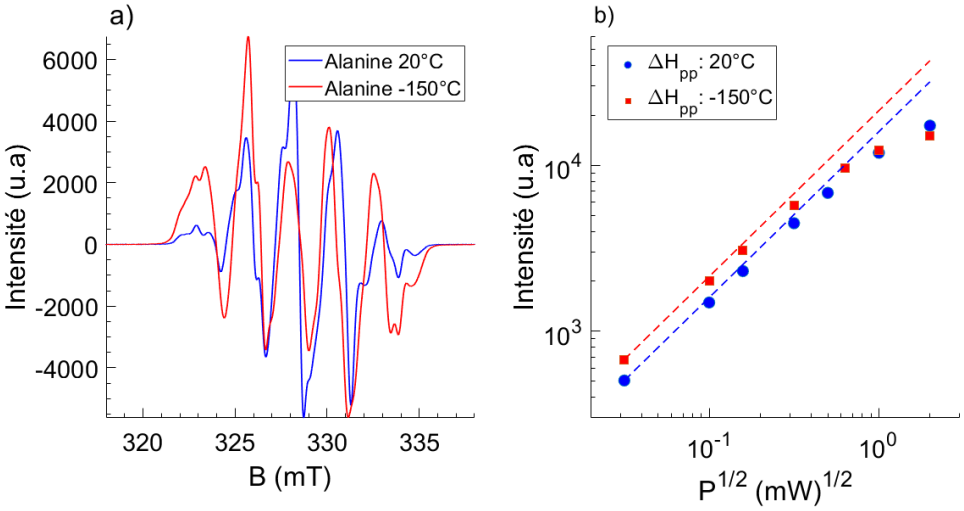

Fig. 66 *: Dosimétrie à l'alanine. a) Spectre RPE enregistré à 1 mW de l'alanine irradiée à 19,2 kGy par rayonnement gamma. Spectre enregistré à 20°C (bleu) et à -150°C (rouge) ; b) courbe de saturation expérimentale de l'alanine à 20°C (bleu) et -150°C (rouge). Les courbes en pointillées présentent l'évolution théorique sans phénomène de saturation.*

La **Fig. 66a** indique une modification de la forme du spectre de l'alanine qui se produit aux alentours de -100°C. Cette modification est due à un blocage de la rotation d'un groupe méthyle à basse température. La **Fig. 66b** montre l'évolution de l'intensité du spectre avec la puissance de 0,001 mW à 4 mW. Comme prévu, la saturation arrive à une puissance plus faible lorsque la température est de -150°C. La perte de linéarité peut être estimée à 0,1 mW à -150°C et à 0,5 mW à température ambiante.

2.6.4.2 Mesure de concentration par dosage au Mn^{2+}

L'inconvénient de l'alanine est que ce système est assez éloigné des minéraux étudiés. Certains effets, tels que la modification locale du champ magnétique avec la structure de l'échantillon sont difficiles à appréhender mais peuvent influer sur le calcul de la double intégrale. Afin de limiter l'impact de ces effets, un échantillon de référence présentant une structure et une composition proche de l'échantillon à analyser peut être choisi.

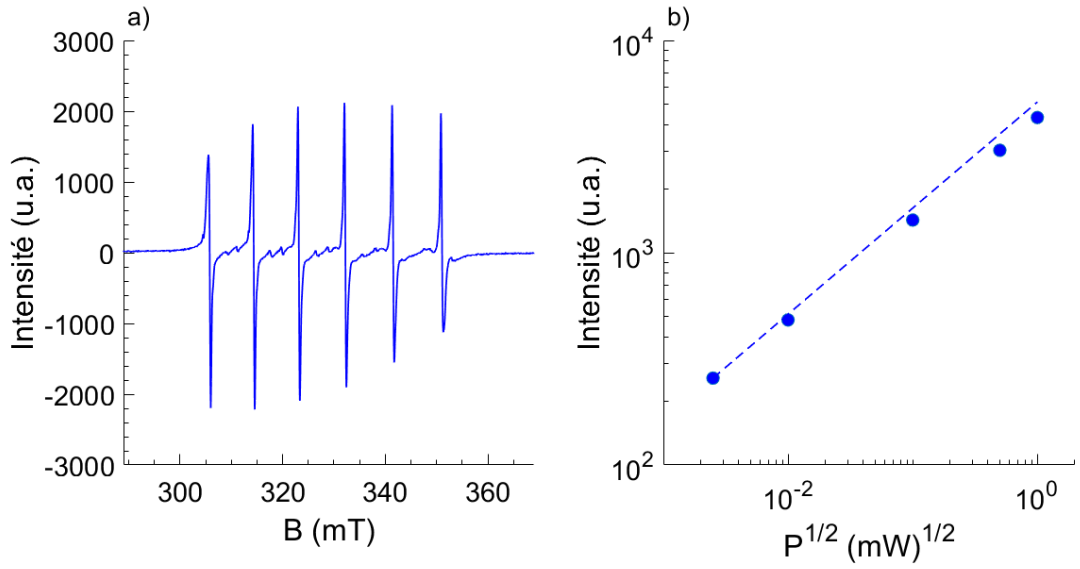

***Fig. 67** : Principe de la dosimétrie par Mn^{2+}. a) Spectre RPE de la portlandite H.S. montrant les six raies hyperfines caractéristiques du Mn^{2+}. b) Courbe de saturation du Mn^{2+} à température ambiante.*

La portlandite H.S. standard contient Mn^{2+} qui est très facilement visible par résonance paramagnétique électronique (**Fig. 67**). Cette propriété permet de l'utiliser comme matériau de référence. Cette approche est très intéressante car aux impuretés près, la portlandite ultra pure et la portlandite H.S. ont la même structure. La **Fig. 67b** montre que le signal RPE du Mn^{2+} présente peu de saturation à température ambiante et présente un domaine utile jusqu'à 1 mW. L'utilisation de cette méthode requiert un dosage préalable de Mn^{2+}. La fiche-produit du CaO ayant servi à la synthèse du $Ca(OH)_2$ H.S. indique une teneur en manganèse de 34 ppm sans aucune indication sur le protocole de mesure utilisé. Un dosage réalisé par ICP-MS, plus fiable, a permis d'estimer la teneur en manganèse à 15 ppm.

2.6.5 Traitement des données sous EasySpin

En tant qu'outil de Matlab permettant le traitement et la simulation de spectres RPE [147,148], EasySpin est le logiciel qui a été utilisé dans cette étude. Il intègre notamment des fonctions permettant la simulation de spectres RPE. Parmi les nombreuses fonctionnalités offertes par EasySpin, la simulation de spectres expérimentaux est particulièrement intéressante. Cet outil permet d'optimiser un fit, évalué par différence des moindres carrés entre un spectre théorique et un spectre expérimental. L'algorithme recherche alors les meilleurs paramètres parmi un ensemble de variables dans un intervalle de variations défini par l'utilisateur. La valeur des paramètres de Landé, l'intensité relative des différents signaux, la présence de couplage hyperfin etc. sont autant de paramètres qu'il est possible de faire varier. Cette approche permet, entre autres, de tester différentes configurations sur le nombre de défauts présents et leurs valeurs g_i respectives. De plus, la décomposition du spectre en signaux individuels permet de calculer la double intégrale propre à chaque défaut et de remonter à sa concentration.

Bien qu'extrêmement puissant, cet outil présente néanmoins quelques limites. La simulation des spectres expérimentaux est réalisée avec un algorithme de type simplex. Cependant, la modélisation d'un spectre comprenant un trop grand nombre de défauts entraîne des temps de calcul très longs et l'existence de minimums locaux parmi les variables à optimiser. Ces minimas locaux entraînent une convergence des paramètres à optimiser vers des valeurs potentielles très éloignées de la réalité et qui sont fortement dépendantes des valeurs choisies initialement. Notons que des simulations de type Monte-Carlo, qui testent des combinaisons aléatoires de paramètres, peuvent être effectuées sous EasySpin. Ces simulations sont toutefois très longues et auraient nécessité une puissance de calcul supérieure pour être réellement efficaces. De manière générale, une connaissance approximative et raisonnable des paramètres d'entrée probables permet d'augmenter les chances de convergence vers des paramètres proches de la réalité.

Chapitre 3

Production de H_2 par irradiation de $Ca(OH)_2$

De par ses nombreuses liaisons OH, la portlandite représente une source potentiellement importante de H_2 radiolytique sous irradiation. Contrairement aux C-S-H cristallisés qui sont utilisés comme minéraux modèles, la portlandite est naturellement présente dans la pâte cimentaire ce qui rend l'étude de son comportement d'autant plus pertinente. Des expériences d'irradiation par électrons accélérés et sous rayonnement γ ont été effectuées sur des poudres de portlandite en vue de quantifier la production de H_2 radiolytique. Il a été observé que la production de H_2 de la portlandite pouvait être affectée par de nombreux paramètres tels que le débit de dose, la température, la pureté du minéral ou encore la taille des particules. Le point le plus original reste cependant la capacité de la portlandite à restituer H_2 de façon différée après une irradiation initiale. Des analyses par RMN ont montré que cette « production différée » était due à des molécules de H_2, formées durant l'irradiation, et piégées dans le solide. Des simulations numériques ont montré que le mode de transport de ces molécules était probablement de nature subdiffusive. De manière générale, la description des phénomènes conduisant à la formation de H_2 par irradiation de la portlandite est complexe. L'émission de H_2 par le minéral résulte probablement d'un couplage fort entre les mécanismes de production, de transport et de recyclage *in situ*.

Plan du chapitre 3

3 Production de H_2 par irradiation de $Ca(OH)_2$ 119

3.1 Désorption de $Ca(OH)_2$ 122

3.1.1 Traitement thermique 122

3.1.1.1 Thermodynamique de la déshydroxylation de la portlandite.....122

3.1.1.2 Influence du traitement thermique sur la production de H_2 123

3.1.1.3 Thermolyse de la portlandite 126

3.1.2 Méthodes de désorption alternatives 127

3.2 Production de H_2 immédiate 128

3.2.1 Mesure de la production de H_2 immédiate 129

3.2.1.1 Mesure de la production immédiate avec des électrons accélérés 129

3.2.1.2 Mesure de la production immédiate de H_2 après irradiation sous rayonnement γ 131

3.2.2 Influence de la pureté de la portlandite 132

3.2.2.1 Irradiation d'une poudre fortement carbonatée 132

3.2.2.2 Irradiation d'une poudre de $Ca(OH)_2$ ultra-pure 133

3.3 Production de H_2 différée 135

3.3.1 Mesure de la production différée 136

3.3.1.1 Influence de la dose sur la production différée 136

3.3.1.2 Influence de la température sur la production différée 136

3.3.2 Origine de la production différée 137

3.3.2.1 Détection de H_2 piégé par RMN 138

3.3.2.2 Suivi de la quantité de H_2 piégé par RMN 139

3.3.2.3 Analyse quantitative par RMN du H_2 piégé.....142

3.4 Production totale de H_2 144

3.4.1 Evolution de la production totale de H_2 avec la dose 144

3.4.1.1 Répartition du H_2 après irradiation.....144

3.4.1.2 Rendement radiolytique total 146

3.4.2 Paramètres pouvant influencer la production de H_2 148

3.4.2.1 Débit de dose.....148

3.4.2.2 Surface spécifique 149

3.4.2.3 Pureté de la portlandite 151

3.4.2.4 Température de l'irradiation 153

3.4.3 Irradiation sous différentes atmosphères gazeuses 155

3.4.3.1 Air synthétique 155

3.4.3.2 Mélange Air/H_2 156

3.4.3.3 Echange avec le H_2 atmosphérique 158

3.5 Simulation du transport de H_2 dans la portlandite 159

3.5.1 Modèle de diffusion sphérique isotrope 159

3.5.1.1 Evaluation de la distribution de taille de particules 159

3.5.1.2 Modélisation par diffusion Fickienne.....161

3.5.2 Modèle de diffusion en régime subdiffusif 166

3.5.2.1 La subdiffusion.....166

3.5.2.2 Modèle sphérique avec subdiffusion isotrope 168

3.5.3 Extrapolation aux particules micrométriques.....171

3.6 Conclusion 173

3.1 Désorption de $Ca(OH)_2$

La maitrise de l'état de surface et de la quantité d'eau adsorbée à la surface des minéraux étudiés est cruciale pour l'évaluation de leur production radiolytique de H_2. La première étape consiste donc à déterminer un moyen efficace pour retirer l'eau adsorbée à la surface des poudres de $Ca(OH)_2$ préalablement à leur irradiation.

3.1.1 Traitement thermique

3.1.1.1 Thermodynamique de la déshydroxylation de la portlandite

La portlandite présente l'intérêt d'être un minéral relativement résistant à la température. En effet, d'après les analyses ATG (**Fig. 34**) la déshydroxylation des liaisons CaO-H ne se produit pas en dessous de 400°C. Il convient néanmoins de prendre garde à la combinaison d'un vide et d'une haute température pouvant entraîner une déshydroxylation prématurée du matériau. Des cas de déshydroxylation à 260°C [149] et même à 230°C sous vide poussé [150] ont ainsi été rapportés. La plupart de ces observations ont été réalisées grâce à des mesures de variation de masse, ce qui suppose déjà une déshydroxylation avancée pour pouvoir être mesurée. Ainsi des conditions de vide et de température en apparence inoffensives peuvent provoquer une déshydroxylation des liaisons O-H de proche surface indétectable.

Afin d'estimer si un couple de température et de vide est dommageable pour le matériau, il est possible d'adopter une approche thermodynamique. La déshydroxylation de la portlandite peut être décrite par la réaction suivante :

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{R. 36}$$

A l'équilibre, la réaction **R. 36** ci-dessus peut être décrite par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{H_20}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R.T_{eq}} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \qquad \textbf{\textit{Eq. 32}}$$

Avec : $\Delta_r H^0$: l'enthalpie standard de réaction ; $\Delta_r S^0$: l'entropie standard de réaction, R : la constante d'état des gaz parfaits = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T_{eq} : la température d'équilibre en K.

Des estimations de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$ ont été réalisées par Schaube et Halstead [151,152]. En traçant l'évolution T_{eq} en fonction de P_{H_20}, il est ainsi possible d'estimer la température à partir de laquelle, pour une pression de vapeur d'eau donnée, la portlandite n'est plus thermodynamiquement stable. La **Fig. 68** présente l'évolution de la température d'équilibre thermodynamique en fonction de la pression partielle de H_2O pour le modèle de Schaube. Les pompes primaires utilisées permettent d'atteindre un vide compris entre 1 mbar et 0,1 mbar tandis que la pompe à spirales génère un vide légèrement inférieur à 8×10^{-4} mbar. Les valeurs de température d'équilibre à 0,1 mbar et 8×10^{-4} mbar peuvent être

considérées comme les températures limites d'exposition de la portlandite pour les différents systèmes de vide.

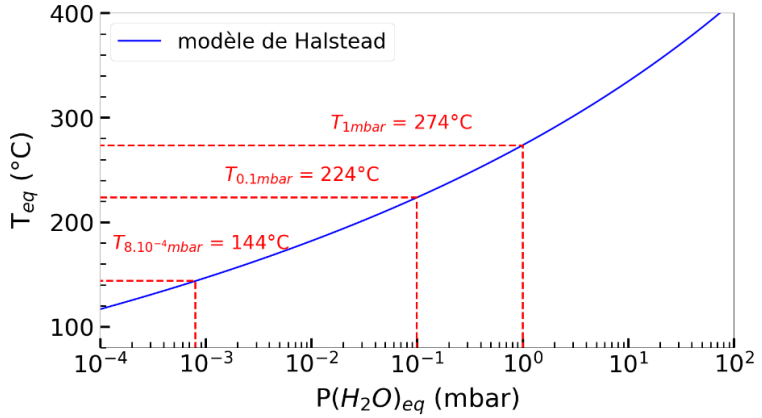

Fig. 68 : *Evolution de la température d'équilibre thermodynamique de la réaction de déshydratation de la portlandite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Courbe calculée d'après les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ issues de l'étude de Halstead* [152]**.**

Le **Tableau 18** donne la température d'équilibre thermodynamique pour quelques pressions d'intérêt et pour différentes valeurs de $\Delta_r H^0$ et de $\Delta_r S^0$ extraites de la littérature.

Tableau 18 *: Températures d'équilibre thermodynamique de la portlandite.*

Référence	$\Delta_r H^0$	$\frac{\Delta_r S^0}{R}$	T_{eq} **(1 mbar)**	T_{eq} **(0,1 mbar)**	T_{eq} **(8 ×10^{-4} mbar)**
[151]	106,8 kJ.mol^{-1}	16,06	286°C	236°C	154°C
[152]	104 kJ.mol^{-1}	15,95	274°C	224°C	144°C

D'après la **Fig. 68**, un vide poussé entraine une très forte vulnérabilité des liaisons CaO-H. Le dispositif de vide secondaire n'étant pas disponible au début de ces travaux, la portlandite a été désorbée avec un vide primaire. Dans ces conditions, une température limite d'exposition de la portlandite sous vide de 224°C a donc été retenue.

3.1.1.2 Influence du traitement thermique sur la production de H_2

L'utilisation d'un vide primaire pour la portlandite entraîne une température limite d'exposition de 224°C, relativement élevée et permettant une certaine marge de manœuvre. Ainsi, il convient de trouver un compromis entre efficacité et risque de déstabilisation tout en restant le plus éloigné possible de la température limite. Pour ce faire, des traitements thermiques à différentes températures et pour des durées variables ont été testés.

Il existe peu de moyens de connaître précisément s'il existe encore de l'eau adsorbée à la surface du minéral. L'efficacité du processus de désorption peut cependant se mesurer de façon indirecte en regardant la production de H_2 sous irradiation des échantillons. En réalisant plusieurs traitements à

différentes températures et pour des durées variables, il est possible d'effectuer une cartographie de la production de H_2 en fonction de ces deux paramètres. Il est attendu que deux traitements permettant une désorption totale et sans altération du matériau fournissent une production de H_2 identique. Ce scénario correspond à un état de désorption parfait qui se situe entre une désorption incomplète et un matériau partiellement déshydroxylé. La production mesurée correspond alors à la production intrinsèque due à la radiolyse des liaisons CaO-H du minéral.

Du point de vue de la production de H_2, l'état de désorption parfait correspond probablement à un plateau local dans la production de H_2. En effet, la production de H_2 des échantillons ayant subi une désorption partielle est attendue comme bien supérieure car une radiolyse préférentielle de l'eau adsorbée a lieu. D'un autre côté, un matériau partiellement déshydroxylé offre une quantité de liaisons O-H inférieure et produira donc probablement une quantité de H_2 différente sous irradiation (**Fig. 69**). Bien qu'il soit probable que la production de H_2 d'un matériau altéré soit plus faible qu'un échantillon désorbé, cet effet est difficilement prévisible et il apparaît plus prudent de parler de modification de la production de H_2 avec l'altération.

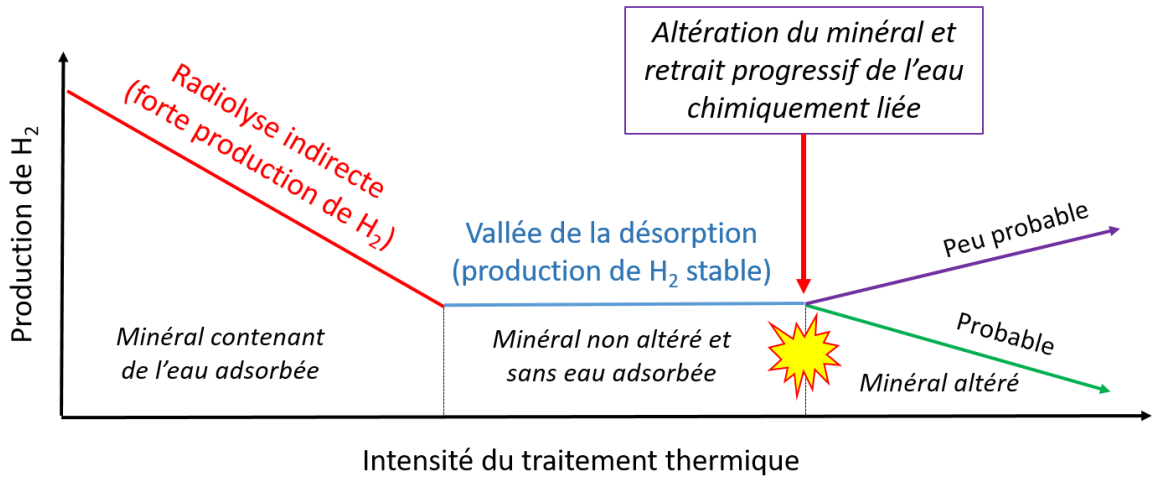

***Fig. 69** : Evolution attendue de la production de H_2 radiolytique avec l'intensité du traitement de désorption appliqué.*

Douze échantillons indépendants ont respectivement été chauffés à des températures de 120°C, 150°C, 180°C et 200°C sous vide primaire et pour des durées variables de 6 h, 16 h et 64 h. Les échantillons ont été irradiés par des électrons accélérés immédiatement après les traitements thermiques. L'objectif est de réaliser une cartographie température/durée de traitement afin de déterminer le meilleur traitement thermique de désorption de l'eau. La production de H_2 des échantillons a été mesurée après cinq irradiations successives de 80 kGy. La **Fig. 70** présente l'évolution des productions de H_2 cumulées en fonction de la dose reçue cumulée pour les traitements de 6 h sous vide primaire à 120°C, 150°C, 180°C, 200°C.

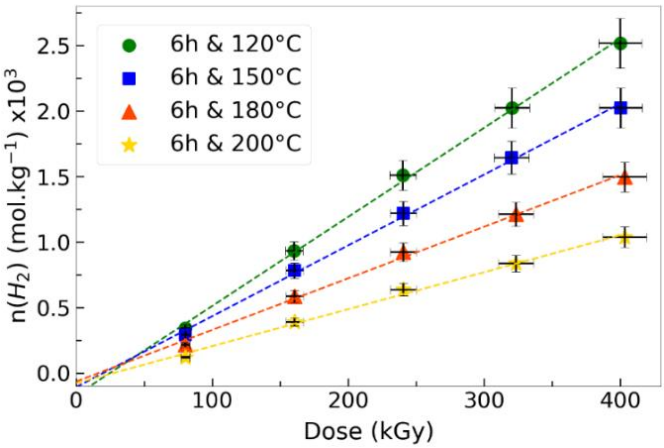

Fig. 70 *: Influence de la température après 6 h de traitement thermique sur la production de H_2 de $Ca(OH)_2$. Tous les traitements thermiques ont été réalisés sur une durée de 6 h et les irradiations ont été conduites avec des électrons accélérés.*

Une diminution de la production de H_2 des échantillons est observée avec l'augmentation de la température, ce qui implique une meilleure désorption de l'eau (**Fig. 70**). Le rendement radiolytique de production de H_2 est calculé par régression linéaire en prenant le coefficient directeur de chaque courbe. La valeur du rendement radiolytique, mesuré expérimentalement pour chaque traitement thermique, est accessible dans le **Tableau 19**.

D'après le **Tableau 19**, le traitement thermique à 120°C sous vide primaire est incapable de désorber la totalité de l'eau adsorbée. Même après un traitement de 64 h, la production de H_2 reste élevée par rapport aux autres traitements. Une convergence du rendement radiolytique vers une valeur comprise entre 0,30 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} et 0,36 $\times 10^{-8}$ mol. J^{-1} est observée pour les traitements les plus drastiques.

Tableau 19 *: Tableau comparatif des rendements radiolytiques de production de H_2 obtenus après différents traitements thermiques effectué sous vide primaire (0,1 – 1 mbar). Les irradiations ont été conduites avec des électrons accélérés. Les cases vertes représentent le minimum local de production de H_2 recherché.*

Température / temps	120°C G(H_2) (mol.J^{-1}) $\times 10^8$	150°C G(H_2) (mol.J^{-1}) $\times 10^8$	180°C G(H_2) (mol.J^{-1}) $\times 10^8$	200°C G(H_2) (mol.J^{-1}) $\times 10^8$
6 h	0,68 ± 0,07	0,54 ± 0,06	0,39 ± 0,04	0,30 ± 0,03
16 h	0,49 ± 0,05	0,48 ± 0,05	0,35 ± 0,04	0,36 ± 0,04
64 h	0,55 ± 0,06	0,36 ± 0,04	0,30 ± 0,03	0,34 ± 0,04

Cette valeur correspond probablement au minimum local correspondant à un matériau complétement désorbé mais non altéré par le traitement thermique **Fig. 69**. A titre de comparaison, le rendement mesuré sans aucun traitement est de 1,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1},valeur bien supérieure à l'ensemble des résultats obtenus pour chaque traitement thermique. Ce dernier point illustre à quel point la radiolyse de l'eau adsorbée peut surestimer fortement la production de H_2. Bien que le mode d'irradiation soit différent

(électrons accélérés ici et rayonnement gamma dans la littérature), la valeur de 1,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} se rapproche de celles obtenues dans d'autres études lorsqu'une forte suspicion d'eau adsorbée est présente. Ainsi une valeur de 2,1 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} a été publiée par LaVerne après traitement thermique à 100°C [4] et une valeur de (1,8 ± 0,4) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}[153] a été obtenue par Acher sans aucun traitement thermique. La valeur obtenue par LaVerne, après un traitement à 100°C, n'est pas étonnante si on considère que même un traitement à 120°C sous vide n'a pas permis de désorber efficacement la poudre de $Ca(OH)_2$ **(Tableau 19)**. Au contraire, la valeur de (0,42 ± 0,04) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} obtenue par Acher [153] après un traitement à 150°C est cohérente avec un traitement pouvant être efficace sur cette gamme de températures **(Tableau 19)**.

En conséquence, le traitement de référence choisi pour la désorption de la portlandite est effectué à 180°C sur une nuit (16 h). Cette configuration offre un compromis intéressant entre durée de mobilisation des fours tubulaires et une marge de sécurité vis-à-vis de l'altération du matériau (**Fig. 68**). Le traitement à 200°C est efficace en seulement quelques heures. Il n'a pas été retenu non plus à cause de sa trop grande proximité avec la valeur théorique de 224°C et de potentiels risques d'altération du matériau sous-jacents. Par ailleurs, les températures supérieures à 200°C sont problématiques à cause des phénomènes de thermolyse (**voir paragraphe 1.1.1.3**).

3.1.1.3 Thermolyse de la portlandite

Lorsqu'elle est chauffée en atmosphère fermée, la portlandite produit spontanément H_2 au-dessus d'une certaine valeur de température. Ce phénomène est appelé production de H_2 thermolytique. Les expériences de thermolyse consistent à placer de la poudre de $Ca(OH)_2$, non irradiée, dans une ampoule fermée en surpression d'argon à 1,6 bar. L'ampoule est chauffée dans un four tubulaire. Une fois le traitement terminé, les éventuels gaz générés sont analysés par µ-GC (**Fig. 55**). La **Fig. 71** montre que la production de H_2 commence au-delà de 200°C. Les traitements thermiques dont la température est inférieure à 200°C ont été réalisés pendant 48 h afin de maximiser une éventuelle production de H_2. Même après 48 h, la production de H_2 est encore proche de la limite de détection pour le traitement à 200°C. Au-delà de 240°C, la production devient significative et la durée des traitements a été réduite à seulement 6 h. Afin de tenir compte de la durée variable des traitements thermiques, la **Fig. 71** présente l'évolution de la production de H_2 d'origine thermolytique par unité de masse et de temps.

Aucune information sur la production de H_2 thermolytique par la portlandite n'a été trouvée dans la littérature. Un phénomène similaire est cependant rapporté pour la brucite, composé iso-structural à la portlandite [154]. L'explication retenue est un mécanisme de déshydroxylation pouvant entraîner conjointement la production de H_2 moléculaire et d'oxygène atomique. Néanmoins, ce phénomène se produit de façon marginale et en parallèle de l'émission d'une grande quantité d'eau, ce qui n'est pas le cas ici. Ainsi la production de H_2 moléculaire par thermolyse pourrait être reliée à des phénomènes de déshydroxylation des liaisons O-H à basse température mais cette hypothèse reste incertaine. Un traitement thermique à 180°C plutôt qu'à 200°C a finalement été choisi pour la désorption de la portlandite afin de protéger le matériau **(Tableau 19)**.

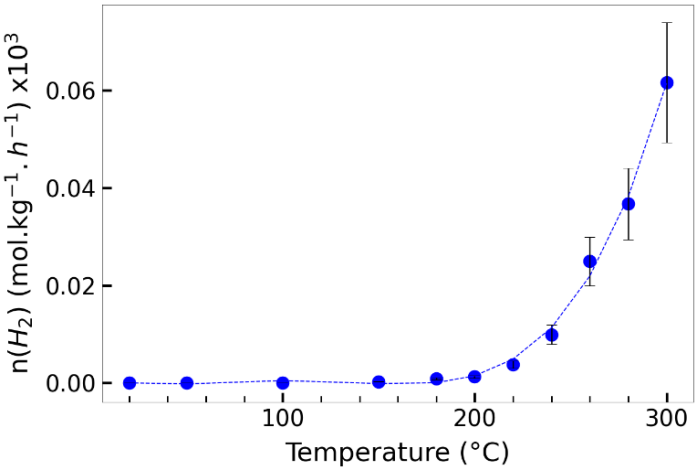

Fig. 71 *: Production de H_2 d'origine thermolytique par chauffage en atmosphère fermée de poudre de portlandite H.S..*

3.1.2 Méthodes de désorption alternatives

Si l'utilisation de traitements thermiques sous vide apparaît intéressante pour désorber la portlandite, d'autres alternatives ont aussi été envisagées. L'avantage de la portlandite est qu'un état de désorption de référence est obtenu après un traitement thermique de 16 h à 180°C sous vide primaire (**Tableau 19)**. La comparaison de la production de H_2 entre cet état de référence et celle obtenue après l'utilisation d'autres méthodes de désorption permet d'estimer l'efficacité de ces dernières. Parmi les méthodes alternatives, le dispositif de lyophilisation 1 (**Fig. 53**) et 2 voir (**Fig. 54**) et les lavages par solvant à l'acétone (**cf. §.2.4.4**) ont été testés. Afin de comparer les méthodes entres elles, les productions de H_2 ont été mesurées après des irradiations successives par des électrons accélérés. La **Fig. 72** présente les courbes de production de H_2 obtenues après chaque méthode.

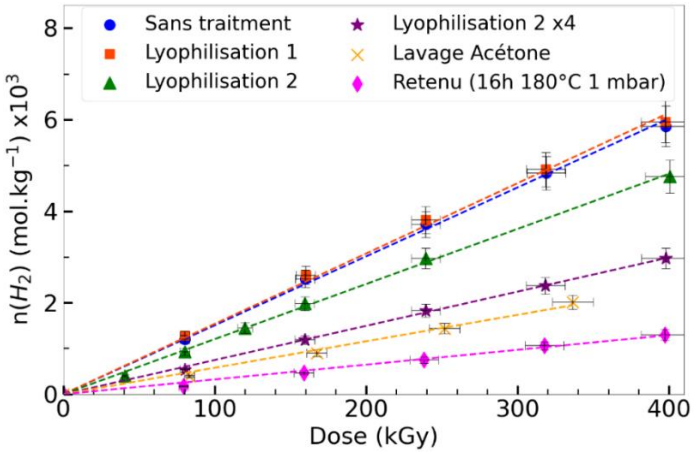

Fig. 72 : *Tests de protocoles de désorption alternatifs sur la portlandite et mesure de la production de H_2 associée.*

Les rendements radiolytiques de production de H_2, exprimés en $mol.J^{-1}$, et correspondant au coefficient de la pente de chaque courbe ont été calculés et sont reportés dans le **Tableau 20** :

***Tableau 20** : Tableau comparatif des rendements de production de H_2 des différentes méthodes de désorption utilisées sur la portlandite.*

Protocole de désorption utilisé	Mesure de $G(H_2)$ ($mol.J^{-1}$) $\times 10^9$
Référence : absence de traitement	**15**
Protocole de lyophilisation 1	**15**
Protocole de lyophilisation 2	**12**
(Protocole de lyophilisation 2) $\times 4$	**7,4**
Lavage par acétone et séchage 6 h sous vide secondaire	**5,8**
Protocole retenu : 180°C et vide primaire 1 mbar durant 16 h	**3,5**

Parmi les méthodes de désorption alternatives testées sur la portlandite, aucune ne permet d'égaler les performances du traitement thermique à 180°C sous vide primaire (**Tableau 20**). La technique de lyophilisation numéro 1 ne montre strictement aucune efficacité. Si la technique de lyophilisation numéro 2 montre une certaine efficacité, même 4 applications successives ne permettent pas de désorber complétement la poudre **(Tableau 20)**. Le lavage par acétone suivi d'un séchage sous vide secondaire est finalement la méthode permettant de s'approcher le plus du traitement de référence à 180°C. Aucune production de CH_4 n'étant observée, cela suppose l'absence d'acétone résiduel adsorbé. Notons cependant qu'après lavage avec ce solvant, la poudre de portlandite, initialement blanche, prend une couleur légèrement jaunâtre. De plus, l'analyse par ATG de la poudre a révélé une teneur en carbonate de 5%, supérieure aux 1,8% de la poudre initiale (**Fig. 34**). La présence d'acétone n'est donc pas neutre pour la portlandite et une interaction existe entre ces deux produits. En effet, l'utilisation de $Ca(OH)_2$ en présence d'acétone semble pouvoir condenser les molécules d'acétone [155]. Bien que des molécules organiques plus complexes puissent être créées par mise en contact de l'acétone et de la portlandite, l'absence de production de CH_4, CO ou CO_2 indique que le traitement sous vide permet de les retirer. Néanmoins la forte carbonatation du matériau qui en résulte n'est pas acceptable et cette voie de désorption a été abandonnée. Puisqu'aucune des méthodes alternatives envisagées pour la portlandite n'a pas permis d'atteindre un état de désorption suffisant de la poudre, le traitement thermique à 180°C sous vide primaire s'est imposé comme la méthode de désorption de référence.

3.2 Production de H_2 immédiate

Lorsqu'une ampoule contenant de la poudre de $Ca(OH)_2$ désorbée est irradiée, H_2 est produit immédiatement et est recueilli dans l'ampoule d'irradiation. Ce H_2 directement accessible est celui qui a été mesuré pour tester l'efficacité des différents protocoles de désorption (**Fig. 70** et **Fig. 72)**. Cependant, il est observé qu'après une irradiation initiale, la portlandite est capable de « produire » H_2 durant plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Ce phénomène, qualifié de « production différée », rend plus complexe la quantification de H_2 issu de la radiolyse de la portlandite et conduit à considérer deux types de production :

- H_2 immédiat, accessible directement après l'irradiation ;
- H_2 différé, qui est relâché par $Ca(OH)_2$ après l'irradiation initiale.

Notons que les termes « immédiat » et « différé » sont utilisés par commodité. L'appartenance de H_2 à l'une ou l'autre catégorie relève d'une frontière arbitraire définie comme la fin de l'irradiation. Dans un premier temps, nous nous focaliserons uniquement sur la production immédiate et les paramètres pouvant l'influencer. La quantification et les spécificités de la « production différée » seront abordées dans le paragraphe suivant.

3.2.1 Mesure de la production de H_2 immédiate

La production immédiate de H_2 a été mesurée sous électrons accélérés et sous rayonnement gamma. Dans toutes les expériences, les poudres ont été préalablement désorbées par traitement thermique à 180°C sous vide primaire (**Tableau 19**).

3.2.1.1 Mesure de la production immédiate avec des électrons accélérés

Si les expériences de désorption réalisées sur la portlandite permettent une première estimation de la production immédiate de H_2 sous irradiation par des électrons accélérés **(Tableau 19)**, des mesures plus précises ont également été réalisées. La production immédiate de H_2, issue de la radiolyse de la poudre de $Ca(OH)_2$, a d'abord été mesurée pour des irradiations successives par pas de 40 kGy. La dose totale délivrée est alors de 400 kGy. Afin de s'assurer de la reproductibilité et pour évaluer la dispersion des résultats, l'expérience a été réalisée sept fois sur des échantillons indépendants. La **Fig. 73a** présente les courbes de production cumulée de H_2 de l'échantillon ayant fourni la production la plus forte et de celui ayant fourni la production la plus faible. Le rendement radiolytique de production de H_2 ($mol.J^{-1}$) est obtenu en calculant la pente de la courbe. L'intersection du régime linéaire avec l'axe des abscisses donne un décalage de dose apparent de 18 ± 8 kGy **(Fig. 73a)**. Pour étudier plus précisément cet aspect, la même expérience a été réalisée avec des pas de dose plus faible de 10 kGy **(Fig. 73b)**. L'expérience réalisée sur quatre échantillons indépendants montre que pour des doses inférieures à 30 kGy, la production de H_2 est extrêmement faible, avec une valeur inférieure à la limite de détection de la µ-GC. Au-dessus de cette dose seuil de 30 kGy, la production de H_2 devient significative **(Fig. 73b)**. Après une courte transition entre 30 kGy et 60 kGy, la production de H_2 augmente alors linéairement avec la dose reçue **(Fig. 73b)**. Les pentes des courbes dans la partie linéaire, entre 60 et 120 kGy, sont alors comparables à celles de la **(Fig. 73a).**

Le rendement radiolytique de production de dihydrogène $G(H_2)$ est calculé en considérant la pente des courbes des expériences par pas de 40 kGy **(Fig. 73a)**. La moyenne sur les sept expériences fournit une valeur $G(H_2) = (0{,}30 \pm 0{,}07) \times 10^{-8} mol.J^{-1}$. Les pentes des courbes des expériences réalisées avec des pas de 10 kGy fournissent globalement une valeur similaire **(Fig. 73b)**. Notons que cette valeur est évidemment plus précise que celle donnée dans le **Tableau 20**, pour laquelle une seule expérience avec des pas de 80 kGy avait été réalisée.

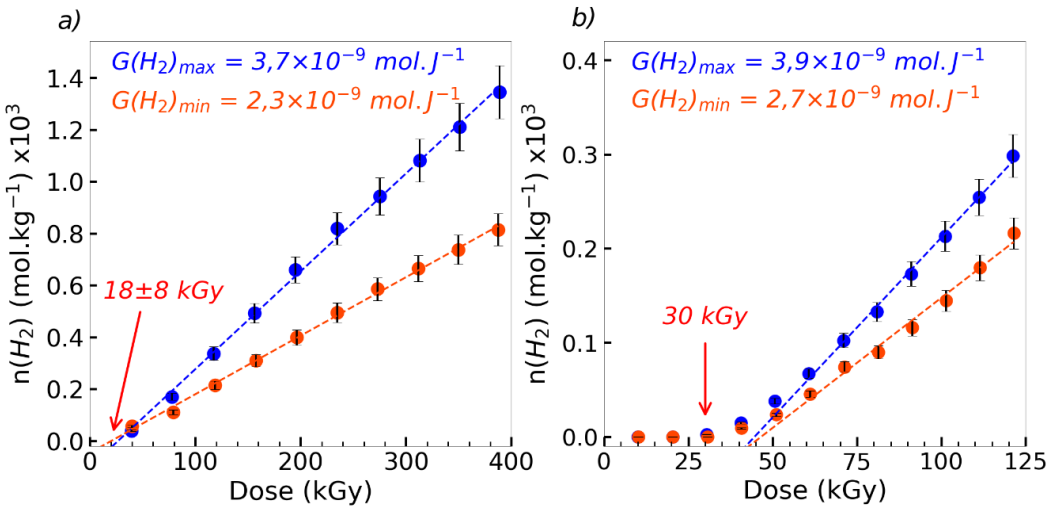

Fig. 73 *: Détermination du rendement radiolytique du H_2 immédiat après des irradiations successives de 40 kGy (a) ou 10 kGy (b). Les graphiques représentent la production cumulée de H_2 normalisée par la masse de l'échantillon en fonction de la dose cumulée. Bleu : rendement radiolytique maximal de H_2 obtenu. Orange : rendement radiolytique H_2 minimal obtenu. L'incertitude sur la valeur moyenne (7 expériences) est estimée en calculant l'écart-type de $G(H_2)$ dans toutes les expériences. Le décalage de dose est de 18 ± 8 kGy (a) alors que la dose à laquelle la mesure devient possible est de 30 kGy (b).*

La production de H_2 a également fait l'objet d'investigation pour des doses cumulées bien plus élevées allant jusqu'à plusieurs MGy. L'étude du comportement de la portlandite pour des doses aussi élevées est motivée par l'idée que de telles doses pourraient être atteintes durant la période d'exploitation des colis de déchets nucléaires. La **Fig. 74** présente l'évolution sur plusieurs MGy de deux courbes de production immédiates de H_2, obtenues avec des échantillons de portlandite respectivement irradiés avec des pas de 200 kGy (bleu) et de 400 kGy (orange).

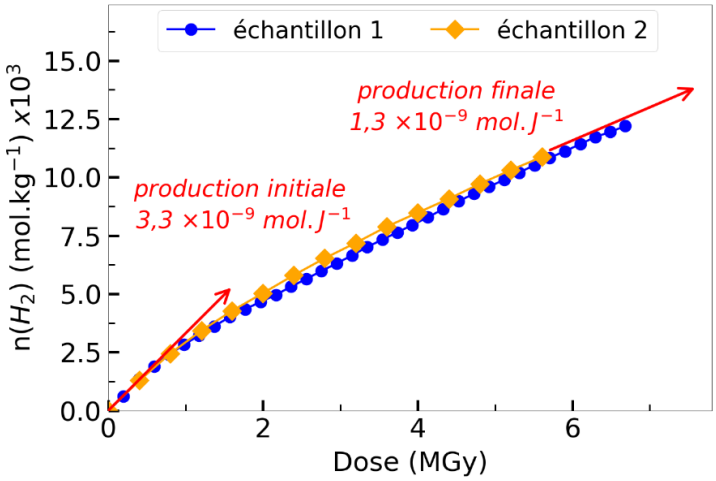

Fig. 74 *: Evolution de la production de H_2 immédiate à forte dose. Losanges orange : échantillon irradié avec des pas de 400 kGy ; cercles bleus : échantillon irradié avec des pas de 200 kGy.*

Dans les deux cas, les courbes présentent le même comportement avec une inflexion douce de la pente sur les premiers MGy, impliquant une diminution de la production de H_2 par unité d'énergie absorbée. Cette inflexion douce est suivie d'une production quasi linéaire traduisant l'apparition d'une forme de

régime stationnaire. La pente à l'origine est estimée à 0,33 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} et est totalement cohérente avec celles mesurées dans la **Fig. 73.** Cette pente n'est plus que de 0,13 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} aux plus forte doses, ce qui correspond à une diminution de près de 60% de la production immédiate de H_2. Bien que mesurée sur des système différents, la diminution de la production de H_2 d'origine radiolytique avec la dose est un phénomène assez courant [66,156]. Son existence peut être due à l'accumulation d'espèces oxydantes réactives, formées conjointement avec H_2.

3.2.1.2 Mesure de la production immédiate de H_2 après irradiation sous rayonnement γ

La production immédiate de H_2 de la portlandite H.S. a également été étudiée sous rayonnement γ. Même si le rayonnement γ et les électrons accélérés ont la même valeur de transfert d'énergie linéique, les premiers fournissent un débit de dose relativement faible (irradiation continue), tandis que les impulsions d'électrons fournissent une irradiation à très haut débit de dose dans le matériau (faisceau pulsé). Il est bien connu qu'un changement de plusieurs ordres de grandeur dans le débit de dose affecte les quantités d'espèces produites dans les milieux hétérogènes [156–158]. Il est donc intéressant d'évaluer l'influence du débit de dose sur la production de H_2 de la portlandite irradiée. Pour ce faire cinq ampoules contenant de la portlandite H.S. ont été irradiées dans la GammaCell Nordion à un débit de dose de 4,6 Gy.min^{-1}. L'expérience a été réalisée sur plus de trois semaines pour une dose totale délivrée supérieure à 150 kGy. La production de H_2 a été relevée deux fois par semaine pour un pas de dose variant de 15 à 20 kGy. De façon analogue aux expériences avec des électrons accélérés **(Fig. 73)**, seules les courbes correspondant à la plus grande et à la plus faible production de H_2 sont représentées sur la **Fig. 75**.

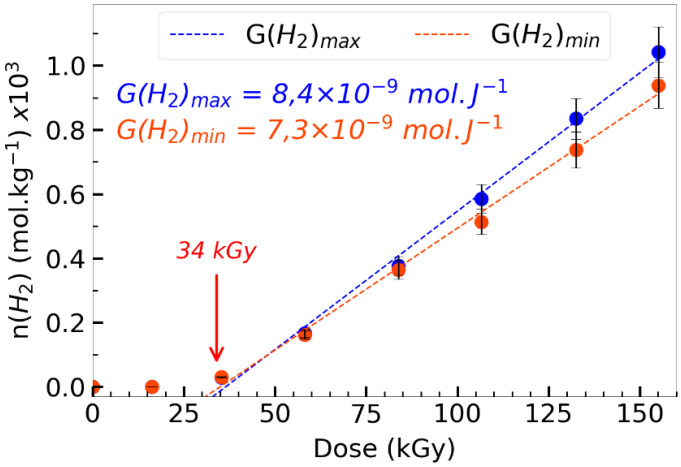

***Fig. 75** : Détermination du rendement radiolytique H_2 de $Ca(OH)_2$ (H.S.) soumis à un rayonnement gamma. Bleu : rendement radiolytique maximal ; orange : rendement radiolytique minimal. Mesures effectuées deux fois par semaine pour un pas de dose allant de 15 à 20 kGy. Production de H_2 mesurable à partir de 34 kGy.*

La forme de la courbe de production de H_2 mesurée sous rayonnement γ (**Fig. 75**) est très similaire à celle obtenue avec des électrons accélérés (**Fig. 73**). Dans les deux expériences, une absence de production de H_2 entre 0 kGy et 30 kGy est observée. Concernant les irradiations γ, la pente de la partie

linéaire suivant la zone de production nulle est cependant deux à trois fois plus élevée que celle obtenue par irradiation avec des électrons accélérés. En effet, la moyenne sur les cinq ampoules irradiées en γ conduit à $G(H_2) = (0,81 \pm 0,05) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} contre $G(H_2) = (0,30 \pm 0,07) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} avec les électrons accélérés. Ainsi, en cohérence avec les résultats de la littérature, il semblerait que le rayonnement gamma conduise à un rendement de production de H_2 plus élevé que celui obtenu par irradiation pulsée [156–158]. Une explication possible est que cette dernière conduit à la création d'une concentration élevée d'espèces réactives sur un temps extrêmement court. Une grande partie de ces espèces se recombinent alors dans des opérations neutres favorisant ainsi la reconstitution des liaisons O-H.

Il convient de noter que la valeur du rendement de production de H_2, mesuré par rayonnement gamma, est inférieure à celles déjà rapportées dans la littérature pour les expériences réalisées dans des conditions d'irradiation similaires ($2,1 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} dans la référence [4] avec un traitement thermique à 100°C, et $(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} dans la référence [159] sans traitement thermique). Seule la valeur de $(0,42 \pm 0,04) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} mesurée dans la référence [159] avec un traitement à 150°C est proche de la notre et se situe entre la valeur reportée pour les électrons accélérés (**Fig. 73**) et le rayonnement gamma (**Fig. 75**). De par le faible débit de dose des sources gamma, le comportement à haute dose de la production immédiate n'a pas pu être exploré pour ce type de rayonnement. Notons qu'une zone de très faible production entre 0 et 30 kGy existe pour les deux expériences (électrons accélérés et rayonnement γ), alors qu'elles présentent des débits de dose et des temps d'irradiation très différents. Ainsi, il ne s'agit ni d'un effet de débit de dose ni d'un phénomène d'origine cinétique, mais bien d'une propriété de la portlandite.

3.2.2 Influence de la pureté de la portlandite

3.2.2.1 Irradiation d'une poudre fortement carbonatée

Nous avons d'abord supposé que la présence de carbonate dans la portlandite pouvait être responsable de l'absence de production immédiate entre 0 kGy et 30 kGy. Pour rappel, une teneur en carbonate amorphe d'environ 1,8% molaire a été estimée par analyse ATG de la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. (**Fig. 34**). Les carbonates peuvent en effet agir comme des pièges car ils sont capables de former des radicaux $CO_2^{\bullet -}$ très stables [160,161]. D'autres radicaux tel que CO_3^- ou CO_3^{3-} [160,161] peuvent également être formées par capture des trous h^+ et des électrons e^- formés durant l'irradiation. Le trou et l'électron sont des espèces réactives potentiellement formées durant l'interaction rayonnement/matière et leur capture pourrait donc potentiellement inhiber la production de H_2. Afin de tester cette hypothèse, une poudre de $Ca(OH)_2$ a été exposée à l'air libre pendant plusieurs jours afin d'augmenter sa teneur en carbonate. Une analyse par ATG a permis d'estimer la nouvelle teneur en carbonate à environ 30% molaire.

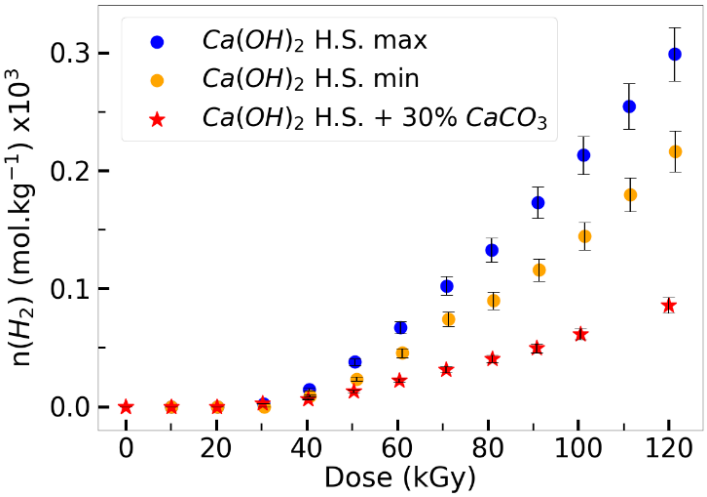

***Fig. 76** : Effet de la carbonatation sur le décalage de dose dans la portlandite irradiée. Cercles : portlandite H.S. non carbonatée ; étoiles : production de la portlandite H.S. avec 30% molaire de $CaCO_3$.*

L'irradiation de la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. carbonatée n'a montré aucune différence dans le décalage de dose (**Fig. 76**) et une production nulle, suivie d'une production linéaire, est toujours observée entre 0 et 30 kGy. Cela implique que la présence de carbonate n'est pas responsable de cet effet. En revanche, la pente de la partie linéaire de la courbe de production est plus faible dans le cas de l'échantillon carbonaté. Cette différence peut s'expliquer par une portlandite contenant 30% molaire de $CaCO_3$, ce qui implique donc une quantité inférieure de liaisons O-H radiolysables par unité de masse. De plus et comme déjà mentionné les carbonates peuvent agir comme des pièges pour les précurseurs réactionnels du H_2. La normalisation de la production de H_2 par la masse de $Ca(OH)_2$ à la place de la masse totale de l'échantillon $Ca(OH)_2$ + carbonate conduit à un rendement de (0,21 ± 0,02) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} comparable à celui de l'échantillon de $Ca(OH)_2$ H.S. ayant fourni le rendement le plus faible (courbe orange, **Fig. 76**). Bien que ce résultat mériterait d'être confirmé sur d'autres échantillons, il semblerait que les carbonates se comportent globalement comme des matériaux inertes. Ces matériaux n'empoisonnement pas la production de H_2, mais réduisent le rendement total proportionnellement à leur fraction massique dans le système. De plus, des expériences sur l'irradiation d'une pâte de ciment ont montré une absence de modification de la production de H_2 radiolytique par carbonatation d'un ciment [73]. Si ces résultats sont cohérents entre eux, il convient néanmoins de rappeler que la portlandite ne représente pas le produit d'hydratation majoritaire d'un ciment Portland.

3.2.2.2 Irradiation d'une poudre de $Ca(OH)_2$ ultra-pure

Bien que la portlandite ultra-pure (U.P. avec CaO > 99,998%) soit disponible en quantité limitée et spécifiquement dédiée aux expériences de RPE, des expériences d'irradiation avec des électrons accélérés suivies de mesures de H_2 ont été réalisées sur cette poudre. Afin d'économiser le produit tout en permettant une comparaison avec les courbes déjà établies pour la portlandite H.S. **(Fig. 73a et Fig. 73b)**, des pas d'irradiation variables ont été utilisés. Une comparaison directe avec les courbes de production issues de la portlandite H.S. est présentée sur la **Fig. 77**.

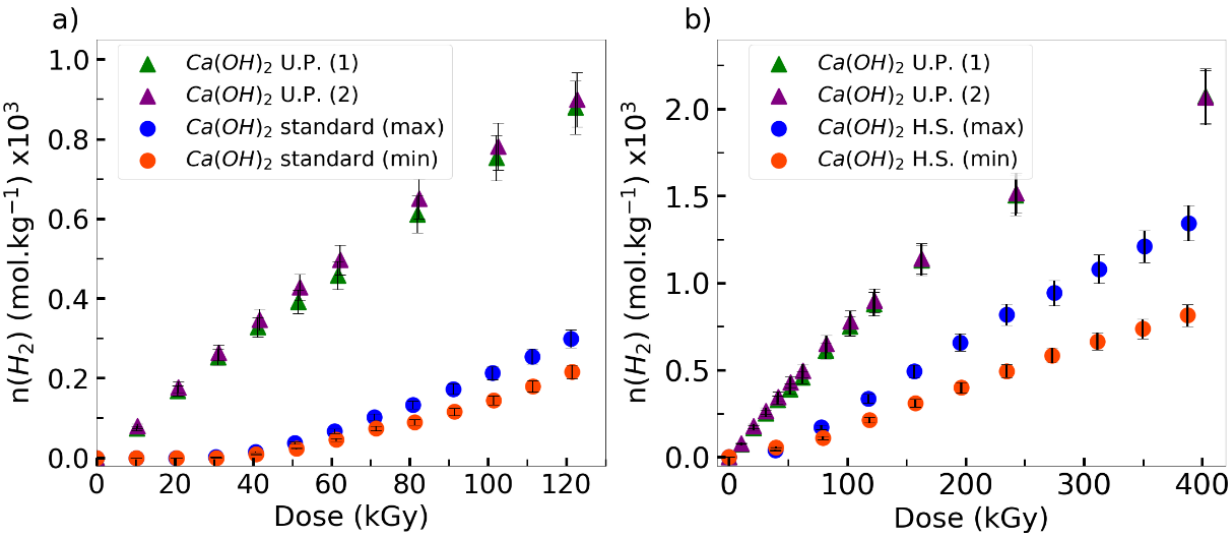

Fig. 77 *: Comparaison de la production immédiate de H_2 après irradiation avec des électrons accélérés entre une portlandite H.S. standard et une portlandite U.P. ultra-pure. a) Pas de dose de 10 kGy) ; b) pas de dose de 40 kGy. (Triangles) échantillons de portlandite U.P. (ultra pure) ; (cercles) échantillons de portlandite H.S. (standard).*

D'après la **Fig. 77a,** aucun décalage de dose n'est observé sur la portlandite de haute pureté et une production significative de H_2 est obtenue dès le premier point de mesure à 10 kGy. Une production de H_2 plus importante est également observée dans le cas de la portlandite de haute pureté. La valeur de la pente initiale correspond à $G(H_2)$ moyen égal à (0,70 ± 0,07) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}, c'est-à-dire à une valeur de rendement plus 2 fois plus élevée que celle mesurée avec l'échantillon moins pur. Néanmoins, et contrairement à la portlandite H.S. qui présente un comportement linéaire après 60 kGy, la portlandite ultra-pure ne présente pas de régime linéaire et une inflexion de la courbe de production, de plus en plus marquée, est observée entre 0 et 400 kGy (**Fig. 77b**).

La différence de comportement entre les deux poudres est probablement due à la présence d'éléments traces (métalliques) dans la portlandite H.S.. Ces éléments traces, même présents en quantité limitée (quelques dizaines de ppm maximum), conduisent à ce décalage de dose et diminuent la valeur de la pente initiale sur la portlandite H.S.. En effet, les métaux présentant plusieurs états d'oxydation sont susceptibles de capter certaines espèces tels que le trou h^+ ou l'électron e^- qui sont des intermédiaires réactionnels souvent évoqués dans les mécanismes de radiolyse. Une analyse par ICP-MS des deux poudres a été réalisée afin de comparer la teneur en impuretés (**Tableau 21**). L'analyse a été effectuée en mode « survey » afin de détecter qualitativement les éléments présents. Chaque élément présente une sensibilité propre et l'intensité du signal de deux éléments différents ne peut donc pas être comparée. Seule une analyse comparative, élément par élément, est possible entre les deux poudres.

Tableau 21 *: Analyse ICP-MS de la portlandite H.S. et de la portlandite U.P..*

Elément	Portlandite H.S.	Portlandite U.P.	Elément	Portlandite H.S.	Portlandite U.P.
Ca	1 900 000 000	1 900 000 000	**Cu**	100 000	Ø
Mg	200 000 000	Ø	**Nd**	80 000	Ø
Al	200 000 000	Ø	**Gd**	25 000	Ø
Sr	30 000 000	15 000 000	**Ga**	20 000	Ø
Fe	19 000 000	19 000 000	**Pb**	20 000	95 000
Mn	5 000 000	Ø	**Eu**	10 000	Ø
Cr	2 000 000	Ø	**Ag**	Ø	50 000
Ba	500 000	Ø	**Sn**	Ø	30 000
Zn	450 000	Ø	**Cs**	Ø	160 000
Ce	300 000	Ø	**Re**	Ø	350 000
La	250 000	Ø	**Pt**	Ø	1 150 000
U	250 000	Ø	**Tl**	Ø	25 000
As	220 000	Ø	**Bi**	Ø	120 000
Co	200 000	Ø			

Parmi les éléments détectés dans la poudre H.S. et non dans la poudre U.P., le strontium et le magnésium, issus de la même colonne du tableau périodique que le calcium, n'ont probablement pas d'influence. Au contraire, le chrome et le manganèse sont susceptibles d'avoir plusieurs degrés d'oxydation et de réagir avec les précurseurs réactionnels de H_2. Le fer est un candidat intéressant car son rôle dans la diminution de la production de H_2 radiolytique du talc a déjà été mis en évidence [162], de même que des modifications de son degré d'oxydation par irradiation γ [163]. Cependant, sa présence en quantité équivalente dans les deux poudres implique qu'il n'est probablement pas responsable du décalage de dose observé. Ainsi, et même si la piste des impuretés métalliques reste la plus probable pour expliquer l'absence de production entre 0 et 30 kGy, aucun élément précis n'a pu être identifié pour expliquer cette observation.

3.3 Production de H_2 différée

Le H_2 « immédiat » représente le H_2 mesurable juste après la fin de l'irradiation. Sans avoir connaissance d'un phénomène de rétention, il est possible de s'imaginer qu'il s'agisse de la seule quantité de H_2 produite sous irradiation, ce qui n'est pas le cas.

Comme mentionné au paragraphe précédent, la portlandite présente la particularité d'émettre H_2 après l'arrêt de l'irradiation. Ce phénomène, dénommé « production différée », a également été observé quelques années auparavant dans les hydroxydes d'aluminium [164,165]. Dans le cas de la portlandite, il s'agit d'un effet loin d'être marginal puisque la quantité de H_2 relâchée de façon différée est

globalement du même ordre de grandeur que la quantité de H_2 immédiatement détectée après l'irradiation.

3.3.1 Mesure de la production différée

La quantification de la production différée de H_2 est importante car sa négligence peut conduire à sous-estimer la quantité totale de H_2 produit par radiolyse. Aucune mention de ce phénomène n'a été faite dans les différentes études sur la radiolyse de $Ca(OH)_2$ [4,159]. Il est donc difficile de savoir à quel point les résultats des autres études ont sous-estimé ou au contraire intégré cet effet.

3.3.1.1 Influence de la dose sur la production différée

Parmi l'ensemble des paramètres pouvant influencer la production différée, la dose délivrée initialement à l'échantillon est le premier à avoir été investigué. La **Fig. 78** présente l'évolution de la production différée, mesurée à température ambiante pendant environ deux mois, d'échantillons de $Ca(OH)_2$ irradiés par électrons accélérés avec une dose initiale variant de 40 kGy à 2,4 MGy. La dose initiale a été délivrée par des électrons accélérés car le rayonnement gamma ne permet pas d'atteindre des doses élevées dans un temps court. D'après la **Fig. 78,** plus la dose initiale est élevée, plus la production différée à température ambiante est importante. Dans toutes les doses investiguées la production différée ralentit après 2 mois, sans toutefois s'annuler (**Fig. 78**).

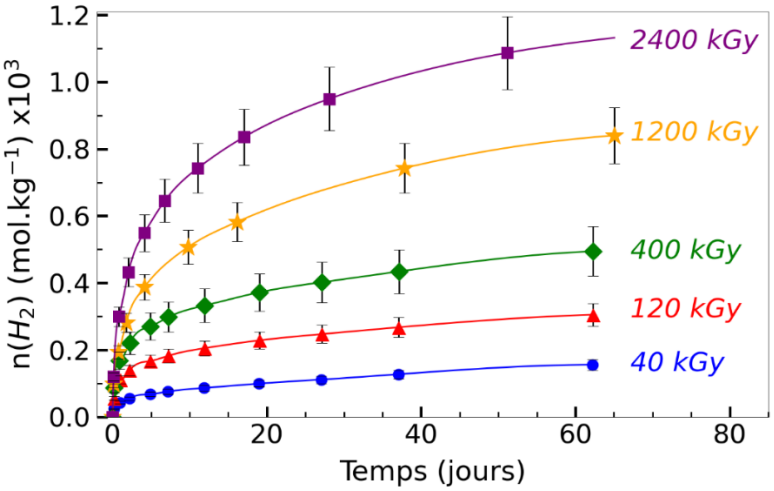

***Fig. 78** : Influence de la dose initiale sur la production différée de H_2 à température ambiante. Irradiations réalisées avec des électrons accélérés.*

Il a été identifié rapidement que la température était un paramètre à même d'accélérer la production différée. De fait, les traitements thermiques sur les hydroxydes d'aluminium se sont révélés efficaces pour accélérer la production différée et l'influence de ce paramètre a donc été étudiée [164].

3.3.1.2 Influence de la température sur la production différée

Afin de vérifier l'influence de la température sur la production différée, des échantillons de $Ca(OH)_2$ ont été initialement irradiés à 400 kGy par des électrons accélérés, à température ambiante. La production

immédiate de H_2 a été retirée de chaque ampoule puis les échantillons ont été conservés à différentes températures grâce à l'utilisation des fours tubulaires (**Fig. 52**). La production différée de chaque échantillon est ensuite mesurée pendant environ deux mois (**Fig. 79b**). La **Fig. 79a** illustre une expérience durant laquelle un échantillon de portlandite, irradié à 320 kGy, a été exposé à des paliers de température successifs.

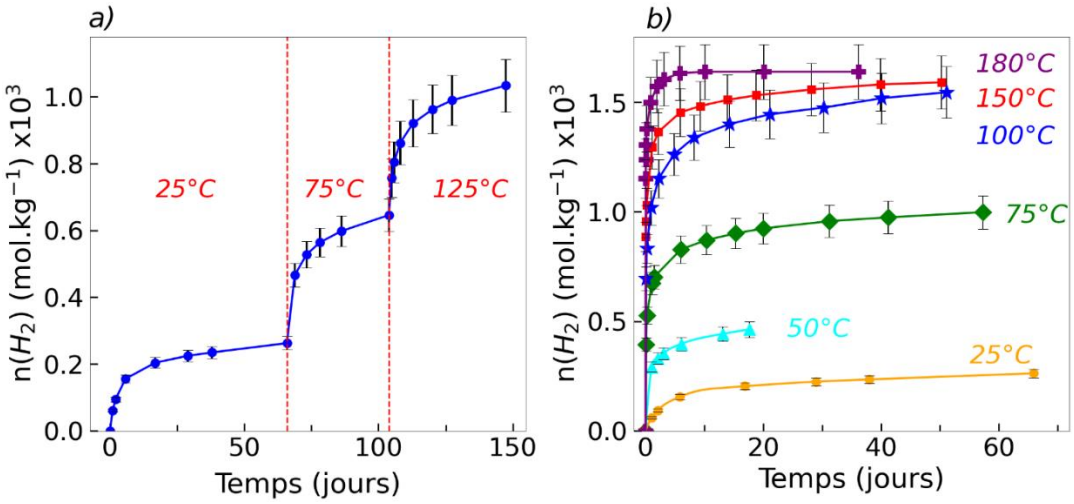

***Fig. 79** : Production isotherme différée de H_2 obtenue à partir de portlandite H.S. irradiée par des électrons accélérés. a) Influence des températures de chauffage successives à 25°C, 75°C et 125°C sur un échantillon irradié à 320 kGy. b) Influence de la température sur la production retardée de H_2 pour un échantillon irradié à 400 kGy. Courbes issues de la moyenne de deux échantillons indépendants.*

La **Fig. 79** montre que la température a un effet notable sur la production différée de H_2. La **Fig. 79b** montre que pour des températures inférieures à 100°C, la production différée ne converge pas vers la même valeur. Au contraire, une convergence de la production différée vers une même limite est observée pour des températures supérieures à 100°C. Cette convergence suggère que l'intégralité du H_2 « différé » est relâchée lorsque cette limite est atteinte. Ainsi, un traitement thermique à 180°C sur trois jours permet d'exprimer plus de 95% de H_2 différé. Ce traitement est considéré comme le traitement de référence pour quantifier H_2 différé. Concernant le recuit par paliers (**Fig. 79a**), on note un « redémarrage » de la production différée à chaque nouveau palier de température, alors que la cinétique de production semble atteindre un régime stationnaire. L'utilisation d'une température supérieure à 180°C pour accélérer d'avantage le processus de production différée est impossible à cause du phénomène de thermolyse. Pour rappel, la thermolyse de la portlandite conduit à une production de H_2 au-dessus de 200°C (**Fig. 71**). Concernant l'étude sur les hydroxydes d'aluminium, une très forte accélération de la production différée de H_2 est observée à partir de 240°C [164]. Bien que non mentionné par les auteurs, cette forte accélération pourrait potentiellement être due à des phénomènes de thermolyse sur les hydroxydes d'aluminium.

3.3.2 Origine de la production différée

L'existence d'une production retardée de H_2 pose évidemment la question de son origine. Deux hypothèses peuvent être émises. La première repose sur l'existence d'espèces métastables formées

durant l'irradiation. Ces espèces présentes dans la portlandite réagiraient lentement, conduisant à une production *in-situ* continue et thermo-activable de H_2. La seconde repose sur la création rapide de H_2 directement dans le volume du matériau au cours de l'irradiation. Aucune molécule de H_2 n'étant créée après l'irradiation, la production différée résulte alors du transport de H_2 depuis le volume vers la surface. Ces deux hypothèses ne sont évidemment pas mutuellement exclusives mais n'impliquent pas les mêmes facteurs limitants. La première hypothèse suppose un transport rapide mais une cinétique de production lente tandis que la seconde suppose une production rapide mais un transport limitant.

Les analyses par RPE (**cf. §.5.2**), n'ont pas permis d'identifier d'espèces métastables responsables de la production différée de H_2. Ainsi, et bien que cela ne constitue pas une preuve en soit, la seconde hypothèse apparait comme plus probable. Afin de la confirmer, des analyses par RMN ont été effectuées sur des échantillons de portlandite H.S. fortement irradiés.

3.3.2.1 Détection de H_2 piégé par RMN

L'analyse par RMN ^{1}H d'échantillons de portlandite irradiés à plusieurs MGy a permis d'identifier deux nouveaux signaux à 4,3 ppm et 1,3 ppm, absents dans les échantillons non irradiés (**Fig. 80)**. Des mesures réalisées à différents temps d'écho montrent que le signal à 4,3 ppm présente un temps de relaxation assez élevé en comparaison des autres signaux RMN. A titre de comparaison, le signal à -1 ppm et représentant la majorité du spectre pour un temps d'écho de 80 µs (**Fig. 80a**) disparaît totalement pour un temps d'écho de 2 ms (**Fig. 80b)**. Au contraire, les signaux à 4,3 ppm et à 1,3 ppm sont particulièrement visibles avec un temps d'écho de 2 ms (**Fig. 80b**).

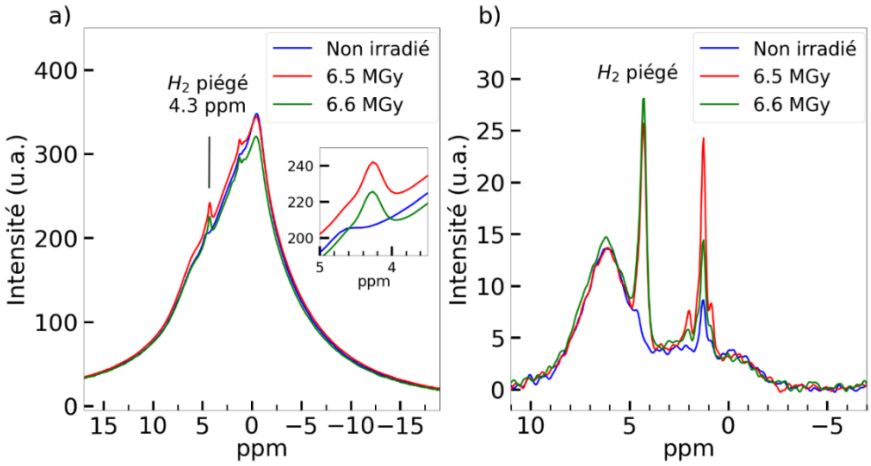

***Fig. 80** : Analyse RMN ^{1}H MAS de la portlandite H.S.. Comparaison des spectres RMN des échantillons irradiés (rouge et vert) et non irradié (bleu); a) spectres enregistrés avec un temps d'écho de 80 µs; b) spectres enregistrés avec un temps d'écho de 2 ms.*

Le signal à 4,3 ppm est dû à la présence de H_2 moléculaire piégé dans le matériau [166,167]. L'origine du pic à 1,3 ppm n'est pas claire et le signal élargi à 6,2 ppm demeure sans attribution (**Fig. 80b).** Cependant, sa présence dans les échantillons irradiés et non irradiés implique qu'il n'est pas dû à l'irradiation**.** La mise en évidence de H_2 piégé, par RMN du proton dans des échantillons de $Ca(OH)_2$ irradiés, permet de supposer que la « production différée » résulte bien de la migration de H_2

moléculaire formé dans le matériau durant le processus d'irradiation. Cette migration, du volume vers la surface des particules, se fait via un mécanisme de transport thermo-activable, ce qui explique un relargage facilité par la température (**Fig. 79b)**.

3.3.2.2 Suivi de la quantité de H_2 piégé par RMN

Afin de confirmer l'attribution du signal RMN à 4,3 ppm, la présence de H_2 piégé et la production différée de H_2, l'intensité des signaux RMN des deux échantillons irradiés a été suivie dans le temps pour différents traitements thermiques. De légers décalages sont parfois observés dans les spectres RMN. A chaque fois, le spectre est recalé en utilisant le pic à 4,3 ppm et le massif à 1,3 ppm comme repère. L'intensité du signal à 1,3 ppm, inconstant, ne présente pas de sens de variation particulier. Il convient néanmoins de rappeler que les signaux observés, pour un temps d'écho de 2 ms (**Fig. 80b**), concernent une infime fraction des protons contenus dans l'échantillon. Le premier échantillon a été exposé à des recuits successifs à des températures de 70°C, 90°C et 115°C (**Fig. 81a**) tandis que le second échantillon a été conservé à température ambiante comme échantillon de contrôle (**Fig. 81b**). Afin de ne pas l'endommager, le bouchon en plastique du rotor a été retiré durant les traitements thermiques effectués sur le premier échantillon.

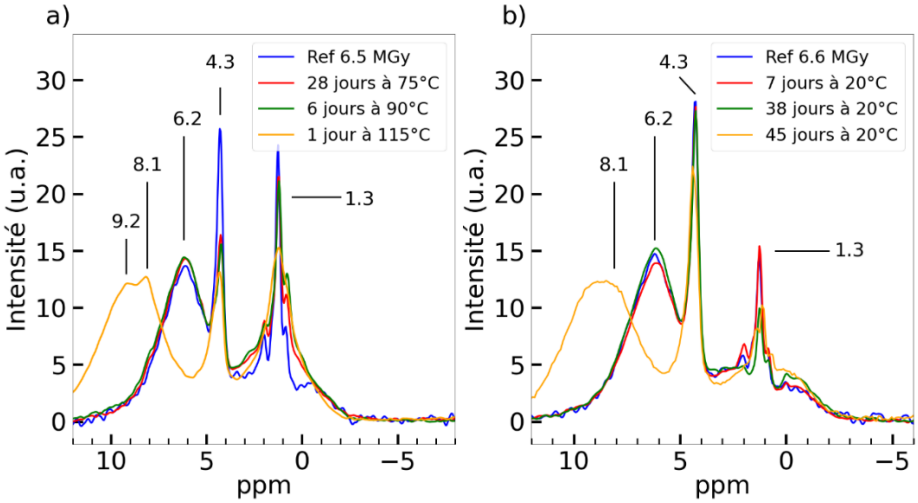

Fig. 81 : *Evolution du spectre RMN ^{1}H MAS des échantillons de portlandite H.S. irradiés. a) Influence des recuits successifs sur le spectre RMN de la portlandite irradiée à 6,5 MGy. b) Evolution du spectre RMN de la portlandite irradiée à 6,6 MGy à température ambiante. Spectres enregistrés avec un temps d'écho de 2 ms.*

D'après la **Fig. 81a**, l'intensité du signal à 4,3 ppm décroît progressivement avec le temps et l'intensité des traitements thermiques. Au contraire, cette décroissance est très peu marquée pour l'échantillon conservé à température ambiante (**Fig. 81b**). Ce comportement est cohérent avec les mesures directes effectuées par µ-GC à différentes températures (**Fig. 79**). La diminution plus rapide du signal à 4,3 ppm sur l'échantillon subissant des recuits est donc cohérente avec un relargage différé thermo-activable. Par ailleurs, la faible diminution du signal de l'échantillon conservé à température ambiante est cohérente avec un relargage différé possible, mais plus limité à basse température. Suite à une

interruption des expériences de recuit, d'une durée de 2 semaines, une modification importante de la forme du spectre a été observée à la reprise des mesures. Le signal à 6,2 ppm semble ainsi décalé à environ 8 ppm (spectre correspondant au traitement thermique à 115°C sur **Fig. 81a** et 55 jours sur la **Fig. 81b).** Cette modification affectant les trois échantillons (non irradié, irradié conservé à température ambiante et irradié recuit), cela implique qu'elle n'est due ni aux traitements thermiques, ni à l'irradiation mais bien à une forme de vieillissement affectant les trois échantillons. L'adsorption d'eau ou la carbonatation sont des phénomènes éventuellement responsables de ce changement.

Afin de mieux visualiser la décroissance du signal RMN dû à la libération de H_2 piégé, l'intensité du signal à 4,3 ppm a été extraite. A cet effet, un spectre de référence, enregistré dans les mêmes conditions et appartenant à l'échantillon de portlandite non irradiée, est retranché au spectre dont il faut extraire la composante (**Fig. 82)**. Afin de limiter la contribution des autres signaux, les spectres utilisés sont ceux ayant été enregistrés avec un temps d'écho de 2 ms.

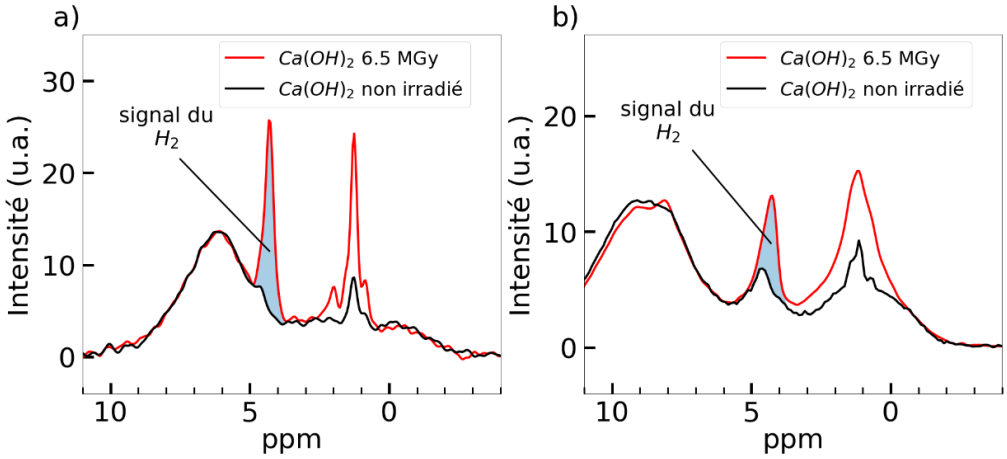

***Fig. 82** : Calcul de l'aire du signal due à H_2 piégé. a) Extraction du signal à 4,3 ppm avant les deux semaines d'interruption. b) Extraction du signal à 4,3 ppm après les deux semaines d'interruption. Spectres enregistrés avec un temps d'écho de 2 ms.*

La **Fig. 82a** présente un exemple de cette opération avant l'interruption ayant engendré un décalage du signal à 6,2 ppm vers 8 ppm. La même opération réalisée après est présentée sur la **Fig. 82b**. Dans les deux cas l'extraction de l'aire du signal à 4,3 ppm (partie du spectre bleutée) ne présente aucune difficulté et peut se faire par soustraction des deux spectres. La **Fig. 83** présente l'évolution de l'aire du signal appartenant au H_2 piégé pour les deux échantillons de portlandite irradiées. Comme observé (**Fig. 81**), la décroissance de l'intensité du signal de l'échantillon ayant subi des recuits est bien plus marquée que celle de son homologue conservé à température ambiante. La faible décroissance du signal de l'échantillon conservé à température ambiante est cohérente avec une production différée possible mais limitée à basse température (**Fig. 79b**). Concernant l'échantillon irradié à 6,5 MGy, la diminution du signal se fait par strate avec les paliers de température. Ce comportement rappelle celui déjà observé (**Fig. 79a**)**,** ce qui confirme le lien entre ce signal et la production différée de H_2. Après 28 jours à 70°C, l'échantillon irradié à 6,5 MGy contient encore environs 50% de H_2 **(Fig. 83),** ce qui est également cohérent avec les résultats de l'expérience de recuit à 75°C de la **Fig. 79**. L'ajout d'un traitement d'une

semaine à 90°C et d'une semaine à 115°C permet de réduire la quantité de H_2 à environ 30% de la quantité initiale. Ce résultat est aussi cohérent avec ceux de la **Fig. 79a** pour laquelle un traitement à 100°C ne permet pas de s'approcher d'un état de libération totale du H_2 avant deux mois.

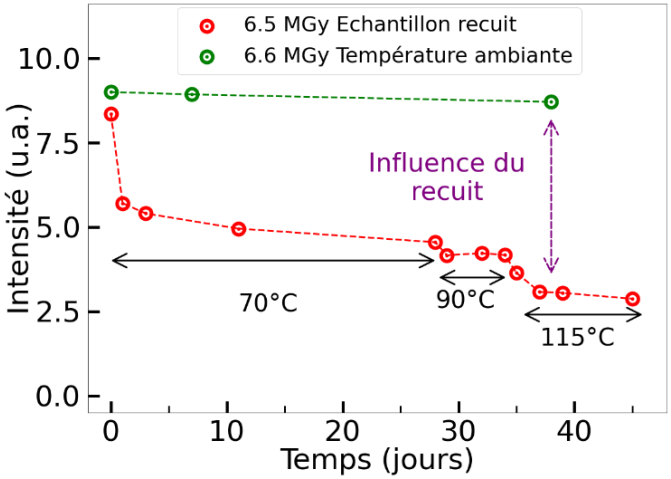

Fig. 83 : *Evolution de l'amplitude du signal à 4,3 ppm des spectres RMN avec les traitements thermiques. Rouge : échantillon irradié à 6,5 MGy et soumis à des recuits successifs. Vert : Echantillon conservé à température ambiante.*

Il est possible d'estimer comment une molécule de H_2 pourrait s'incorporer dans le réseau cristallin de la portlandite par des considérations stériques. Il peut ainsi être intuité que la position la plus probable, permettant de minimiser la distance aux autres atomes, se situe entre les plans formés par les atomes d'hydrogène. En assimilant chaque atome à son rayon de covalence : calcium (180 ppm), oxygène (63 ppm) hydrogène (32 ppm), il est possible de démontrer que cette position n'entraine pas de déformation du cristal. Cette localisation probable a été confirmée par des calculs DFT, effectués par Etienne Balan. Les calculs ont été réalisés en incorporant et en relaxant une molécule de H_2 dans une maille de portlandite de 3x3x3. La simulation a été réalisée en utilisant une fonctionnelle PBE, optimized norm-conserving, pseudopotentials et un cutoff à 80 Ry. La **Fig. 84** présente une illustration Vesta de la position probable d'une molécule de H_2 dans le réseau cristallin de la portlandite.

