

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



Spéciation de l'uranium dans des particules micrométriques par spectrométrie micro-Raman et microscopie électronique à balayage

Olivier Marie, Fabien Pointurier
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

GN-MEBA 12-13 juin 2014, BRGM Orléans | Fabien Pointurier

www.cea.fr

13 JUIN 2014

PLAN DE LA PRÉSENTATION

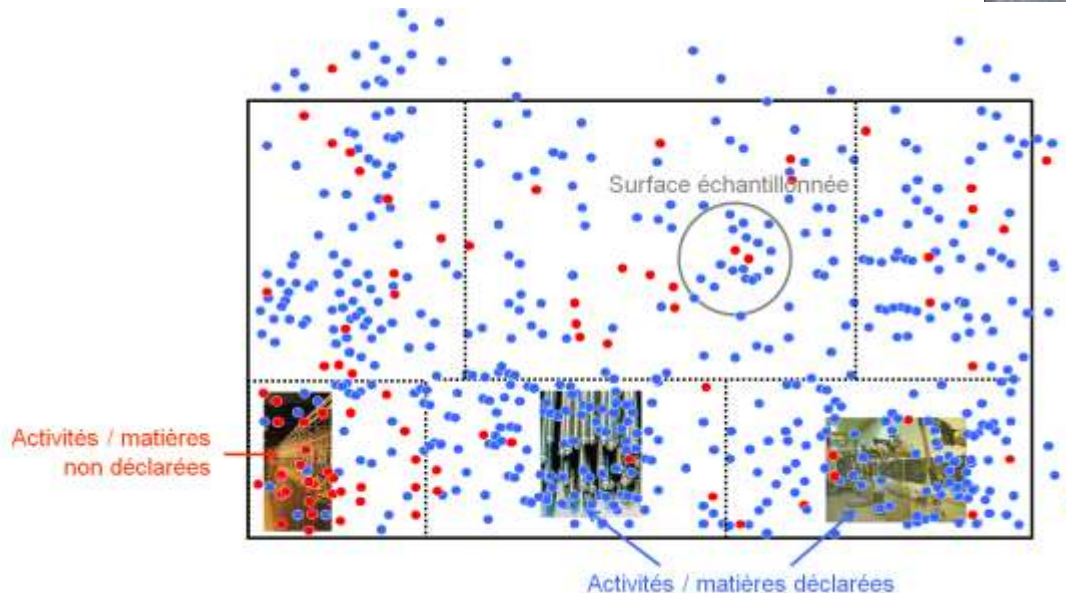
- Détection de la prolifération nucléaire : contexte et objectifs
- Les analyses particulières
- Les instruments : MEB et spectromètre micro-Raman
- Les méthodes d'analyse :
 - Méthode séquentielle : MEB puis spectromètre micro-Raman
 - Analyse Raman à l'intérieur du MEB (couplage Raman-MEB)
- Exemples d'application :
 - Identification de raies Raman caractéristiques pour les oxydes d'uranium à l'état particulaire
 - Analyse de particules de carbone extraites d'un échantillon de terre
 - Contribution à la validation d'un matériau de référence particulaire d' UO_2F_2
 - Caractérisation de particules d'oxydes de plutonium
- Conclusions et perspectives

RÉGIME INTERNATIONAL DES GARANTIES DE NON-PROLIFÉRATION

- Dans le cadre du Traité de Non-Prolifération (**TNP**), les inspecteurs de l'**AIEA** accèdent aux installations déclarées et effectuent des prélèvements sur les matières nucléaires montrées par les exploitants et des **prélèvements environnementaux** (prélèvements de poussières ambiantes).

Toute manipulation ou tout procédé physique ou chimique mis en œuvre sur la matière produit des particules ($\Phi < 1 \mu\text{m}$ à quelques μm).

Ces poussières se répandent dans toute l'installation et son environnement proche, et se déposent sur les surfaces.



