



Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole polytechnique-CEA-CNRS

Thématique : stabilité structurale sous irradiation

Proposition de sujet de thèse

Evolution structurale sous irradiation électronique d'hydroxydes et hydrates lamellaires

Résumé

Le contexte sociétal de l'étude est l'optimisation des matrices cimentaires pour le conditionnement des déchets nucléaires. Ces matrices cimentaires sont composées de minéraux hydratés, dont certains sont lamellaires (portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3 \dots$). Très peu de données existent dans la littérature sur l'endommagement structural de ces minéraux lamellaires hydratés sous irradiation électronique. Le sujet de thèse proposé vise à investiguer expérimentalement les modifications structurales induites par irradiation dans divers types de composés, en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement de ces composés sous irradiation et de dégager des critères de sensibilité à l'irradiation afin d'optimiser *in fine* la composition chimique et minéralogique des matériaux.

Description

Ce sujet de thèse expérimental est proposé par une équipe du groupe D2SM « Défauts, Désordre et Structuration de la Matière » du LSI. Le contexte sociétal de l'étude est l'optimisation des matrices cimentaires pour le conditionnement des déchets nucléaires, en tant que matrices de stockage et matériaux de sorption pour la décontamination des effluents radioactifs. C'est ce même contexte qui implique l'équipe dans le projet national « D-CLIC » (Déchets Chlorés Iodés et Carbonatés) dans le cadre du programme France Relance 2030 pour l'innovation en terme de gestion des déchets radioactifs en stockage géologique profond.

L'enjeu visé au travers de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement sous irradiation des composés des matrices cimentaires, afin de dégager des critères de sensibilité à l'irradiation (e^- , γ) et d'optimiser *in fine* la composition chimique et minéralogique des matériaux. Les matrices cimentaires sont composées de minéraux hydratés, dont certains sont lamellaires (portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3 \dots$). Ce sont des composés d'intérêt pour d'autres domaines, par exemple en recherche géologique en tant que matériaux constitutifs de l'écorce et du manteau terrestre ou en recherche biomédicale en tant que matériaux de substitution osseuse et dentaire. S'il existe des données de l'endommagement structural de ces minéraux en



fonction d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques (température, pression, atmosphère, pH,...), très peu de données existent dans la littérature sur l'endommagement structural de ces minéraux lamellaires hydratés sous irradiation. Cette question de la stabilité structurale sous irradiation se pose d'autant plus que la littérature reporte des effets de radiolyse pouvant être notables pour des céramiques hydroxylés (argiles, zéolithes), générant des défauts structuraux à l'origine de l'endommagement structural du matériau à haute dose [1]. Aucun modèle prédictif n'existe à ce jour, ce qui nécessite l'acquisition de données expérimentales sur un certain nombre de composés.

La stabilité structurale de minéraux lamellaires hydratés sous irradiation électronique a commencé à être explorée au LSI dans le cadre de deux récentes thèses en collaboration avec CEA-DEN [2,3], par l'étude de deux familles de minéraux dits analogues structuraux : d'une part les hydroxydes lamellaires de calcium et de magnésium, portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [4], et d'autre part les hydrates lamellaires plus complexes, gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Les deux familles montrent une sensibilité à l'irradiation électronique extrêmement différente, avec des modifications structurales plus ou moins importantes. Portlandite et brucite conservent une structure cristalline jusqu'à de très fortes doses (10 GGy). On n'observe pas de décomposition en CaO ou MgO, mais un élargissement anisotrope des raies de diffraction X, de plus en plus prononcé avec la dose, compatible avec un désordre de défauts planaires (fautes d'empilement, interstratification, ...) typique des hydroxydes lamellaires, comme reporté dans les hydroxydes de nickel pour les batteries et les hydroxides double lamellaires (LDHs) [6]. La brucite serait plus sujette que la portlandite au désordre d'empilement induit par irradiation [7]. Gypse et brushite subissent eux des transformations de phases, telles qu'une amorphisation progressive avec la dose et une amorphisation quasi-totale à 5 GGy pour la brushite. La liaison hydrogène la plus forte de la brushite, engageant le proton acide dans l'intrafeuillet serait la plus sensible à l'irradiation (et non les liaisons hydrogène de l'interfeuillet d'eau comme c'est le cas pour le gypse).

Le sujet de thèse proposé vise à mieux définir et comprendre les modifications structurales induites observées par irradiation électronique dans ces divers types de composés. Il s'agira notamment de comparer la nature et le degré des défauts structuraux d'empilement observés dans les deux hydroxydes et d'élucider le rôle du proton acide dans l'amorphisation de la brushite, en élargissant l'étude à d'autres composés comportant des protons acides, tels que la monétite CaHPO_4 , la newberyte $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cette thèse expérimentale s'appuiera sur la plateforme d'irradiation SIRIUS et les outils complémentaires de caractérisation structurale pour l'étude des structures désordonnées, couplant des analyses de l'ordre à longue



distance par diffraction des rayons X (plateforme DIFFRAX de l'X) et des analyses d'ordre local par spectroscopies vibrationnelles IR & Raman (en collaboration avec les collègues de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL) et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Références

- [1] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, *Journal of Materials Research*, 13 (1998) 1434-1484.
- [2] L. Acher, "Etude du comportement sous irradiation γ et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs", Thèse University Paris-Saclay, 2017.
- [3] J. Jdaini, "Potentialités des ciments brushitiques pour le traitement et le conditionnement de déchets radioactifs contaminés par du strontium", Thèse Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France, 2022.
- [4] M.-N. de Noirfontaine, L. Acher, M. Courtial, F. Dunstetter, D. Gorse - Pomonti, "An X-ray powder diffraction study of damage produced in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS accelerator", *Journal of Nuclear Materials*, 509 (2018) 78-93.
- [5] M.-N. de Noirfontaine, E. Garcia-Caurel, D. Funes-Hernando, M. Courtial, S. Tusseau-Nenez, O. Cavani, J. Jdaini, C. Cau-Dit-Coumes, F. Dunstetter, D. Gorse - Pomonti, "Amorphization of a proposed sorbent of strontium, brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy", *Journal of Nuclear Materials*, 545 (2021) 152751.
- [6] S. Bette, B. Hinrichsen, D. Pfister, E. Dinnebier, "A routine for the determination of the microstructure of stacking-faulted nickel cobalt aluminium hydroxide precursors for lithium nickel cobalt aluminium oxide battery materials", *Journal of Applied Crystallography*, 53 (2020) 76-87.
- [7] M.-N. de Noirfontaine et al. (2023), "Stability under electron irradiation of some layered hydrated minerals", à soumettre.

Lieu

Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau
Ecole doctorale de rattachement : Institut Polytechnique de Paris

Financement de thèse : Financement CFR-CEA acquis (démarrage septembre 2024)

Profil recherché : M2/Ecole Ingénieur Sciences des Matériaux.

Esprit curieux et porté sur l'expérimentation avec de bonnes connaissances en physico-chimie des matériaux, chimie des solides minéraux, et de l'interaction rayonnement-matière.

Postuler : adresser CV et lettre de motivation à

Marie-Noëlle de Noirfontaine : marie-noelle.de-noirfontaine@polytechnique.edu

Mireille Courtial : mireille.courtial@polytechnique.edu