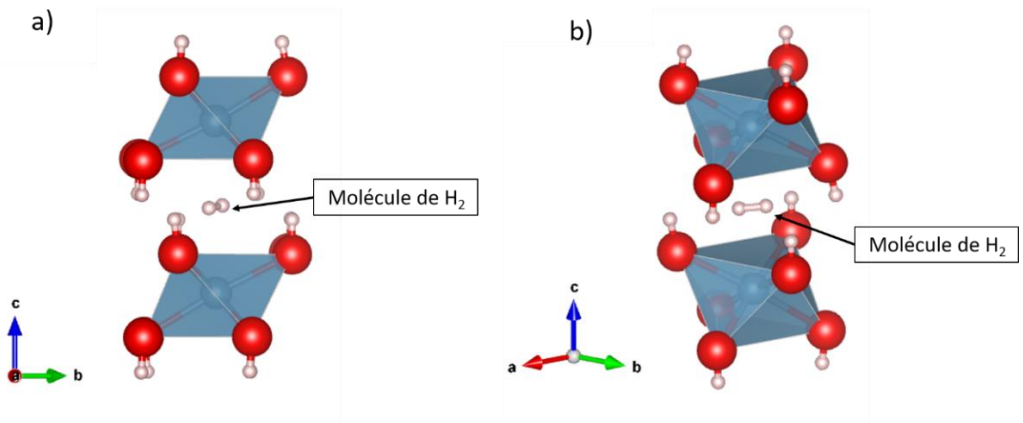

Fig. 84 *: Position probable d'une molécule de H_2 dans la maille cristalline de portlandite. Figures réalisées sous Vesta à partir des cacluls DFT réalisés par Etienne Balan.*

La position de la molécule de H_2 de la **Fig. 84** a été obtenue à partir des calculs DFT réalisés par Etienne Balan. Notons que la non déformation du cristal correspond à un cas idéal. En effet, l'utilisation d'une autre définition pour le rayon atomique tel que le rayon de Van Der Waals ne permet pas l'insertion de molécules de H_2 sans déformation du cristal. Des analyses DRX, effectuées sur des échantillons de $Ca(OH)_2$ irradiés à 300 MGy, ont mis en évidence un élargissement des pics ainsi qu'un déplacement des pics vers des angles plus petits avec l'irradiation [168]. Bien que non mentionné par les auteurs, ce résultat pourrait être attribué à une déformation du cristal due à l'accumulation de H_2 piégé [168]. En conclusion, des molécules de H_2 peuvent s'insérer dans le réseau cristallin de la portlandite, moyennant des déformations limitées de ce dernier. Par ailleurs, avec une irradiation prolongée, il est possible que les défauts de structure de plus en plus nombreux constituent des sites accueillant davantage de molécules de H_2.

3.3.2.3 Analyse quantitative par RMN du H_2 piégé

La RMN est une méthode qui présente l'intérêt d'être quantitative. Ainsi, l'aire d'un pic est directement proportionnelle à la quantité de spins détectés dans l'échantillon. Contrairement à la méthode de détection par écho de spin, la méthode Easy [127,128] ne nécessite pas de délai entre l'impulsion radiofréquence et la détection des signaux RMN. Cette méthode n'entraîne donc pas de diminution des signaux due à la décroissance de l'aimantation transversale (**Eq. 12** et **Eq. 13**). Ainsi, lorsqu'un spectre est enregistré avec le protocole Easy, l'aire relative des différents pics correspond aux quantités relatives des différents protons contenus dans la portlandite. Cela n'est pas vrai lorsqu'un temps d'écho est appliqué car certains signaux disposant d'un temps T2 court diminuent plus rapidement que ceux présentant un T2 long. L'inconvénient du mode Easy réside dans le fait que, sans diminution sélective des signaux du mode écho, le signal des liaisons CaO-H est si intense qu'il empêche d'estimer l'aire des autres pics. Des méthodes de déconvolution spectrale ont été essayées mais se sont montrées peu efficaces.

Cette difficulté peut être contournée en utilisant de façon appropriée les modes d'acquisition Easy et de détection par écho de spin. Puisque la masse des échantillons est connue, il est possible de connaître la quantité théorique de liaisons CaO-H dans l'échantillon. En supposant que le spectre RMN d'un échantillon en mode Easy est constitué quasi-exclusivement par le signal des liaisons Ca-O-H, le calcul de l'intégrale du spectre permet d'obtenir la constante de proportionnalité *c* entre l'aire d'un signal non atténué et le nombre de protons *n(H)* (**Eq. 33**).

$$n(H) = \frac{2.m_{échantillon}}{M(Ca(OH)_2)} = c.\int s(x).dx \qquad \textbf{Eq. 33}$$

En notant $A_{Easy}^{4,3ppm}$ l'aire théorique du signal associé aux protons des molécules de H_2 piégées enregistrée en mode Easy, il vient :

$$\frac{n(H_2)}{m_{échantillon}} = c.\frac{A_{Easy}^{4,3ppm}}{2.m_{échantillon}} = \frac{1}{M(Ca(OH)_2)}.\frac{A_{Easy}^{4,3ppm}}{\int s(x).dx} \qquad \textbf{Eq. 34}$$

Il n'est pas possible de mesurer l'aire du signal des protons à 4,3 ppm en mode Easy à cause de la trop faible intensité relative de ce signal. Cependant, l'aire théorique du pic à 4,3 ppm en mode Easy peut être déduite en utilisant la relaxométrie des signaux RMN. En effet, d'après l'équation de Bloch, l'intensité du signal à un temps d'écho fixé décroît exponentiellement par rapport à celle du mode Easy. Ainsi, l'intensité du signal RMN à 4,3 ppm enregistré à un temps d'écho t_{echo} quelconque vérifie :

$$A_{t_{echo}}^{4,3ppm} = e^{-\frac{2.t_{echo}}{T2}} A_{Easy}^{4,3ppm} \qquad \textbf{Eq. 35}$$

La quantité de H_2 piégée peut donc être déduite de l'intégrale du signal à 4,3 ppm d'un spectre enregistré à un temps d'écho quelconque par la relation :

$$\frac{n(H_2)_{piégé}}{m_{échantillon}} = \frac{e^{\frac{2.t_{echo}}{T2}}}{M(Ca(OH)_2)}.\frac{A_{t_{echo}}^{4,3\,ppm}}{\int s(x).dx} \qquad \textbf{Eq. 36}$$

La seule difficulté de l'**Eq. 36** consiste à déterminer le temps de la relaxation T2 associé aux protons issus des molécules de H_2 piégé. Cette information peut être obtenue en acquérant des spectres à différents temps d'écho. En effet, le signal à 4,3 ppm présente un temps de relaxation T2 très long par rapport aux autres signaux. En utilisant des temps d'écho suffisamment élevés, il est possible de l'isoler facilement. Le calcul de l'aire associée, à différents temps d'écho, permet par régression exponentielle de déterminer à la valeur du temps T2 associé aux protons des molécules de H_2 piégées (**Fig. 85**).

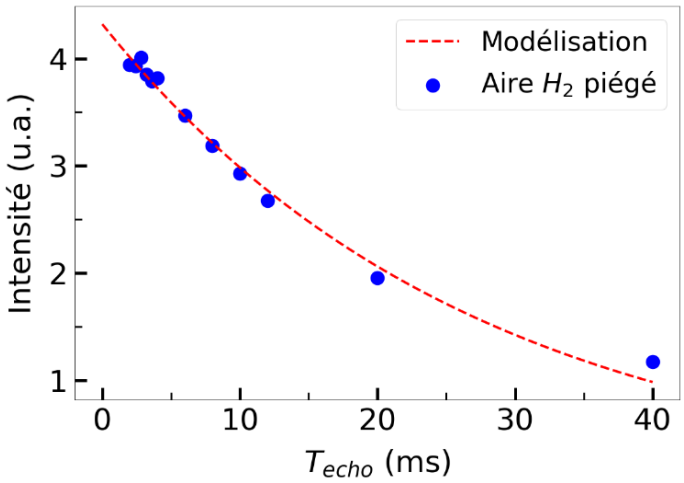

***Fig. 85** : Evolution de l'intensité du signal à 4,3 ppm à différents temps d'écho. Bleu : points expérimentaux ; ligne pointillée rouge : modélisation exponentielle avec un temps T2 = 54 ms.*

La régression exponentielle conduit à un temps de relaxation T2 = 54 ms. Le calcul de l'aire associée aux protons des molécules de H_2 piégé a déjà été présenté **Fig. 83**. Cette étude a été réalisée avec un temps d'écho de 2 ms. D'après l'**Eq. 35,** l'aire calculée correspond donc à $e^{-\frac{2\times2}{54}}$ = 93% de celle qui aurait été obtenue en mode Easy. Le calcul de la concentration en H_2 piégé juste après l'irradiation donne une

valeur de 7,7 $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1} pour l'échantillon irradié à 6,5 MGy et 8,3 $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1} pour l'échantillon irradié à 6,6 MGy. Ces valeurs seront discutées dans la partie suivante, en lien avec les mesures effectuées par µ-GC.

La mise en évidence, par RMN ^{1}H, de H_2 radiolytique résiduel dans la structure de la portlandite montre que la production différée de H_2 est une conséquence de la cinétique lente de son transport dans le solide. Si l'utilisation des termes production « immédiate » et « différée » est commode, la frontière temporelle entre les deux concepts s'avère toutefois arbitraire car la durée d'irradiation implique un recouvrement plus ou moins important. Autrement dit, à partir d'une mesure globale, les processus de production et de transport de H_2 ne peuvent être découplés et une partie du H_2 « immédiat » (logiquement associé à une production de surface ou proche de la surface) comporte inévitablement du H_2 différé ayant eu le temps de migrer durant l'irradiation. Ce transfert est d'autant plus important que l'irradiation est longue.

3.4 Production totale de H_2

En raison du relâchement progressif de H_2, la production de dihydrogène résultant de l'irradiation de la portlandite est difficile à quantifier. Comme mentionné dans les paragraphes précédents, un traitement thermique à 180°C pendant trois jours permet de relâcher plus de 95% de H_2 piégé dans la portlandite, ce qui permet son estimation (**Fig. 79**). Dans les paragraphes suivants, la quantité de H_2 libérée au cours de ce traitement sera appelée $n_{différée}$ (bien qu'obtenue de façon forcée) par opposition à $n_{immédiat}$, définie comme la quantité de H_2 directement mesurable après l'irradiation. Une nouvelle entité n_{tot} est alors définie comme la somme des deux termes précédents :

$$n_{tot} = n_{immédiat} + n_{différée} \qquad \textbf{Eq. 37}$$

n_{tot} apparaît comme une grandeur plus pertinente pour remonter au rendement réel résultant de l'événement primaire (coupure de la liaison O-H) et aux mécanismes réactionnels consécutifs conduisant à la formation de H_2.

3.4.1 Evolution de la production totale de H_2 avec la dose

3.4.1.1 Répartition du H_2 après irradiation.

L'évolution de n_{tot} (normalisée par la masse de l'échantillon) et de ses deux composantes, $n_{immédiat}$ et $n_{différée}$, a été étudiée sur une large gamme de doses avec des électrons accélérés. Une première analyse par µ-GC, réalisée directement après l'irradiation, permet d'estimer la production de H_2 immédiat. Un traitement thermique de 3 jours à 180°C est alors appliqué sur chaque échantillon. Le H_2 est à nouveau mesuré par µ-GC, ce qui permet d'obtenir la grandeur $n_{différée}$. La valeur de n_{tot} est alors obtenue par la somme de ces deux quantités (**Eq. 37**). Cette approche diffère des approches précédentes, car chaque point est issu d'un échantillon indépendant là où les irradiations successives permettent la réutilisation

d'un même échantillon. L'évolution de la production totale et de ses deux composantes a été étudiée de 10 kGy à 5,7 MGy (**Fig. 86a).**

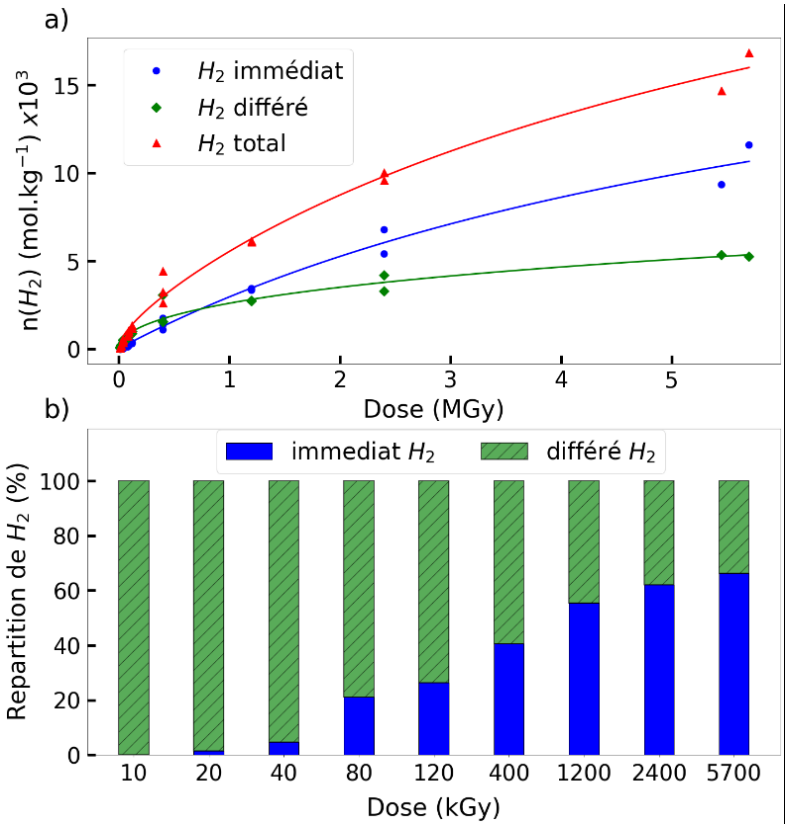

Fig. 86 : *a) Évolution des quantités de H_2 "immédiat" (bleu), "différé" (vert) et total (rouge), normalisées par rapport à la masse de portlandite H.S., pour différentes doses d'irradiation réalisées avec des électrons accélérés. Les courbes correspondent à l'ajustement des données. b) Contribution relative de la production immédiate et différée de H_2 à la production totale pour différentes doses. Pour chaque dose, au moins deux échantillons ont été irradiés et chauffés afin d'assurer la reproductibilité des résultats.*

La courbe verte (**Fig. 86a**) représente la quantité de H_2 stockée dans le matériau juste après l'irradiation. Le dernier point de mesure a été réalisé à 5,7 MGy. L'extrapolation de cette quantité de H_2 à 6,5 MGy fournit une valeur de (5,8 ± 0,4) $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1}. Cette valeur peut être directement comparée avec les mesures quantitatives réalisées par RMN fournissant une concentration en H_2 d'environ 8 $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1} pour un échantillon irradié à 6,5 MGy. L'ordre de grandeur de l'estimation de la quantité de H_2 stockée entre les deux méthodes est donc cohérent. Notons toutefois que la mesure par µ-GC donne une valeur inférieure à celle mesurée par RMN ^{1}H. Plusieurs points peuvent être avancés pour expliquer cette différence. Tout d'abord, si une incertitude intrinsèque à la mesure de H_2 par µ-GC a été estimée à 7% (**Tableau 17**), la RMN n'a fait l'objet d'aucune étude de ce type et l'incertitude de cette méthode est donc inconnue. De plus, la RMN permet de détecter tous les protons issus des molécules de H_2 piégé. Au contraire, la mesure directe par µ-GC, après traitement thermique, ne permet de détecter que H_2 relâché à l'issue du recuit de 3 jours à 180°C. Si la quantité de H_2 relâchée par un tel traitement est attendue comme proche de la quantité de H_2 piégé, elle ne peut toutefois correspondre qu'à une valeur minimisée de la quantité réelle.

D'après la **Fig. 86a**, la production totale de H_2 ralentit avec la dose délivrée (courbe rouge). Un tel phénomène suppose l'apparition d'une forme de saturation dans le matériau. De manière générale, la diminution de la production totale ne peut pas être attribuée à une réduction du nombre de liaisons O-H disponibles. En effet, en supposant qu'une molécule de H_2 est le produit de la radiolyse de deux liaisons O-H, alors il est possible d'estimer le nombre liaisons O-H endommagées durant l'irradiation. En considérant une production totale de 17 $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1} à 5,7 MGy, alors moins de 0,3% des liaisons O-H ont été affectées. Cette proportion apparaît très insuffisante pour justifier la baisse observée.

En accord avec les résultats déjà établis (**Fig. 73**), la production immédiate de H_2 (courbe bleue) est nulle à 10 kGy et quasiment nulle à 20 kGy. La production différée est en contrepartie importante (une quantité notable de H_2 est mesurée à 10 et 20 kGy après le traitement à 180°C). Cependant, une diminution progressive, de la contribution relative de la production différée, est observée à mesure que la dose délivrée augmente. En effet, cette dernière passe de 100% à 10 kGy à 34% à 5,7 MGy (**Fig. 86b**). Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette diminution. Tout d'abord une irradiation à haute dose, et donc plus longue, implique mécaniquement qu'une plus grande quantité de H_2 différée sera comptabilisé dans la catégorie immédiat. Bien que non négligeable cet effet doit cependant rester faible, étant donné que la durée maximale d'une irradiation est d'une journée, et que la cinétique de relargage du H_2 piégé est assez lente à température ambiante (**Fig. 79b**). Il est donc plus probable que la diminution observée soit due à des mécanismes de recyclage interne. En effet, la formation et l'évacuation de H_2 dans l'atmosphère se fait sans l'émission d'espèces oxydantes et en particulier de $O_{2(g)}$. Cette absence d'observation, de contrepartie oxydante au H_2, est un phénomène bien connu en radiolyse des solides [65,169]. Si ces espèces ne sont pas observées expérimentalement, un simple bilan de conservation implique néanmoins qu'elles existent, car le H_2 ne peut pas être le seul produit formé au cours de la radiolyse. Le départ de H_2, de la structure du minéral, s'accompagne donc probablement de l'accumulation progressive d'espèces oxydantes dans le volume du matériau. Ces espèces sont surement capables de réagir avec le H_2 ou ses précurseurs, ce qui limite progressivement la capacité du minéral à produire et stocké H_2. Bien que cet aspect concerne l'ensemble de la production il touche majoritairement le H_2 contenu dans le solide, ce qui limite progressivement le poids relatif de la production différée.

3.4.1.2 Rendement radiolytique total

Afin de simuler la radiolyse dans une matrice cimentaire, il est important de connaître la valeur des rendements respectifs à considérer pour décrire la production de H_2 dans le système "eau interstitielle + phases solides" sous irradiation. Contrairement au cas de l'eau où des rendements primaires (constants dans le temps) peuvent être appliqués pendant tout le processus, il n'est pas possible de prendre en compte un rendement fixe pour la portlandite pour plusieurs raisons :

1) H_2 n'est probablement pas un produit primaire de la décomposition radiolytique de $Ca(OH)_2$,

2) la production observée intègre des processus secondaires de transport et de recombinaison.

Il convient donc d'utiliser une notion de rendement effectif permettant d'appréhender l'efficacité de l'irradiation en fonction du temps. Comme les trois quantités $n_{mmédiat}$, $n_{ifféré}$, n_{tot} ont été mesurées séparément, un rendement radiolytique effectif peut être calculé numériquement pour chaque catégorie en dérivant les fonctions d'ajustement respectives. Chaque rendement est alors calculé numériquement par l'équation :

$$G_j^e(H_2) = \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial n^j(H_2)}{\partial D} \qquad \textbf{Eq. 38}$$

Avec : m la masse de l'échantillon (en kg) ; n^j la production de H_2 (immédiat, différé ou total) (en mol) ; D la dose reçue par l'échantillon en $J.kg^{-1}$.

La **Fig. 87** présente l'évolution avec la dose des différents rendements effectifs.

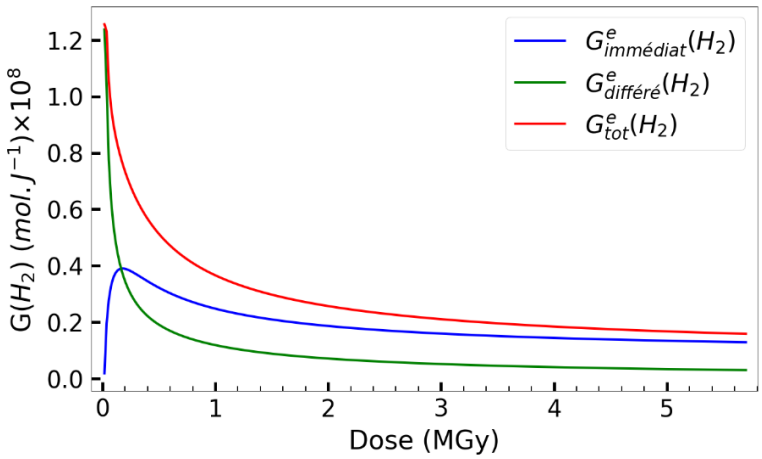

***Fig. 87** : Evolution des rendements radiolytiques effectifs partiels et total de H_2 en fonction de la dose : $\boldsymbol{G^e_{immédiat}}$ (bleu) ; $\boldsymbol{G^e_{différé}}$ (vert) et $\boldsymbol{G^e_{tot}}$ (rouge).*

Le rendement effectif total (en rouge) présente une diminution nette avec la dose (**Fig. 87**), phénomène encore plus marqué pour sa composante différée (en vert) qui tend fortement vers 0 après quelques MGy. La composante immédiate (en bleu) peut être assimilée à un rendement apparent (H_2 observable) dont l'évolution est plus complexe puisqu'il est très faible aux plus faibles doses. Cet effet est dû au décalage de dose, entrainant une production nulle entre 0 et 30 kGy (**Fig. 73b**). Passée cette valeur, le rendement immédiat augmente rapidement avec la dose jusqu'à un maximum de 0,4 $\times10^{-8}$ $mol.J^{-1}$ puis diminue légèrement au-delà, avec une tendance à se confondre avec le rendement total à forte dose. La gamme d'évolution est typiquement de plusieurs centaines de kGy, expliquant pourquoi une relation linéaire apparente a été observée entre la dose et la production immédiate de H_2 (**Fig. 73a)**.

L'existence d'un rendement nul pour la composante $G^e_{différé}$ après plusieurs MGy implique que le matériau n'est plus capable de stocker davantage de H_2. Cet état traduit probablement un équilibre entre la production de H_2 ayant lieu dans le volume du matériau, la chaîne de recyclage interne par les espèces oxydantes et la migration d'une partie du H_2 formé du volume vers la surface. Le H_2 migrant vers la surface est alors comptabiliser dans le terme $G^e_{immédiat}$ qui comprend également la radiolyse des liaisons de surface. Dans cet état, la portlandite peut être assimilée à un matériau tampon, saturé de H_2,

et dans lequel une partie de la production interne s'échappe du minéral. Il est important de comprendre qu'une grande partie de H_2 créé dans le volume du matériau, ne sera jamais libéré dans l'atmosphère car ce H_2 fait probablement l'objet d'un renouvellement permanent. Selon le point de vue souhaité, « opérationnel » ou « description générale de la radiolyse », l'utilisation des rendements $G^{e}_{immédiat}(H_2)$ ou $G^{e}_{tot}(H_2)$ sera donc la plus appropriée.

3.4.2 Paramètres pouvant influencer la production de H_2

La production totale, qui permet de tenir compte de la totalité du H_2 formé durant l'irradiation, apparaît comme la grandeur appropriée pour décrire la radiolyse de la portlandite. L'impact de certains paramètres sur cette production totale a été étudié, parmi lesquels le débit de dose, la surface spécifique, la pureté de l'échantillon et la température d'irradiation.

3.4.2.1 Débit de dose

Le débit de dose peut avoir une grande importance sur la production de H_2 immédiat. En effet, les expériences menées sous irradiation γ ont mis en évidence un rendement de production de H_2 immédiat de 0,81 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} (**Fig. 75**) contre 0,30 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} avec des électrons accélérés (**Fig. 73**). Une telle différence peut être en partie expliquée par un temps d'irradiation plus long sous rayonnement gamma. En effet, la production de H_2 immédiat et différé ayant lieu simultanément, une partie de H_2 différé est comptabilisée en H_2 immédiat. Il apparaît donc plus adéquat de comparer les productions totales des deux modes d'irradiation car cela permet de s'affranchir des problématiques de transfert de la production différée vers la production immédiate. Afin d'évaluer la production totale sous irradiation γ sur une gamme de doses allant de 20 à 160 kGy, treize ampoules contenant de la portlandite H.S. ont été irradiées dans l'irradiateur panoramique au ^{60}Co. Comme pour les irradiations avec des électrons accélérés, la production différée peut être évaluée par traitement thermique à 180°C pendant trois jours. La **Fig. 88** présente la comparaison des productions totales obtenues à l'issue des irradiations γ et avec des électrons accélérés.

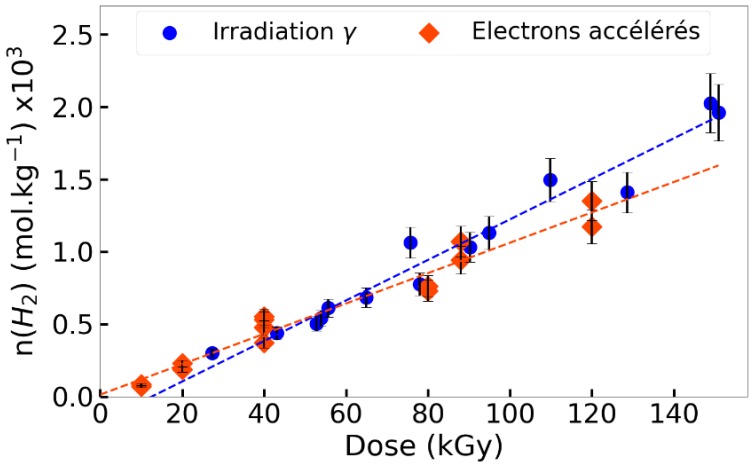

***Fig. 88** : Comparaison de la production totale de H_2 de la portlandite H.S. après irradiation par rayonnement γ et par des électrons accélérés.*

Un rendement effectif total de (1,1 ± 0,2) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} est déterminé pour les irradiations menées avec des électrons accélérés et de (1,4 ± 0,2) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} pour les irradiations gamma. La valeur légèrement supérieure en rayonnement gamma implique que les faibles débits de dose sont potentiellement plus efficaces pour produire le H_2 radiolytique. Un résultat similaire avait déjà été observé sur des verres nanoporeux [156]. Cependant, alors qu'un écart de production d'un à deux ordres de grandeur a été rapporté pour les verres nanoporeux, la production totale de H_2 de la portlandite est relativement similaire pour les deux modes d'irradiation. Cela implique que le matériau est relativement peu sensible au débit de dose du rayonnement.

Ainsi, la forte production immédiate de H_2 des irradiations gamma (**Fig. 75**) est partiellement contrebalancée par une production différée plus faible que celle mesurée avec des électrons accélérés. Ce transfert ne peut être la seule conséquence des temps d'irradiation plus élevés en γ et il est probable que des effets de débit de dose influencent la production effective. Le très fort débit de dose des électrons accélérés provoque notamment l'apparition de fortes concentrations en précurseurs réactionnels à chaque impulsion. Ces fortes concentrations induisent des recombinaisons immédiates favorisant la production de H_2 volumique dans le matériau. Au contraire, le rayonnement gamma produit un flux continu de précurseurs réactionnels en faible concentration. Ces espèces sont alors capables de migrer vers la surface, qui est un lieu réactionnel privilégié, favorisant ainsi une production immédiate de H_2 plus importante.

3.4.2.2 Surface spécifique

Si la production immédiate de H_2 est majoritairement due à une production de surface tandis que la production différée est liée à des phénomènes de transport de H_2 volumique, alors le ratio entre ces deux grandeurs doit dépendre de la taille des particules. La surface spécifique est une grandeur qui est directement liée à la taille des particules d'un matériau pulvérulent. Pour une substance donnée, cette propriété découle directement du rapport surface/volume des particules. En supposant des particules globalement sphériques, un rapport de dix dans la surface spécifique induit un facteur de dix dans la taille moyenne des particules. L'observation MEB de particules de portlandite L.S. indique que la poudre est majoritairement constituée d'objets micrométriques (**Fig. 42**) tandis que l'analyse par MET de la portlandite H.S. indique une taille typique de 60 à 100 nm (**Fig. 41**). Ainsi, l'observation directe des deux poudres confirme-t-elle bien un facteur 10 dans la taille des particules constitutives.

Afin de tester l'influence de la surface spécifique sur la production de H_2, la portlandite L.S. de faible surface spécifique a été irradiée par pas de 40 kGy, suivant le même protocole que celui utilisé pour la portlandite H.S. (**Fig. 73a)**. Le rendement radiolytique de production immédiate est alors calculé par régression linéaire (**Fig. 89a**). D'après la **Fig. 89a**, la production immédiate de la portlandite L.S. est plus faible que celle de la portlandite H.S. avec un rendement radiolytique de (0,078 ± 0,01) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} contre (0,30 ± 0,07) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} pour la portlandite H.S.. La production de H_2 étant plus faible pour les grosses particules, il n'est pas possible de mesurer précisément le décalage de dose lors d'une expérience par paliers de 10 kGy, comme cela a été fait pour la portlandite H.S. **(Fig. 73b)**. La valeur du décalage de dose peut néanmoins être déduite à partir de l'interception du régime linéaire avec l'axe

des abscisses. La moyenne sur quatre expériences donne une valeur de 15 ± 5 kGy similaire, aux barres d'erreur près, à la valeur (18 ± 8 kGy) obtenue pour la portlandite H.S. (**Fig. 73a**). Notons que la poudre de $Ca(OH)_2$ L.S. provient de la recristallisation en réacteur hydrothermal de la portlandite H.S. et que ces deux poudres présentent donc la même composition. Puisque le décalage de dose est dû à la présence d'impuretés métalliques (**Fig. 77**), il est normal de retrouver ce comportement dans la poudre de portlandite L.S..

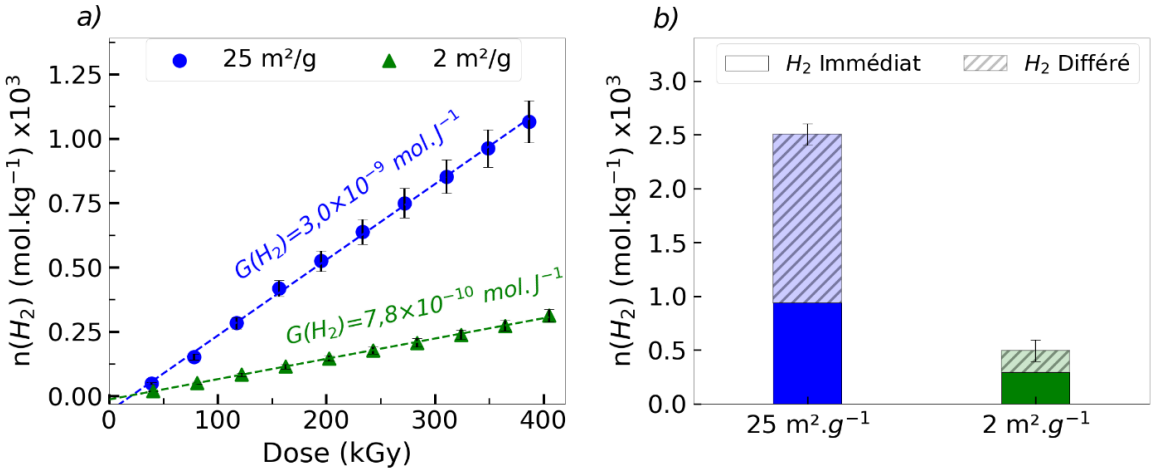

Fig. 89 : *Influence de la surface spécifique sur la production de H_2 : production immédiate après irradiation par pas de 40 kGy (a) et mesure de la production immédiate et différée de dihydrogène après irradiation à une dose de 400 kGy (b) Production différée de H_2 mesurée dans tous les cas après traitement thermique à 180°C pendant trois jours.*

Il est logique que le rendement immédiat en H_2, mesuré juste après l'irradiation soit plus faible (environ 4 fois) pour l'échantillon L.S. que pour l'échantillon H.S. **(Fig. 89a)**. Ce résultat était évidemment attendu dans le cas d'une production de H_2 immédiate majoritairement due à une radiolyse de surface. Concernant la production différée de H_2 à 400 kGy, elle présente une valeur 9 à 10 fois plus faible pour l'échantillon L.S. que pour l'échantillon H.S. (**Fig. 89b)**. Ce résultat est étonnant car en supposant une production de H_2 totale identique entre les deux portlandites, la portlandite L.S. auraient dû contenir une quantité de H_2 différé supérieure à celle de la portlandite H.S. Une explication possible réside dans le fait que la grande taille des particules de $Ca(OH)_2$ L.S. empêche le transport des molécules de H_2 piégées dans le volume et que même le traitement thermique à 180°C n'est plus suffisant pour libérer le H_2 piégé. Il n'a pas été possible d'augmenter la température de recuit pour accélérer le processus car le phénomène de thermolyse limite la température maximale applicable.

Le comportement de la portlandite L.S. a également été investigué à haute dose. Etant donné la faible quantité de produit disponible, seule la production immédiate, mesurée par irradiations successives, a été étudiée. Cette production peut être directement comparée à celle mesurée pour la portlandite H.S. (**Fig. 90**).

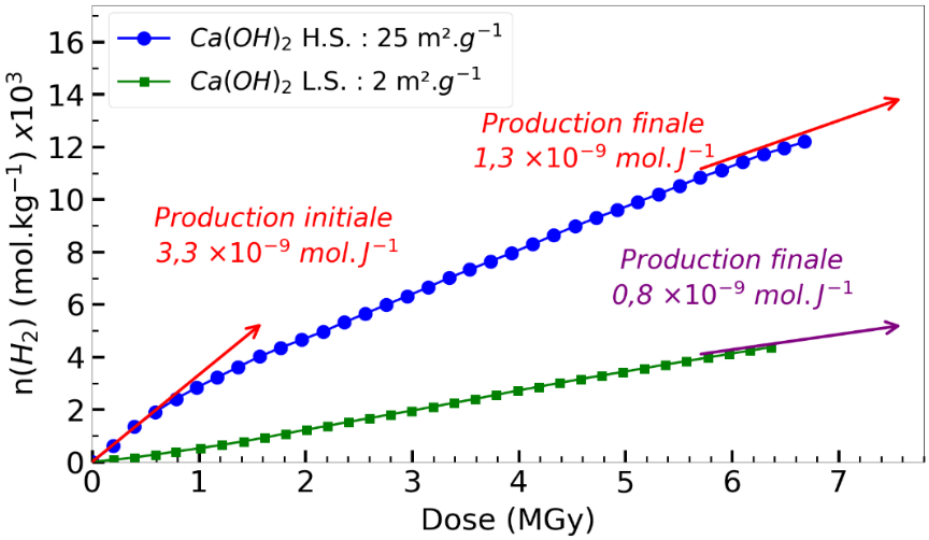

Fig. 90 *: Comparaison de la production de H_2 immédiate à forte dose en fonction de la surface spécifique. Cercles bleus : portlandite H.S. (25 m².g^{-1}); carrés verts : portlandite L.S. (2 m².g^{-1}).*

Contrairement à la portlandite H.S., la variété L.S. montre une évolution de la production de H_2 presque linéaire sur l'intégralité de la gamme de dose étudiée. Le rendement effectif de 0,08 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} est quasi identique à celui déterminé ***Fig. 89a*** avec une irradiation par pas de 40 kGy. Dans le cas de la portlandite L.S., il n'existe plus de point d'inflexion vers 1 MGy qui déterminerait une phase de production initiale plus importante (**Fig. 90**). L'existence de cette dernière pour la portlandite H.S. est compatible avec une contribution plus grande de la surface à la production immédiate au début de l'irradiation. Dans le cas de la portlandite L.S., cette production est limitée car le nombre de liaisons radiolysables en surface devient négligeable vis-à-vis de l'ensemble des liaisons. Un raisonnement géométrique, effectué sur des particules de $Ca(OH)_2$ de 100 nm de diamètre, indique que moins de 0,7% des liaisons O-H peuvent être considérées comme des liaisons de surface (***Tableau annexe 1***). L'existence d'une production linéaire avec la dose suppose l'apparition d'un régime stationnaire traduisant un équilibre entre les phénomènes de production de H_2 radiolytique, son transport du volume vers la surface et l'ensemble des mécanismes de recyclage entraînant la consommation de H_2 ou celle de ses précurseurs. Le rendement de production de H_2 résultant dépend du temps de séjour des espèces mobiles et donc de la taille des particules composant la poudre. Une poudre finement divisée impliquant des temps de migration courts conduit naturellement à un rendement radiolytique de production plus élevé.

3.4.2.3 Pureté de la portlandite

Des mesures de la production totale de H_2, similaires à celles menées sur la portlandite H.S. (**Fig. 86a**) ont été menées sur des échantillons de portlandite ultra-pure. Des modifications significatives de comportement dues à la présence d'impuretés dans la portlandite H.S ont été mises en évidence sur la production immédiate. Pour rappel, ces modifications consistent en une absence de décalage de dose et une production de H_2 immédiat plus importante **(Fig. 77)**. De façon analogue à ce qui a été réalisé sur la portlandite H.S. (**Fig. 86a**), la production totale et ses deux composantes ont été mesurées jusqu'à 2,4

MGy pour des échantillons de portlandite ultra pure (U.P.). La **Fig. 91** compare l'évolution des trois productions de H_2 (immédiate, différée et totale) des échantillons de portlandite H.S. (courbes solides) et d'échantillons de portlandite U.P. (courbes pointillées). Par souci de lisibilité, seules les courbes ajustées sont présentées.

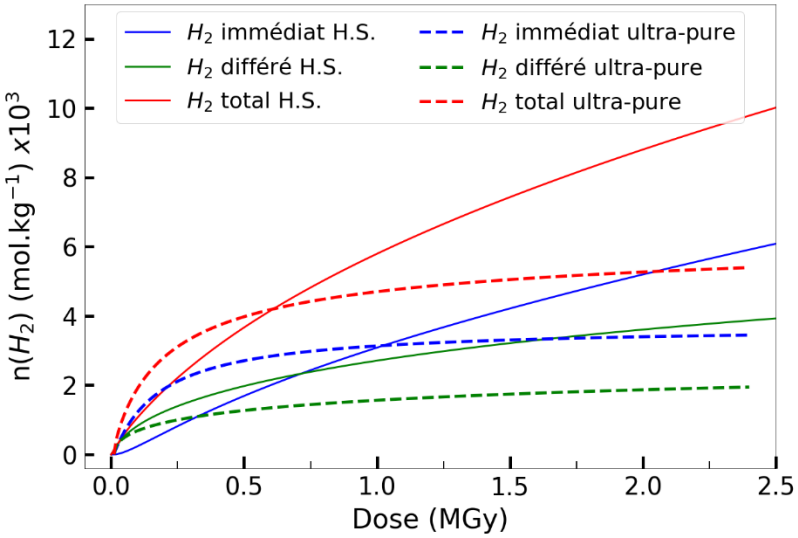

Fig. 91 : *Comparaison des productions de H_2 "immédiat" (bleu), "différé" (vert) et total (rouge), normalisées par rapport à la masse de l'échantillon, pour différentes doses d'irradiation avec des électrons accélérés entre une portlandite H.S. standard (lignes continues) et une portlandite U.P. (lignes pointillées).*

Les trois courbes de production (immédiate, différée et totale) de la portlandite U.P. possèdent une forme assez similaire, contrairement à la portlandite H.S. qui présente une courbe de production immédiate différentes des deux autres. Cette forme est due à une production initiale nulle, qui a été reliée à la présence d'éléments traces métalliques dans le matériau (**Fig. 77 et Tableau 21**).

Contrairement à la portlandite H.S., les trois courbes de production de la portlandite U.P. saturent assez rapidement après quelques centaines de kGy. Une faible évolution est observée entre 1,2 et 2,4 MGy. Au contraire, la portlandite H.S. qui présente une production initiale plus faible, sature à des doses plus importantes et continue à produire H_2 même après plusieurs MGy. Ainsi, il est possible que les impuretés présentes dans la portlandite H.S., initialement très utiles pour réduire la production de H_2, retardent le phénomène de saturation. Les productions de H_2 totale et immédiate de la portlandite H.S. deviennent supérieures à celles de la portlandite U.P. respectivement à 600 kGy et 1 MGy.

Bien que des différences marquées soient observées entre la portlandite H.S. et la portlandite U.P., il convient de nuancer les observations précédentes car leur surface spécifique (mesurée par BET azote) n'est pas identique. Celle de la portlandite U.P. est de seulement 15 $m^2.g^{-1}$, tandis que celle de la portlandite H.S. est de 25 $m^2.g^{-1}$. Cette différence provient probablement d'une poudre initiale de CaO ne présentant pas la même granulométrie. L'irradiation de deux poudres de composition identique mais de surfaces spécifiques différentes a déjà mis en lumière l'importance de ce paramètre dans la production de H_2 (**Fig. 89**). Ainsi, et bien que le rapport entre les deux surfaces spécifiques soit inférieur

à 2, le fait que les deux poudres ne présentent pas la même surface spécifique rend difficile leur comparaison. Le rôle des impuretés et leur influence dans la production radiolytique de H_2 n'est donc pas évident à cerner. Si leur présence permet d'inhiber la production initiale de H_2, leur influence à haute dose est plus ambigüe et pourrait contribuer à retarder le phénomène de saturation de la production de H_2.

3.4.2.4 Température de l'irradiation

La plupart des expériences d'irradiation ont été menées à température ambiante. Cependant, il est connu que la température est un paramètre affectant les rendements radiolytiques des espèces produites, les cinétiques réactionnelles, les processus de transport. Afin d'étudier l'impact de la température sur la production de H_2, des modifications ont été apportées au montage expérimental. L'utilisation d'un décapeur thermique de puissance ajustable a permis d'augmenter la température des échantillons lors d'irradiations réalisées avec des électrons accélérés (**Fig. 92a**).

Afin d'investiguer la production de H_2 à de très basses températures, et pour faire le lien avec certaines mesures par RPE, un montage d'irradiation cryogénique a par ailleurs été mis en place (**Fig. 92b**).

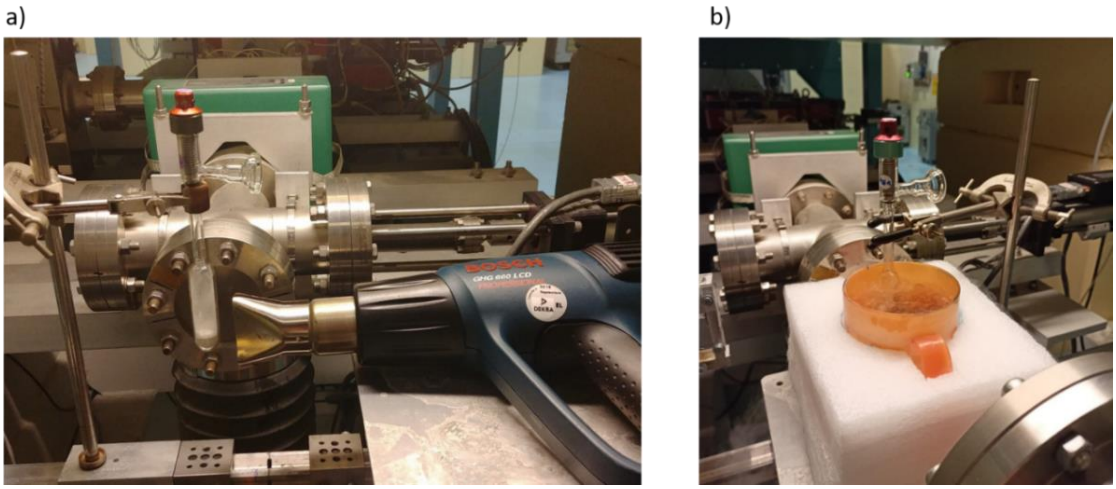

Fig. 92 *: Montage d'irradiation à température variable sous électrons accélérés. a) Montage haute température avec positionnement d'un décapeur thermique de puissance ajustable (la puissance du décapeur est ajustée grâce à un thermocouple placé dans une ampoule test). b) Montage de cryo-irradiation dans un bain d'éthanol en équilibre avec sa glace (température de -114°C).*

Le montage d'irradiation cryogénique (**Fig. 92b**) est composé d'un bain d'éthanol en équilibre avec sa glace à une température de -114°C. L'ensemble est enveloppé dans une mousse isolante en polystyrène. L'ampoule, insérée à l'intérieur du bain, est ainsi maintenue à -114°C durant l'irradiation. Des essais en dosimétrie de Fricke (**cf. §.2.3.2**), réalisés dans un bain d'éthanol à température ambiante, ont permis d'estimer la perte d'intensité du faisceau au travers du montage. Le bain cryogénique est composé d'éthanol, et non d'azote liquide, car ce dernier présente une température d'ébullition de -196°C. Cette température est inférieure à la température de liquéfaction de l'argon (-186°C) et même de solidification (-189°C). L'immersion d'une ampoule d'irradiation dans un bain d'azote entraînerait donc

la liquéfaction rapide de l'argon qu'elle contient. En plus de générer une dépression importante dans l'ampoule, ce qui compromet son étanchéité, la présence d'argon liquide risquerait de modifier la production de H_2 de façon imprévisible. L'utilisation d'un bain d'éthanol à -114°C, permettant de se rapprocher de la température de -196°C sans passer sous celle des -186°C, a donc été retenue. A noter que cette problématique ne se pose pas pour les tubes RPE car ces derniers sont scellés sous vide et peuvent donc être irradiés dans l'azote liquide sans risque de liquéfaction de l'argon (**Fig. 64**).

La **Fig. 93** compare la production de H_2 d'échantillons de portlandite H.S. irradiés à température ambiante et aux différentes températures permises par les montages de la **Fig. 92a** et **Fig. 92b.** D'après la **Fig. 93a,** la production immédiate de H_2, obtenue par irradiation cumulée jusqu'à 400 kGy, est influencée par la température à laquelle se déroule l'irradiation. Les irradiations menées à 55°C doublent quasiment la valeur de la production immédiate, faisant passer la pente de la courbe de $(0,30 \pm 0,07) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} à $(0,58 \pm 0,06) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Au contraire, les irradiations à -114°C dans un bain d'éthanol produisent une réponse identique à celle obtenue dans le cas d'une irradiation à 20°C. Après irradiation, les échantillons sont traités thermiquement à 180°C afin d'estimer la production différée et totale à 400 kGy. Les résultats sont présentés sur la **Fig. 93b.** Comme pour la production immédiate de H_2, les productions différées à 400 kGy des échantillons irradiés à 20°C et à -114°C sont quasiment identiques, ce qui conduit à une production totale similaire. Les basses températures semblent donc avoir peu d'effet sur la production de H_2 et sa répartition. D'après la littérature, la mesure de la production de H_2, résultant de l'irradiation d'eau solide, a montré qu'après une forte diminution de la production entre -15°C et -100°C, aucune variation significative n'était observée entre -100°C et -200°C [170]. De manière analogue, il est possible que la portlandite présente un plateau de production, caractérisé par une efficacité de production variant peu en dessous de 20°C.

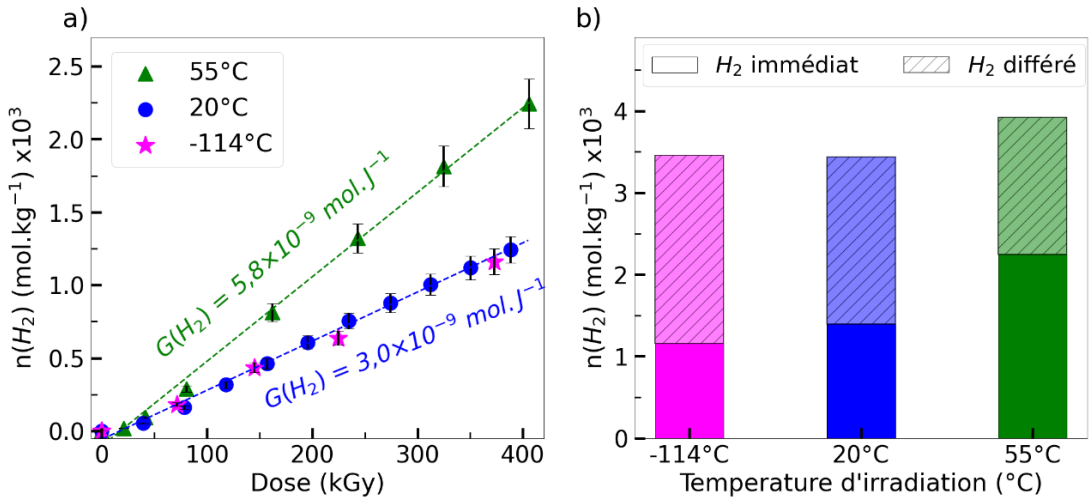

Fig. 93 : *Influence de la température d'irradiation sur la production de H_2. a) Influence de la température d'irradiation sur la production immédiate cumulée. b) Influence de la température sur la production totale, immédiate et différée mesurée à 400 kGy.*

Concernant les échantillons irradiés à 55°C, la production totale de H_2 est supérieure à celle des échantillons irradiés à 20°C. De manière générale, l'augmentation du rendement radiolytique de

production de H_2 avec la température est un effet connu dans l'eau liquide [171], et il n'est pas surprenant de retrouver un tel effet dans la portlandite. Il est également possible d'observer que la distribution de la quantité de H_2, entre la composante différée et immédiate, varie avec l'augmentation de température. Une température plus élevée favorise le transport des molécules de H_2 et conduit à transférer la production différée vers la production immédiate. Une température plus haute aura donc tendance à limiter la rétention de H_2, ce qui conduit à une production immédiate plus importante et une quantité de H_2 stockée plus faible

3.4.3 Irradiation sous différentes atmosphères gazeuses

Les irradiations des échantillons de $Ca(OH)_2$ ont été réalisées sous argon ultra-pure. Ce gaz est chimiquement inerte et n'offre aucune possibilité de réaction entre l'atmosphère et la poudre. Afin de tester une éventuelle modification de comportement avec la nature de l'atmosphère gazeuse, des irradiations ont été menées sous différentes atmosphères.

3.4.3.1 Air synthétique

Le dioxygène contenu dans l'air est une espèce potentiellement très réactive. Sa présence est susceptible de modifier la production de H_2 radiolytique, en particulier si celle-ci est due à des phénomènes de surface. Afin de simuler une irradiation à l'air ambiant, des irradiations sous air synthétique ont été effectuées avec des électrons accélérés. L'air synthétique (A.S.) est un mélange de $N_{2(g)}/O_{2(g)}$ parfaitement sec en proportion 80% et 20%. Le même protocole que pour les irradiations sous argon a été utilisé. La **Fig. 94** compare la production de H_2 de deux échantillons irradiés sous air synthétique (respectivement nommés A.S.1 et A.S.2) avec celle d'un échantillon irradié sous argon. Afin de mesurer la production immédiate, les échantillons ont été irradiés successivement par pas de 40 kGy jusqu'à 400 kGy (**Fig. 94a**).

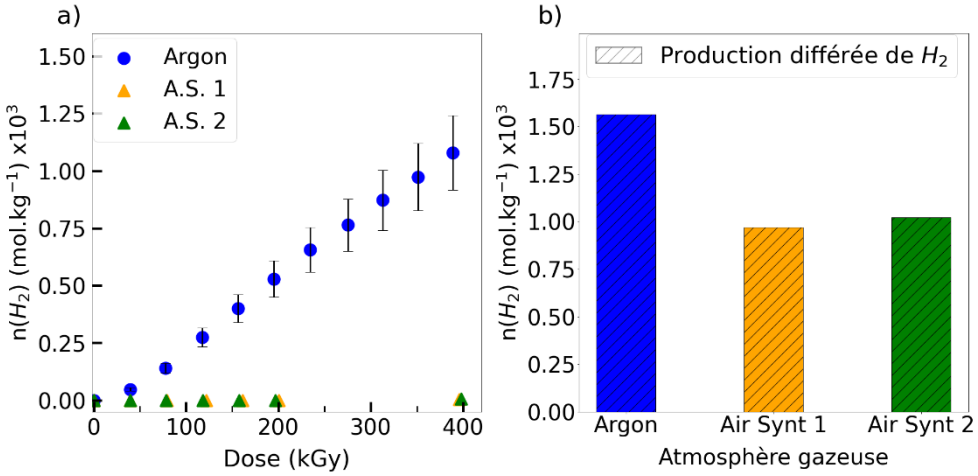

Fig. 94 *: Mesure de la production de H_2 radiolytique de la portlandite H.S. sous air synthétique. a) Mesure de la production de H_2 immédiate par irradiations successives. b) Mesure de la production différée de H_2 après traitement à 180°C pendant trois jours.* Échantillon *A.S.1 chauffé sous air synthétique ; échantillon A.S.2 chauffé sous argon.*

Aucune production immédiate de H_2 n'est observée lorsque l'irradiation est menée sous air synthétique (**Fig. 94a**). La production différée de H_2 a été mesurée par traitement thermique à 180°C pendant trois jours après avoir atteint la dose de 400 kGy. Afin de visualiser un éventuel impact de O_2 sur la production différée, l'échantillon A.S.1 a été chauffé sous air synthétique, tandis que l'échantillon A.S.2 a été chauffé sous argon. D'après la **Fig. 94b**, la production différée de H_2 de l'échantillon A.S.1 et A.S.2 est similaire. Cela implique que la présence de $O_{2(g)}$ inhibe uniquement la production de H_2 à la surface mais ne modifie pas la production de H_2 dans le volume des particules. Cela est cohérent avec l'hypothèse de H_2 différé diffusant dans le solide. D'après la **Fig. 94b** la production différée des deux échantillons irradiés sous air synthétique ne correspond néanmoins qu'à 70% de celle des échantillons irradiés sous argon.

L'expérience d'irradiation sous air synthétique n'a été réalisée que sur deux échantillons et il est donc possible que la différence observée résulte d'erreurs de manipulation. Une autre hypothèse possible est la création d'espèces oxydantes très réactives à la surface du $Ca(OH)_2$ lors de l'irradiation sous air synthétique. Ces espèces seraient alors capables de consommer une partie du H_2 différé lorsque celui arrive à la surface du matériau. Concernant la production immédiate de H_2, son absence lors d'une irradiation sous air synthétique peut être le résultat de deux effets. Le premier est une inhibition des réactions de surface due à une consommation par le dioxygène des précurseurs responsables de la production de H_2 immédiat. Le second suppose que la production de H_2 par radiolyse de la portlandite a lieu mais que le système H_2 + O_2 + substrat + irradiation présente des conditions favorables à une consommation de H_2 par O_2. Afin de tester cette seconde possibilité, une autre expérience a donc été menée

3.4.3.2 Mélange Air/H_2

Pour tester la réactivité de H_2 en présence de O_2 sous rayonnement ionisant, des irradiations ont été réalisées avec un mélange d'air synthétique et de gaz étalon contenant 963 ± 20 ppm de H_2 dilué dans l'argon. Le mélange est élaboré en introduisant une pression P_A du mélange étalon puis de l'air synthétique jusqu'à une pression P_{tot}. La teneur théorique en H_2 du mélange résultant est alors de :

$$ppm(H_2) = 963 \times \frac{P_A}{P_{tot}} \qquad \textbf{Eq. 39}$$

Cette concentration est théorique car l'ouverture et la fermeture des vannes du dispositif de mélange n'est pas instantanée. Afin de remédier à ce problème, une dérivation placée sur le banc de gaz permet de fabriquer deux ampoules, contenant quasi exactement le même mélange de gaz. La première ampoule, non irradiée, sert de référence afin de connaitre la concentration en H_2 du mélange tandis que la seconde ampoule permet de réaliser l'expérience d'irradiation.

Les irradiations ont d'abord été conduites sans substrat dans des ampoules vides afin de vérifier la réactivité du mélange H_2 + O_2 seul. Un mélange contenant environ 50% air synthétique et 50% de gaz étalon a ainsi été irradié. Deux irradiations ont été réalisées à des doses variant de 10 kGy et 120 kGy en équivalent Fricke, ce qui signifie que la dose délivrée est celle qui aurait été reçue par une solution

de Fricke. Afin de valider cette approche, le pouvoir d'arrêt par collision, normalisé par la masse volumique, de l'eau liquide et du mélange de gaz ont été calculés grâce à la base de donnée ESTAR du NIST [172]. Pour des électrons incidents de 10 MeV, une valeur de 1,97 $MeV.cm^2.g^{-1}$ est obtenue dans l'eau liquide contre 1,83 $MeV.cm^2.g^{-1}$ dans le mélange de gaz. Dans la mesure où les électrons sont très pénétrants, une valeur proche implique que les deux milieux absorbent une quantité d'énergie par unité de masse similaire. La dose délivrée dans le mélange gazeux peut donc être supposée comme relativement proche à celle qui aurait été déposée dans une solution de Fricke. Pour chaque irradiation, la teneur en H_2 théorique de l'ampoule de référence et de l'ampoule irradiée sont recensées dans le **Tableau 22**.

Tableau 22 *: Evolution de la concentration en H_2 d'un mélange 50% air synthétique et 50% (1000 ppm H_2/argon) irradié par des électrons accélérés.*

Composition du mélange	Dose ampoule irradiée (kGy)	ppm H_2 théorique	ppm H_2 ampoule de référence	ppm H_2 ampoule irradiée
50% Air synthétique & 50% étalon	10 kGy	510	506	494
50% Air synthétique & 50% étalon	120 kGy	494	473	455

D'après le **Tableau 22**, aucune diminution significative de la teneur en H_2 n'est observée dans les ampoules irradiées par rapport aux ampoules de référence contenant le même mélange gazeux. Cela implique que H_2 ne réagit pas (ou peu) avec le O_2 lorsqu'une irradiation par électrons accélérés est réalisée dans ces conditions. Ce résultat est étonnant car une forte réactivité de H_2 et de O_2 sous rayonnement ionisant a été rapportée dans la littérature [173–176]. La plupart des études ont cependant été réalisées en présence d'un excès de $H_{2(g)}$ par rapport à O_2. La faible teneur en H_2 explique probablement pourquoi aucune diminution significative n'est observée ici.

L'expérience précédente ne tient pas compte de la présence de la portlandite dans l'ampoule d'irradiation. Une expérience similaire a donc été réalisée en introduisant cette fois de la portlandite H.S., préalablement désorbée, dans l'ampoule d'irradiation. Les irradiations ont été effectuées avec un mélange de 50% d'air synthétique et 50% de mélange étalon pour une dose variant de 20 kGy à 400 kGy. La **Fig. 95** présente l'évolution de la concentration en H_2, mesurée par chromatographie, après irradiation du mélange gazeux en présence de portlandite. L'irradiation est réalisée de façon à ce que le faisceau d'électrons cible la zone contenant la portlandite. Chaque point est issu d'un échantillon indépendant présentant une concentration initiale en H_2 de 480 ± 10 ppm.

La **Fig. 95** indique que la concentration en H_2 diminue fortement avec la dose reçue par l'échantillon. La diminution commence avec un régime de décroissance linéaire entre 0 et 80 kGy (**flèche noire**). Il semble donc que l'irradiation de O_2 et H_2 en présence de portlandite induise une forte recombinaison de ces deux espèces. Le dernier point de mesure effectué à 400 kGy présente une concentration en H_2 de 50 ppm, ce qui est assez surprenant. En effet, la poursuite du régime de consommation linéaire de H_2 (flèche noir), aurait dû entraîner une concentration en H_2 nulle pour cette dose. Cela implique que le

mécanisme de consommation de H_2 ralentit fortement en dessous de 100 ppm. Or, une production immédiate de H_2 de zéro a été mesurée lorsque les échantillons de $Ca(OH)_2$ ont été irradiés sous air synthétique (**Fig. 94**). Cette différence, entre une quantité faible et une quantité non mesurable proche de zéro, implique que H_2 n'est probablement même pas formé durant l'irradiation sous air synthétique, ce qui suppose une consommation des précurseurs réactionnels de surface par O_2.

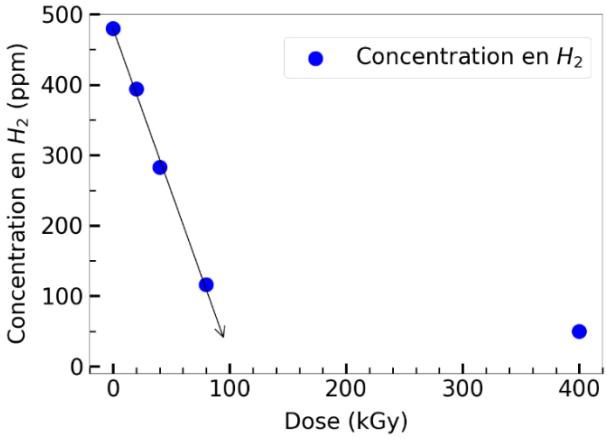

***Fig. 95** : Consommation de H_2 par O_2 en présence de $Ca(OH)_2$ lors d'une irradiation avec des électrons accélérés.*

Notons que la présence de O_2 résiduel dans les expériences d'irradiation serait par conséquent susceptible d'entraîner une consommation de H_2 et donc une diminution de la production apparente. Ce phénomène pourrait être responsable d'une source d'incertitude supplémentaire difficile à quantifier, expliquant en partie la variabilité observée sur les mesures de H_2 immédiat (**Fig. 73**).

3.4.3.3 Echange avec le H_2 atmosphérique

La possibilité pour les molécules de H_2 créées par l'irradiation de la portlandite de passer du volume du matériau à l'atmosphère soulève la question de la réversibilité de ce processus. Afin de tester la possibilité pour H_2 gazeux de passer de l'atmosphère vers le volume du matériau, un mélange gazeux constitué de 100 ± 5 ppm H_2 dilué dans de l'argon a été mis en contact avec une poudre de portlandite non irradiée, dans une ampoule en verre hermétique. Après exposition du système à différentes températures de 20°C à 100°C durant plusieurs jours, aucune diminution de la concentration en H_2 dans l'ampoule n'a été détectée (**Tableau 23**).

***Tableau 23** : Mesure de la concentration en H_2 dans une ampoule contenant $Ca(OH)_2$ H.S. non irradié, après exposition à un mélange étalon 100 ± 5 ppm H_2 dilué dans l'argon.*

Configuration	Concentration en H_2 mesurée
1 h à 20°C	92 ppm
2 jours à 20°C	93 ppm
7 jours à 20°C	96 ppm
3 jours à 100°C	95 ppm

Les résultats du **Tableau 23** indiquent une impossibilité pour H_2 à diffuser dans la poudre depuis l'atmosphère. La portlandite se comporte donc comme un système à sens unique ne permettant que la sortie de H_2 du solide vers atmosphère.

3.5 Simulation du transport de H_2 dans la portlandite

A première vue, le déplacement d'une molécule aussi petite que H_2 dans un réseau cristallin compact comme celui de la portlandite suggère un transport de nature diffusif. De plus, l'accélération des phénomènes diffusifs avec la température est cohérente avec les mesures de production différée à différentes températures **(Fig. 79).** Récemment, des calculs de DFT réalisés sur les hydroxydes et oxy-hydroxydes d'aluminium ont montré qu'une diffusion des molécules de H_2 était possible dans ces minéraux [177]. Au-delà de la relative proximité chimique de ces matériaux avec la portlandite, ils lui ressemblent par leur capacité à produire du H_2 de façon différée [164] . De manière analogue, il est donc très probable que les molécules de H_2, créées par l'irradiation, soient capables de diffuser dans la portlandite. Les équations régissant les phénomènes diffusifs étant bien connues, des approches numériques basées sur des modèles simples ont été testées.

3.5.1 Modèle de diffusion sphérique isotrope

La simulation des mécanismes de diffusion au sein d'une poudre irradiée nécessite quelques informations préalables. La taille des particules composant la poudre ainsi que leur forme sont deux données essentielles qui peuvent grandement affecter les phénomènes de transport. L'observation MET des particules de portlandite a révélé une poudre composée de particules patadoïdales de formes quelconques présentant une taille caractéristique d'environ 100 nm (**Fig. 41**).

3.5.1.1 Evaluation de la distribution de taille de particules

L'analyse d'une dizaine de clichés MET à l'aide du logiciel « ImageJ » permet d'estimer la taille moyenne des particules composant la poudre de portlandite. Pour ce faire, la surface en nm² de chaque particule a été calculée par un traitement d'image. En assimilant les particules à des sphères, cette surface est alors considérée comme équivalente à $\pi.r^2_{particule}$, ce qui correspond à la surface apparente d'une sphère vue de dessus. Il est alors possible de remonter à $r_{particule}$, rayon correspondant à la taille caractéristique moyenne d'une sphère de surface équivalente à celle de chaque particule. Cette approche peut se justifier en considérant que les particules présentent globalement une géométrie quelconque qui n'est, dans la plupart des cas, pas trop éloignée de celle d'une sphère (**Fig. 41**). Afin de valider cette approche, il est possible de calculer numériquement la surface spécifique de la poudre.

$$S_{spé}^{th} = \frac{\sum_{i=1}^{N} 4\pi . r_i^2}{\sum_{i=1}^{N} \frac{4}{3}\pi . r_i^3 . \rho_0} \qquad \textbf{Eq. 40}$$

Avec : *N* le nombre de particules détectées avec le logiciel ImageJ et ρ_0 = 2240 kg.m^{-3} la masse volumique de la portlandite.

Une surface spécifique théorique $S_{spé}^{th}$ de 29 m².g^{-1} est obtenue par cette méthode, en adéquation avec la valeur de 25 m².g^{-1} mesurée expérimentalement par BET azote.

A partir des images TEM, il est également possible de calculer la distribution des rayons de particules afin de connaître la dispersité de taille des particules au sein de la poudre (**Fig. 96a**). La distribution de la **Fig. 96a** a été obtenue en considérant un partitionnement logarithmique. Ainsi, une variation de rayon de 12% entre chaque barre de l'histogramme a été utilisée. Cette approche a été retenue dans l'objectif de réaliser des simulations de diffusion à partir de cette distribution de tailles de particules. En effet, le comportement d'une particule de 10 nm et de 20 nm peut être très différent. A l'opposé, le comportement d'une particule de 200 et de 210 nm est attendu comme étant très proche. Un partitionnement logarithmique offrant le même rapport entre deux tailles successives apparaît donc comme plus pertinent. La **Fig. 96a** indique l'existence d'une distribution relativement homogène en nombre de particules détectées entre 8 et 60 nm. Au-delà de 60 nm, la quantité de particules détectées décroit progressivement. Quelques grosses particules avec un rayon équivalent supérieur à 100 nm ont également été observées mais sont minoritaires.

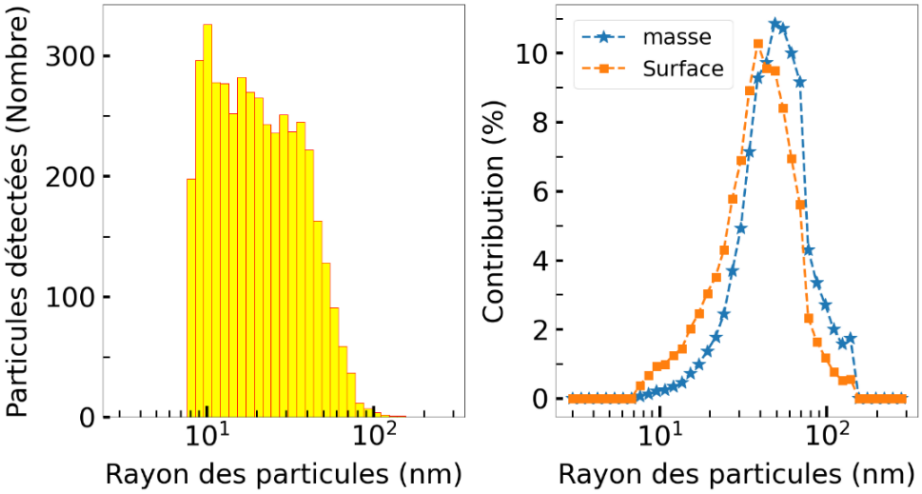

Fig. 96 *: Distribution de la taille des particules de $Ca(OH)_2$ H.S. a) Distribution de la taille caractéristique des particules de $Ca(OH)_2$ après traitement sous ImageJ. b) Contribution des différentes tailles de particules à la surface de la poudre (orange) et à la masse (bleu).*

Bien que les particules aient été détectées dans des quantités relativement similaires, excepté pour les grandes tailles, elles ne contribuent pas de façon équivalente à la surface et à la masse de la poudre. La **Fig. 96b** indique la contribution de chaque barre de l'histogramme aux paramètres globaux que sont la masse totale et la surface totale de la poudre. Les particules présentant un rayon de 40 nm à 50 nm sont celles qui contribuent à la fois le plus à la surface et à la masse de la poudre. En effet, si la poudre

contient également des particules de faibles tailles présentant intrinsèquement une surface spécifique bien plus élevée, leur nombre est insuffisant pour influencer ce paramètre. De même, les grosses particules, qui ont une faible surface spécifique, ne sont pas assez nombreuses pour imposer cette tendance. Si l'utilisation de la distribution de tailles de particules pour les calculs de diffusion est évidement plus précise, la poudre peut également être assimilée à une distribution uniforme de particules présentant un rayon caractéristique de 50 nm dans un souci de simplification.

Ainsi, la poudre de $Ca(OH)_2$ fait cohabiter des particules de rayon inférieur à 10 nm et des particules de rayon supérieur à 100 nm présentant donc un facteur 1000 dans leurs volumes respectifs. En supposant une concentration en H_2 piégé initialement homogène, il est possible d'imaginer que les petites particules relâchent rapidement H_2 piégé tandis que les plus grandes distances à parcourir dans les grandes particules impliquent un relargage plus tardif. A mesure que la température augmente et que les phénomènes diffusifs s'accélèrent, des stocks de H_2 de plus en plus profonds sont alors accessibles au sein des grosses particules ce qui pourrait expliquer la variation apparente du stock de H_2 piégé avec la température (**Fig. 79**)

3.5.1.2 Modélisation par diffusion Fickienne

Afin de tester l'hypothèse d'une diffusion Fickienne et isotrope de H_2 piégé au sein de particules sphériques, un modèle numérique simple a été imaginé. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- le transport des molécules de H_2 piégées suit un processus de diffusion Fickien ;
- les particules de portlandite sont sphériques et présentent une concentration initiale et uniforme en H_2 égale à $C_0 = 1$ (unité arbitraire) ;
- la diffusion est considérée comme isotrope, avec un coefficient de diffusion suivant une loi d'Arrhenius $D(T) = D_0 . e^{-\frac{E_a}{R.T}}$;
- la concentration en H_2 à la surface des particules est nulle. Le H_2 atteignant la surface est relâché immédiatement dans l'atmosphère, sans retour possible dans la portlandite.

La dernière hypothèse est appuyée par l'expérience de mise en contact d'une portlandite non irradiée avec une atmosphère d'Argon + 100 ppm H_2 (**Tableau 23**). Pour rappel, cette expérience a montré une incapacité de H_2 à passer de l'atmosphère à la poudre, ce qui implique que le H_2 libéré ne peut plus retourner dans le volume du matériau.

L'utilisation d'une concentration initiale homogène égale à 1 (u.a.) dans le modèle numérique provient du fait qu'il existe une proportionnalité entre la concentration initiale en H_2 du système et la réponse en termes de production différée. D'un point de vue numérique, une concentration initiale homogène égale à 2 (u.a.) engendrera une réponse présentant la même cinétique mais 2 fois plus intense. L'utilisation d'une concentration arbitraire initiale égale à 1 (u.a.) a donc été choisie par simplification. Il est seulement nécessaire de déterminer un facteur correctif α, tel que la quantité de H_2 relâchée

calculée à t $\rightarrow \infty$ soit égale à la quantité produite expérimentalement après un traitement à 180°C durant plusieurs jours **(Fig. 79b)**.

Une concentration initiale homogène en H_2 est évidemment peu probable, étant donné que la génération de H_2 piégé et sa diffusion se déroulent simultanément durant la phase d'irradiation. Cependant, le temps d'irradiation dans le cas d'une irradiation avec des électrons accélérés est généralement court (inférieur à quelques heures). En supposant que la probabilité de création de H_2 piégé est la même en tout point du volume d'une particule, ce faible temps d'irradiation, combiné à une diffusion attendue comme globalement faible à température ambiante, permet de justifier une concentration initiale relativement proche de celle d'une concentration homogène.

Aucune information n'étant disponible sur le coefficient de diffusion de H_2 dans la portlandite, ce paramètre, noté D_T, a été considéré comme ajustable. En supposant un problème à géométrie et à solution purement radiale, le système à résoudre se met sous la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_T . \Delta u(r,t) \qquad \textbf{Eq. 41}$$

$$u(r = r_{max}) = 0 \qquad \textbf{Eq. 42}$$

$$u(t = 0, r) = 1\ (a.u) \qquad \textbf{Eq. 43}$$

$$\Delta u(r,t) = \frac{\partial^2 u(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial u(r,t)}{\partial r} \qquad \textbf{Eq. 44}$$

Avec : *u(r,t)* le profil de concentration radiale normalisé ; *Δ* le laplacien exprimé en coordonnées sphériques.

Afin de résoudre numériquement le problème, une discrétisation spatiale et temporelle selon *r* et *t* est réalisée : $R_i = \left(i + \frac{1}{2}\right).dr\ et\ t_k = k.dt$

La résolution du système se fait à l'aide d'un schéma numérique implicite. En introduisant les notations :

$$\sigma = \frac{D_T . dt}{dr^2} \qquad \textbf{Eq. 45}$$

$$\delta_i^+ = 1 + \frac{dr}{R_i} \qquad \textbf{Eq. 46}$$

$$\delta_i^- = 1 - \frac{dr}{R_i} \qquad \textbf{Eq. 47}$$

Et en posant *A* la matrice tri-diagonale de résolution vérifiant :

$$A = \begin{pmatrix} 1+\delta_0^+.\sigma & \delta_0^-.\sigma & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \delta_1^+.\sigma & 1+2.\sigma & \delta_1^-.\sigma & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & 0 & \delta_{n-1}^+.\sigma & 1+2.\sigma & \delta_{n-1}^-.\sigma \\ 0 & \dots & \dots. & 0 & \delta_n^+.\sigma & 1+2.\sigma \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. 48}$$

La résolution numérique du système suivant est alors effectuée :

$$A.u^{k+1} = u^k \qquad \textbf{Eq. 49}$$

$$u_{i=n}^{k+1} = 0 \qquad \textbf{Eq. 50}$$

La production différée de la particule à $t = t_k$ est estimée en comparant la quantité de H_2 contenue initialement à $t = 0$ avec celle contenue à $t = t_k$.

$$n_{t_k}(H_2) = \int_0^{R_{max}} 4.(u(r,0) - u(r\,,t_k)).\pi.r^2 dr \qquad \textbf{Eq. 51}$$

Ou en version discrétisée :

$$n_{\mathrm{k}}(H_2) = \sum_{i=0}^{n} \frac{4}{3}\pi.\left(R_{i+1}^3 - R_i^3\right).(u_i^0 - u_i^k) \qquad \textbf{Eq. 52}$$

Il n'est pas possible de résoudre les équations de diffusion pour chaque particule indépendamment car cela engendrerait un temps de calcul trop important. Cependant, en utilisant la distribution discrétisée de taille de particules obtenue par analyse sous ImageJ, des clichés MET (**Fig. 96**), il est possible de résoudre les équations de diffusion pour un nombre limité, mais représentatif, de tailles de particules. Les productions différées de chaque taille de particule sont alors sommées en leur affectant un poids correspondant au nombre de particules correspondantes dans la distribution.

$$P_{H_2}^{tot}(t, D_T) = \alpha \sum_{j=1}^{n} n_j.P_{H_2}\left(t, R_j, D_T\right) \qquad \textbf{Eq. 53}$$

Avec :

- $P_{H_2}^{tot}(t, D_T)$ est la production différée totale associée au coefficient de diffusion isotrope D_T
- $P_{H_2}\left(t, R_j, D_k\right)$ la production différée d'une particule sphérique de taille $R_{max} = R_j$ avec un coefficient de diffusion isotrope D_T
- n_j le nombre de particules de taille r_j dans la distribution
- α le facteur de normalisation

La production différée totale est ainsi simulée pour des coefficients de diffusion D_T allant de 0,01 nm².h^{-1} à 300 nm².h^{-1}. Chaque solution théorique $P_{H_2}^{tot}(t, D_T)$ est ensuite comparée à la production expérimentale. Un algorithme de minimisation d'erreur est alors appliqué afin de sélectionner la solution théorique se rapprochant le plus de la solution expérimentale pour une température fixée. La comparaison des productions expérimentales et des meilleures solutions simulées est présentée sur la **Fig. 97**.

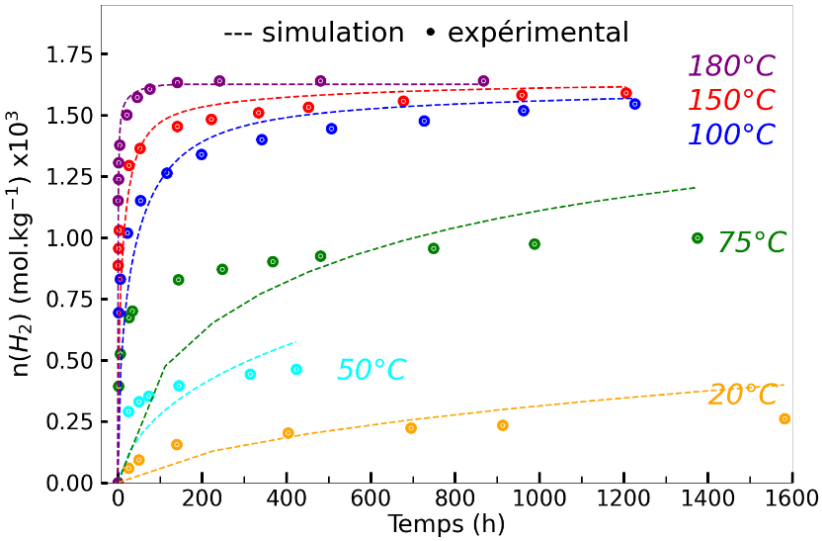

***Fig. 97** : Modélisation de la production différée par diffusion Fickienne isotrope, calculée pour une distribution de particules sphériques.*

La **Fig. 97** montre que les simulations ne fournissent pas de résultats satisfaisants à basse température. En effet, les productions différées à basse température semblent converger vers des valeurs différentes. Ce comportement est impossible à concilier avec la cinétique de production accélérée en début de courbe observée pour toutes les températures. Toutefois, pour les températures supérieures à 100°C, pour lesquelles la convergence de la production expérimentale semble identique, la modélisation donne des résultats satisfaisants (**Fig. 97**). Puisque la distribution de tailles de particules est inapte à rendre compte d'un stock variable à basse température, il est possible de considérer que ce stock est réellement variable avec la température. Deux explications pourraient être retenues pour appuyer cette hypothèse.

- H_2 piégé est présent dans différents sites présentant une température seuil de « dépiégeage » différente.
- L'existence de réactions chimiques post irradiation et thermo-activables dans le matériau, capables de produire *in situ* H_2 piégé.

En pratique, un stock de H_2 piégé variable avec la température peut être facilement modélisé par un paramètre de normalisation α(T) ajustable. Dans ce cas, la solution optimale est obtenue par recherche du meilleur coefficient de diffusion D_T et du meilleur coefficient de normalisation α. Le paramètre D_T détermine la forme générale de la solution tandis que le paramètre α permet de faire varier le stock de H_2 piégé, mobilisable pour la production différée.

Une bien meilleure concordance, entre simulation et résultats expérimentaux, est obtenue en considérant un stock de H_2 ajustable (**Fig. 98a**). Un tel comportement est logique car cela revient à donner un degré de liberté supplémentaire au système de modélisation. Il devient alors possible de tracer l'évolution du coefficient de diffusion avec la température (**Fig. 98b)** qui suit approximativement une loi de type Arrhenius. La régression linéaire fait apparaître une énergie d'activation

E_a = 29,8 kJ.mol^{-1} et un pré-facteur D_0 = 133 000 nm^2.min^{-1} ou D_0 = 3,7 ×10^{-17} m^2.s^{-1}. Ces valeurs correspondent à un coefficient de diffusion de H_2 dans la portlandite de 1,8 ×10^{-22} m^2.s^{-1} à 20°C. A titre de comparaison, le coefficient d'autodiffusion de l'atome d'hydrogène dans la portlandite a été estimé à 3,3 ×10^{-21} m^2.s^{-1} à la même température [98]. Une valeur plus basse du coefficient de diffusion du H_2 par rapport à l'atome d'hydrogène était évidemment attendue.

