

« Le paramètre histoire thermique est super important dans les verres ! »

Interview de Madame MAJERUS - PARTIE II

Propos recueillis en février 2021 par Blandine, Manon et Nathanaël pour Le Cercle

Le Cercle : Nous voici de nouveau avec Madame Majérus. Vous nous disiez que vous vous étiez posé la question de travailler en entreprise. Pourquoi avoir choisi la recherche fondamentale ?

Odile Majérus : Quand est venue la question : « où souhaiterais-je travailler ? », j'ai d'abord commencé par me demander où je me sentirais le mieux. Faisant partie de l'association qui s'occupe du Forum Horizon Chimie, j'avais quelques contacts avec le monde de l'entreprise et j'ai beaucoup aimé cela : nous organisons des visites sur sites d'une journée ou 2 jours en entreprise pour les élèves qui le souhaitent. [N.D.L.R. Ça nous fait rêver aujourd'hui de telles propositions, non ? 😊] J'avais ressenti ce besoin d'aller voir sur le terrain comment cela se passe, les ambiances, comment les gens nous accueillent, l'organisation des entreprises. Et en accompagnant certaines de ces visites : ex Michelin, Rodia, Saint Gobain, une raffinerie, etc., je me demandais si je me verrais y aller tous les jours et la réponse était parfois positive mais parfois aussi négative ! – Certaines, je ne me voyais pas y aller tous les jours ! (Rires). - Je restais néanmoins très ouverte : ingénieur, chercheuse, enseignante, ... Mais après avoir découvert l'enseignement pendant ma thèse en

réalisant des TP auprès de L3 dans le cadre du monitorat, j'ai compris que je voulais enseigner. J'ai adoré cette expérience ! Ces 12 jours de TP (par an), c'était super ! Je me suis alors posé la question de devenir enseignante, mais, en étant seulement professeur, j'avais l'impression de perdre quelque chose. Je voulais mêler **l'enseignement et la recherche**. Finalement, au cours de mes études ce sont **mes expériences qui m'ont guidée** : les projets, les visites, les stages, ... L'important est de ne rien se fermer.



L.C. : Pouvez-vous nous expliquer, nous faire découvrir sur quoi portent vos recherches ? Vos projets passés et actuels ? Où travaillez-vous ?

O.M. : Je suis arrivée au laboratoire en 2005 pour renforcer l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (LCAES). J'occupais un poste de **chimie des verres** dans ce **laboratoire**, devenu maintenant deux équipes : MPOE et PCMTH qui sont dans l'IRCP... Est-ce que vous

connaissez la structure de la recherche à l'école ? (Hésitation de la part des journalistes du Cercle... « Un peu mais c'est encore flou et c'est sûrement aussi le cas de nos lecteurs ! »)

Alors, depuis 2014, il n'y a plus que deux UMR (Unités Mixtes de Recherches * ≈ Labos) :

- i-CLeHS (Institute of Chemistry for Life and Health Sciences) [lien du site : <https://iclehs.fr/>].



— Institute of Chemistry for Life & Health Sciences —

Cette UMR à laquelle appartient Gilles Gasser, Anne Varenne, Sophie Griveau, Fethi Bedioui, etc. est plus orientée vers le médical, la chimie du vivant, le diagnostic, les biocapteurs...

[N.D.L.R. Voici les liens vers les équipes de recherche de Gilles Gasser et d'Anne Varenne : <https://iclehs.fr/research/icb/> & <https://iclehs.fr/research/seisad/> . Nous vous invitons à (re)lire l'interview de Madame Varenne pour en savoir plus ! Et de nouvelles interviews de personnes de cette UMR devraient paraître prochainement !]

- et l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) qui regroupe 8 équipes.



Actualités | Agenda | Offres d'emploi | Français ▾
Le laboratoire | Les équipes | Publications



UMR 8247

Institut de Recherche de Chimie Paris

Bienvenue sur le site web de l'IRCP ! L'institut met en avant une recherche intégrée, de l'amont à l'aval et des fondamentaux aux applications. Ses thématiques couvrent une large gamme des domaines de la chimie : de la chimie moléculaire et la chimie des polymères, à l'énergie, aux matériaux et aux procédés.