LES ANALYSES PARTICULAIRES

- L'un des principaux moyens analytiques de vérification des activités des installations nucléaires est **l'analyse particulaire**, dont l'objectif est de caractériser la matière contenue dans quelques-unes des poussières contenues dans les « frottis » :
 - en 1^{er} lieu, en mesurant la **composition isotopique de l'uranium** (et du plutonium)

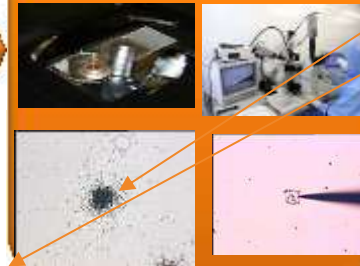
Réception et traitement de l'échantillon en salle propre ISO4, récupération des particules et dépôt sur disques



Irradiation neutronique des particules (Orphée, Saclay)



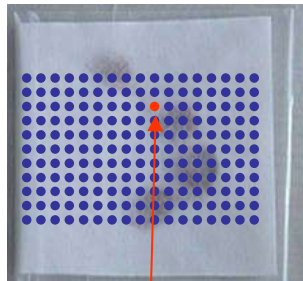
Révélation des traces de fission et μ -prélèvement des particules pertinentes



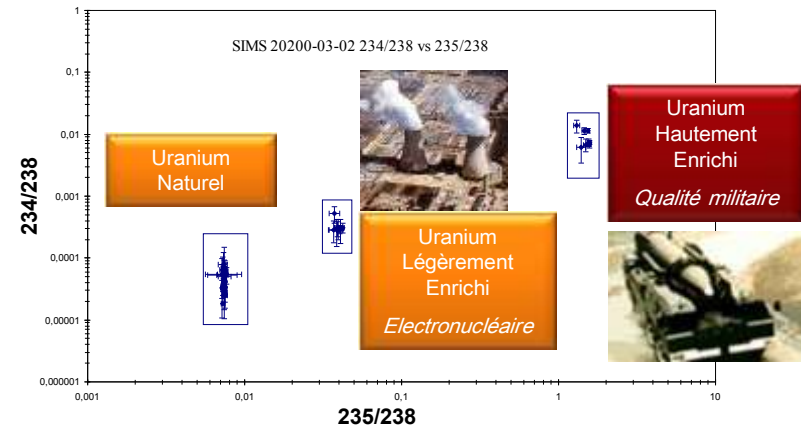
Mesures des rapports isotopiques U et Pu par spectrométrie de masse TIMS sur les particules prélevées



Mesures directes des rapports isotopiques par spectrométrie de masse SIMS sur les disques supports



Détection d'**une seule** particule d'U hautement enrichi en ^{235}U parmi des milliers de particules d'U naturel et des millions de poussières sans intérêt



LES ANALYSES PARTICULAIRES

- mais également en apportant des **informations complémentaires** pour déterminer l'étape du cycle du combustible, le procédé utilisé, les traitements subis par la matière nucléaire et son origine ⇨ utilisation intense des **MEB**

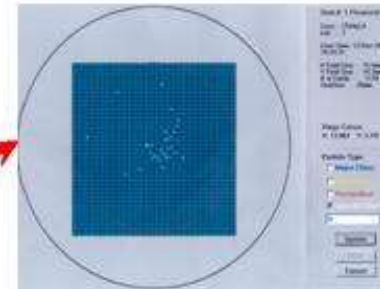
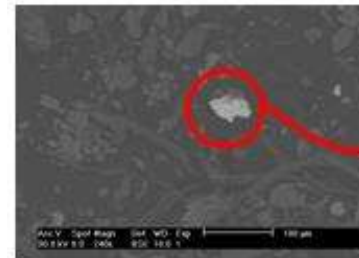