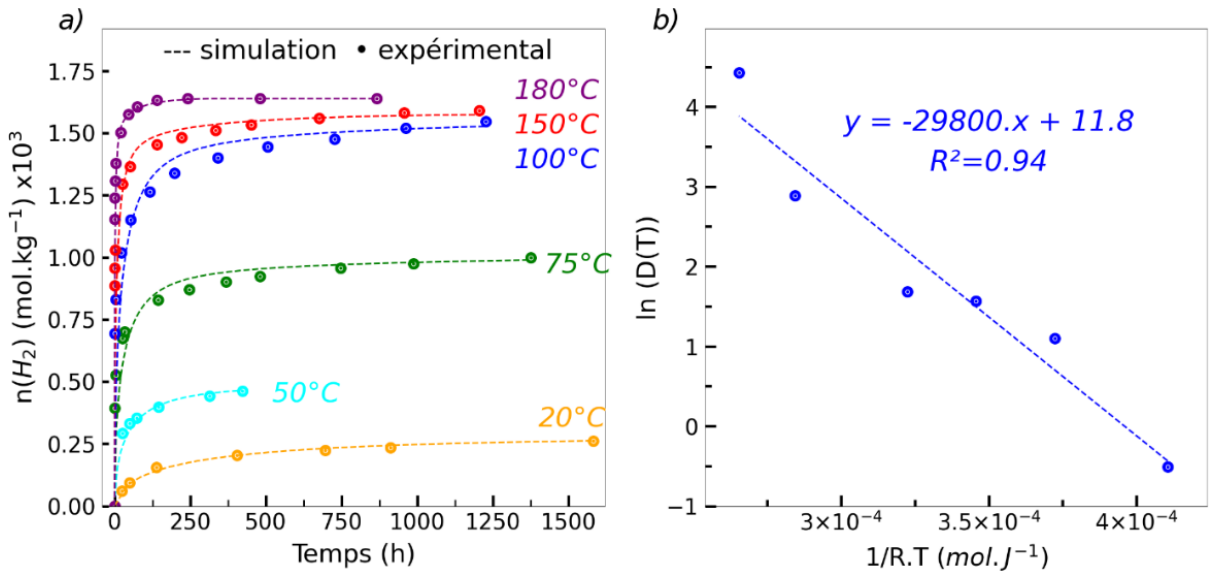

Fig. 98 *: a) Comparaison de la production différée expérimentale de H_2 après irradiation à 400 kGy avec des électrons accélérés avec la production simulée. b) Evolution du coefficient de diffusion simulé avec la température.*

La modélisation est donc satisfaisante à condition de considérer que le stock de H_2 différé est variable avec la température. Cette hypothèse est toutefois compliquée à justifier physiquement. En effet, l'analyse RMN des échantillons irradiés n'a pas permis de mettre en évidence l'existence de deux types de H_2 piégé présentant un environnement différent. Une telle existence aurait pu se manifester par l'existence de deux pics légèrement distincts proches de 4,3 ppm **(Fig. 80b)**. Il est cependant possible que les deux pics soient trop proches pour être discernés. Ainsi, si cela ne constitue pas une preuve contraire en soi, cela réduit toutefois la crédibilité de l'hypothèse 1. De même, l'analyse RPE d'échantillons de $Ca(OH)_2$ n'a pas permis d'identifier d'espèces facilement reliables à une production *in situ* retardée et thermo-activable de H_2 (**cf. § 5.2**). Si là encore, cela ne permet pas de réfuter l'hypothèse 2, la RPE ne détectant que les espèces paramagnétiques, cela diminue le crédit de cette hypothèse. Il est donc possible que la bonne corrélation entre les simulations et les résultats expérimentaux (**Fig. 98a)** soit simplement le fruit d'un trop grand degré de liberté accordé à la modélisation.

L'hypothèse particulièrement forte employée dans le modèle précédent est l'existence d'un régime de transport par diffusion classique suivant une loi de Fick. Récemment, Honorio de Faria *et al.* ont montré par des simulations de dynamique moléculaire, réalisées à l'ENS Paris Saclay, que la diffusion de molécules de H_2 était possible dans la portlandite mais *via* un processus subdiffusif. Ce travail remet en question l'hypothèse du transport par diffusion Fickienne.

3.5.2 Modèle de diffusion en régime subdiffusif

3.5.2.1 La subdiffusion

La subdiffusion peut être vue comme une diffusion « plus lente » qu'une diffusion Fickienne. Contrairement à une diffusion Fickienne pour laquelle le déplacement quadratique moyen des particules est linéaire avec le temps, la subdiffusion implique que le déplacement quadratique moyen $<d^2>$ est proportionnel au temps à la puissance γ avec $\gamma < 1$. Pour mémoire :

$$< d^2 > \sim t \text{ : diffusion Fickienne}$$

$$< d^2 > \sim t^{\gamma} \text{ et } \gamma < 1 \text{ : subdiffusion}$$

$$< d^2 > \sim t^{\gamma} \text{ et } \gamma > 1 \text{ : superdiffusion}$$

Bien que de nature différente, le transport par subdiffusion a été mis en évidence dans de nombreux systèmes. La diffusion des protéines au travers des membranes cellulaires [178], la diffusion des ions dans les milieux cimentaires [179], le déplacement des animaux [180] peuvent être cités à titre d'exemple. Ce mode de transport peut considérablement ralentir le déplacement des particules. A titre de comparaison, si un temps t_1 est nécessaire pour parcourir une distance moyenne d_1 en diffusion Fickienne, alors un temps $t_2 = 100\ t_1$ sera nécessaire pour parcourir une distance moyenne $d_2 = 10\ d_1$. Ce temps passe à $t_2^* = 10^4\ t_1$ en subdiffusion si $\gamma = 0{,}5$. Cette dilatation de l'échelle temporelle est susceptible d'entraver le processus de transport dans des proportions très importantes.

La résolution des équations de subdiffusion requiert la généralisation du concept de dérivation et l'apparition d'un opérateur de dérivation d'ordre non entier permettant de définir une dérivée fractionnaire. Globalement, un système subdiffusif de paramètre γ peut être décrit par une équation du type [181,182] :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}}\left[K_{\gamma}.\Delta u\right] \qquad \textbf{Eq. 54}$$

avec :

- Δu l'opérateur laplacien
- K_{γ} le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-\gamma}$
- $\frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}}$ la dérivée fractionnaire à l'ordre $1-\gamma$ de Riemann-Liouville définie par :

$$\frac{\partial^{1-\gamma} u(r,t)}{\partial t^{1-\gamma}} = \frac{1}{\Gamma(\gamma)}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t \frac{u(r,t)}{(t-\eta)^{1-\gamma}}\,d\eta \qquad \textbf{Eq. 55}$$

La connaissance du facteur γ^i et du pré facteur K_{γ}^i, associés à chaque direction i, est primordiale pour la résolution des équations de subdiffusion. Dans une étude sur la simulation de la diffusion de H_2 par dynamique moléculaire dans un cristal de $Ca(OH)_2$, Honorio de Faria *et al.* ont montré que la diffusion du H_2 est transverse isotrope (étude non encore publiée). Les valeurs de K_{γ} et de γ sont donc différentes selon les directions de l'espace.

D'après les résultats de Honorio de Faria *et al*, les plans situés dans l'espace intra-réticulaire, et parallèles à ceux formés par les atomes de calcium, représentent des directions de propagation privilégiées de la molécule de H_2 (**Fig. 99**). L'évaluation du coefficient d'auto-diffusion des protons dans la portlandite avait démontré une diffusion préférentielle selon les mêmes directions [98]. De même, des calculs DFT réalisés sur $Al(OH)_3$ et AlOOH ont révélé une tendance similaire [177]. Ce résultat est cohérent car la diffusion selon l'axe z (**Fig. 99**) impliquerait de traverser les plans formés par les atomes de calcium (ou d'aluminium pour $Al(OH)_3$ et AlOOH) ce qui apparaît comme intuitivement plus difficile qu'une diffusion dans l'espace intra-plan.

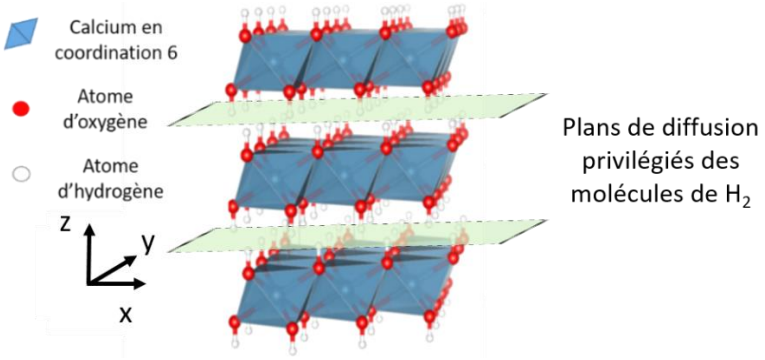

***Fig. 99** : Structure de la portlandite et directions de diffusion préférentielle de la molécule de H_2*

D'après l'étude de Honorio de Faria, les valeurs de K_γ et de γ varient avec la température. Si une variation de K_γ est évidemment attendue, la variation de γ implique que le rapport au temps du processus de transport varie avec la température. Ce genre de comportement est susceptible de faire varier l'intensité des mécanismes de transport dans des proportions difficiles à appréhender. Dans leur étude, Honorio de Faria *et al*, ont montré qu'il était possible d'approximer γ^i et K_γ^i par une équation linéaire du type Y = α.T + β. La connaissance des coefficients α et β associés à chaque composante permet ainsi d'estimer les valeurs de K_γ^i et γ^i pour chaque direction *i*. Le **Tableau 24** reporte les valeurs des coeffcients α et β calculées par Honorio de Faria et al.

***Tableau 24 :** constantes d'interpolation linéaire de l'exposant de diffusion anormale et du coefficient de diffusion anormal avec la température (en Kelvin). Résultats issus de calculs de dynamique moléculaire effectués par Tulio Honorio de Faria*

Direction	γ_r	K_r (Å².s$^{-\gamma}$)
x	$\gamma^x = 1{,}03 \times 10^{-3}.T - 0{,}117$	$K_\gamma^x = 0{,}946 \times 10^{-4}.T - 0{,}171$
y	$\gamma^y = 1{,}39 \times 10^{-3}.T - 0{,}246$	$K_\gamma^y = 0{,}788 \times 10^{-4}.T - 0{,}0975$
z	$\gamma^z = 5{,}02 \times 10^{-4}.T - 0{,}0509$	$K_\gamma^z = 3{,}74 \times 10^{-4}.T - 0{,}00288$

Une évolution similaire pour K_γ^x et K_γ^y et pour γ^x et γ^y a été trouvée. Ces deux directions correspondent à un déplacement qui peut être considéré comme équivalent dans un plan parallèle à celui formé par les atomes de calcium. Il est donc logique de trouver des valeurs voisines pour les directions x et y. Les différences observées proviennent plus probablement de fluctuations statistiques

des simulations de dynamique moléculaire que d'une réalité physique. Les coefficients K_γ^z et γ^z sont plus faibles que leur homologue en x et y, ce qui est cohérent avec une diffusion limitée dans cette direction.

3.5.2.2 Modèle sphérique avec subdiffusion isotrope

Malheureusement, la non isotropie de la diffusion est difficile à concilier avec un modèle de particules sphériques. Cela impliquerait la perte de la solution à géométrie radiale et la simplification du problème qui en découle. Afin de conserver cette simplicité, nous supposerons que la diffusion est malgré tout isotrope et à géométrie radiale. Il convient néanmoins de concevoir un nouveau coefficient de diffusion tenant compte de cette spécificité. En notant $< \Delta x_i^2 >$ le déplacement quadratique moyen dans chacune des directions de l'espace, nous obtenons :

$$< \Delta r^2 > = < \Delta x^2 > + < \Delta y^2 > + < \Delta z^2 > \qquad \textbf{Eq. 56}$$

Puisque la diffusivité selon z est attendue comme nettement inférieure à celle selon x et selon y, il est possible de négliger sa contribution. De plus, nous allons supposer que la diffusion selon les axes x et y est équivalente.

$$\gamma_x(T) = \gamma_y(T) \qquad \textbf{Eq. 57}$$

$$K_x(T) = K_y(T) \qquad \textbf{Eq. 58}$$

Un coefficient de diffusion isotrope selon r est alors introduit :

$$\gamma_r(T) = \frac{1}{2}(\gamma_x(T) + (\gamma_y(T)) \qquad \textbf{Eq. 59}$$

$$K_r(T) = K_x(T) + K_y(T) \qquad \textbf{Eq. 60}$$

$$< \Delta r^2 > = K_r(T)^{\gamma_r} \qquad \textbf{Eq. 61}$$

Le calcul de γ_r et de K_r a été réalisé pour quelques températures d'intérêt à partir des résultats des calculs de dynamique moléculaire réalisés par Honorio de Faria **(Tableau 24)**. Les valeurs obtenues sont reportées dans le **Tableau 25**. Le coefficient de diffusion anormal K_r, initialement en $Å^2.s^{-\gamma}$, a été converti en $nm^2.h^{-\gamma}$.

Tableau 25 *: Calcul des valeurs de l'exposant de diffusion anormal et du coefficient de diffusion anormal à différentes températures.*

Tempéarature (°C)	γ_r	K_r $(nm^2.h^{-\gamma_r})$
20	0,17	1,2
50	0,20	5,3
75	0,24	18
100	0,27	60
150	0,33	640
180	0,37	2610

Dans cette configuration, il est possible de bâtir un modèle numérique de transport du H_2 dans les particules en conservant l'essentiel des hypothèses utilisées dans le modèle de diffusion Fickienne :

- particules de portlandite sphériques présentant une concentration en H_2 initiale homogène et égale à $C_0 = 1$ (unité arbitraire) ;
- diffusion isotrope (hypothèse forte) ;
- système à géométrie sphérique (la diffusion s'effectue uniquement sur la composante radiale) ;
- concentration nulle de H_2 à la surface des particules (le H_2 atteignant la surface est relâché immédiatement dans l'atmosphère, sans retour possible dans le solide).

La transposition des équations de la subdiffusion en un schéma numérique n'est pas aussi évidente que dans le cas d'une diffusion Fickienne. Récemment, de nombreux travaux ont été réalisés afin de proposer un schéma de résolution numérique compatible avec le transport par subdiffusion [183–187]. Le schéma numérique implicite proposé par Zhuang & Liu, parmi les plus simples permettant de résoudre les équations de la subdiffusion en 1D, a été retenu pour notre étude [183]. Afin de tenir compte des besoins de notre système, le laplacien utilisé dans cet algorithme est remplacé par un laplacien sphérique dont seule la composante radiale a été conservée. En reprenant les notations de Zhuang & Liu, le paramètre *r1* est introduit :

$$r1 = \frac{K_\gamma . dt^\gamma}{\Gamma(\gamma + 1). dr^2} \qquad \textbf{Eq. 62}$$

avec Γ la fonction mathématique gamma de prolongation factorielle.

D'après le modèle de Zhuang & Liu [183], la résolution des équations de subdiffusion peut prendre la forme matricielle suivante :

$$A. u^1 = u^0 \qquad \textbf{Eq. 63}$$

$$A. u^{k+1} = u^k + r1 \times w^{k+1} \qquad \textbf{Eq. 64}$$

$$u_{i=n}^{k+1} = 0 \qquad \textbf{Eq. 65}$$

avec *A* une matrice tri-diagonale vérifiant :

$$A = \begin{pmatrix} 1 + \delta_0^+ . r1 & \delta_0^- . r1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \delta_1^+ . r1 & 1 + 2. r1 & \delta_1^- . r1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & 0 & \delta_{n-1}^+ . r1 & 1 + 2. r1 & \delta_{n-1}^- . r1 \\ 0 & \dots & \dots . & 0 & \delta_n^+ . r1 & 1 + 2. r1 \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq. 66}$$

et

$$w_i^{k+1} = \sum_{j=0}^{k-1} \left(b_{j+1} - b_j\right). \Delta u_i^k \qquad \textbf{Eq. 67}$$

$$b_j = (j+1)^\gamma - j^\gamma \qquad \textbf{Eq. 68}$$

Dans le cas où $\gamma = 1$ nous obtenons $(b_{j+1} - b_j) = 0$ ∀j et *r1* = σ, ce qui permet de retrouver l'algorithme de résolution implicite en régime Fickien **(Eq. 41 et Eq. 48)**. L'essentiel des corrections associés au modèle subdiffusif réside donc dans le nouveau terme w_i^{k+1} et dans le coefficient *r1*. Puisque le calcul du vecteur u^{k+1} n'implique pas uniquement le vecteur u^k mais également l'ensemble des k termes précédents via le vecteur w_i^{k+1}, ce terme peut être perçu comme un effet de mémoire du matériau. L'algorithme de résolution du modèle subdiffusif est intrinsèquement long. Le calcul à la k-ième étape du vecteur w_{k+1} est particulièrement chronophage. En effet, ce terme implique une somme sur l'ensemble des *k* laplaciens calculés précédemment. Cette subtilité implique un algorithme présentant une complexité en $\theta(N^2)$ avec le nombre de pas temporels, là où le modèle Fickien isotrope présentait une complexité en θ(N). La simulation d'un processus subdiffusif sur des temps longs présente donc un coût calculatoire élevé.

De manière analogue au régime Fickien (voir § 3.5.1.2), les équations de subdiffusion ont été trouvées pour toutes les tailles de particules de la distribution établie sur la **Fig. 96a**. La **Fig. 100** présente la comparaison des simulations en régime subdiffusif isotrope avec les productions différées expérimentales de H_2. Les coefficients ayant servi au calcul de chaque solution sont disponibles dans le **Tableau 25**.

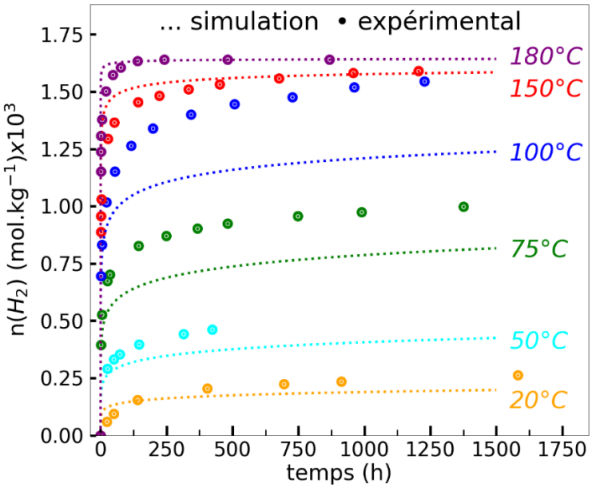

***Fig. 100** : Comparaison des productions différées expérimentales avec les simulations effectuées sur une distribution de particules sphériques en régime subdiffusif isotrope.*

Les simulations en subdiffusion de la **Fig. 100** sont particulièrement intéressantes. En effet, et bien que chaque courbe ait été normalisée par le même facteur α, le modèle numérique permet de décrire la convergence apparente des productions différées vers différentes valeurs à basse température. Ce comportement ne se fait pas au détriment d'une production différée initiale qui reste très dynamique pendant les premières heures. Un tel comportement était impossible à reproduire, avec un modèle basé sur une diffusion Fickienne (**Fig. 97**). L'évolution du profil de concentration en H_2 pour une particule-type de rayon 50 nm à 100°C est représentée sur la **Fig. 101**.

La **Fig. 101** illustre l'évolution du profil de concentration radiale en H_2 piégé à différents temps. Il est clairement possible de voir que le volume proche de la surface des particules se décharge rapidement de son H_2 piégé. Dans le cas d'un matériau pulvérulent, ce volume de proche surface représente une fraction très importante du volume totale des particules et permet d'expliquer pourquoi une cinétique de production initiale agressive est observée (**Fig. 100**). Au contraire, le H_2 contenu dans le cœur des particules, peine à migrer vers la surface et fait l'objet d'un relargage plus tardif.

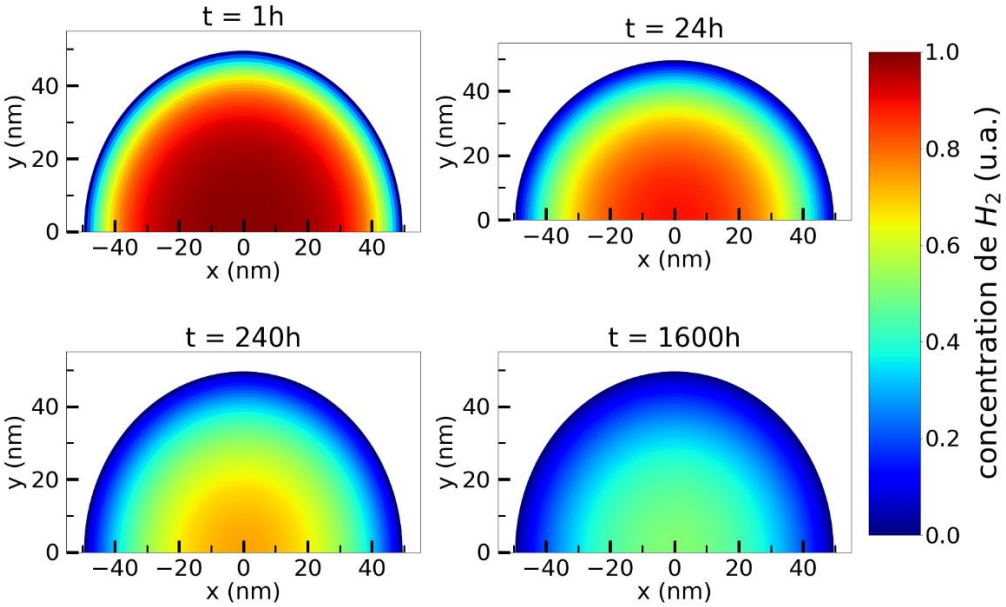

***Fig. 101** : Evolution du profil de concentration de H_2 dans une particule sphérique de rayon R_{max} = 50 nm et pour une température de 100°C en régime subdiffusif.*

D'après la **Fig. 100,** la production différée semble légèrement sous-estimée entre 50°C et 100°C et légèrement surestimée à 150°C et 180°C. Rappelons toutefois que le modèle repose sur des hypothèses fortes, telles que la diffusion isotrope dans des particules sphériques et une concentration initiale en H_2 homogène. De plus, les coefficient γ_r et K_r utilisés pour la simulation ont été évalués par dynamique moléculaire et sont donc entachés d'une incertitude. De manière globale, la subdiffusion semble à même de décrire un comportement expérimental impossible à décrire avec un régime Fickien. Cela confère du crédit à l'idée que le transport de H_2 dans la portlandite est bien régi par des phénomènes typiquement subdiffusifs.

3.5.3 Extrapolation aux particules micrométriques

Comme illustré dans la **Fig. 100**, le modèle de simulation de la production différée en régime subdiffusif aboutit à des résultats plutôt encourageants. Jusqu'à présent, ces modélisations se sont principalement concentrées sur la portlandite H.S.. Cette dernière n'est cependant pas représentative de $Ca(OH)_2$ contenu dans une pâte de ciment. En effet, même si l'existence de portlandite nano-cristallisée a été théorisée [43], il est admis qu'une grosse partie du $Ca(OH)_2$ présent dans une pâte cimentaire se trouve sous forme de microcristaux [10]. De ce point de vue, il serait pertinent d'examiner l'évolution de la quantité de H_2 libéré dans le cas d'une particule de taille micrométrique avec un rayon typique de 1 µm.

De plus, cette modélisation présente un intérêt particulier car la portlandite L.S. est composée de particules de $Ca(OH)_2$ de taille micrométrique. Pour rappel, la mesure de la production de H_2 sur la portlandite L.S, après irradiation à 400 kGy, a donné un résultat contre intuitif. Les analyses ont montré une quantité de H_2 différée 10 fois plus faible dans la portlandite L.S. que dans la portlandite H.S **(voir Fig. 89b)**. Cette différence, qui est peut-être reliée au facteur 10 observé dans la surface spécifique des deux poudres, est longtemps restée inexpliquée.

Afin d'expliquer cette observation paradoxale, il faut d'abord envisager que les particules de plus grande taille (portlandite L.S.) présentent une concentration en H_2 piégé initialement équivalente à celles de plus petite taille (Portlandite H.S.). En raison des processus subdiffusifs limitant le transport de H_2 sur de longues distances, ces particules peuvent alors se trouver dans l'incapacité de libérer la majeure partie de H_2 piégé qu'elles contiennent. Pour tester cette hypothèse, on utilise la notion de production différée normalisée (**Eq. 69**).

$$n^*_{diff}(t) = \frac{n_{diff}(t)}{n_{diff}(t \to \infty)} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 69}$$

Cette grandeur représente la quantité de H_2 relâchée par une particule par rapport à la quantité théorique contenue dans cette même particule. Exprimée en pourcentage, cette valeur permet d'estimer rapidement quelle fraction du H_2 est toujours piégée dans la particule. La **Fig. 102** compare l'évolution de la production différée normalisée de deux particules sphériques présentant un rayon respectif de 50 nm (bleu) et de 1000 nm (orange). Les simulations ont été conduites avec le modèle subdiffusif sphérique isotrope à une température de 180°C. L'utilisation de cette température permet d'estimer quelle fraction de H_2 piégé est encore présent dans une particule de $Ca(OH)_2$ à l'issue du traitement thermique à 180°C.

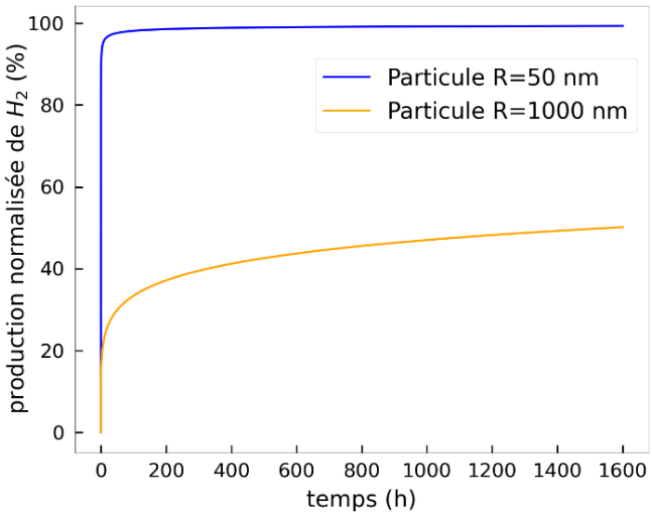

***Fig. 102** : Simulation de la production différée normalisée d'une particule de $Ca(OH)_2$ en régime subdiffusif sphérique isotrope à 180°C. Bleu : Particule sphérique de rayon 50 nm. Orange : particule sphérique de rayon 1000 nm.*

D'après les simulations, la particule de $Ca(OH)_2$ de rayon 50 nm relargue 95% du H_2 en seulement 24 h et 97,5% en une semaine. Concernant la particule de rayon 1000 nm, seulement 23% du H_2 est relâché en 24 h et 32% en une semaine. Après 1600 h, la particule contient encore près de 50% de son H_2. Une comparaison du profil de concentration en H_2 après 1600 h pour les deux particules est proposée sur la **Fig. 103**.

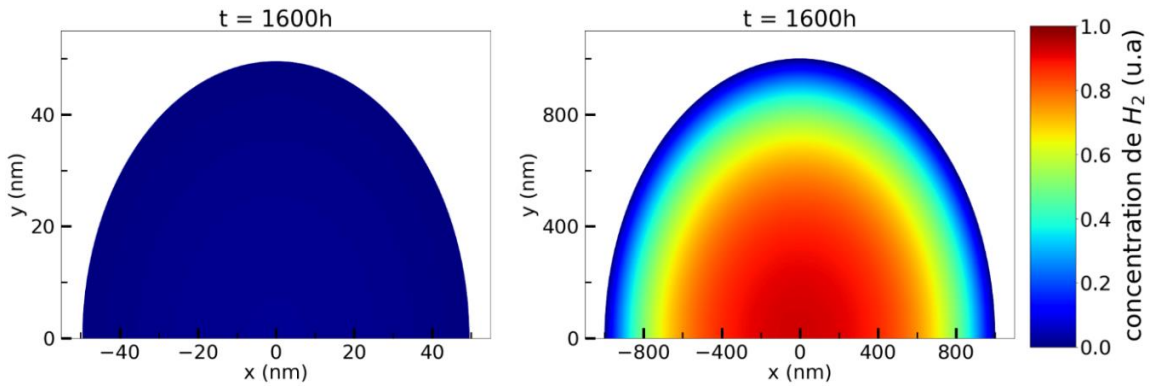

***Fig. 103** : Simulation du profil de concentration en H_2 dans une particule sphérique en régime subdiffusif après 1600 h dans le cas d'un traitement thermique à 180°C. a) Particule de rayon 50 nm ; b) particule de rayon 1000 nm.*

Il est possible de voir assez clairement que le centre de la particule de 1000 nm renferme toujours une grande quantité de H_2 qui n'a pas encore migré vers la surface de la particule (**Fig. 103b**). Au contraire, la particule de 50 nm apparaît comme totalement vide et ne contient plus de H_2 piégé (**Fig. 103a**).

D'après les simulations réalisées **Fig. 100**, il est très probable que les valeurs des coefficients de diffusion utilisés pour la simulation à 180°C surestiment les phénomènes de propagation à cette température. Cette surestimation impacte peu les particules de 50 nm qui sont expérimentalement capables de relarguer plus de 95% de H_2 piégé en quelques jours (**Fig. 79**). Néanmoins, il est possible qu'une particule présentant un rayon de 1000 nm possède en réalité des capacités de rétention encore plus élevées que celles décrites précédemment. Ainsi, la faible production différée observée pour les particules de portlandite L.S. semble résulter d'un mode de diffusion de H_2 trop lent. Ce mode de transport est suffisant pour libérer l'intégralité du H_2 piégé dans les particules de portlandite H.S., mais est insuffisant pour la portlandite L.S. En raison de l'impossibilité d'utiliser des températures supérieures à 180°C à cause de la thermolyse (**Fig. 71**), il n'est pas envisageable d'accélérer davantage le processus. Il est donc possible que la faible production différée de la poudre L.S., composée de particules micrométriques, soit en réalité due à une cinétique de libération très lente, même à 180°C, rendant cette production indétectable sur le plan expérimental.

3.6 Conclusion

L'étude de la production de H_2, issu de la radiolyse de la portlandite, requiert une désorption parfaite du minéral. De notre point de vue, les études trouvées dans la littérature présentent une incertitude

sur la présence d'eau adsorbée résiduelle. Cette eau résiduelle entraîne probablement une surestimation de la quantité de H_2 attribuable à la radiolyse de $Ca(OH)_2$. Parmi les méthodes de désorption testées dans cette étude, seul le traitement thermique à 180°C sous vide primaire parvient à retirer efficacement l'eau adsorbée, sans altération du minéral. L'utilisation de protocoles de désorption soignés, garantissant toujours l'absence d'exposition des échantillons à l'air, a permis de lever toute ambiguïté sur la présence d'eau adsorbée. Les expériences de radiolyse, sous électrons accélérés de 10 MeV ou rayonnement gamma, ont néanmoins démontré que la portlandite était un solide radiolysable capable de produire H_2.

Dans l'ensemble, la quantification de H_2 issu de la radiolyse de la portlandite s'est avérée complexe. Des mesures par RMN ^1H ont montré que l'irradiation induit la formation de H_2 dans le volume du matériau. Le relâchement progressif de ce H_2 piégé rend délicate toute quantification car une partie de H_2 produit par radiolyse n'est pas accessible directement après l'irradiation. Des expériences de recuit, réalisées sur des échantillons irradiés, ont permis de mesurer la cinétique de ce relâchement et de mettre en évidence son caractère thermo-activable. L'utilisation de simulations numériques a révélé que H_2 piégé est capable de migrer du volume vers la surface via un mécanisme de transport par subdiffusion. Si l'utilisation d'un traitement thermique à 180°C pendant trois jours permet de relâcher l'intégralité de H_2 dans des particules de portlandite nanométriques, la nature subdiffusive du processus de transport limite fortement les distances parcourues par les molécules de H_2 piégées. Ce dernier point confère des capacités de rétention élevées aux particules de taille micrométrique et même un traitement à 180°C ne permet pas de relâcher l'intégralité du H_2 contenu dans ces particules.

Les expériences d'irradiation à haute dose de la portlandite ont mis en évidence une diminution de la capacité du minéral à produire H_2. Cette diminution concerne particulièrement le H_2 stocké dans le matériau qui ne peut pas s'accumuler indéfiniment et dont la concentration est stable après plusieurs MGy. L'irradiation de la portlandite conduit à la production de H_2 et a son relâchement dans l'atmosphère sans contrepartie oxydante apparente. Puisque H_2 ne peut pas être le seul produit de la radiolyse cela implique que les espèces oxydantes formées au cours de l'irradiation restent piégées au sein du matériau. Ces espèces sont probablement capables de réagir avec H_2 ou ses précurseurs et sont responsable de la baisse de production observée à haute dose. La capacité de la portlandite à stocker une partie de H_2, créé lors de l'irradiation, soulève des questions sur la définition du rendement radiolytique la plus adaptée. Si l'utilisation du rendement total, permettant de comptabiliser l'intégralité du H_2 produit, apparaît comme plus pertinente pour la description générale de la radiolyse, cette grandeur est de peu d'intérêt sur le plan opérationnel. En effet une grande partie du H_2 créé dans le volume ne gagnera jamais la surface du minéral et sera consommé par des réactions de recyclage interne. L'utilisation du rendement immédiat permettant de comptabiliser la production surfacique et la partie du H_2 ayant réussi à migrer du volume vers l'atmosphère sans être recyclé est plus intéressante dans le cas d'un contexte opérationnel. Le **Tableau 26** donne un récapitulatif des rendements de production immédiat mesurées sur les différentes portlandite étudiées dans ce chapitre.

Tableau 26 *: Tableau récapitulatif des rendements radiolytiques apparents obtenus par irradiation avec des électrons accélérées et des rayonnements gamma sur des échantillons portlandite*

Matériaux	**$G(H_2)_{immédiat}$ électrons accélérés ($mol.J^{-1}$) $\times 10^8$**	**$G(H_2)_{immédiat}$ rayonnement gamma ($mol.J^{-1}$) $\times 10^8$**
Portlandite H.S.	0,30 ± 0,07	0,81 ± 0,05
Portlandite L.S.	0,08 ± 0,01	Non mesuré
Portlandite U.P.	0,7 ± 0,07	Non mesuré

Si l'irradiation de deux poudres présentant des surfaces spécifiques différentes a permis de mettre en lumière le rôle de la taille des particules dans le relâchement de H_2, elle a aussi montré, dans une moindre mesure, le rôle de la surface. En négligeant la phase de production nulle, l'irradiation d'une poudre finement divisée est ainsi marquée par une phase de production apparente élevée, suivie par une phase de production linéaire avec la dose délivrée. Cette première phase n'est pas observée à faible surface spécifique, ce qui traduit une contribution de la radiolyse de surface (immédiatement visible) pour les poudres les plus divisées. Dans tous les cas, l'évolution linéaire de la production apparente pourrait traduire l'existence d'un régime stationnaire entre les mécanismes de production, de transport et de recyclage interne de H_2. Ainsi, et bien que la radiolyse soit un phénomène affectant l'intégralité du matériau, il n'est pas exclu que les mécanismes, associés à la production de surface, diffèrent de ceux induisant une production de H_2 volumique. Ces différentes considérations mécanistiques seront abordées dans le chapitre 5 « Mécanismes réactionnels ».

De plus, l'influence de certains paramètres sur la production de H_2 a pu être déterminée. Parmi eux, une surface spécifique élevée, une température élevée et un faible débit de dose augmentent la production apparente de H_2. Au contraire, la présence de O_2 gazeux et d'impuretés métalliques au sein du matériau permettent de réduire la production apparente de H_2. Notons cependant que si la présence d'impuretés retarde et limite la production de H_2 aux faibles doses, leur influence à des doses élevées de plusieurs MGy est plus ambiguë. Ainsi, la présence de ces impuretés pourrait limiter la chaîne de recyclage interne, favorisant ainsi la production de H_2 à forte dose. Dans l'ensemble, cette étude met en lumière la difficulté qu'il existe à étudier la radiolyse d'un solide comme la portlandite. H_2 résultant de la radiolyse n'étant pas un produit primaire, seul un rendement effectif (intégrant les mécanismes réactionnels secondaires et le transport) peut lui être associé. La transposition des résultats entre un matériau de laboratoire et un matériau réel aux propriétés et à la composition plus incertaine est délicate. De même la comparaison des différentes études de la littérature ne peut se faire que grâce à une caractérisation très détaillée, et souvent absente, des matériaux étudiés. De plus, il apparaît désormais clair que la description de la production de H_2 ne peut se faire qu'avec la connaissance du mécanisme réactionnel détaillé (à l'origine de la formation de H_2 et de son recyclage partiel) et de la loi de migration intra-cristalline (diffusion de H_2 et de ses précurseurs) qui lui est couplée. En l'absence d'une telle description, les résultats obtenus sur un matériau pulvérulent à surface spécifique élevée ne sont pas généralisables à la portlandite au sein d'un matériau cimentaire où elle est plus susceptible de se présenter sous forme de grains plus gros noyés dans des zones de C-S-H cimentaire massif.

Chapitre 4

Production de H_2 par irradiation des C-S-H cristallisés

La pâte cimentaire est un matériau majoritairement constitué de C-S-H cimentaires amorphes ou cryptocristallins. Même si les C-S-H cristallisés ne sont pas complètement similaires à ce milieu, l'étude de leur comportement, lorsqu'ils sont exposés à des rayonnements ionisants, constitue une approche dans la compréhension de la radiolyse du C-S-H cimentaire et de la production de H_2 qui en résulte.

De nombreuses méthodes et approches ont été testées dans le but de produire des échantillons de C-S-H cristallisés ne contenant plus d'eau adsorbée et permettant ainsi l'étude de la radiolyse des hydrates cimentaires. Les méthodes de désorption douces, initialement envisagées, se sont montrées inefficaces et ont rapidement été abandonnées au profit de traitements thermiques sous vide secondaire bien plus performants. Contre toute attente, il a été découvert que l'application d'un vide poussé durant les traitements thermiques permettait de stabiliser l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å. Cet effet a permis la fabrication d'échantillons parfaitement désorbés et sans altération du minéral. Cet objectif a également été atteint pour la tobermorite 9 Å qui, ne contenant que de l'eau de constitution, est naturellement résistante à la température. Aucun traitement de désorption testé n'a permis de désorber la méta-jennite sans altération du minéral et un compromis entre altération minimale et efficacité a dû être consenti pour l'étudier.

L'étude de la production de H_2 issu de la radiolyse d'échantillons de C-S-H cristallisés désorbés a permis de mettre en évidence un certain nombre de résultats. Tout d'abord, et contrairement à la portlandite étudiée dans le chapitre précédent, aucun des minéraux étudiés n'est sujet à la production différée de H_2. Le résultat le plus important est cependant l'absence de production de H_2 radiolytique par l'eau de cristallisation contenue dans les C-S-H. Ainsi, la tobermorite 11 Å qui ne contient que ce type d'eau, ne produit pas de H_2 lorsqu'elle est irradiée. L'irradiation d'échantillons de méta-jennite, contenant une quantité variable d'eau de cristallisation, a également montré une absence de dépendance de la production de H_2 vis-à-vis de la teneur en eau de cristallisation. Ce résultat confirme que l'eau de cristallisation ne contribue pas à la production de H_2 dans les minéraux étudiés. Au contraire, l'eau de constitution, pourtant thermiquement bien plus résistante, est capable d'engendrer une production importante de H_2 par radiolyse. Cette production est modeste pour la méta-jennite, mais particulièrement importante sur la tobermorite 9 Å, qui contient pourtant très peu d'eau de constitution. Comme pour la portlandite au chapitre précédent, les expériences d'irradiation par rayonnement gamma ont montré une production de H_2 supérieure à celle obtenue en irradiant avec

des électrons accélérés. Cela confirme que les irradiations à faible débit de dose sont capables d'engendrer une production de H_2 supérieure à celle obtenue avec des irradiations à fort débit de dose.

Plan du Chapitre 4

4 Production de H_2 par irradiation des C-S-H cristallisés 177

4.1 Radiolyse des C-S-H cristallisés en présence d'eau adsorbée 179

4.2 Désorption des échantillons 181

4.2.1 Méthodes de désorption alternatives 181

4.2.1.1 Tobermorite 9 Å 181

4.2.1.2 Tobermorite 11 Å 185

4.2.2 Contrôle du statut de l'eau et de l'intégrité de la structure après traitement thermique.....188

4.2.2.1 Tobermorite 11 Å 189

4.2.2.2 Meta-jennite 193

4.3 Mesure de la production de H_2 avec des électrons accélérés 196

4.3.1 Tobermorite 9 Å.....197

4.3.1.1 Mesure du rendement radiolytique de la tobermorite 9 Å 197

4.3.1.2 Etude la production de H_2 à haute dose de la tobermorite 9 Å 197

4.3.1.3 Influence de la température sur la production de H_2 de la tobermorite 9 Å 199

4.3.2 Tobermorite 11 Å.....200

4.3.2.1 Mesure de la production de H_2 après irradiation par électrons accélérés .200

4.3.2.2 Analyse par RMN d'une tobermorite 11 Å fortement irradiée 202

4.3.3 Méta-jennite 205

4.3.4 Irradiation des C-S-H cristallisés sous différentes atmosphères gazeuses 206

4.3.4.1 Air synthétique 206

4.3.4.2 Mélange Air synthétique/H_2.....208

4.4 Mesure de la production de H_2 par rayonnement gamma 209

4.4.1 Tobermorite 9 Å.....209

4.4.2 Tobermorite 11 Å et méta-jennite 210

4.5 Conclusion 212

4.1 Radiolyse des C-S-H cristallisés en présence d'eau adsorbée

Aucune étude sur la radiolyse des C-S-H cristallisés n'a été trouvée dans la littérature. Des études portant directement sur l'irradiation de pâtes cimentaires sont par contre disponibles [5,6,71,72,188]. Ces dernières contiennent par définition des phases solides et de l'eau liquide résiduelle. Cette hétérogénéité rend difficile l'estimation de la contribution des phases solides dans la production de H_2 radiolytique, en particulier si cette dernière est faible. Même si des traitements de désorption permettent de retirer la majorité de l'eau liquide, les rendements de production de H_2 obtenus ne prennent pas en compte la présence d'eau adsorbée. Le contrôle de l'état de surface des matériaux étudiés est généralement absent et certaines études n'hésitent pas à attribuer un rendement de production de H_2 élevé aux phases solides [5,188,189]. Il est donc très probable que les valeurs mentionnées dans la littérature soient fortement surévaluées.

Dans un souci de comparaison avec les données de la littérature, des échantillons de tobermorite 9 Å, de tobermorite 11 Å et de méta-jennite ont été irradiés sans aucun traitement de désorption préalable autre qu'un stockage prolongé (plus d'un an) dans un dessiccateur étanche contenant du silica-gel. Les analyses ATG réalisées sur ces minéraux (**Fig. 35**), ont montré qu'ils contenaient tous une quantité importante d'eau adsorbée pouvant représenter entre 5 et 10% de leur masse. En notant *f* le rapport de la masse d'eau adsorbée à la masse totale du produit, il vient :

$$f = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{C-S-H}} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 70}$$

$$f = \frac{1}{1 + \frac{S_{H_2O}}{S_{spe}} \frac{N_A}{N_c} \frac{1}{M_{H_2O}}} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 71}$$

Avec : S_{spe} la surface spécifique des C-S-H ; N_c le nombre de monocouches d'eau adsorbée ; M_{H_2O} la masse molaire de l'eau : 0,018 kg.mol^{-1} ; S_{H_2O} la surface occupée par une molécule d'eau : 1,06 $\times 10^{-19}$ m² [190]; N_A le nombre d'Avogadro : 6,023 $\times 10^{23}$ mol^{-1}.

L'**Eq. 71** nous permet de dire que la tobermorite 11 Å, qui présente une surface spécifique d'environ 70 m².g^{-1} (**Tableau 15**), contient l'équivalent d'environ 3 couches d'eau adsorbée si 5 % de la masse de l'échantillon est due à l'eau adsorbée. Le calcul sur les autres C-S-H conduit à des résultats similaires.

L'irradiation d'échantillons sans traitement de désorption spécifique permet d'établir un point de référence correspondant à la production de H_2 à partir d'échantillons à forte teneur en eau adsorbée. Pour cela, des irradiations ont été réalisées avec des électrons accélérés jusqu'à une dose totale de 400 kGy et par pas de 80 kGy. La production cumulée de H_2 de chaque minéral est tracée sur la **Fig. 104** ci-dessous. Le rendement de production de H_2 de chaque minéral est calculé en considérant la pente initiale des courbes de production respectives (**Fig. 104**). Excepté pour la méta-jennite dont la production est linéaire sur l'ensemble de la gamme de doses étudiées, une inflexion de la production

est observée dès le début de l'irradiation. Les rendements affichés pour la tobermorite 9 Å et la tobermorite 11 Å sont donc probablement légèrement sous-estimés.

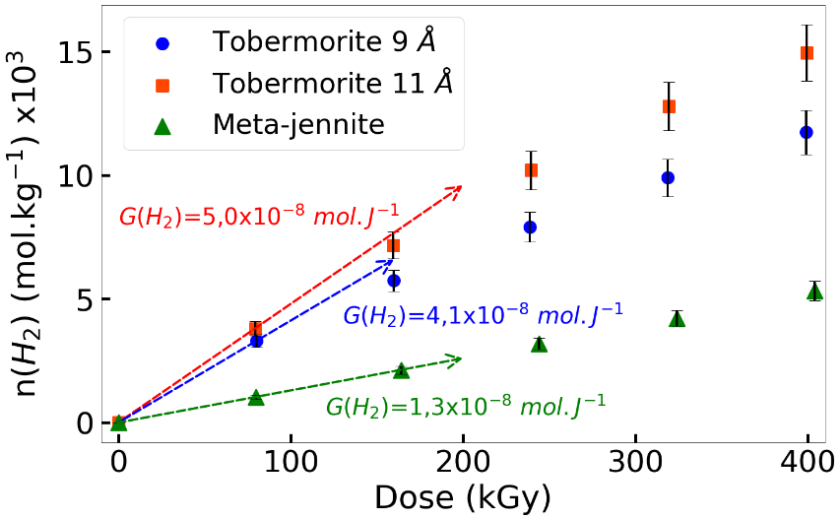

Fig. 104 *: Production de H_2 par irradiation avec des électrons accélérés d'échantillons de C-S-H cristallisés sans traitement préalable de désorption.*

Bien que légèrement sous-estimés, les rendements de production de H_2 déterminés sont assez élevés (**Fig. 104**). Ils sont particulièrement importants pour la tobermorite 11 Å et la tobermorite 9 Å, avec des valeurs proches de celles de l'eau liquide (4,5 × 10^{-8} mol.J^{-1} [191]). Rappelons que, de par la présence d'eau adsorbée, la production de H_2 mesurée correspond à celle de la radiolyse propre des hydrates à laquelle s'ajoute une radiolyse (directe et indirecte) de l'eau de surface (**Fig. 105**). Notons que la radiolyse directe de l'eau adsorbée est probablement relativement négligeable.

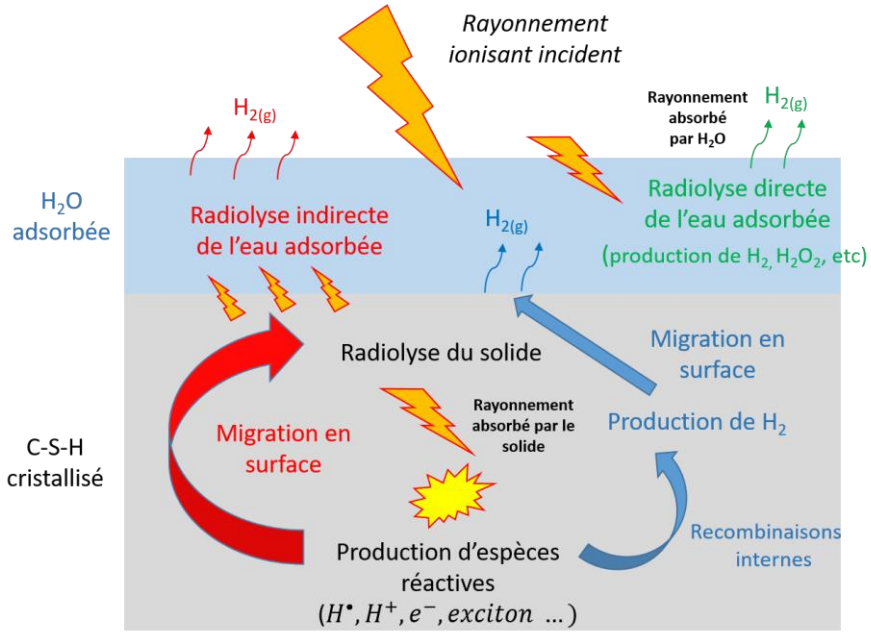

Fig. 105 *: Identification des sources de H_2 dans le cas de la radiolyse d'un C-S-H cristallisé contenant de l'eau adsorbée.*

Etant donné les rendements mesurés, il est très probable que la radiolyse de l'eau adsorbée contribue de façon majoritaire à la production de H_2. En effet, des études sur l'irradiation de solide contenant de l'eau adsorbée ont montré qu'une production très importante de H_2 pouvait survenir grâce à des mécanismes de transfert d'énergie du solide vers la surface où se situe l'eau adsorbée [63]. Dans l'ensemble, les rendements radiolytiques de production de H_2 sont cohérents avec ceux rapportés sur des C-S-H cimentaires, ce qui confirme la présence d'eau adsorbée dans bon nombre d'études [5,189]. Si les mesures réalisées précédemment sont cohérentes avec celles mentionnées dans la littérature, confirmant la présence d'eau adsorbée dans la plupart des études, elles ne correspondent évidemment pas au cas de minéraux parfaitement désorbés qui nous intéresse.

4.2 Désorption des échantillons

Le retrait de l'eau adsorbée est une étape délicate. Une des difficultés sous-jacentes est qu'il n'est pas évident de connaitre précisément l'état de surface d'un minéral et que la présence d'eau adsorbée résiduelle est très difficile à détecter. En supposant une radiolyse préférentielle de l'eau adsorbée et en mesurant la production de H_2 après différents traitements, il est néanmoins possible d'obtenir des indications sur la présence d'eau adsorbée. En ce sens, la radiolyse est probablement une des méthodes les plus sensibles pour détecter la présence d'eau adsorbée sur un échantillon. Puisqu'il est attendu qu'une partie du H_2 produit provient de la radiolyse propre des hydrates, il est néanmoins difficile d'exploiter cette propriété dans un objectif de détection. De façon analogue au raisonnement tenu pour la portlandite (**Fig. 69**), un état de désorption parfait entraîne probablement un minimum local dans la production de H_2 radiolytique (toutes causes confondues). Ce plateau correspond à un état intermédiaire entre une production de H_2 accentuée par la présence d'eau adsorbée et modifiée par un minéral altéré, contenant donc moins de sources d'eau de cristallisation ou de constitution.

4.2.1 Méthodes de désorption alternatives

Les analyses ATG réalisées sur les C-S-H cristallisés ont montré que ces derniers ne sont pas très stables thermiquement (**Fig. 35**). Cette instabilité est due à la présence d'eau de cristallisation qui s'évapore des minéraux pour des températures comprises entre 110 et 300°C. Ainsi, à l'exception de la tobermorite 9 Å, qui ne contient que de l'eau de constitution, l'utilisation de traitements thermiques n'est pas sans risques pour les C-S-H cristallisés. La recherche de solutions de désorption alternatives plus douces, a donc été privilégiée dans un premier temps.

4.2.1.1 Tobermorite 9 Å

Dans le cadre de la recherche de méthodes de désorption douces, la tobermorite 9 Å occupe une place particulière. En effet, ce minéral ne contient que de l'eau de constitution sous forme de liaisons SiO-H. D'après les analyses thermogravimétriques (**Fig. 35**) la déshydroxylation de la tobermorite 9 Å ne se produit qu'aux alentours de 500-600°C, ce qui en fait un minéral très stable. Néanmoins, et de manière analogue aux liaisons aux liaisons CaO-H (**Fig. 68**), les liaisons SiO-H présentent une vulnérabilité aux conditions de vide et de température. Dans une étude théorique sur la déshydroxylation des C-S-H,

[192] Giraudo *et al* ont calculé des températures de stabilité thermodynamique des C-S-H pour différents niveaux de vide. D'après ces travaux, la tobermorite 9 Å est stable jusqu'à 270°C à 10^{-3} mbar et 360°C à 10^{-1} mbar. Ces températures de déshydroxylation sont plus élevées que celles calculées pour les liaisons CaO-H de la portlandite pour des pressions similaires (**Tableau 18**). Par conséquent, l'utilisation de traitements thermiques intensifs sous vide, qui sont tolérés par le minéral, permet d'obtenir un état de désorption parfait. Il est ensuite possible de comparer la production de H_2 de cet état de référence avec celles d'autres traitements, permettant ainsi d'évaluer leur efficacité.

La production de H_2 a été comparée après 5 traitements différents réalisés sur des échantillons de tobermorite 9 Å différents. Un échantillon sans aucun traitement, contenant une grande quantité d'eau adsorbée, a également été irradié dans les mêmes conditions. Bien que cette température dépasse légèrement la limite de stabilité énoncée par Giraudo *et al* [192], l'un des échantillons de tobermorite 9 Å a été traité à 300°C sous vide secondaire.

Liste des échantillons analysés :

- Traitement 0 : aucun traitement
- Traitement 1 : chauffage à 180°C sous vide primaire (V.P.) à 1 mbar durant 16 h.
- Traitement 2 : chauffage à 180°C sous vide secondaire (V.S.) à 8 $\times 10^{-4}$ mbar durant 16 h.
- Traitement 3 : lavage à l'acétone et séchage sous vide secondaire à température ambiante.
- Traitement 4 : lyophilisation avec la méthode numéro 2 (**Fig. 54**)
- Traitement 5 : chauffage à 300°C sous vide secondaire (V.S.) à 8 $\times 10^{-4}$ mbar durant 16 h.

Parmi les méthodes de lyophilisation, seule la méthode de lyophilisation numéro 2 (**Fig. 54**) a été testée. Les irradiations ont été réalisées avec des électrons accélérés jusqu'à une dose totale de 400 kGy et les résultats sont présentés sur la **Fig. 106**.

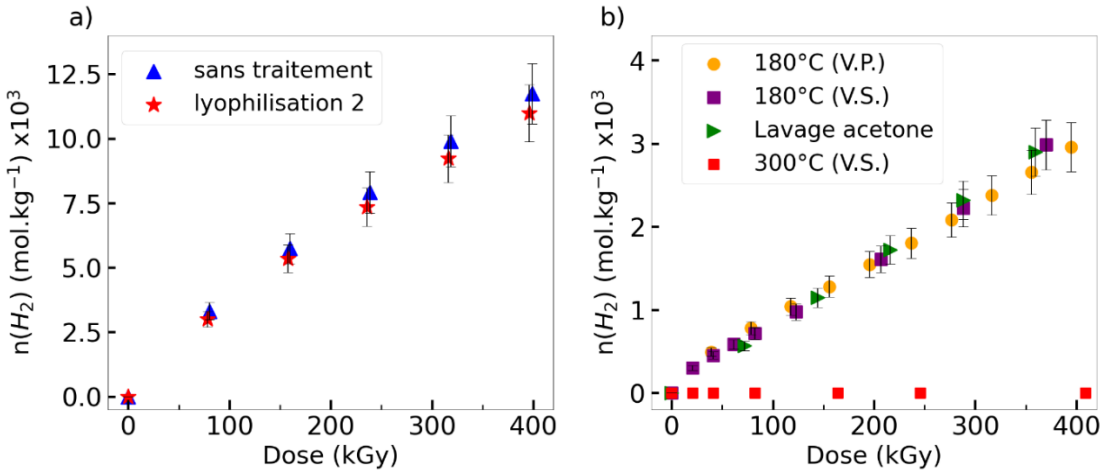

***Fig. 106** : Influence de différentes méthodes de désorption sur la production de H_2 avec la tobermorite 9 Å. a) méthodes inefficaces pour abaisser la production de H_2 de la tobermorite 9 Å ; b) méthodes efficaces pour abaisser la production de H_2 de la tobermorite 9 Å. Irradiations réalisées avec des électrons accélérés (10 MeV).*

Selon la méthode employée pour la désorption des échantillons, des productions de H_2 très variables ont été obtenues (**Fig. 106**). L'échantillon lyophilisé avec la méthode 2 (**Fig. 54**) a produit la même quantité de H_2 que l'échantillon non traité (**Fig. 106a**). Il convient de noter que cette méthode s'était déjà révélée peu efficace pour la portlandite (**Fig. 72**) et son inefficacité sur la tobermorite 9 Å confirme qu'elle ne convient définitivement pas à la désorption des minéraux étudiés. Ce résultat remet donc en question l'utilisation de la lyophilisation comme méthode de désorption des pâtes cimentaires [6,193,194]. Bien qu'une efficacité seulement partielle de la méthode ait déjà été évoquée par certains auteurs [195], il convient cependant de rappeler que cette méthode s'utilise généralement dans l'objectif d'un retrait massif de l'eau liquide contenue dans les micros et nano-pores d'une pâte cimentaire plus que dans l'intention d'obtenir un état de désorption parfait.

D'après la **Fig. 106b**, les échantillons traités à 180°C sous vide primaire, à 180°C sous vide secondaire et l'échantillon traité par lavage à l'acétone ont tous produit la même quantité de H_2. L'obtention d'une production similaire par trois méthodes distinctes suggère un état de désorption équivalent. Aucune augmentation de la teneur en carbonate de la tobermorite 9 Å n'a été détectée après exposition à l'acétone. Ce comportement du minéral est possiblement dû à l'absence de liaisons CaO-H vulnérables à la carbonatation. Un vide secondaire associé à une température de 180°C rend peu probable la présence d'eau adsorbée, ce qui indique probablement qu'un état de désorption parfait a été atteint. Le recours au vide secondaire ne semble cependant pas nécessaire puisque les échantillons traités sous vide primaire fournissent la même production de H_2.

Cependant, la **Fig. 106b** indique également que les échantillons chauffés à 300°C sous vide secondaire présentent une production de H_2 nulle. Ce résultat n'est pas si étonnant si on considère la limite de stabilité thermodynamique énoncée par Giraudo *et al* mais il mérite néanmoins de s'y attarder. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer une production de H_2 nulle à 300°C et une production concordante des trois autres méthodes (180°C (V.P.), 180°C(V.S.), lavage à l'acétone) :

- La production observée pour les échantillons chauffés à 180°C correspond à la radiolyse d'eau résiduelle adsorbée. Le traitement à 300°C très intense n'a pas affecté le minéral (la température théorique limite est sous-estimée) et permet de retirer la totalité de l'eau adsorbée résiduelle. La tobermorite 9 Å est donc un minéral qui ne se radiolyse pas et ne produit pas de H_2 lorsqu'il est irradié.

- La radiolyse des liaisons SiO-H de la tobermorite 9 Å est capable de produire H_2 sous rayonnement ionisant et la production de H_2 observée à 180°C correspond bien à la radiolyse propre d'échantillons parfaitement désorbés. L'absence de production de H_2, après traitement à 300°C est due à une altération du minéral, conformément aux calculs de stabilité thermodynamique des liaisons SiO-H de la tobermorite 9 Å, effectués par Giraudo [192].

Dans une optique de simplification, nous noterons :

- T9-300 la tobermorite 9 Å préalablement chauffée à 300°C sous vide secondaire.
- T9-180 la tobermorite 9 Å préalablement chauffée à 180°C sous vide secondaire.

Afin de vérifier que la production de H_2 de la T9-180 n'est pas due à une désorption insuffisante du minéral, la séquence d'analyse suivante (**Fig. 107**) a été mise en place :

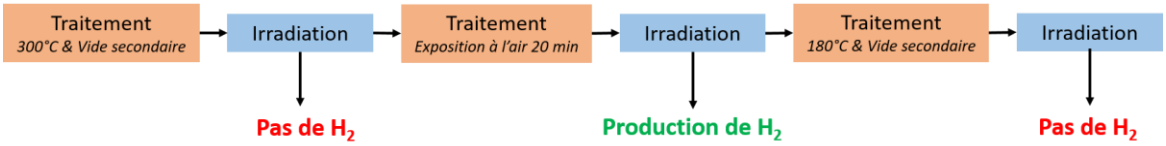

***Fig. 107** : Méthodologie du protocole d'irradiation de la tobermorite T9-300 et mise en évidence de la capacité du traitement à 180°C à retirer l'eau adsorbée.*

D'après la **Fig. 107**, l'exposition à l'air ambiant durant 20 minutes de l'échantillon de T9-300 induit à nouveau une production de H_2. Ce résultat est évidemment cohérent avec l'adsorption rapide d'eau à la surface du minéral déjà mis en évidence par les expériences de DSV (**Fig. 51**) Lorsqu'un traitement à 180°C est appliqué, la production de H_2 mesurée est à nouveau nulle, ce qui implique que ce traitement est efficace pour retirer l'eau nouvellement adsorbée durant la phase d'exposition à l'air. L'absence de production de H_2 de la T9-300 est donc plus probablement à rechercher du côté d'une altération du minéral durant le traitement de désorption.

Afin d'identifier une possible altération des liaisons SiO-H des échantillons de T9-300, des analyses par ATG ont été effectuées. La comparaison des analyses thermogravimétriques effectuées sur la T9-300 et sur la T9-180 montre des profils thermogravimétriques relativement similaires (**Fig. 108**). En particulier, les deux profils ATG présentent un pic de variation de masse à 600°C (**Fig. 108**). Ce pic atteste de la présence normale de liaisons SiO-H (**Fig. 108**) et indique donc que la T9-300 a été relativement peu déshydroxylée par le traitement de désorption à 300°C sous vide secondaire.

Contrairement à la T9-180, il convient cependant de remarquer que la T9-300 ne présente pas d'épaulement à 380°C (**Fig. 108**). Cet épaulement, déjà identifié lors des essais de caractérisation de la tobermorite 9 Å, n'avait pas pu être attribué (**Fig. 35c**) D'après Giraudo [192], une température de 300°C et une pression inférieure 10^{-3} mbar sont suffisantes pour amorcer la déshydroxylation des liaisons SiO-H de la tobermorite 9 Å. Cependant aucune information n'est disponible sur la cinétique de cette réaction. La variation de masse à 380°C peut être attribuée à une déshydroxylation des liaisons O-H de surface plus vulnérables. Ce résultat indique que la T9-300, qui ne contient probablement plus de liaisons SiO-H de surface, ne produit plus de H_2 lorsqu'elle est irradiée. La production de H_2, dans la tobermorite 9 Å désorbée, pourrait donc être exclusivement due à une radiolyse des liaisons SiO-H de surface. Compte tenu de ces différents résultats, l'hypothèse d'une tobermorite 9 Å radiolysable a été privilégiée, avec la forte suspicion d'une production de H_2 limitée aux liaisons SiO-H de surface.

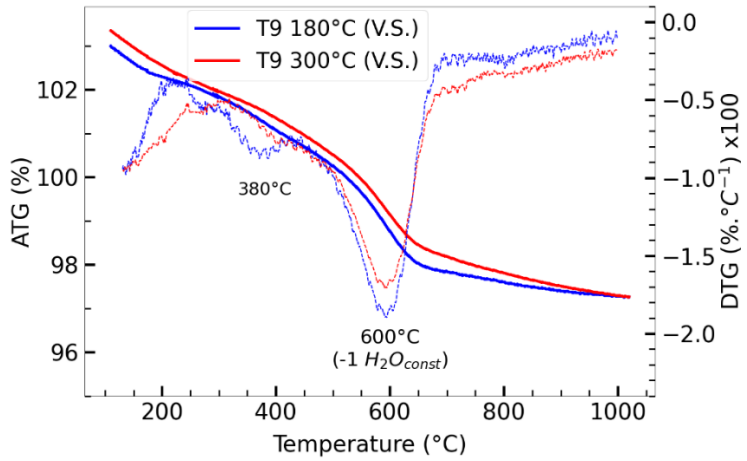

Fig. 108 *: Comparaison de l'analyse ATG de deux échantillons de tobermorite 9 Å préalablement chauffés sous vide secondaire (P < 8 ×10^{-4} mbar). Bleu : échantillon chauffé à 180°C sous vide secondaire ; rouge : échantillon chauffé à 300°C sous vide secondaire. Traitements thermiques réalisés sur une durée de 16 h. Lignes solides : variation de masse ATG en %. Lignes en pointillés : DTG dérivée de la variation de masse. H_2O_{const} : rupture de deux liaisons O-H.*

Ainsi, les productions concordantes de H_2 obtenues par les trois méthodes indépendantes de la **Fig. 106b** correspondent probablement à la production intrinsèque de H_2 due à la radiolyse propre de la tobermorite 9 Å. Le lavage à l'acétone s'est montré particulièrement efficace dans le cas de la tobermorite 9 Å. Pour rappel, cette méthode de « désorption douce » est celle qui avait donné les meilleurs résultats avec la portlandite (**Fig. 72**). Son utilisation comme méthode de désorption dans le cas de la tobermorite 11 Å s'avère prometteuse.

4.2.1.2 Tobermorite 11 Å

Contrairement à la tobermorite 9 Å, la tobermorite 11 Å contient de l'eau de cristallisation, ce qui la rend moins stable thermiquement. L'utilisation de traitements thermiques associés à un vide apparaît donc comme plus incertaine dans le cas de la tobermorite 11 Å. En conséquence, la désorption du minéral par lavage à l'acétone constitue une piste intéressante (**Fig. 106b**).

De manière analogue à ce qui a été réalisé sur la tobermorite 9 Å (**Fig. 106**), différentes méthodes de désorption « douces » ont été testées sur la tobermorite 11 Å. Comme pour la tobermorite 9 Å, l'efficacité de ces méthodes peut être comparée en regardant la production de H_2 après irradiation sous électrons accélérés (**Fig. 109**). Quatre traitements différents, effectués sur des échantillons indépendants, ont été testés. Un échantillon sans aucun traitement, contenant une grande quantité d'eau adsorbée, a également été irradié dans les mêmes conditions.

- Traitement 0 : échantillon de référence sans aucun traitement.
- Traitement 1 : lavage à l'acétone et séchage en vide secondaire durant 6 h.
- Traitement 2 : lavage à l'éthanol et séchage en vide secondaire durant 6 h.
- Traitement 3 : chauffage à 110°C sous vide primaire durant 64 h.
- Traitement 4 : chauffage à 125°C sous vide primaire durant 64 h.

La lyophilisation, déjà testée sur la tobermorite 9 Å (**Fig. 106b**) et la portlandite (**Fig. 72**), n'a pas été retenue car cette méthode a été jugée définitivement inefficace. En plus du lavage à l'acétone, un lavage avec de l'éthanol, identifié comme un autre solvant d'intérêt, a également été testé (**cf. §.2.4.4**). De même, des traitements thermiques peu agressifs à 110°C et 125°C sous vide primaire (V.P.) et sur des durées prolongées de 64 h ont également été testés. L'ensemble des échantillons a été irradié avec des électrons accélérés jusqu'à une dose totale de 400 kGy et la production cumulée de H_2 de chaque échantillon est reportée dans la **Fig. 109**.

D'après la **Fig. 109**, la production de H_2 obtenue par l'ensemble des méthodes de désorption est similaire, à l'exception du lavage à l'éthanol qui a engendré une production de H_2 environ trois fois supérieure (non représenté sur la **Fig. 109** mais disponible dans la (**Fig. annexe 2**). Il est évident que l'augmentation importante de la production de H_2, après le lavage par éthanol, est due à la présence de solvant résiduel adsorbé sur l'échantillon. Le rendement radiolytique $G(H_2)$ de l'éthanol en phase liquide est de 52 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} [139] contre 4,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} pour l'eau [191]. Cela est cohérent avec une production de H_2 plus importante en cas d'éthanol résiduel adsorbé. De plus, la présence d'éthanol a également été confirmée par la détection de molécules inhabituelles par µ-GC et qui ne peuvent provenir que de la décomposition de molécules de solvant résiduelles. Cela illustre à quel point la mise sous vide secondaire, à température ambiante, ne permet pas de désorber les C-S-H, alors même que l'éthanol est un solvant plus volatil que l'eau. Notons cependant qu'une affinité particulière entre l'éthanol et la tobermorite 11 Å pourrait exister.

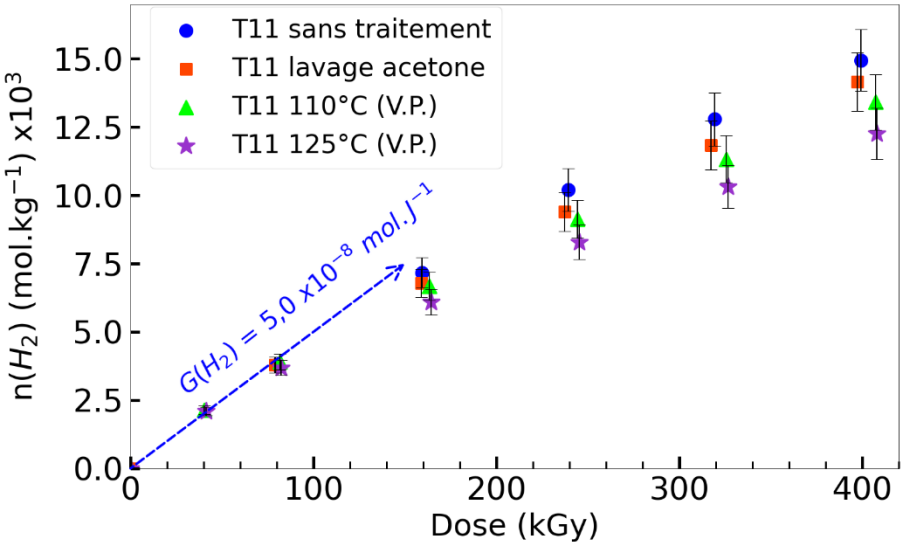

***Fig. 109** : Influence des différentes méthodes de désorption sur la production de H_2 avec la tobermorite 11 Å. Irradiations réalisées avec électrons accélérés (10 MeV).*

Mis à part pour le cas du lavage à l'éthanol, la production de H_2 est comparable pour toutes les méthodes de désorption testées (**Fig. 109**). Cette observation laisse deux interprétations possibles. La première est que les méthodes de désorption sont inutiles puisque la majorité de la production observée est en réalité due à la radiolyse de l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å. Cette hypothèse est confortée par la technique du lavage à l'acétone qui s'est révélée efficace sur la

tobermorite 9 Å. En raison de la proximité de structure entre la tobermorite 11 Å et 9 Å, il est légitime de supposer que cette méthode fonctionne également dans le cas de la tobermorite 11 Å. La seconde explication est qu'aucune méthode de désorption n'a été efficace et que la forte production de H_2 observée est toujours majoritairement due à la radiolyse de l'eau adsorbée. Cette hypothèse peut être appuyée par le fait que la production après chaque traitement est quasiment identique à celle de l'échantillon non traité alors que l'analyse ATG (**Fig. 35a**) indique clairement la présence importante d'eau adsorbée sur cet échantillon. De plus, la pente initiale des courbes de production est de $5{,}0 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} (**Fig. 109**). Cette valeur est particulièrement élevée et est très proche de celle de l'eau liquide ($4{,}5 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} [191]). De tels résultats font évidemment penser à la présence d'eau adsorbée sur les échantillons traités. La seconde hypothèse, plus probable, a donc été privilégiée et implique qu'aucune méthode de désorption douce n'est efficace.

Il est étonnant que les traitements à 110°C et 125°C sur 64 h n'aient pas montré une efficacité, ne serait-ce que partielle. Pour rappel, une teneur en eau adsorbée de 5% en masse sur les échantillons de tobermorite 11 Å implique l'existence d'environ 3 couches d'eau adsorbée (**Eq. 71**). Une analyse par ATG comprenant un plateau isotherme de 2h à 110°C sous flux de $N_{2(g)}$ a été réalisée sur des échantillons de tobermorite 11 Å non désorbé. Ce traitement, moins performant que le chauffage à 110°C et 125° sous vide primaire, présente l'avantage d'être réalisé directement dans l'ATG. Il a été estimé que le plateau isotherme à 110°C permettait de faire passer la fraction massique en eau adsorbée de 5% à une valeur comprise entre 1 et 2%. Ce nombre correspond globalement à l'équivalent d'une monocouche d'eau adsorbée. Ce résultat implique qu'un traitement à 110°C permet de retirer l'essentiel de l'eau mais que la première couche d'eau adsorbée demeure la plus difficile à retirer. Les échantillons traités à 110°C et 125°C comportent donc au maximum une monocouche d'eau adsorbée. Une autre conclusion, particulièrement importante, est que la radiolyse d'un échantillon contenant plusieurs couches d'eau adsorbée (échantillon de référence) ou un échantillon contenant une monocouche probablement partiellement remplie (échantillon chauffé à 110°C et 125°C) génèrent des quantités de H_2 quasi-similaires. Ce résultat indique que la radiolyse indirecte (**Fig. 105**) de la première couche d'eau adsorbée sur la surface de l'échantillon est probablement la principale cause de la production de H_2 observée. Ainsi, indépendamment du niveau d'eau adsorbée, une production très élevée sera observée dès la présence d'une monocouche d'eau adsorbée, même partiellement remplie.

La raison pour laquelle le lavage à l'acétone a fonctionné sur la tobermorite 9 Å mais pas sur la tobermorite 11 Å est inconnue. L'absence de CH_4 après irradiation, indique pourtant nettement que l'acétone a bien été retiré de l'échantillon. Le manque d'efficacité proviendrait donc d'une incapacité des molécules d'acétone à remplacer les molécules d'eau adsorbées sur la tobermorite 11 Å. Notons que l'adsorption et le remplacement des molécules sur un substrat impliquent des processus complexes et difficilement prévisibles tel que l'affinité des deux adsorbants pour le substrat. Les résultats obtenus pourraient suggérer une forte affinité de l'eau pour la tobermorite 11 Å. Cependant, aucune explication permettant de justifier cette observation n'a été trouvée.

Pour l'ensemble des échantillons, la production de H_2 montre un infléchissement (**Fig. 109**). Le rendement initial de production de H_2 de $5{,}0 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} n'est plus que de $2{,}5 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} à 400 kGy

(**Fig. 109**). Afin d'investiguer cet aspect, les échantillons traités à 110 et 125°C ont été irradiés jusqu'à 5,2 MGy en appliquant des pas de dose de 200 kGy puis de 400 kGy (**Fig. 110**). D'après la **Fig. 110**, un ralentissement progressif de la production de H_2 après plusieurs MGy est observé sur les deux échantillons. Le rendement de production, initialement de 5,0 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}, n'est plus que de 0,31 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} et 0,21 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} après 5 MGy, soit une diminution de près de 95%. Les courbes de production de H_2 sont très facilement modélisables par une cinétique d'ordre 1 avec la dose reçue (courbes en pointillés **Fig. 110**). Des expériences de radiolyse, effectuées sur des oxydes de plutonium, ont indiqué que la cinétique de production de H_2 issue d'une couche d'eau adsorbée suit une cinétique d'ordre 1 [196]. Ce résultat est compréhensible si on suppose que la majeure partie de l'énergie reçue par la couche d'eau adsorbée provient d'un mécanisme de transfert du solide vers l'interface. Le rendement de production en H_2 est proportionnel à la quantité d'eau adsorbée ce qui donne lieu à une cinétique d'ordre 1. Il n'est donc pas étonnant de retrouver un résultat similaire pour des échantillons contenant l'équivalent de moins d'une monocouche d'eau adsorbée.

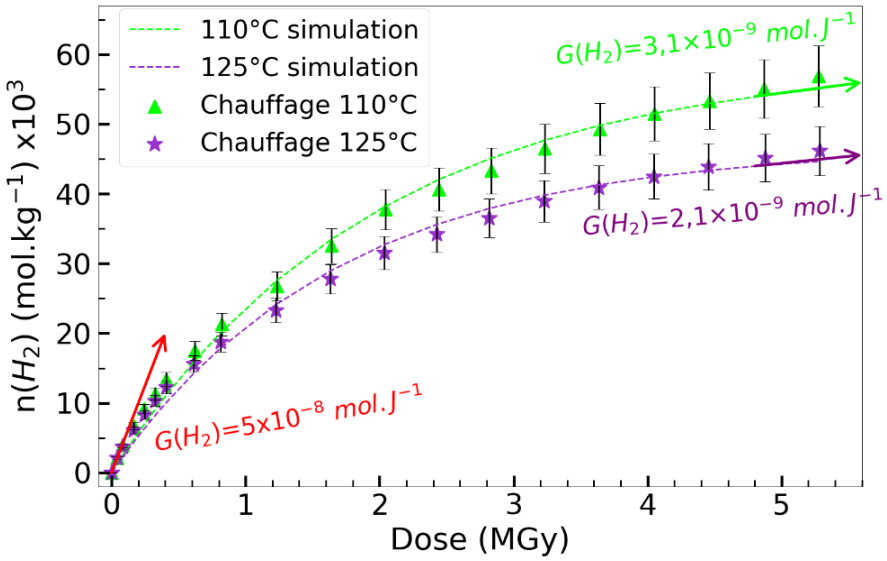

***Fig. 110** : Production de H_2 à haute dose d'échantillons de tobermorite 11 Å partiellement désorbés. Irradiations réalisées avec des électrons accélérés (10 MeV). Triangles verts : échantillon chauffé à 110°C pendant 64 h sous vide primaire (V.P.). Etoiles violettes : échantillon chauffé à 125°C durant 64 h sous vide primaire (V.P.). Courbes pointillés : modélisation par une cinétique d'ordre 1.*

4.2.2 Contrôle du statut de l'eau et de l'intégrité de la structure après traitement thermique

Les irradiations précédentes (**Fig. 109**) semblent indiquer que les traitements de désorption alternatifs n'ont pas fonctionné sur la tobermorite 11 Å et que la forte production observée est issue d'eau adsorbée résiduelle. Aucune tentative de désorption douce n'a été effectuée sur la méta-jennite, en particulier la lyophilisation qui n'a fonctionné sur aucun minéral. De plus, la méta-jennite contient des liaisons CaO-H propices à la carbonatation. Le lavage avec des solvants, qui représentent une source de carbone, n'apparait donc pas comme une méthode appropriée pour ce minéral. Pour rappel, l'utilisation de l'acétone avait entraîné une carbonatation de la portlandite ce qui avait conduit à l'abandon de cette

méthode. Compte tenu de l'inefficacité des méthodes de désorption douces, l'utilisation de traitements thermiques sous vide, qui ont fait leur preuve sur la portlandite et la tobermorite 9 Å, apparaît donc comme la meilleure méthode pour retirer l'eau adsorbée à la surface des minéraux. Dans ce contexte, la faible fenêtre de stabilité thermique des C-S-H implique un contrôle rigoureux de la structure des minéraux afin de trouver le meilleur compromis entre une désorption maximale et une altération minimale des échantillons.

L'utilisation de traitements thermiques, efficaces mais potentiellement destructeurs pour les échantillons de tobermorite 11 Å et de méta-jennite, implique un contrôle rigoureux des échantillons afin de détecter les possibles altérations. Contrairement à la portlandite [151,152] et à la tobermorite 9 Å [192], pour lesquelles des études thermodynamiques permettent d'estimer l'impact d'une combinaison vide/température, aucune étude ne semble disponible sur la stabilité de l'eau de cristallisation des C-S-H. Il est donc difficile de prédire dans quelle mesure l'association d'un vide et d'une température entraînera une déshydratation du minéral. C'est pourquoi des tests ont donc été réalisés. L'analyse par DRX est une bonne manière de vérifier l'intégrité de la structure des C-S-H cristallisés après l'utilisation de traitements thermiques. En effet, il est attendu que le départ de l'eau de cristallisation ait un impact sur la structure des C-S-H, ce qui doit entraîner des modifications sur les diagrammes DRX des échantillons. De manière complémentaire, les analyses par ATG permettent de déterminer quelle quantité d'eau de cristallisation est encore présente dans les échantillons après un traitement thermique sous vide.

4.2.2.1 Tobermorite 11 Å

D'après les analyses ATG réalisées sur la tobermorite 11 Å (**Fig. 35a**), la déshydratation du minéral se fait en deux temps : à 180°C avec le départ de deux molécules d'eau de cristallisation, puis à 300°C avec le départ de deux molécules d'eau de cristallisation supplémentaires. Cette dernière transformation marque également la conversion de la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å. Ces deux températures de déshydratation sont suffisamment élevées pour permettre une certaine marge de manœuvre vis-à-vis des traitements thermiques tolérés par le minéral. Notons cependant que ces températures ont été enregistrées par ATG, sous flux de $N_{2(g)}$, et qu'il est difficile de prévoir dans quelle mesure le niveau de vide, appliqué durant le traitement thermique, est susceptible de les modifier. Puisque l'utilisation d'un vide primaire sur des temps prolongés a montré une très faible efficacité (**Fig. 109**). Il a été décidé d'utiliser le dispositif de vide secondaire pour les traitements de désorption.

Afin de visualiser l'impact d'un traitement thermique sous vide sur la tobermorite 11 Å, un échantillon a été successivement chauffé à des températures croissantes sous vide secondaire ($P < 8.10^{-4}$ mbar). La durée de chaque traitement est de 16 h. Un diagramme DRX de l'échantillon a été enregistré entre chaque traitement thermique. L'utilisation d'un seul échantillon, exposé à des traitements d'intensité croissante, a permis d'économiser le matériau. L'impact d'une première série de traitement concernant des températures variant entre 110°C et 200°C est présenté sur la **Fig. 111a**. L'effet d'une seconde série de traitements à plus haute température entre 200 et 350°C est présenté sur la **Fig. 111b.**

D'après la **Fig. 111a**, aucune modification dans la position des pics du diagramme DRX n'est observée jusqu'à 180°C. Seule une modification mineure est reportée à 200°C, et correspond à la disparition d'un léger épaulement vers 2θ = 14°. L'absence de modification majeure est assez surprenante, car une première vague de déshydratation aurait dû survenir avant 180°C. De plus, le signal à 2θ = 14° n'est pas référencé dans la fiche PDF (00-919-1364), ayant permis l'identification de la tobermorite 11 Å, et pourrait donc être dû à une impureté. Cette absence de modification notable du diagramme DRX a conduit à augmenter l'intensité des traitements thermiques jusqu'à 350°C (**Fig. 111b**).