En savoir plus

[Lien du Site : <https://www.ircp.cnrs.fr/> où vous trouverez, dans l'onglet **Les équipes**, de nombreuses informations sur les 8 équipes de cet « institut qui » met en avant une recherche intégrée, de l'amont à l'aval et des fondamentaux aux applications. Ses thématiques couvrent une large

gamme des domaines de la chimie : de la chimie moléculaire et la chimie des polymères, à l'énergie, aux matériaux et aux procédés. »

- Équipe **2PM** : Procédés, Plasmas, Microsystèmes, porteur Michael Tatoulian
- Équipe **COCP** : Chimie organométallique et catalyse de polymérisation, porteur Christophe Thomas
- Équipe **I2E** : Interfaces — Electrochimie — Énergie, porteuse Armelle Ringuedé
- Équipe **MIM2** : Matériaux, Interfaces et Matière Molle, porteuse Min Hui Li
- Équipe **MPOE** : Matériaux pour la Photonique et l'OptoÉlectronique, porteur Gérard Aka
- Équipe **MS** : Métallurgie Structurale, porteur Frédéric Prima
- Équipe **PCMTH** : Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire, porteur Gilles Wallez
- Équipe **PCS** : Physico-Chimie des Surfaces - Responsable : Philippe Marcus

- Fin de la publicité – Belle découverte par vous-même !]

* Chacune de ces UMR contiennent plusieurs équipes. Et, on dit Mixtes car dans une UMR il y a des personnels du CNRS et d'autres de Chimie ParisTech. La recherche publique en France est donc structurée par des UMR qui vont mettre à travailler ensemble des chercheurs du CNRS, INRA, INSERM, ... et des enseignants-chercheurs employés par les écoles ou universités.

Notons que l'école est impliquée aussi dans une troisième UMR, l'IPVF (Institut de Photovoltaïque d'Île de France), localisée sur le campus de Saclay.

Au sein de l'IRCP, dans le couloir où je suis (escalier B, RDC), il y a notamment l'équipe **MPOE** (Matériaux pour la Photonique et l'OptoÉlectronique) dirigée par **Gérard Aka**, dans laquelle vous trouvez Pascal Loiseau et d'autres

chercheurs CNRS que vous connaissez moins, qui s'intéressent par exemple aux ordinateurs quantiques, lasers, détecteurs pour l'imagerie, etc..., ainsi que **l'équipe PCMTH (Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire) dirigée par Gilles Wallez** (cf. <https://www.ircp.cnrs.fr/la-recherche/equipe-pcmth/>) à laquelle j'appartiens avec Didier Gourier et Laurent Binet notamment.

A l'époque où je suis arrivée, ce n'était pas structuré comme ça : les UMR étaient plus petites, et je venais renforcer la thématique « verres » de cette UMR qui regroupait ces deux équipes-là et plusieurs équipes à Jussieu en Chimie sol-gel. Ces UMR ont grossi depuis ; le CNRS a eu pour politique de faire des UMR plus grosses en agrégeant des équipes.

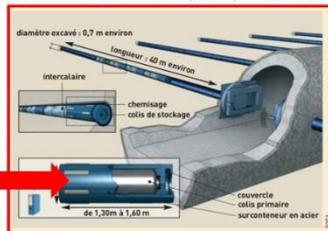
Mes activités de recherche. Structure, stabilité thermique et durabilité chimique des verres d'oxydes

Augmenter la teneur en produits de fission (terres rares, Mo, Zr) dans les verres de confinement des déchets nucléaires

Verre de confinement des déchets de haute radioactivité à vie longue (produit à La Hague, Manche)