FEI XL-30 ESEM

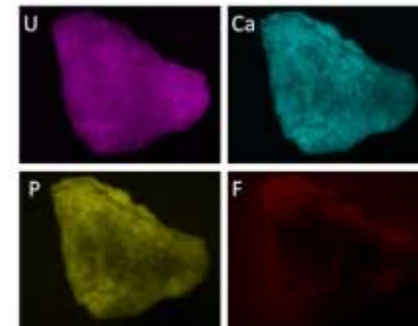
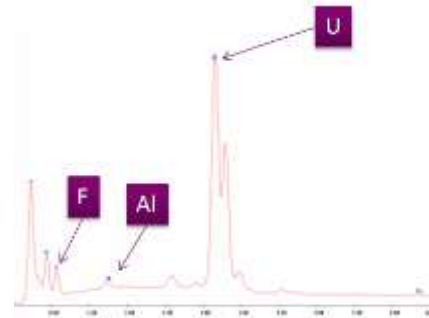


FEI Quanta 3D FEG

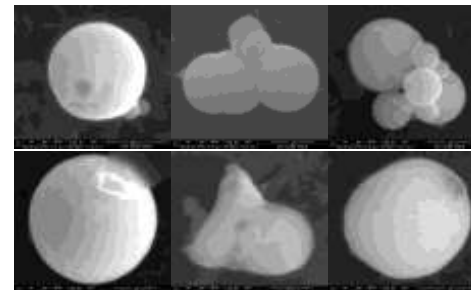
⇨ Nombre et taille des particules (GSR, seuillage en Z).
Les particules d'U sont en nombre infime par rapport à des millions de particules sans intérêt.



⇨ Principaux éléments chimiques présents dans la particule.
Exemples : fluor (enrichissement), zirconium, magnésium, ...



⇨ Morphologie des particules, typiques d'un procédé donné dans certains cas.

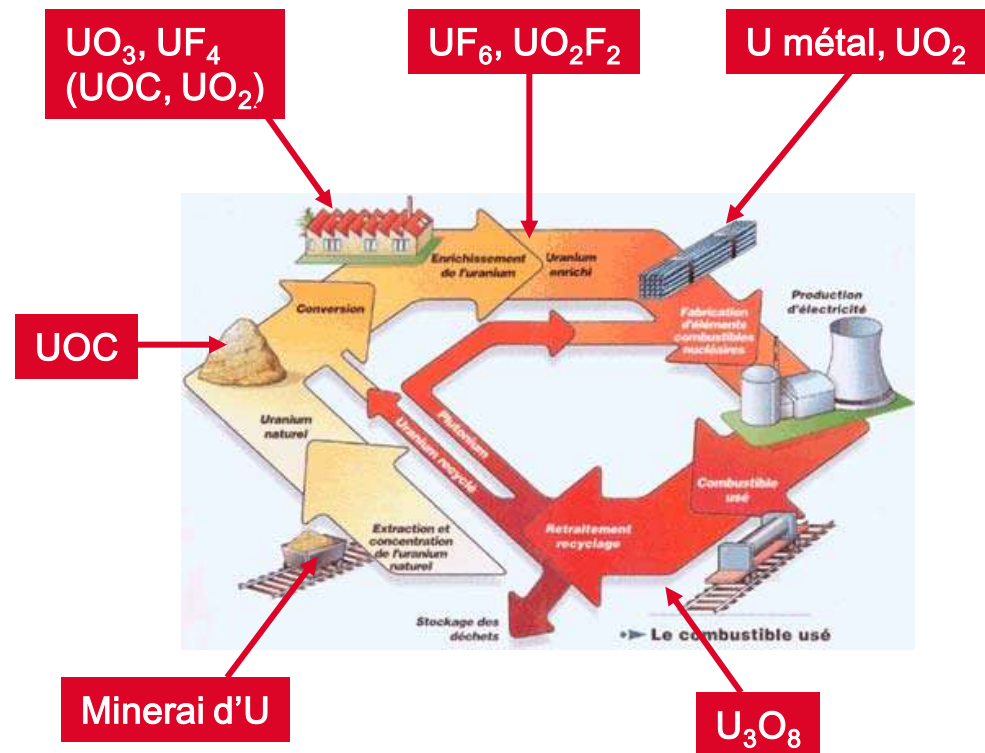


INTÉRÊT DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN

Une autre information précieuse est la forme chimique sous laquelle se trouve l'uranium (« spéciation »), qui permet d'identifier la ou les étapes du cycle du combustible mises en œuvre dans l'installation

Plusieurs composés de l'U peuvent être identifiés et distingués les uns des autres par spectrométrie Raman¹⁻⁷.