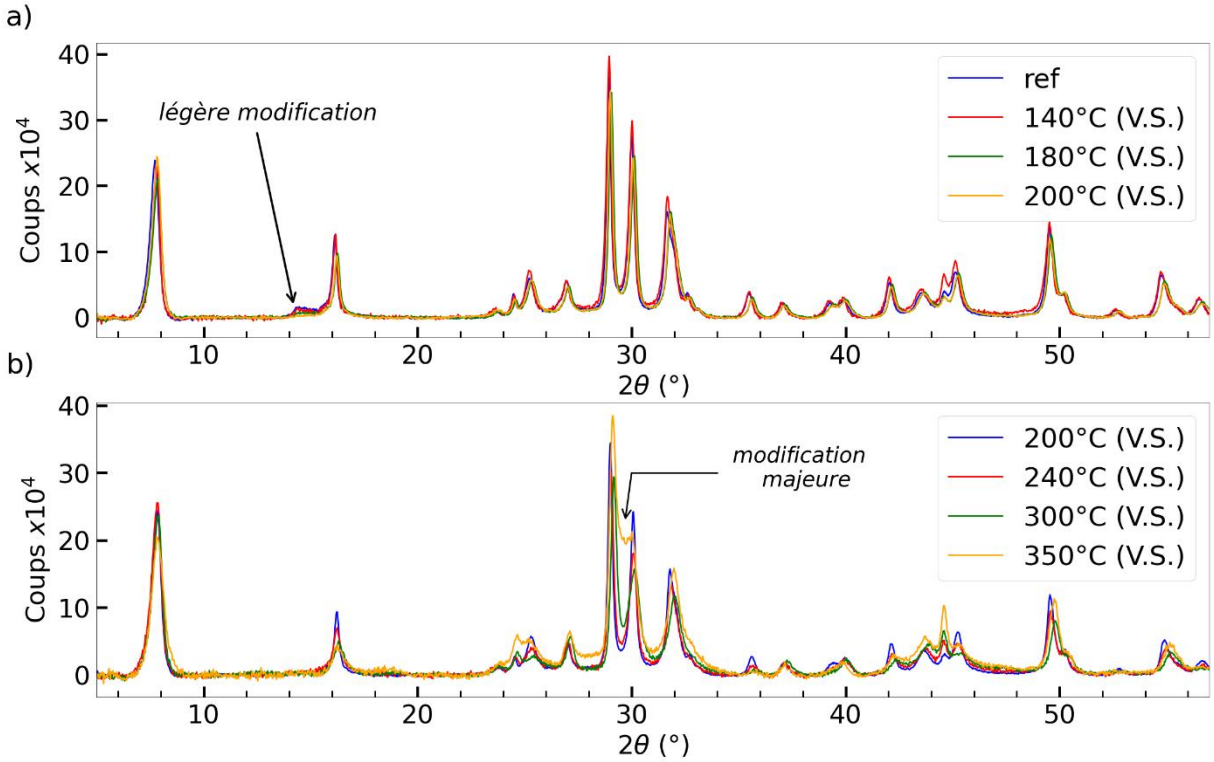

Fig. 111 *: Evolution du diagramme DRX d'un échantillon de tobermorite 11 Å après différents traitements thermiques sous vide secondaire P < 8 ×10^{-4} mbar. a) Traitements à basses températures ; b) Traitements à hautes températures. La durée des traitements thermiques est de 16 heures dans tous les cas.*

D'après la **Fig. 111b**, aucune nouvelle modification n'est reportée à 300°C. Une modification importante intervient à 350°C avec la fusion des pics à 2θ = 29°C et 30°C (courbe orange). Le diagramme résultant est très éloigné de celui de la tobermorite 9 Å. Ce comportement est surprenant si l'on considère que la tobermorite 9 Å est obtenue par chauffage à 300°C à l'air ambiant de la tobermorite 11 Å durant 2 jours. En effet, une conversion de la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å aurait dû se produire dès le traitement à 300°C. Une explication possible est que le vide, appliqué durant le traitement thermique, empêcherait la conversion de la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å. Afin de tester cette hypothèse, deux échantillons de tobermorite 11 Å ont été chauffés à 350°C, l'un sous vide secondaire et l'autre à l'atmosphère pendant une durée de 24 h. Les diagrammes DRX de ces deux échantillons ont ensuite été comparés à celui d'une tobermorite 9 Å de référence (**Fig. 112**). Sans surprise, l'échantillon chauffé à l'atmosphère ambiante présente un diagramme DRX similaire à celui de la tobermorite 9 Å. Au contraire,

l'échantillon chauffé à 350°C sous vide présente le même diagramme DRX que celui identifié sur la **Fig. 111b**.

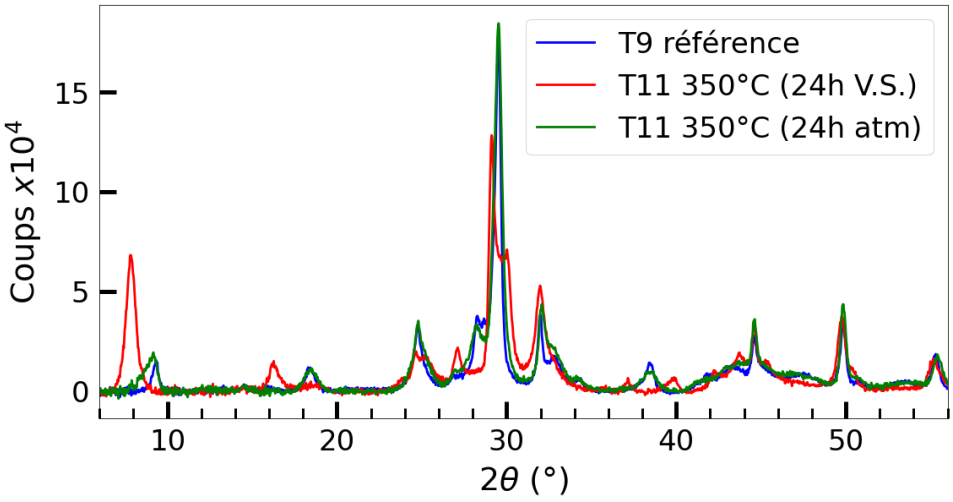

***Fig. 112** : Influence du niveau de vide sur le diagramme DRX d'échantillons de tobermorite 11 Å chauffés à 350°C et comparaison avec la tobermorite 9 Å.*

Il semble donc qu'un niveau de vide poussé empêche la conversion de la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å (**Fig. 112**). Si l'origine de ce blocage est inconnue, une hypothèse pourrait néanmoins expliquer ce phénomène. La transformation de la tobermorite 11 Å en tobermorite 9 Å, qui implique une contraction de l'espace inter-feuillet, deviendrait énergétiquement plus coûteuse lorsqu'un vide poussé est appliqué. Afin d'éviter toute ambiguïté, cette nouvelle tobermorite, obtenue par chauffage à 350°C sous vide secondaire, a été baptisée T11*. La T11* est un minéral proche de la tobermorite 11 Å d'origine. En effet, les diagrammes DRX de la T11* et de la tobermorite 11 Å sont assez similaires (**Fig. 111b**). De plus, la position inchangée du premier pic à 2θ = 8,9° indique que la distance de l'espace inter-feuillet de 11,3 Å est la même pour les deux minéraux. Il est intéressant de constater que la T11* ne correspond pas à la forme de tobermorite « anormale » (kénotobermorite), incapable de se transformer en tobermorite 9 Å par chauffage [105]. En effet, le chauffage à 300°C à l'atmosphère ambiante d'une T11* conduit à sa conversion normale en tobermorite 9 Å.

Si quelques différences ont été notées, les diagrammes DRX de la tobermorite 11 Å se sont avérés étonnamment peu modifiés avec l'intensité du traitement thermique. La seule modification majeure a été enregistrée après un traitement à 350°C, bien au-delà de ce qui est normalement toléré par l'eau de cristallisation (**Fig. 35a**). Il est cependant possible que la perte des molécules d'eau de cristallisation n'induise que des variations mineures sur les diagrammes DRX comme celle détectée à 200°C **(Fig. 111a**). Afin de compléter cette étude et pour statuer sur la quantité d'eau de cristallisation présente après chaque traitement thermique, des analyses ATG ont été réalisées. L'installation des creusets en alumine dans le dispositif de mesure ATG se fait à atmosphère ambiante et implique nécessairement l'exposition des poudres à l'air pendant quelques minutes. Afin de retirer la majeure partie de l'eau, inévitablement adsorbée durant cette étape, chaque analyse ATG commence par un plateau isotherme de 2 heures à 110°C. Il est supposé, qu'après un traitement sous vide à des températures supérieures

et pour des durées bien plus grandes, un plateau à 110°C ne pourra pas engendrer de modifications de structure qui n'aient déjà eu lieu. Le calcul de la masse initiale théorique à partir de la masse finale (**Eq. 8**), et la présence des différentes transitions de masse, permettent d'avoir des informations sur les types d'eau encore présents dans les échantillons analysés. La **Fig. 113** présente une superposition des thermogrammes d'un échantillon de tobermorite 11 Å de référence non traitée, d'un échantillon désorbé à 180°C sous vide secondaire et celui de la T11*.

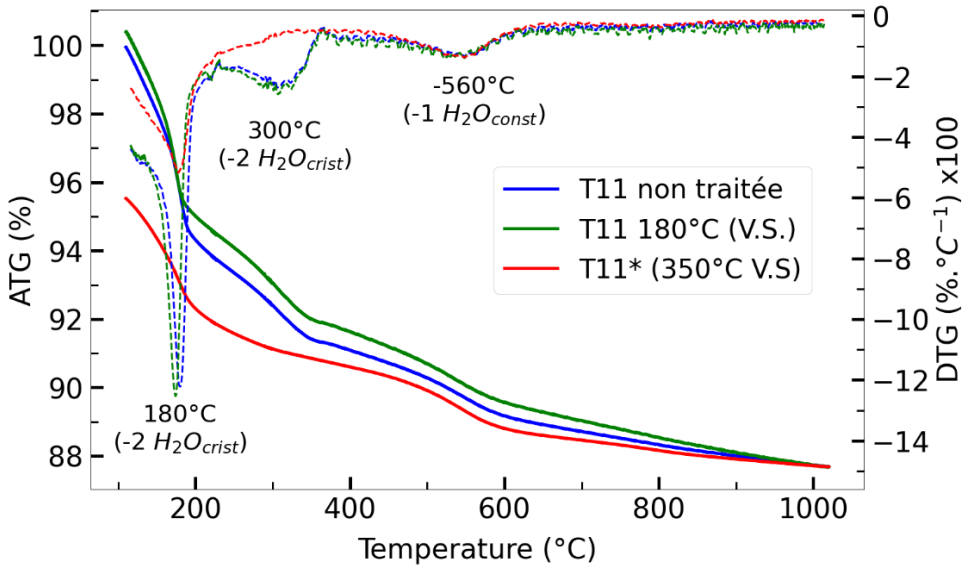

***Fig. 113** : Analyse thermogravimétrique de la tobermorite 11 Å après différents traitements thermiques. Lignes solides : variation de masse ATG en %. Lignes en pointillés : DTG dérivée de la variation de masse. H_2O_{crist} : éjection d'une molécule d'eau de cristallisation ; H_2O_{const} : rupture de deux liaisons O-H.*

D'après la **Fig. 113**, l'échantillon de tobermorite 11 Å chauffé à 180°C (courbe verte) présente un thermogramme quasiment identique à celui de la tobermorite 11 Å de référence non traitée (courbe bleue). La masse théorique initiale, d'environ 100%, indique qu'aucune perte importante en eau de cristallisation n'a eu lieu sur cet échantillon. Ce constat est assez étonnant car la première vague de déshydratation de la tobermorite 11 Å (départ de deux molécules d'eau de cristallisation), se produit à 180°C. Il est donc étonnant de retrouver cette transition, alors que l'échantillon a déjà été préalablement chauffé à 180°C sous vide secondaire durant 16 h.

Cette capacité du vide à stabiliser l'eau de cristallisation dans la tobermorite 11 Å est encore plus remarquable sur le thermogramme de la T11*. En effet cette tobermorite possède également une transition de masse à 180°C, évaluée à 4,2 %, et qui correspond au départ de deux molécules d'eau de cristallisation. Si la présence de cette transition était étonnante pour l'échantillon chauffé à 180°C, elle devient remarquable pour la T11* qui a été chauffée à 300°C sous vide secondaire. Notons cependant que d'après la **Fig. 113**, la masse initiale théorique de la T11* ne représente que 95,5 % de celle d'une tobermorite 11 Å ce qui correspond à un minéral ayant perdu deux molécules d'eau de cristallisation. Cette différence peut s'observer par l'absence de la seconde vague de déshydratation normalement observée à 300°C. La T11* présente également le pic à 560°C, caractéristique des tobermorite 11 Å, et qui est dû à la déshydroxylation des liaisons SiO-H après transformation en tobermorite 9 Å. Cela est

cohérent avec un matériau capable de se transformer en tobermorite 9 Å en l'absence de vide. Ainsi, la T11* semble correspondre à une tobermorite 11 Å ayant perdu deux molécules d'eau de cristallisation. En temps normal, la contraction de l'espace inter-feuillet s'accompagne de l'éjection de deux molécules d'eau de cristallisation et de la conversion d'une molécule d'eau de cristallisation en eau de constitution. Cette étape n'ayant pas eu lieu, la T11* correspond probablement à une tobermorite 11 Å bloquée dans son processus de conversion en tobermorite 9 Å et contenant donc encore trois molécules d'eau de cristallisation.

En présence d'un vide poussé, l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å, est capable de supporter des températures supérieures à celles qui sont normalement tolérées à pression ambiante. Il semblerait donc que non seulement le vide poussé n'abaisse pas la température de déshydratation de la tobermorite 11 Å, mais qu'un effet inverse soit même observé. Si la T11* correspond à une curiosité (aucune étude n'en fait mention), elle reste un matériau d'intérêt. En effet, ce matériau est structurellement très proche de la tobermorite 11 Å et ne contient lui aussi que de l'eau de cristallisation. Sa caractéristique la plus intéressante est cependant la possibilité de le chauffer à 350°C, sous vide secondaire, et durant des temps prolongés. Un tel traitement rend quasi-impossible la présence d'eau adsorbée sur ce minéral. Ainsi, bien que ce matériau ne corresponde pas exactement à une tobermorite 11 Å parfaitement désorbée, il permet d'obtenir un matériau proche et présentant un état de désorption parfait. Le **Tableau 27** résume la stœchiométrie et l'état supposé des matériaux après les différents traitements thermiques effectués.

Tableau 27 *: Tableau récapitulatif de la stœchiométrie possible des échantillons de tobermorite 11 Å après exposition à différents traitements thermiques sous vide secondaire (V.S.) :*

Traitement effectué	Matériau	Stœchiométrie
Aucun traitement	Cristallin	$Ca_5Si_6.O_{17}.5H_2O$
110°C (V.S.)		
140°C (V.S.)		
180°C (V.S.)		
350°C (V.S.)	Cristallin	$Ca_5Si_6.O_{17}.3H_2O$

4.2.2.2 Meta-jennite

Comme pour les échantillons de tobermorite 11 Å au paragraphe précédent, un échantillon de méta-jennite a été traité sous vide secondaire à des températures croissantes. Des analyses par DRX et par ATG ont été réalisées entre chaque traitement thermique. Les températures retenues pour l'étude sont 110°C, 140°C et 180°C. La **Fig. 114** présente les diagrammes DRX obtenus après chaque traitement thermique.

D'après la **Fig. 114**, aucune modification significative des diagrammes DRX n'est repérable après les traitements à 110°C et 140°C. En revanche une très forte modification du diagramme DRX est observée après le traitement à 180°C. Il est ainsi possible d'observer une perte très importante de cristallinité,

caractérisée par la perte de nombreux pics de diffraction. L'élargissement important des pics à 2θ = 30° et 2θ = 45° indique également une amorphisation du minéral. Ainsi, contrairement à la tobermorite 11 Å, pour laquelle le vide semble entraîner une meilleure tenue en température du minéral, la méta-jennite apparaît comme thermiquement moins stable sous vide. Cet effondrement de la structure de la méta-jennite peut être dû à la présence de liaisons CaO-H dans le minéral. L'analyse de stabilité thermodynamique, réalisée sur la portlandite (**Fig. 68**) a en effet montré une vulnérabilité en température importante de ces liaisons lorsqu'un vide poussé est appliqué. De façon analogue, Il est donc probable que la méta-jennite soit thermiquement peu stable lorsqu'elle est exposée à un vide poussé.

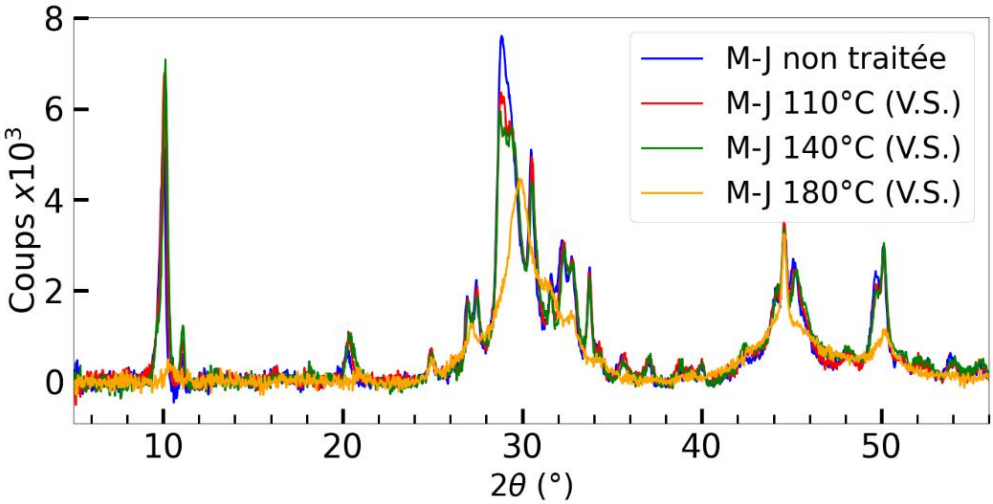

***Fig. 114** : Evolution des diagrammes DRX de la méta-jennite (M-J) après différents traitements thermiques sous vide secondaire (P < 8 ×10⁻⁴ mbar).*

La **Fig. 115** présente les analyses ATG des échantillons de méta-jennite après chaque traitement thermique. Comme pour la tobermorite 11 Å (**Fig. 113**), l'analyse ATG démarre par un plateau à 110°C afin d'éliminer l'excédent d'eau adsorbée durant la préparation de l'analyse. Un échantillon de référence, non traité et examiné dans les mêmes conditions, a également été analysé**.**

D'après la **Fig. 115**, les thermogrammes des échantillons de méta-jennite chauffés à 110°C et 140°C sont assez similaires. Cela indique que ces deux matériaux contiennent une quantité d'eau chimiquement liée quasi identique. Ces deux thermogrammes diffèrent cependant de celui de l'échantillon de référence non traité. Une différence de masse théorique d'environ 2% combinée à l'absence de transition de masse à 150°C, observée sur la méta-jennite de référence, indique que ces deux échantillons ont probablement perdu une molécule d'eau de cristallisation durant leur traitement de désorption. Notons que la méta-jennite non traitée de référence a probablement elle-même perdu une molécule d'eau de cristallisation durant le plateau isotherme à 110°C. La présence d'un second pic à 200-240°C, associé à une variation de masse de près de 3,5 %, indique cependant que les deux méta-jennite, chauffées à 110°C et 140°C, contiennent encore deux molécules d'eau de cristallisation. Pour rappel, les diagrammes DRX des échantillons chauffés à 110°C, 140°C et de références sont

relativement similaires (**Fig. 114**). Il semblerait donc que le retrait des premières molécules d'eau de cristallisation s'effectue sans modification majeure du diagramme DRX de la méta-jennite.

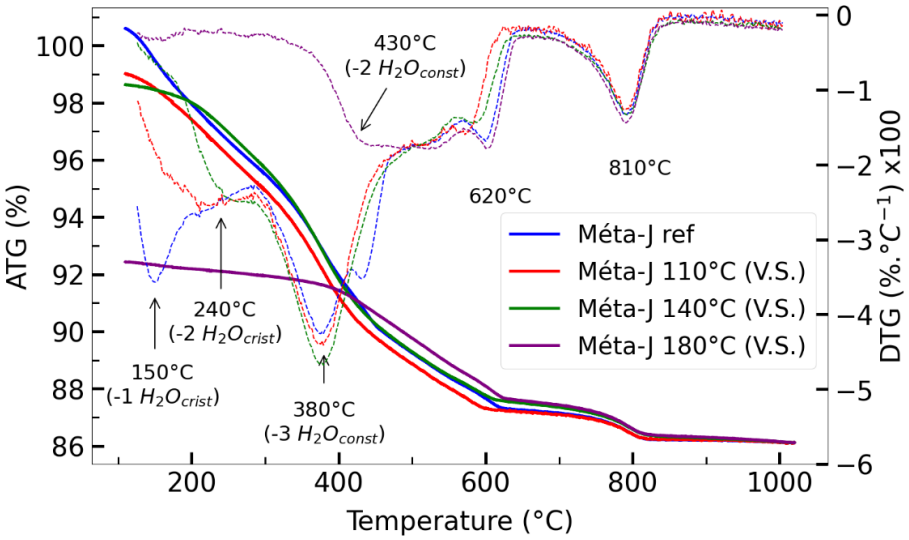

Fig. 115 *: Analyse thermogravimétrique d'échantillons de méta-jennite après différents traitements thermiques. Lignes solides : variation de masse ATG en %. Lignes en pointillés : DTG dérivée de la variation de masse.* H_2O_{crist} *: éjection d'une molécule d'eau de cristallisation ;* H_2O_{const} *: rupture de deux liaisons O-H.*

De manière générale, les transitions de masse associées à la déshydratation de la méta-jennite sont moins bien définies que celles de la tobermorite 11 Å. En particulier la perte des deux premières molécules de cristallisation apparaît comme un processus assez continu. Ainsi, les échantillons chauffés à 110°C et à 140°C correspondent à des méta-jennite altérées contenant encore au minimum deux molécules d'eau de cristallisation. La masse théorique légèrement supérieure de la méta-jennite chauffée à 110°C et la première transition de masse à plus basse température suggèrent que ce nombre pourrait même être légèrement supérieur pour cet échantillon.

Le profil DTG de la méta-jennite chauffée à 180°C ne présente pas de pics de variation de masse significatifs à basse température (**Fig. 115**). Cela indique que le minéral ne contient plus d'eau de cristallisation. L'absence du pic à 380°C associé à la déshydroxylation des liaisons CaO-H, est cohérente avec les observations DRX, qui supposaient un effondrement de la structure dû à la fragilité de ces liaisons (**Fig. 114**). La présence d'un pic élargi à 430°C et la variation de masse de près de 3,5% entre 350°C et 550°C, suggèrent néanmoins que le minéral contient encore l'équivalent de deux molécules d'eau de constitution (4 liaisons O-H). Il apparaît plus probable que les liaisons O-H restantes soient situées sur des atomes de calcium. En effet, les structures de la jennite et de la méta-jennite proposées par Bonaccorsi et al [91] ne contiennent que des liaisons CaO-H et aucune liaison SiO-H. Cette hypothèse est également partagée par d'autres auteurs [197], bien que certains évoquent également la présence de liaisons Si-OH en faible quantité [94,198]. De plus, la température de 430°C s'approche davantage de la température de déshydroxylation des liaisons CaO-H de la portlandite que des liaisons SiO-H de la tobermorite 9 Å. L'existence d'une petite variation de masse secondaire à 530°C, indique que l'existence d'un petit nombre de liaisons SiO-H est néanmoins probable. Cette méta-jennite correspond donc à un

matériau amorphe contenant encore des liaisons CaO-H et probablement quelques liaisons SiO-H. La stœchiométrie moyenne retenue pour ce matériau est $Ca_9Si_6O_{19}(OH)_4$. Le **Tableau 28** ci-dessous donne un récapitulatif de la stœchiométrie et de l'état supposé des matériaux après les différents traitements thermiques effectués.

Tableau 28 *: Tableau récapitulatif de la stœchiométrie possible des échantillons de méta-jennite après exposition à différents traitements thermiques sous vide :*

Traitement utilisé	Matériau	Stœchiométrie possible
Aucun traitement	Cristallin	$Ca_9Si_6.O_{18}(OH)_6.4H_2O$
110°C V.S.		$Ca_9Si_6.O_{18}(OH)_6.2H_2O$
140°C V.S.		
180°C V.S.	Amorphe	$Ca_9Si_6.O_{19}(OH)_4$

D'après les résultats reportés dans le **Tableau 28**, il apparaît impossible de désorber la méta-jennite par traitement thermique sans retirer au moins une à deux molécules d'eau de cristallisation. Le traitement à 110°C peu intense présente une efficacité incertaine. Le traitement à 140°C, plus fort, ne semble pas engendrer la perte d'une grande quantité d'eau de cristallisation supplémentaire et est donc préférable au traitement à 110°C. Concernant le traitement à 180°C, efficace sur la tobermorite 9 Å et la tobermorite 11 Å, il entraîne une très forte dégradation du matériau et apparaît donc comme incompatible avec l'étude d'un matériau non altéré.

4.3 Mesure de la production de H_2 avec des électrons accélérés

Contrairement à ce qui a été observé sur la portlandite (**cf**. **§.3.3**), les C-S-H cristallisés étudiés ne sont pas sujets à la production différée de H_2. Des traitements thermiques jusqu'à 150°C, consécutifs à une irradiation, n'ont pas mis en évidence de relâchements de H_2 piégé. Une des difficultés sous-jacentes à l'étude des C-S-H cristallisés, réside dans le volume important occupé par les poudres de C-S-H en raison de leur foisonnement. Bien que les C-S-H et la portlandite présentent des densités relativement similaires, (2,24 pour la portlandite et environ 2,4 pour les C-S-H [91,199]), l'introduction d'une hauteur de 1 cm de poudre dans les ampoules d'irradiation correspond à des masses d'échantillons très différentes. Alors qu'une hauteur de poudre de 1 cm représente environ 1000 mg de portlandite, cette valeur n'est en moyenne que de 200 mg pour les C-S-H cristallisés. A rendement équivalent, une masse de produit inférieure induit mécaniquement une production de H_2 plus faible. Il n'est pas possible d'augmenter la quantité de poudre par ampoule car le faisceau focalisé d'électrons génère une zone d'irradiation utile d'environ 1 cm de diamètre. Cette différence rend plus difficile la quantification de H_2 en cas de faible rendement radiolytique des C-S-H. Cette difficulté a été contournée en procédant à des pas d'irradiation plus grands lorsque la quantité de H_2 produite était trop faible.

4.3.1 Tobermorite 9 Å

4.3.1.1 Mesure du rendement radiolytique de la tobermorite 9 Å

Pour rappel, il a été établi qu'un traitement à 180°C, sous vide primaire ou secondaire, permet une désorption efficace de la tobermorite 9 Å (**Fig. 106b**). Une quantification plus précise de la production de H_2 radiolytique a été obtenue en réalisant des irradiations successives sur des échantillons de tobermorite 9 Å préalablement chauffés à 180°C sous vide secondaire. Les irradiations ont été conduites avec des électrons accélérés sur trois échantillons indépendants en procédant par pas de 40 kGy. La **Fig. 116** présente la production cumulée de H_2 des échantillons de tobermorite 9 Å ayant donné le rendement le plus élevé et le plus faible.

Le rendement radiolytique de production initiale de H_2 de la tobermorite 9 Å est relativement élevé avec une valeur de 1,2 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Cela correspond à environ un quart du rendement de l'eau liquide. Un tel niveau de production est étonnant si l'on considère que la tobermorite contient peu de liaisons SiO-H en regard de la masse totale du minéral.

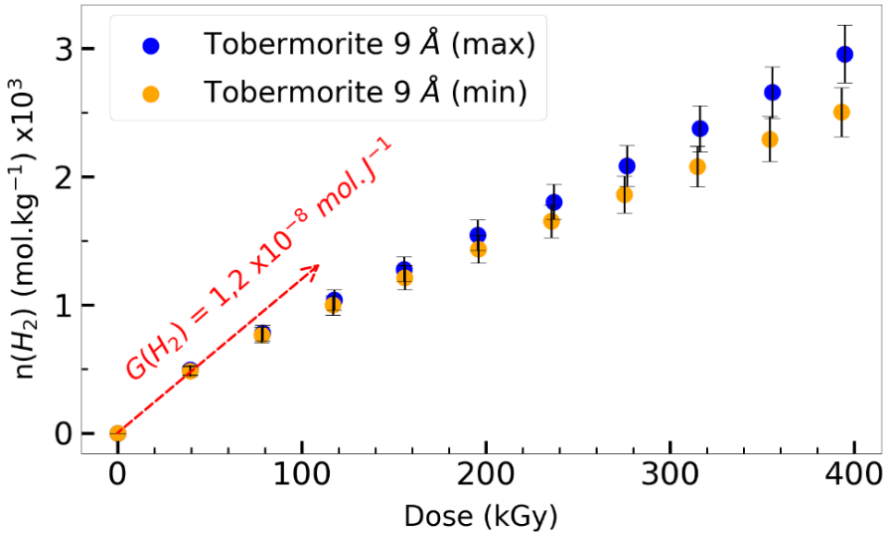

***Fig. 116** : Mesure du rendement radiolytique de production de H_2 de la tobermorite 9 Å après irradiation avec des électrons accélérés (10 MeV).*

4.3.1.2 Etude la production de H_2 à haute dose de la tobermorite 9 Å

La **Fig. 116** montre que la production de H_2 de la tobermorite 9 Å diminue avec la dose délivrée, ce qui témoigne d'une diminution de la capacité à produire du H_2. Afin d'investiguer cet aspect, l'évolution de la production de H_2 d'un échantillon de tobermorite 9 Å a été mesurée jusqu'à 3,8 MGy (**Fig. 117**). Le taux de production, initialement de 1,2 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}, n'est plus que de 0,43 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} à 3,8 MGy.

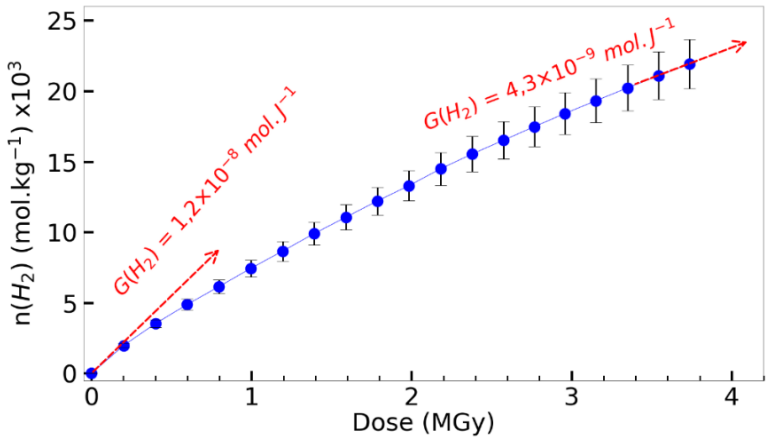

Fig. 117 *: Evolution de la production cumulée de H_2 à haute dose de la tobermorite 9 Å. L'irradiation a été réalisée avec des électrons accélérés.*

En considérant que chaque molécule de H_2 est issue de la radiolyse de deux liaisons SiO-H, alors la quantité de liaisons endommagées à 3,8 MGy est d'environ 1,5%. Comme pour la portlandite, cette valeur est trop faible pour expliquer la diminution du taux de production de H_2. Bien que les valeurs des pentes soient différentes, la portlandite H.S. (**Fig. 74**) et la tobermorite 9 Å (**Fig. 117**) présentent des courbes de production à haute dose similaires. Ainsi, la courbe de production de H_2 est marquée par une première phase de production importante suivie d'une inflexion et d'une phase de production quasi linéaire qui décroit très doucement avec la dose. Comme pour la portlandite, il est possible que la forte production initiale soit due à une radiolyse des liaisons proches de la surface et pour lesquelles le transport du H_2 ou de ses précurseurs est facilité. Pour rappel, l'irradiation d'une tobermorite 9 Å chauffée à 300°C et superficiellement déshydroxylée a conduit à une production de H_2 nulle, ce qui montre l'importance des phénomènes de surface. Au contraire, la partie plus linéaire de la courbe traduit l'existence probable d'un équilibre entre la production du H_2 et de ses précurseurs, le transport dans le minéral et les mécanismes de recyclage interne. Aucune production différée de H_2 n'ayant été observée dans les échantillons de tobermorite 9 Å irradiés, plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer cette différence avec la portlandite.

- Hypothèse 1 : Une production de H_2 a lieu dans l'intégralité du solide mais les capacités de rétention importante du minéral impliquent que le H_2 est incapable de migrer du volume vers la surface (production homogène mais H_2 bloqué).

- Hypothèse 2 : Une production de H_2 a lieu dans l'intégralité du solide et les capacités de rétention du minéral sont quasi nulles. L'intégralité du H_2 généré dans le volume migre vers la surface durant le laps de temps entre l'irradiation et l'analyse (production homogène et transport très rapide).

- Hypothèse 3 : La production de H_2 se fait exclusivement par radiolyse des sites de surface du minéral, ce qui exclut l'existence même du H_2 piégé dans le volume (production spécifique à la surface et pas de transport)

L'hypothèse 2 peut être réfutée par l'irradiation de la T9-300 chauffée à 300°C qui contient encore une grande majorité de ses liaisons SiO-H et qui aurait donc dû produire H_2 (**Fig. 106**), si le H_2 produit dans le volume était capable de migrer rapidement vers la surface. De même des analyses par RMN ^{1}H, réalisées sur un échantillon de tobermorite 9 Å irradié à 2,4 MGy, n'ont pas permis de mettre en évidence du H_2 piégé dans le solide. Pour rappel cette méthode avait permis de mettre en évidence du H_2 moléculaire piégé dans la portlandite. Sans constituer une preuve, cette absence d'observation semble néanmoins indiquer que l'hypothèse 1 est peu probable. Ainsi l'existence, d'une radiolyse de spécifiquement localisée en surface (hypothèse 3) apparaît comme l'hypothèse la plus plausible pour expliquer la production de H_2 observée dans la tobermorite.

4.3.1.3 Influence de la température sur la production de H_2 de la tobermorite 9 Å

Afin de faire le lien avec certaines mesures par résonance paramagnétique électronique (RPE), des expériences d'irradiation ont été conduites à basse température. Un bain d'éthanol en équilibre liquide/solide permettant de maintenir une température de -114°C a été utilisé pour thermaliser l'échantillon de tobermorite 9 Å durant l'irradiation (**Fig. 92**). Contrairement à la portlandite pour laquelle un abaissement de température n'avait entraîné aucune modification du rendement radiolytique de H_2, une baisse significative de la production est observée pour la tobermorite 9 Å (**Fig. 118**). Un rendement radiolytique de H_2 égal à 0,44 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} a ainsi été mesuré lorsque l'irradiation est conduite à -114°C. Cela implique qu'un facteur 2 à 3 est observé sur la production de H_2 entre une irradiation à -114°C et une irradiation à température ambiante (**Fig. 118**). La diminution du rendement radiolytique avec la température est un comportement relativement courant et il n'est donc pas étonnant de retrouver ce résultat dans la tobermorite 9 Å [170,200]. Il est possible que la baisse de la température entraîne une diminution de la réactivité de surface, ce qui conduirait à une diminution du rendement radiolytique de H_2.

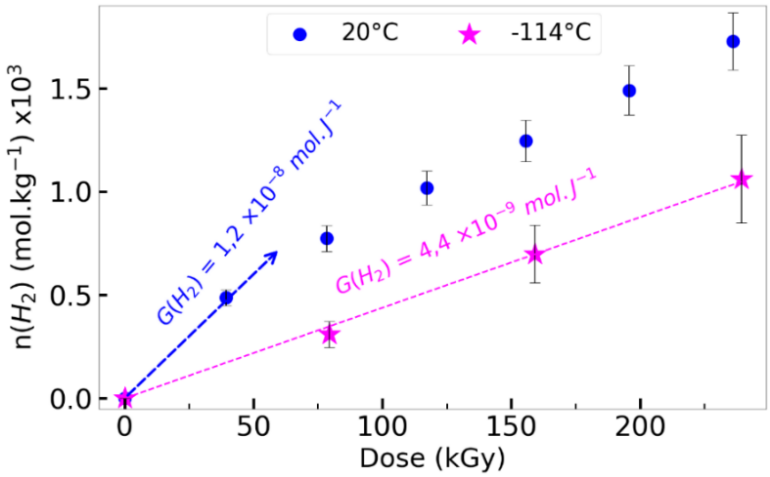

***Fig. 118** : Influence de la température sur la production de H_2 de la tobermorite 9 Å. Irradiation effectuées avec des électrons accélérés de 10 MeV.*

4.3.2 Tobermorite 11 Å

4.3.2.1 Mesure de la production de H_2 après irradiation par électrons accélérés

La tobermorite 9 Å est un minéral capable de produire H_2 lorsqu'elle est irradiée. Cela confirme que l'eau de constitution représente une source de H_2 sous irradiation. Suivant une démarche analogue, des irradiations par électrons accélérées ont été réalisées sur des échantillons de tobermorite 11 Å afin d'évaluer la capacité de l'eau de cristallisation à produire H_2 par radiolyse.

Contre toute attente, la tobermorite 11 Å s'est révélée étonnement résistante à la température. L'application d'un vide poussé, permettant de stabiliser l'eau de cristallisation, permet de la chauffer sous vide secondaire à 180°C sans entraîner de déshydratation apparente du minéral (**Fig. 113**). Ce traitement de désorption, validé avec la tobermorite 9 Å, a de grandes chances d'être efficace sur la tobermorite 11 Å. De plus, la possibilité de fabriquer de la T11* par chauffage à 350°C sous vide secondaire permet de disposer d'un minéral structurellement très proche ne contenant pas d'eau adsorbée. Afin de vérifier l'impact du taux de désorption sur la production de H_2, des irradiations par électrons accélérés ont été réalisées sur des poudres de tobermorite 11 Å préalablement chauffées à différentes températures sous vide secondaire (**Fig. 119**). Chaque courbe est issue de la moyenne de 3 échantillons indépendants. Les barres d'erreur ont été calculées en considérant l'écart type des différents échantillons.

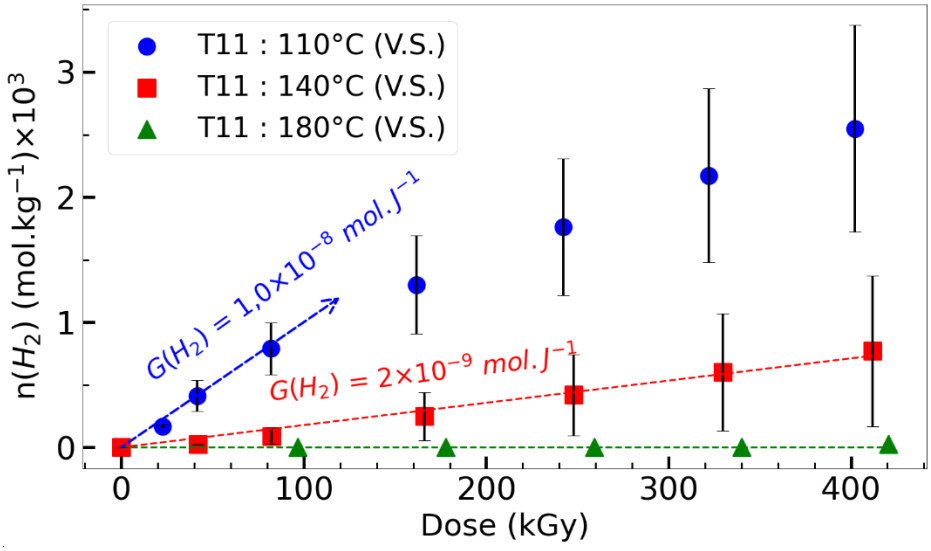

***Fig. 119** : Mesure des rendements radiolytiques de H_2 dans la tobermorite 11 Å après différents traitements thermiques sous vide secondaire. Les traitements thermiques ont été effectués sur une durée de 16 h.*

Bien qu'une disparité importante soit observée, les irradiations menées sur les échantillons préalablement traités à 110°C et 140°C génèrent du H_2. Au contraire, toutes les mesures effectuées sur les échantillons chauffés à 180°C indiquent une production de H_2 nulle. Ce résultat est également vrai pour tout traitement réalisé à une température supérieure à 180°C. Ainsi, la T11* ne produit pas de H_2 lorsqu'elle est irradiée avec des électrons accélérés. Ce résultat doit s'interpréter sur la base des

analyses par ATG qui ont révélé que la tobermorite chauffée à 180°C et la T11* contiennent respectivement cinq et trois molécules d'eau de cristallisation (**Fig. 115**). Notons cependant que compte tenu des limites de détection et de la masse de solide engagée, il n'est pas possible de mesurer un rendement inférieur à 0,03 $\times 10^{-8}$mol.J^{-1}.

Le **Tableau 29** donne un récapitulatif de la stœchiométrie supposée des échantillons, du degré de confiance sur la présence d'eau adsorbée et des rendements radiolytiques issus des mesures expérimentales après chaque traitement thermique.

***Tableau 29** : Tableau récapitulatif de l'état supposé des échantillons de tobermorite 11 Å après exposition à différents traitements thermiques sous vide secondaire et de la valeur du rendement radiolytique déterminé après irradiation avec des électrons accélérés de 10 MeV.*

Traitement effectué	**Stœchiométrie**	**Eau adsorbée**	**G(H_2) (mol.J^{-1}) $\times 10^8$**
Aucun traitement	$Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$	Oui	5,0
110°C (V.S.)		Probable	1,0 ± 0,4
140°C (V.S.)		Peu probable	0,2 ± 0,2
180°C (V.S.)		Très peu probable	<0,03
350°C (V.S.)	$Ca_5Si_6O_{17}.3H_2O$	Non	< 0,03

D'après le **Tableau 29**, les échantillons de tobermorite 11 Å, pour lesquels la présence d'eau adsorbée est nulle ou peu probable, présentent une production de H_2 non détectable. Ce résultat montre qu'au sein de ce matériau, l'eau de cristallisation ne semble pas produire H_2 sous irradiation avec des électrons accélérés. La présence d'eau adsorbée résiduelle, en quantité variable sur les échantillons traités à 110°C et 140°C, expliquerait ainsi les fortes différences observées. La production de H_2 des échantillons chauffés à 110°C et 140°C est donc probablement imputable à une désorption seulement partielle des minéraux.

L'absence de contribution de l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å à la production de H_2 par radiolyse est un résultat étonnant et contre-intuitif. Dans une étude sur les montmorillonites, Fourdrin *et al.* ont indiqué que la capacité de production de H_2 de l'eau de cristallisation contenue dans les argiles diminuait avec la distance inter-feuillet [201]. Une distance critique de 13 Å, supérieure aux 11,3 Å de la tobermorite, permettrait un transfert maximal de l'énergie du volume vers les molécules d'eau contenues dans l'espace inter-feuillet. Bien que montmorillonites et tobermorites soient des minéraux structurellement différents (respectivement phyllosilicates et inosilicates), il est possible que la distance inter-feuillet de la tobermorite soit trop faible pour induire un transfert d'énergie efficace vers les molécules d'eau de cristallisation.

Puisque qu'aucune production de H_2 n'est observée après irradiation de la tobermorite 11 Å, cela signifie que, soit la radiolyse de l'eau cristallisation ne génère pas de H_2, soit que le H_2 produit reste piégé dans le minéral. Afin d'investiguer ce dernier aspect, des analyses par RMN ont été conduites sur un échantillon de tobermorite 11 Å fortement irradiée.

4.3.2.2 Analyse par RMN d'une tobermorite 11 Å fortement irradiée

Le cas particulier de la portlandite a illustré qu'il était possible de produire du H_2 par radiolyse, dont une partie pouvait rester piégée dans le volume du matériau (**Fig. 80**). Bien qu'aucune production différée de H_2 n'ait été mise en évidence sur la tobermorite 11 Å et la tobermorite 9 Å, l'existence de H_2 largement séquestré dans le volume du matériau demeure une éventualité. Afin d'évaluer cette dernière, et pour investiguer plus largement les effets de l'irradiation sur la structure du matériau, un échantillon de tobermorite 11 Å a été irradié à 5 MGy par électrons accélérés. Des analyses par RMN ^{29}Si et RMN ^{1}H ont été réalisées sur cet échantillon et sur un échantillon de référence. La capacité de la tobermorite 11 Å à résister à la température étant inconnue à ce moment-là, les échantillons ont simplement été désorbés à 125°C sous vide primaire pendant 64 h. Compte tenu des résultats établis (**Fig. 109**), cela implique qu'ils contenaient encore de l'eau adsorbée. Il est néanmoins raisonnable de supposer que la présence d'eau adsorbée soit sans influence sur la mise en évidence de H_2 piégé dans le volume du matériau.

La comparaison des analyses par RMN ^{29}Si de cet échantillon et celle d'un échantillon non irradié n'a montré aucune différence significative (**Fig. 120**). L'absence de modification sur le spectre ^{29}Si de la tobermorite 11 Å irradiée indique que l'irradiation a globalement peu d'influence sur l'environnement et la connectivité atomique des atomes de silicium. Ce résultat n'est pas surprenant car les C-S-H sont des matériaux connus pour être résistants aux irradiations [202–204].

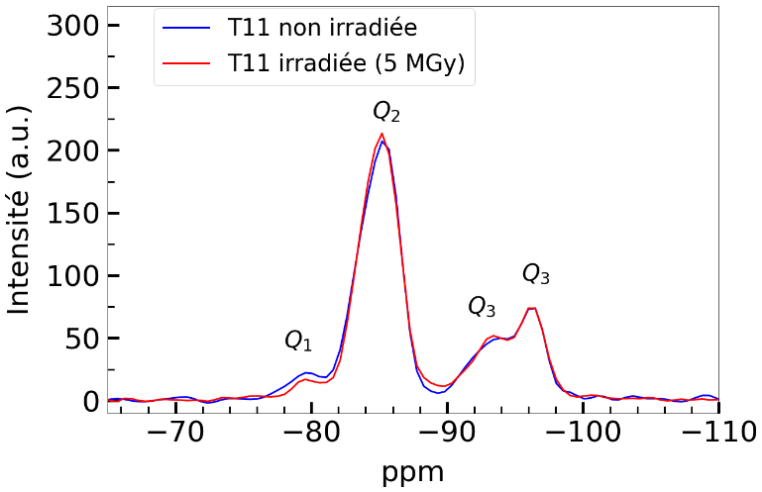

***Fig. 120** : Comparaison des spectres RMN ^{29}Si d'un échantillon de tobermorite 11 Å non irradié et d'un échantillon irradié à 5 MGy avec des électrons accélérés de 10 MeV. Echantillons préalablement désorbés à 125 °C durant 64 h sous vide primaire.*

Ainsi, la réorganisation de la connectivité des atomes de silicium est extrêmement limitée, même après une irradiation de plusieurs MGy. Notons cependant que l'eau de cristallisation, contenue dans la tobermorite 11 Å, se coordonne autour des atomes de calcium présents dans l'espace inter-feuillet. L'existence d'espèces radiolytiques créées durant l'irradiation et piégées dans l'espace inter-feuillet est attendue comme ayant plus probablement un impact sur le spectre RMN du calcium et non du silicium.

Le calcium ne possédant pas d'isotope naturel à spin nucléaire, l'enrichissement des matériaux en ^{43}Ca est apparu trop onéreux pour envisager une étude par RMN.

Afin de mettre en évidence la présence de H_2 piégé, des analyses par RMN ^{1}H ont été réalisées sur la tobermorite irradiée à 5 MGy et non irradiée. Les spectres ont été enregistrés avec une séquence d'acquisition par écho détection. Un temps d'écho de 80 µs (**Fig. 121a**) et de 2 ms (**Fig. 121b**) ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres. La **Fig. 121a** est difficile à interpréter car les composantes du spectre sont très faiblement atténuées. Le spectre est dominé par un ou plusieurs signaux vers 4,5 ppm qui correspondent probablement à l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å. L'eau de cristallisation contenue dans l'espace inter-feuillet présente un temps de relaxation T2 caractéristique de l'ordre de 100 µs dans les C-S-H [205–207]. L'utilisation d'un temps d'écho de 2 ms (**Fig. 121b**) permet donc d'atténuer fortement ces signaux et de faire ressortir ceux présentant un temps de relaxation T2 plus grand.

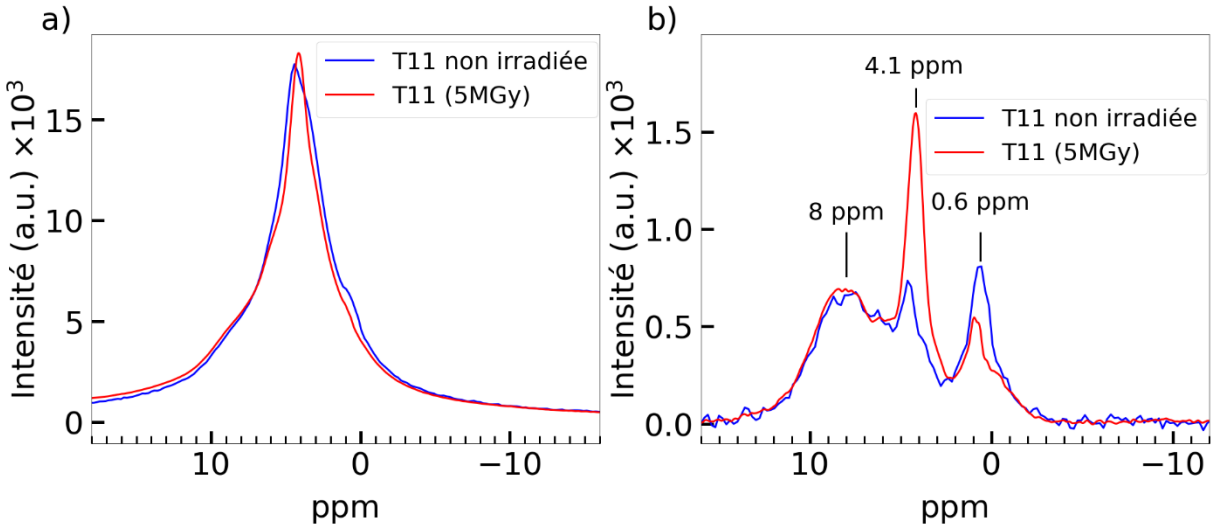

***Fig. 121** : Influence d'une irradiation sur le spectre RMN ^{1}H de la tobermorite 11 Å après une irradiation de 5 MGy. a) Spectre enregistré avec un temps d'écho de spin de 80 µs. b) Spectres enregistrés avec un temps d'écho de spin de 2 ms. Irradiation de 5 MGy réalisée avec des électrons accélérés de 10 MeV.*

La **Fig. 121b** laisse apparaître un signal à 4,1 ppm qui est absent dans l'échantillon non irradié. Le spectre RMN d'un échantillon de tobermorite 9 Å non irradié laisse apercevoir un signal similaire à 4,0 ppm (**Fig. annexe 4**). Les résultats établis sur la portlandite ont montré que le H_2 piégé présente un signal à 4,3 ppm (**Fig. 80**). Le signal à 4,1 ppm pourrait donc également être issu de molécules de H_2 piégé. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, le temps de relaxation T2 du signal à 4,1 ppm a été mesuré en enregistrant des spectres à différents temps d'écho. Le temps T2 du signal à 4,0 ppm de la tobermorite 9 Å a également été mesuré pour comparaison (**Fig. 122**). Afin de faciliter la comparaison, l'intensité des signaux a donc été normalisée.

D'après la **Fig. 122**, le signal enregistré à 4,0 ppm dans la tobermorite 9 Å et celui à 4,1 ppm présentent un temps de relaxation T2 rigoureusement identique pouvant être estimé à 2,4 ms. Pour rappel, le temps T2 de H_2 piégé dans la portlandite est de 54 ms. La valeur de T2 du signal à 4,1 ppm de la

tobermorite 11 Å apparaît comme un peu faible pour être compatible avec du H_2 piégé. De plus, l'excellente corrélation entre le T2 de la tobermorite 9 Å et celui de la tobermorite 11 Å suggère une origine commune.

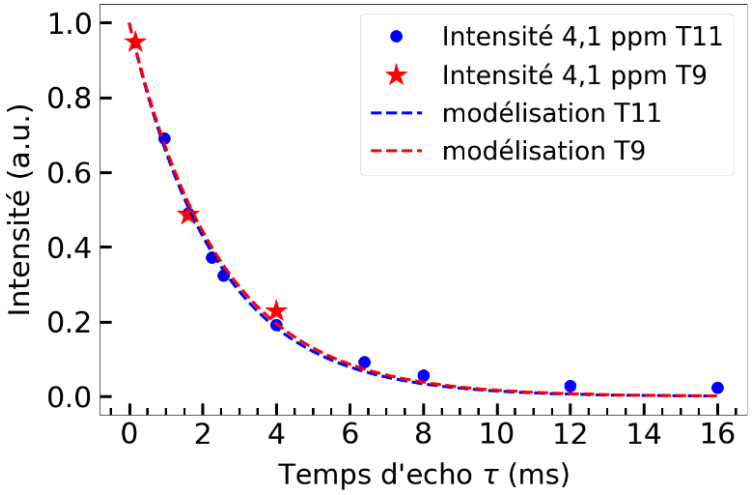

Fig. 122 *: Evolution de l'intensité normalisée des signaux à 4,0 ppm et 4,1 ppm enregistrés par RMN ^{1}H à différents temps d'écho dans des échantillons de tobermorite 9 Å et 11 Å. Bleu : signal à 4,1 ppm de la tobermorite 11 Å irradiée à 5 MGy ; rouge : signal à 4,0 ppm de la tobermorite 9 Å non irradiée. Courbes en pointillées : modélisations de l'intensité des signaux par des exponentielles décroissantes.*

D'ordinaire, un temps de relaxation de l'ordre de la milliseconde est attribué à la présence d'eau non chimiquement liée dans les C-S-H [205–207]. Dans le cas de la tobermorite, l'échantillon a été désorbé à 180°C et le signal à 4,0 ppm ne peut provenir que des liaisons SiO-H qui représentent la seule source importante de protons. Le faible déplacement chimique observé et le temps de relaxation élevé indiquent que ces atomes d'hydrogène sont isolés et ne sont pas sujets à des liaisons hydrogène [208,209]. Cela est compatible avec la structure de la tobermorite 9 Å pour laquelle les liaisons SiO-H sont éloignées les unes des autres. Par analogie, le signal à 4,1 ppm de la tobermorite 11 Å irradiée a donc été attribué à la présence de liaisons SiO-H isolées. Ainsi, il semblerait que l'irradiation à haute dose d'une tobermorite 11 Å entraîne l'apparition de liaisons SiO-H. Notons cependant que l'échantillon irradié à 5 MGy présente une grande quantité d'eau adsorbée à la surface. Il est possible que l'apparition de groupe SiO-H soit due à l'action d'espèces oxydantes formées conjointement au H_2 et qui attaquent les liaisons Si-O-Si et Si-O-Ca à la surface du minéral.

Les analyses par RMN ^{1}H, effectuées sur la tobermorite 11 Å, n'ont donc pas permis de mettre en évidence la présence de H_2 piégé, ce qui confirme définitivement que la radiolyse de l'eau de cristallisation contenue dans la tobermorite 11 Å ne conduit pas à la production de de H_2 radiolytique. La tobermorite 9 Å et la tobermorite 11 Å correspondent à deux cas limites permettant d'étudier indépendamment la radiolyse de l'eau de constitution et de l'eau de cristallisation. La méta-jennite qui est le dernier minéral étudié dans cette étude permet l'étude d'un minéral contenant les deux types d'eau.

4.3.3 Méta-jennite

Pour rappel, les échantillons de méta-jennite se sont montrés moins stables en température que les échantillons de tobermorite 11 Å. Contrairement aux tobermorites 9 Å et 11 Å pour lesquelles un état de désorption parfait des minéraux peut être obtenu, sans altération des matériaux, la situation de la méta-jennite est plus ambigüe. En effet, ce minéral correspond à un cas de figure où la désorption sans altération du minéral est très difficile à obtenir. Cependant, puisque la désorption par traitement thermique sous vide semble être la seule méthode efficace, des échantillons de méta-jennite chauffés à 110°C, 140°C et 180°C sous vide secondaire ont été irradiés avec des électrons accélérés. La **Fig. 123** présente les productions cumulées de H_2 obtenues, chaque courbe étant issue de la moyenne de 3 échantillons différents. Les barres d'erreur ont été calculées en considérant l'écart-type des différents échantillons.

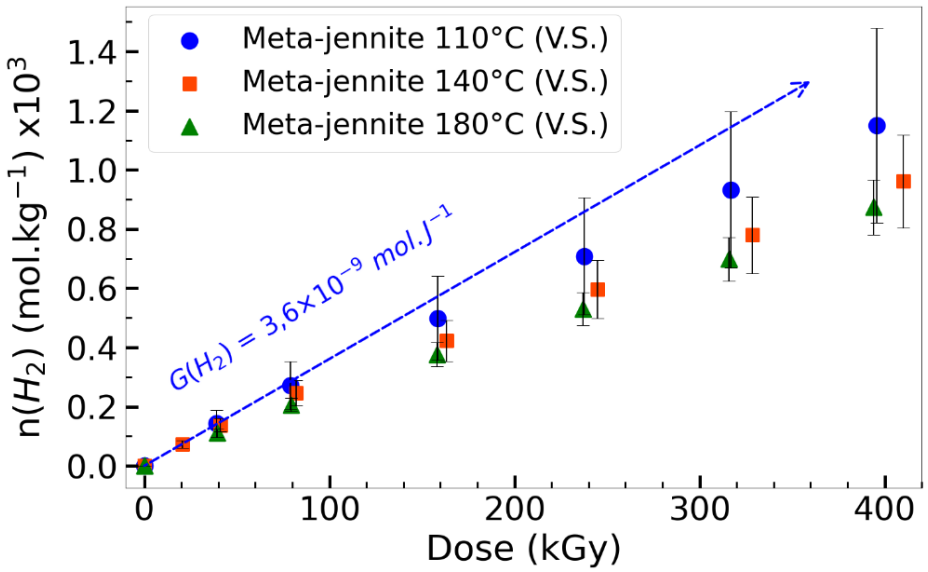

***Fig. 123** : Mesure de la production de H_2 radiolytique dans la méta-jennite après différents traitements thermiques. Irradiations effectuées avec des électrons accélérés (10 MeV).*

La production de H_2 de la méta-jennite sous irradiation s'est montrée étonnamment peu affectée par la température des traitements thermiques utilisés (**Fig. 123**). Notons qu'une diminution significative de la production est néanmoins observée par rapport à l'échantillon non traité contenant de l'eau adsorbée (**Fig. 104**) et pour lequel un rendement de 1,3 $\times10^{-8}$ mol.J^{-1} a été déterminé. Par souci de lisibilité, seul le rendement radiolytique de l'échantillon désorbé à 110°C sous vide secondaire est indiqué sur la **Fig. 123**. Les autres rendements radiolytiques de production de H_2 sont disponibles dans le **Tableau 30**.

L'obtention de productions de H_2 similaires indique probablement des états de désorption proches entres les échantillons chauffés à 110°C, 140°C et 180°C. L'incertitude importante sur les échantillons chauffés à 110°C témoigne probablement d'un état de désorption tout juste atteint et potentiellement imparfait sur certains échantillons. Il est étonnant de constater que le traitement à 110°C a permis de désorber la méta-jennite alors que ce traitement s'était montré insuffisant pour la tobermorite 11 Å (**Fig. 119**). La différence observée provient possiblement d'aptitudes différentes des minéraux à faciliter

la radiolyse de l'eau adsorbée. En effet, il a été montré qu'en présence d'eau adsorbée, la tobermorite 11 Å entraîne une forte radiolyse de cette dernière, générant ainsi une très forte production de H_2 (**Fig. 104**). Au contraire, la réponse de la méta-jennite est plus modeste et une production 4 fois inférieure à celle de la tobermorite est observée (**Fig. 104**). La présence d'une légère quantité d'eau adsorbée résiduelle sur la tobermorite 11 Å provoque inévitablement une très forte surestimation sur la mesure de la production de H_2. Au contraire, cet effet est beaucoup moins marqué sur la méta-jennite, ce qui provoque une réponse relativement similaire entre les échantillons présentant une fraction d'eau résiduelle et ceux complétement désorbés.

D'après les analyses ATG (**Fig. 115**), les échantillons de méta-jennite présentent une teneur en eau chimiquement liée différente selon la température utilisée pour le traitement thermique. Ainsi, il a été établi que l'échantillon traité à 110°C contient probablement un peu plus de deux molécules d'eau de cristallisation tandis que l'échantillon chauffé à 140°C contient deux molécules d'eau de cristallisation (**Fig. 115**). Concernant l'échantillon chauffé à 180°C, les analyses DRX ont révélé un matériau amorphe (**Fig. 114**). De plus, les analyses ATG ont montré que ces échantillons ne possédaient plus d'eau de cristallisation mais contenaient probablement l'équivalent de deux molécules d'eau de constitution (4 liaisons O-H). Le **Tableau 30** donne un récapitulatif de la stœchiométrie probable des échantillons de méta-jennite après les traitements thermiques utilisés ainsi que des rendements radiolytiques associés.

Tableau 30 *: Tableau récapitulatif de l'état supposé des échantillons de méta-jennite après exposition à différents traitements thermiques sous vide secondaire et du rendement radiolytique déterminé après irradiation avec des électrons accélérés de 10 MeV.*

Traitement effectué	Stœchiométrie	Eau adsorbée	$G(H_2)$ $(mol.J^{-1}) \times 10^8$
Aucun traitement	$Ca_9Si_6O_{16}(OH)_6 .4H_2O$	oui	1,3
110°C V.S.	$Ca_9Si_6O_{16}(OH)_6 .2H_2O$	probable	0,36 ± 0,07
140°C V.S.		peu probable	0,33 ± 0,05
180°C V.S.	$Ca_9Si_6O_{19}(OH)_4$	Peu probable	0,3 ± 0,03

Ainsi, malgré des teneurs en eau de cristallisation très différentes, les échantillons de méta-jennite présentent une production de H_2 relativement similaire. Ce résultat indique que l'eau de cristallisation ne participe pas à la production de H_2 radiolytique, en cohérence avec celui obtenu pour la tobermorite 11 Å lorsque l'irradiation est réalisée avec des électrons accélérés. La radiolyse de l'eau de constitution apparaît donc définitivement plus efficace pour produire H_2 que la radiolyse de l'eau de cristallisation.

4.3.4 Irradiation des C-S-H cristallisés sous différentes atmosphères gazeuses

4.3.4.1 Air synthétique

Afin de fournir un panorama plus complet, des expériences d'irradiation avec des électrons accélérés, ont également été conduites sous air synthétique. L'intérêt d'une atmosphère réactive contenant du

$O_{2(g)}$ est d'inhiber de potentielles réactions de surface et de quantifier la réponse des minéraux en présence de cet élément. Les traitements thermiques, utilisés pour la préparation des C-S-H, sont ceux permettant d'obtenir le meilleur compromis entre désorption du minéral et altération minimale :

- Tobermorite 9 Å : chauffée à 180°C vide secondaire pendant 16 h
- Tobermorite 11 Å : chauffée à 180°C vide secondaire pendant 16 h
- Méta-jennite : chauffée à 140°C sous vide secondaire pendant 16 h

La production de H_2 des C-S-H après irradiation est présentée dans la **Fig. 124** ci-dessous.

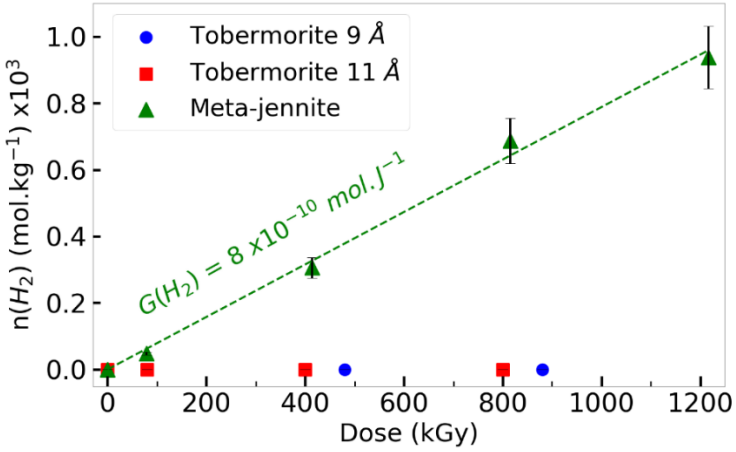

***Fig. 124** : Mesure de la production de H_2 des C-S-H cristallisés dans une atmosphère composée d'air synthétique. Irradiations effectuées avec électrons accélérés de 10 MeV.*

D'après la **Fig. 124**, les échantillons de tobermorite 9 Å et de tobermorite 11 Å présentent une production nulle de H_2 lorsque les irradiations sont réalisées sous air synthétique. Pour rappel, la production de H_2 est nulle sur les échantillons de tobermorite 11 Å lorsqu'ils sont totalement désorbés et que l'irradiation est réalisée sous argon (**Fig. 123**). Il est donc logique d'obtenir une production nulle lorsque l'irradiation est réalisée sous air synthétique. Concernant les échantillons de tobermorite 9 Å, l'irradiation sous air synthétique a engendré une production de H_2 nulle alors que ces échantillons présentaient une forte production de H_2 sous argon. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sous argon avec un échantillon de tobermorite 9 Å présentant possiblement une déshydroxylation superficielle (**Fig. 106**). Il est en effet concevable que la présence de $O_{2(g)}$ permette de consommer les précurseurs réactionnels de H_2 apparaissant à la surface.

Seul l'échantillon de méta-jennite présente une production de H_2 mesurable. Cependant, cette dernière est fortement diminuée par rapport à une irradiation sous argon. En effet, le rendement radiolytique de production de H_2 est de (0,08 ± 0,01) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} sous air synthétique contre environ (0,30 ± 0,03) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} sous argon. Etant donné la faible production de H_2, des pas d'irradiation de 400 kGy ont dû être appliqués afin d'obtenir une quantification plus précise. De façon surprenante, l'irradiation de la méta-jennite en présence de dioxygène a entraîné la production de CO_2 en quantité significative. La présence de carbonate dans la méta-jennite, déjà mentionnée à de nombreuses reprises, est sans aucun doute la source de cette production. En effet, la production de CO_2 par

irradiation des carbonates a déjà été évoquée dans la littérature [210]. Notons ici que cette production est cependant conditionnée à la présence de $O_{2(g)}$ dans l'atmosphère de l'ampoule d'irradiation.

4.3.4.2 Mélange Air synthétique/H_2

L'absence de production de H_2 lors d'une irradiation sous air synthétique peut être due à une inhibition des réactions de surface ou à une consommation de H_2 par O_2 en présence d'un substrat solide. Pour rappel, les expériences d'irradiation d'une ampoule vide contenant un mélange de 50% d'argon + 963 ppm H_2 et de 50% d'air synthétique n'ont montré aucune diminution de la quantité de H_2. Au contraire l'ajout de portlandite dans le système a entrainé une diminution de la quantité de H_2 permettant de mettre en évidence l'importance du substrat solide (**Fig. 95**). Afin de vérifier la capacité des C-S-H cristallisés à promouvoir les réactions entre O_2 et H_2, des systèmes contenant 500 ppm de H_2 dilué dans 50% d'argon et 50% d'air synthétique ont été irradiés en présence des différents C-S-H cristallisés. La **Fig. 125** présente l'évolution de la concentration en H_2 du système après irradiation à différentes doses.

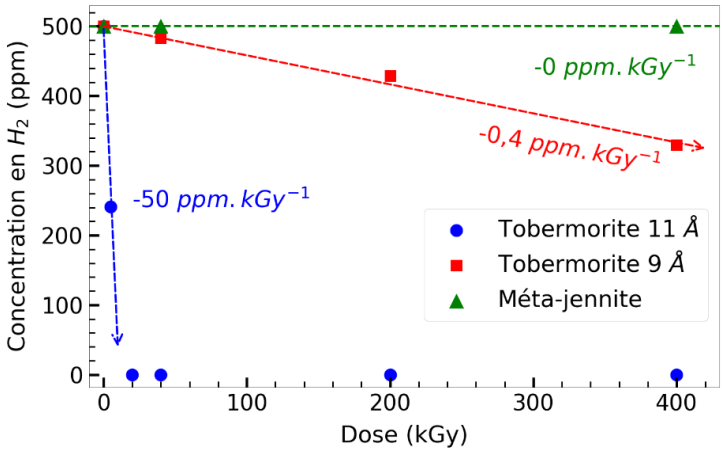

***Fig. 125** : Evolution de la concentration en H_2 dans l'atmosphère d'ampoules contenant des C-S-H cristallisés. Les irradiations ont été réalisées avec des électrons accélérés et en focalisant le faisceau d'électrons sur la partie de l'ampoule contenant les C-S-H cristallisés. La composition initiale du mélange gazeux initial est d'environ 500 ppm de H_2, 10% O_2, 40% N_2 et 50% Ar.*

La **Fig. 125** illustre que la réactivité du mélange $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ + C-S-H cristallisé dépend très fortement de la nature du C-S-H cristallisé utilisé. Ainsi l'échantillon de tobermorite 11 Å est capable de consommer la moitié de la concentration initiale de H_2 après une irradiation de seulement 5 kGy. Au contraire, aucune variation significative dans la concentration de H_2 n'a été détectée pour la méta-jennite, même après une irradiation de 400 kGy. La tobermorite 9 Å présente un comportement intermédiaire avec une diminution de la teneur en H_2 détectable mais néanmoins beaucoup moins marquée que celle de la tobermorite 11 Å. La capacité de consommation du H_2 ne peut pas être directement reliée à la surface spécifique des matériaux. En effet, les caractérisations par BET azote ont montré que malgré quelques différences, les C-S-H présentent dans l'ensemble des surfaces spécifiques similaires (**Tableau 15**). De plus, la tobermorite 9 Å, qui présente la plus grande surface spécifique, aurait dû donner la plus forte consommation selon ce critère.

Les expériences d'irradiation menées sur des échantillons exempts d'eau adsorbée ont révélé une production de H_2 bien plus faible que celle qui a été mesurée sur les mêmes échantillons non désorbés (**Fig. 104**). Cette différence confirme que la grande quantité de H_2 mesurée dans la **Fig. 104** est principalement due à la radiolyse indirecte de l'eau de surface. Notons dans ce cas que la capacité des différents C-S-H cristallisés à faire réagir le mélange $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ suit la même hiérarchie que leur aptitude à radiolyser l'eau de surface (**Fig. 104**). Il apparait légitime de relier ces deux phénomènes à une capacité du minéral à faire migrer l'énergie, absorbée dans le volume du matériau, vers la surface. Des études menées sur les oxydes métalliques ont révélé que la radiolyse de surface peut être considérablement intensifiée pour certains matériaux, en raison de mécanismes favorisant le transfert de l'énergie du volume vers la couche d'eau en surface. [65,66]. La différence observée entre la méta-jennite et les tobermorites peut également être due à des mécanismes de transfert d'énergie, du solide vers la surface, moins efficaces pour la méta-jennite.

L'ensemble des résultats précédents a été obtenu grâce à des irradiations par électrons accélérés. Très rapides, ces irradiations représentent toutefois un cas de figure correspondant à un très fort débit de dose. Afin de compléter l'étude de la radiolyse des C-S-H cristallisés, des irradiations par rayonnement gamma ont donc été réalisées.

4.4 Mesure de la production de H_2 par rayonnement gamma

Les irradiations avec des rayonnements gamma étant plus contraignantes que celles par électrons accélérés, moins d'essais ont pu être réalisés.

4.4.1 Tobermorite 9 Å

Le comportement sous irradiation gamma de la tobermorite 9 Å a été investigué grâce à l'irradiateur panoramique au ^{60}Co. Cinq échantillons ont été placés à différentes positions permettant de délivrer une dose de 45 kGy à 170 kGy. La production de H_2 résultant de l'irradiation par rayonnement γ est comparée à la production obtenue par électrons accélérés pour des doses similaires (**Fig. 126a**). Les échantillons étudiés ont tous été préalablement désorbés à 180°C sous vide primaire. L'utilisation d'un vide primaire s'explique par le fait que la stabilité en vide secondaire de la tobermorite 9 Å n'était pas connue au moment des expériences. Cependant, les mesures réalisées par électrons accélérés ont montré que l'utilisation d'un vide primaire ou d'un vide secondaire était équivalente pour désorber les échantillons de tobermorite 9 Å (**Fig. 106**). Par souci de cohérence, les points utilisés pour les électrons accélérés sont ceux obtenus pour les échantillons qui ont été désorbés sous vide primaire. Les courbes en pointillés correspondent à des fonctions d'interpolation homographique du type :

$$n(H_2) = \frac{a \times dose}{1 + b \times dose} \qquad \textbf{Eq. 72}$$

Le rendement effectif, défini comme la dérivée première des courbes de production (***Eq. 38***), a également été tracé (***Fig. 126*b**).

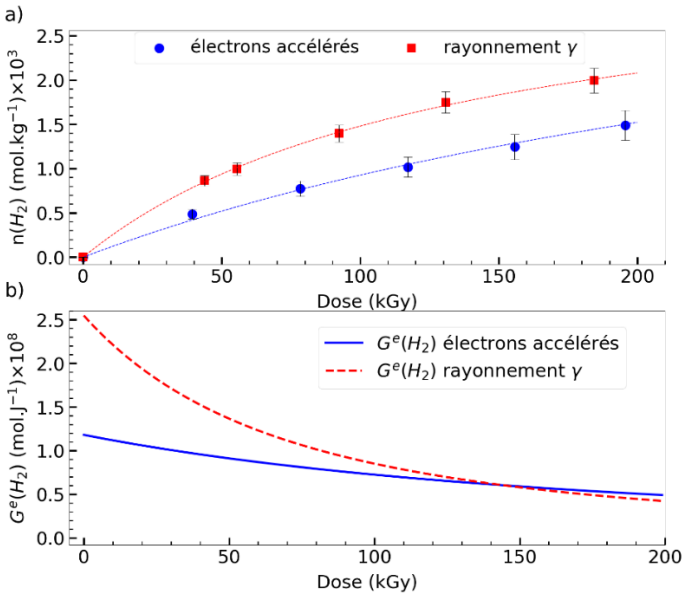

Fig. 126 *: Comparaison de la production de H_2 de la tobermorite 9 Å sous irradiation gamma (rouge) et par électrons accélérés (bleu). a) Production de H_2 (courbes en pointillées : fonctions d'interpolation) ; b) rendements radiolytiques effectifs (dérivées des fonctions d'interpolation).*

La production de H_2 par irradiation γ de la tobermorite 9 Å est initialement plus intense que celle obtenue en utilisant les électrons accélérés. Un facteur 2 est ainsi observé dans le rendement radiolytique effectif initial (**Fig. 126b**). Il semblerait que, conformément à ce qui a été établi pour la portlandite (**Fig. 73 et Fig. 75**) et par certains résultats de la littérature sur les matériaux hétérogènes [156], les débits de dose plus faibles favorisent la production de H_2. Notons cependant que la production décroît rapidement sous irradiation γ et que le rendement radiolytique effectif associé devient rapidement équivalent à celui des électrons accélérés (**Fig. 126b**). Cela indique que l'efficacité des rayonnements gamma pour produire H_2 par radiolyse décroit plus fortement qu'avec les électrons accélérés.

4.4.2 Tobermorite 11 Å et méta-jennite

Comme pour la tobermorite 9 Å, la production de H_2 de la tobermorite 11 Å et de la méta-jennite a été étudiée après des irradiations par rayonnement gamma. Les irradiations ont été réalisées dans la gammaCell Nordion avec la source au ^{137}Cs. Des échantillons de tobermorite 11 Å ont été désorbés en utilisant le traitement thermique à 180°C sous vide secondaire. Bien qu'une petite quantité d'eau adsorbée puisse subsister, les échantillons de méta-jennite ont été chauffés à 140°C car le traitement à 180°C endommage trop le minéral et retire l'eau de cristallisation.

La quantification de la production de H_2, par irradiation gamma de la méta-jennite et de la tobermorite 11 Å, a présenté une difficulté particulière. En effet, et contrairement à la tobermorite 9 Å et la portlandite, ces deux minéraux présentent la double problématique d'être foisonnant (masse de poudre introduite faible) et d'avoir un rendement radiolytique de production de H_2 faible. Ces deux points conduisent à une faible quantité de H_2 dans les ampoules d'irradiation. Cette faible production est problématique pour les irradiations gamma car, malgré toutes les précautions prises, il a été observé

qu'une ampoule vide irradiée produisait une petite quantité de H_2. Ce phénomène est aléatoire et imputable à une désorption imparfaite de la partie supérieure de l'ampoule qu'il est impossible de chauffer à haute température sans abîmer la vanne et son joint. Notons que cet effet concerne uniquement les irradiations gamma. En effet, les irradiations par faisceau d'électrons fournissent une irradiation localisée sur la partie de l'ampoule la mieux désorbée et une production de H_2 nulle a systématiquement été mesurée dans les ampoules vide testées. Dans le cas d'une irradiation par rayonnement gamma, cette production n'est pas nulle et la quantité de H_2 mesurée après une irradiation gamma peut donc s'exprimer comme une somme de deux termes :

$$n(H_2)_{mesuré} = n(H_2)_{échantillon} + n(H_2)_{ampoule} \qquad \textbf{Eq. 73}$$

Bien que minime, ce phénomène est problématique lorsque la masse d'échantillon introduite est faible ou que le rendement radiolytique de production de H_2 des minéraux étudiés est faible car $n(H_2)_{ampoule}$ n'est plus négligeable devant $n(H_2)_{échantillon}$. Des essais, réalisés sur *N* ampoules vides irradiées par rayonnement gamma, ont permis d'estimer la quantité de H_2 moyenne produite par la radiolyse de l'ampoule $< n(H_2)_{ampoule} >$.

$$< n(H_2)_{ampoule} > = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} n^i(H_2)_{ampoule\ vide} \qquad \textbf{Eq. 74}$$

Cette valeur moyenne est d'environ 20 ppm de H_2 dans une ampoule de 10 ml et pour une irradiation de 20 kGy. Puisque cet effet est complétement aléatoire et concerne toutes les ampoules, il a été décidé de retrancher à chaque ampoule la valeur moyenne de la production de H_2 enregistrée sur les ampoules vides.

$$n(H_2)_{échantillon} = n(H_2)_{mesuré} - < n(H_2)_{ampoule} > \qquad \textbf{Eq. 75}$$

Les résultats des productions de H_2 obtenues par irradiation des échantillons de tobermorite 11 Å et de méta-jennite avec des rayonnement gamma sont présentés dans la **Fig. 127**. Les quantités de H_2 produites par les irradiations ont été estimées avec l'**Eq. 75**.

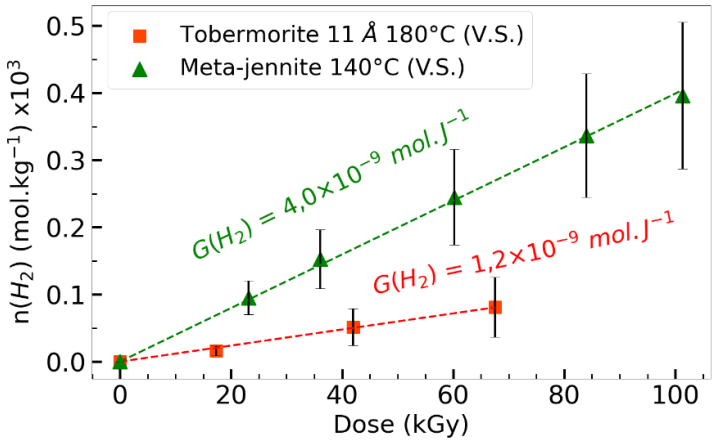

***Fig. 127** : Mesure de la production de H_2 des C-S-H cristallisés par irradiation gamma après différents traitements thermiques. Chaque point est issu de la moyenne de 3 échantillons.*

Les échantillons de méta-jennite présentent un rendement de (0,40 ± 0,11) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Cette valeur est très proche de celle de (0,33 ± 0,03) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} obtenue avec des électrons accélérés (**Fig. 119**). Etant donné que les barres d'erreurs par rayonnement gamma sont importantes, il est difficile d'estimer si la production de H_2 est plus importante par rayonnement gamma que par électrons accélérés. En cohérence avec ce qui a déjà été établi par électrons accélérés, la tobermorite 11 Å chauffée à 180°C sous vide secondaire produit très peu de H_2. Le rendement associé est estimé à (0,12 ± 0,06) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}, ce qui est très faible. L'obtention d'un rendement non nul pourrait impliquer que l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å serait capable de produire H_2 à faible débit de dose mais comme les valeurs détectées correspondent à des valeurs proches de la limite de détection de la μ-GC utilisée, il est très probable que la production de H_2 soit réellement nulle et que le H_2 mesuré provienne de la radiolyse des ampoules vides.