Projet d'enfouissement CIGEO, Bure, Haute Marne



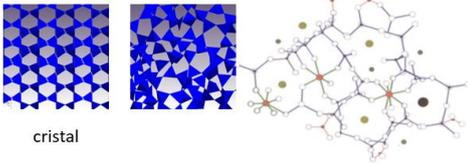
Une thématique importante était **l'étude des verres de conditionnement des déchets nucléaires, en partenariat avec le CEA** (Commissariat à l'Énergie Atomique). Cet organisme de recherche* a vocation à mener des études de R et R&D sur le nucléaire, et donc son cœur de métier est tout le cycle du combustible, notamment l'aval, la partie « après réacteur », quand on a retiré le combustible utilisé du réacteur et qu'il doit être retraité car radioactif et très

dangereux. (*Le CEA est plus exactement un EPIC : Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial. Cela veut dire qu'il doit être autonome financièrement, grâce aux contrats de recherche avec l'industrie et avec les agences nationales de recherche (ANR). Il ne reçoit pas directement d'argent de l'état.) Dans les années 70, la France a choisi de retraiter ce combustible usé, de le dissoudre et d'enlever tout ce qui est uranium et plutonium par des procédés d'extraction liquide-liquide, pour les stocker dans l'idée de les recycler et réutiliser. On peut faire du nouveau combustible avec le plutonium et pour l'uranium, on en recycle une partie et l'autre partie est stockée en misant sur sa valorisation dans le futur. Quand on les a retirés, il reste 4% en masse des produits de fission de l'uranium 235, qui sont plutôt des métaux lourds, du bas du tableau. Et ces noyaux instables, récupérés dans une solution d'acide nitrique, doivent être fixés dans une matrice solide. Or, **la seule matrice capable d'accueillir dans sa structure, par des liaisons chimiques, l'ensemble du spectre des produits de fission (environ 30 éléments chimiques) est le verre !** Car c'est un solide non cristallin, donc il y a tout un tas de sites d'accueil variés, pour ces éléments-là, dans les verres. Il s'est donc relativement vite imposé mais il a fallu faire beaucoup d'études de R&D. Pour ce projet, et cela m'a un peu déstabilisée au début, nous étions vraiment dans une recherche partenariale, quasiment dans la R&D : on faisait la partie R de la R&D ! Avec des contraintes partenariales : nous n'étions pas libres d'aller dans la direction que nous voulions. Mais c'était intéressant et nous travaillons toujours sur ce sujet-là. Une thèse s'est d'ailleurs récemment terminée [rendez-vous dans la troisième et dernière partie de cette interview pour en savoir plus sur les thèses menées !] qui était, elle, sur les déchets issus du **démantèlement** des centrales, aujourd'hui en fin de vie. Il y a donc des études qui anticipent pour savoir comment démanteler, assainir, stocker les effluents de lavage radioactifs dans d'autres verres... Avec mon collègue CNRS Daniel Caurant, on continuera en

2021 sur ce sujet, à travers une nouvelle thèse qu'on va diriger.



- Les verres ont des sites d'accueil bien plus diversifiés que les cristaux
- Il existe des verres naturels très durables



En bleu : le réseau silicatif
En rouge : les éléments à confiner

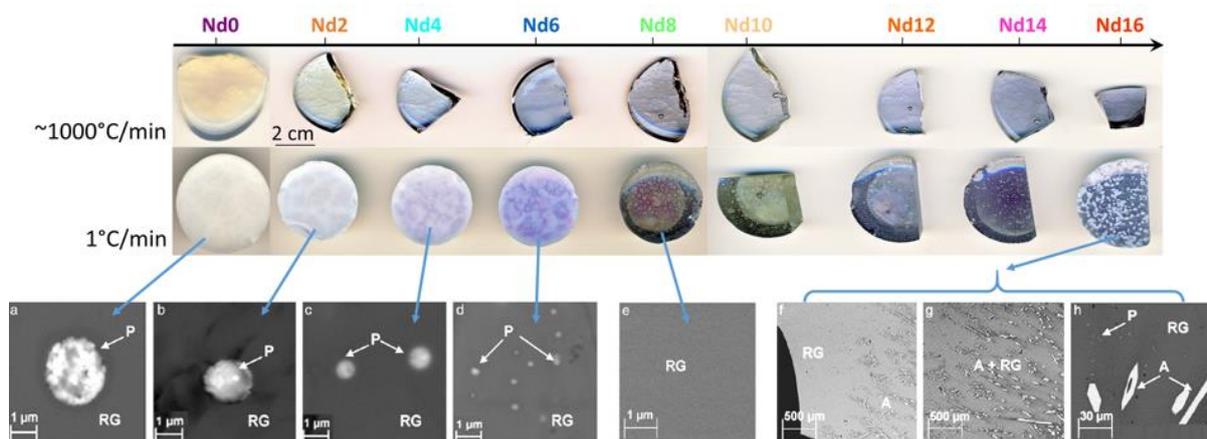
Comment stabiliser ces éléments dans le verre ?