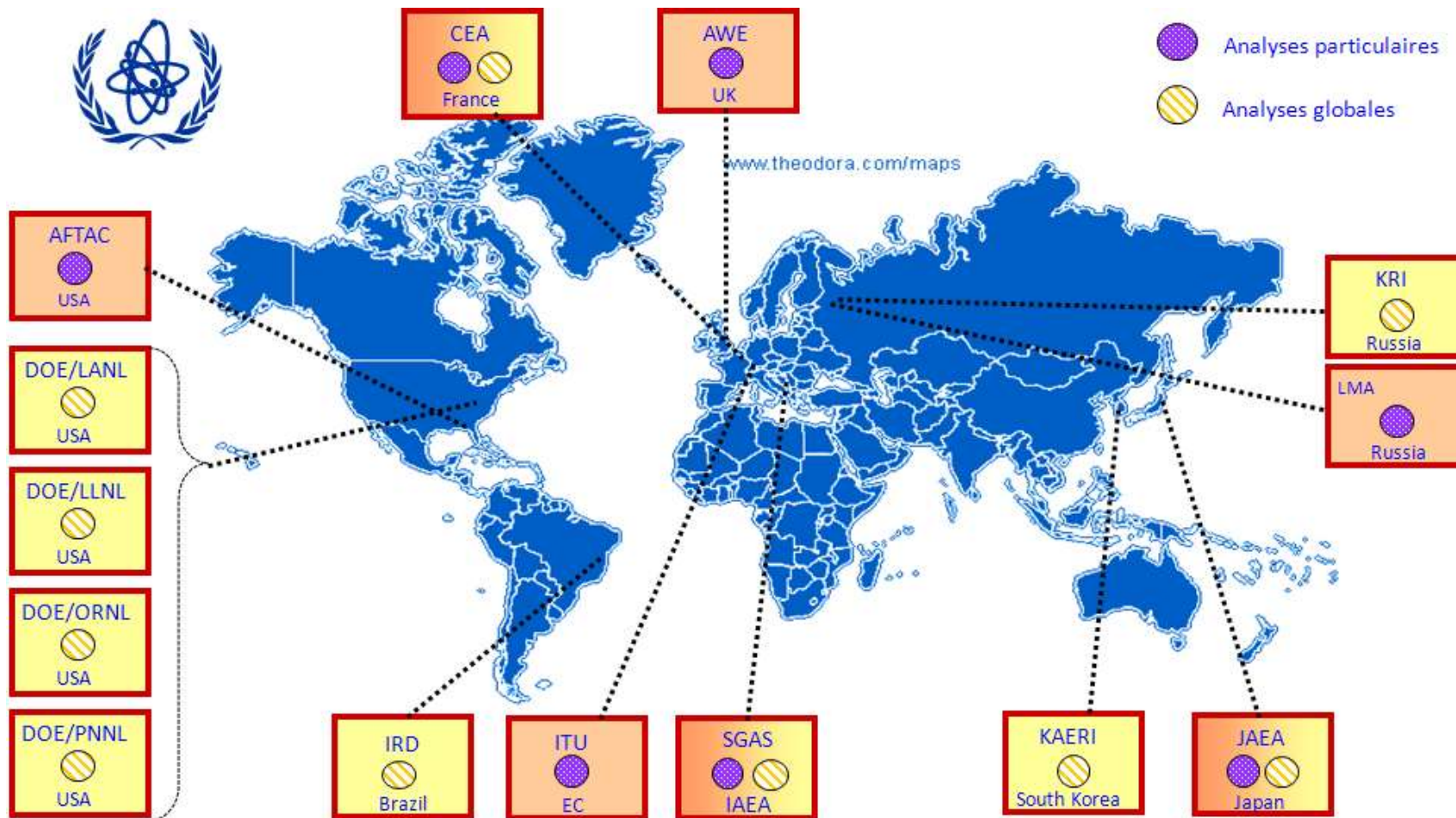
La spectrométrie μ -Raman permet d'analyser des objets de dimensions micrométriques.