4.5 Conclusion

L'étude de la radiolyse des C-S-H cristallisés et de la production associée de H_2 (strictement dues à l'eau chimiquement liée) s'est avérée assez délicate. La difficulté principale consiste à retirer l'eau adsorbée sans altérer les minéraux, ce qui représente un défi. Cette étape est pourtant nécessaire pour éviter toute surestimation de la production de H_2 due à la radiolyse propre des minéraux. La difficulté provient principalement de l'eau de cristallisation présente dans la tobermorite 11 Å et la méta-jennite, ce qui rend ces deux minéraux peu résistants à la température. Dans un premier temps, des méthodes de désorption alternatives, telles que la lyophilisation ou le remplacement par solvant, ont été essayées. Si ces méthodes sont couramment évoquées dans la littérature, comme moyen de retirer l'eau liquide des matrices cimentaires, elles n'ont montré aucune efficacité pour retirer l'eau adsorbée à la surface des poudres minérales. De même, des traitements thermiques modérés, sous vide primaire et sur des temps prolongés, se sont montrés inefficaces sur la tobermorite 11 Å. L'utilisation de traitements thermiques, réalisés sous vide secondaire, s'est imposée comme la seule méthode efficace pour la désorption des minéraux.

Des trois C-S-H cristallisés étudiés, la méta-jennite s'est révélée la plus difficile à désorber. La tobermorite 9 Å, qui ne contient que de l'eau de constitution, est résistante à la température et a pu être désorbée sans problème. Contre toute attente, l'application d'un vide poussé s'est montrée apte à retarder le processus de déshydratation et à augmenter la température de stabilité de l'eau de cristallisation de la tobermorite 11 Å. Cet effet a permis de fabriquer des échantillons de tobermorite 11 Å totalement désorbés et ne présentant aucune altération. La faible résistance de la méta jennite aux conditions de vide couplé à la température n'a pas permis de désorber le minéral sans provoquer d'altération et un compromis a dû être trouvé. La solution retenue consiste à appliquer un traitement d'intensité intermédiaire, entraînant la disparition d'une partie de l'eau de cristallisation et le retrait de la majeure partie de l'eau adsorbée. La présence d'eau adsorbée résiduelle est alors compensée par une radiolyse indirecte de faible intensité à la surface du minéral.

L'irradiation des échantillons désorbés a conduit à des productions de H_2 très différentes selon les échantillons. Les rendements radiolytiques, obtenus par électrons accélérés et par rayonnement gamma, sont résumés dans le **Tableau 31**.

***Tableau 31** : Tableau récapitulatif des rendements radiolytiques obtenus par irradiation avec des électrons accélérées et des rayonnements gamma sur des échantillons de C-S-H cristallisés désorbés*

Matériaux	$G(H_2)$ électrons accélérés ($mol.J^{-1}$) $\times 10^8$	$G(H_2)$ rayonnement gamma ($mol.J^{-1}$) $\times 10^8$
Tobermorite 9 Å	1,2 ± 0,2	2 ± 0,2
Tobermorite 11 Å	< 0,03	0,12 ± 0,06
Méta-jennite	0,33 ± 0,05	0,44 ± 0,12

Le résultat le plus important de ce chapitre est l'apparente invulnérabilité de l'eau de cristallisation vis-à-vis de la radiolyse, particulièrement mise en évidence pour la tobermorite 11 Å. En effet, ce minéral ne produit pas de H_2 lorsqu'il est irradié par des électrons accélérés et très peu par irradiation gamma. Concernant les irradiations par rayonnement gamma, il est évident qu'une partie de la production de H_2 observée provient d'une désorption imparfaite des joints de l'ampoule d'irradiation. Cependant, la prise en compte et la correction de cet effet indiquent qu'une petite partie du H_2 produit est imputable à la radiolyse de la tobermorite 11 Å. Cette production demeure néanmoins très faible et confirme que l'eau de cristallisation est très difficilement radiolysable. En revanche, l'eau de constitution se montre vulnérable sous irradiation et représente une source potentiellement importante de H_2. Les minéraux qui en contiennent (tobermorite 9 Å et méta-jennite) produisent tous les deux une quantité non négligeable de H_2 lorsqu'ils sont irradiés. Ce résultat est assez contre intuitif car vis-à-vis de la température, l'eau de constitution est généralement plus stable que l'eau de cristallisation.

De manière générale, les phénomènes de surface semblent occuper une place importante dans la radiolyse des C-S-H. L'irradiation de mélange gazeux, composés de H_2 et de O_2 en présence de C-S-H, a montré que seule la tobermorite 11 Å et la tobermorite 9 Å sont capables de provoquer une consommation du H_2 par le O_2. Cela laisse supposer la migration d'espèces réactives du volume vers la surface du minéral qui devient un milieu réactionnel privilégié. L'irradiation d'une tobermorite 9 Å superficiellement déshydroxylée a montré une production de H_2 nulle ce qui laisse supposer que la production de H_2 pourrait être spécifiquement due à une radiolyse des liaisons de proche surface. De plus, l'irradiation sous air synthétique de la méta-jennite a permis de considérablement réduire la production de H_2 alors que la présence de ce minéral n'entraîne aucune réactivité entre le H_2 et O_2 sous radiation. Un tel comportement semble indiquer que la majorité du H_2 produit par la méta-jennite est également issue d'une radiolyse de surface.

Au bilan, deux conditions semblent nécessaires pour entraîner une production importante de H_2 sous irradiation :

1) présence d'eau de constitution,
2) capacité du minéral à transférer efficacement l'énergie du volume vers la surface.

Parmi les trois C-S-H étudiés, seule la tobermorite 9 Å remplit ces deux conditions et bien que ce minéral contienne la plus faible quantité d'eau chimiquement liée, il s'agit paradoxalement du minéral qui produit le plus de H_2 sous rayonnement.

Chapitre 5

Mécanismes réactionnels

Les expériences d'irradiation, par électrons accélérés ou avec les rayonnements γ, conduites sur des échantillons de portlandite et de C-S-H cristallisés, préalablement désorbés, ont montré qu'il était possible de produire H_2 par radiolyse des minéraux. L'irradiation des solides engendre la rupture de liaisons chimiques et la formation de radicaux plus ou moins stables. Ces derniers sont alors capables de se recombiner pour conduire à la formation de nouvelles espèces, dont H_2. La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode très sensible permettant de détecter les espèces paramagnétiques générées pendant l'irradiation. Cette méthode d'analyse a été abondement utilisée en vue de déterminer les mécanismes conduisant à la formation de H_2 dans les solides irradiés. L'utilisation d'échantillons de référence, comme l'alanine irradiée ou la portlandite H.S., contenant des espèces paramagnétiques en quantités connues, a permis de mesurer la concentration et le rendement radiolytique de production de nombreux défauts paramagnétiques. Des analyses réalisées sur des échantillons irradiés dans l'azote liquide ont permis de mettre en évidence la présence d'espèces très réactives telles que le radical $H^{\bullet}$ ou les électrons piégés $e^{-}_{piégé}$. Ces espèces sont responsables de la production de H_2 dans les solides irradiés et des mécanismes réactionnels sont proposés dans ce chapitre. Certains résultats, déjà supposés dans les chapitres précédents, ont ainsi pu être retrouvés. La portlandite est ainsi bien marquée par l'existence de deux mécanismes de production menant respectivement à une production surfacique et volumique de H_2 et bien que certaines zones d'ombre persistent, des explications sont également proposées pour expliquer l'absence de contribution de l'eau de cristallisation présente dans les C-S-H cristallisés à la production de H_2 radiolytique. L'irradiation, à haute dose et à température ambiante, d'échantillons a systématiquement montré une accumulation d'espèces oxydantes telles que le radical $CaO_2^{\bullet}$ dans la portlandite ou $SiO^{\bullet}$ et $SiOO^{\bullet}$ dans les C-S-H cristallisés. Ces espèces, moins mobiles que H_2 et ses précurseurs, s'accumulent dans le solide au fur et à mesure de l'irradiation. Elles sont alors capables de réagir avec les précurseurs réactionnels de H_2 ou avec H_2 lui-même, contribuant ainsi à diminuer la production effective. Des mécanismes de formation de ces espèces et de recyclage interne de H_2 sont également proposés dans ce chapitre.

Plan du chapitre 5

5 Mécanismes réactionnels 215

5.1 Préambule 217

5.2 Portlandite 218

5.2.1 Inventaires des défauts paramagnétiques radio-induits 218

5.2.1.1 Irradiation dans l'azote liquide 218

5.2.1.2 Irradiation à température ambiante 223

5.2.1.3 Portlandite enrichie en ^{17}O 227

5.2.2 Evolution des défauts 229

5.2.2.1 Influence de la dose sur la quantité de défauts 230

5.2.2.2 Influence de la température sur les défauts paramagnétiques 235

5.2.2.3 Influence de la surface spécifique sur les défauts radio-induits 236

5.2.2.4 Influence du débit de dose 238

5.2.3 Mécanismes de production de H_2 dans la portlandite 239

5.2.3.1 Production du H_2 240

5.2.3.2 Recyclage de H_2 243

5.2.3.3 Portlandite H.S. 246

5.3 C-S-H cristallisés 248

5.3.1 Tobermorite 9 Å 248

5.3.1.1 Irradiation dans l'azote liquide 248

5.3.1.2 Irradiation à température ambiante. 250

5.3.1.3 Evolution de la concentration des défauts paramagnétiques 251

5.3.1.4 Stabilité des radicaux H •et production de H_2 252

5.3.1.5 Mécanisme de production de H_2 256

5.3.2 Tobermorite 11 Å 257

5.3.2.1 Influence du traitement de désorption sur le spectre RPE 257

5.3.2.2 Inhibition de la production de H_2 258

5.3.3 Méta-jennite 259

5.3.3.1 Irradiation dans l'azote liquide 259

5.3.3.2 Irradiation à température ambiante 261

5.3.3.3 Production de H_2 262

5.4 Conclusion 263

5.1 Préambule

De nombreuses études sur l'analyse RPE des oxydes métalliques sont disponibles [81,211–213]. Cette attention particulière provient du fait que la nature et le nombre de défauts présents dans ces matériaux sont étroitement liés à leur propriété semi-conductrice. En revanche, peu d'études existent sur les défauts présents dans les hydroxydes. La proximité évidente entre les hydroxydes et les oxydes nous conduira cependant à adopter, en partie, le même formalisme. La description des défauts présents dans les oxydes consiste à adopter un point de vue ionique dans lequel des cations métalliques sont liés à des oxygènes anioniques. Ainsi, l'oxyde de calcium CaO peut être vu comme un ion calcium Ca^{2+} lié à un oxygène anionique O^{2-}. Par analogie, l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ peut être vu comme un ion calcium Ca^{2+} lié à deux ions hydroxydes OH^- . Les ions hydroxydes peuvent eux même être décrits comme un anion O^{2-} lié à un proton H^+. Par souci de simplicité et de représentation, il est cependant plus commode de considérer que l'hydroxyde correspond à un ion calcium mono-chargé lié à un seul ion hydroxyde $Ca^+ - O^{2-} - H^+$.

La rupture homolytique de la liaison O-H (retrait de l'atome d'hydrogène et de son électron) entraîne ainsi l'apparition de l'espèce $Ca^+ - O^{\bullet -}$ ou $CaO^\bullet$, ce qui correspond à un atome d'oxygène contenant un seul électron dans une de ses orbitales 2p (trou sur un atome d'oxygène). Notons qu'une différence importante existe entre les hydroxydes et les oxydes. En effet, et contrairement aux oxydes, l'espèce $MO^\bullet$ est électriquement neutre dans un hydroxyde alors qu'elle nécessite un compensateur de charge dans un oxyde. Un exemple est illustré sur CaO et $Ca(OH)_2$ dans la **Fig. 128**. Cet effet provient du fait que le proton H^+, contenu dans les hydroxydes, peut être perçu comme un site permettant de stocker l'électron perdu de l'oxygène ce qui conduit au radical $H^\bullet$.

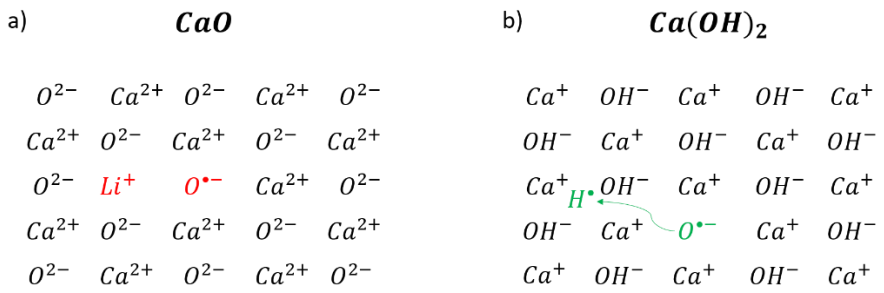

Fig. 128 *: Illustration d'un trou sur un atome d'oxygène : a) dans* $\boldsymbol{CaO}$ *avec* $\boldsymbol{Li^+}$ *comme compensateur de charge; b) dans* $\boldsymbol{Ca(OH)_2}$*. La figure b sur Ca(OH)₂ correspond à une vision simplifiée où* $\boldsymbol{Ca(OH)_2 = 2.(Ca^+ + OH^-)}$

Par convention, l'espèce $O^{\bullet -}$ est abrégée par la notation O^- dans de nombreuses études. Cette nomenclature amène à confondre l'espèce précédente avec l'espèce $Ca^+ - O^{2-}$ (ou $Ca - O^-$) qui n'est pas paramagnétique et qui correspond à une liaison déprotonée avec un atome d'oxygène présentant trois doublets non liants. Afin d'éviter toute confusion, et pour insister sur son caractère paramagnétique, l'espèce $Ca^+ - O^{\bullet -}$ sera simplement notée $CaO^\bullet$ dans ce manuscrit. Cette notation

présente également l'intérêt de rappeler que $O^{\bullet -}$ n'est pas une espèce mobile en solution mais une espèce liée à un cation Ca^{2+}.

5.2 Portlandite

Les expériences d'irradiation réalisées sur les échantillons de portlandite ont montré qu'il était possible de produire H_2 par radiolyse du minéral (**cf**. **chapitre 3**). Puisque l'eau adsorbée a été entièrement retirée lors de l'étape de désorption, H_2 produit ne peut provenir que de la rupture des liaisons CaO-H. L'irradiation et la rupture des liaisons $O - H$, consécutivement à l'interaction rayonnement/matière, doivent entraîner l'apparition d'espèces réactives et de défauts dans le matériau. Lorsque ces espèces sont paramagnétiques, il est possible de les détecter par résonance paramagnétique électronique RPE. La portlandite H.S., qui a été abondamment utilisée au cours des expériences de mesure de H_2, s'est révélée impropre à une utilisation en RPE. En effet, des impuretés de Mn^{2+}, évaluées à une concentration de 15 ppm par ICP-MS, entraînent l'apparition d'un sextuplet très intense sur le spectre RPE. Le signal des ions Mn^{2+} (**Fig. 67**) empêche donc l'étude des autres signaux et une poudre de portlandite U.P., fabriquée à partir d'une poudre de CaO ultra-pure, a donc été utilisée (**cf. §.2.1.1.3**).

5.2.1 Inventaires des défauts paramagnétiques radio-induits

Les mesures par RPE, réalisées sur des échantillons de portlandite irradiés, ont permis de mettre en évidence un grand nombre de défauts paramagnétiques. L'identification des mécanismes réactionnels, responsables de la production de H_2, nécessite dans un premier temps d'identifier les radicaux formés au cours de l'irradiation.

5.2.1.1 Irradiation dans l'azote liquide

L'irradiation des échantillons dans l'azote liquide (**Fig. 64**) et leur analyse à basse température présente plusieurs intérêts. Premièrement, cela permet d'augmenter le rapport signal sur bruit car l'intensité des signaux RPE suit théoriquement une loi de Curie. L'affinement des pics constituant le spectre permet également de discerner plus facilement les différents signaux composant le spectre. De plus, certains défauts ne sont facilement visibles qu'à basse température. En effet, l'agitation thermique peut entraîner des mouvements des radicaux, ce qui entraîne un élargissement des signaux et moyenne les composantes du facteur de Landé. Cela conduit à des défauts larges et présentant, dans le pire des cas, un unique facteur de Landé g_{moyen}, correspondant généralement à la moyenne des trois composantes. L'irradiation dans l'azote liquide, suivie d'une observation à basse température, permet également de « figer » le système. En effet, les basses températures réduisent la mobilité et les constantes de vitesses de réaction des intermédiaires réactionnels. Ainsi, il devient possible d'observer des espèces, dont la durée de vie à température ambiante est trop courte pour qu'elles puissent être détectées.

La **Fig. 129a** présente le spectre RPE d'un échantillon de portlandite, irradié à 20 kGy dans l'azote liquide, pour lequel le spectre RPE a été enregistré à -150°C. Le spectre est majoritairement dominé par un défaut à symétrie axiale pour lequel les composantes $g_{\perp}$ = 2,0756 *et* $g_{//}$ = 2,0017 ont été identifiés. Ce

défaut est dû à la présence d'un trou sur un atome d'oxygène $CaO^{\bullet}$ [78,79]. Le spectre fait également apparaître un signal fin et intense presque isotrope à *g* = 1,9993. Les travaux de Barsova sur l'irradiation des hydroxydes métalliques indiquent qu'il s'agit probablement d'un électron piégé $e^{-}_{piégé}$ localisé à la surface des matériaux [78]. Cette localisation préférentielle en surface a été établie par Barsova en faisant réagir $e^{-}_{piégé}$ avec $O_{2(g)}$ et en remarquant que ce signal n'était pas visible lorsque des échantillons non désorbés étaient irradiés. Une valeur g_{iso} = 1,9997 est proposée par l'auteur pour ce défaut et est cohérente à ce qui est déterminé sur la **Fig. 129a**. L'électron piégé correspond probablement à un électron localisé dans une lacune d'hydroxyde située en surface. Le groupe hydroxyde OH^{-} manquant est alors remplacé par un électron non apparié paramagnétique. Ce genre de défaut a beaucoup été étudié dans le cas de l'oxyde de magnésium MgO [214,215]. L'existence d'une lacune d'oxygène peut être due à une très légère déshydroxylation ayant eu lieu durant le processus de désorption ou à des irrégularités à la surface du matériau [216,217].

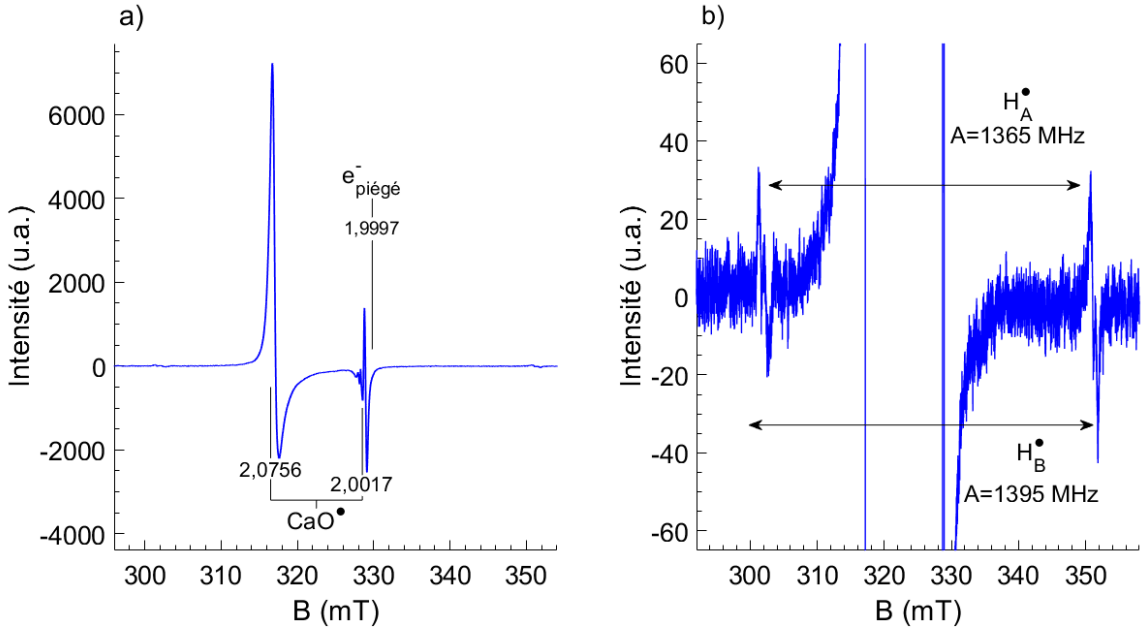

Fig. 129 *: Spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié à 20 kGy dans l'azote liquide. a) Spectre total : les facteurs de Landé correspondant au signal axial provenant des radicaux* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *et au signal quasi isotrope de* $\boldsymbol{e^{-}_{piégé}}$ *sont indiqués. b) Agrandissement et mise en évidence de deux signaux appartenant aux radicaux* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$*. Le spectre a été enregistré à -150°C et à une puissance de 0,01 mW.*

Un agrandissement sur l'axe des ordonnées permet de faire apparaitre un signal très peu intense présentant une interaction hyperfine avec un atome de spin nucléaire *I = 1/2* (**Fig. 129b**). Ce signal caractéristique est dû à la présence de radicaux $H^{\bullet}$. Malgré plusieurs tentatives, les radicaux $H^{\bullet}$ ont été très rarement observés et il s'agit d'une des seules fois où leur signal s'est avéré visible dans la portlandite. Bien que le signal associé aux radicaux $H^{\bullet}$ soit peu intense, il a pu être analysé et modélisé à l'aide du logiciel EasySpin [147]. La meilleure corrélation entre le spectre expérimental et les modélisations, suggère que le signal est en réalité composé de deux sous-signaux présentant des valeurs de constantes de couplage hyperfin différentes. L'existence de deux types de $H^{\bullet}$ avait déjà été reportée par Barsova dans son étude [76]. Les constantes de couplage calculées ici sont de 1365 MHz et de 1395

MHz (**Fig. 129b**) et sont cohérentes avec les valeurs de 1366 MHz et de 1412 MHz mesurées par Barsova *et al*. L'existence de deux signaux suppose que les radicaux $H^{\bullet}$ existent dans deux environnements chimiques différents. Une telle différence pourrait ainsi impliquer une localisation en volume et en surface. La trop faible intensité des signaux associés aux radicaux $H^{\bullet}$ et le caractère aléatoire de leur observation n'a cependant pas permis de les étudier en détail. Les grandes quantités de $H^{\bullet}$ observées par Barsova sont probablement dues à des spectres enregistrés à -196°C [76]. Le dispositif de régulation thermique utilisé ici ne permet de descendre qu'à -150°C, ce qui n'est probablement pas suffisant pour stabiliser suffisamment ces radicaux trop réactifs.

Le spectre RPE (**Fig. 129a)** fait également apparaître deux autres défauts légèrement à gauche du signal isotrope et dont l'intensité relative est assez faible. Afin de déterminer leur structure, une optimisation a été réalisée sous EasySpin pour décomposer le spectre en signaux individuels (**Fig. 130**). Les modélisations effectuées indiquent qu'il s'agit probablement de deux défauts à symétrie axiale présentant respectivement les valeurs : $g_{\perp} = 2{,}0055$; $g_{\parallel} = 2{,}0021$ & $g_{\perp} = 2{,}0037$; $g_{\parallel} = 2{,}0021$. Ces deux défauts n'ont pas pu être reliés à des défauts connus de la portlandite et seront nommés Dr_1 et Dr_2. Ils sont cependant similaires à des défauts répertoriés après irradiation de la calcite [160,218]. Puisqu'il qu'il a été établi que la portlandite U.P. contient environ 1,8 % de calcite (**Fig. 34**), il n'est pas étonnant de retrouver une faible quantité de défauts paramagnétiques dus à la présence de carbonate dans le matériau. Bien qu'incertaine, une attribution du défaut Dr_2 ($g_{\parallel} = 2{,}0021$ & $g_{\perp} = 2{,}0037$) à un radical CO_3^{3-}est envisageable [219]. Cependant, et en l'absence de confirmation, l'appellation Dr_2 sera conservée. La modélisation précise du spectre a également révélé que le signal associé à $e^-_{piégé}$ présentait une très légère anisotropie. Il est ainsi probable que ce défaut présente une légère symétrie axiale avec les facteurs de Landé suivant : $g_{\perp} = 2{,}0003$ et $g_{\parallel} = 1{,}9985$. Cette différence est cependant très subtile, ce qui peut expliquer que le signal ait été qualifié d'isotrope par Barsova *et al.*

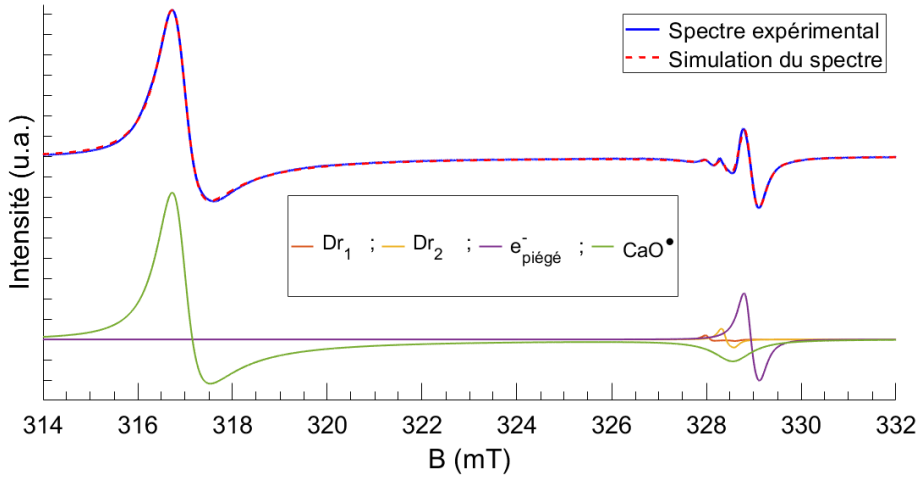

Fig. 130 *: Décomposition du spectre expérimental, enregistré à -150°C et 1 mW, d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide à 20 kGy. Lignes du haut : spectre expérimental (ligne solide bleue) et modélisation (ligne en pointillés rouges) ; lignes du bas : décomposition du spectre en signaux individuels.*

Le **Tableau 32** récapitule les paramètres de Landé des défauts identifiés dans le spectre de la **Fig. 129** ainsi que leur nature supposée. Lorsque la nature du défaut n'est pas clairement établie, la nomenclature Dr_j (Défaut radio-induit n°j) est utilisée.

Tableau 32 *: Tableau récapitulatif des défauts RPE identifiés après irradiation de la portlandite à 20 kGy dans l'azote liquide et analyse par RPE à -150°C.*

Défauts	g_x	g_y	g_z	A (MHz)	Référence
$CaO^{\bullet}$	2,0756		2,0017	∅	[1,2]
$e^{-}_{piégé}$	2,0003		1,9987	∅	[2]
Dr_1	2,0055		2,0021	∅	[160]
Dr_2 *(probablement* CO_3^{3-}*)*	2,0037		2,0021	∅	[160]
$H_A^{\bullet}$	2,0029			1365	[76]
$H_B^{\bullet}$	2,0027			1395	[76]

Les radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^{-}_{piégé}$ ne sont pas stables et disparaissent rapidement à température ambiante. Un spectre enregistré à -150°C sur un échantillon irradié à 40 kGy dans l'azote liquide et recuit à température ambiante pendant 2 heures conduit à un spectre totalement différent (**Fig. 131**). Mis à part la disparition évidente des radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^{-}_{piégé}$, il est possible d'observer l'apparition d'un signal quasi axial présentant une composante à g_x = 2,1467 (**Fig. 131**). Des signaux bien connus de forme similaire ont été observés dans les oxydes CaO et MgO irradiés et ont été associés au radical superoxyde $CaO_2^{\bullet}$ [83,220,221].

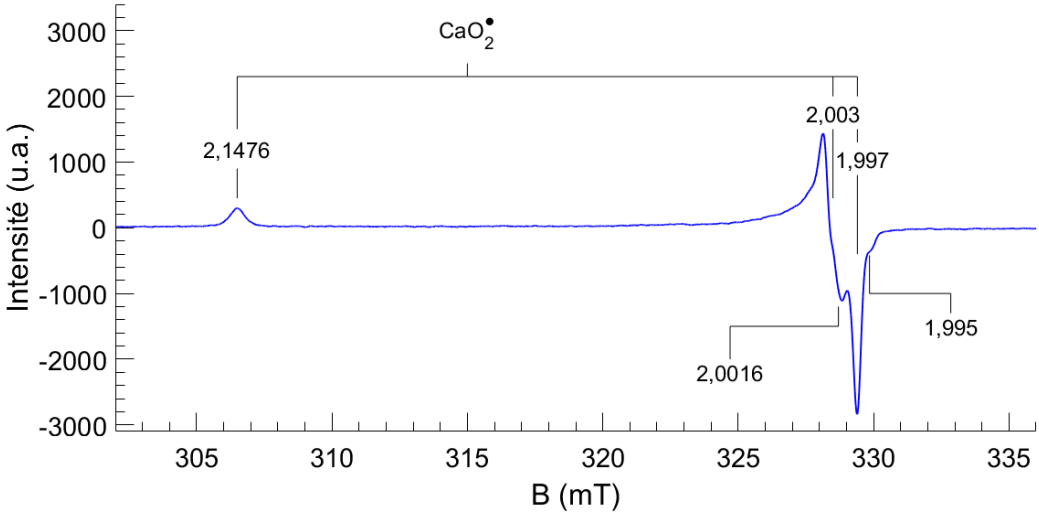

Fig. 131 *: Spectre RPE d'un échantillon irradié à 40 kGy dans l'azote liquide et recuit à température ambiante durant 2 h. Spectre enregistré à -150°C et à une puissance de 1 mW.*

La seule mention du radical $CaO_2^{\bullet}$ dans $Ca(OH)_2$ trouvée dans la littérature fait état d'un signal présentant un facteur de Landé g_x = 2,31 [80]. Cependant, les mesures de cette étude ont été réalisées à 1,3 K, ce qui pourrait expliquer la différence observée. Ainsi, malgré la différence observée avec [80], il apparaît légitime de relier le signal g_x *= 2,1467* à la présence de radical $CaO_2^{\bullet}$ ($ou\ CaO - O^{\bullet}$). Notons

que ce signal n'est jamais observé si aucune étape de recuit à température ambiante n'a lieu, mais qu'il nécessite des basses températures pour être observé. Cet effet peut être visualisé sur la **Fig. annexe 5** qui présente l'évolution du spectre RPE d'un échantillon en fonction de la température d'acquisition du spectre. Clairement, le signal de $CaO_2^{\bullet}$ n'est plus distinctement repérable si la température est supérieure à -100°C (**Fig. annexe 5**).

Bien que le signal associé au radical $CaO_2^{\bullet}$ représente l'essentiel du spectre (**Fig. 131**), il ne s'agit pas du seul défaut présent. L'enregistrement de spectres à différentes puissances, combinées à des opérations de soustraction, permettant d'annuler la composante g_x = 2,1476 (et donc le signal du radical $CaO_2^{\bullet}$), ont permis d'isoler un signal g_x = 2,0032 ; g_y = 2,0017 ; g_z = 1,9974 provenant des carbonates (**Fig. 132**). Ce signal a été identifié comme appartenant au radical $CO_2^{\bullet-}$ [160,161].

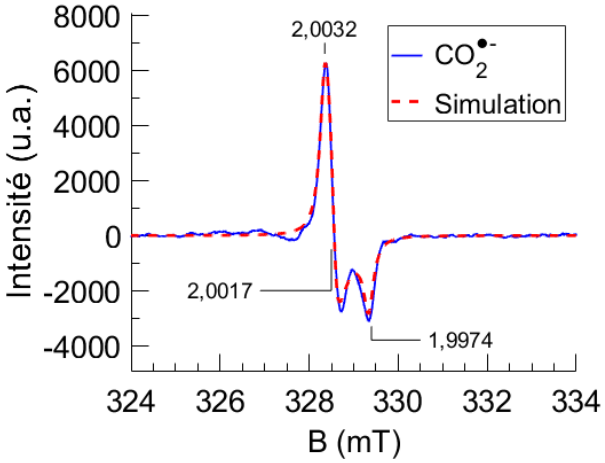

***Fig. 132** : Extraction du signal appartenant au radical $\boldsymbol{CO_2^{\bullet-}}$ par soustraction de spectres et modélisation du signal sous EasySpin.*

Un léger épaulement négatif à g = 1,995 est également visible sur la **Fig. 131**. L'utilisation d'un alogorythme d'optimisation a permis d'obtenir une décomposition du spectre (**Fig. 133**) et d'identifier les composantes des facteurs de Landé des différents défauts présents (**Tableau 33**). La modélisation a fait ressortir que le facteur de Landé g_x suivait probablement une loi de distribution. La modélisation par une loi de distribution gaussienne centrée en g_x = 2,1467 et avec une largeur à mi-hauteur Δg_x = 0,004. Concernant le signal à g = 1,995, son intensité est trop faible pour pouvoir le modéliser avec précision. Cependant, l'optimisation a fait ressortir un signal quasi isotrope de faible amplitude permettait d'obtenir une modélisation raisonnable (**Fig. 133)**. Un signal quasi isotrope avec un facteur de Landé aussi bas correspond probablement à un électron piégé dans le matériau. Des signaux avec des facteur de Landé similaires ont été observés dans ZnO et ont été attribués à un électron dans une lacune d'oxygène mono-chargée [222–224]. Par conséquent, ce signal pourrait indiquer la présence d'un électron capturé dans une lacune hydroxyde à l'intérieur du volume du matériau. Cette hypothèse étant probable, ce défaut sera nommé $V_{OH}^{\bullet}$.

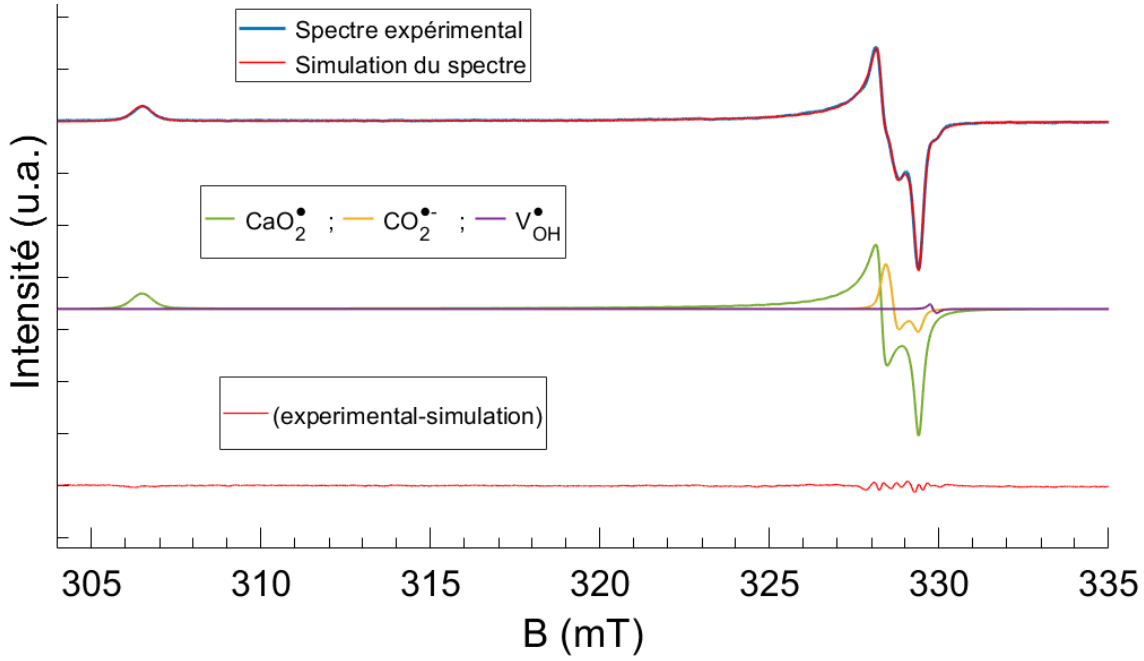

Fig. 133 *: Décomposition du spectre d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide à 40 kGy et recuit à température ambiante pendant 2 h. Lignes du haut : spectre expérimental (ligne solide bleue) et modélisation (ligne pointillées rouge) ; lignes du milieu : décomposition de la contribution des différents défauts ; ligne du bas : différence entre le spectre expérimental et la modélisation.*

Le **Tableau 33** donne un récapitulatif des paramètres de Landé des défauts identifiés dans le spectre de la **Fig. 131** ainsi que leur nature supposée.

Tableau 33 *: Tableau récapitulatif des défauts RPE identifiés après irradiation de la portlandite à 40 kGy dans l'azote liquide recuit à température ambiante et analysé par RPE à -150°C.*

Défauts	g_x	g_y	g_z	A (MHz)	Référence
$CaO_2^{\bullet}$	2,1467	2,004	1,9974	Ø	[220]
$CO_2^{\bullet-}$	2,0032	2,0017	1,9974	Ø	[160,161]
$V_{OH}^{\bullet}$	1,995			Ø	[222–224]

Si le spectre de la **Fig. 131** est enregistré à température ambiante, alors le radical $CaO_2^{\bullet}$ n'est plus visible et le spectre est dominé par un signal quasi-isotrope à g = 2,0008 (**Fig. annexe 6**). Ce signal est dû à l'agitation thermique qui moyenne des composantes du facteur de Landé du radical $CO_2^{\bullet-}$ sous l'effet de l'agitation thermique $(g_x + g_y + g_z)/3 = 2{,}0008$. Le spectre contient également un défaut quasi isotrope très large aux alentours de 2,05 et qui peut être interprété comme un défaut issu de la moyenne des composantes du facteur de Landé du radical $CaO_2^{\bullet}$ $(g_x + g_y + g_z)/3 = 2{,}049$.

5.2.1.2 Irradiation à température ambiante

Des mesures par RPE ont également été réalisées sur des échantillons de portlandite irradiés à température ambiante. Contrairement aux mesures à -150°C, qui permettent d'identifier des espèces

très réactives, les défauts détectés à température ambiante sont suffisamment stables pour être observés.

Le spectre RPE de la portlandite irradiée à température ambiante s'est révélé assez difficile à étudier. L'ensemble des défauts est compris dans une zone assez étroite du spectre et la superposition d'une multitude de défauts rend difficile l'identification des espèces. De plus, la forme du spectre change beaucoup avec la dose délivrée. La **Fig. 134** présente les spectres RPE obtenus pour des échantillons de portlandite irradiés à 20 kGy (bleu), 120 kGy (rouge) et 1,2 MGy (vert).

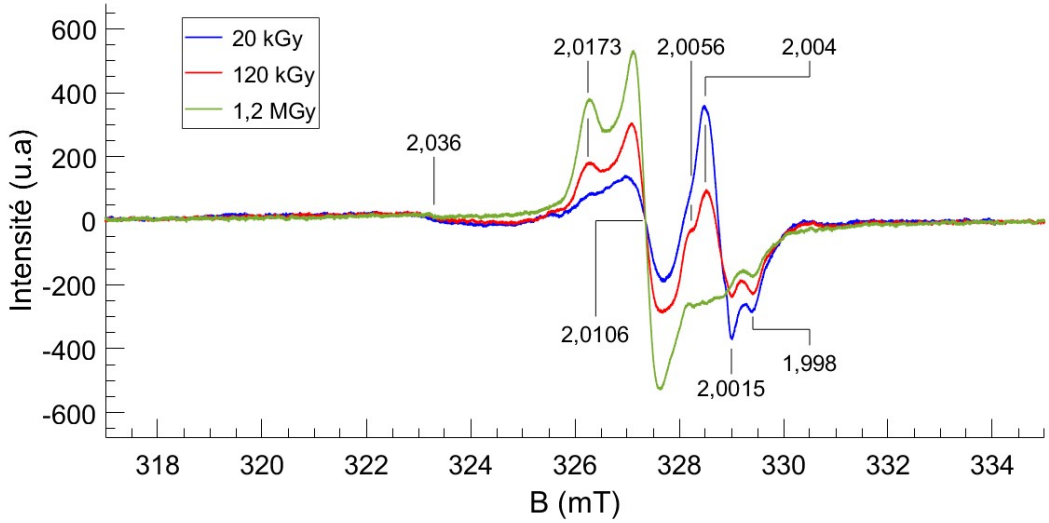

***Fig. 134** : Spectres RPE d'échantillons de portlandite irradiées à différentes doses à température ambiante. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et pour une puissance de 1 mW.*

Les sommets et les ruptures de pente les plus susceptibles de permettre l'identification des facteurs de Landé des défauts présents sont indiqués sur la **Fig. 134**. Il est évident que cette description est incomplète et peu précise. Il est cependant possible d'observer que l'échantillon le plus irradié (courbe verte) présente une grande quantité de défauts à bas champ (entre 324 et 328 mT), tandis que l'échantillon le moins irradié (courbe bleue) contient davantage de défauts à haut champ (entre 328 mT et 332 mT).

Afin de simplifier les spectres, des expériences de recuit ont été réalisées sur les échantillons afin d'atténuer spécifiquement certaines composantes. L'impact d'un recuit à 50°C sur le spectre de l'échantillon irradié à 120 kGy est présenté sur la **Fig. 135a**. Pour cette expérience, les spectres ont été enregistrés à 4 mW afin d'augmenter l'intensité des signaux. Les expériences de recuit (**Fig. 135a**) montrent que la température réduit la contribution des différents défauts. Une température de 50°C, entraîne surtout une diminution de l'intensité dans la partie haute du spectre (champ magnétique élevé et faible facteur de Landé). La soustraction du spectre de référence avec celui enregistré après 4 h à 50°C permet d'obtenir le spectre de la **Fig. 135b**. Ce spectre est constitué par les défauts ayant disparu dans l'étape de recuit. Une optimisation, réalisée sous EasySpin, a permis d'identifier les défauts constituant probablement ce spectre. Il est ainsi possible d'identifier un défaut isotrope à $g_{iso} = 2{,}0008$. Ce défaut correspond à celui déjà identifié dans la **Fig. annexe 6** et correspond à un radical $CO_2^{\bullet-}$.

L'optimisation a également mis en évidence un autre type de radical $CO_2^{\bullet-}$. Ce dernier sera nommé $CO_2^{\bullet-}(2)$ et présente les composantes $g_x = 2{,}0036$, $g_y = 2{,}0015$ et $g_z = 1{,}9970$. Notons qu'une très grande variété de radicaux $CO_2^{\bullet-}$ peut exister [160,161]. Deux autres défauts, un de symétrie axiale très large à $g_\perp = 2{,}036$ et $g_{/\!/} = 2{,}002$ et un sans symétrie particulière $g_x = 2{,}014$; $g_y = 2{,}009$ et $g_z = 2{,}0065$, ont également été identifiés par l'optimisation. Le signal sans symétrie particulière pourrait être dû à une forme de radical ozonide $CaO_3^{\bullet}$ [86,225]. Ce défaut sera nommé $CaO_3^{\bullet}(1)$.

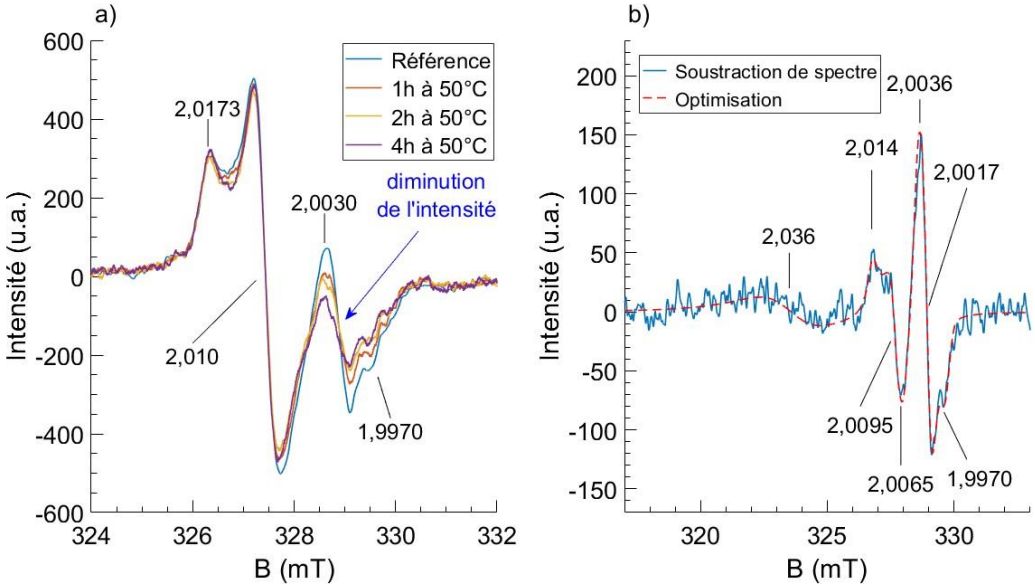

***Fig. 135** : Isolement des défauts paramagnétiques par recuit à 50°C d'un échantillon de portlandite irradié à 120 kGy. a) Evolution du spectre avec des recuits à 50°C. Les spectres ont été enregistrés à une puissance de 4 mW et à température ambiante. b) (Ligne bleue) : soustraction du spectre de référence et du spectre obtenu après 4 h à 50°C. (Ligne en pointillés rouges) optimisation du spectre sous EasySpin.*

Concernant le défaut à $g_\perp = 2{,}036$, aucune identification n'a été possible et il sera donc nommé Dr_3. Cependant, l'irradiation à 10 kGy d'un échantillon de portlandite, contenant 30% de fraction molaire en $CaCO_3$, permet de faire fortement ressortir ce défaut (**Fig. annexe 7**). Il s'agit donc probablement d'un défaut lié à la présence de carbonate dans l'échantillon. Mis à part $CaO_3^{\bullet}(1)$, il semblerait donc qu'une température de recuit modérée de 50°C affecte plus spécifiquement les défauts issus des carbonates.

L'utilisation d'un traitement à 180°C durant 10 min permet de simplifier davantage le spectre en faisant disparaitre totalement les défauts correspondant à la partie haut champ du spectre. Les spectres de la **Fig. 136a** sont alors majoritairement constitués par deux signaux dont un signal quasi-isotrope à $g \approx 2{,}010$. Lorsque le traitement thermique est réalisé à 180°C durant plusieurs heures (**Fig. 136a**), une augmentation de l'intensité de ce signal est observée. Au contraire, les épaulements à $g = 2{,}0173$ et $g = 2{,}003$ diminuent, ce qui laisse supposer une possible conversion des défauts paramagnétiques d'un type vers un autre type. Il est très facile d'isoler le signal quasi-isotrope en procédant par soustraction du spectre de référence et du spectre enregistré après 2 h à 180°C (**Fig. 136b**). Avant cette opération, les spectres sont normés en intensité sur la composante à $g_x = 2{,}0173$. Cette opération évite de générer un spectre contenant deux défauts de signes opposés.

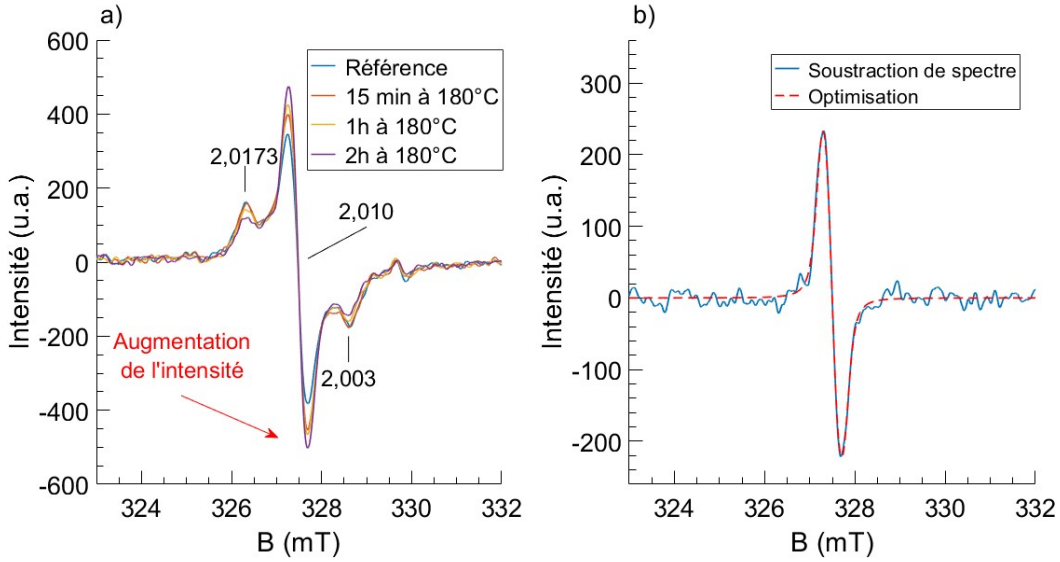

Fig. 136 *: Isolement des défauts paramagnétiques par recuit à 180°C d'un échantillon portlandite irradiée à 120 kGy à température ambiante. a) Evolution du spectre avec des recuits à 180°C. Spectres enregistrés à température ambiante et à une puissance de 4 mW. b) (Ligne bleue) : soustraction du spectre de référence et du spectre obtenu après 2 h à 180°C. Les deux spectres ont préalablement été normés en intensité sur la composante à g = 2,0173 afin d'éliminer les épaulements à 2,0173 et 2,003. (Ligne en pointillés rouges) : Optimisation du spectre sous EasySpin.*

L'optimisation avec EasySpin du spectre permet de déterminer les facteurs de Landé du signal isolé (**Fig. 136b**) $g_x = 2{,}0114$; $g_y = 2{,}0104$; $g_z = 2{,}0085$. L'analyse de la littérature n'a pas permis d'attribuer ce signal. Un défaut similaire avec un facteur de Landé g_{iso} = 2,012 a été observé dans le cas des hydroxydes d'aluminium [164]. Bien qu'aucune attribution claire ne soit donnée par l'auteur, l'appartenance à une forme de radical ozonide est suggérée. En l'absence d'identification claire, ce défaut sera nommé Dr_4.

La réinjection de Dr_4 dans le programme d'optimisation a permis d'identifier les deux autres défauts constituant les spectres de la **Fig. 136a.** Une décomposition spectrale est alors proposée sur la **Fig. 137**. Les spectres sont ainsi composés par un autre défaut ne présentant pas de symétrie particulière : g_x = 2,0173 ; g_y = 2,010 ; g_z = 2,003. L'analyse des données de la littérature a permis de relier ce défaut à la présence d'un autre radical ozonide $CaO_3^{\bullet}(2)$ [83,225]. Notons que l'existence de deux types de radicaux $CaO_3^{\bullet}$ implique que ce défaut existe dans deux environnements chimiques différents. Une observation similaire a été réalisée sur MgO [225]. Concernant le signal faible à g = 1,996 la modélisation par un défaut isotrope correspond au meilleur compromis possible. Ce défaut est quasiment identique à celui identifié dans la **Fig. 133** et s'agit donc probablement d'un électron dans une lacune hydroxyde. Notons qu'un défaut relativement similaire a déjà été observé dans le cas du talc mais qu'aucune attribution claire n'a pu être donnée par les auteurs [162].

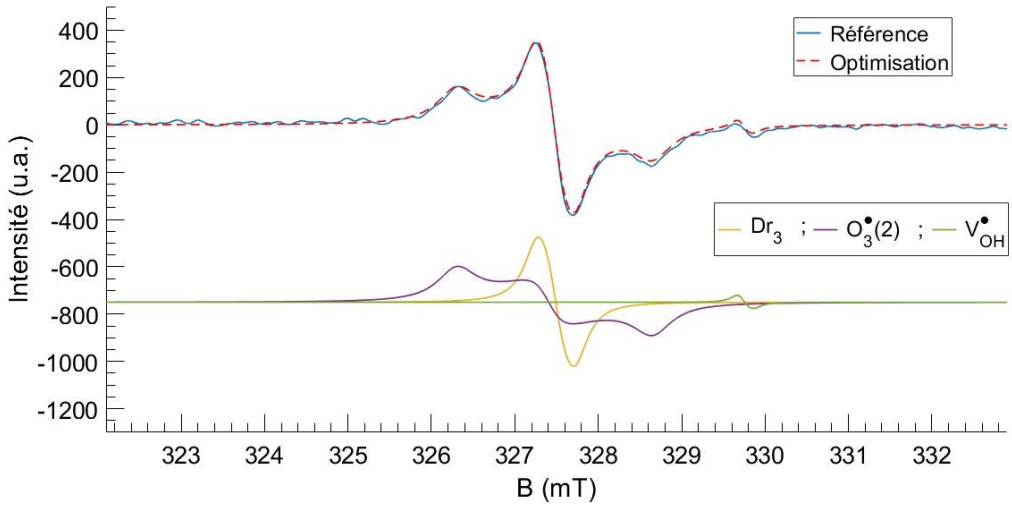

Fig. 137 *: Décomposition spectrale du spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié à 120 kGy et traitée thermiquement à 180°C durant 10 min.*

5.2.1.3 Portlandite enrichie en ^{17}O

L'analyse par RPE de portlandite irradiée a révélé la présence de défauts paramagnétiques. Si certains de ces défauts ont pu être identifiés, d'autres comme Dr_4 n'ont pas pu être reliés à des défauts connus. Afin d'acquérir davantage d'information sur Dr_4, une portlandite enrichie en oxygène contenant environ 35% d'oxygène ^{17}O a été spécifiquement fabriquée (**cf. §.2.1.1.4**). Les atomes d'oxygène ^{17}O possèdent un spin nucléaire $I = 5/2$, ce qui permet de créer un couplage hyperfin si le défaut est porté par un atome d'oxygène. L'irradiation dans l'azote liquide d'un échantillon enrichi en ^{17}O a été réalisée afin de vérifier la présence d'oxygène ^{17}O (**Fig. 138**).

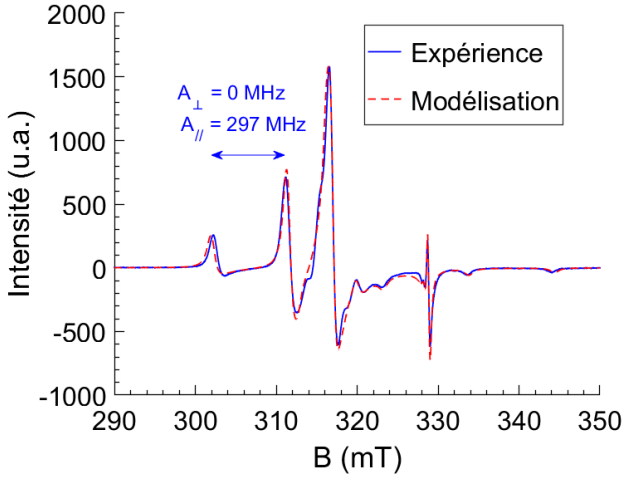

Fig. 138 *: Spectre RPE d'une portlandite irradié à 20 kGy dans l'azote liquide et contenant 37% de ^{17}O. Spectre enregistré à -150°C à une puissance de 0,1 mW.*

L'optimisation du spectre résultant sous EasySpin (**Fig. 138**) a permis d'identifier un couplage hyperfin des radicaux $CaO^{\bullet}$ estimé à $A_{\perp} = 0$ *MHz* et $A_{//} = 298$ MH_z. De même, une teneur en oxygène ^{17}O de 37%, conforme avec les 35% théoriquement prévu, a été estimée. Notons qu'aucune interaction hyperfine

n'est observée sur le signal de $e^-_{piégé}$, ce qui confirme bien qu'il ne s'agit pas d'un défaut situé sur un atome d'oxygène.

Afin d'identifier une possible localisation de Dr_4 sur un atome d'oxygène, un échantillon de portlandite enrichie en ^{17}O oxygène a été irradié à température ambiante. Puisque seule une faible masse de produit était disponible, l'irradiation a été réalisée jusqu'à 4 MGy afin d'augmenter l'intensité des différents signaux. Après irradiation, l'échantillon a été recuit à 180°C durant plusieurs jours. Il est alors possible d'apercevoir le signal quasi-isotrope associé au défaut Dr_4 (**Fig. 139a**). La soustraction d'un spectre enregistré à 1 mW et d'un spectre enregistré à 16 mW et préalablement normalisé permet d'extraire le signal associé aux radicaux Dr_4 qui saturent plus rapidement que les radicaux $CaO_3^{\bullet}(2)$ ayant résisté au traitement thermique (**Fig. 139b**).

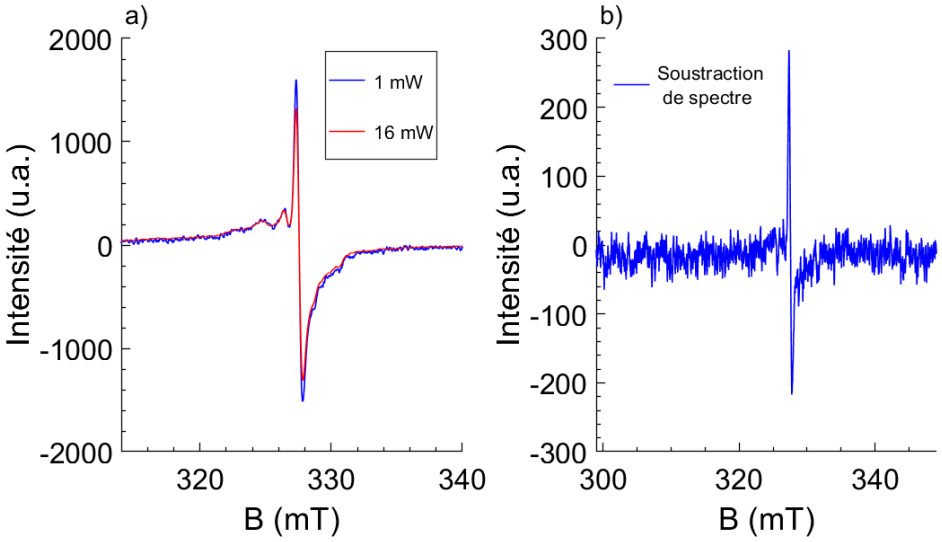

Fig. 139 *: Spectre RPE d'un échantillon de portlandite contenant 37% de ^{17}O irradiée à 4 MGy et chauffée à 180°C pendant deux jours. a) Comparaison d'un spectre enregistré à 1 mW et 16 mW. Le spectre à 1 mW a été normalisé sur celui à 16 mW. b) Soustraction des spectres normalisés et extraction du signal associé à Dr_4. Aucun couplage hyperfin n'est observé sur le spectre b.*

D'après la **Fig. 139b**, aucun couplage hyperfin n'est observé sur le signal du défaut Dr_4. Cela implique que ce défaut n'est pas situé sur un atome d'oxygène et qu'il n'appartient pas à une forme de radical $CaO_3^{\bullet}$ comme proposé par Kaddissy dans les hydroxydes d'aluminium [164]. Par analogie avec les centres E, détectés sur les composés à base de silicium [226], ce signal pourrait correspondre à un électron dans une lacune d'hydroxyde •Ca. Notons cependant que les centres E de la silice saturent à très basse puissance (typiquement 0,001 - 0,01 mW, voire moins [227]) ce qui n'est pas le cas ici. De plus le facteur de Landé de g ≈ 2,01 semble trop élevé pour correspondre à un centre F (électron piégé). Notons que l'hypothèse d'un centre •Ca aurait pu être testée en enrichissant l'échantillon en ^{43}Ca. Cette expérience n'a pas été retenue car trop onéreuse.

Ainsi, et bien que l'hypothèse précédente soit séduisante, la localisation de Dr_4 sur une impureté métallique apparaît comme l'explication la plus probable. En effet, certaines impuretés métalliques comme Pb^{3+} sont connues pour donner un signal isotrope avec un facteur de Landé similaire et

pourraient constituer une explication [228]. Bien que l'analyse par ICP-MS de la poudre de portlandite U.P. ait détecté une faible quantité de Pb, aucune quantification précise sur cet élément n'a été effectuée (**Tableau 21**). Il peut être supposé que la teneur en impuretés métalliques dans la portlandite U.P. est de 20 ppm. Cette valeur correspond à la donnée « fabricant » de la poudre de CaO utilisée pour la fabrication de la portlandite U.P. L'estimation grossière du nombre de défauts contenus dans le signal Dr_4 a permis d'estimer que cette valeur est environ 100 fois inférieure à la quantité potentielle en impureté métallique. Ainsi, il apparaît plausible que Dr_4 corresponde à un électron célibataire situé dans une des sous-couches électroniques d'une impureté métallique ayant changé de degré d'oxydation. Notons que le caractère isotrope du signal exclut les éléments présentant des isotopes naturels possédant un spin nucléaire non nul.

Les différentes étapes de recuit et d'optimisation permettent ainsi d'affirmer que le spectre RPE de la portlandite irradiée à température ambiante est majoritairement composé par les défauts recensés dans le **Tableau 34**.

Tableau 34 *: Tableau récapitulatif des défauts paramagnétiques identifiés dans la portlandite irradiée à température ambiante.*

Défauts	g_x	g_y	g_z	Spécificités	Références
$CO_2^{\bullet-}(1)$	2,0032	2,0015	1,9974	moyenne thermique si *T.A.	[160,161]
	2,0008 Si T.A.*				
$CO_2^{\bullet-}(2)$	2,0036	2,0017	1,9970		[160,161]
$CaO_3^{\bullet}(1)$	2,014	2,009	2,007		[86]
$CaO_3^{\bullet}(2)$	2,0173	2,010	2,003		[83]
Dr_4	2,0114	2,0104	2,0085	Probablement sur une impureté métallique	
$CaO_2^{\bullet}$	2,01476	2,004	1,9974	Visible si T<-100°C	[83,220,221]
$V_{OH}^{\bullet}$	1,995-1,996				[222,223]
Dr_3	2,036		2,002	Lié à la présence de carbonate	

**T.A. : Température ambiante*

Le signal $CaO_3^{\bullet}(2)$ est particulièrement visible sur les échantillons fortement irradiés (**Fig. 134**). Sa composante $g_x = 2,0173$ légèrement en amont de la zone où se concentrent les autres défauts le rend facilement reconnaissable.

5.2.2 Evolution des défauts

Comme pour la production de H_2, l'influence de certains paramètres sur les populations de défauts paramagnétiques a été testée.

5.2.2.1 Influence de la dose sur la quantité de défauts

Lorsque c'était possible, la conversion des signaux RPE en concentration de défauts a été réalisée. Bien que les spectres RPE soient parfois constitués de plusieurs signaux, les identifications réalisées précédemment, combinées à l'algorithme d'optimisation spectrale de EasySpin, permettent d'extraire individuellement les signaux associés à certains radicaux. Le calcul de la double intégrale normalisée du défaut *k* (**Eq. 30**) et sa comparaison avec celle d'un échantillon standard, contenant une quantité de spins connue N_{ref}, permettent alors de remonter à la quantité de défauts N_{spin}^{k} associée au défaut *k*.

$$N_{spin}^{k} = N_{ref} \times \frac{I_k}{I_{ref}} \qquad \textbf{\textit{Eq. 76}}$$

Pour rappel, deux échantillons de référence peuvent être utilisés : l'alanine irradiée et la poudre de $Ca(OH)_2$ H.S. contenant Mn^{2+}.

La détermination du nombre de spins, contenu dans le signal d'un défaut, implique donc de comparer la double intégrale du signal RPE avec la grandeur $\frac{N_{ref}}{I_{ref}}$ issue de l'échantillon de référence. Le calcul du rapport $\frac{N_{ref}}{I_{ref}}$ des deux échantillons de référence permet dans un premier temps de les comparer entre eux.

La quantité de spins $N_{alanine}$ dans l'alanine est estimée à :

$$N_{alanine} = G_a . m_{alanine} . Dose \qquad \textbf{\textit{Eq. 77}}$$

Avec : G_a le rendement radiolytique de production de radicaux dans l'alanine irradiée par rayonnement gamma ; $m_{alanine}$: la masse d'alanine irradiée ; *Dose* : la dose totale reçue par l'alanine

Concernant la portlandite H.S., un dosage par ICP-MS avec des échantillons contenant Mn^{2+} en concentration connue a permis d'estimer sa teneur en manganèse à 15 ppm. La quantité de spins *S = 5/2* dans cet échantillon est donc égale à :

$$N_{Mn^{2+}} = 15.10^{-6} \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M(Ca(OH)_2)} \qquad \textbf{\textit{Eq. 78}}$$

Le calcul de I_{ref} ne dépend pas de la puissance de l'onde micro-onde incidente, si les défauts considérés évoluent linéairement avec la racine de la puissance. Pour les échantillons de référence, ce calcul a été effectué à 0,01 mW, ce qui correspond à une puissance où cette condition est remplie pour les deux défauts.

Une valeur de $\frac{N_{alanine}}{I_{alanine}}$ = 1,30 $\times 10^{-10}$ mol.mT² a été trouvée pour l'alanine contre $\frac{N_{Mn^{2+}}}{I_{Mn^{2+}}}$ = 1,22 $\times 10^{-10}$ mol.mT² pour l'échantillon contenant du Mn^{2+}. Les deux méthodes sont donc concordantes. Notons cependant que l'erreur intrinsèque sur chaque échantillon standard est élevée. Parmi les sources d'incertitudes, nous pourrions citer pour l'alanine :

- la valeur du rendement radiolytique de production des radicaux de l'alanine ;
- la masse de produit ;
- la dose exacte délivrée pendant l'irradiation.

Et pour la portlandite H.S. :

- la quantification du manganèse à 15 ppm par ICP-MS ;
- la masse de produit ;
- La fraction des atomes de manganèse dans un état d'oxydation II.

Dans la suite du chapitre, toutes les concentrations seront calculées avec la valeur trouvée pour l'alanine irradiée. Notons que l'utilisation de la valeur du manganèse entraînerait une différence de seulement 6% avec la valeur obtenue par l'échantillon d'alanine.

Un suivi des concentrations en radicaux $CaO^{\bullet}$, $e^{-}_{piégé}$ avec la dose délivrée a été réalisé. Pour cela, différents échantillons indépendants ont été irradiés dans l'azote liquide et la concentration en radicaux a été mesurée dans chaque cas. Les signaux associés à ces radicaux sont facilement isolables, ce qui facilite l'opération de décomposition spectrale. Le calcul de la double intégrale normalisée de chaque défaut implique néanmoins de réaliser une courbe de calibration en puissance afin de vérifier la gamme de linéarité de chaque défaut. Cette étape est particulièrement importante pour l'électron dont le signal sature à basse puissance. Des courbes de réponse en puissance de ces deux défauts sont disponibles dans l'annexe (**Fig. annexe 8**). Globalement, l'intensité du signal associé aux radicaux $CaO^{\bullet}$ présente un comportement linéaire avec $P^{1/2}$ sur toute la gamme de puissance étudiée [0,001 à 16 mW] mais seulement jusqu'à 0,01 mW pour les électrons piégés. La **Fig. 140** présente l'évolution des concentrations en radicaux $CaO^{\bullet}$ et en $e^{-}_{piégé}$ entre 0 kGy et 120 kGy. Le calcul des doubles intégrales normalisées a été réalisé à 1 mW pour $CaO^{\bullet}$ et 0,01 mW pour $e^{-}_{piégé}$.

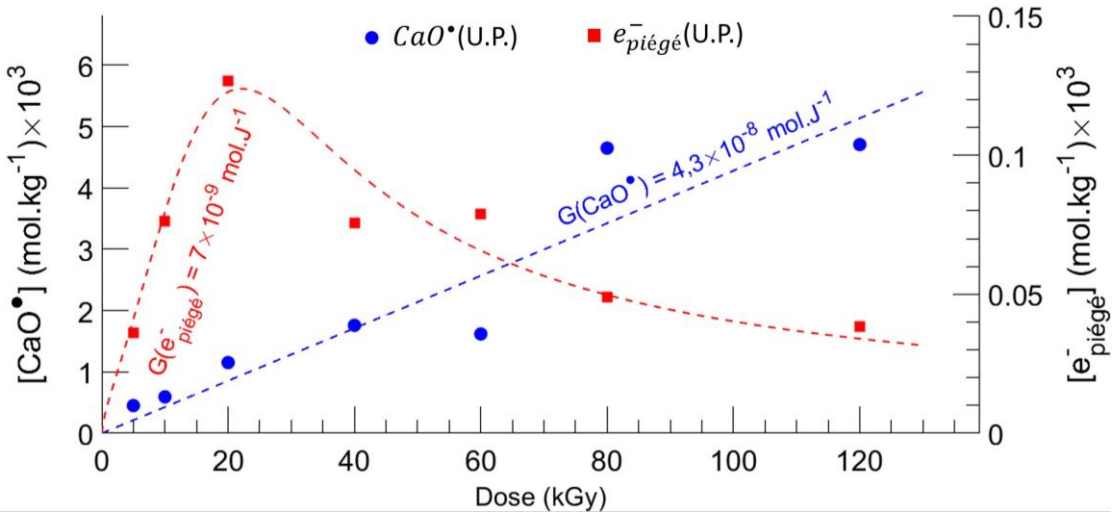

***Fig. 140** : Evolution de la concentration en radicaux* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *et* $\boldsymbol{e^{-}_{piégé}}$ *après des irradiations par des électrons accélérés dans l'azote liquide. L'échantillon standard ayant servi à calculer le nombre de spins est l'échantillon d'alanine irradié à 6,7 kGy. Chaque point est issu d'un échantillon indépendant. Les spectres ayant servi au calcul des concentrations ont été enregistrés à -150°C.*

D'après la **Fig. 140**, la concentration en $CaO^{\bullet}$ croit linéairement avec la dose reçue par l'échantillon, et ce jusqu'à 120 kGy. Le calcul du rendement radiolytique par régression linéaire de la courbe de production donne une valeur $G(CaO^{\bullet})$ = 4,3 × 10^{-8} mol.J^{-1}. Cette valeur est environ 2 fois inférieure à celle trouvée par Barsova [78]. Notons toutefois que ses irradiations ont été conduites avec des rayonnements gamma alors qu'il s'agit ici d'électrons accélérés. Contrairement à ce qui est observé pour les radicaux ($CaO^{\bullet}$), la concentration de $e^{-}_{piégé}$ ne croît pas linéairement sur la gamme de doses explorées. La production de $e^{-}_{piégé}$ est marquée par une phase de production initiale importante caractérisée par un rendement de production $G(e^{-}_{piégé})$ = 0,7 × 10^{-8} mol.J^{-1}. La dose de 20 kGy constitue le point culminant de la concentration en électrons et une lente décroissance est observée à partir de cette dose. Une courbe de concentration présentant une forme similaire a été obtenue par Barsova [78]. Une différence sur la position du maximum : 20 kGy ici, et 60 kGy dans son étude, est néanmoins observée. Notons cependant qu'une surface spécifique de 30-40 $m^2.g^{-1}$ est indiquée par l'auteur alors qu'elle n'est que de 15 $m^2.g^{-1}$ ici. Or ce paramètre est de première importance dans le cas d'une localisation préférentielle en surface. De plus, il est évident que la concentration maximale d'électrons dépend des sites de surface dont la quantité échappe à notre contrôle. Un calcul, décrit dans l'annexe (**cf. § A.4 et Tableau annexe 1**), permet d'estimer le nombre de liaisons O-H en surface de la portlandite U.P. à 1,1 ×10^{-1} mol.kg^{-1}. En tenant compte d'une concentration en $e^{-}_{piégé}$ maximale de 1,3 ×10^{-4} mol.kg^{-1} (**Fig. 140**) cela implique qu'environ 1/1000 des liaisons de surface correspondent à une lacune hydroxyde permettant la stabilisation d'un l'électron.

De même que pour les radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^{-}_{piégé}$, il est possible de suivre l'accumulation des radicaux $CaO_2^{\bullet}$ (**Fig. 141**). Cette opération peut se faire facilement en observant uniquement l'intensité de la composante g_x qui est isolée sur le spectre. Les spectres ont été enregistrés à -150°C mais les irradiations ont été menées à température ambiante car ce défaut n'est pas produit si aucune étape de recuit n'a lieu. D'après la **Fig. 141**, la quantité de $CaO_2^{\bullet}$ augmente jusqu'à 40 kGy puis se stabilise. Ainsi, la quantité de radicaux $CaO_2^{\bullet}$ est rigoureusement identique à 120 kGy et à 2,4 MGy. Des analyses réalisées sur plusieurs mois ont montré que ce radical est stable sur une durée de quelques jours, mais qu'une diminution du signal était observée après deux mois à température ambiante. Si la température est augmentée à 100°C, alors le signal associé à ce radical disparaît en quelques dizaines de minutes. Une courbe de réponse en puissance des radicaux $CaO_2^{\bullet}$ a montré qu'ils présentent une réponse linéaire avec $P^{1/2}$ jusqu'à 2 mW (**Fig. annexe 8**). La concentration d'équilibre en radicaux [$O_2^{\bullet}$], obtenue pour des doses supérieures à 40 kGy, est estimée à 8 × 10^{-5} mol.kg^{-1}. D'après la **Fig. 141**, l'échantillon irradié à 2,4 MGy laisse apercevoir l'émergence d'un nouveau signal peu intense présentant une composante g_x = 2,124. Ce signal n'a pas pu être relié à un défaut connu. Notons cependant que les radicaux $CaO_2^{\bullet}$ présentent un signal à $g_x \approx 2,10$ dans CaO [220]. L'émergence d'un signal proche à g_x = 2,124 pourrait être une indication de l'apparition d'un motif CaO à mesure que les atomes d'hydrogène quittent la structure pour former des molécules de H_2.

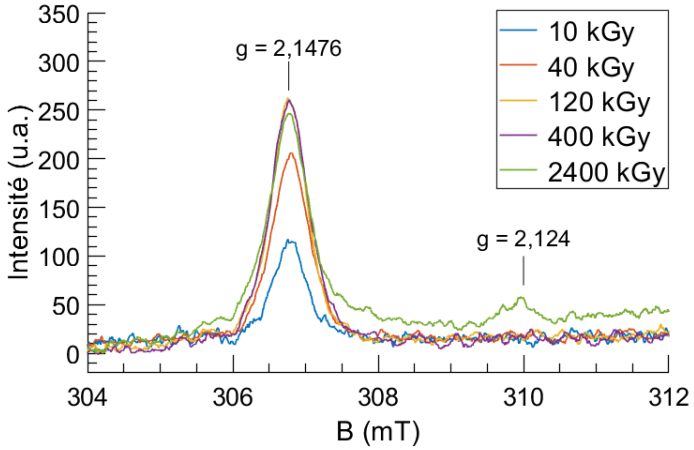

Fig. 141 *: Evolution du signal associé à la composante g_x = 2,1476 du radical $\boldsymbol{CaO_2^{\bullet}}$ pour différentes doses. Les irradiations ont été menées à température ambiante et les spectres ont été enregistrés à -150°C à une puissance de 1 mW*

Afin de visualiser l'évolution des populations de défauts au cours d'une irradiation, des échantillons de portlandite ont été irradiés de 10 kGy à 4,8 MGy et des spectres RPE de l'ensemble de ces échantillons ont été mesurés. En utilisant comme base de données d'entrée les signaux RPE des défauts paramagnétiques identifiés à température ambiante, une décomposition spectrale de l'ensemble des spectres a été réalisée. Afin de tenir compte de légères incertitudes sur les valeurs des facteurs de Landé ainsi que sur la largeur des pics, de légères fluctuations ont été tolérées par le système d'optimisation. Initialement, l'algorithme présentait des difficultés à converger. L'ajout d'un défaut supplémentaire très larges et de très faible amplitude a permis de résoudre les problèmes de ligne de base et de convergence de l'algorithme. Ce défaut n'est pas réel et ne sert qu'à modéliser la ligne de base du spectre.

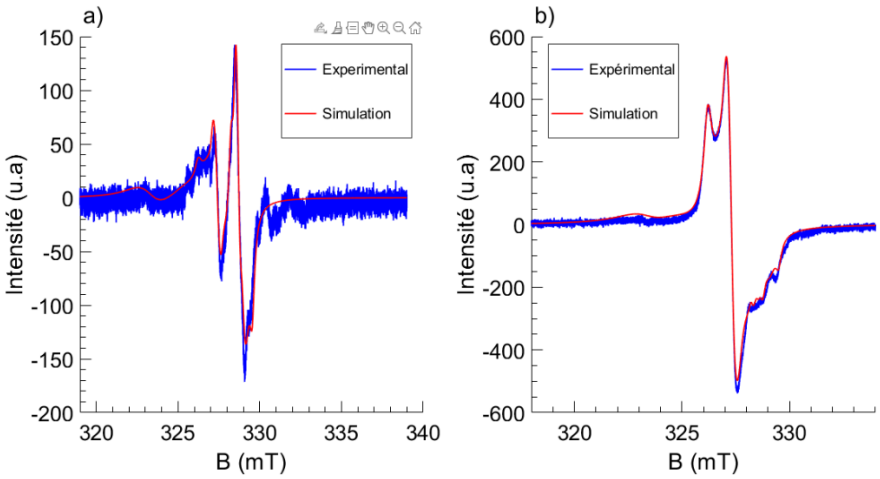

Fig. 142 *: Reconstitution du spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié à 10 kGy (a) et à 4,8 MGy (b). Les défauts utilisés comme briques élémentaires pour la reconstitution spectrale sont ceux du* ***Tableau 34*** *+ Dr_1 (****Tableau 32****). Le radical $\boldsymbol{CaO_2^{\bullet}}$, qui n'est pas détecté à température ambiante, n'a pas été ajouté à la modélisation.*

Le grand nombre de défauts présents dans les spectres rend quasi impossible la reconstitution exacte des spectres expérimentaux. De plus, il est possible qu'un grand nombre de défauts, présents en quantité minoritaire et contribuant au spectre RPE, n'ait pas été pris en compte dans la modélisation.

L'évolution de la double intégrale associée à chaque défaut est présentée dans la **Fig. 143**. Par souci de lisibilité, les défauts situés sur des atomes d'oxygène (et Dr_4) sont présentés sur la **Fig. 143a** et ceux liés au carbonate sont présentés sur la **Fig. 143b**.

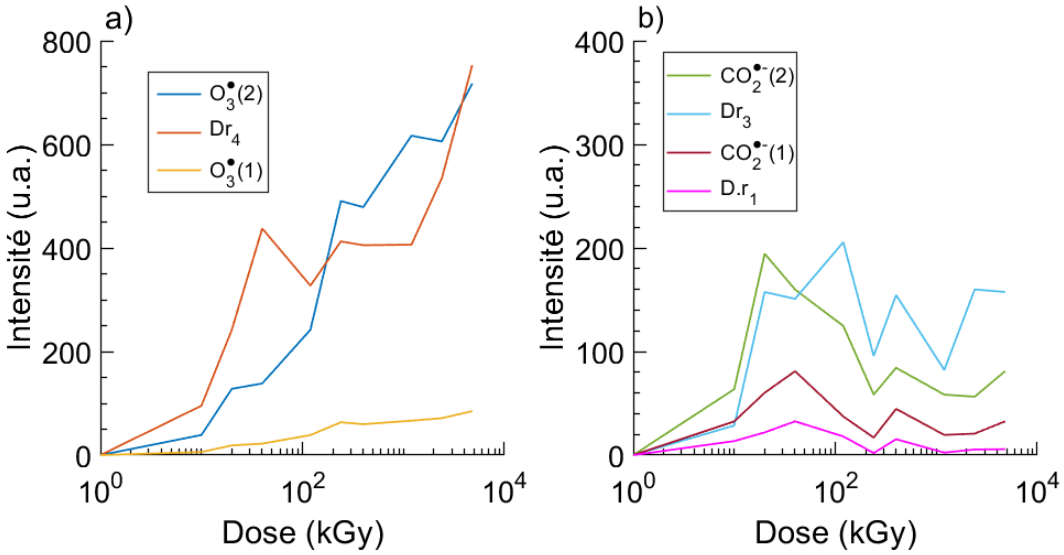

***Fig. 143** : Evolution de l'intensité des défauts RPE détectés entre 10 kGy et 4,8 MGy par irradiation à température ambiante d'échantillons de portlandite. a) Défauts portés par des atomes d'oxygène + Dr_4. b) Défauts associés à la présence de carbonate. Spectres enregistrés à température ambiante et à une puissance de 1 mW.*

Il est important de garder en tête que la modélisation proposée n'est pas quantitative. Cependant, elle offre une tendance permettant d'estimer quels sont les défauts qui s'accumulent le plus dans la matière durant le processus l'irradiation. Globalement, les défauts associés au carbonate se forment rapidement et occupent une part importante du spectre pour des doses inférieures à 40 kGy. Ainsi, le poids relatif des défauts appartenant aux carbonates est très important dans le spectre de la **Fig. 142a**. Cependant, ces défauts ne s'accumulent pas dans la matière et leur population fluctue autour d'une valeur moyenne (**Fig. 143b**). Cela est cohérent avec une faible quantité de carbonate ne pouvant contenir qu'une quantité limitée de défauts. Au contraire, les défauts produits dans la portlandite sont capables de s'accumuler dans la matière et la population augmente doucement avec la dose délivrée (**Fig. 143a)**. Cet effet est particulièrement marqué pour le radical ozonide $CaO_3^{\bullet}(2)$ et le défaut Dr_4 qui constituent l'essentiel du spectre lorsque la dose dépasse plusieurs centaines de kGy (**Fig. 142b**). Notons cependant que le processus d'accumulation ralentit fortement après quelques centaines de kGy et que la quantité globale de défauts a à peine doublé entre 400 kGy et 4,8 MGy **(échelle logarithmique pour la dose Fig. 143a)**. Cela est cohérent avec une diminution globale de la production de H_2, qui entraîne également une diminution de l'accumulation des espèces oxydantes (**Fig. 91**). A tous ces défauts s'ajoute le radical

$CaO_2^{\bullet}$ (difficilement observable à température ambiante et non détectés par ces modélisations) et dont la concentration est stable après 40 kGy.