Les images précédentes montrent à quoi ressemble le verre nucléaire, aujourd'hui stocké à La Hague (Manche). La Hague est une usine unique au monde qui retraite, en toute sécurité, le combustible nucléaire utilisé pour les Français, les Allemands, les Italiens, mais aussi les Anglais quand ils ont des problèmes et les Japonais aujourd'hui en train de construire leur propre filière. Ceci demande beaucoup de savoirs faire, car c'est un sujet chaud, - c'est le cas de le dire (*rires*)-. Cette usine est située au bout du Cotentin, dans une région très ventilée par la présence de la mer, ce qui permet la dilution immédiate de la petite radioactivité résiduelle (bien inférieure à celle traitée et confinée à l'intérieur !!!) qui sort sous forme de tritium et d'iode, difficiles à fixer.

Ces blocs de verre font 140 kg et sont stockés sur site dans des puits avec des épaisseurs de ciment et de plomb. Pour donner un ordre de grandeur, au milieu des années 2000 (2005-2010), ces déchets représentaient 20 000 m³ de verre pour une usine

ayant commencé son activité en 1989. C'est de l'entreposage et non du durable. Comme cela va rester radioactif pendant des milliers d'années, il faut penser à un mode de stockage durable : l'enfouissement. Bien qu'il y ait des éléments chimiques intéressants dedans comme le tungstène, - qui est un métal critique, non renouvelable comme tous les métaux-, il y a trop d'éléments chimiques différents en petites quantités et très instables pour qu'on puisse en faire quelque chose et les récupérer. Aujourd'hui, un site d'enfouissement à Bure (Meuse) a été envisagé. Il est étudié depuis 15 ans mais ces déchets, leurs enfouissements et la surveillance pendant 300 ans qui doit être assurée (avant fermeture et oubli), posent questions sur la stabilité des sociétés notamment. C'est donc un sujet sensible qui doit passer au Parlement.

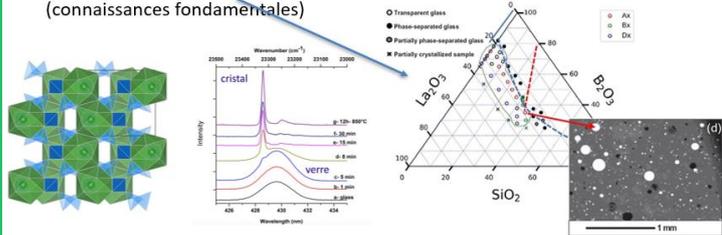
Ci-dessous, vous avez un aperçu de ce que nous faisons au laboratoire : ce sont leurs échantillons avec de jolies couleurs, des cristaux, des séparations de phases à l'intérieur... Nous les faisons : nous sommes chimistes et sommes donc au niveau de l'élaboration, de la synthèse et nous faisons les liens entre les procédés de l'élaboration, la composition chimique, la (micro)-structure et les propriétés des matériaux obtenus. Les ions lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+}) et molybdène (Mo^{6+}) sont les plus difficiles à dissoudre dans le verre car ils ont une charge élevée. Ils ont tendance à former de la séparation de phase ou de la cristallisation. Ici exemple d'un verre contenant MoO_3 , auquel on ajoute des teneurs croissantes en Nd_2O_3 :



MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons refroidis à 1°C/min

Autres questions qu'on regarde sur ce sujet :

- Est-ce que la présence de cristaux dans le verre diminue sa résistance à l'irradiation ?
- Comment des ions très chargés comme les terres rares modifient la structure et les propriétés de la couche d'altération formée à l'interface entre le verre et une solution aqueuse ?
- Le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$: domaine vitrifiable et structure de ces verres (connaissances fondamentales)



Etude des différences entre l'ordre local de La^{3+} dans le verre et dans le cristal de même composition (LaB_3O_6)

L.C. : Vous venez de nous présenter vos recherches lors de vos débuts à l'IRCP. Vous travaillez maintenant avec le centre de recherche et de restauration des musées de France, pour les verres du patrimoine c'est bien ça ? Comment êtes-vous passée de l'un à l'autre ?

O.M. : Oui ! Pour vous expliquer un peu plus ce changement, je dois revenir sur la **réorganisation** assez profonde qui a eu lieu **entre 2012 et 2014** et a débouché sur la création de la nouvelle unité : l'IRCP. Je n'avais jamais connu de telle restructuration depuis mon arrivée en 2005 ; comme quoi, cela se produit aussi dans la recherche publique ! (Rires) Cela nous a mis en mouvement pendant 2 ans. Il a fallu beaucoup discuter, entre nous mais aussi avec des personnes de l'extérieur. Il y a eu des arrivées et des départs. Il a fallu revoir les thématiques, retrouver d'autres périmètres de cohérence pour proposer un nouveau projet d'unité : nous faisons disparaître les unités anciennes qui étaient petites pour former une unité avec un projet scientifique afin d'avoir le label UMR et que le CNRS continue à impliquer ses chercheurs dedans.

Or, à ce moment-là, avec mon collègue Daniel Caurant, nous étions un peu en perte de contrats. En effet, l'UMR a une dotation récurrente de ses 2 tutelles : le ministère et le CNRS mais elles ne permettent pas d'acheter les équipements dont on a besoin qui sont de plus en plus chers car de plus en plus techniques ; en ce sens, nous avons un peu

le même problème que les hôpitaux avec leurs techniques d'imagerie et d'intervention de plus en plus sophistiquées et coûteuses. C'était aussi une des raisons de ce regroupement car nous travaillons à un niveau international et pour y rester, nous devons rester à jour des nouvelles techniques et outils d'analyse, d'imagerie, etc... et ceci demande de plus en plus d'argent. Cette problématique-là, bien qu'elle s'accroît, a toujours été présente en chimie et en physique car nous avons toujours eu besoin d'équipements chers. Nous n'avons donc jamais pu fonctionner uniquement avec le financement public : nous avons besoin de contrats de partenariat, de prestation, de collaboration, des conventions, des projets, etc. Ce qui nous apportait de l'argent à cette époque-là, c'étaient les projets avec le CEA, et derrière AREVA (aujourd'hui Orano), qui nous finançaient pour faire de la recherche amont sur les problématiques du conditionnement. Mais nous sentions alors qu'il y avait eu 30 ans d'études sur ce verre de conditionnement du combustible usé et finalement il n'y avait plus de recherche amont. Nous étions alors un peu dans le flou et cette restructuration est arrivée comme une opportunité pour nous ! Nous avons été assez ouverts à changer de thématique et avons formé cette **équipe avec des personnes travaillant au Louvre, au Laboratoire de Recherche sur les Matériaux des Musées de France**. [Lien : <https://c2rmf.fr/>] **Toutefois, je n'ai pas bougé ; je suis toujours RDC escalier B ! 😊** J'aime bien l'ambiance de l'école donc je n'avais pas vraiment envie de changer. Il faut savoir qu'enseignant-chercheur est un métier où l'on est peu mobile de façon volontaire. La mobilité ne se fait que de manière conjecturale comme durant ce type de restructuration. Certains collègues sont partis à Jussieu, d'autres à Saclay. J'ai choisi de rester car ce projet d'équipe sur le patrimoine, qui se dessinait, m'a beaucoup plu. Nous avons beaucoup discuté avec les gens du C2RMF : « quelles étaient leurs problématiques ? Où se recoupaient-elles avec nos compétences ? et créer ensemble un projet de recherche se déclinant en quelques thématiques. Je voudrais préciser,