1. D.P. Armstrong, R.J. Jarabek, W.H. Fletcher, *Applied Spectroscopy* **43** (1989) 461-468.
2. G.C. Allen, I.S. Butler, N. Anh Tuan, *J. Nucl. Mat.* **144** (1986) 17-19.
3. I.S. Butler, G.C. Allen, N.A. Tuan, *Applied Spectroscopy* **42** (1988) 901-902.
4. D.F. Roeper, D. Chidambaram, G.P. Halada, C.R. Clayton, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 4815-4820
5. M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnolli, W. Döbellin, *J. Nucl. Mater.* **306** (2002) 202-212.
6. D. Manara, B. Renker, *J. Nucl. Mat.* **321** (2003) 233-237
7. E.A. Stefaniak, A. Alsecz, I.E. Sajo, A. Worobiec, Z. Mathé, S. Török, R. Van Grieken, *J. Nucl. Mat.* **381** (2008) 278-283

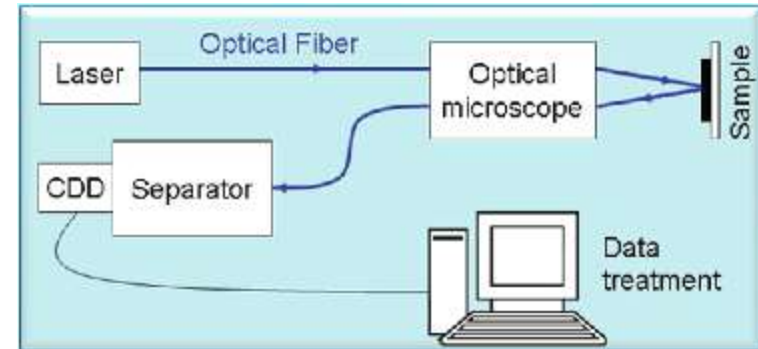
LE RÉSEAU DES LABORATOIRES SUPPORT DE L'AIEA

- Pour la réalisation de ces analyses, l'AIEA s'appuie sur un **réseau international de laboratoires experts**



