

Etude de l'endommagement des fluoroapatites [1, 2]

S. Miro^a, S. Studer^b, J-M. Costantini^a, D. Chateigner^b, D. Grebille^b, D. Pelloquin^b, J-F. Bardot^c

^aCEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^bCRISMAT, ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, France

^cLPEC, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9

Les apatites désignent une famille de composés de formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ qui cristallisent dans le système hexagonal. Dans le cadre de l'étude des matrices de confinement des radionucléides séparés, les apatites, et plus précisément les fluoroapatites, font l'objet d'un intérêt particulier. Ainsi, non seulement elles présentent une bonne stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage mais, elles possèdent également une bonne stabilité sous rayonnement radioactif. Les travaux réalisés sur les fluoroapatites sont certes nombreux mais n'ont pas permis, comme cela a été notre objectif, de coupler l'étude de l'influence de l'orientation cristalline, de la perte d'énergie électronique et de la substitution chimique sur l'endommagement. Les monocristaux naturels de Durango de formule approchée $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ nous ont permis d'analyser l'influence de l'orientation cristalline. La synthèse des frittés de fluoroapatite de formule $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xF_2$ avec $0 < x < 6$ (le néodyme simulant les actinides mineurs trivalents) nous a permis d'analyser l'influence de la double substitution néodyme-silicate. Enfin, les monocristaux et les frittés ont été irradiés avec différents ions (Pb, Au, I, Kr et C), présentant différentes pertes d'énergie électronique. Ces irradiations créent un endommagement par ionisation (pouvant engendrer la création de traces latentes) le long du parcours des ions et des cascades de collisions en fin de parcours. Les analyses ont été réalisées principalement en diffraction X en forte mais aussi en faible incidence (5°). Cette dernière incidence permet d'analyser uniquement la couche irradiée des échantillons et de différencier les déformations induites par les cascades de collisions nucléaires de celles induites par ionisation. Enfin, la microscopie électronique en transmission et le micro-Raman sont venues en appui pour observer les traces latentes et confirmer nos analyses.

Pour étudier les monocristaux, nous avons analysé en diffraction X en configuration haute résolution, une réflexion symétrique et deux asymétriques pour chaque orientation : parallèle à l'axe \bar{c} (réflexions (002), (102), (222)) et perpendiculaire à l'axe \bar{c} (réflexions (300), (402), (222)). Par affinement nous en avons ensuite déduit les paramètres de maille et les déformations relatives. Ces déformations augmentent avec la perte d'énergie électronique (figure 1a) et quelle que soit l'orientation cristalline analysée elles se traduisent par une dilatation du paramètre de maille parallèle au faisceau d'irradiation et une compression du paramètre perpendiculaire. Grâce à l'utilisation de l'incidence de 5° (en gris dans la figure 1b), nous avons pu attribuer les contributions les plus contraintes notées (c) sur la figure 1b aux traces latentes, les contributions intermédiaires notées (i) aux cascades de collisions nucléaires et les contributions non contraintes notées (v) à la couche inférieure non irradiée. En plus de ce phénomène d'endommagement, nous avons pu mettre en évidence un phénomène de recristallisation opérant aux fortes fluences (figure 1b). Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Ouchani [3] et Wang [4] qui ont mis en évidence un phénomène de recristallisation des défauts nucléaires. Nos travaux permettent, de généraliser ce phénomène de recuit, et de penser que les produits de fission sont capables de guérir leurs propres défauts et les défauts créés par les noyaux de reculs α . L'étude en micro-Raman a permis de confirmer ces observations et d'étudier l'évolution de la fraction d'endommagement. Cette fraction d'endommagement augmente avec la perte d'énergie électronique aux faibles fluences d'irradiation avant que les phénomènes de recristallisation ne soient trop importants. Elle est aussi plus importante pour une irradiation parallèle à l'axe \bar{c} que pour une irradiation

perpendiculaire à l'axe \bar{c} , en accord avec les travaux réalisés en microscopie électronique en transmission par Paul [5].