qu'avec mon collègue Daniel Caurant, nous continuons aussi à travailler avec le CEA : cette nouvelle organisation ne nous empêche pas de faire ce que nous faisons avant et ce que nous savons bien faire, avec notre expertise, même si cela devient minoritaire car nous devons faire réussir notre projet d'équipe. Nous formons une équipe où nous sommes 7 coté Chimie ParisTech-CNRS, dont Didier Gourier, Laurent Binet, Gilles Wallez et moi-même, et 13 ou 14 côtés C2RMF (ne confondez pas le Louvre et le C2RMF, même si le C2RMF est situé au Louvre). Nous travaillons tous ensemble donc, même si je ne travaille pas au C2RMF, j'y vais régulièrement ; plus ou moins selon les périodes : 2 à 3 jours par semaine pendant les périodes intenses de recherche, mais je peux rester 2 mois sans y aller, comme vers octobre-novembre : dans les périodes avec beaucoup d'enseignements, sans stage. Toutes les réunions se font là-bas, car ils sont moins mobiles que nous.

(Rires)

Remonter aux techniques de fabrication : confronter la caractérisation des objets réels avec des expériences en laboratoire



Image optique d'une section de décor

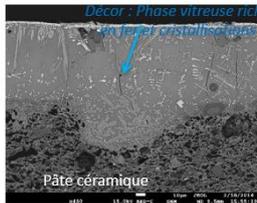


Image MEB

- 4000 BC : Céramiques de la nécropole de Suse (Mésopotamie – Iran) Parmi les premières céramiques à décor vitrifié ...

L.C. : Finalement, travailler au service du patrimoine vous a permis de retrouver vos passions premières pour les arts et la philo ?

O.M. : Oui ! Mais ce n'était pas vraiment conscient à l'époque. Comme je vous l'ai dit, j'ai toujours eu un attrait pour les arts, un peu comme les étudiants BDA d'ailleurs. Cependant, je n'ai pas souhaité en faire mon métier par peur de la précarité qui les accompagne souvent malheureusement. Mais en effet, je me retrouve aujourd'hui à travailler sur les glaçures, les céramiques artistiques, etc... Et à travers ces études au service du patrimoine, nous essayons de comprendre un peu mieux les différentes techniques des artistes et leurs ressorts.

Point culture du Cercle :



Bernard Palissy, probablement né à Saint-Avit ou à Agen vers 1510 et mort à Paris, à la Bastille en 1589 ou 1590, est un potier, émailleur, peintre, artisan verrier, écrivain et savant français. Il appartient à l'École française de la Renaissance.

Source : Wikipédia

Par exemple, nous avons étudié Bernard Palissy à travers une thèse dont le but était d'explorer la maîtrise technique, scientifique de cet artiste. En effet, **Palissy** a été un des premiers à se mettre dans une posture d'observation, un des premiers scientifiques dans le sens des sciences modernes, à avoir cette approche expérimentale et donc à s'affranchir des croyances, ce qui était la norme à l'époque, -et pourtant, étant protestant, il était très religieux ! - . On pensait par exemple que les métaux poussaient dans la terre !) Il a beaucoup écrit et fait énormément d'émaux. Or les glaçures, qui sont du verre, sont des matières hors d'équilibre thermodynamique. Quand on les chauffe un peu, on apporte l'énergie thermique suffisante pour que les atomes commencent à bouger, à couper leurs liaisons et à les reformer ailleurs, et à pouvoir évoluer vers l'état d'équilibre. Mais c'est très lent car ce sont des systèmes très visqueux. Avec ces systèmes-là, il y a de nombreux paramètres en jeu, non présents dans d'autres types de systèmes comme les solutions aqueuses qui sont forcément à l'équilibre. **Le paramètre histoire thermique est super important dans les verres !** La durée à laquelle on va chauffer le verre, le laisser se transformer, mais aussi la vitesse de refroidissement, la vitesse de chauffe, ... tout ceci compte pour le résultat final ! Car on est avec des matériaux hors d'équilibre. Palissy était dans l'empirique, l'expérience. Nous, nous avons des diagrammes de phase, difficiles à obtenir, mais qui nous permettent de prévoir, éventuellement avec des calculs de modélisation, vers quoi tendent ces systèmes, ayant telles compositions chimiques. Lui ne savait pas ça mais il a fait pleins d'émaux, d'essais et il avait un projet philosophique qui était