5.2.2.2 *Influence de la température sur les défauts paramagnétiques*

Puisque les radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^-_{piégé}$ ne sont plus observés lorsque les échantillons sont exposés à température ambiante, cela signifie qu'ils présentent une forte réactivité. Des expériences de recuit, réalisées entre 0°C et -80°C sur des échantillons de $Ca(OH)_2$ irradiés dans l'azote liquide, ont été effectuées afin de suivre la cinétique de disparition de ces deux radicaux (**Fig. 144**).

La cinétique de disparition de $CaO^{\bullet}$ peut s'obtenir simplement en mesurant la décroissance de la hauteur pic à pic de la composante $g_{\perp}$ = *2,0756*, car cette dernière est isolée sur le spectre. Cette opération ne peut être reproduite pour l'électron dont le signal se superpose à celui de la composante $g_{//}$ = 2,0019 du radical $CaO^{\bullet}$. Le suivi de la cinétique de disparition de $e^-_{piégé}$ a donc nécessité une décomposition de l'ensemble du spectre. La cinétique de disparition de $e^-_{piégé}$ à 0°C et -20°C s'est révélée trop rapide pour pouvoir être mesurée.

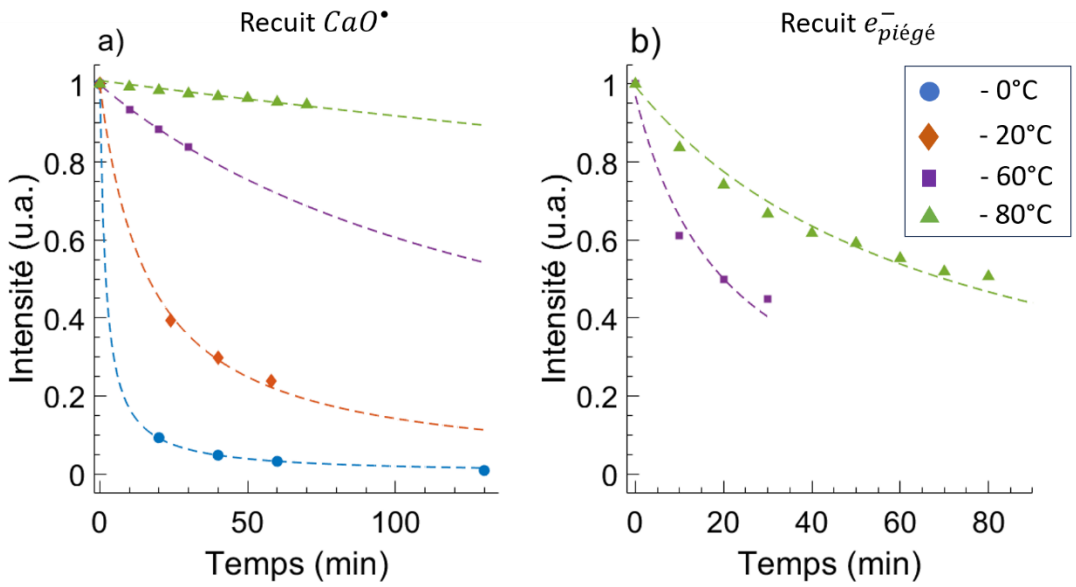

Fig. 144 *: Cinétique de disparition du radical* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *et* $\boldsymbol{e^-_{piégé}}$ *dans la portlandite. a) Evolution de l'intensité normalisée du signal RPE associé aux radicaux* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *dans la portlandite à différentes températures. Les courbes pointillées représentent une modélisation par une cinétique d'ordre 2. b) Evolution de l'intensité normalisée du signal RPE associé à* $\boldsymbol{e^-_{piégé}}$ *dans la portlandite à différentes températures.*

La modélisation des courbes de disparition du radical $CaO^{\bullet}$ et de $e^-_{piégé}$ indique qu'une cinétique de disparition d'ordre 2 est probable. Ce résultat est très net pour le radical $CaO^{\bullet}$. Il est moins clair pour l'électron, pour lequel une cinétique de disparition d'ordre 1 (non présentée ici) fournit également une modélisation correcte. En effet, et à moins de disposer d'une précision suffisante sur les mesures, ce qui n'est pas le cas ici, la différence entre une cinétique d'ordre 1 et d'ordre 2 ne peut être clairement établie que si plus de 50% du signal a disparu. Cette condition n'est pas remplie pour l'électron pour

lequel les expériences de recuit n'ont pas été réalisées sur des durées suffisamment longues. Ainsi, la concentration en $[CaO^{\bullet}]$ suit une loi du type :

$$\frac{d[CaO^{\bullet}]}{dt} = -k.[CaO^{\bullet}]^2 \qquad \textbf{\textit{Eq. 79}}$$

$$\frac{[CaO^{\bullet}]_t}{[CaO^{\bullet}]_0} = \frac{1}{1 + k'.t} \qquad \textbf{\textit{Eq. 80}}$$

Avec : $k' = k.[CaO^{\bullet}]_0$

Notons qu'une cinétique d'ordre 2 implique que le temps de demi-vie dépend de la concentration initiale en radical $[CaO^{\bullet}]_0$ **Fig. 144a**. La connaissance de *k'* et de $[CaO^{\bullet}]_0$ permet cependant de connaître l'évolution de *k* avec la température. Afin de vérifier que k suit une loi du type Arrhenius, l'évolution de *ln(k)* a été tracée en fonction de la température (**Fig. 145**). D'après la **Fig. 145**, l'évolution de *ln(k)* avec la température est compatible avec une loi d'Arrhenius et une énergie d'activation de 30,5 kJ.mol^{-1} a été trouvée.

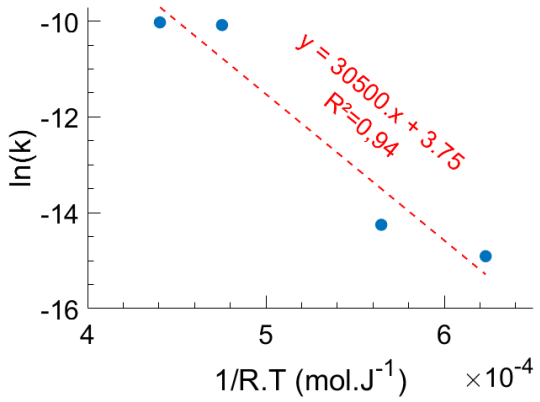

***Fig. 145** : Evolution de la constante de vitesse de la réaction de recombinaison des radicaux $CaO^{\bullet}$ en fonction de la température.*

5.2.2.3 Influence de la surface spécifique sur les défauts radio-induits

Pour rappel, les poudres de portlandite H.S. (25 m².g^{-1}) et L.S. (2 m².g^{-1}) présentent un comportement très différent en termes de production effective de H_2. En particulier, la portlandite L.S. de faible surface spécifique produit beaucoup moins de H_2 que la portlandite H.S. Ce phénomène a pu être en partie expliqué par la présence de mécanismes de transport subdiffusif au sein du matériau (**cf. §.3.5.2**) qui limitent le relâchement dans l'atmosphère de H_2 produit dans le volume du matériau. Puisque la production de H_2 de la portlandite s'est révélée fortement affectée par la surface spécifique de la poudre, cet aspect a également été étudié par RPE. La poudre de portlandite U.P., utilisée pour les mesures de RPE, présente une surface spécifique de 15 m².g^{-1}. Cette valeur est légèrement inférieure, mais néanmoins comparable, à celle de la portlandite H.S. (25 m².g^{-1}). Afin de disposer d'une poudre de faible surface spécifique et de pureté suffisante, une portlandite U.P. a été recristallisée en réacteur

hydrothermal. Cette nouvelle poudre, baptisée portlandite U.X., présente une surface spécifique d'environ 2 m².g^{-1} et un degré de pureté compatible avec les mesures par RPE.

La portlandite U.X. a d'abord été irradiée dans l'azote liquide à 20 kGy et 100 kGy. La présence de radicaux $CaO^{\bullet}$ a été observée dans des quantités totalement similaires à ce qui a été détecté pour la portlandite U.P. (**Fig. annexe 9**). Bien qu'un signal appartenant à $e^{-}_{piégé}$ ait pu être observé, son intensité relative s'est révélée trop faible pour pouvoir le quantifier. Cela est cohérent avec une localisation de $e^{-}_{piégé}$ en surface comme proposé par Barsova [78]. Au contraire, une production de $CaO^{\bullet}$ dans des concentrations similaires à celle mesurée dans la portlandite U.P. atteste d'une production touchant l'intégralité du volume du matériau, et qui ne dépend donc pas de la surface spécifique. La concentration en radical $CaO_2^{\bullet}$ est également similaire dans les deux portlandites, ce qui indique, là aussi, une localisation dans le volume du matériau.

Une comparaison après des irradiations à température ambiante a également été effectuée entre les deux portlandites. La **Fig. 146** présente les spectres RPE, d'un échantillon de portlandite U.P. et de portlandite U.X., irradiées à 120 kGy. Le spectre RPE de la portlandite U.X. est très peu intense. Afin de permettre une comparaison plus facile, son intensité a été multipliée par sept sur la **Fig. 146**. Mis à part pour l'intensité, il semblerait que les spectres des deux portlandite soient relativement similaires. Le rapport 7 utilisé correspond au rapport des surfaces spécifiques des deux portlandites. Il semblerait donc que les défauts observés à température ambiante puissent être liés à la surface spécifique du matériau. Ce résultat est cohérent pour les radicaux $CO_2^{\bullet -}$, car on admet facilement que les carbonates se situent majoritairement à la surface du matériau. Il est cependant beaucoup moins intuitif pour les radicaux $CaO_3^{\bullet}(2)$, à moins d'accepter qu'ils soient issus d'une réaction entre le radical $CaO^{\bullet}$ et $O_{2(g)}$ ou que la surface soit un lieu de formation privilégié de ce radical.

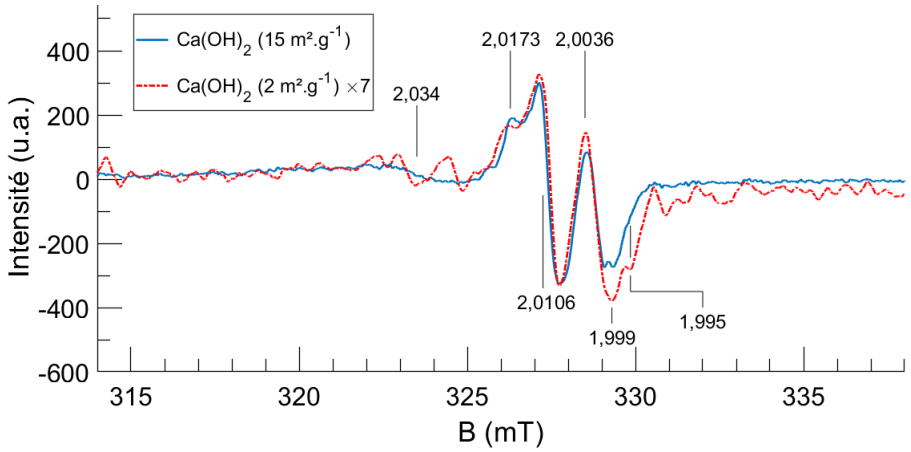

***Fig. 146** : Comparaison des spectres RPE de deux poudres de portlandite de surfaces spécifiques différentes, irradiées à 120 kGy à température ambiante avec des électrons accélérés. Ligne bleue : portlandite U.P. de surface spécifique 15 m².g^{-1} ; ligne rouge pointillée : portlandite U.X. recristallisée de surface spécifique 2 m².g^{-1}. Spectres enregistrés à température ambiante et à une puissance de 1 mW.*

5.2.2.4 Influence du débit de dose

Des mesures par RPE ont également été réalisées après des irradiations par rayonnement gamma. Comme mentionné dans le chapitre 2 (**cf. §.2.6.2.4**), les irradiations gamma impliquent le chauffage d'une des extrémités du tube à 600°C durant 1 h après l'irradiation. Cette étape permet de faire disparaitre les défauts, formés dans le verre durant l'irradiation, qui rendraient le spectre trop difficile à interpréter.

L'irradiation par rayonnement γ à basse température s'est révélée difficile à mettre en place car l'introduction d'un bain d'azote dans la l'irradiateur est impossible (**Fig. 49**). Néanmoins, dans le but d'étudier la production de radicaux $CaO^{\bullet}$ et de $e^{-}_{piégé}$ à basse température et faible débit de dose, un dispositif expérimental spécial a été mis en place. Un tube de 3 mm, préalablement immergé dans l'azote liquide et contenant de la portlandite U.P., a été placé au centre d'un bloc de dural refroidi à -196°C et entouré de mousse isolante. Le bloc de dural est capable de conserver une température inférieure à -150°C durant plus d'une heure, ce qui maintient des conditions d'irradiation cryogéniques permettant la conservation des radicaux $CaO^{\bullet}$ et de $e^{-}_{piégé}$. La présence du bloc de dural induit une diminution de l'intensité du rayonnement gamma. Etant donné le fort pouvoir de pénétration du rayonnement gamma, il peut être supposé que seule l'intensité du faisceau diminue.

$$I = I_0 e^{-\mu_m \cdot \rho . x} \qquad \textbf{\textit{Eq. 81}}$$

Avec : *x* l'épaisseur du bloc de dural, ρ sa masse volumique et μ_m le coefficient d'atténuation massique.

En assimilant le dural à de l'aluminium pur, il est possible de déterminer son coefficient d'absorption massique μ_m pour un rayonnement incident de 662 keV (émission du ^{137}Cs). Ce calcul a été réalisée grâce à la base de données du NIST. Ainsi, le coefficient d'absorption de d'aluminium à 662 KeV vaut μ_m = 0,074 cm².g^{-1}. En supposant que la densité de l'aluminium est de 2,7 g.cm^{-3} cela conduit à un coefficient d'atténuation linéique de 0,2 cm^{-1}. Ainsi, il peut donc être estimé qu'une atténuation de 30% du débit de dose se produit au travers des 1,9 cm d'épaisseur du bloc de dural. La dose totale délivrée a été estimée à 190 Gy. Le spectre RPE de l'échantillon (**Fig. 147b**) présente les mêmes défauts que ceux obtenus par irradiation avec des électrons accélérés (**Fig. 129**).

La décomposition du spectre a permis d'estimer le rendement radiolytique de production des radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^{-}_{piégé}$. Les rendements $G(CaO^{\bullet})$ = 16 ×10^{-8} mol.J^{-1} et $G(e^{-})$ = 2,2 ×10^{-8} mol.J^{-1} ont ainsi été déterminés. Notons que la valeur de $G(CaO^{\bullet})_{\gamma}$ est cohérente avec celle proposée par Barsova [78]. Ces deux valeurs sont environ trois fois plus élevées que celle déterminée en irradiant avec les électrons accélérés (**Fig. 140**). Cette différence entre les irradiations gamma et celles avec des électrons accélérés peut s'expliquer par une densité initiale d'événements différente. En effet, une partie des espèces créées initialement lors de l'interaction rayonnement/matière se recombine presque instantanément, conduisant à un bilan neutre et la reformation des liaisons. Dans le cas d'une irradiation pulsée avec des électrons accélérés, une quantité très importante d'espèces est générée sur un laps de temps très court. Cette densité importante d'espèces générées s'accompagne paradoxalement d'un taux de survie faible car nombre de ces espèces réactives se recombinent dans une opération neutre pour le matériau. Au

contraire, l'irradiation gamma, plus douce, induit la création d'une quantité d'espèces par unité de temps plus faible, ce qui limite les recombinaisons neutres, et permet à ces espèces de réagir avec leur environnement pour former davantage de radicaux $CaO^{\bullet}$ et $e^{-}_{piégé}$ qui sont observés par RPE.

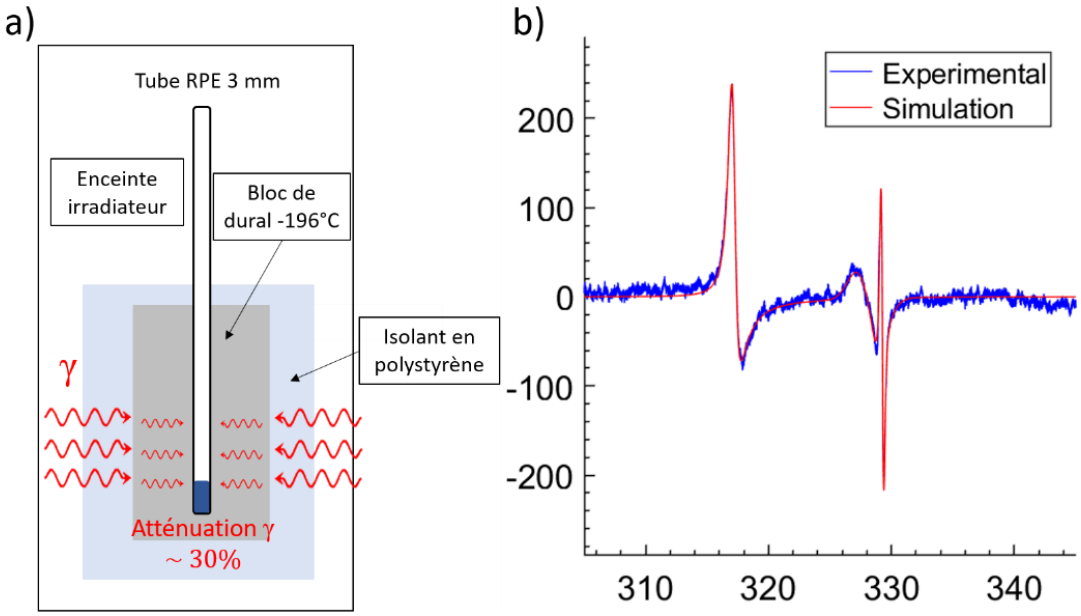

Fig. 147 *: a) Montage d'irradiation gamma en condition cryogénique. b) Spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradiée à 190 Gy par une source γ au ^{137}Cs. Ligne bleue : spectre expérimental ; ligne rouge : modélisation du signal.*

Des irradiations par rayonnement gamma ont également été réalisées à température ambiante sur des échantillons de portlandite. Une comparaison des spectres obtenus est présentée dans l'annexe (**Fig. annexe 10**). La principale différence observée réside dans le fait que les irradiations par rayonnement γ génèrent très peu de radicaux $CaO_2^{\bullet}$ contrairement aux irradiations par électrons accélérés. Ce point est discuté dans l'annexe (**Fig. annexe 10**). L'explication retenue est que le $CaO_2^{\bullet}$ est possiblement un intermédiaire réactionnel. Sa concentration en régime permanent est stable et traduit un équilibre entre les mécanismes de destruction/production. Lorsque l'irradiation s'arrête, les processus de création et de destruction s'arrêtent mais ce radical est suffisamment stable pour subsister, figeant ainsi la population de défauts dans sa concentration stationnaire. Le fort débit de dose des irradiations par électrons accélérés permet d'obtenir une concentration stationnaire plus élevée, ce qui explique la différence observée.

5.2.3 Mécanismes de production de H_2 dans la portlandite

Les expériences d'irradiation sur des échantillons fortement carbonatés ont montré que la présence de carbonate était globalement sans influence sur la production de H_2. Ainsi, bien que des défauts liés à la présence de carbonate aient été mis en évidence, il sera supposé que ces derniers n'influencent pas les mécanismes de production et de recyclage de H_2. Les différentes campagnes de mesure par RPE ont permis de mettre en évidence un certain nombre de défauts paramagnétiques probablement engagés dans les mécanismes de production et de recyclage de H_2 (**Tableau 35**).

Tableau 35 *: Tableau récapitulatif des défauts paramagnétiques détectés après irradiation de la portlandite (hors défauts dus au carbonate).*

Défauts	Stabilité à T.A.*	Localisation	Réactivité
$H_A^\bullet$ et $H_B^\bullet$	Très instable	Inconnue	Très réactifs
$CaO^\bullet$	Instable	Volume	Réactif
$e^-_{piégé}$	Instable	Surface	Réactif
$CaO_2^\bullet$	Stable	Volume	Peu réactif
Dr_5	Stable	Inconnue	Peu Réactif
$CaO_3^\bullet(1)$	Stable	Inconnue	Peu réactif
$CaO_3^\bullet(2)$	Stable	Surface	Peu réactif
Dr_4	Très stable	Inconnue	Peu Réactif

**T.A. : température ambiante*

5.2.3.1 Production du H_2

Les premiers instants de l'interaction rayonnement matière donnent lieu à la création de pairs électron/trou :

$$Irradiation \rightsquigarrow e^- + h^+ \qquad \textbf{R. 37}$$

Les irradiations d'échantillons de portlandite dans l'azote liquide suivies d'observation à -150°C ont montré que seules les espèces $CaO^\bullet$et e^- étaient produites en grande quantité. La création de $CaO^\bullet$ peut s'expliquer par la capture par un atome d'oxygène d'un trou h^+, généré par l'événement **R. 37**.

$$CaOH + h^+ \rightarrow CaO^\bullet + H^+ \qquad \textbf{R. 38}$$

Le proton H^+ produit par la réaction **R. 38** n'est pas paramagnétique et n'est donc pas détectable par RPE. La combinaison des réactions **R. 37** et **R. 38** doit théoriquement donner une quantité équivalente d'électrons e^- et de radicaux $CaO^\bullet$. D'après la **Fig. 140**, la quantité d'électrons détectés est bien inférieure à celle des radicaux $CaO^\bullet$. Il est donc possible d'imaginer une recombinaison rapide d'une partie des protons et des électrons pour former le radical $H^\bullet$.

$$H^+ + e^- \rightarrow H^\bullet \qquad \textbf{R. 39}$$

Notons que l'interaction d'un trou et d'un électron formés par la réaction **R. 37** peut également donner lieu à la création d'un exciton. De manière simplifié, un exciton correspond à un trou et un électron, non piégés et corrélés par des interactions coulombiennes. Récemment, des calculs réalisés par DFT ont montré que la création d'un exciton était possible dans des minéraux tels que $Ca(OH)_2$ et $Mg(OH)_2$ [229]. Ce mode de transfert d'énergie est bien connu dans la silice où il peut amener à création de radicaux $H^\bullet$ [230]. Par conséquent en plus du canal de réaction ionique, un canal excitonique peut être proposé,

avec la formation d'un exciton par la recombinaison des porteurs de charge (**R. 40**), suivie de la rupture homolytique de la liaison O-H (**R. 41**).

$$e^- + h^+ \quad \rightarrow \quad exciton \qquad \textbf{\textit{R. 40}}$$

$$CaOH + exciton \rightarrow CaO^\bullet + H^\bullet \qquad \textbf{\textit{R. 41}}$$

Notons que les mécanismes ionique et excitonique ne sont pas exclusifs. Si le mécanisme ionique peut être considéré avec certitude de par l'observation de $e^-_{piégé}$, le mécanisme excitonique est pour sa part plus spéculatif et plus difficile à prouver. Dans tous les cas, et sans considérer de réactions supplémentaires à **R. 37 - R. 41**, la combinaison du mécanisme ionique et excitonique amène à la relation

$$n(CaO^\bullet) = n(H^\bullet) + n(e^-) \qquad \textbf{\textit{Eq. 82}}$$

Cette égalité n'est jamais observée dans la pratique. En effet, la quantité d'électrons est bien inférieure à celle des radicaux $CaO^\bullet$, et, si de petites quantités de $H^\bullet$ ont pu être ponctuellement observées (**Fig. 129b**), elles se sont avérées très faibles en comparaison de la grande quantité de $CaO^\bullet$ générée. Cette absence de radicaux $H^\bullet$ pourrait être expliquée par des atomes d'hydrogène très réactifs conduisant rapidement à la formation de H_2 moléculaire stable et indétectable par RPE.

$$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2 \qquad \textbf{\textit{R. 42}}$$

Notons qu'une réaction de formation par abstraction, impliquant uniquement un seul radical $H^\bullet$, est également envisageable et a été proposée dans le cas des hydroxydes d'aluminium [165].

$$H^\bullet + \ CaOH \rightarrow CaO^\bullet + H_2 \qquad \textbf{\textit{R. 43}}$$

L'existence d'une production de H_2 par **R. 42** ou **R. 43** aurait pu être mise en évidence en mesurant l'ordre de la cinétique de disparition des radicaux $H^\bullet$, ce qui n'a jamais pu être réalisé à cause du signal trop faible des radicaux $H^\bullet$. Dans tous les cas, le déficit de $H^\bullet$ et de $e^-_{piégé}$ par rapport aux radicaux $CaO^\bullet$ amène à considérer qu'une grande partie des atomes d'hydrogène issus de la rupture des liaisons O-H se trouve sous la forme de H_2 même à -150°C.

Contrairement aux radicaux $H^\bullet$, qui peuvent être capturés par les radicaux $CaO^\bullet$ (**R. 44**), l'électron et le proton H^+ échappent à de potentielles recombinaisons avec le radical $CaO^\bullet$.

$$H^\bullet + \ CaO^\bullet \rightarrow \ CaOH \qquad \textbf{\textit{R. 44}}$$

Il est supposé que le proton H^+ et l'électron e^- sont très mobiles dans le solide. La capacité de la surface à stabiliser les électrons en fait potentiellement un lieu de réaction privilégié par le jeu des réactions suivantes :

$$e^- + surface \rightarrow \ e^-_{piégé} \qquad \textbf{\textit{R. 45}}$$

$$H^+ + e^-_{piégé} \rightarrow H^\bullet_{surface} \qquad \textbf{R. 46}$$

$$H^\bullet_{surface} + H^\bullet_{surface} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textbf{R. 47}$$

$$H^\bullet_{surface} + CaOH_{surface} \rightarrow H_{2(g)} + CaO^\bullet_{surface} \qquad \textbf{R. 48}$$

Ainsi, la stabilisation des électrons sur des sites de surface contribuerait à attirer une quantité équivalente de protons H^+. La formation en surface des radicaux $H^\bullet_{surface}$ et la formation de $H_{2(g)}$ par les réactions **R. 47** et **R. 48** est potentiellement le moteur de la production importante de H_2 initialement observée sur les échantillons de forte surface spécifique. Au contraire, les échantillons de faible surface spécifique, qui ne permettent pas une stabilisation importante d'électrons en surface, présenteraient majoritairement une production de H_2 dans le volume via **R. 42** et **R. 43**. Notons que cette interprétation permet de justifier la forte production de H_2 immédiat lors les irradiations à -114°C dans l'éthanol liquide (**Fig. 93**). En effet, il peut être aisément supposé qu'une température de -114°C entrave les processus de transport subdiffusif de H_2 volumique et qu'une production immédiate plus faible aurait dû être observée sans les réactions **R. 45-R. 48**. Dans le cas d'un mécanisme de production en surface par stabilisation d'électrons, la mobilité de ces derniers est telle qu'une température de -114°C ne les empêche pas de gagner la surface et la production de H_2 majoritairement surfacique est inchangée.

D'après la **Fig. 140** la concentration de $e^-_{piégé}$ diminue avec la dose reçue par l'échantillon pour une dose supérieure à 20 kGy. Ce résultat est cohérent avec une production immédiate de surface initialement favorisée mais qui laisse progressivement la place à une production volumique régie par des mécanismes de recyclage et de transport subdiffusif du H_2 à mesure que les sites permettant la stabilisation en surface s'épuisent. Pour rappel, il est supposé que l'espèce $e^-_{piégé}$ correspond à un électron piégé dans une lacune hydroxyde située à la surface du matériau. Une voie de disparition envisageable des lacunes de surface est une réaction avec un radicale $CaO^\bullet$ proche de la surface. Afin de rendre compte plus facilement de ce mécanisme l'espèce $e^-_{piégé}$ peut-être écrite de la façon suivante : $e^-_{piégé}$= • $Ca_{surface}$

$$CaO^\bullet + \bullet\, Ca_{surface} \rightarrow Ca - O - Ca \qquad \textbf{R. 49}$$

Ainsi, la disparition des lacunes hydroxydes de surface permettant de stabiliser les électrons pourrait être due à l'apparition de motifs Ca-O-Ca conduisant à la destruction de la lacune.

Il est possible de faire un lien entre le rendement $G(CaO^\bullet)$ et le rendement de production de H_2 mesuré après des irradiations par électrons accélérés sur la portlandite U.P. (**Fig. 91**). En effet, le rendement de production $G(CaO^\bullet)$ a été estimé à 4,3 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} (**Fig. 140**). En supposant que la création d'une molécule de H_2 nécessite la création de deux radicaux $G(CaO^\bullet)$ alors un rendement $G(H_2)$ initial d'environ 2,1 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} devrait être trouvé. Le rendement de production de H_2 totale (H_2 immédiat+ H_2 différé) mesuré initialement sur la portlandite U.P. est de 2,4 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Cette valeur est proche de ½ $G(CaO^\bullet)$. Notons cependant que ce raisonnement compare $G(CaO^\bullet)$, obtenu par irradiation dans l'azote liquide et $G(H_2)$ obtenu par irradiation à température ambiante. Rappelons néanmoins que les

expériences de mesure de H_2 après irradiation à -114°C et à température ambiante sont relativement similaires (**Fig. 93**). Il est donc possible de supposer que le rendement de production de $CaO^{\bullet}$ et de H_2 total varie peu entre 20°C et -196°C. Ainsi, l'égalité $G(H_2) \approx ½\, G(CaO^{\bullet})$ est vérifiée, ce qui implique que l'essentiel des radicaux $H^{\bullet}$, générés initialement par l'irradiation, conduit à la formation de H_2 et ne se recombine donc pas selon **R. 44**.

Pour rappel, l'irradiation par rayonnement gamma de la portlandite H.S. permettait d'obtenir un rendement de production de H_2 immédiat estimé à $G(H_2)$ = 0,81 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} soit 2,3 fois plus que celui obtenu avec des électrons accélérés. En supposant que la production immédiate de H_2 est bien issue de la recombinaison des électrons de surface, alors le facteur 3 observé entre $G(e^-)$ obtenu par électrons accélérés et par rayonnement gamma permet également de justifier le rapport de 2,3, observé sur la production immédiate de H_2 (**Fig. 73 et Fig. 75**).

5.2.3.2 Recyclage de H_2

La diminution de la capacité de la portlandite à produire H_2 provient probablement de l'existence de mécanismes de recyclage internes dans le solide. Mis à part $H_{2(g)}$, l'irradiation de la portlandite ne produit pas de gaz et en particulier pas $O_{2(g)}$. Cela suppose que les espèces oxydantes formées conjointement avec le H_2 restent piégées et s'accumulent dans le matériau. Il est possible d'estimer la quantité totale de défauts paramagnétiques en calculant la double intégrale de l'ensemble d'un spectre RPE. Il est difficile d'isoler précisément les défauts dus à la portlandite de ceux issus des carbonates. Il est toutefois possible de se placer dans des conditions où la contribution relative des carbonates est faible. Ainsi, l'opération a été réalisée sur un échantillon de portlandite irradié à 2,4 MGy par électrons accélérés et à température ambiante. A cette dose, les défauts issus de carbonates, qui ne s'accumulent pas dans la matière (**Fig. 143**), présentent un poids relatif faible par rapport aux défauts issus de la portlandite. Le spectre utilisé a été enregistré à 0,25 mW, qui est une puissance pour laquelle les défauts associés aux atomes d'oxygène de la portlandite sont en limite de linéarité. Au contraire, les défauts associés au carbonate saturent à des puissances plus faibles ce qui permet de réduire encore leur poids relatif dans le calcul.

La concentration totale en spins (défaut paramagnétique) a été estimée à environ 1,2 $\times 10^{-4}$ mol.kg^{-1}. Notons que les radicaux $CaO_2^{\bullet}$ contribuent pour près de 65% à cette valeur. Bien que cette estimation soit peu précise, elle permet d'avoir un ordre de grandeur de la concentration en espèces paramagnétiques, dans un échantillon fortement irradié pour lequel les défauts associés aux carbonates sont minoritaires. A titre de comparaison, les mesures de H_2 réalisées sur la même poudre, irradiée dans les mêmes conditions, indiquent une production normalisée d'environ 5 $\times 10^{-3}$ mol.kg^{-1} (**Fig. 91**), soit près de 40 fois plus. Par conséquent, les recombinaisons internes dans la portlandite irradiée à température ambiante produisent essentiellement des espèces diamagnétiques. Parmi les espèces oxydantes possibles $CaO - OCa$ et O^{2-} (formation de motifs $Ca - O - Ca$) sont envisageables. La création de dioxygène moléculaire piégé $O_{2(piégé)}$ est également une possibilité. En effet, et bien que cette espèce soit paramagnétique, elle ne peut pas être détectée car sa condition de résonance est impossible à atteindre avec le spectromètre utilisé.

Les expériences de recuit indiquent que les radicaux $CaO^{\bullet}$ ne sont pas stables lorsque la température est supérieure à -80°C et leur durée de vie à température ambiante est estimée à quelques minutes (**Fig. 144a**). Ainsi, ces défauts ne s'accumulent pas dans la matière et la réaction de reformation des liaisons CaO-H par réaction de $CaO^{\bullet}$ avec $H^{\bullet}$ via la réaction **R. 44** ne peut pas être tenue pour responsable de la baisse de production observée. Les expériences de recuit sur le radical $CaO^{\bullet}$ indiquent que ce radical disparaît en suivant une cinétique d'ordre 2. Ce radical réagit donc avec une autre espèce présente en faible concentration et non avec son environnement immédiat (cinétique d'ordre 1). Cette disparition peut s'expliquer par une réaction avec H_2 piégé dans le volume du matériau.

$$H_2^{piégé} + CaO^{\bullet} \rightleftarrows CaOH + H^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 50}}$$

Le bilan réactionnel global conduit nécessairement à $[CaO^{\bullet}] > 2 \times [H_2^{piégé}]$. Il est donc théoriquement possible de consommer l'intégralité du $H_2^{piégé}$ par cette réaction. Cette voie de disparition ne permet cependant pas d'expliquer la présence de H_2 piégé dans le matériau (**Fig. 80**) si ce dernier est intégralement consommé par **R. 50**. Ainsi, et bien que la réaction **R. 50** soit possible, une autre voie de disparition du radical $CaO^{\bullet}$ peut être envisagée via la réaction **R. 51**.

$$CaO^{\bullet} + CaO^{\bullet} \rightarrow CaO - OCa \qquad \textbf{\textit{R. 51}}$$

La nouvelle espèce ainsi formée est un peroxyde $CaO - OCa$. Cette espèce ne présente pas d'électron célibataire ce qui la rend indétectable par RPE. La capacité des radicaux $CaO^{\bullet}$ à réagir entre eux via **R. 51** suppose toutefois une certaine mobilité dans la structure cristalline. Cette mobilité peut être expliquée par le fait que ce sont les atomes d'hydrogène qui se déplacent par saut sur les sites de Wyckoff [99,231] ce qui engendre une mobilité importante des radicaux $CaO^{\bullet}$.

$$CaO^{\bullet} + H - OCa \rightarrow CaO - H + O^{\bullet}Ca \qquad \textbf{\textit{R. 52}}$$

Ainsi, et de manière contre-intuitive, il est très probable que les radicaux $CaO^{\bullet}$ soient bien plus mobiles que les molécules de H_2 piégées, dont le déplacement s'effectue par subdiffusion (**cf. §3.5.2**). Cette mobilité importante du radical $CaO^{\bullet}$ implique que la réaction **R. 51** est probablement la voie de disparition majoritaire du radical $CaO^{\bullet}$ à faible dose. En effet, la relation $G(H_2^{total}) \approx ½\, G(CaO^{\bullet})$ est bien vérifiée au début de l'irradiation et implique donc que l'essentiel des molécules de H_2 formées au début de l'irradiation ne sont pas détruites par les radicaux $CaO^{\bullet}$. Cependant, et à mesure que la quantité de H_2 piégé augmente dans le matériau, la probabilité pour un centre $CaO^{\bullet}$ de réagir avec une molécule de H_2 via **R. 50** devient probablement prépondérante. Ce mécanisme entraîne un recyclage interne et empêche l'accumulation de $H_{2(piégé)}$ dans le matériau (**Fig. 91**).

L'existence de la réaction **R. 51**, efficace à faible dose, apparaît d'autant plus plausible qu'elle permet de justifier l'existence d'autres espèces oxydantes. En effet, il a été observé que la disparition de $CaO^{\bullet}$ est suivie peu de temps après par l'apparition du radical $CaO_2^{\bullet}$, qui peut être formé à partir du peroxyde $CaO - OCa$ par la capture d'un trou h^+ via **R. 53.**

$$CaO - OCa + h^+ \rightarrow CaO_2^\bullet + Ca^+ \qquad \textbf{\textit{R. 53}}$$

Notons que la réaction **R. 53** conduit à la création d'un cation Ca^+ ce qui n'est probablement pas une configuration favorable. Il est possible d'imaginer la stabilisation du radical $CaO_2^\bullet$ à proximité d'une impureté métallique $MO_2^\bullet$ tolérant différents degrés d'oxydation et permettant de jouer un rôle de compensateur de charge. Expérimentalement, l'apparition de $CaO_2^\bullet$ peut être obtenue post irradiation par recuit à température ambiante d'un échantillon préalablement irradié dans l'azote liquide. La disparition des radicaux $CaO^\bullet$ et l'apparition du radical $CaO_2^\bullet$ se font donc en deux étapes distinctes, ce qui suppose bien le passage par le peroxyde $CaO - OCa$ indétectable par RPE. Notons dans ce cas que le trou h^+ nécessaire à la réaction **R. 53** n'est pas généré par l'événement primaire **R. 37**. L'existence d'une concentration limite en $CaO_2^\bullet$ dans les échantillons de portlandite irradiés (**Fig. 141**) traduit probablement un équilibre dans les réactions de production/destruction.

La production de $CaO_2^\bullet$ peut ainsi être réalisée par réaction d'une lacune hydroxyde occupée par un électron **R. 54.**

$$CaO - OCa \rightleftarrows CaO_2^\bullet + V_{OH}^\bullet \qquad \textbf{\textit{R. 54}}$$

Notons que **R. 54** suppose la création d'une quantité équivalente de $CaO_2^\bullet$ et de $V_{OH}^\bullet$, ce qui n'a jamais été observé. En effet, si les lacunes $V_{OH}^\bullet$ $(ou \bullet Ca)$ situées dans le volume ont été théorisées, leur existence reste à prouver et les concentrations potentiellement détectées sont bien inférieures à celle de $CaO_2^\bullet$. Ce point peut être résolu en considérant la formation d'un anion O^{2-} (motif $Ca - O - Ca$) par la réaction d'un électron contenu dans une lacune $V_{OH}^\bullet$ avec un radical $CaO^\bullet$ (**R. 55)**.

$$CaO^\bullet + \bullet Ca \rightarrow Ca - O - Ca \qquad \textbf{\textit{R. 55}}$$

Il est possible que les réactions **R. 54** et **R. 55** puissent être résumées en une seule attaque du radical $CaO^\bullet$ sur le peroxyde (**R. 56**) ce qui expliquerait pourquoi la lacune $V_{OH}^\bullet$ est très peu observée.

$$CaO^\bullet + CaO - OCa \rightarrow Ca - O - Ca + CaO_2^\bullet \qquad \textbf{\textit{R. 56}}$$

Concernant le radical $MO_3^\bullet$, (M = Ca ici) son existence est assez mystérieuse. Ce radical est bien connu dans les oxydes et provient généralement d'une réaction de surface entre le dioxygène résiduelle $O_{2(g)}$ et les radicaux $MO^\bullet$ [83,86,220]. Par analogie, il est possible d'imaginer une origine similaire à ce radical dans la portlandite.

$$O_{2(g)} + CaO^\bullet \rightarrow CaO_{3(surface)}^\bullet \qquad \textbf{\textit{R. 57}}$$

Les expériences d'irradiation à faible surface spécifique indiquent qu'une localisation de ce radical en surface est un résultat plausible. Notons cependant que cette interprétation nécessite la présence de $O_{2(g)}$. Si la présence d'une faible quantité de $O_{2(g)}$ résiduelle ne peut être exclue, cette quantité apparaît comme trop faible pour justifier la quantité de $CaO_3^\bullet$ observée. En effet, l'application de la loi des gaz parfait a permis d'établir que la quantité de $O_{2(g)}$ résiduelle dans les tubes RPE était inférieur à

2 ×10^{-11} mol. En tenant compte d'une masse d'échantillon de 80 mg, cette condition implique que la concentration limite en $CaO^{\bullet}_{3(surface)}$, produit théoriquement par la réaction **R. 57,** est de 2,5 ×10^{-7} mol.kg^{-1}. Pour rappel l'estimation de la quantité totale de défauts paramagnétiques à 2,4 MGy indique une concentration probable d'environ 1,2 ×10^{-4} mol.kg^{-1}. En considérant que 10% de ces défauts appartiennent à des radicaux $CaO^{\bullet}_{3}(1)$ ou $CaO^{\bullet}_{3}(2)$ (estimation réaliste) cela impliquerait une concentration en radicaux $CaO^{\bullet}_{3}$ de l'ordre de 1,2 ×10^{-5} mol.kg^{-1}. Cette valeur est 50 fois plus élevée que la quantité théorique de radicaux $CaO^{\bullet}_{3(surface)}$ produit via **R. 57.** Aucune explication tangible n'a pu être trouvée pour expliquer ce paradoxe. Quelques pistes comme la production de $O_{2(g)}$ par radiolyse des liaisons de surface, ou la présence d'une quantité de $O_{2(g)}$ résiduel plus importante que celle calculée pourrait néanmoins constituer des éléments de réponse.

Parmi les différentes espèces oxydantes formées, il est probable que le radical $CaO^{\bullet}$ soit la seule espèce réellement mobile dans le réseau cristallin. Cette mobilité importante lui permettrait de réagir avec d'autres espèces (dont lui-même) et de créer de nombreuses autres espèces oxydantes. Parmi les réactions évoquées jusqu'à maintenant, peu permettent d'expliquer la diminution de la production de H_2. La plus plausible est la réaction de consommation de H_2 par le radical $CaO^{\bullet}$. Notons qu'une réactivité de H_2 avec les espèces oxydantes autres que $CaO^{\bullet}$ apparait comme moins probable mais pas impossible. Il est également envisageable d'imaginer des mécanismes de réaction entre les précurseurs de H_2 (H^+, $H^{\bullet}$, e^- et h^+) et les espèces oxydantes. Ce cas de figure correspond à l'écriture de plusieurs dizaines de réactions qu'aucun argument ne permet de justifier pour le moment. De ce point de vue, des modélisations à l'échelle moléculaire, permettant d'estimer quelles sont les réactions les plus probables, permettraient de compléter la liste des réactions possibles.

5.2.3.3 Portlandite H.S.

Les résultats précédents concernent une poudre de portlandite U.P. très pure et spécialement dédiée aux mesures par RPE. Pour rappel, la présence de Mn^{2+} dans la portlandite H.S. était problématique pour l'étude par RPE. Des expériences de mesure de H_2 après irradiation de la portlandite U.P. et de la portlandite H.S. ont cependant montré des différences prononcées entre les deux poudres (**Fig. 77**). Les différences les plus importantes sont : une production de H_2 initialement plus élevée dans la portlandite U.P. ; une absence de production de H_2 immédiat entre 0 et 30 kGy dans la portlandite H.S. Les analyses par ICP-MS ont révélé la présence d'impuretés métalliques dans cette portlandite (**Tableau 21**). De nombreuse impuretés métalliques sont détectables par RPE en raison des règles de peuplement des orbitales atomiques *d,* qui conduisent à la présence d'électrons célibataires dans les sous-couches électroniques pour certains degrés d'oxydation spécifiques. Parmi les impuretés métalliques Mn^{2+} : [Ar] 4s^0 3d^5, Cr^{3+} : [Ar] 4s^0 3d^3 ou Fe^{3+} : [Ar] 4s^0 3d^5 font partie des plus facilement identifiables. Des impuretés de Cr^{3+}, Mn^{2+} et de Fe^{3+} ont été détectées par RPE dans la poudre de portlandite H.S. (**Fig. 148**).

La **Fig. 148** présente l'évolution du signal RPE des impuretés métalliques identifiées avant et après une irradiation à 20 kGy d'un échantillon de portlandite H.S.. Le signal à *g = 4,25* est un signal bien connu appartenant au Fe^{3+} [232,233] et celui à g = 5,1 appartient à Cr^{3+} [234,235]. D'après la **Fig. 148**, une

diminution de teneur en Cr^{3+} de 60% (**Fig. 148a**) et de 20% pour Mn^{2+} (**Fig. 148b**) sont observés après l'irradiation. Concernant Fe^{3+} sa concentration est inchangée. Notons cependant que la présence de Fe^{3+} est au moins partiellement due aux tubes utilisés qui contiennent jusqu'à 1200 ppm de Fe_2O_3 (données du fabricant) et pour lequel un signal a été enregistré dans un tube vide test.

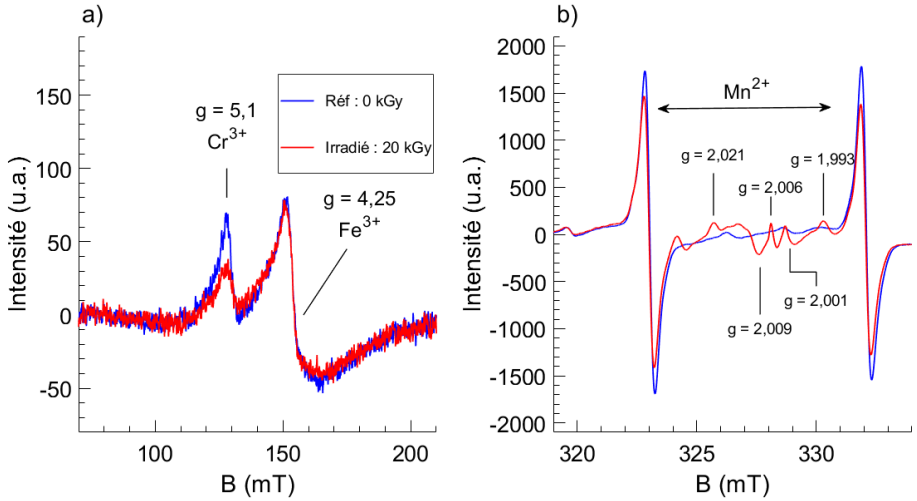

Fig. 148 *: Influence d'une irradiation à 20 kGy à température ambiante sur les quantités de* $\boldsymbol{Cr^{3+}}$*,* $\boldsymbol{Fe^{3+}}$ *et* $\boldsymbol{Mn^{2+}}$*contenues dans la portlandite H.S.; (Ligne bleue) portlandite H.S. non irradiée ; (ligne rouge) après irradiation à 20 kGy de l'échantillon. a) Zoom à bas champ sur le signal de* $\boldsymbol{Cr^{3+}}$ *et* $\boldsymbol{Fe^{3+}}$ *; b) agrandissement à haut champ sur deux pics appartenant à* $\boldsymbol{Mn^{2+}}$*.*

La diminution de la teneur en Cr^{3+} de 60% après 20 kGy semble cohérente avec une production de H_2 qui devient non négligeable à partir de 30 kGy. Ainsi, il apparait très probable que cet élément soit responsable du retard à la production dans la portlandite H.S. (**Fig. 73**). Bien que la présence de Cr^{2+} n'ait pas pu être décelée, il est probable que le Cr^{3+} agisse comme un piège pour les électrons, ce qui permet initialement d'inhiber le mécanisme de production de H_2.

$$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+} \qquad \textbf{\textit{R. 58}}$$

La diminution de la teneur en Mn^{2+} d'environ 20%, également observée, apparaît comme trop faible pour expliquer l'absence de production de H_2 entre 0 et 30 kGy mais indique que le manganèse est également capable de changer de degré d'oxydation lors d'une irradiation. Notons que l'irradiation entraîne l'apparition de nouveaux signaux dans la zone centrale entre les pics du manganèse. Ces signaux n'ont pas pu être clairement identifiés mais pourraient appartenir à des impuretés de Cr^{+}, Cr^{2+}, Mn^{+}, Mn^{3+}ou Mn^{4+}. En théorie, le signal du manganèse serait facilement reconnaissable grâce au spin *I = 5/2* de son noyau et une irradiation à des doses plus élevées aurait potentiellement permis d'identifier son nouveau degré d'oxydation.

Ainsi, la présence d'impureté métalliques semble bien responsable de l'inhabitation de la production immédiate par stabilisation d'électron, qui est initialement nulle dans la portlandite H.S. entre 0 et 30 kGy. Notons qu'un matériau réel se traduira par la présence d'impuretés dans des proportions bien plus importantes que dans les matériaux étudiés dans ce travail. De ce point de vue, la possibilité

d'empoisonner les chaînes de réaction de production de H_2 par des réactions d'oxydoréduction correspond évidemment à une hypothèse intéressante qu'il conviendrait de prendre en considération.

5.3 C-S-H cristallisés

Les expériences d'irradiation des C-S-H cristallisés ont donné lieu à des comportements différents selon les minéraux. Une conclusion importante est que l'eau de cristallisation ne participe pas à la formation de H_2 sous irradiation, contrairement à l'eau de constitution. En vue de comprendre les mécanismes conduisant à la production de H_2 et aux différences observées entre les minéraux, des analyses de RPE ont été réalisées sur des échantillons de C-S-H cristallisés préalablement irradiés.

5.3.1 Tobermorite 9 Å

De tous les minéraux étudiés, la tobermorite 9 Å ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$) est paradoxalement celui qui produit le plus de H_2 sous irradiation, alors qu'il s'agit du minéral contenant le moins d'eau chimiquement liée. L'irradiation d'échantillons de tobermorite 9 Å a également permis de mettre en évidence une grande quantité des défauts paramagnétiques. Comme pour la portlandite, un inventaire des défauts paramagnétiques obtenus après irradiation a d'abord été effectué.

5.3.1.1 Irradiation dans l'azote liquide

Le spectre de la **Fig. 149** correspond à celui d'un échantillon de tobermorite 9 Å irradié dans l'azote liquide à 10 kGy par des électrons accélérés. Il est possible de discerner le signal caractéristique des radicaux $H^{\bullet}$ de part et d'autre d'une zone centrale riche en défauts paramagnétiques. Cette zone, qui s'étend de 310 mT à 340 mT, sera appelée zone centrale (Z.C.) dans l'ensemble de ce sous-chapitre. La zone centrale est constituée par au moins deux défauts présentant respectivement une composante $g_x \approx 2{,}065$ et $g_x \approx 2{,}045$. Ces deux composantes sont très aplaties, ce qui est probablement le signe d'un facteur g_x dont la valeur n'est pas clairement définie mais qui suit une loi de distribution.

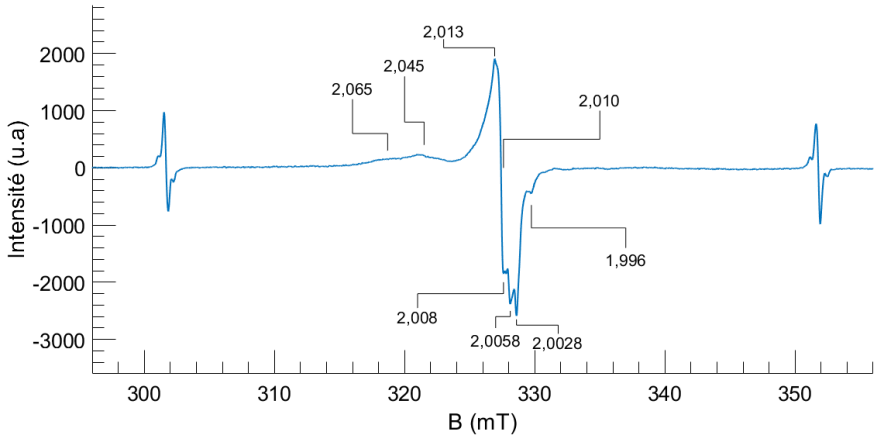

Fig. 149 *: Spectre RPE d'un échantillon de tobermorite 9 Å irradié à 10 kGy dans l'azote liquide par des électrons accélérés. Spectre enregistré à -150°C à une puissance de 1 mW.*

De par la stœchiométrie des C-S-H cristallisés qui contiennent des liaisons Si-O et Ca-O, une grande partie des défauts de la zone centrale doit être localisée sur des atomes d'oxygène. Des défauts présentant des signaux avec des formes proches ont été observés dans des composés à base de silice [156,236–241]. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure ou la tobermorite 9 Å contient des chaines composées de tétraèdres de silicium. Pour rappel, la tobermorite 9 Å contient des liaisons SiO-H. La présence de radicaux $H^{\bullet}$ suppose l'existence potentielle de radicaux $SiO^{\bullet}$ car ces deux espèces peuvent être produites par la dissociation des liaisons SiO-H. Plusieurs études portant sur l'irradiation de silice amorphe ou de quartz ont proposé des valeurs de g pour le radical $SiO^{\bullet}$ (NBOHC : non-bridging hole center defect). Une valeur $g_x = 2{,}078$ a été reportée par Stapelbroek et al [236]. Cette valeur apparaît comme un peu élevée et aucun signal n'est observé dans la zone correspondant à $g \approx 2{,}08$. Une autre étude a cependant reporté des valeurs plus basses et plus proches de nos observations : $g_x = 2{,}062$ [238]. D'autres études proposent néanmoins d'attribuer ce signal à la présence du radical peroxyde ($SiOO^{\bullet}$), simplement abrégé $SiO_2^{\bullet}$ ce débat ne semble pas complétement tranché dans la littérature [236,237]. Cependant, et compte tenu de la présence de $H^{\bullet}$, il nous paraît plus logique d'attribuer ce signal à la présence de radicaux $SiO^{\bullet}$ dans la tobermorite 9 Å. Concernant le signal à $g_x = 2{,}045$, des signaux avec des valeurs similaires ont été attribués au radical peroxyde $SiO_2^{\bullet}$ [156,239–241]. L'existence d'un trou sur une des orbitales 2p non liantes d'un atome d'oxygène liant deux atomes de silicium $Si - O^{\bullet} - Si$ (self hole trapping, souvent appelé STH_1) est également une possibilité [242]. Notons qu'aucun défaut associé à un atome de calcium n'a pu être détecté. Le radical $CaO^{\bullet}$ [78,81] pourtant bien connu, et beaucoup évoqué dans la partie sur la portlandite, n'a pas été identifié, ce qui implique une relative stabilité des liaisons $Si - O - Ca$. Un épaulement négatif à $g = 1{,}996$, déjà observé sur la portlandite, est également présent. Il pourrait être le signe d'un électron piégé sur une lacune d'oxygène à proximité d'un atome de calcium $\bullet\, Ca$. Ce défaut a déjà été observé dans des échantillons de talc et des C-S-H cimentaires irradiés, mais aucune attribution claire n'a été proposée par les auteurs [6,243].

La décomposition du spectre RPE des échantillons de tobermorite 9 Å irradiés dans l'azote liquide s'est révélée complexe à effectuer. En effet, si trois défauts ont pu être grossièrement identifiés sur la **Fig. 149**, aucune modélisation satisfaisante n'a été possible. Il est donc probable qu'un plus grand nombre de défauts se superposent dans la zone centrale. Le comportement en puissance de l'ensemble est trop similaire pour pouvoir les différencier de cette manière. De plus, beaucoup de défauts sont larges et aplatis, ce qui rend difficile leur identification et leur modélisation. La possibilité d'utiliser une loi de distribution pour les facteurs de Landé est possible, mais est coûteuse en termes de calcul numérique et représente une grande source d'incertitude. Le signal associé aux radicaux $H^{\bullet}$ présente deux épaulements, ce qui peut être le signe de l'existence de plusieurs radicaux $H^{\bullet}$ présents dans des environnements chimiques différents. Une décomposition sous EasySpin a permis d'estimer que la composition la plus probable est celle d'un signal principal légèrement anisotrope entouré de deux signaux satellites. Une éventuelle anisotropie des signaux satellites n'a pas pu être déterminée en raison de leur faible intensité. La décomposition des signaux associés aux différents radicaux $H^{\bullet}$ est proposée dans l'annexe (**Fig. annexe 11**).

5.3.1.2 Irradiation à température ambiante.

Des analyses sur des échantillons de tobermorite 9 Å irradiés à température ambiante ont également été réalisées. Le spectre d'un échantillon irradié à 1,2 MGy a permis de mettre en évidence plusieurs défauts paramagnétiques (**Fig. 150a**).

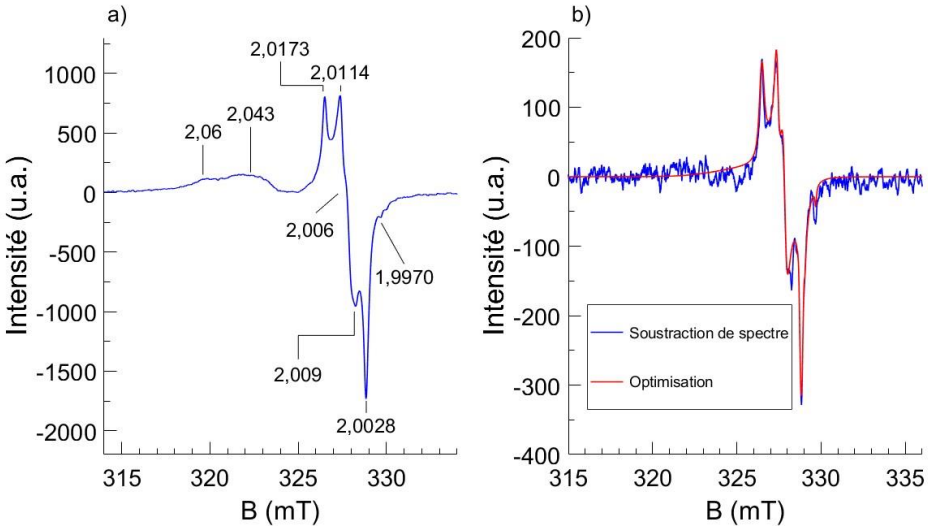

***Fig. 150** : a) Spectre RPE enregistré à température ambiante d'un échantillon de tobermorite 9 Å irradié à 1,2 MGy à température ambiante. b) Simplification du spectre par soustraction d'un spectre enregistré à 1 mW et d'un spectre enregistré à 4 mW. Ligne bleue : soustraction de spectres expérimentaux ; ligne rouge : modélisation du spectre.*

Comme pour la portlandite, un certain nombre de défauts peuvent être reliés à la présence d'une petite quantité de carbonate dans le matériau (**Fig. 134**). Ces défauts ont déjà fait l'objet d'une caractérisation sur la partie dédiée à la portlandite et ne seront pas décrits ici. La dose de 1,2 MGy a été choisie car, comme pour la portlandite, les défauts provenant des carbonates ne s'accumulent pas dans les matériaux (**Fig. 143**). Une dose élevée permet donc de réduire leur poids relatif dans le spectre. Le spectre de la **Fig. 150a** est plus simple que celui de la (**Fig. 149**), ce qui rend possible une identification précise des défauts**.** Le spectre de la **Fig. 150b** correspond à une soustraction d'un spectre enregistré à 1 mW préalablement normalisé avec un autre spectre enregistré à 4 mW. Cela permet d'annuler le signal à $g = 2,06$ et celui à $g = 2,04$ car la réponse en puissance de ces deux défauts est linéaire avec $P^{1/2}$ entre 1 mW et 4 mW. Une modélisation du spectre (ligne en rouge) a été effectuée et a permis d'identifier trois défauts (**Fig. 150b**). Le premier défaut $g_x = 2,017$; $g_y = 2,008$ et $g_z = 2,002$ correspond probablement au radical $MO_3^{\bullet}$ (Avec M = Si ou Ca) déjà identifié dans la portlandite (**Fig. 137**). Le second défaut présente les composantes $g_x = 2,026 \pm 0,02$; $g_y = 2,011$ et $g_z = 2,004$ et est probablement attribuable à un défaut de type STH_2 (self hole trapping) bien connu dans la silice [244]. Les défauts de type STH_2 correspondent à un trou délocalisé sur deux atomes d'oxygène liés au même atome de silicium : °O-Si-O° (avec ° un électron délocalisé). Le dernier défaut correspond au radical $CO_2^{\bullet-}$ déjà évoqué à de nombreuses reprises sur la portlandite. La réinjection des défauts identifiés **Fig. 150b** dans le spectre initial permet d'obtenir une décomposition totale du spectre de la **Fig. 150a** en 5 défauts (**Tableau 36**).

Tableau 36 *: Tableau récapitulatif des défauts identifiés dans la tobermorite 9 Å irradiée à température ambiante.*

Défauts	g_x	g_y	g_z	Référence
$CO_2^{\bullet-}(2)$	2,0036	2,0017	1,9974	[160,161]
STH_1 ou $SiOO^\bullet$	2,043	2,01	2,002	[156,239–242]
$SiO^\bullet$	2,061	2,010	2,005	[238]
STH_2	*2,025*	2,01	2,004	[244]
$*MO_3^\bullet$	*2,017*	2,008	2,002	[83,86,220,243]

*M = Ca ou Si

Le signal à g_x = 2,060 correspond probablement à un centre $SiO^\bullet$ Il est toutefois étonnant de ne pas retrouver la valeur de 2,065 identifiée **Fig. 149**. Cette différence pourrait provenir de deux types de radicaux $SiO^\bullet$ dont un seul est stable à température ambiante. La présence du radical $MO_3^\bullet$ dans la tobermorite 9 Å est assez étonnante. Ce radical est généralement observé dans les oxydes par réaction, en surface, d'un radical $MO^\bullet$ avec une molécule de dioxygène $O_{2(g)}$ [83,86,220]. Bien que quelques études en fassent mention [243], ce radical est généralement peu évoqué dans les études portant sur le quartz ou la silice. La forte ressemblance entre ce signal et celui observé dans la portlandite laisse supposer que ce défaut est porté par un atome de calcium $CaO_3^\bullet$.

5.3.1.3 Evolution de la concentration des défauts paramagnétiques

Puisque le signal associé aux radicaux $H^\bullet$ est isolé et bien défini, une quantification a pu être effectuée. La **Fig. 151a** présente l'évolution de la concentration en $H^\bullet$ dans des échantillons de tobermorite 9 Å irradiées à différentes doses dans l'azote liquide. Une courbe d'interpolation homographique du type $\frac{a.x}{1+b.x}$ a été utilisée pour modéliser les points expérimentaux (ligne en pointillés). La **Fig. 151b** correspond à l'accumulation globale de spins dans la zone centrale du spectre.

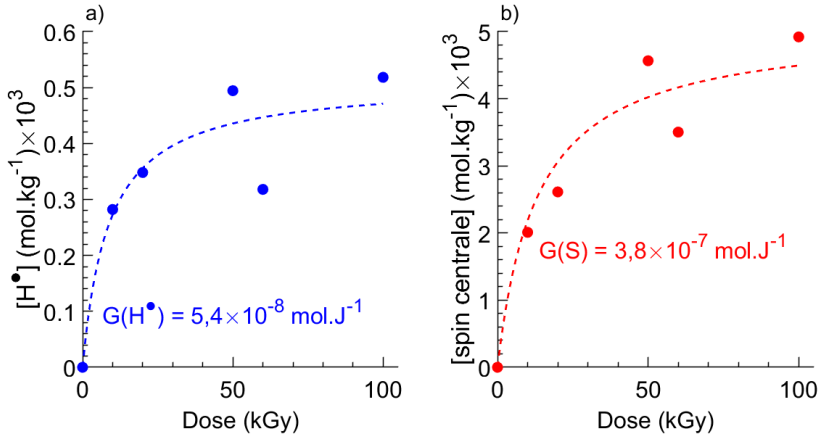

Fig. 151 *: Evolution de la concentration en défauts paramagnétiques dans la tobermorite 9 Å. a) Evolution de la concentration en* $\boldsymbol{H^\bullet}$*. b) Evolution de la concentration des défauts paramagnétiques entre 310 mT et 340 mT. Les rendements radiolytiques affichés ont été calculés numériquement comme la pente initiale des courbes d'interpolation. Les spectres utilisés ont été enregistrés à -150°C à 1 mW*

Il est possible d'observer une saturation rapide de la concentration en $H^{\bullet}$ après quelques dizaines de kGy. Un effet similaire est observé dans la population de défauts de la zone centrale, ce qui semble indiquer une limitation globale de la production de défauts. Notons cependant que les défauts de la zone centrale sont, en ordre de grandeur, 10 fois plus nombreux que les radicaux $H^{\bullet}$.

Les rendements radiolytiques, indiqués sur la **Fig. 151,** sont issus de la dérivée des fonctions homographiques d'interpolation à dose nulle et représentent des valeurs probablement surestimées. L'utilisation du point à 10 kGy comme référence conduit à des rendements deux fois moins élevés : $G(H^{\bullet})$ = 2,6 ×10^{-8} mol.J^{-1} et $G(Z.C.)$ = 20 ×10^{-8} mol.J^{-1}. L'absence de point de mesure entre 0 et 10 kGy ne permet pas d'être plus précis et les rendements réels sont probablement situés entre ces deux valeurs. L'existence d'une concentration limite traduit un équilibre entre les mécanismes de production et de disparition des radicaux $H^{\bullet}$. La rupture de l'ensemble des liaisons SiO-H n'est pas la raison de la saturation observée. En effet, la concentration limite en $H^{\bullet}$ est estimée à 4,5 ×10^{-4} mol.kg^{-1} (**Fig. 151)** alors que la concentration en liaisons SiO-H de la tobermorite Å est estimée à 3,1 mol.kg^{-1}, soit environ 7 000 fois plus.

5.3.1.4 Stabilité des radicaux $H^{\bullet}$ et production de H_2

Contrairement à ce qui peut être observé dans certains minéraux comme le talc [162] ou les hydroxydes d'aluminium [245], les radicaux $H^{\bullet}$ ne sont pas stables à température ambiante et disparaissent en quelques minutes. La **Fig. 152** ci-dessous présente l'évolution de l'intensité normalisée du signal associé aux radicaux $H^{\bullet}$ pour différentes températures.

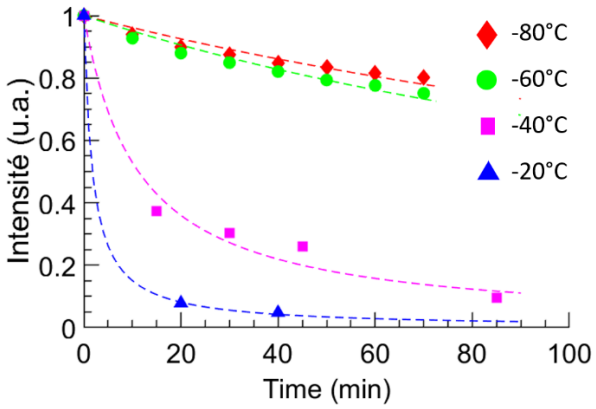

***Fig. 152** : Cinétique de disparition isotherme des radicaux $\boldsymbol{H^{\bullet}}$ dans des échantillons de tobermorite 9 Å préalablement irradiés dans l'azote liquide par des électrons accélérés. Les courbes pointillées représentent des cinétiques de disparition d'ordre 2.*

Comme pour le radical $CaO^{\bullet}$ dans la portlandite (**Fig. 144a**), une cinétique de disparition d'ordre deux (courbes pointillées) semble être la plus adaptée pour décrire la vitesse de disparition des radicaux $H^{\bullet}$. Plusieurs possibilités peuvent être évoquées pour expliquer une cinétique d'ordre 2. La première est la combinaison de deux $H^{\bullet}$ pour former une molécule de H_2 (**R. 59**). La seconde correspond à la reformation d'une liaison $SiO - H$ par réaction avec un défaut de la zone centrale (**R. 60**)

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad \textbf{\textit{R. 59}}$$

$$H^{\bullet} + SiO^{\bullet} \rightarrow SiO - H \qquad \textbf{\textit{R. 60}}$$

Notons que ces deux réactions conduisent à une cinétique d'ordre deux. Cependant, et en fonction de la quantité de radicaux $SiO^{\bullet}$ dans la zone centrale, la réaction **R. 60** pourrait également conduire à un pseudo-ordre 2. Notons cependant que ces deux voies de disparition ne sont pas exclusives. Néanmoins, et puisque la disparition des $H^{\bullet}$ se fait conjointement avec la diminution de l'intensité des signaux de la zone centrale, cela indique qu'au moins une partie des atomes d'hydrogène se recombine via **R. 60** pour reformer les liaisons $SiO - H$. Afin d'étudier quelle réaction est susceptible de se produire, et dans quelle proportion, des expériences de recuit ont été réalisées à différentes températures. Des spectres RPE ont été enregistrés toutes les dix minutes, pour des températures comprises -130°C et - 60°C. La température de -130°C marque la limite de stabilité des radicaux $H^{\bullet}$ dont la population commence à décliner lentement (-10% en 1 h). Afin d'observer quels sont les défauts qui réagissent avec $H^{\bullet}$, il est possible de créer un spectre virtuel par soustraction du premier spectre enregistré durant le processus de recuit et d'un spectre enregistré à un instant t quelconque.

$$S_{recuit}(t) = S(t = 0) - S(t) \qquad \textbf{\textit{Eq. 83}}$$

Le nouveau spectre $S_{recuit}(t)$ est alors constitué du signal des atomes d'hydrogène et des défauts de la zone centrale ayant disparu durant l'étape de recuit. La **Fig. 153** ci-dessous présente l'évolution de $S_{recuit}(t)$ au cours d'un recuit à -130°C.

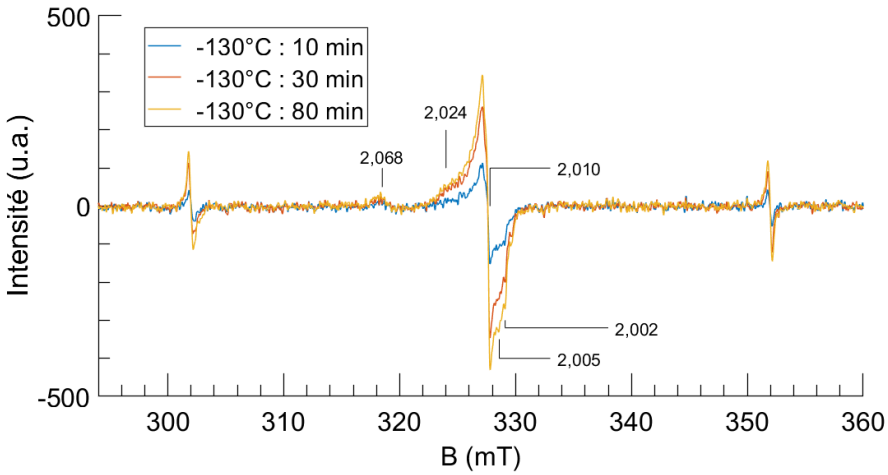

***Fig. 153** : Evolution des spectres de recuit au cours d'un recuit à -130°C d'un échantillon de tobermorite 9 Å irradié à 20 kGy dans l'azote liquide par des électrons accélérés.*

Par définition, le spectre de la **Fig. 153** est constitué par les signaux des radicaux $H^{\bullet}$ ayant disparu via **R. 59** et **R. 60**, ainsi que par les éventuels défauts de la zone centrale ayant réagi avec les radicaux $H^{\bullet}$ (typiquement $SiO^{\bullet}$ via **R. 60**). Le spectre de la **Fig. 153** est plus simple que celui de la **Fig. 149** et une décomposition spectrale a pu être effectuée (**Fig. 154)**.

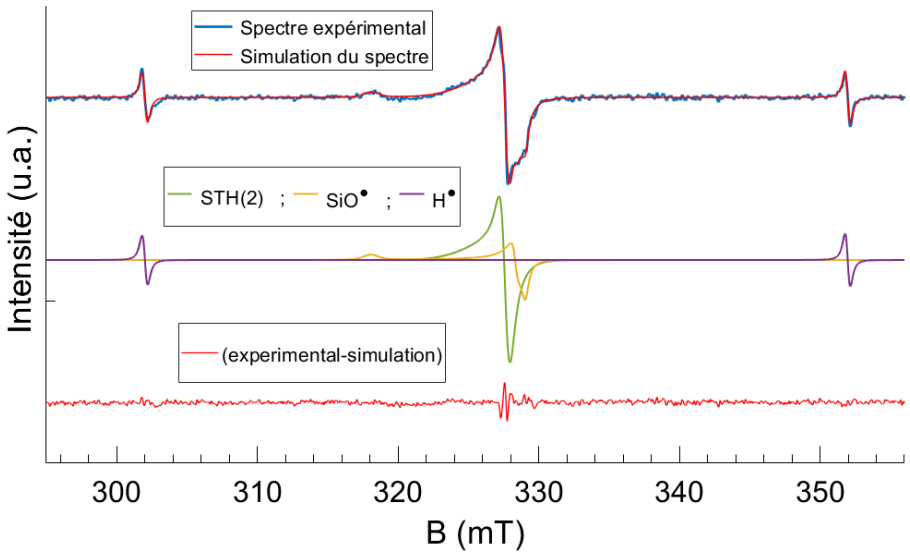

Fig. 154 *: Décomposition du spectre de recuit expérimental d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide à 20 kGy et recuit à -130°C durant 80 min. Lignes du haut : spectre expérimental (ligne solide bleue) et modélisation (ligne en pointillés rouges) ; lignes du milieu : décomposition du spectre en signaux individuels. Ligne du bas : différence entre le spectre expérimental et le spectre modélisé.*

Une optimisation du spectre a permis d'estimer que la zone centrale est probablement composée de deux défauts paramagnétiques (**Fig. 154**). Le premier défaut (courbe verte) correspond probablement à un défaut STH_2 (self hole trapping) de type 2 (°O-Si-O°)[244]. Concernant le second défaut, avec une composante $g_x = 2{,}068$, il correspond probablement à celui déjà identifié à $g_x = 2{,}065$ sur la **Fig. 150** et correspond donc à centre $SiO^{\bullet}$. Sa présence est cohérente et confirme qu'une partie des $H^{\bullet}$ disparaît via **R. 60**. L'évolution des quantités de défauts par le calcul de la double intégrale associée à chaque signal a permis d'établir précisément la quantité de défauts ayant disparu dans le processus de recuit à -130°C (**Tableau 37**).

Tableau 37 *: Evaluation de la quantité de radicaux ayant disparu durant une étape de recuit à -130°C de 80 min effectuée sur une tobermorite 9 Å irradiée à 20 kGy dans l'azote liquide*

Défauts	$H^{\bullet}$	$SiO^{\bullet}$	STH_2
Quantité perdue (mol)	8×10^{-10}	9×10^{-10}	$1{,}2\times 10^{-9}$

D'après le **Tableau 37**, la quantité de radicaux $H^{\bullet}$ ayant disparu durant le processus de recuit correspond presque exactement à la quantité de centre $SiO^{\bullet}$ perdu. Il apparait donc relativement évident que ces deux défauts réagissent dans une étape de reformation de la liaison $SiOH$ via la réaction (**R. 60**).

Cela suppose que la réaction **R. 59** n'a pas lieu durant le processus de recuit et qu'aucune molécule de H_2 n'est donc créée. Ce cas de figure implique que les défauts STH_2 disparaissent par eux-mêmes, et cela, sans consommer d'autres défauts. Notons que ce constat correspond à un problème bien connu dans les composés à base de SiO_2 comme le quartz ou la silice amorphe [246]. En effet, la plupart des défauts connus dans ces composés sont issus de la capture d'un trou par les atomes d'oxygène. Les radicaux STH_1 et STH_2, produits par capture directe d'un trou par un atome d'oxygène, en sont de

parfaits exemples. Par conservation des charges, l'émission d'un trou s'accompagne nécessairement de l'émission d'un électron. Cet électron peut être capturé par un proton et donner un radical $H^{\bullet}$, être capté par une impureté métallique ou donner un centre F (exemple électron piégé dans une lacune). De manière générale, une égalité doit exister entre le nombre d'électrons piégés, de trous piégés et de radicaux $H^{\bullet}$. Notons toutefois que cette égalité n'est vraie que si les radicaux $H^{\bullet}$ ne réagissent pas entre eux. En effet la réaction de recombinaison des $H^{\bullet}$ en une molécule de H_2 non détectable peut induire un déséquilibre apparent. Le nombre de radicaux $H^{\bullet}$ et de centre F est cependant souvent très insuffisant en regard du nombre de trous piégés. Cette différence systématique a conduit certains auteurs à supposer que nombre de centres électroniques formés dans la silice ne sont pas actifs par RPE et donc non détectables mais peuvent réagir avec les trous piégés.

L'expérience de la **Fig. 154** remet en question la capacité des radicaux $H^{\bullet}$ à réagir via **R. 59.** Cependant, ce résultat a été établi par recuit à -130°C et n'est donc possiblement pas vrai à température ambiante où la réactivité des espèces est bien plus importante. Cette hypothèse a été testée grâce au protocole d'irradiation suivant. Une poudre de tobermorite 9 Å a été placée dans une ampoule d'irradiation et irradiée à 80 kGy dans un bain d'éthanol liquide à -114°C. D'après la **Fig. 151**, une dose de 80 kGy est suffisante pour saturer l'échantillon en radicaux $H^{\bullet}$.

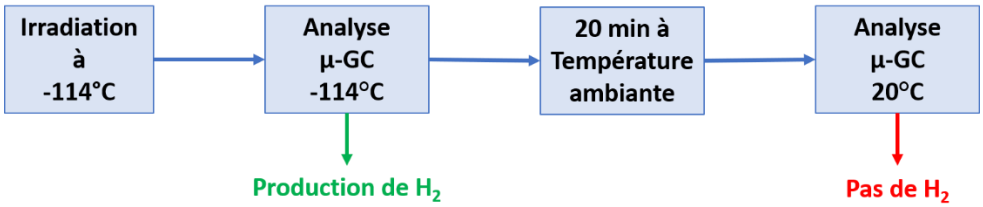

Fig. 155 *: Protocole de mesure de la production de H_2 de la tobermorite 9 Å par irradiation dans l'éthanol liquide et recuit à 20°C.*

Sans briser la chaîne du froid, l'échantillon a été analysé et le H_2 radiolytique a été mesuré. Une durée totale d'environ 10 min s'écoule entre le début de l'irradiation et la fin de l'analyse. D'après la **Fig. 152**, une température de -114°C est suffisamment basse pour garantir la conservation de la majorité des radicaux $H^{\bullet}$ sur une période de 10 min. Après la première analyse, l'échantillon est porté à température ambiante durant 20 min afin d'entraîner la disparition des radicaux $H^{\bullet}$. Après ce laps de temps, l'échantillon est de nouveau analysé par µ-GC. Il a été calculé que si l'intégralité des radicaux $H^{\bullet}$ réagissait via la réaction **R. 59**, une production différée correspondant à environ 70 ppm de H_2 devrait occurer. Cette valeur est supérieure à la limite de détection de 10 ppm de la µ-GC. Aucune production de H_2 n'a été détectée par la seconde analyse µ-GC (**Fig. 155**). Cela implique que la disparition des radicaux $H^{\bullet}$ n'entraîne pas de production de H_2 et cela indépendamment de la température de recuit.

Si les irradiations sont bien capables de produire des radicaux $H^{\bullet}$ dans le volume du matériau, ces derniers se recombinent pour reformer des liaisons SiO-H. Une confirmation supplémentaire provient de l'irradiation et de l'analyse RPE d'un échantillon de tobermorite 9 Å, chauffé à 300°C sous vide secondaire, qui a fourni une production de $H^{\bullet}$ similaire aux échantillons chauffés à 180°C (**Fig. annexe 12**). Pour rappel, aucune production de H_2 n'est observée lorsque les échantillons de tobermorite 9 Å

sont préalablement chauffés à 300°C sous vide secondaire. Ainsi, tout semble indiquer que la production de H_2 radiolytique de la tobermorite 9 Å provient de réactions de surface et que la radiolyse dans le volume conduit à des réactions de recombinaisons ne produisant pas de H_2.

Notons que les radicaux $H^\bullet$ ne se recombinent pas nécessairement pour reformer la liaison SiO-H d'origine. En effet, la comparaison des spectres RMN ^{29}Si et ^{1}H d'un échantillon de tobermorite 9 Å irradié à 2,4 MGy et d'un échantillon non irradié, tout deux préalablement traités à 180°C sous vide secondaire, a montré des résultats intéressants (**Fig. annexe 13**). L'échantillon irradié présente une plus grande quantité de Silicium Q^1 ce qui atteste de la capacité des rayonnements ionisants à briser les liaisons Si-O-Si. Cet échantillon présente également de nouveaux signaux sur son spectre RMN ^{1}H et pouvant être attribués à la présence de groupements SiO-H libres (présentant peu d'interactions avec leur environnement : pas de liaisons hydrogène, faible interaction dipolaire, etc). L'apparition de SiO-H libre et de silicium en Q^1 indique probablement que les radicaux H sont captés par des atomes de silicium qui ne contenaient initialement pas de liaisons SiO-H.