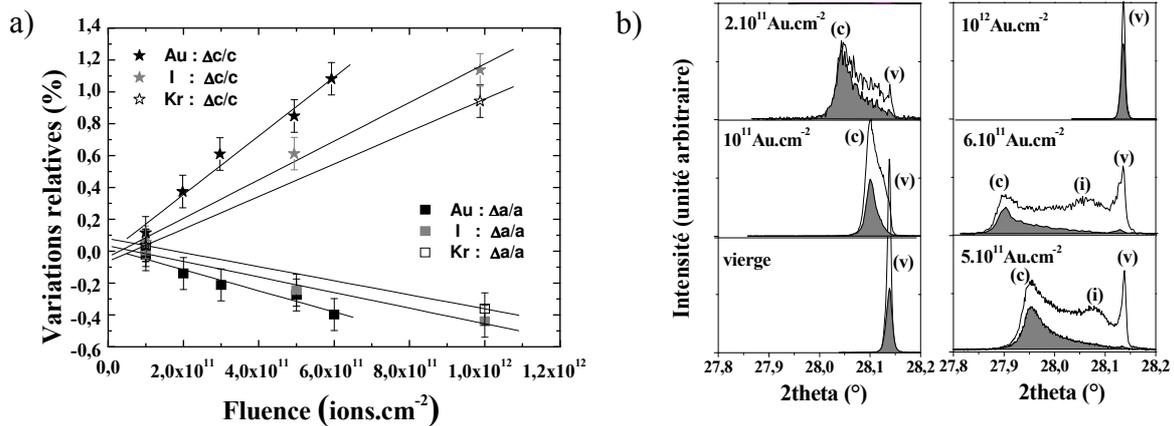


figure 1 : a) variation relative des paramètres de maille pour différents ions b) réflexion (102) d'un cristal irradié en forte (en noir) et faible(en gris) incidence, les irradiations étant parallèles à \bar{c} .

Lors de l'étude des frittés menée en diffraction X sur un diffractomètre équipé d'un goniomètre 4-cercles, nous avons observé après irradiation, l'apparition d'une modulation associée à la phase amorphe de nos échantillons (figure 2). Nos frittés étant fortement texturés, une analyse "combinée" (combinant l'analyse de Rietveld à la texture) réalisée avec le programme d'affinement MAUD, a été nécessaire pour extraire la fraction d'endommagement (ou phase amorphe) de nos échantillons. L'évolution des rayons effectifs d'amorphisation ont ensuite été déduits de la fraction d'endommagement. Ils augmentent avec la substitution et la perte d'énergie électronique. Néanmoins, ces rayons sont plus importants que les rayons des traces latentes déterminés en microscopie électronique en transmission, en raison des phénomènes de recristallisation, opérant sous le faisceau électronique. Notons que ces phénomènes diminuent avec la double substitution. La micro-spectrométrie Raman a aussi permis de confirmer ces observations.

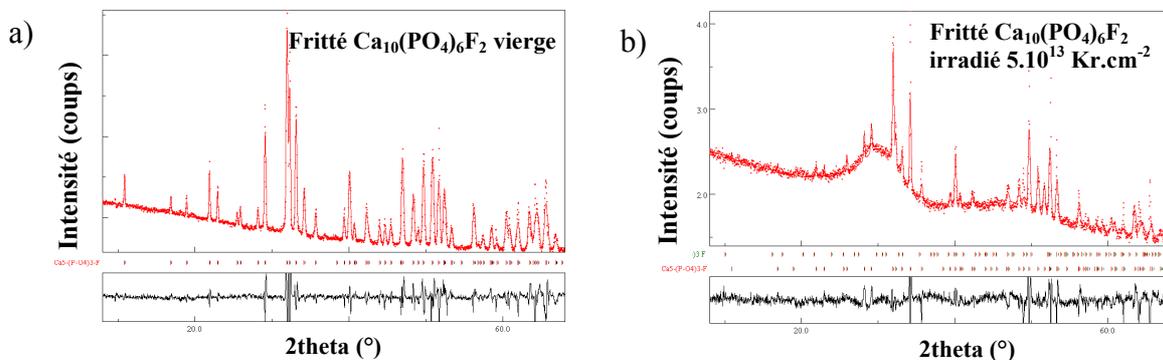


figure 2 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés avant et après irradiation

En conclusion, dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, la forte recristallisation des fluoroapatites, et principalement des fluoroapatites phosphatées, est très intéressante. La fluoroapatite monosilicatée présente le meilleur compromis entre l'introduction de radionucléides dans la structure et la facilité à guérir les défauts.

[1] S. Miro, 2004, *Thèse de l'université de Caen*.

[2] S. Miro, D. Grebille, D. Chateigner, D. Pelloquin, J-P. Stoquert, J-J. Grob, J-M. Costantini and F. Studer, 2005, *Nucl. Instr and Meth.* B227 306-318.

[3] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B132, PP. 447-451.

[4] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, 1994 (edited by P.W. Brown and B. Constantz), CRC Press PP. 243-249.

[5] T.A. Paul, 1992, *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* 21, PP. 507-511.