de rendre hommage à la Nature. Sur les zooms (ci-dessous), vous avez la peau d'un lézard et celle d'une grenouille et on a la sensation que la peau de la grenouille est plus mouillée que celle du lézard. Il arrivait à faire ça !

Les verres du patrimoine

Etudier l'apport et la créativité d'un artiste : Bernard Palissy (1510-1590), un Humaniste de la Renaissance



Les glaçures plombifères de B Palissy sont remarquablement maîtrisées, comment ? Quelles sont les propriétés optiques particulières des verres plombifères ?

Il était aussi dans le **sensoriel**, - ce qui m'a beaucoup plu-, avec une **posture d'observation et d'essais-erreurs**. Donc il avait un cahier de labo, il essayait de tirer des conclusions des résultats de ses essais et de programmer ses essais suivants, tout cela dans une posture de retrait et d'observation. C'est le début de la démarche scientifique ! Ne pas se mettre au centre et regarder ce qui se passe et essayer. C'était rigolo et cela m'a bien plu d'aller vers ces systèmes-là !

IR
CP Institut
de Recherche
de Chimie Paris

CENTRE DE
RECHERCHE
ET DE
RESTAURATION
DES MUSÉES
DE FRANCE

L.C. : Donc aujourd'hui, quels sont vos objectifs ? Comprendre ces matériaux pour pouvoir mieux les rénover ?

O.M. : Oui ! Alors niveau patrimoine, j'ai eu beaucoup à découvrir car je ne connaissais pas.

Comme je vous le disais, même si l'art, le sensoriel me plaisaient beaucoup, j'avais toujours voulu travailler sur des sujets actuels car nous avons beaucoup de défis à relever au niveau sociétal. Et je crois que la science peut apporter une partie, bien que limitée, des réponses. Mon travail dans la gestion des déchets nucléaires faisait partie de cette démarche-là. Côté artistique, « chimie & art », j'ai toujours trouvé ça un petit peu artificiel. Mais finalement, lorsque cette équipe s'est formée, j'ai mieux compris ce que la chimie pouvait apporter dans le domaine du patrimoine et de l'art.

Il y a **3 grandes missions de la chimie** dans ce domaine-là...

Les verres du patrimoine

IR
CP Institut
de Recherche
de Chimie Paris

CENTRE DE
RECHERCHE
ET DE
RESTAURATION
DES MUSÉES
DE FRANCE

1. Conserver les objets : ralentir les processus de dégradation
2. Améliorer la connaissance des objets du patrimoine : techniques de fabrication, matières premières et chemins commerciaux...
3. Authentifier les objets : datation, techniques spécifiques



Pour découvrir ces 3 grandes missions en détail, rendez-vous dans le prochain Parlons Sciences, la troisième et dernière partie de cette superbe interview avec Madame Majérus ! Vous y découvrirez aussi les travaux et thématiques actuelles abordées par les thèses en cours au sein de la super équipe PCMTH, qui introduiront un prochain Parlons Sciences SPECIAL THESES ! Et enfin, Madame Majérus vous livrera un témoignage et des informations exclusives sur l'école !

A très vite !

Signé : L'ancien bureau du Cercle



**LE CERCLE
CHIMIE PARIS**