5.3.1.5 Mécanisme de production de H_2

Bien que la recombinaison des radicaux $H^\bullet$ dans le volume du matériau ne permette pas de produire H_2, la tobermorite 9 Å est malgré tout un minéral capable de produire H_2 sous irradiation. Les mesures par RPE sur des échantillons irradiés dans l'azote liquide ont montré que les rayonnements ionisants étaient capables de produire des radicaux $H^\bullet$. Pour autant, les différents essais de recuit (**Fig. 154**), l'analyse par µ-GC en deux temps après une irradiation cryogénique (**Fig. 155**), et l'analyse RPE d'un échantillon de tobermorite 9 Å chauffé à 300°C sous vide secondaire (**Fig. annexe 8**) indiquent que les $H^\bullet$ observés se recombinent pour reformer les liaisons Si-OH et ne produisent pas H_2.

Ce résultat indique que la production de H_2 est essentiellement un phénomène surfacique et que les $H^\bullet_{surface}$ générés par l'irradiation sont probablement trop réactifs pour pouvoir être observés par RPE.

$$H^\bullet_{surface} + H^\bullet_{surface} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textbf{\textit{R. 47}}$$

Un échantillon de tobermorite 9 Å chauffé à 300°C sous vide secondaire et irradié dans l'azote liquide contient plus de défauts dans sa zone centrale qu'un même échantillon chauffé à 180°C sous vide secondaire (**Fig. annexe 12**). Cette différence peut être expliquée par la concurrence d'un mécanisme ionique et excitonique et par une absence de liaisons OH de surface. En effet, la présence de groupements O-H situés en surface entraîne la formation d'une quantité importante de radicaux $H^\bullet$ par voie excitonique dans les silices [230]. Au contraire, en l'absence de liaisons de surface, l'énergie déposée dans la matière ne peut pas se décharger par voie excitonique. Cette différence conduit au remplacement du mécanisme excitonique par un mécanisme ionique conduisant à l'apparition d'un grand nombre de défauts dans la silice. En particulier, un mécanisme ionique favorise la formation de défauts du type STH qui ne nécessitent pas la rupture de liaison. Ainsi, la création des radicaux $H^\bullet_{surface}$ est probablement dû à un mécanisme de nature excitonique.

5.3.2 Tobermorite 11 Å

Bien qu'il ait été établi que la tobermorite 11 Å ($Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$) ne produisait pas H_2 lorsqu'elle était irradiée, des analyses par RPE ont malgré tout été réalisées sur ce minéral. Le cas de la tobermorite 11 Å est également l'occasion d'étudier l'impact de l'eau adsorbée sur les spectres RPE des échantillons.

5.3.2.1 Influence du traitement de désorption sur le spectre RPE

La **Fig. 156** présente un agrandissement du signal à bas champ du radical $H^{\bullet}$ de trois échantillons de tobermorite 11 Å irradiés à 20 kGy dans l'azote liquide. Les trois échantillons présentent un traitement de désorption différent :

- Echantillon 1 : pas de traitement (échantillon contenant une grande quantité d'eau adsorbée).
- Echantillon 2 : traitement à 110°C sous vide secondaire (traitement partiellement efficace).
- Echantillon 3 : traitement à 180°C sous vide secondaire (désorption totale de l'échantillon).

D'après la **Fig. 156**, la quantité de radicaux $H^{\bullet}$ est très différente selon l'échantillon considéré. Ainsi, l'échantillon non désorbé présente une très grande quantité de radicaux $H^{\bullet}$. Si l'échantillon traité à 180°C contient beaucoup moins de radicaux $H^{\bullet}$ que son homologue non désorbé, notons toutefois que la quantité produite est relativement similaire à celle obtenue après irradiation de la tobermorite 9 Å dans les mêmes conditions. Les radicaux $H^{\bullet}$ sont extrêmement instables dans la tobermorite 11 Å et disparaissent progressivement, même à -150°C. Une exposition à -100°C durant 10 min suffit à les faire disparaitre en quasi-totalité alors que cette température est à peine suffisante pour amorcer la décroissance des radicaux $H^{\bullet}$ dans la tobermorite 9 Å (**Fig. 152)**. Notons que l'échantillon non traité (courbe bleue) présente également deux signaux satellites de part et d'autre d'un signal central. Comme pour la tobermorite 9 Å (**Fig. annexe 11**), cela traduit probablement l'existence de différents types de radicaux $H^{\bullet}$ présents dans des environnements chimiques différents. Il est ainsi possible d'imaginer que les signaux satellites appartiennent à des $H^{\bullet}$ issus de la radiolyse de l'eau adsorbée et qu'ils sont situés à la surface du matériau.

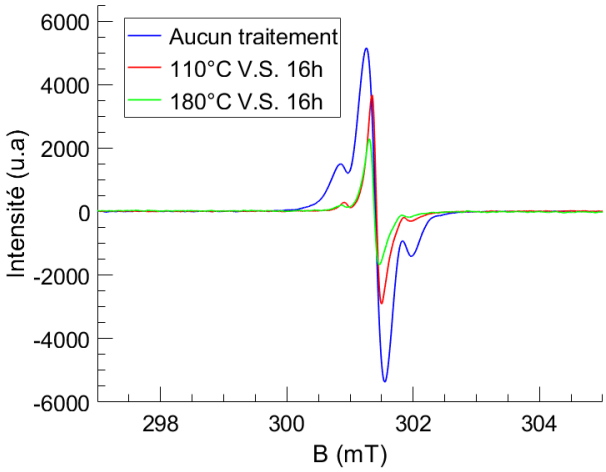

***Fig. 156** : Influence du traitement de désorption sur la quantité de radicaux $H^{\bullet}$ formés dans un échantillon de tobermorite 11 Å après irradiation dans l'azote liquide par des électrons accélérés. Spectres enregistrés à une puissance de 1 mW et à -150°C.*

La zone centrale du spectre s'est montrée également très affectée par le traitement de désorption appliqué sur les échantillons de tobermorite 11 Å. La **Fig. 157** présente une comparaison des zones centrales de l'échantillon de tobermorite 11 Å non désorbé (**Fig. 157a**) et de celui traité à 180°C sous vide secondaire (**Fig. 157b**).

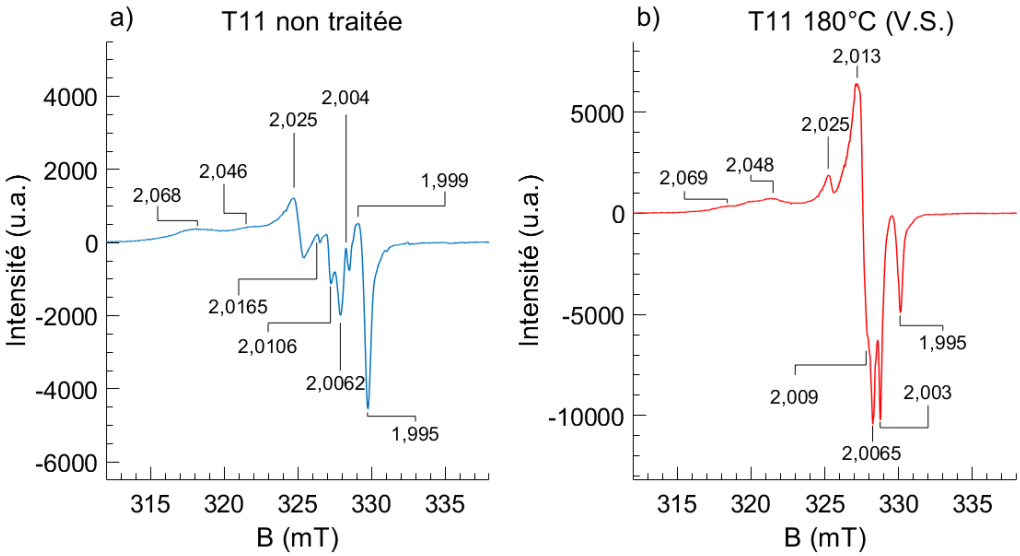

Fig. 157 *: Influence du traitement de désorption sur le spectre RPE de la tobermorite 11 Å. a) Echantillon sans traitement de désorption et contenant de l'eau adsorbée ; b) échantillon chauffé à 180°C sous vide secondaire. Les échantillons ont été irradiés dans l'azote liquide à 20 kGy par des électrons accélérés. Spectres enregistrés à 1 mW et à -150°C sur les deux échantillons.*

Les deux spectres de la **Fig. 157** présentent un aspect assez différent. En particulier, le signal RPE conduisant à l'intense pic à *g ≈ 2,013* de la **Fig. 157b** semble absent du spectre de la **Fig. 157a**. Une telle différence peut être associée à un défaut localisé préférentiellement à la surface du minéral et qui réagirait donc avec l'eau adsorbée dans le cas de l'échantillon non traité. Les analyses sur la tobermorite 9 Å ont indiqué qu'il s'agissait probablement d'un centre $SiOO^{\bullet}$ ou d'un défaut de type *STH*. Notons que le même argument de déchargement excitonique que dans la tobermorite 9 Å peut être invoqué pour expliquer la différence observée. En effet, les molécules d'eau adsorbée peuvent jouer le même rôle que les liaisons O-H surfacique de la tobermorite 9 Å.

5.3.2.2 Inhibition de la production de H_2

Les deux spectres RPE présentent un signal négatif intense à *g = 1,995* et un signal positif à *g = 2,023* (**Fig. 157**). Ces deux particularités correspondent à l'une des principales différences entre le spectre d'une tobermorite 9 Å (**Fig. 149**) et d'une tobermorite 11 Å (**Fig. 157**) toutes deux désorbées. Dans une étude sur la radiolyse des C-S-H cimentaire, Yin a mis en évidence un défaut de forme similaire [6]. L'attribution à un radical $O_2^{\bullet}$ a été proposée par l'auteur. Cette proposition semble toutefois arbitraire et une autre interprétation est proposée ici. Des expériences d'irradiation sur l'eau solide à -196°C ont engendré des signaux présentant une forme similaire. Ces signaux ont été associés à des radicaux hydroxyle $HO^{\bullet}$ [247,248]. La présence de ces deux pics pourrait donc correspondre à la présence de radicaux $OH^{\bullet}$dans la tobermorite 11 Å. Compte tenu de la stœchiométrie de la tobermorite 11 Å, les

radicaux $H^{\bullet}$ ne peuvent provenir que de la dissociation des molécules d'eau de cristallisation si l'échantillon est parfaitement désorbé. Un mécanisme de dissociation des molécules d'eau de cristallisation (**R. 61**) conduisant à la production de radicaux $H^{\bullet}$ et de radicaux $HO^{\bullet}$ est fortement probable. Il n'est donc pas étonnant de trouver la présence de radicaux $HO^{\bullet}$.

$$H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 61}}$$

Notons que cette interprétation permet également d'expliquer pourquoi ce défaut est présent dans la tobermorite 11 Å et absent dans la tobermorite 9 Å alors que ces deux composés sont très proches.

Des expériences de recuit à -150°C sur l'échantillon traité à 180°C (sans eau adsorbée) ont indiqué que la disparition des radicaux $H^{\bullet}$ s'accompagnait majoritairement de la disparition des radicaux $SiO^{\bullet}$ et non des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$. Cela suppose que la voie de disparition privilégiée des radicaux $H^{\bullet}$ consiste à former une liaison SiO-H plutôt que de reformer une molécule d'eau de cristallisation. Cette observation pourrait expliquer pourquoi des groupements SiO-H ont été détectés par RMN ^{1}H dans des échantillons de tobermorite 11 Å irradiés à plusieurs MGy (**Fig. 121**). Ainsi, il semblerait que l'absence de production de H_2 lors de l'irradiation de la tobermorite 11 Å ne soit pas due à l'impossibilité de radiolyser l'eau de cristallisation ou à la reformation des molécules d'eau de cristallisation, mais à une capture des radicaux $H^{\bullet}$ par les autres défauts de la structure et, en particulier, $SiO^{\bullet}$ pour former des liaisons $SiOH$ (selon **R. 60**).

5.3.3 Méta-jennite

Les mesures par RPE réalisées sur les échantillons de tobermorite 11 Å ont montré que la présence d'eau adsorbée était susceptible d'entraîner de grandes modifications du spectre RPE. Ces modifications sont dues à l'eau adsorbée qui réagit avec les défauts de surface. Afin d'éviter une altération trop importante du minéral, les échantillons de méta-jennite étudiés par RPE ont été chauffés à une température de 140°C sous vide secondaire. Pour rappel, ce traitement entraîne le retrait de deux molécules d'eau de cristallisation, mais permet de limiter fortement la présence d'eau adsorbée à la surface du minéral (**Tableau 30**)

5.3.3.1 Irradiation dans l'azote liquide

Comme pour les autres minéraux, la méta-jennite a d'abord été caractérisée après une irradiation dans l'azote liquide (**Fig. 158**). Comme pour tous les C-S-H cristallisés, le spectre de la méta-jennite est composé d'une zone centrale entourée par les signaux appartenant aux radicaux $H^{\bullet}$. La zone centrale apparaît cependant plus simple que celle observée dans la tobermorite 9 Å **Fig. 149**) et la tobermorite 11 Å (**Fig. 156**). Encore une fois, le signal large à $g \approx 2{,}042$ peut être associé à la présence de radicaux $SiOO^{\bullet}$ [156,239–241]. Le défaut identifié sur la **Fig. 158b** présente les composantes $g_x = 2{,}0058$; $g_y = 2{,}0048$ et $g_z = 2{,}003$ et sature à des puissances très faibles. Il s'agit d'un centre E' (correspondant à un électron occupant une lacune d'oxygène à proximité d'un atome de silicium $\bullet Si \equiv$ [227,249]. Les centres E' présentent des facteurs de Landé légèrement plus faibles entre 2,002 et 2,000 [227,249]. L'existence de centre E' présentant des facteurs de Landé proches de 2,005 a cependant également été

reporté [226]. La saturation à basse puissance de ce défaut le rend facilement isolable et reconnaissable. Notons que ce défaut, très courant dans la silice ou le quartz irradiés à basse température, n'a pas été identifié sur les échantillons de tobermorite 9 Å et de tobermorite 11 Å.

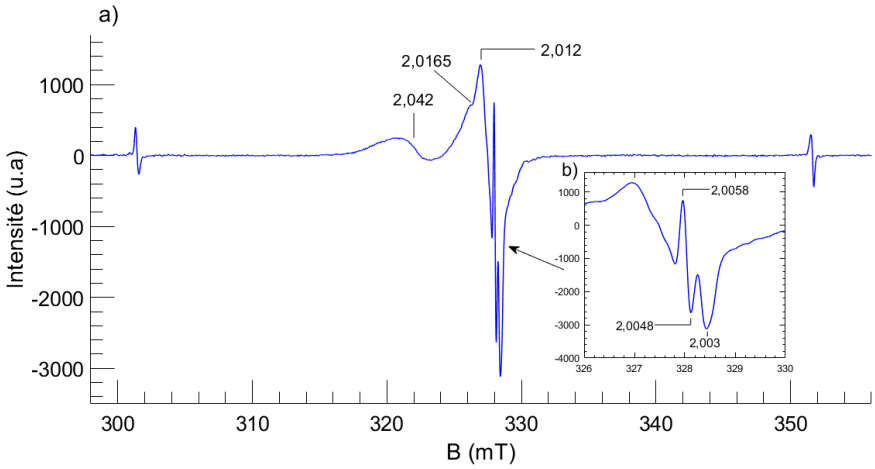

Fig. 158 *: Spectre RPE d'un échantillon de méta-jennite irradié dans l'azote liquide à 20 kGy avec des électrons accélérés. a) spectre intégral ; b) agrandissement sur le centre E'. Spectre enregistré à -150°C et à 0,1 mW.*

D'après la **Fig. 158**, le signal des radicaux $H^{\bullet}$ est peu intense dans la méta-jennite par rapport à ce qui a été observé dans la tobermorite 9 Å (**Fig. 149**) et la tobermorite 11 Å (**Fig. 156**). Cette différence est due en partie à une saturation du signal des radicaux $H^{\bullet}$ à une puissance plus faible dans la méta-jennite que dans les tobermorites. La **Fig. annexe 14** présente la comparaison d'une courbe de réponse en puissance des radicaux $H^{\bullet}$ dans la tobermorite 9 Å et dans la méta-jennite. La **Fig. 159** présente l'évolution de la concentration en $H^{\bullet}$ dans des échantillons de méta-jennite irradié dans l'azote liquide.

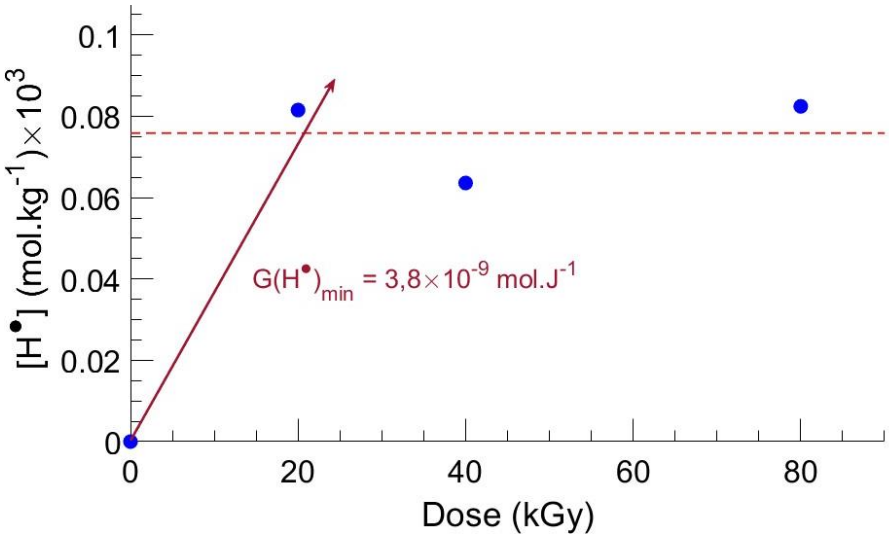

Fig. 159 *: Evolution de la concentration en* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$ *dans des échantillons de méta-jennite irradiés dans l'azote liquide. Les spectres utilisés ont été enregistrés à 0,1 mW.*

La **Fig. 159** indique un comportement de la méta-jennite similaire à celui de la tobermorite 9 Å (***Fig. 151a***), avec l'existence d'une concentration limite en radicaux $H^{\bullet}$. Les spectres utilisés pour la création de la **Fig. 159** ont été enregistrés à 0,1 mW. Bien que le signal des radicaux $H^{\bullet}$ ne soit plus dans sa gamme de linéarité à cette puissance, il s'agit de la valeur permettant d'obtenir l'intensité la plus élevée (**Fig. annexe 14**). L'application d'un facteur correctif en post traitement permet de corriger cet effet. Ce facteur peut être calculé simplement grâce à la courbe de réponse en puissance.

L'absence de point à une dose inférieure à 20 kGy ne permet pas de calculer le rendement radiolytique de production des radicaux $H^{\bullet}$. Une estimation basse de ce rendement peut néanmoins être réalisée en considérant le premier point de mesure à 20 kGy et la concentration limite en radicaux $H^{\bullet}$ (**Fig. 159**). Ainsi, l'estimation minimum du rendement radiolytique permet d'obtenir une valeur $G(H_2)_{min} = 0{,}38 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}.

5.3.3.2 Irradiation à température ambiante

Afin de vérifier quels défauts sont stables et sont susceptibles de s'accumuler dans la matière, un échantillon de méta-jennite a été irradié à 1,2 MGy. Le spectre enregistré (**Fig. 160**) fait ressortir distinctement plusieurs défauts. Parmi les défauts détectés, il est possible de percevoir un fort signal (*$g_x \approx 2{,}0035$ et $g_z \approx 1{,}998$*) appartenant à un radical $CO_2^{\bullet -}$. Ce résultat n'est pas étonnant car il a été établi que la méta-jennite pouvait contenir jusqu'à 5% de calcite (**Fig. 35c**). Il est également possible d'apercevoir un signal à g_x = 2,0176 qui, là encore, semble indiquer la présence du radical $CaO_3^{\bullet}$.

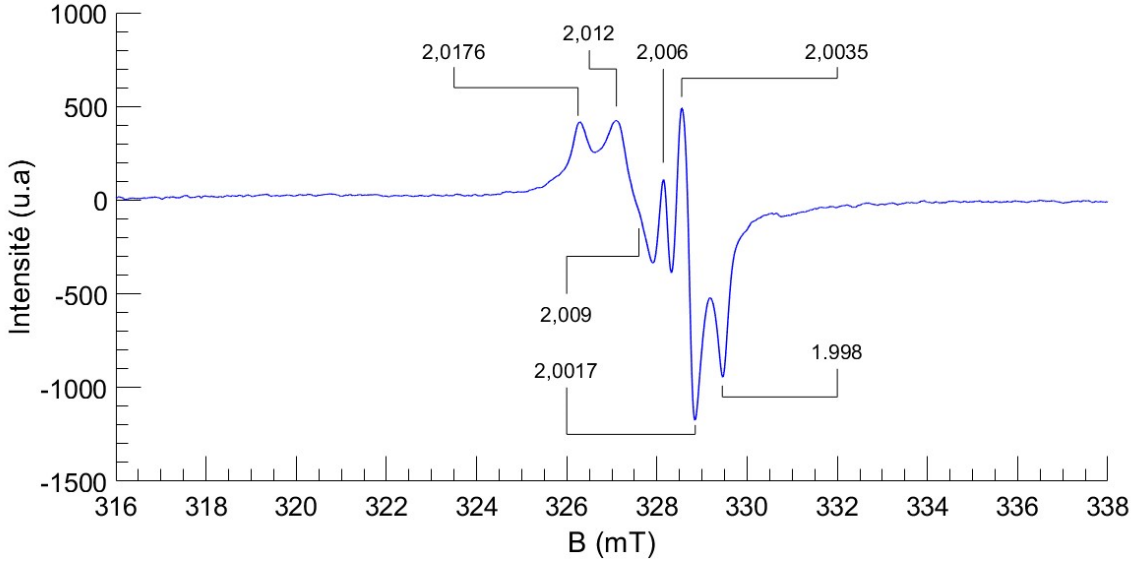

Fig. 160 : *Spectre RPE d'un échantillon de méta-jennite irradié à température ambiante à 1,2 MGy avec des électrons accélérés. Spectre enregistré à température ambiante et à une puissance de 1 mW.*

Une décomposition spectrale (non présentée ici) a permis d'estimer les paramètres des défauts paramagnétiques présents dans le spectre de la **Fig. 160**. Ces paramètres sont reportés dans le **Tableau 38.**

Tableau 38 *: Tableau récapitulatif des défauts paramagnétiques détectés dans la méta-jennite irradiée à température ambiante.*

Défauts	g_x	g_y	g_z	Référence
$CO_2^{\bullet -}(3)$	2,0035	2,0022	1,9978	[160,161]
$SiOO^{\bullet}$ *ou* $SiO^{\bullet}$	2,059	2,0115	2,004	[238]
•*Si*	*2,006*	2,0052	2,0036	[227,249]
$CaO_3^{\bullet}$	*2,0176*	2,0085	2,003	[83,86,220,243]

5.3.3.3 Production de H_2

Dans le cas de la tobermorite 11 Å, les radicaux $H^{\bullet}$ observés ne peuvent provenir que de l'eau de cristallisation qui est la seule forme d'eau chimiquement liée contenue dans ce minéral. Dans le cas de la méta-jennite, les radicaux $H^{\bullet}$ peuvent également provenir de la radiolyse de l'eau de constitution présente sous forme de liaisons CaO-H. Bien que le traitement de désorption ait retiré une partie de l'eau de cristallisation, la méta-jennite contient encore l'équivalent de 2 moles d'eau de cristallisation par mole de méta-jennite (**Tableau 30**). Contrairement à la tobermorite 11 Å, le spectre RPE de la méta-jennite irradiée dans l'azote liquide ne contient pas de signal pouvant être relié à la présence de radicaux $OH^{\bullet}$ (**Fig. 158**). Cette différence pourrait s'expliquer par un espace interfeuillet plus étroit (**Fig. 30**) entre la méta-jennite (8,6 Å) et la tobermorite 11 Å (11,3 Å). En effet, il est possible que l'effet de confinement résultant de cette distance plus courte entraîne la recombinaison rapide des radicaux $OH^{\bullet}$ et des $H^{\bullet}$ et la reformation immédiate de l'eau de cristallisation **R. 62.**

$$HO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2O \qquad \textbf{\textit{R. 62}}$$

Conformément à ce qui a été établi sur les montmorillonites, il se peut également que la distance interfeuillet de 8,6 Å ne permette pas un transfert d'énergie vers les molécules d'eau de cristallisation et que l'étape initiale de dissociation de la molécule d'eau n'ait pas lieu [201]. Dans tous les cas, l'absence de radiolyse ou la recombinaison rapide de l'eau de cristallisation est en adéquation avec les mesures effectuées µ-GC qui indiquent que la production de H_2 du minéral est indépendante de la teneur en eau de cristallisation (**Fig. 123**).

Il a été établi que l'eau de constitution de la méta-jennite était liée à des atomes de calcium via des liaisons CaO-H. Pour autant, aucun signal RPE lié à la présence de radicaux portés par des atomes de calcium n'a pu être clairement identifié. Dans l'hypothèse où les radicaux $H^{\bullet}$ proviendraient majoritairement de la dissociation de la liaison CaO-H, la formation d'un centre $CaO^{\bullet}$ apparaît pourtant comme inévitable.

$$CaO - H \rightsquigarrow CaO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad \textbf{\textit{R. 63}}$$

La réaction **R. 63** a été écrite sur une base excitonique mais notons qu'une réaction ionique avec la capture d'un trou et la formation d'un proton est évidemment possible. Dans tous les cas, il est attendu

que cette première étape génère la formation d'un centre $CaO^{\bullet}$ qui n'est pas observé. Cela peut être dû à une réaction rapide avec les atomes de silicium adjacents via les réactions **R. 64** et **R. 65.**

$$CaO^{\bullet} + Si - O - Si \rightarrow Ca - O - O - Si + \bullet Si \qquad \textbf{R. 64}$$

$$CaO^{\bullet} + Si - O - Si \rightarrow Ca - O - Si + SiO^{\bullet} \qquad \textbf{R. 65}$$

Notons que les réactions **R. 64** et **R. 65** permettent de justifier l'apparition des centres $\bullet\, Si$ et $SiO^{\bullet}$. Ces derniers peuvent cependant, comme dans la silice, être produits directement par dissociation de la liaison Si-O-Si (**R. 66**)

$$Si - O - Si \rightsquigarrow Si\bullet + SiO^{\bullet} \qquad \textbf{R. 66}$$

Peu de campagnes de mesures par RPE ont pu être effectuées sur la méta-jennite. La stabilité des radicaux $H^{\bullet}$, de même que les différentes expériences de recuit n'ont pas pu être investiguées pour ce minéral. En l'absence de mesures supplémentaires, la description des mécanismes permettant de produire H_2 sous irradiation demeure incomplète.

5.4 Conclusion

Les différentes campagnes de mesures par RPE ont mis en évidence l'existence de défauts paramagnétiques dans les échantillons de portlandite et de C-S-H cristallisés irradiés. Un grand nombre de ces défauts a pu être identifié et relié à des espèces précises. L'irradiation des échantillons dans l'azote liquide, suivie de leur observation à froid à -150°C, a permis de détecter des espèces très réactives impliquées dans la production de H_2. De plus, des campagnes de mesures par RPE réalisées sur des échantillons fortement irradiés à température ambiante ont permis d'identifier des espèces oxydantes plus ou moins stables impliquées dans les mécanismes de recyclage ou d'inhibition de la production de H_2 radiolytique.

L'irradiation des échantillons de portlandite à faible débit de dose a permis de montrer que les irradiations par rayonnement gamma sont capables de générer une plus grande quantité d'intermédiaires réactionnels que les irradiations par électrons accélérés. Cette différence est attribuée à une densité d'événements plus faible dans le cas des faibles débits de dose. La très forte quantité d'espèces réactives, générées par le fort débit de dose des électrons accélérés, conduit à la création de nombreux précurseurs réactionnels qui se recombinent dans une opération neutre ne générant pas de défauts paramagnétiques. Au contraire, les faibles débits de dose produisent des événements plus espacés et permettent à une plus grande quantité de radicaux de subsister. Cela permet d'expliquer pourquoi la quantité de radicaux et la production de H_2 est plus importante dans les échantillons irradiés par rayonnement gamma. Bien qu'il n'ait été établi que pour la portlandite, ce résultat est probablement généralisable à beaucoup de minéraux. Il pourrait, entre autres, expliquer pourquoi, à dose équivalente, les irradiations par rayonnement gamma produisent une plus grande quantité de H_2 dans la tobermorite 9 Å et la méta jennite que les irradiations avec des électrons accélérés.

La production de H_2 dans la portlandite est marquée par l'existence de deux chemins réactionnels pouvant conduire à la production. La première voie implique la création d'électrons et de protons. Ces deux espèces sont beaucoup moins vulnérables aux réactions de recombinaison interne que le radical $H^{\bullet}$. La stabilisation des électrons sur des sites de surface permet de protéger une quantité équivalente de protons et de bénéficier d'un milieu réactionnel favorisant la production et l'émission immédiate d'une molécule de $H_{2(g)}$ dans l'atmosphère. Cette voie de réaction dite surfacique est probablement responsable de la production immédiate importante observée lors des expériences d'irradiation de la portlandite. La diminution progressive des sites de surface, permettant la stabilisation des électrons, conduit cependant à une diminution de l'efficacité de ce mécanisme de production privilégié. Il est cependant utile de préciser que cette voie réactionnelle nécessite d'amener des espèces très réactives en surface. La présence d'oxygène ou d'eau adsorbée réagissant avec les précurseurs de surface représente donc un frein à cette voie mécanistique. Dans le cas où de l'eau adsorbée est présente, cette production est cependant remplacée par une radiolyse indirecte de l'eau de surface conduisant à une production de H_2 surfacique encore plus importante. De plus, la stabilisation des électrons sur des sites de surface limite cette voie réactionnelle à des échantillons de forte surface spécifique. La présence d'impuretés métalliques dans la portlandite H.S., et en particulier Cr^{3+}, semble pouvoir inhiber ce mécanisme jusqu'à épuisement du Cr^{3+}. Bien que cet effet doive être confirmé, il est probablement responsable du décalage de dose et de l'absence de production de H_2 immédiat entre 0 et 30 kGy sur les échantillons de portlandite H.S.

La seconde voie réactionnelle implique la production de H_2 directement dans le volume du matériau. Le H_2 produit peut alors migrer via des mécanismes subdiffusifs du volume vers la surface pour être libéré dans l'atmosphère. Lorsqu'il est dans la structure H_2 est vulnérable aux radicaux $CaO^{\bullet}$ qui sont probablement capables de le consommer. Ces radicaux sont très réactifs et ne s'accumulent pas dans la structure. La structure particulière de la portlandite qui permet aux atomes d'hydrogène de se déplacer par sauts sur les sites de Wickoff, entraîne une forte mobilité des radicaux $CaO^{\bullet}$. Ce mécanisme de déplacement rapide conduit initialement les radicaux $CaO^{\bullet}$ à réagir entre eux plutôt qu'avec les molécules de H_2. Cette opération s'accompagne alors de la création de peroxyde $CaO\text{-}OCa$ indétectables par RPE. Il est cependant possible que ce phénomène s'inverse à mesure que H_2 s'accumule dans la structure. Ce mécanisme de recyclage limite la quantité de H_2 théoriquement stockable par la portlandite. L'existence d'autres espèces oxydantes, telles que $CaO_2^{\bullet}$ et $CaO_3^{\bullet}$, a également été mise en évidence. Si des mécanismes justifiant l'apparition de ces espèces ont été imaginés, ces derniers restent spéculatifs et le rôle joué par ces espèces dans la production de H_2 radiolytique reste indéterminé.

Les mécanismes conduisant à la production du H_2 dans les C-S-H se sont avérés particulièrement difficiles à identifier. L'irradiation de l'ensemble des C-S-H cristallisés dans l'azote liquide et leur observation à -150°C a permis de mettre en évidence des défauts paramagnétiques très réactifs. Nombre de ces espèces présentent des signaux peu résolus, ce qui rend délicat leur modélisation et leur attribution à des espèces précises. Parmi les espèces détectées, une quantité importante de radicaux $H^{\bullet}$ a été observée dans les trois C-S-H cristallisés étudiés. Ces radicaux sont les briques élémentaires

permettant la production du H_2 moléculaire. Si ces radicaux sont relativement stables à basse température dans la tobermorite 9 Å et la méta-jennite, ils sont particulièrement réactifs dans la tobermorite 11 Å et même une température de -150°C ne permet pas de les stabiliser complètement.

L'impossibilité à produire du H_2 à partir de l'eau de cristallisation dans la tobermorites 11 Å et la méta-jennite a pu être expliquée mais n'a pas la même origine pour les deux minéraux. Les radicaux $H^\bullet$ de la tobermorite 11 Å ne peuvent provenir que de la décomposition des molécules d'eau de cristallisation qui représentent la seule source d'hydrogène dans ce minéral. Ces radicaux sont très réactifs et se recombinent préférentiellement avec les autres défauts de la structure pour former des liaisons SiO-H initialement absentes dans le minéral. Cette production de liaisons SiO-H consomme les radicaux $H^\bullet$ et inhibe la production de H_2 dans la tobermorite 11 Å. Cette interprétation peut être confirmée par l'observation probable de radicaux $OH^\bullet$ dans ce minéral. Il s'agit là d'une différence fondamentale avec la méta-jennite. En effet, le radical $OH^\bullet$ n'a pas été observé dans la méta jennite alors que ce minéral contient également de l'eau de cristallisation. Ainsi, il semblerait que l'eau de cristallisation soit plus difficilement radiolysable dans le cas de la méta-jennite. Cette absence de radiolyse de l'eau de cristallisation reste actuellement inexpliquée mais permet de comprendre pourquoi l'irradiation d'échantillons de méta jennite présentant différentes teneurs en eau de cristallisation n'a montré aucune influence sur la production de H_2. Ainsi, les résultats des analyses RPE confirment que la radiolyse de l'eau de cristallisation ne permet pas de produire du H_2 dans le méta jennite et la tobermorite 11 A. Il est cependant important de rappeler que cette absence de production n'est pas observée pour les mêmes raisons dans les deux minéraux et qu'il ne s'agit probablement pas d'un résultat généralisable.

Bien que l'eau de cristallisation ne permette pas de produire du H_2 sous rayonnement ionisant, la tobermorite 9 Å et la méta-jennite sont toutes les deux capables de produire du H_2 grâce à la présence d'eau de constitution dans le minéral. Les irradiations menées sur les échantillons de tobermorite 9 Å et les expériences de recuit consécutives ont indiqué que malgré la très forte quantité de radicaux $H^\bullet$ générés par l'irradiation, ces derniers réagissaient majoritairement pour reformer les liaisons SiO-H. Contre toute attente, cette observation semble confirmer que la radiolyse dans le volume du matériau est impossible et que la production de H_2 par la tobermorite 9 Å est un phénomène entièrement gouverné par la radiolyse des liaisons proches de la surface. Concernant la méta-jennite, moins de campagnes d'études ont pu être réalisées et les mécanismes de production, de même que la localisation des espèces n'ont pas pu être établis.

Notons que ce processus est le même que celui évoqué pour la tobermorite 9 Å afin de justifier la disparition des radicaux $H^\bullet$ sans production de H_2. Dans les deux cas l'irradiation génère des radicaux $H^\bullet$, par dissociation de la liaison SiO-H dans la tobermorite 9 Å, et par dissociation des molécules d'eau de cristallisation dans la tobermorite 11 Å. Cependant, ces radicaux se recombinent préférentiellement avec les autres défauts de la structure plutôt qu'entre eux. Ces recombinaisons entrainent l'apparition de liaisons SiO-H initialement absentes et empêche la formation du H_2.

De manière générale, les analyses par RPE ont confirmé que les phénomènes de surface occupent une place importante dans la production de H_2 radiolytique. La possibilité d'amener des espèces réactives en surface permet d'obtenir un milieu réactionnel privilégié favorisant la production de H_2. De plus, il est probable que cette production s'accompagne de la libération immédiate des molécules de H_2 dans l'atmosphère, empêchant ainsi les éventuels mécanismes de recyclage. Notons que ces phénomènes de surface, et la forte production qu'ils représentent, ne doivent leur existence qu'à la configuration d'étude choisie (matériaux pulvérulents en poudre) qui exacerbe par définition les contributions surfaciques. En effet, en présence d'eau adsorbée une forte production de H_2 est observée du fait de la radiolyse indirecte de cette dernière. Il est extrêmement probable que ce mécanisme se substitue à la forte production surfacique observée dans le cas d'échantillons désorbés et qu'une additivité des productions de H_2 ne sera pas observée.

Conclusions et perspectives

Plan du chapitre n°6

6 Conclusions et perspectives 267

6.1 Bilan de l'étude 269

6.1.1 Contexte et enjeux 269

6.1.2 Stratégie et conditions expérimentales. 269

6.1.3 Radiolyse des solides comportant de l'eau liée 270

6.2 Transposition à un matériau cimentaire réel 273

6.2.1 Hypothèses de transposition.....273

6.2.2 Calcul des termes sources 275

6.3 Perspectives 278

6.3.1 Poursuite des travaux expérimentaux.....278

6.3.2 Poursuite des travaux de modélisation 279

6.1 Bilan de l'étude

6.1.1 Contexte et enjeux

L'entreposage et le stockage des déchets radioactifs cimentés impliquent la prise en compte du « risque hydrogène » afin de garantir la sureté des installations durant l'exploitation. Dans cet objectif, les différents termes-sources de ce gaz, potentiellement explosif, doivent être identifiés et quantifiés afin d'évaluer leur évolution à courte et à longue échéance. L'incorporation de déchets radioactifs (en particulier de type MA-VL) au sein d'une matrice cimentaire aboutit à un milieu physico-chimique complexe dans lequel coexistent de l'eau libre, de l'eau chimiquement liée. L'eau libre provient de la fraction d'eau liquide n'ayant pas réagi avec le ciment durant la phase d'hydratation et constitue le liquide poral. L'eau chimiquement liée, qui participe à la structure moléculaire des hydrates cimentaires, comprend l'eau de constitution (liaisons O-H) et l'eau de cristallisation. De par la nature même de l'application visée, les matrices cimentaires sont exposées à des rayonnements ionisants ce qui conduit à la décomposition radiolytique de l'eau et à la production de H_2. La production de H_2 issu de la radiolyse de l'eau libre est connue et fait l'objet d'estimations à partir de calculs de routine. Celle concernant l'eau chimiquement liée, plus hypothétique, nécessitait cependant d'être clarifiée. Dans ce contexte, cette étude a tenté de préciser et de quantifier la contribution en propre des phases solides à la production de H_2 d'origine radiolytique.

6.1.2 Stratégie et conditions expérimentales.

Afin de démontrer la contribution des phases solides, une approche expérimentale portant sur la synthèse et la radiolyse de minéraux modèles a été choisie. Pour mieux comprendre le comportement d'une pâte cimentaire, notre étude s'est focalisée exclusivement sur les produits d'hydratation du C_3S et du C_2S, qui constituent environ 75 % d'un ciment Portland standard avant son hydratation. Ces produits d'hydratation comprennent la portlandite et le C-S-H cimentaire. Le comportement du C-S-H cimentaire, matériau cryptocristallin complexe, a été approché par l'étude de trois C-S-H modèles cristallisés : la tobermorite 9 Å, la tobermorite 11 Å et la méta-jennite. Cette sélection raisonnée permet de répondre à plusieurs critères, parmi lesquels une proximité avec le C-S-H cimentaire et une stabilité en température suffisante. Ces trois minéraux, également sélectionnés pour leurs qualités démonstratives, présentent des teneurs en eau de constitution et de cristallisation variables permettant d'appréhender plus facilement le comportement de ces deux types d'eau sous rayonnement ionisant.

- Portlandite : $Ca(OH)_2$
- Tobermorite 9 Å : $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$
- Tobermorite 11 Å : $Ca_5Si_6O_{17}.5H_2O$
- Méta-jennite : $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$

- Eau de constitution
- Eau de cristallisation

La stratégie de l'étude s'appuie sur l'irradiation de minéraux totalement secs ne présentant pas d'eau adsorbée. Cette configuration permet d'évaluer la contribution propre des phases solides, sans inclure un terme-source additionnel provenant de la radiolyse de l'eau adsorbée. Dans cet objectif, un grand

soin a été apporté au retrait de l'eau adsorbée présente sur les échantillons. L'analyse de la littérature et certains résultats obtenus dans cette étude, suggèrent que la présence d'eau adsorbée résiduelle représente une source potentiellement très importante de H_2. Cette production non souhaitée est due à des phénomènes de transfert d'énergie, du solide vers l'eau adsorbée, et est fortement exacerbée par la nature pulvérulente des matériaux étudiés. Ce résultat implique qu'un traitement de désorption imparfait est potentiellement aussi problématique qu'une absence totale de traitement. Cet aspect est fréquemment sous-estimé dans la littérature, où de nombreuses études attribuent une production importante de H_2 à la radiolyse de phases solides sans caractérisation préalable de l'état de surface des minéraux étudiés.

Afin d'éviter ce biais expérimental, de nombreux traitements et protocoles ont été testés afin de retirer l'eau adsorbée en limitant au maximum l'altération des minéraux. Dans la plupart des situations, l'utilisation de certaines méthodes, couramment utilisées dans la littérature, telles que la lyophilisation, le séchage sous vide ou le lavage par solvant se sont révélées inefficaces dans la plupart des situations. Seule la combinaison d'un vide primaire ou secondaire et d'un traitement thermique à 140°C ou 180°C a permis de retirer intégralement l'eau adsorbée. Ces conditions sont bien plus drastiques que celles évoquées couramment dans la littérature et confirment que cet aspect est minimisé dans de nombreuses études expérimentales. A la lumière de ce constat, il devient évident qu'une grande partie des rendements disponibles dans la littérature intègrent une contribution de l'eau adsorbée et sont donc surévalués.

6.1.3 Radiolyse des solides comportant de l'eau liée

La mise au point de protocoles de désorption adaptés a permis de mettre en évidence, sans ambigüité, une radiolyse des minéraux modèles sélectionnés et une production de H_2 associée. Cette production a été étudiée avec des irradiations par des électrons accélérés pulsés de fort débit de dose (10^9 Gy.s^{-1}) et par rayonnement gamma à faible débit de dose (4-5 Gy.min^{-1}). Le **Tableau 39** récapitule les rendements radiolytiques obtenus pour chaque minéral étudié.

Tableau 39 *: Tableau récapitulatif des rendements radiolytiques déterminés sur les différents minéraux étudiés avec des irradiations par des électrons accélérés ou des rayonnements gamma. Les valeurs reportées ont été obtenues à température ambiante. Les rendements affichés pour les portlandite H.S. et L.S. correspondent au rendement total comprenant la production immédiate et différée de H_2.*

Minéral	$G(H)_2$ électrons accélérées (mol.J^{-1}) × 10^8	$G(H)_2$ rayonnement gamma (mol.J^{-1}) × 10^8	Production H_2 différée
*Portlandite H.S.	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	Oui
*Portlandite L.S.	0,1*	Non mesuré	Oui
Tobermorite 9 Å	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,2	Non
Tobermorite 11 Å	< 0,03	0,12 ± 0,06	Non
Méta-jennite	0,33 ± 0,05	0,44 ± 0,12	Non

**Cette valeur est probablement sous-estimée car l'intégralité de la production différée de H_2 n'a pas pu être mesurée en raison de la taille des particules.*

La production de H_2 mesurée est systématiquement plus élevée lorsque les irradiations sont menées avec des rayonnements gamma (**Tableau 39**). Cette différence doit être interprétée comme un effet de débit de dose. En effet, le fort débit de dose des irradiations par électrons accélérés entraîne un grand nombre de réactions parmi les précurseurs réactionnels, aboutissant à la reformation des liaisons initialement rompues. Le nombre d'espèces réactives survivantes est ainsi paradoxalement plus faible à fort débit de dose et la production de H_2 est inférieure. Notons que les rendements radiolytiques du **Tableau 39** sont plus faibles que celui de l'eau liquide, estimé à $G(H_2)_{eau}$ = 4,5 $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} pour des irradiations γ à faible débit de dose. Seule la tobermorite 9 Å permet de se rapprocher de la valeur de l'eau liquide avec un rendement qui reste néanmoins plus de deux fois inférieur. Ce point confirme l'hypothèse selon laquelle les matériaux cimentaires sont plus difficilement radiolysables que l'eau liquide.

Parmi les minéraux étudiés, la portlandite est la seule à être sujette à une production différée de H_2. Cet effet est dû à la création de H_2 dans le volume du matériau durant l'irradiation. Ce H_2 piégé est alors capable de migrer, via des phénomènes de subdiffusion, du volume du matériau vers l'atmosphère, entraînant ainsi un relâchement différé. Ce phénomène rend difficile la quantification de H_2 issu de la radiolyse de la portlandite car une partie de H_2 produit n'est pas directement accessible. Ce phénomène n'a pas été observé dans les C-S-H cristallisés étudiés mais était connu auparavant dans des hydroxydes d'aluminium. Sans être un phénomène courant, il pourrait s'agir d'un effet associé à la compacité de structure de certains minéraux. Toute étude s'intéressant à la production de H_2 radiolytique devrait s'assurer de son existence/absence sous peine de sous-estimer la quantité totale de H_2 créée durant l'irradiation. La portlandite est le minéral pour lequel la succession des événements amenant à la création de H_2 est la mieux comprise. La **Fig. 161** présente un récapitulatif des différents événements conduisant à la production de H_2 radiolytique.

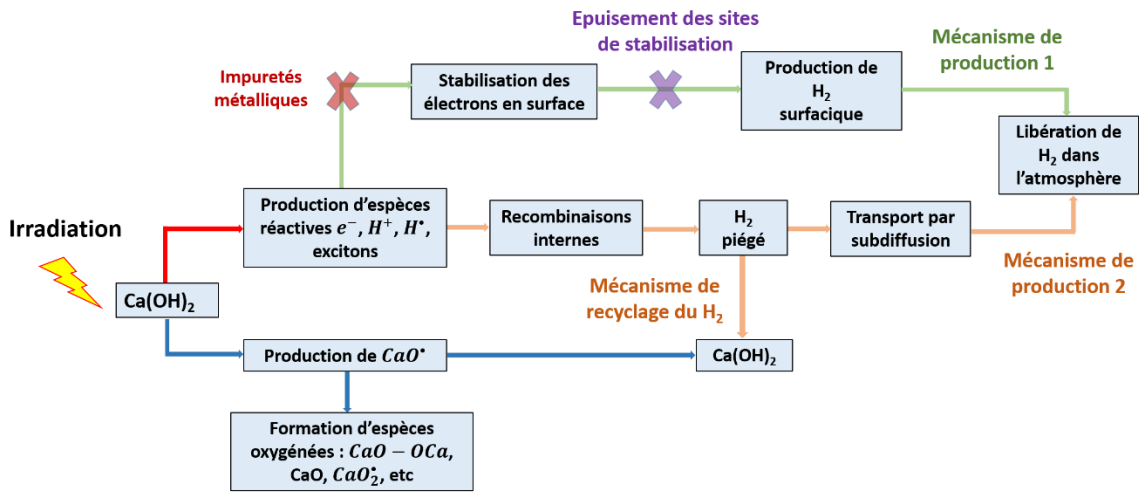

***Fig. 161** : Schéma récapitulatif simplifié de la production de H_2 radiolytique dans un échantillon de portlandite irradié.*

La **Fig. 161** montre que la radiolyse de la portlandite se caractérise par l'existence de deux voies de production de H_2. La première, dite « surfacique », implique la stabilisation d'électrons à la surface du

matériau. Ce moyen de production très efficace, peut être initialement inhibé par la présence d'impuretés métalliques pouvant consommer les électrons créés lors de l'interaction rayonnement/matière. Cette inhibition diminue à mesure que les impuretés métalliques changent de degrés d'oxydation. Bien que la nature exacte des impuretés responsables ne soit pas connue, de fortes suspicions existent sur Cr^{3+} et Mn^{2+}. Ce mécanisme de production présente une intensité qui décroît avec la dose reçue à mesure que les sites permettant la stabilisation des électrons en surface sont détruits. La nature exacte des sites de stabilisation, de même que leur mécanisme de destruction sont toutefois encore peu clairs. De façon inhérente, ce mode de production concerne essentiellement les échantillons de forte surface spécifique. La seconde voie de production implique la création de H_2 dans le volume du matériau et son transport par subdiffusion vers la surface. L'utilisation de données, issues de simulations de dynamique moléculaire et de mesures expérimentales, a permis de confirmer le caractère subdiffusif des processus de migration du H_2. C'est ce mode de transport lent qui explique l'existence d'un relargage retardé dans les échantillons de portlandite irradiés. Les mesures expérimentales ont cependant montré que le H_2 créé ne peut pas s'accumuler indéfiniment dans le volume du matériau. La saturation observée implique nécessairement l'existence de mécanismes de recyclage entre les molécules de H_2 piégées et les radicaux oxydants formés.

Concernant les C-S-H cristallisés, une des conclusions les plus importantes de cette étude est que l'eau de cristallisation, pourtant thermiquement moins stable que l'eau de constitution, est beaucoup moins sensible aux rayonnements ionisants que l'eau de constitution. Ce résultat est de première importance car l'eau de cristallisation représente, d'après le (**Tableau 4**) de l'état de l'art, environ 45% de l'eau chimiquement liée présente dans une matrice cimentaire. Ainsi, la tobermorite 11 Å qui ne contient que de l'eau de cristallisation ne produit pas de H_2 lorsqu'elle est irradiée par électrons accélérés et très peu de H_2 lorsqu'elle est irradiée par des rayonnements gamma. Ce résultat est également vrai pour la méta-jennite, pour laquelle les différentes expériences menées suggèrent que la production de H_2 observée n'est due qu'à la présence d'eau de constitution. Cette absence de production de H_2 par radiolyse de l'eau de cristallisation n'est cependant pas due aux mêmes mécanismes dans les deux minéraux. Ainsi, il semblerait que les molécules d'eau de cristallisation soient effectivement « radiolysées » dans la tobermorite 11 Å. Cette affirmation peut être défendue par l'existence de radicaux $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$, observés par résonance paramagnétique électronique sur des échantillons préalablement irradiés dans l'azote liquide. Cependant, les radicaux $H^{\bullet}$, briques élémentaires de la formation de H_2, réagiraient majoritairement avec d'autres défauts de la structure pour conduire à la production de liaisons SiO-H, initialement absentes du minéral. L'absence de production de H_2 serait donc due à une capture des radicaux $H^{\bullet}$ par les autres défauts générés dans la structure. Pour la méta-jennite, qui contient également de l'eau de cristallisation, aucune preuve tangible d'une éventuelle radiolyse de l'eau de cristallisation n'a pu être observée dans ce minéral. Il est donc envisageable que l'eau de cristallisation ne soit pas sujette à la radiolyse dans ce minéral. Notons qu'un mécanisme de dissociation/reformation très rapide de la liaison O-H de l'eau, justifié par un effet de confinement plus important dans ce minéral serait également possible. Cette alternative conduit cependant *in fine* au même résultat qu'une absence de production de H_2 par radiolyse de l'eau de cristallisation. Bien que l'eau de cristallisation ne contribue pas à la production de H_2, la méta-jennite

reste néanmoins capable de produire H_2 sous rayonnement ionisants de par la présence d'eau de constitution dans ce minéral.

Concernant la tobermorite 9 Å, ce minéral présente un rendement de production de H_2 parmi les plus élevés de tous les minéraux étudiés. Ce résultat est d'autant plus intrigant que ce minéral contient le moins d'eau chimiquement liée et qu'il a été démontré que les radicaux $H^{\bullet}$, formés dans le volume du matériau durant l'irradiation, ne permettaient pas de produire H_2. De ce point de vue, la tobermorite 9 Å présente un comportement similaire à celui de la tobermorite 11 Å. Bien que les radicaux $H^{\bullet}$ ne présentent pas la même origine dans les deux minéraux : eau de cristallisation dans la tobermorite 11 Å et eau de constitution dans la tobermorite 9 Å, il semblerait que ces radicaux réagissent préférentiellement dans une réaction de formation/reformation des liaisons SiO-H, plutôt que dans la création d'une molécule de H_2. Ainsi, les différentes expériences réalisées ont montré que la forte production de H_2 de ce minéral provenait exclusivement de la radiolyse de liaisons SiO-H de surface. Globalement, bien que les échantillons étudiés soient exempts d'eau adsorbée, il apparaît clairement que la production de H_2 est fortement gouvernée par des phénomènes de surface. Cet effet est particulièrement visible pour la portlandite et la tobermorite 9 Å. Dans le cas de la portlandite, l'étude de deux échantillons de surfaces spécifiques différentes a montré que la production de H_2 était bien plus importante dans les échantillons de forte surface spécifique. Cette différence s'explique par les phénomènes de transport facilités mais également par le mécanisme de production par stabilisation d'électrons qui concerne majoritairement les échantillons de forte surface spécifique. Concernant la tobermorite 9 Å, la déshydroxylation des liaisons de surface d'un échantillon chauffé à 300°C a permis d'inhiber complètement la formation de H_2 radiolytique. De manière générale, il semblerait que les espèces réactives formées par l'irradiation dans le volume des matériaux présentent une tendance à migrer vers la surface des échantillons. Ce phénomène est évidemment corrélé au caractère pulvérulent des matériaux étudiés qui, en plus de maximiser la surface d'échange solide/atmosphère, limite les distances à parcourir permettant ainsi à plus d'espèces réactives de gagner la surface.

6.2 Transposition à un matériau cimentaire réel

Les matériaux investigués dans cette étude correspondent à des matériaux modèles pulvérulents et non à une pâte cimentaire à l'état massif. Bien qu'ils aient été sélectionnés pour leur proximité avec la pâte de ciment, les minéraux modèles ne peuvent évidemment pas donner de résultats directement transposables à un matériau réel. Plusieurs ajustements peuvent être cependant effectués afin d'estimer la contribution des phases solides à la production de H_2 au sein d'un matériau cimentaire.

6.2.1 Hypothèses de transposition

H_2 détecté après irradiation des différents minéraux résulte d'un couplage *in situ* entre la création d'espèces précurseurs, leur recombinaison en espèces variées, (comportant la formation et la destruction de H_2), et le transport intra-cristallin de ce dernier. Si quelques mécanismes élémentaires ont été évoqués au cours de ce travail, il est évident que la description globale de la production de H_2 par un jeu d'équations chimiques et de transport demeure lacunaire. Ce dernier point suggère qu'afin

de prendre en compte la contribution additionnelle de chaque solide, les connaissances actuelles doivent être complétées sur la plupart des phénomènes en amont (production, recyclage, transport).

De par la stratégie choisie, l'étude s'est concentrée uniquement sur les produits d'hydratation du C_3S et du C_2S. Dans la mesure où ces deux composants représentent 75% du ciment avant son d'hydratation, il est possible de supposer, en première approche, que la pâte cimentaire n'est constituée que par ces produits d'hydratation. En assimilant la pâte de ciment à un mélange de C-S-H cimentaire et de portlandite et en supposant une additivité des contributions des deux phases, il est possible d'écrire un terme-source correspondant à la radiolyse des phases solides :

$$G(H_2)_{ciment} = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{tot}}.G(H_2)_{Ca(OH)_2} + \frac{m_{C-S-H}}{m_{tot}}.G(H_2)_{C-S-H} \qquad \textbf{Eq. 84}$$

Les rendements radiolytiques déterminés sur les minéraux modèles ne sont pas directement exploitables. En effet, les expériences d'irradiation ont montré qu'une partie importante de la production de H_2 était due à des phénomènes de surface. Ces phénomènes comprennent la production de H_2 par stabilisation d'électron pour la portlandite et la radiolyse des liaisons de surface par voie excitonique pour la tobermorite 9 Å. Dans le cas de la méta jennite qui produit une quantité significative de H_2 sous irradiation, l'importance des mécanismes de surface est inconnue. A la lumière des observations précédentes, il est donc possible de décomposer le terme source d'un solide par une contribution surfacique et une contribution volumique.

$$G(H_2)_{totale}^{solide} = G(H_2)_{surface}^{solide} + G(H_2)_{volume}^{solide} \qquad \textbf{Eq. 85}$$

Notons que l'expression précédente n'est vraie que dans le cas d'un système complètement sec. En effet, l'existence du terme $G(H_2)_{surface}^{solide}$ suppose d'amener des espèces très réactives à la surface du matériau. En présence d'eau adsorbée cette dernière capte ces espèces réactives et subit une radiolyse indirecte accrue. Ce cas de figure correspond à la substitution du terme $G(H_2)_{surface}^{solide}$ par un terme $G(H_2)_{eau}^{indirecte}$ en présence d'eau adsorbée. Afin de prendre en compte une radiolyse due à l'absorption directe de l'énergie par l'eau, un terme $G(H_2)_{eau}^{directe}$ est également ajouté. Ainsi, en présence d'eau adsorbée, le rendement radiolytique totale du système s'écrit :

$$G(H_2)_{totale}^{sol+eau} = G(H_2)_{eau}^{directe} + G(H_2)_{eau}^{indirecte} + G(H_2)_{volume}^{solide} \qquad \textbf{Eq. 86}$$

Les termes $G(H_2)_{eau}^{directe}$ et $G(H_2)_{eau}^{indirecte}$ sont essentiellement pris en compte dans les modèles de simulation actuels et seul le terme $G(H_2)_{volume}^{solide}$ nécessiterait une évaluation permettant de les affiner. Il apparaît aujourd'hui clair que le scénario consistant à irradier des minéraux exempts d'eau adsorbée conduit à la création de mécanismes surfaciques, traduit par le terme $G(H_2)_{surface}^{solide}$, qui n'existeraient probablement pas en présence d'eau en contact. Ce biais expérimental, non connu au début de l'étude, empêche l'additivité des termes-sources d'un point de vue formel. Ainsi la prise en compte des termes-sources solides dans le contexte d'une matrice cimentaire nécessiterait d'évaluer la contribution surfacique et volumique des différentes phases solides.

6.2.2 Calcul des termes sources

Les expériences d'irradiation réalisées ont montré que le terme-source apparent $G(H_2)_i$ des minéraux dépendait du débit de dose de l'irradiation (**Tableau 39**). Dans le contexte d'un colis de déchets radioactifs cimentés, le débit de dose sera inférieur au débit de dose le plus faible étudié. Il apparaît donc pertinent de considérer le rendement radiolytique déterminé par irradiation γ pour la prise en compte d'un terme-source solide.

Bien que la portlandite soit naturellement présente au sein de la pâte cimentaire, la transposition des résultats obtenus en laboratoire à la portlandite présente dans la matrice cimentaire est délicate. En effet, ce minéral présente un comportement complexe sous irradiation. L'existence de deux voies de production de H_2, la présence d'impuretés, la capacité de rétention de H_2 créé dans le volume, et d'une production variable avec la surface spécifique du matériau, sont autant de paramètres qui rendent difficile la transposition des résultats obtenus à un cas réel. La plupart des résultats, obtenus sur la portlandite, concernent la portlandite H.S. dont la taille moyenne est de l'ordre de 100 nm. Cette taille est trop faible et ne semble pas représentative de la taille caractéristique de la portlandite dans une matrice cimentaire. La **Fig.10** présentée dans le chapitre « Etat de l'art » a permis d'établir que l'essentiel de la portlandite se trouve probablement sous forme de microcristaux au sein de la pâte cimentaire. En supposant que la majeure partie de la portlandite se trouve sous forme de microcristaux, il apparaît plus logique d'utiliser les résultats obtenus sur la portlandite L.S. dont la taille moyenne, de l'ordre de 1 µm, se rapproche davantage de celle de la portlandite cimentaire. La quantité de résultats obtenus sur la portlandite L.S. est toutefois beaucoup moins importante que celle sur la portlandite H.S., et plusieurs lacunes empêchent une utilisation directe. Dans ce contexte, il apparaît plus pertinent d'estimer le terme source de la portlandite selon plusieurs scénarios plus ou moins pessimistes :

Scénario très défavorable : Ce scénario consiste à considérer le rendement radiolytique de la portlandite comme égal au rendement radiolytique totale de la portlandite H.S. irradiée par rayonnement gamma ($1{,}4 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}). Ce scénario est extrêmement défavorable car il néglige totalement les capacités de rétention et de recyclage interne du minéral. De plus, aucune distinction entre la production volumique et surfacique n'est effectuée. Cela revient à considérer que la moindre molécule de H_2 créée par radiolyse de la portlandite se retrouve instantanément dans l'atmosphère.

Scénario défavorable : Un scénario moins défavorable et plus réaliste que le précédent consiste à considérer uniquement le rendement de production immédiate de la portlandite H.S. sous irradiation gamma (**Fig. 75**) . Ce scénario permet de tenir compte des capacités de rétention et de recyclage interne du minéral. La portlandite se comporte alors comme un matériau tampon. H_2 est produit et partiellement stocké dans le matériau mais la chaîne de recyclage interne empêche son accumulation infinie et maintient une concentration stable. Une partie de ce H_2 migre par subdiffusion du volume vers la surface et contribue à la production nette de H_2. Le terme de production tient compte de cette migration et comptabilise également la production surfacique de H_2 par stabilisation d'électrons. Dans

ces conditions, le rendement à appliquer initialement au terme-source « portlandite » est $G(H_2) = 0{,}81 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}.

Scénario réaliste : L'approche la plus réaliste revient à considérer le terme de production immédiate de la portlandite L.S. irradiée par rayonnement gamma. La faible surface spécifique de la portlandite L.S. en fait un matériau bien plus représentatif de la portlandite cimentaire (**Fig.10**). Cette faible surface spécifique conduit naturellement à limiter la production surfacique de H_2 dont l'existence dans le cas d'un matériau réel est de toute façon discutable de par la présence d'eau porale. La production par irradiation γ de la portlandite L.S. n'a toutefois pas pu être mesurée et seules des irradiations par électrons accélérés ont pu être réalisées sur ce minéral. Il a toutefois été systématiquement remarqué qu'un facteur 2 à 3 maximum existait entre la production de H_2 par rayonnement γ et par électrons accélérés. Ainsi, une correction pessimiste consistant à multiplier le rendement radiolytique déterminé par électrons accélérés par un facteur trois conduit à un rendement $G(H_2) = 0{,}24 \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Le **Tableau 40** résume les rendements radiolytiques apparents pouvant être considérés pour la portlandite cimentaire dans chacun des trois scénarios envisagés.

Tableau 40 *: Tableau récapitulatif du terme-source possible de la portlandite cimentaire selon différents scénarios*

Scénario	très défavorable	défavorable	réaliste
$G(H)_2$ (mol.J^{-1}) ×10^8	1,4 ± 0,2	0,81 ± 0,05	0,24 ± 0,03

Notons que les résultats du **Tableau 40** correspondent à des rendements apparents mesurés à faibles doses. Or, les différentes expériences d'irradiation menées à des doses élevées sur la portlandite indiquent une diminution progressive de la capacité du minéral à produire H_2. Il est donc très probable que ces rendements apparents diminuent progressivement avec le temps dans le cas d'un contexte opérationnel.

Concernant le C-S-H cimentaire, la stœchiométrie moyenne établie par d'autres études permet de considérer qu'elle peut être approchée par la formule $Ca_{11}Si_6O_{20}(OH)_6.8H_2O$. Cette stœchiométrie est proche de celle de la méta-jennite $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6.4H_2O$. Seule la teneur en eau de cristallisation est fondamentalement différente. Cependant, conformément aux résultats obtenus sur la tobermorite 11 Å et la méta-jennite, il peut être supposé en première approche que l'eau de cristallisation ne contribue pas à la production de H_2. Le retrait de la contribution de l'eau de cristallisation permet de rapprocher davantage la stœchiométrie du C-S-H cimentaire de celle de la méta-jennite. En particulier ces deux milieux présentent un rapport *Ca/Si* proche et une teneur en eau de constitution similaire. Faute de description plus réaliste, la radiolyse du C-S-H cimentaire peut donc être évaluée à travers la production observée sur les échantillons de méta-jennite.

Les essais réalisés par irradiation γ de la méta-jennite ont indiqué que ce minéral présentait un rendement radiolytique pouvant être estimé à $G(H_2) = (0{,}44 \pm 0{,}12) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. L'absence de production différée rend plus facile la transposition des résultats expérimentaux à un matériau réel. Contrairement à la portlandite, les échantillons de méta-jennite n'ont cependant pas pu être fabriqués

avec plusieurs surfaces spécifiques. L'influence de ce paramètre est donc inconnue. Notons toutefois que dans le cas d'un matériau cimentaire la longueur de cohérence cristalline est d'environ 1 à 2 nm. Cette longueur est de seulement 20 à 30 nm pour les échantillons de méta-jennite ce qui permet néanmoins de considérer qu'une transposabilité des résultats est envisageable. Rappelons toutefois qu'il s'agit ici d'une hypothèse forte et qu'en l'absence de connaissance supplémentaire, il n'est pas possible de procéder autrement.

En tenant compte des termes-sources établis précédemment pour le C-S-H cimentaire et la portlandite, il est possible de reconstituer un terme-source global dû aux phases solides d'une pâte de ciment dans l'hypothèse où cette dernière est assimilée aux produits d'hydratation du C_3S. Le bilan d'hydratation d'une pâte de C_3S, établi par Bouniol [7] dans la réaction **R. 7** implique que la portlandite représente 30% en masse dans la pâte de C_3S hydratée et le C-S-H cimentaire 70%. Etant donné que la contribution de la portlandite a été déclinée en 3 scénarios possibles, trois scénarios sont envisageables pour la contribution globale des phases solides (portlandite et C-S-H cimentaire ensemble).

Tableau 41 *: Evaluation du rendement radiolytique de production des phases solides d'une pâte de C_3S hydratée selon différents scénarios.*

Scénario	Très défavorable	Défavorable	Réaliste
$G(H_2)$ (mol.J^{-1}) $\times 10^8$	0,73 ± 0,11	0,55 ± 0,1	0,39 ± 0,09

Notons que les rendements rapportés dans le **Tableau 41** ont été établis sur la base de mesures expérimentales, réalisées à température ambiante. Les expériences d'irradiation par électrons accélérés réalisées sur la portlandite ont démontré que la température était un paramètre susceptible d'augmenter le rendement radiolytique. Aucune mesure à haute température n'a pu être effectuée sur les C-S-H cristallisés, et, en particulier, sur la méta-jennite. L'influence de ce paramètre est donc inconnue. Il est cependant probable que le rendement radiolytique de contribution des phases solides soit plus important dans le cadre d'un contexte opérationnel où la température est plus élevée que la température ambiante. En l'absence de mesures supplémentaires, il est toutefois impossible d'estimer son impact.

Ainsi, il apparaît plausible que les phases solides se comportent comme un matériau source présentant un rendement radiolytique compris entre (0,39 ± 0,09) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1} et (0,73 ± 0,11) $\times 10^{-8}$ mol.J^{-1}. Notons que les valeurs proposées intègrent de nombreuses simplifications et ne sauraient sortir du cadre des hypothèses dans lesquelles elles ont été formulées :

- Pâte de ciment associée aux produits d'hydratation du C_3S.
- Portlandite présente sous forme de microcristaux.
- Absence de contribution de l'eau de cristallisation.
- Phénomènes de production surfacique négligés.
- Irradiation à température ambiante.
- Additivité des contributions solides.

L'évolution des rendements apparents avec la dose reçue demeure incertaine. Les rendements affichés dans les trois scénarios (**Tableau 41**) ont été calculés en utilisant les mesures effectuées par irradiation gamma. Le faible débit de dose de ces irradiations n'a pas permis d'atteindre des doses de plusieurs MGy. Cependant les irradiations par électrons accélérés effectuées à plusieurs MGy sur la portlandite (**Fig. 74**) suggèrent une capacité de production de H_2 des phases solides décroissante. Ce dernier point est particulièrement vrai pour les scénarios très défavorables et défavorables qui intègrent des termes-sources dont on sait que l'activité va décroître. Le scénario apparaissant le plus probable $(0,39 \pm 0,09) \times 10^{-8}$ mol.J^{-1} correspond en revanche à une production de H_2 de la portlandite qui reste relativement stable sur plusieurs MGy. Aucune irradiation à plusieurs MGy n'a pu être effectuée sur la méta-jennite. La diminution du rendement apparent de H_2 pour ce minéral avec la dose est donc inconnue. Ainsi, bien qu'une légère diminution soit probable, il est impossible de se prononcer sur l'évolution de ce rendement qui pourrait rester globalement constant sur plusieurs MGy.

6.3 Perspectives

Bien que le travail réalisé au cours de cette étude ait permis de réaliser des avancées importantes dans la compréhension que nous avons de la radiolyse des constituants d'une pâte cimentaire, il est évident que le niveau de description atteint est encore incompatible avec une prise en compte à vocation opérationnelle (simulations de la radiolyse). De plus, certains choix effectués au cours de ce travail de thèse pourraient conduire à une divergence entre les résultats obtenus en laboratoire et ceux issus d'un contexte opérationnel. Afin d'améliorer notre compréhension du sujet, une liste non exhaustive de points pouvant être investigués dans les prochaines années est proposée dans cette partie.

6.3.1 Poursuite des travaux expérimentaux

Une poursuite des travaux expérimentaux pourrait être effectuée afin d'affiner la compréhension que nous avons de la radiolyse du milieu cimentaire. Quelques axes d'études permettant une consolidation des connaissances et protocoles établis au cours de cette thèse sont présentés ici.

Afin de simplifier un sujet complexe pour lequel peu d'informations étaient disponibles, l'étude réalisée à sciemment choisi de ne s'intéresser qu'aux produits d'hydratation du C_3S et du C_2S. Bien que ces deux phases représentent 75% du ciment avant son hydratation, il est évident que ce choix implique par nature une description partielle de la pâte cimentaire. En particulier, la présence d'aluminium dans le ciment conduit à la formation de C-A-S-H qui peuvent être perçus comme des C-S-H dans lesquels des tétraèdres de silicate ont été substitués par des tétraèdres d'aluminate. L'effet de cette substitution est inconnu sur la radiolyse et des C-A-S-H pourraient être fabriqués et étudiés selon les mêmes protocoles que ceux utilisés ici pour les C-S-H cristallisés.

La présence d'impuretés dans les échantillons de portlandite H.S. a montré que ces dernières pouvaient modifier de façon importante la production de H_2. Ce point est d'autant plus intéressant que les impuretés semblent pouvoir réduire les quantités de H_2 produites en réagissant avec les précurseurs de H_2. La quantité d'impuretés métalliques dans un matériau réel est probablement très élevée. La création

d'échantillons contenant une proportion d'impuretés contrôlées, parmi les plus représentatives de celles pouvant être trouvées dans un matériau réel, pourrait constituer un axe d'étude intéressant.

L'utilisation de minéraux modèles a permis de donner des clefs de compréhension dans la connaissance que nous avons de la radiolyse du milieu cimentaire. En particulier, les rôles des surfaces, de certaines impuretés, et la prédisposition différente de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution à la radiolyse ont été mis en évidence grâce aux différents minéraux modèles sélectionnés. Néanmoins, la nature cristalline des minéraux choisis rend difficile la transposition des résultats obtenus sur C-S-H cristallisé au C-S-H cimentaire. Ce point pourrait être partiellement résolu en travaillant directement sur une pâte de C_3S hydratée. L'avantage d'une telle approche serait évidemment de retrouver le caractère cryptocristallin du C-S-H cimentaire. La production d'une pâte de C_3S hydratée, exempte d'eau adsorbée, représente l'étape la plus délicate d'une telle étude. Il est évident que le retrait de l'eau libre d'une pâte de C_3S hydratée va inévitablement entraîner une altération du C-S-H cimentaire. Néanmoins, de façon analogue à ce qui a été effectué pour la tobermorite 11 Å et la méta-jennite, il est probablement possible de sélectionner un traitement permettant le retrait de l'eau adsorbée tout en minimisant les dommages sur la pâte cimentaire.

6.3.2 Poursuite des travaux de modélisation

Dans le cadre d'une irradiation, le solide se comporte comme un réacteur chimique dans lequel l'évacuation de H_2 dans l'atmosphère représente l'étape finale d'une série d'événements couplés impliquant la production d'espèces réactives, de recombinaisons et des processus de transport. Les mesures par résonance paramagnétique électronique, effectuées à basse température, permettent d'avoir accès aux espèces très réactives si ces dernières sont paramagnétiques. A l'autre bout de la chaîne, les analyses par micro chromatographie en phase gazeuse permettent d'accéder à la production finale de H_2. De ce point de vue, ces deux méthodes permettent d'avoir accès aux étapes initiales et finales de la chaîne d'événements amenant à la libération de H_2 dans l'atmosphère. Cependant, les étapes intermédiaires de recombinaison interne et de transport des espèces réactives au sein du solide restent encore floues. En l'absence d'une telle description, la modélisation de la contribution des phases solides restera grossière et cantonnée à l'estimation d'un terme de production intégrant l'ensemble des étapes en amont. Le recours à des moyens de simulations à l'échelle moléculaire tels que la DFT et la dynamique moléculaire (DM) apparaît comme une piste prometteuse dans la description de ces étapes intermédiaires. L'utilisation de la dynamique moléculaire a par exemple permis de mettre en évidence le caractère subdiffusif de la propagation des molécules de H_2 dans les cristaux de portlandite. L'utilisation de cette même méthode, appliquée à d'autres espèces chimiques, permettrait d'identifier leur mode de transport au sein de différents minéraux. Une autre application possible consisterait à identifier les réactions chimiques de recombinaison les plus probables entre les différentes espèces générées. En utilisant comme base d'entrée les espèces réactives identifiées par RPE, cette approche pourrait permettre à terme d'écrire les équations de couplage chimie/transport dans un solide comme la portlandite (**Fig. 162**).

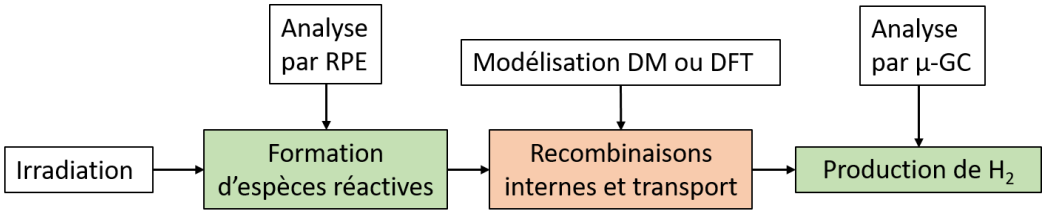

Fig. 162 *: Méthodes pouvant être utilisées afin d'obtenir une vision plus précise de la radiolyse des phases solides.*

Le caractère très hydraté de certains minéraux tels que la jennite, la tobermorite 14 Å empêche leur étude expérimentale dans une configuration parfaitement désorbée. Concernant la tobermorite 14 Å et la méta-jennite, une simple mise sous vide à température ambiante suffit à les convertir en tobermorite 11 Å et en méta-jennite. A moins d'une rupture dans l'approche de désorption, ces minéraux ne peuvent actuellement pas être étudiés dans une configuration totalement désorbée. Ces minéraux sont tous très riches en eau de cristallisation. Il a été établi que cette forme d'eau ne conduit pas à la production de H_2 pour les minéraux analysés dans cette étude. En l'état des connaissances actuelles, ce résultat n'est cependant pas généralisable, en particulier pour des minéraux très hydratés. De ce point de vue, une approche numérique basée sur des simulations DFT pourrait constituer une piste intéressante. L'objectif serait de modéliser l'interaction rayonnement/matière dans les différents minéraux et, en particulier, de regarder la réactivité des radicaux $H^{\bullet}$. La subtilité de ces simulations repose en grande partie sur le choix des bases de fonctions d'onde. De ce point de vue, la reproduction des résultats expérimentaux obtenus sur la tobermorite 9 Å, 11 Å et la méta-jennite pourrait correspondre à une première étape permettant de valider les paramètres de simulation. Une seconde étape de transposition des simulations, à des minéraux plus hydratés, pourrait ainsi permettre leur étude sans passer par les voies expérimentales actuellement hors de portée.

L'utilisation des outils de simulation est également pertinente dans le cas d'une analyse systémique. L'objectif d'une telle approche consisterait à étudier la production de H_2 résultant de l'irradiation d'un système contenant une grande quantité d'eau libre. L'absence de protocole de désorption permettrait ainsi d'étudier des minéraux fragiles, tels que la tobermorite 14 Å, la jennite ou même directement le C-S-H cimentaire et qui ne peuvent pas être étudiés par voie sèche. L'utilisation d'un outil numérique simulant la radiolyse de l'eau dans cet environnement, permettrait alors de déduire les termes de production des phases solides par comparaison avec des mesures expérimentales. Notons que cette approche présente l'intérêt de s'affranchir des principaux biais expérimentaux (compromis sur les minéraux étudiés, occurrence de mécanismes surfaciques, présence d'eau adsorbée) mais nécessite une modélisation fine de la radiolyse de l'eau.

Bibliographie

1. Mobasher N., Bernal S.A., Kinoshita H., Sharrad C.A. Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation. J Mater Res. 2015;30(9):1563–71.

2. Bouniol P. Etat Des Connaissances Sur La Radiolyse de l'eau Dans Les Colis de Déchets Cimentés et Son Approche Par Simulation. Rapport CEA-R-6069. 2004.

3. Bouniol P., Bjergbakke E. A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. J Nucl Mater. 2008;372(1):1–15.

4. LaVerne J.A., Tandon L. H2 and Cl2 production in the radiolysis of calcium and magnesium chlorides and hydroxides. J Phys Chem A. 2005;109(12):2861–5.

5. Acher L. Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs. Thèse de Doctorat de l'université de Paris Saclay; 2018.

6. Yin C. Hydrogen production from irradiated calcium silicate hydrate. Thèse de Doctorat de l'université de Paris Saclay; 2019. Available from: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02438017

7. Bouniol P. Contribution of the Tricalcium Silicate Hydration Products to the Formation of Radiolytic H2: A Systemic Approach. J Adv Concr Technol. 2022;20(2):72–84.

8. Locher F.W. Stoichiometry of tricalcium silicate hydration. Symp Struct Portl Cem Paste Concr. 1966;Rep. No. 9(1):300–308.

9. Brouwers H.J.H. The work of Powers and Brownyard revisited : Part 1. Cem Concr Res. 2004;34:1697–716.

10. Diamond S. The microstructure of cement paste and concrete — a visual primer. Cem Concr Compos. 2004;26:919–33.

11. Allen A.J., Thomas J.J., Jennings H.M. Composition and density of nanoscale calcium – silicate – hydrate in cement. Nat Mater VOL 6. 2007;6:311–6.

12. Groves G.W., Le Sueur P.J., Sinclair W. Transmission Electron Microscopy and Microanalytical Studies of Ion-Beam-Thinned Sections of Tricalcium Silicate Paste. J Am Ceram Soc. 1986;69(4):353–6.

13. Grutzeck M.W., Roy D.M. Electron microprobe studies of the hydration of 3CaO.SiO2. Nature. 1969;223:492–4.

14. Richardson I.G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. Cem Concr Compos. 2000;22:97–113.

15. Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cem Concr Res. 2004;34(9):1499–519.

16. Mohan K., Taylor H.F.W. Analytical Electron Microscopy of Cement Pastes: IV, Beta-Dicalcium Silicate Pastes. J Am Ceram Soc. 1980;63(5–6):336–7.

17. Rayment D.L., Majumdar A.J. The composition of the C-S-H phases in portland cement pastes. Cem Concr Res. 1982;12(6):753–64.

18. Richardson I.G., Groves G.W. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. J Mater Sci. 1993;28:265–77.

19. Zhang X., Chang W., Zhang T., Ong C.K. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. J Am Ceram Soc. 2000;83(10):2600–4. Available from: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01595.x

20. Renaudin G., Russias J., Leroux F., Frizon F. Structural characterization of C – S – H and C – A – S – H samples — Part I : Long-range order investigated by Rietveld analyses. J Solid State Chem. 2009;182:3312–9.

21. Taylor H.F.W. Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures. J Chem Soc. 1950;(0):3682–90.

22. Lecoq X. Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du C3S et des caractéristiques de ses produits de réaction. Unviersité de Bourgogne; 1993.

23. Fujii K., Kondo W. Heterogeneous Equilibrium of Calcium Silicate Hydrate in Water at 30°C. J Chem Soc Trans. 1981;(2):645–51.

24. Grutzeck M., Benesi A., Fanning B. Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates. J Am Ceram Soc. 1989;72(4):665–8.

25. Minet J. Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium Hydratés Hybrides. Thèse de Doctorat de l'université Paris XI, Orsay; 2003.

26. Lothenbach B., Nonat A. Cement and Concrete Research Calcium silicate hydrates : Solid and liquid phase composition. Cem Concr Res. 2015;78:57–70. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019

27. Bernal J.D. The Structures of Cement Hydration Compounds. In: CHemistry of Cement. 1952. p. 216–36.

28. Galvánková L., Másilko J., Solný T., Štěpánková E. Tobermorite Synthesis under Hydrothermal Conditions. Procedia Eng. 2016;151:100–7.

29. Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H. Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration. J Phys Chem. 1962;66(10):1804–9.

30. Fujii K., Energy G.F., Solution C. s h S. Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). Commun Am Ceram Soc. 1983;66:220–1.

31. Bonaccorsi E., Merlino S., Kampf A.R. The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase. J Am Ceram Soc. 2005;88(3):505–12.

32. Gard J.A., Taylor H.F.W. Calcium Silicate Hydrate (II). Cem Concr Res. 1976;6(5):667–78.

33. Kirkpartick R.J., Yarger J.L., McMillan P.F., Yu P., Cong X. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. Adv Cem Based Mater. 1997;5(3–4):93–9.

34. Richardson I.G. The calcium silicate hydrates. Cem Concr Res. 2008;38(2):137–58.

35. Taylor H.F.. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. J Am Ceram Soc. 1986;69(6):464–667.

36. Pourbeik P. Nanostructure and Engineering Properties of 1.4 nm Tobermorite , Jennite and Other Layered Calcium Silicate Hydrates. University of Ottawa; 2015.

37. Richardson I.G., Groves G.W. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. Cem Concr Res. 1992;66(22):1001–10.

38. Richardson I.G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the

structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaol. Cem Concr Res. 2004;34(9):1733–77.

39. Cong X., Kirkpatrick R.J. 29Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. Adv Cem Based Mater. 1996;7355(3):144–56.

40. Grangeon S., Fernandez-martinez A., Baronnet A. Quantitative X-ray pair distribution function analysis of nanocrystalline calcium silicate hydrates : a contribution to the understanding of cement chemistry research papers. J Appl Crystallogr. 2017;50:1–8.

41. Richardson I.G. Model structures for C-(A)-S-H(I). Acta Crystallogr Sect B. 2014;70:903–23.

42. Pellenq R.J.M., Kushima A., Shahsavari R., Van Vliet K.J., Buehler M.J., Yip S., et al. A realistic molecular model of cement hydrates. Proc Natl Acad Sci U S A. 2009;106(38):16102–7.

43. Grangeon S., Claret F., Roosz C., Sato T., Gaboreau S., Linard Y. Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: Insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance. J Appl Crystallogr. 2016;49:771–83.

44. Stade V.H., Wieker W. Bildung und Eigenschaften einer schlecht geordneten Calciumhydrogendisilicatphase. Z anorg allg Chem. 1980;70:55–70.

45. Midgley H.G. The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements. Cem Concr Res. 1979;9(1):77–82.

46. Chen J.J., Sorelli L., Vandamme M., Ulm F. josef, Chanvillard G. A Coupled Nanoindentation/SEM-EDS Study on Low Water/Cement Ratio Portland Cement Paste: Evidence for C–S–H/Ca(OH) 2 Nanocomposites. J Am Ceram Soc. 2010;93(5):1484–93.

47. Kunhi Mohamed A., Parker S.C., Bowen P., Galmarini S. An atomistic building block description of C-S-H - Towards a realistic C-S-H model. Cem Concr Res. 2018;107:221–35. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.007

48. Jennings H.M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. Cem Concr Res. 2008;38(3):275–89.

49. Duque-redondo E., Bonnaud P.A., Manzano H. A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models , their applications , and practical aspects. Cem Concr Res. 2022;156(April):106784. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106784

50. Nonat A. Chapitre 2 : L'hydratation des ciments. In: La durabilité des bétons (2e Edition). Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées; 2008. p. 35.

51. Ramachandran V.S. DIFFERENTIAL THERMAL METHOD OF ESTIMATING CALCIUM HYDROXIDE IN CALCIUM SILICATE AND CEMENT PASTES. Cem Concr Res. 1979;9(6):677–84.

52. Moukwa M., Farrington S., Youn D. Determination of Ca(OH)2, in hydrated cement paste by differential scanning calorimetry. Thermochimica Acta. 1992;195:231–7.

53. Boyer J.P., Berger R.L. Influence of Temperature Increases During the Induction Period of C3S Hydration on the Microstructure and Strength of C3S Mortars. J Am Chem Soc. 1980;63(11–12):675–80.

54. Brownyard T.C.P. and T.L. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. ACI J Proc. 1947;43(9).

55. Jensen O.M., Hansen P.F. Water-entrained cement-based materials I . Principles and theoretical background. Cem Concr Res. 2001;31:647–54.

56. Roosz C., Gaboreau S., Grangeon S., Prêt D., Montouillout V., Maubec N., et al. Distribution of Water in Synthetic Calcium Silicate Hydrates. Langmuir. 2016;32(27):6794–805.

57. Pastina B., Laverne J.A. Effect of Molecular Hydrogen on Hydrogen Peroxide in Water Radiolysis. J Phys Chem A. 2001;105:9316–22.

58. Elliot A.J., Bartels D.M. The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20° to 350°C Based on Information Available in 2008, Report AECL-153-127160-450-001. Mississauga, Ontario (Canada); 2009.

59. Le-Caër S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H2 Production under Ionizing Radiation. Water. 2011;3:235–53.

60. Odler I. The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. Cem Concr Res. 2003;33:2049–56.

61. Winslow D.N., Diamond S. Specific Surface of Hardened Portland Cement Paste as Determined by Small-Angle X-Ray Scattering. J Am Ceram Soc. 1974;57(5):193–6.

62. Tachikawa E. Hydrogen Evolution from Tritiated Water on Silica Gel by Gamma-Irradiation. Radiochim Acta. 1983;33:217–22.

63. Nakashima M., Tachikawa E. Radiolytic gas production from tritiated water adsorbed on molecular sieve 5A. J Nucl Sci Technol. 1987;24(1):41–6.

64. Brodie-linder N., Cae L., Renault J.P., Alba-simionesco C. Physical Chemistry Chemical Physics H2 formation by electron irradiation of SBA-15 materials and the effect of CuII grafting. Phys Chem Chem Phys. 2010;14188–95.

65. Laverne J.A., Tandon L., Uni V., Dame N. H2 Production in the radiolysis of water on CeO2 and ZrO2. J Phys ChemB. 2002;106:380–6. Available from: 10.1021/jp013098s CCC

66. Petrik N.G., Alexandrov A.B., Vall A.I. Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO2 and some other oxides. J Phys Chem B. 2001;105(25):5935–44.

67. Samanta A., Podder S., Ghosh K., Bhattacharya M., Ghosh J. Mediated High Anti-Bacterial Efficacy of Strain Tolerant Layered Phase Pure Nano-Calcium Hydroxide. J Mech Behav Biomed Mater. 2017;72:110–28. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.04.004

68. Jahangiri S., Mosey N.. Effects of Reduced Dimensionality on the Properties of Magnesium Hydroxide and Calcium Hydroxide Nanostructures. Phys Chem Chem Phys. 2017;19(3):1963–74.

69. Allen A.O., Hochanadel C.J., Ghormley J.A., Davis T.W. DECOMPOSITION OF WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS UNDER MIXED FAST NEUTRON AND GAMMA RADIATION. J Phys Chem. 1952;56:575–86.

70. Möckel H.J., Köster R.H. Gas Formation During the Gamma Radiolysis of Products GAS FORMATION DURING THE GAMMA RADIOLYSIS OF CEMENTED LOW- AND INTERMEDIATE-LEVEL WASTE PRODUCTS. Nucl Technol. 1982;59:494–7.

71. Le-Caër S., Dezerald L., Boukari K., Lainé M., Taupin S., Kavanagh R.M., et al. Production of H2 by water radiolysis in cement paste under electron irradiation: A joint experimental and theoretical study. Cem Concr Res. 2017;100:110–8.

72. Ishikawa S., Maruyama I., Takizawa M., Etoh J., Kontani O., Sawada S. Hydrogen production and the stability of hardened cement paste under gamma irradiation. J Adv Concr Technol. 2019;17(12):673–85.

73. Chartier D., Sanchez-Canet J., Bessette L., Esnouf S., Renault J.P. Influence of formulation

parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation. J Nucl Mater. 2018;511:183–90. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.024

74. Kaddissy J. Hydrogen production from irradiated aluminum hydroxide and oxyhydroxide. Thèse de Doctorat de l'université de Paris-Saclay; 2017. Available from: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01531842

75. Westbrook M.L., Sindelar R.L., Fisher D.L. Radiolytic hydrogen generation from aluminum oxyhydroxide solids: theory and experiment. J Radioanal Nucl Chem. 2015;303:81–6.

76. L.I.Barsova. Atomic hydrogen in gamma-irradiated hydroxides of alkaline-earth elements. URSS Chem Bull. 1982;31:672–677.

77. Yurik T.K., Ionova G. V, Barsova L.I., Spitsyn V.I. ESR investigation of hydrogen atoms stabilized in γ -irradiated alkaline earth hydroxides. In: Radiation Effects and Defects in Solid. 1988. p. 87–98.

78. Barsova L.I., Yurik T.K., Spitsyn V.I. Radiation Centers in Alkaline-Earth Hydroxides. Inorg Chem. 1986;35(5):879–83.

79. Holuj F., Wieczorek J. V Centers in Ca(OH)2, and Ca(OD)2*. J Magn Reson. 1977;25:211–7.

80. Mohl W., Boer E. De, Doorslaer S. Van, Callens F., Sothe H., Luty F. Properties of electron-irradiation-produced O2- in Ca(OH)2. J Phys Chem C Solid State Phys. 1980;13:5481.

81. Abraham M.M., Chen Y. V- and V° centers in CaO single Crystal*. Solid State Commun. 1975;16:1209–13.

82. Wong N.B., Lunsford J.H. EPR Study of 17O- on Magnesium Oxide. J Chem Phys. 1971;55(6):3007.

83. Wong N.B., Lunsford J.H. EPR study of O3- on magnesium oxide. J Chem Phys. 1972;56:2664–7.

84. Morio S., Sogo F., Kirino Y., Takao K. Electron Spin Resonnance (ESR) Studies on the Interaction of Oxygen with Semiconductor under Photoirradiation. Chem Pharm Bull. 1968;16(17):1240–3.

85. Hooff Van J.H.. Formation of paramagnetic surface species during the oxidation of nonstoichiometric TiO2 (A), SnO2 , and ZnO. J Catal. 1968;11(3):277–9.

86. Tench A.J., Lawson T. The formation of O- and O3 - adsorbed on an oxide surface. Chem Phys Lett. 1970;7(4):459–60.

87. Farmer V.C., Jeevaratnam J., Speakman K., Taylor H.F.W. Thermal decomposition of 14Å tobermorite from crestmore. Highw Res Board Spec Rep. 1966;(4):291–9.

88. Gmira A., Pellenq R.J.M., Rannnou I., Duclaux L., Clinard C., Lequeux N. A Structural Study of Dehydration/Rehydration of Tobermorite, a Model Cement Compound. Stud Surf Sci Catal. 2002;144:601–8.

89. Biagioni C., Bonaccorsi E., Merlino S., Bersani D. New data on the thermal behavior of 14 Å tobermorite. Cem Concr Res. 2013;49:48–54. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.007

90. Carpenter A.B., Chalmers R.A., Gard J.A., Speakman K., Taylor H.F.W. Jennite, a new mineral. Am Mineral. 1966;51(January-February):56–74.

91. Bonaccorsi E., Merlino S., Taylor H.F.W. The crystal structure of jennite, Ca9Si6O18(OH)6·8H2O. Cem Concr Res. 2004;34(9):1481–8.

92. Taylor H.F.W. Sixth National Conference on Clays and Clay Minerals. In: The dehydration of tobermorite. 1957. p. 101–9.

93. Cong X., Kirkpatrick R.J. Effects of the temperature and relative humidity on the structure of CSH gel. Cem Concr Res. 1995;25(6):1237–45.

94. YU P., Kirkpatrick P.J. Thermal dehydration of tobermorite and jennite. Concr Sci Eng. 1999;1:185–91.

95. Desgranges L., Grebille D., Calvarin G. Hydrogen Thermal Motion in Calcium Hydroxide : Ca(OH)2. Acta Crystallogr B. 1993;49:812–7.

96. Busing W.R., Levy H.A. Neutron diffraction study of calcium hydroxide. J Chem Phys. 1957;26(3):563–8.

97. Bernal J.D., Megaw H.D., Fowler R.H. The function of hydrogen in intermolecular forces. Proc R Soc A Math Phys Eng Sci. 1935;151(873):384–420.

98. Noguchi N., Shinoda K. Proton migration in portlandite inferred from activation energy of self-diffusion and potential energy curve of OH bond. Phys Chem Miner. 2010 Jun;37:361–70.

99. Dupuis R., Dolado J.S., Benoit M., Surga J., Ayuela A. Quantum Nuclear Dynamics of Protons within Layered Hydroxides at High Pressure. Sci Rep. 2017;7:4842–9.

100. Schaack S., Depondt P., Huppert S., Finocchi F. Quantum driven proton diffusion in brucite-like minerals under high pressure. Sci Rep. 2020;(8123):1–10. Available from: https://doi.org/10.1038/s41598-020-64813-8

101. Erlino S.T.M., Onaccorsi E.L.B., Rmbruster T.H.A. Tobermorites : Their real structure and order-disorder (OD) character. 1999;84:1613–21.

102. Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character. Am Mineral. 1999;84(10):1613–21.

103. Steiner S., Lothenbach B., Proske T., Borgschulte A., Winnefeld F. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite , calcium silicate hydrates and ettringite. Cem Concr Res. 2020;135. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106116

104. Dheilly R.M., Tudo J., Queneudec M. Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)2. Constr Build Mater. 2002;16(3):155–61.

105. Mitsuda T., Taylor H.F.W. Normal and anomalous tobermorites. Mineral Mag. 1978;42:229–35.

106. Biagioni C.R., Bonaccorsi E.L., Lezzerini Ma., Merlini Ma., Merlino S. Thermal behaviour of tobermorite from N'Chwaning II mine (Kalahari Manganese Field, Republic of South Africa). I . Thermo-gravimetric and X-ray diffraction studies. Eur J Mineral. 2012;24:981–9.

107. McConnel J.D.C. The hydrated calcium, silicates riversideite, tobermorite, and plombierite. Miner Mag. 1953;30:293–305.

108. Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Zalkind O.A., Makarova T.I. Chemical interaction of calcium oxyde and calcium hydroxyde with CO2 during mechamical activation. Inorg Mater. 2005;41(10):1218–24.

109. Krishnamurti D. The raman and infra-red spectra of some solid hydroxydes part III. Discussion of the infra-red data. 1959.

110. Galván-Ruiz M., Rodriguez-Garcia M.E. Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction. J Mater Civ Eng. 2009; Available from: https://www.researchgate.net/publication/232815496

111. Ghiasi M., Malekzadeh A. Synthesis of CaCO3 nanoparticles via citrate method and sequential

preparation of CaO and Ca(OH)2 nanoparticles. Cryst Res Technol. 2012 Apr;47(4):471–8.

112. Legodi M.A., De Waal D., Potgieter J.H., Potgieter S.S. Technical note rapid determination of CaCO3 in mixtures utilizing FT-IR spectroscopy. Vol. 14, Minerals Engineering. 2001.

113. Flemming A.A., Brecevic L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. Acta Chem Scand. 1991;45:1018–24.

114. Lutz H.D., Möller H., Schmidt M. Lattice vibration spectra. Part LXXXII. Brucite-type hydroxides M(OH)2 (M = Ca, Mn, Co, Fe, Cd) - IR and Raman spectra, neutron diffraction of Fe(OH)2. J Mol Struct. 1994;328(C):121–32.

115. Buchanan R.A., Caspers H.H., Murphy J. Lattice vibration spectra of Mg(OH)2, and Ca(OH)2. Appl Opt. 1963;2(11):1147–50.

116. Ocana M., Fornes V., Serna C.J. The variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO2. J Non Cryst Solids. 1989;107:187–92.

117. Snell D.S. Review of Synthesis and Properties of Tobermorite, C-S-H(I), and C-S-H Gel. J Am Ceram Soc. 1975;58(7–8):292–5.

118. Baird T., Cairns-Smith A.G., Snell D.S. Morphology and CO2 uptake in tobermorite gel. J Colloid Interface Sci. 1975;50(2):387–91.

119. Lothenbach B., Jansen D., Yan Y., Schreiner J. Solubility and characterization of synthesized 11 Å Al-tobermorite. Cem Concr Res. 2022;159(June):106871. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106871

120. Guo X., Meng F., Shi H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. Constr Build Mater. 2017;133:253–60. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.059

121. Vidmer A., Sclauzero G., Pasquarello A. Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles. Cem Concr Res. 2014;60:11–23. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.004

122. Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F., Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. J Am Ceram Soc. 1999;82(3):742–8.

123. Seishi G., Kenzo S., Takeshi K. Calcium silicate carbonation products. J Am Ceram Soc. 1995;78(11):2867–72.

124. Pourbeik P., Beaudoin J.J., Alizadeh R., Raki L. Drying of calcium-silicate- hydrates : regeneration of elastic modulus. Adv Cem Res. 2015;27(8).

125. Biagioni C., Bonaccorsi E., Lezzerini M., Merlino S. Thermal behaviour of Al-rich tobermorite. Eur J Mineral. 2016;28:23–32.

126. Liu Q., Li X., Cui M., Wang J., Lyu X. Preparation of eco-friendly one-part geopolymers from gold mine tailings by alkaline hydrothermal activation. J Clean Prod. 2021;298. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126806

127. Jaeger C., Hemmann F. EASY: A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy. Part II: Improved ringing suppression, application to quadrupolar nuclei, cross polarisation and 2D NMR. Solid State Nucl Magn Reson. 2014;63:13–9. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2014.08.001

128. Jaeger C., Hemmann F. EASY: A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy - Part I: Basic principle and applications.

Solid State Nucl Magn Reson. 2014;57–58:22–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.11.002

129. Valori A., Mcdonald P.J., Scrivener K.L. The morphology of C–S–H: Lessons from 1H nuclear magnetic resonance relaxometry. Cem Concr Res. 2013;49:65–81. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.011

130. Kurihara R., Maruyama I. Surface area development of Portland cement paste during hydration: Direct comparison with 1H NMR relaxometry and water vapor/nitrogen sorption. Cem Concr Res. 2022;157:106805–21. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106805

131. Friedemann K., Schöenfelder W., Frank S., Kärger J. NMR relaxometry during internal curing of Portland cements by lightweight aggregates. Mater Struct. 2008;41:1647–55.

132. Wieker W., Grimmer A.R., Winkler A., Mägi M., Tarmak M., Lippmaa E. Solid-state high-resolution 29Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å tobermorites. Cem Concr Res. 1982;12(3):333–9.

133. Cong X., Kirkpatrick R.J. 29Si and 17O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silica hydrates. Adv Cem Based Mater. 1996;3(3–4):133–43.

134. Fricke H., Hart J.E. In Radiation Dosimetry, 2nd ed. York E. APN, editor. 1966. Vol. 2, pp 167−232.

135. Hubbell J.H., Seltzer S.M. NIST Standard Reference Database 126. 2004. Available from: doi: https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F

136. Paganetti H. Dose to water versus dose to medium in proton beam. Phys Med Biol. 2009;54(14):4399–421.

137. Berger M.J., Coursey J.S., Zucker M.A., Chang J. NIST Standard Reference Database 124. 2017.

138. Barker R. Gamma-Radiolysis of Liquid Acetone. Trans Faraday Soc. 1963;59:375–85. Available from: https://doi.org/10.1039/TF9635900375

139. Myron J.J.J, Freeman G.R. The radiolysis of ethanol III liquid phase. Can J Chem. 1965;43(2):381–94. Available from: https://doi.org/10.1139/v65-050

140. Taniguchi R., Ito N., Kojima T., Okuda S. Observation of Ozone Explosion of Liquid Nitrogen Induced by Irradiation with Electron Linear Accelerator. In: MOP034 Proceedings of Linear Accelerator Conference LINAC2010. 2010. p. 130–2.

141. Yordanov N.D. Quantitative EPR Spectrometry - “State of the Art.” Appl MagnReson. 1994;6:241–57.

142. Regulla D.F., Deffner U. Dosimetry by ESR Spectroscopy of Alanine. Int J Radiat Appl. 1982;33:1101–14.

143. Van Laere K., Buysse J., Berkens P. Alanine in High-dose Dosimetry Spectrophotometric and Electrochemical Readout Procedures Compared with ESR. Int J Radiat Appl Instrum. 1989;40(10–12):885–95.

144. Panta P.P., Strzelczak-Burlinska G., Tomasinski Z. ESR/L-Alanine System as a Proposed Standard Dosimeter for Electron-Beam Irradiations. Int J Radiat Appl Instrum. 1989;40(10):971–5.

145. Nakagawa K., Eaton S.S., Eaton G.R. Electron Spin Relaxation Times of Irradiated Alanine. Appl Radiat Isot. 1993;44(1–2):73–6.

146. Gottschall W.C., Tolbert B.M. The Radiation Chemistry of Anhydrous Solid State Glycine, Alanine, and Glycine Salts. Radiat Chem. 1968;26:374–83.

147. Stoll S., Schweiger A. EasySpin , a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. J Magn Reson. 2006;178:42–55.

148. Stoll S. CW-EPR Spectral Simulations : Solid State ☆. Methods Enzymol. 2015;563:121–42. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/bs.mie.2015.06.003%0A#

149. Mikhail, Stephen Brunauer L.E.C. Kinetics of the thermal decomposition of calcium hydroxide. J Colloid Interface Sci. 1966;21:394–404.

150. Brett N.. An X-ray investigation of the thermal decomposition of portlandite. Mineral Mag. 1969;37(28):244–9.

151. Schaube F., Koch L., Wörner A., Müller-Steinhagen H. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)2 at high H2O partial pressures for thermo-chemical heat storage. Thermochimica Acta. 2012;538:9–20. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.003

152. Halstead P.E., Moore A.E. The thermal dissociation of calcium hydroxide. J Chem Soc. 1957;769:3873–5.

153. Acher L., Chartier D., Haas J., Courtial M., Dunstetter F., Tusseau-nenez S. Radioactive waste conditioning : the choice of the cement matrix versus irradiation Radioactive waste conditioning : the choice of the cement matrix versus irradiation. In: 37th Cement and Concrete Science Conference. 2017.

154. Martens R., Gentsch H., Freund F. Hydrogen Release during the Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide to Magnesium Oxide. J Catal. 1976;44:366–72.

155. Dabbagh H., Davis B.H. Condensation of acetone using metal hydroxide and hydrous metal oxide catalysts. J Mol Catal. 1988;48(1):117–22.

156. Le Caër S., Rotureau P., Brunet F., Charpentier T., Blain G., Renault P., et al. Radiolysis of Confined Water : Hydrogen Production at a High Dose Rate. ChemPhysChem. 2005;6:2585–96.

157. Blain G., Vandenborre J., Fiegel V., Fois R., Haddad F., Koumeir C., et al. SHORT COMMUNICATION Proton Irradiations at Ultra-High Dose Rate vs . Conventional Dose Rate : Strong Impact on Hydrogen Peroxide Yield. 2022;324:318–24.

158. Rotureau P., Renault J.P., Lebeau B., Patarin J., Mialocq J. Radiolysis of Confined Water : Molecular Hydrogen Formation. ChemPhysChem. 2005;6:1316–23.

159. Acher L., Chartier D., Haas J., Courtial M., Dunstetter F., Tusseau-nenez S. Radioactive waste conditioning : the choice of the cement matrix versus irradiation. In: 37th Cement and Concrete Science Conference. 2017.

160. Debuyst R., Bidiamambu M., Dejehet F. An EPR study of γ- and α-irradiated synthetic powdered calcite labelled with 13C. Int J Radiat Appl Instrumentation Part. 1991;18(1–2):193–201.

161. Wencka M., Lijewski S., Hoffmann S.K. Dynamics of CO2- radiation defects in natural calcite studied by ESR , electron spin echo and electron spin relaxation. J Phys Condens Matter. 2008;20:255237–47.

162. Lainé M., Allard T., Balan E., Martin F., Von Bardeleben H.J., Robert J.L., et al. Reaction Mechanisms in Talc under Ionizing Radiation: Evidence of a High Stability of H• Atoms. J Phys Chem C. 2016;120(4):2087–95.

163. Gournis D., Mantaka-Marketout A.E., Karakassides M.A., Petridis D. Effect of γ-irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. Phys Chem Miner. 2000;27:514–21.

164. Kaddissy J.A.J.A., Esnouf S., Durand D., Saffre D., Foy E., Renault J.P.J.P. Radiolytic Events in Nanostructured Aluminum Hydroxides. J Phys Chem C. 2017;121(11):6365–6373.

165. Jones B.M., Aleksandrov A.B., Zhang X., Rosso K.M., LaVerne J.A., Orlando T.M. Electron-Stimulated Formation and Release of Molecular Hydrogen and Oxygen from Boehmite Nanoplatelet Films. J Phys Chem C. 2022;126(5):2542–7.

166. Fujiwara H., Yamabe J., Nishimura S. Determination of chemical shift of gas-phase hydrogen molecules by 1H nuclear magnetic resonance. Chem Phys Lett. 2010;498(1–3):42–4. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.054

167. Senadheera L., Carl E.M., Ivancic T.M., Conradi M.S., Bowman R.C., Hwang S.J., et al. Molecular H2 trapped in AlH3 solid. J Alloys Compd. 2008;463(1–2):1–5.

168. Noirfontaine D., Acher L., Courtial M. An X-ray powder diffraction study of damage produced in Ca (OH)2 and Mg (OH)2 by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS accelerator. J Nucl Mater. 2018;509:78–93.

169. Nakashima M., Masaki N.M. Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites. Radiat Phys Chem. 1994;47(2):241–5.

170. Ghormley J.A., Stewart A.C. Effects of y-Radiation on Ice. J Am Chem Soc. 1956;78(13):2934–9.

171. Elliot A.J., Chenier M.P., Ouellette D.C. g-Values for y-irradiated water as a function of temperature. Can J Chem. 1990;68:712–8.

172. Berger M.J. ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer programs for calculating stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions. 1999. Available from: http://physics.nist.gov/Star

173. Bishop W.P., Dorfman L.M. Pulse radiolysis studies. XVI. Kinetics of the reaction of gaseous hydrogen atoms with molecular oxygen by fast lymanα absorption spectrophotometry. J Chem Phys. 1970;52.

174. Nielsen O.J., Sillesen A., Luther K., Troe J. H atom yields in the pulse radiolysis of H2: reactions with 02, CINO, and HI. Am Chem Soc. 1982;86:2929–35.

175. Dautzenberg D. Gamma-radiolysis of hydrogen-oxygen mixtures- Part I. influence of temperature, vessel wall, pressure and added gases (N2, Ar, H2) on the reactivity of H2/O2 mixtures. Radiat Phys Chem. 1989;33(1):61–7.

176. Jones L. The Radiation Chemistry of Gases at the Interface with Ceramic Oxides. 2015.

177. Shen Z., Ilton E.S., Prange M.P., Mundy C.J., Kerisit S.N. Diffusion Mechanisms of Radiolytic Species in Irradiated Al (Oxy-)Hydroxides. J Phys Chem C. 2018;122:28990–7.

178. Weiss M., Elsner M., Kartberg F., Nilsson T. Anomalous Subdiffusion Is a Measure for Cytoplasmic Crowding in Living Cells. Biophys J. 2004;87(5):3518–24. Available from: http://dx.doi.org/10.1529/biophysj.104.044263

179. Wei S., Chen W., Zhang J. Time-fractional derivative model for chloride ions sub-diffusion in reinforced concrete. Eur J Environ Civ Eng. 2017;21(3):319–31. Available from: http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2015.1116467

180. Vilk O., Aghion E., Nathan R. Classification of anomalous diffusion in animal movement data using power spectral analysis. J Phys A Math Theor. 2022;55:224004–334020.

181. Metzler R., Klafter J., Metzler R., Klafter J. The Random Walk's Guide to Anomalous Diffusion: a Fractional Dynamics Approach. Phys Rep. 2000;339:1–77.

182. Yuste S.B., Acedo L. Some exact results for the trapping of subdiffusive particles in one dimension. Physica A. 2004;336:334–46.

183. Zhuang P., Liu F., Anh V., Turner I. New solution and analytical technque of the implicit numerical method for the anomalous subdiffusion equation. SIAM J Numer Anal. 2008;46(2):1079–95.

184. Błasik M. The Implicit Numerical Method for the Radial Anomalous. Symmetry (Basel). 2023;15:1642–57.

185. Li C., Deng W., Wu Y. Numerical analysis and physical simulations for the time fractional radial diffusion equation. Comput Math with Appl. 2011;62(3):1024–37. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.camwa.2011.04.020

186. Hu X., Liao H. lin, Liu F., Turner I. A center Box method for radially symmetric solution of fractional subdiffusion equation. Appl Math Comput. 2015; Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2015.01.015

187. Liu F., Yang C., Burrage K. Numerical method and analytical technique of the modified anomalous subdiffusion equation with a nonlinear source term*. J Comput Appl Math. 2009;231:160–76. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cam.2009.02.013

188. Chartier D., Sanchez-Canet J., Bessette L., Esnouf S., Renault J.P. Influence of formulation parameters of cement based materials towards gas production under gamma irradiation. J Nucl Mater. 2018;511:183–90.

189. Yin C., Dannoux-Papin A., Haas J., Renault J.P. Influence of calcium to silica ratio on H2 gas production in calcium silicate hydrate. Radiat Phys Chem. 2019;162:66–71. Available from: https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.035

190. Livingston H.K. The cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. J Am Chem Soc. 1949;66(4):569–73.

191. Pastina B., Laverne J.A., Pimblott S.M. Dependence of Molecular Hydrogen Formation in Water on Scavengers of the Precursor to the Hydrated Electron. 1999;5841–6.

192. Giraudo N., Bergdolt S., Laye F., Krolla P., Lahann J., Thissen P. Applied Surface Science Dehydration and dehydroxylation of C-S-H phases synthesized on silicon wafers. Appl Surf Sci. 2018;433:589–95. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.039

193. Korpa A., Trettin R. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. Cem Concr Res. 2006;36(4):634–49.

194. Snoeck D., Velasco L.F., Mignon A., Vlierberghe S. Van, Dubruel P., Lodewyckx P., et al. Cement and Concrete Research The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. Cem Concr Res. 2014;64:54–62. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.009

195. Taylor P., Zeng Q., Li K., Fen-chong T., Dangla P., Zeng Q., et al. Water Removal by Freeze-Drying of Hardened Cement Paste. Dry Technol An Int J. 2013;31(1):37–41.

196. Vladimirova M. V., Kulikov I.A. Formation of H2 and O2 in Radiolysis of Water Sorbed on PuO2. Radiochemistry. 2002;44(1):86–90.

197. Komarneni S., Roy D.M., Fyfe C.A., Kennedy G.J. Naturally occurring 1.4 nm tobermorite and synthetic jennite: Characterization by 27Al and 29Si MASNMR spectroscopy and cation exchange properties. Cem Concr Res. 1987;17(6):891–5.

198. Spectroscopy F. infrared. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-

Infrared Spectroscopy. 1999;48:742–8.

199. Thomas J.J., Jennings H.M., Allen A.J. Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale CaO-SiO2-H2O. J Phys Chem C. 2010;114(17):7594–601.

200. Aleksander B.Y. Solid ammonia radiolysis. Temperature effect in the radiolysis of solid ammonia. J Chem Soc. 1975;71:2299–301.

201. Fourdrin C., Aarrachi H., Latrille C., Esnouf S., Bergaya F., Le-Caër S. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H2 Production Mechanisms. Env Sci Technol. 2013;47(16):9530–7.

202. Tajuelo Rodriguez E., Hunnicutt W.A., Mondal P., Le Pape Y. Examination of gamma-irradiated calcium silicate hydrates. Part I: Chemical-structural properties. J Am Ceram Soc. 2020;103(1):558–68.

203. Baral A., Rodriguez E.T., Hunnicutt W.A., Cakmak E., Sun H., Ilavsky J., et al. Ultra-high gamma irradiation of calcium silicate hydrates: Impact on mechanical properties, nanostructure, and atomic environments. Cem Concr Res. 2022;158(September 2021):106855. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106855

204. Mobasher N., Bernal S.A., Kinoshita H., Sharrad C.A., Provis J.L. Gamma irradiation resistance of an early age slag-blended cement matrix for nuclear waste encapsulation. J Mater Res. 2015;30(9):1563–71.

205. Muller A.C.A., Scrivener K.L., Gajewicz A.M., McDonald P.J. Densification of C-S-H measured by 1H NMR relaxometry. J Phys Chem C. 2013;117(1):403–12.

206. Muller A.C.A. Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by 1H NMR. Cement and Concrete Research. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE; 2015. Available from: https://infoscience.epfl.ch/record/202011/files/EPFL_TH6339.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.005

207. Holly R., Reardon E.J., Hansson C.M., Peemoeller H. Proton spin-spin relaxation study of the effect of temperature on white cement hydration. J Am Ceram Soc. 2007;90(2):570–7.

208. Hayashi S., Kojima N. Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR. Microporous Mesoporous Mater. 2011;141(1–3):49–55. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.006

209. Rawal A., Smith B.J., Athens G.L., Edwards C.L., Roberts L., Gupta V., et al. Molecular silicate and aluminate species in anhydrous and hydrated cements. J Am Chem Soc. 2010;132(21):7321–37.

210. Costagliola A., Vandenborre J., Blain G., Haddad F. Radiolytic Dissolution of Calcite under Gamma and Helium Ion Irradiation. J Phys Chem C. 2017;121:24548–56.

211. McCluskey M.D., Jokela S.J. Defects in ZnO. J Appl Phys. 2009;106.

212. Wang J.X., Lunsford J.H. Characterization of [Li+O-] centers in lithium-doped MgO catalysts. J Phys Chem. 1986;90(22):5883–7.

213. Henderson B., Tohver H.T. EPR Studies of Impurities in Electron-Irradiated CaO. Phys.stat.sol (b). 1972;51(2):761–8.

214. Ferrari A.M., Pacchioni G., Inorgánica C., Milano U. Electronic Structure of F and V Centers the MgO Surface. 1995;(100):17010–8.

215. Alfaro Cruz M.R., Luévano-Hipolito E., Garza-Hernandez R., Torres-Martinez L.M. MgO and Mg (OH)2 thin films prepared by the SILAR method and their CO2 photocatalytic performance. J

Mater Sci. 2022;57:18739–53.

216. Kantorovich L.N., Holender J.M., Gillan M.J. The energetics and electronic structure of defective and irregular surfaces on MgO. 1995;343:221–39.

217. Sousa C., Pacchioni G., Illas F. Ab initio study of the optical transitions of F centers at low-coordinated sites of the MgO surface. 1999;429:217–28.

218. Jacobs C., De cannière P., Debuyst R., Dejehet F., Apers D. ESR Study of Gamma-ray Irradiated Synthetic Calcium Carbonates. Appl Radiat Isot. 1989;40(10–12):1147–52.

219. Rossi A., Poupeau G., Danon J. ON SOME PARAMAGNETIC SPECIES INDUCED IN NATURAL CALCITES BY B AND Y-RAYS IRRADIATIONS. 1985.

220. Cordischi D., Indovina V., Occhiuzzi M. Electron spin resonance studies of the formation and thermal stability of oxygen radicals on CaO and some other oxides. J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases. 1978;74:883–92.

221. Chiesa M., Paganini M.C., Giamello E., Murphy D.M. Surface Color Centers on Calcium Oxide : An Electron Paramagnetic Resonance Investigation. Langmuir. 1997;13(19):5306–15.

222. Halliburton L.E., Giles N.C., Garces N.Y., Luo M., Xu C. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. Appl Phys Lett. 2005;87:172108–11.

223. Gonzalez C., Galland D., Herve A. Interactions hyperfines du centre F+ dans ZnO. Phys.stat.sol (b). 1975;72:309–20.

224. Smith J.M., Vehse W.E. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F+ center. Phys Lett. 1970;31A(3):3–4.

225. Masakazu I., Lunsford J.H. Reactions leading to the formation of O3- on magnesium oxide. Chem Phys Lett. 1979;66(I):48–51.

226. Weeks R.A. The many varieties of E’ centers: a review. J Non Cryst Solids. 1994;179:1–9.

227. Griscom D.L. E’ center in glassy SiO2: Microwave saturation properties and confirmation of the primary Si29 hyperfine structure. Phys Rev B. 1979;20(5):1823–34.

228. Born G., Hofstaetter A., Scharmann A. EPR of Pb3+ in ZnO. ZPhysik. 1970;240:163–7.

229. Pishtshev A., Karazhanov S.Z., Klopov M. Excitons in Mg(OH)2 and Ca(OH)2 from ab initio calculations. Solid State Commun. 2014;193:11–5. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.05.019

230. Thomas J.K. Physical Aspects of Radiation-Induced Processes on SiO2 ,γ-Al2O3 , Zeolites , and Clays. Chem Rev. 2005;105(5).

231. Raugei S., Luigi Silvestrelli P., Parrinello M. Pressure-induced frustration and disorder in Mg(OH)2 and Ca(OH)2. Phys Rev Lett. 1999;83(11):2262–5.

232. Dongming Z., Kittilstved K.R. Control over Fe3+ speciation in colloidal ZnO nanocrystals. J Mater Chem C. 2015;3:4352–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1039/C5TC00470E

233. Chakradhar R.P.S., Sivaramaiah G., Lakshmana RaO J., Gopal N.O. Fe3+ ions in alkali lead tetraborate glasses — an electron paramagnetic resonance and optical study. Spectrochim Acta Part A. 2005;62:51–7.

234. Ardelean I., Peteanu M., Simon V., Bob C. EPR and magnetic susceptibility studies of Cr2O3 – Bi2O3 – GeO2 glasses. J Mater Sci. 1998;33:357–62.

235. Sreekanth Chakradhar R.P., Lakshmana Rao J., Sivaramaiah G., Gopal N.O. Chromium ions in alkali lead borotellurite glasses – An EPR and optical study. Phys.stat.sol (b). 2005;2929(14):2919–29.

236. Stapelbroek M., Griscom D.L., Friebele E.J., Sigel G.H. Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silicas. J Non Cryst Solids. 1979;32:313–26.

237. Friebele E.J., Griscom D.L., Stapelbroek M., Weeks R.A. Fundamental defect centers in glass: The peroxy radical in irradiated, high-purity, fused silica. Phys Rev Lett. 1979;42(20):1346–9.

238. Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Hosono H. Oxygen-excess-related point defects in glassy/amorphous SiO 2 and related materials. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms. 2012;286:159–68. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2012.02.038

239. Dutt D.A., Higby P.L., Griscom D.L. An electron spin resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses. J Non Cryst Solids. 1991;130(1):41–51.

240. Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β-irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy. J Non Cryst Solids. 2001;283(1–3):179–85.

241. Chah K., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G. Micro-Raman and EPR studies of Beta-radiation damages in aluminosilicate glass. Nucl Instrum Méthods Phys Res B. 2002;191:337–41.

242. Griscom D.L. Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide David. Phys Rev B. 1989;40(6):4224–7.

243. Botis S.M., Pan Y., Nokhrin S. NATURAL RADIATION-INDUCED DAMAGE IN QUARTZ . III . A NEW OZONIDE RADICAL IN DRUSY QUARTZ FROM THE ATHABASCA BASIN , SASKATCHEWAN. Can Mineral. 2008;46:125–38.

244. Griscom D.L. Self-trapped holes in pure-silica glass : A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry. J Non Cryst Solids. 2006;352:2601–17.

245. Kaddissy J.A., Esnouf S., Saffré D., Renault J.P. Efficient hydrogen production from irradiated aluminum hydroxides. Int J Hydrogen Energy. 2019 Feb 5;44(7):3737–43.

246. Griscom D.L. Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica : A review and synthesis. J Non Cryst Solids. 2011;357(8–9):1945–62. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.011

247. Johnson J.E., Moulton G.C. ESR study of ice irradiated at 4.2 K, a thermally reversible radical. J Chem Phys. 1978;69(7):3108–11.

248. Riederer H., Hüttermann J., Boon P., Symons M.C.R. Hydroxyl radicals in aqueous glasses: Characterization and reactivity studied by ESR spectroscopy. J Magn Reson. 1983;54(1):54–66.

249. Weeks R.A., Nelson C.M. Trapped Electrons in Irradiated Quartz and Silica:II, Electron Spin resonnance. J Am Ceram Soc. 1960;43(8):399–405.

Annexes

Cette partie contient l'ensemble des résultats pouvant aider à la compréhension, mais ne figurant pas dans le texte principal

Table des matières de l'annexe :

A.1. Montage de recristallisation en extracteur Soxhlet 296

A.2. Méthode de fabrication d'une portlandite de haute surface spécifique 297

A.3. Protocole de désorption par lavage à l'éthanol de la tobemrorite 11 Å.....297

A.4. Liaisons OH à la surface d'une poudre de portlandite 298

A.5. Comparaison du spectre RMN 1H d'une tobermorite 9 Å et 11 Å.....300

A.6. Influence de la température d'acquisition sur le spectre RPE de la portlandite 300

A.7. Spectre RPE mesuré à température ambiante d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide.....301

A.8. Spectre RPE d'un échantillon de portlandite carbonatée 301

A.9. Courbes de réponse en puissance de quelques défauts dans la portlandite 302

A.10. Evolution de la concentration en défauts paramagnétiques dans la portlandite U.P. et U.X. 302

A.11. Comparaison des spectres RPE obtenus après irradiation gamma et par électrons accélérés dans la portlandite.....303

A.12. Décomposition spectrale du signal des radicaux H • dans la tobermorite 9 Å 304

A.13. Comparaison du spectre RPE d'une T9-300 et d'une T9-180 304

A.14. Influence d'une irradiation sur le spectre RMN de la tobemrorite 9 Å ...305

A.15. Courbes de réponse en puissance des radicaux H • dans les C-S-H cristallisés. 306

A.1. Montage de recristallisation en extracteur Soxhlet

Afin de créer une poudre de portlandite de faible surface spécifique, un montage par recristallisation impliquant un extracteur Soxhlet, a été testé. L'objectif consistait à générer une croissance contrôlée de cristaux de $Ca(OH)_2$ par concentration progressive d'une solution saturée de $Ca(OH)_2$. Le dispositif fonctionne selon les cycles d'un extracteur Soxhlet. La partie supérieure de l'extracteur contient un bécher rempli d'une poudre de $Ca(OH)_2$ permettant d'obtenir une solution saturée de $Ca(OH)_2$. A chaque cycle, l'amorçage du siphon permet d'injecter la solution saturée dans le ballon de recristallisation. La lente évaporation dans le ballon entraîne la concentration progressive de la solution et la croissance des cristaux de $Ca(OH)_2$, tandis que le réfrigérant à eau recharge progressivement l'extracteur.

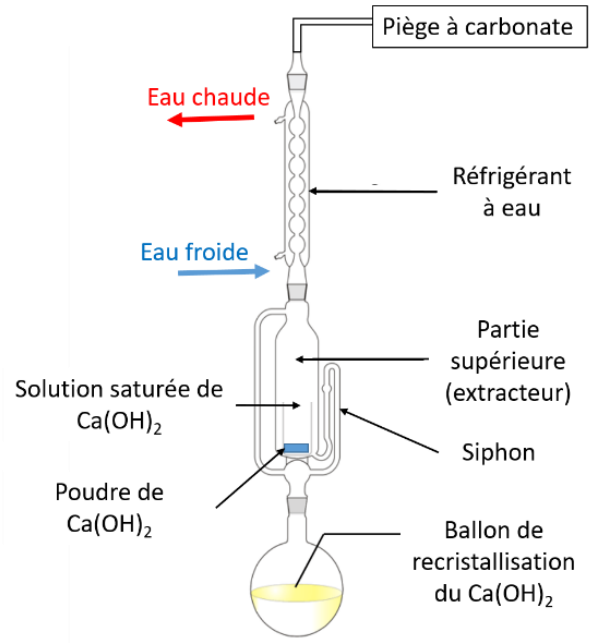

Fig. annexe 1 : *Schéma du montage par recristallisation par extracteur Soxhlet.*

Bien que l'idée soit séduisante, le montage n'a pas produit les résultats escomptés. En effet, après quatre jours de fonctionnement, seules quelques dizaines de mg de poudre ont été recueillis dans le ballon de recristallisation. Une des difficultés provient de la poudre de $Ca(OH)_2$ présente dans l'extracteur qui, sans agitation, peine à se dissoudre pour former la solution saturée. De plus, la faible solubilité de la portlandite ne permet pas de réaliser un transfert de matière rapide de l'extracteur vers le ballon de recristallisation. Malgré son potentiel, le trop faible rendement de ce montage a conduit à son abandon au profit du cyclage thermique (**Fig. 29**).

A.2. Méthode de fabrication d'une portlandite de haute surface spécifique

Plusieurs tentatives visant à fabriquer une poudre de portlandite extrêmement divisée et présentant une surface spécifique plus élevée que la portlandite H.S. et ses 25 $m^2.g^{-1}$ ont été testées :

- Ultra-Turrax :

L'utilisation d'un ultra-turrax permet de générer un très fort cisaillement, par rotation d'une tête de travail tournant à 10 000 $tour.min^{-1}$, dans une suspension de particules de $Ca(OH)_2$. La friction générée par le processus est telle qu'une ébullition de la solution est obtenue après 10 min de fonctionnement de l'appareil. Cette méthode n'a fourni aucune diminution notable de la surface spécifique. De plus, la poudre initialement blanche prend une tonalité grisâtre après traitement. Ce changement de couleur est possiblement dû à l'incorporation de fragments d'inox provenant de la tête de travail.

- Le broyage à billes :

Une méthode de broyage à sec réalisée grâce à un broyeur à billes a également été essayée sur la portlandite H.S. Pour ce faire, un cylindre en inox contenant une bille en zircone est mis sous agitation latérale. Les chocs répétés de la bille en zircone contre les parois en inox permettent de broyer finement un composé. Le dispositif a été testé durant 24 h à la fréquence d'agitation maximale de 10 Hz. Aucune augmentation de surface spécifique n'a été détectée après 24 h et la méthode a été abandonnée.

- La synthèse par $CaCl_2$:

Ce protocole consiste à ajouter doucement une solution concentrée de NaOH dans une solution de $CaCl_2$. $CaCl_2$, très soluble, fait office de réserve d'ions Ca^{2+}. L'ajout d'une base forte telle que Na(OH) apporte des d'ions hydroxyde, ce qui provoque la précipitation immédiate de la portlandite. La synthèse est réalisée en boîte à gants par ajout, depuis une burette graduée de 20 mL, d'une solution de NaOH à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans un bécher contenant 200 mL de solution de $CaCl_2$ à 0,1 $mol.L^{-1}$. La synthèse se déroule à température ambiante et sous agitation magnétique à 1000 $tour.min^{-1}$. La vitesse d'ajout de la solution de soude est de 1 $mL.min^{-1}$. Le produit final est filtré sur Buchner et lavé 3 fois à l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm) puis séché durant 48 h sous flux de $N_{2(g)}$. La poudre obtenue présente une surface spécifique de 14 $m^2.g^{-1}$, intermédiaire entre celle de la portlandite L.S. et de la portlandite H.S.

L'intérêt de cette voie de synthèse est qu'elle présente un très grand nombre de paramètres comme la vitesse d'agitation, la température, les concentrations en réactifs ou encore la vitesse d'ajout de Na(OH). Il est possible que la bonne gestion de ces paramètres permette de fabriquer $Ca(OH)_2$ sur une grande gamme de valeurs de surfaces spécifiques. Néanmoins, le risque de pollution du produit final par les réactifs ne pouvant être écarté, cette voie de synthèse n'a pas été retenue.

A.3. Protocole de désorption par lavage à l'éthanol de la tobemrorite 11 Å

Dans l'optique de retirer l'eau adsorbée de la tobermorite 11 Å, un lavage à l'éthanol suivi d'un séchage sous vide secondaire de 6 h a été testé. La **Fig. annexe 2** présente la production de H_2 d'un échantillon

de tobermorite 11 Å lavée par l'éthanol et irradiée par des éléctrons accélérés. La production obtenue pour un échantillon de référence non traité et celle d'un échantillon lavé à l'acétone sont également présentées pour comparaison. D'après la **Fig. annexe 2**, l'échantillon lavé à l'éthanol présente une production de H_2 environ 3 fois supérieure aux autres échantillons. Cette différence provient de la présence d'éthanol résiduel, adsorbé sur l'échantillon, et dont la radiolyse produit une grande quantité de H_2.

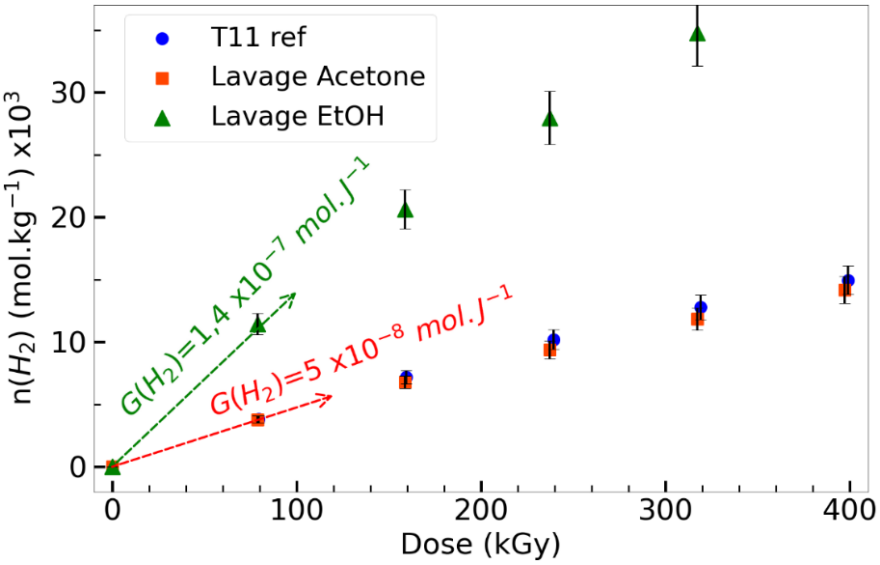

***Fig. annexe 2** : Influence d'un lavage à l'éthanol et à l'acétone sur la production de H_2 avec la tobermorite 11 Å. Irradiations réalisées avec des électrons accélérés (10 MeV).*

A.4. Liaisons OH à la surface d'une poudre de portlandite

Le raisonnement ci-dessous constitue une estimation du nombre de liaisons CaO-H à la surface d'une poudre de portlandite de surface spécifique $S_{spé}$. En supposant que la poudre peut être assimilée à une distribution uniforme de particules sphériques de rayon *R,* alors :

$$R = 3 \times \frac{1}{S_{spé} \cdot \rho}$$

Avec : $S_{spé}$ la surface spécifique de la portlandite en $m^2.g^{-1}$; ρ : La masse volumique de la portlandite (2240 $g.cm^{-3}$) ; *R* le rayon moyen des particules

Il convient alors de calculer le nombre de liaisons O-H disponibles en surface par unité de masse. Intéressons-nous spécifiquement à une particule de rayon R. La surface S de cette particule est égale à $S_p = 4\pi R^2$ et sa masse $m_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho$. La portlandite est composé d'octaèdre de calcium présentant un groupe hydroxyle à chaque sommet apical. La surface de la portlandite peut donc être vue comme composée de triangle équilatéraux formés par des groupements O-H et présentant une surface S1.

La surface S1 peut être calculée par la formule suivante :

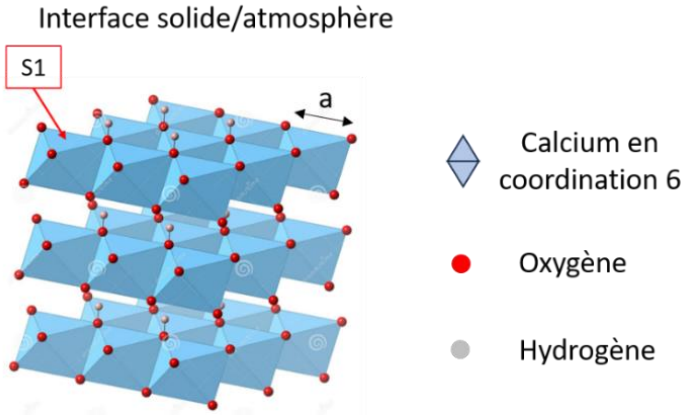

Fig. annexe 3 *: Calcul du nombre de liaison O-H à la surface d'un cristal de $Ca(OH)_2$*

$$S1 = a^2 \times \sin(60°) = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Avec : a = 3,589 Å, le paramètre de maille de la portlandite.

La surface de la particule est composée de $N = S/S1$ entités élémentaires de surface. Chacune de ces surfaces contient 3 liaisons O-H. Cependant, chaque liaison O-H appartient de façon indifférenciée à 6 surfaces S1 distinctes. Il existe donc un rapport 3/6 = 0,5 entre le nombre d'unité de surface S1 et le nombre de liaisons radiolysables de surface.

$$N_{OH} = \frac{N}{2}$$

Le nombre de liaisons O-H de surface par unité de masse peut donc être estimé par la formule :

$$N_{OH} = \frac{S_p}{2 \times S1 \times m_p} = \frac{\sqrt{3}}{a^2.R.\rho} = \frac{S_{spé}}{a^2.\sqrt{3}}$$

Le **Tableau annexe 1** donne une estimation du nombre de liaisons de surface par unité de masse de chacune des portlandites étudiées.

Tableau annexe 1 *: Evolution du nombre de liaisons O-H de surface pour les différents types de portlandite étudiés*

Portlandite	H.S.	L.S.	U.P.
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	25 $m^2.g^{-1}$	2 $m^2.g^{-1}$	15 $m^2.g^{-1}$
Nombre de liaisons O-H de surface par unité de masse ($mol.kg^{-1}$)	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
Fraction des liaisons O-H pouvant être considérées comme en surface (%)	0,70 %	0,06%	0,41 %

A.5. Comparaison du spectre RMN 1H d'une tobermorite 9 Å et 11 Å

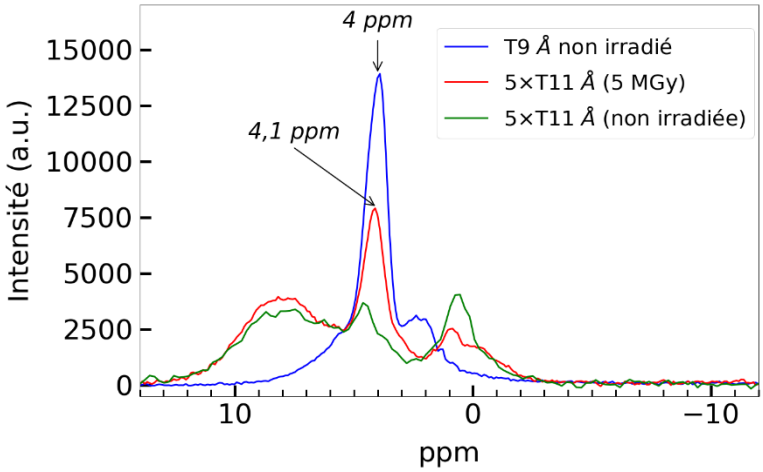

Fig. annexe 4 *: Spectres RMN ^{1}H d'un échantillon tobermorite 9 Å (courbe bleue) et d'un échantillon de tobermorite 11 Å irradiée à 5 MGy par des éléctrons accélérés. Spectres enregistrés par la méthode acquisition en écho de spin avec un temps d'écho de 2 ms.*

La **Fig. annexe 4** présente une comparaison des spectres RMN ^{1}H d'un échantillon de tobermorite 9 Å non irradié, d'un échantillon de tobermorite 11 Å irradié à 5 MGy et d'un échantillon de tobemrorite 11 Å non irradié. L'échantillon de tobemrorite 11 Å présente un signal à 4,1 ppm peut présent dans l'échantillon non irradié. Ce signal est assez similaire au signal à 4 ppm associé au liaisons SiO-H de la tobermorite 9 Å. Une étude en relaxométrie a monté que ces deux signaux présentaient le même temps T2 **Fig. 122**.

A.6. Influence de la température d'acquisition sur le spectre RPE de la portlandite

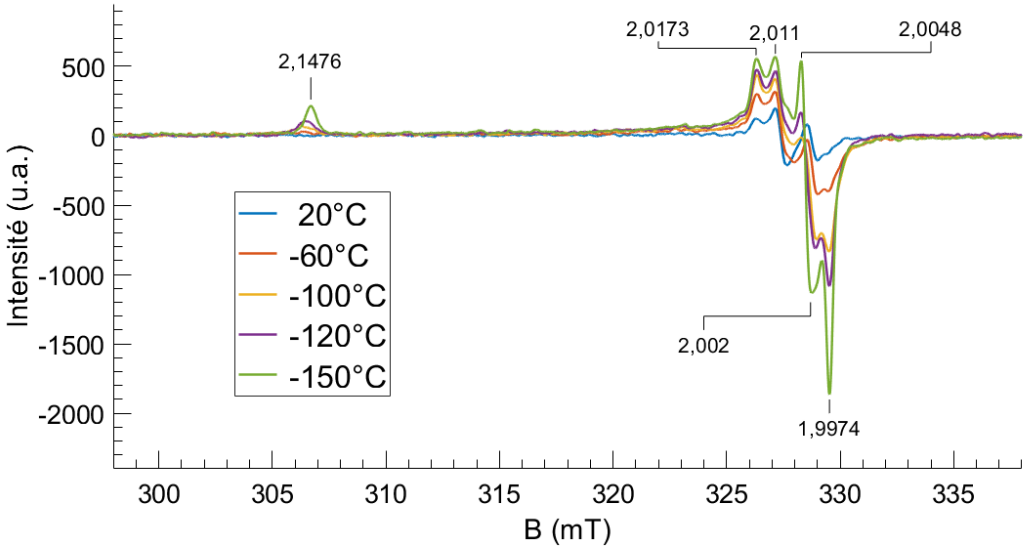

Fig. annexe 5 *: Evolution de la forme du spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié en fonction de la température d'acquisition du spectre. Echantillon irradié à température ambiante et spectre RPE enregistré à différentes températures et à une puissance de 1 mW.*

A.7. Spectre RPE mesuré à température ambiante d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide

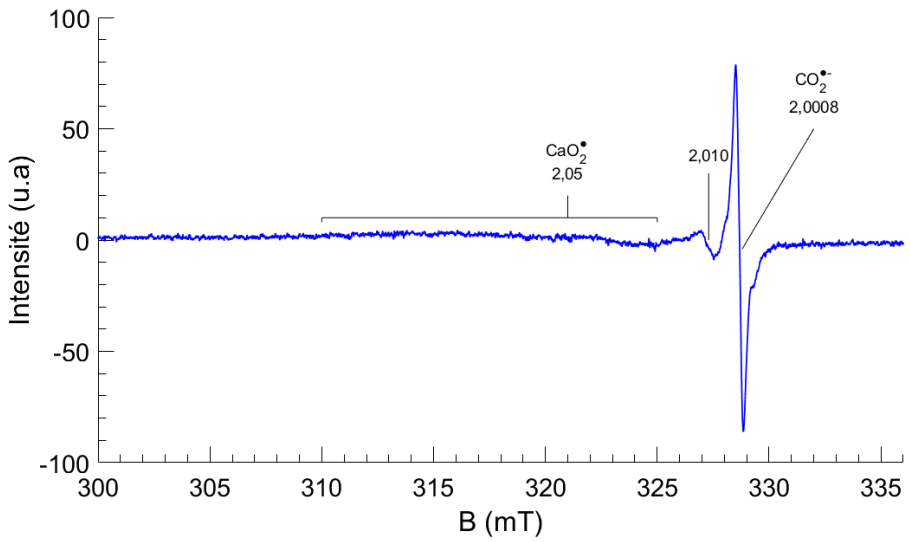

Fig. annexe 6 *: Spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié dans l'azote liquide à 40 kGy et recuit 2 h à température ambiante. Spectre enregistré à température ambiante à une puissance de 1 mW.*

Le spectre de la **Fig. annexe 6** est dominé par un signal quasi-isotrope à *g = 2,0008*. Ce signal est dû à l'agitation thermique, qui entraine une moyenne des facteurs de Landé du signal associé au radical $CO_2^{\bullet-}$. Le signal associé au radical $CaO_2^{\bullet}$ visible sur la **Fig. 131** du document principal n'est plus clairement visible et seule une large ondulation à *g = 2,05* subsiste. Cet effet est également dû à l'agitation thermique qui entraine un élargissement des pics et la moyenne des composantes du facteur de Landé. Un faible signal à *g = 2,01* est également présent et n'a pas pu être attribué.

A.8. Spectre RPE d'un échantillon de portlandite carbonatée

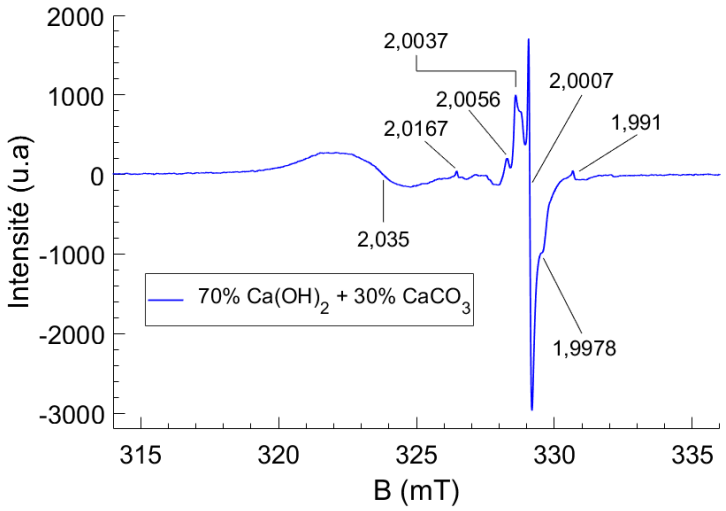

Fig. annexe 7 *: Spectre RPE d'un échantillon de portlandite irradié à 10 kGy et contenant 30% molaire de $CaCO_3$. Irradiation et analyse réalisées à température ambiante. La puissance utilisée est de 1 mW.*

Le spectre RPE d'un échantillon contenant 30 % de carbonate fait ressortir le signal à 2,035 par rapport à un échantillon ne contenant que 1,8 % de carbonate (**Fig. 135**). De nombreux autres défauts liés à la présence d'une grande quantité de carbonate sont également présents.

A.9. Courbes de réponse en puissance de quelques défauts dans la portlandite

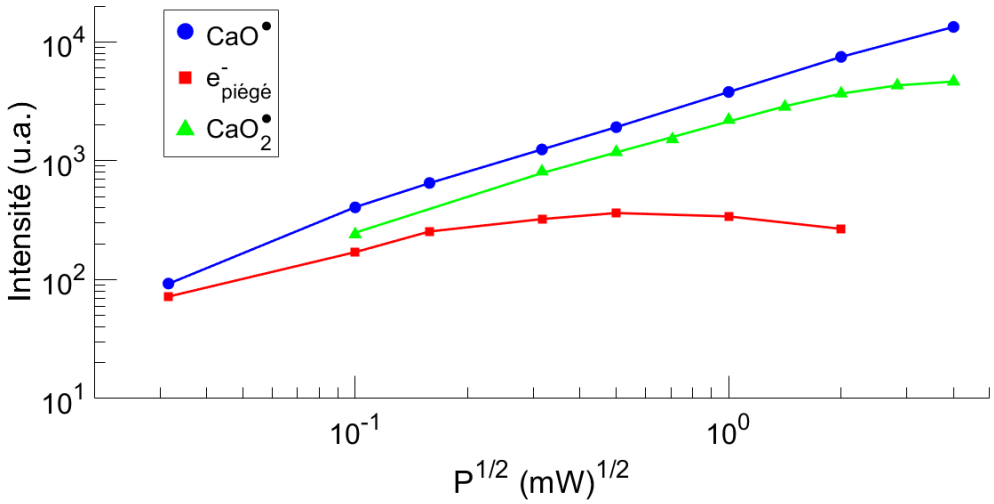

Fig. annexe 8 : *Courbes de réponse en puissance à -150°C de quelques défauts paramagnétiques observés dans la portlandite. Cercles bleus : radical* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *; carrés rouges : électron piégé ; triangles verts : radical* $\boldsymbol{CaO_2^{\bullet}}$.

A.10. Evolution de la concentration en défauts paramagnétiques dans la portlandite U.P. et U.X.

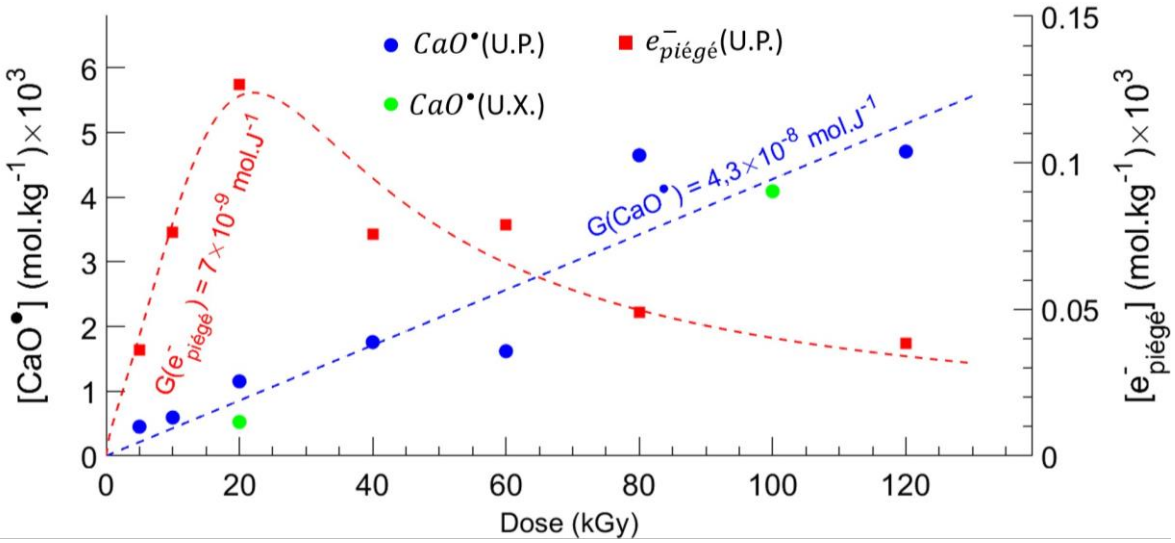

Fig. annexe 9 *: Comparaison de la production de radicaux* $\boldsymbol{CaO^{\bullet}}$ *et* $\boldsymbol{e^{-}_{piégé}}$ *dans la portlandite U.P. (15 m².g⁻¹) et U.X. (2 m².g⁻¹). La production de* $\boldsymbol{e^{-}_{piégé}}$ *dans la portlandite U.X. n'a pas pu être quantifiée car trop faible.*

La quantité de radicaux $CaO^{\bullet}$ detectés dans la portlandite U.X. est identique à ce qui est observé pour la portlandite U.P. Cela suggère une localisation de ce radical dans le volume. Au contraire, le défaut $e^{-}_{piégé}$ n'est presque pas observé dans la portlandite U.X., ce qui confirme une localisation en surface.

A.11. Comparaison des spectres RPE obtenus après irradiation gamma et par électrons accélérés dans la portlandite

La **Fig. annexe 10** présente les spectres RPE enregistrés à température ambiante (**Fig. annexe 10a**) et à -150°C (**Fig. annexe 10b)** de deux échantillons de portlandite irradiées à 120 kGy par électrons accélérés (ligne bleue) et à 112 kGy (ligne rouge) par rayonnement gamma avec la source au ^{137}Cs (17 jours d'irradiation). Les spectres des deux échantillons présentent des différences. D'après la **Fig. annexe 10a**, la portlandite irradiée par rayonnement gamma contient moins de défauts $CO_2^{\bullet-}$ (1) et $CO_2^{\bullet-}(2)$. De même le pic à *g=2,036* du défaut Dr_3, également associé à la présence de carbonate, n'est pas présent dans cet échantillon. Notons que cette différence est possiblement due à l'étape de recuit du tube. En effet, cette dernière implique de chauffer à 600°C la partie supérieure du tube. Bien que la partie inférieure contenant la poudre de portlandite irradiée ait été immergée dans l'eau la, température atteint environ 40°C-50°C. Les expériences de recuit à 50°C, réalisées sur des échantillons irradiés par des électrons accélérés, ont montré que ces radicaux n'étaient pas stables à 50°C (**Fig. 7a du document principale**). Il est donc probable qu'ils aient partiellement disparu durant l'étape de recuit.

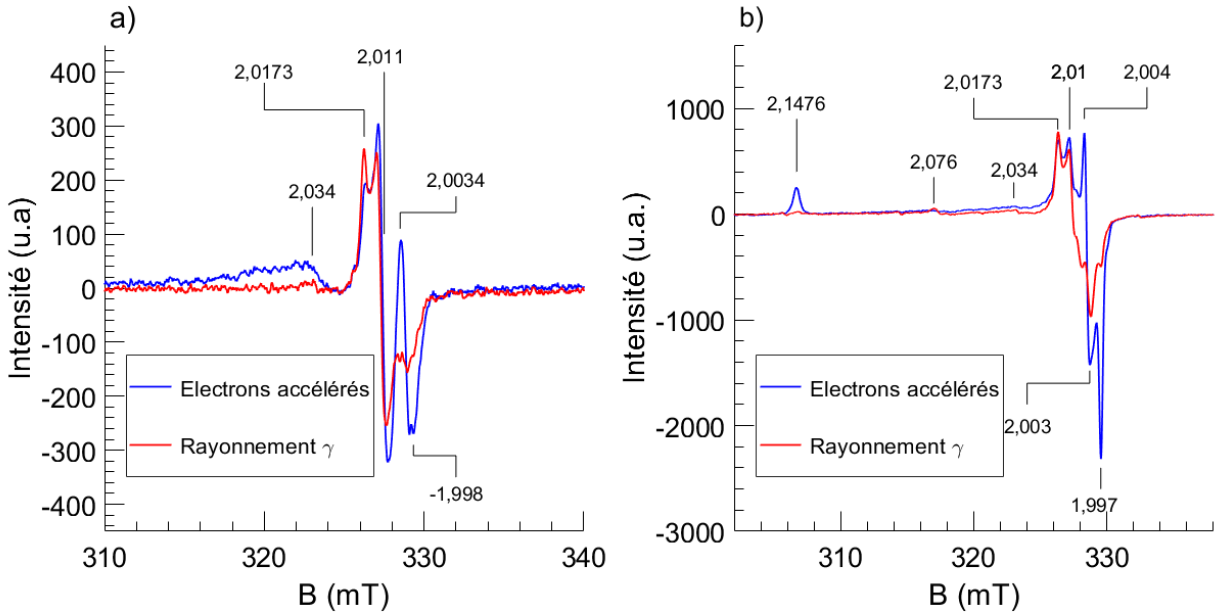

***Fig. annexe 10** : Comparaison des spectres RPE de poudres de portlandite irradiée à 120 kGy par des électrons accélérés (ligne bleue) et à 112 kGy par rayonnement gamma (ligne rouge). Les irradiations ont été menées à température ambiante. a) Spectres enregistrés à température ambiante ; b) spectres enregistrés à -150°C.*

L'observation du spectre à -150°C fait également apparaître une différence importante (**Fig. annexe 10b)**. Il peut ainsi être remarqué que l'échantillon irradié en γ présente très peu de radicaux $CaO_2^{\bullet}$ (g_x = 2,1476). Ces radicaux se sont révélés assez stables à une température de 50°C durant plusieurs

heures et il apparait donc peu probable que la faible intensité observée pour ce signal soit due à une baisse de la population durant l'étape de recuit du tube. Notons que puisque le radical $CaO_2^{\bullet}$ ne s'accumule pas dans la matière, il est possible que cette espèce ne soit qu'un intermédiaire réactionnel. La concentration de cette espèce traduit un équilibre entre les mécanismes de production/destruction. A l'arrêt de l'irradiation et des mécanismes de production/destruction, cette espèce reste alors présente à une concentration donnée correspondant à sa concentration stationnaire. Dans le cas d'une irradiation par électrons accélérés à fort débit de dose, il n'est pas étonnant de trouver une concentration élevée pour ce type d'espèces. Contrairement aux électrons accélérés un faible signal à g=2,0756 traduisant l'existence de radicaux $CaO^{\bullet}$ résiduels est observé pour les irradiations γ (**Fig. annexe 10b**). Ce signal faible signal a été observé à chaque irradiation gamma et implique que les faibles débits de dose sont capables de maintenir une faible quantité de radicaux $CaO^{\bullet}$.

A.12. Décomposition spectrale du signal des radicaux $H^{\bullet}$ dans la tobermorite 9 Å

La **Fig. annexe 11** est une modélisation sous EasySpin du signal associé aux radicaux $H^{\bullet}$ détectés dans un échantillon de tobermorite 9 Å irradiée dans l'azote liquide.

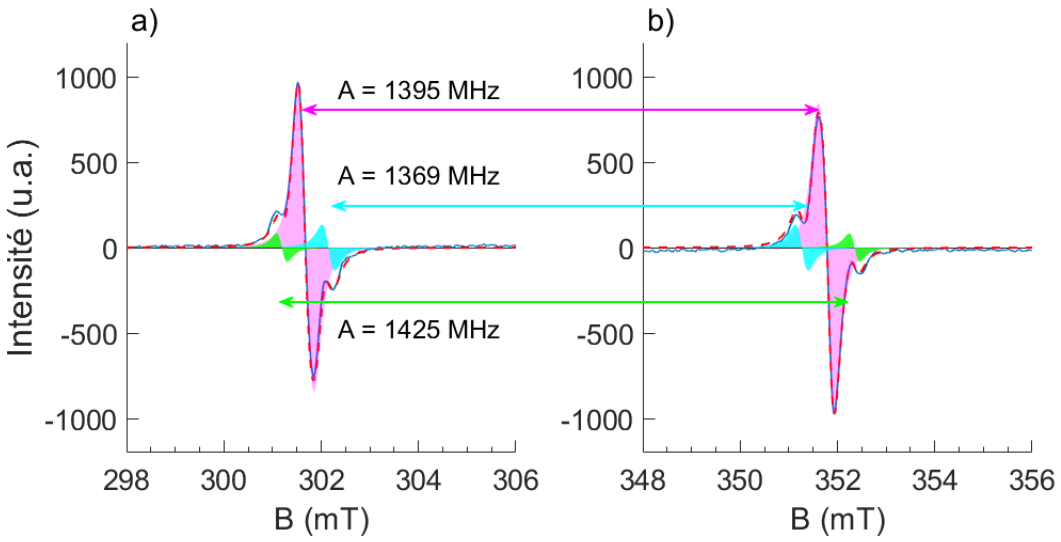

Fig. annexe 11 : *Décomposition des signaux associés aux radicaux* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$ *dans la tobermorite 9 Å après irradiation à 10 kGy dans l'azote liquide. Le spectre ayant permis cette décomposition a été enregistré à -150°C et 0,1 mW.*

A.13. Comparaison du spectre RPE d'une T9-300 et d'une T9-180

La **Fig. annexe 12** présente une comparaison des spectres RPE enregistrés après irradiation dans l'azote liquide d'une tobermorite 9 Å chauffée à 180°C (T9-180) sous vide secondaire (ligne bleue) et d'une tobermorite 9 Å chauffée à 300°C sous vide secondaire (T9-300). D'après la **Fig. annexe 12**, les quantités de radicaux $H^{\bullet}$ générés par l'irradiation sont relativement similaires. Ce point confirme une fois de plus que la T9-300 est un matériau très peu déshydroxylé. Il est cependant possible d'observer que la zone centrale est nettement plus riche en défauts paramagnétiques dans le cas de la T9-300.

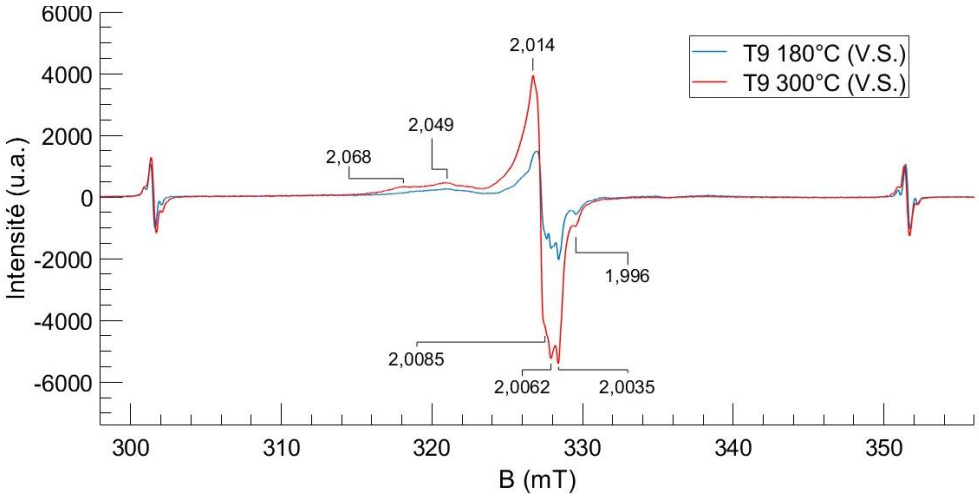

Fig. annexe 12 *: Comparaison des spectres RPE enregistrés après irradiation dans l'azote liquide d'une tobermorite 9 Å chauffée à 180°C sous vide secondaire (ligne bleue) et d'une tobermorite 9 Å chauffée à 300°C sous vide secondaire. Spectres enregistrés à -150°C à une puissance de 1 mW.*

A.14. Influence d'une irradiation sur le spectre RMN de la tobemrorite 9 Å

La **Fig. annexe 13** présente une comparaison des spectres RMN ^{29}Si et ^{1}H d'un échantillon de tobermorite 9 Å non irradiée et d'un échantillon irradié à 2,4 MGy.

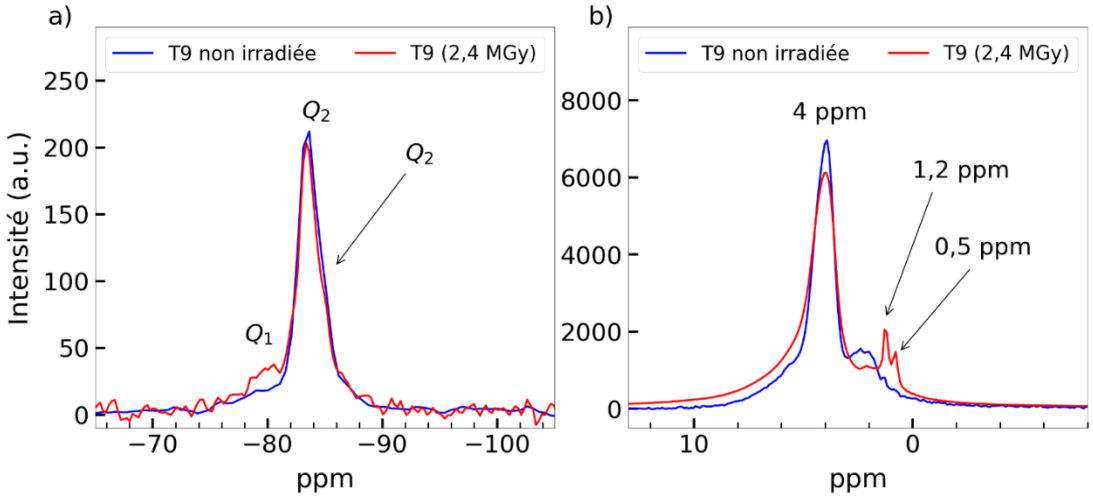

Fig. annexe 13 *: Comparaison des spectres RMN d'un échantillon de tobermorite 9 Å non irradiée (courbe bleue) et irradiée à 2,4 MGy (courbe rouge). a) Spectres RMN ^{29}Si ; b) spectres RMN ^{1}H.*

Les analyses effectuées en RMN ^{29}Si montre l'apparition d'une petite quantité de silicium Q_1 dans l'échantillon irradié. De même le spectre **Fig. annexe 13** indique l'apparition de deux signaux à 1,2 ppm et 0,5 ppm appartenant probablement à des groupements SiO-H libres (présentants peu d'intérractions avec leur environnement). Ce résultat suggère que l'irradiation entraîne une rupture de liaisons SiO-H et Si-O-Si, conduisant à l'apparition de groupements Si-OH dans de nouvelles positions.

A.15. Courbes de réponse en puissance des radicaux $H^{\bullet}$ dans les C-S-H cristallisés.

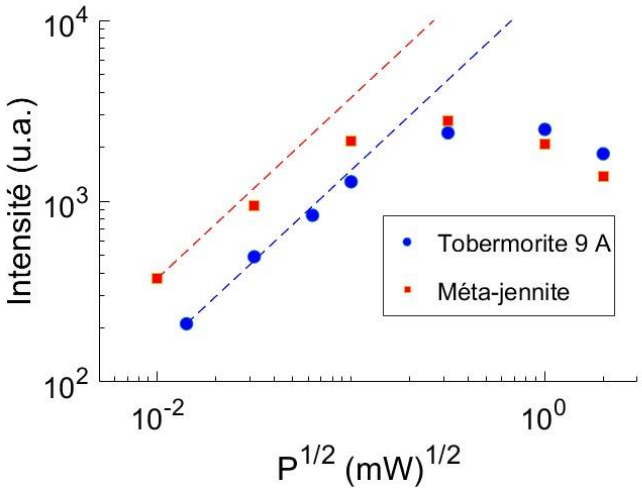

Fig. annexe 14 : *Courbe de réponse en puissance des radicaux* $\boldsymbol{H^{\bullet}}$ *de la tobermorite 9 Å (ligne bleue) et de la méta-jennite (ligne rouge). Les courbes en pointillées représentent la réponse théorique sans phénomène de saturation*

D'après la **Fig. annexe 14** les radicaux $H^{\bullet}$ saturent à une puissance plus faible dans la méta-jennite que dans la tobermorite 9 Å. Cette différence explique en partie la faible intensité du signal associé aux radicaux $H^{\bullet}$ dans la méta-jennite.