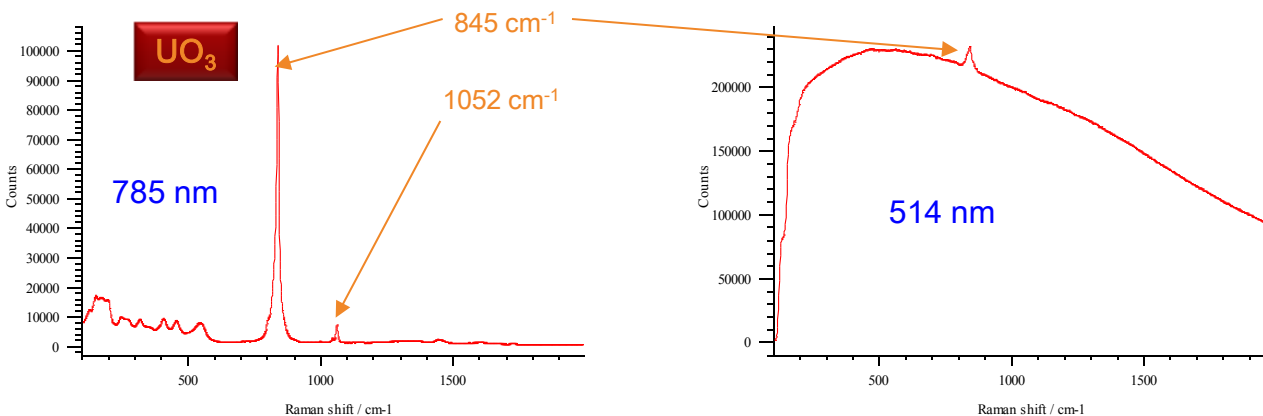
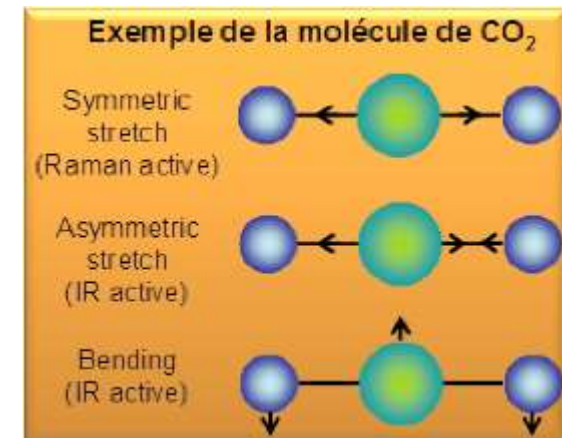
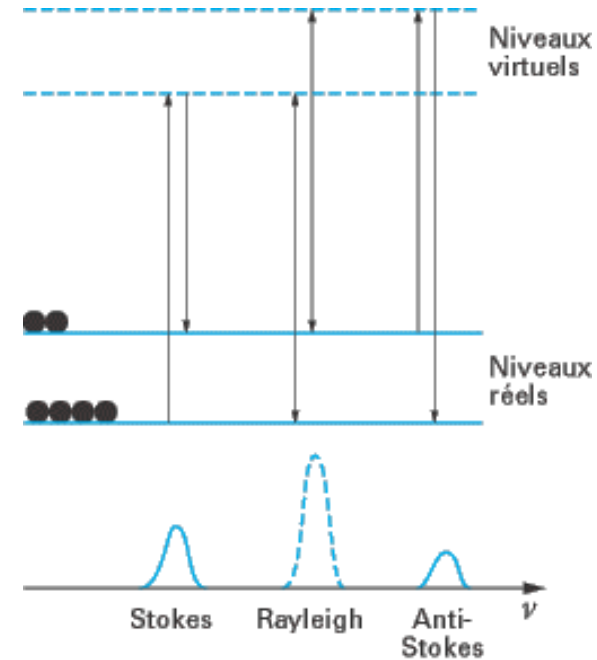
Spectromètre micro-Raman Renishaw "InVia"

- Couplage d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique
- Equipé d'une caméra CCD et de 2 lasers :
 - 514 nm (vert), 50 mW
 - 785 nm (rouge), 300 mW
- Les avantages :
 - Très grande sensibilité aux différences de structures moléculaires et physiques
 - Méthodes quasiment non-destructive
 - Pas ou peu de préparation des échantillons
 - Analyse possible de micro-objets, volumes de l'ordre du $\sim \mu\text{m}^3$



PRINCIPE DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN

- Lors d'une interaction lumière-molécule :
 - La plupart des photons sont réémis sans changement de longueur d'onde : **diffusion Rayleigh**, majoritaire.
 - Une petite partie des photons (1 sur 10^6 à 10^8) est réémise avec une petite différence de longueur d'onde correspondant à un **mode de déformation de la molécule**.
 - C'est l'**effet Raman** avec émission de **raies Stokes** (transfert d'énergie du photon incident à la molécule) ou **anti-Stokes** (transfert d'énergie de la molécule au photon diffusé).
 - L'une des principales difficultés est le phénomène de **fluorescence**, particulièrement intense avec les composés de l'uranium.



1ÈRE MÉTHODOLOGIE : REPÉRAGE DES POSITIONS DES PARTICULES D'URANIUM PAR MEB



Logiciel **GSR** ("Gun Shot Residue") : les particules les plus "denses" (Z moyens les plus élevés) apparaissent en surbrillance sur les images



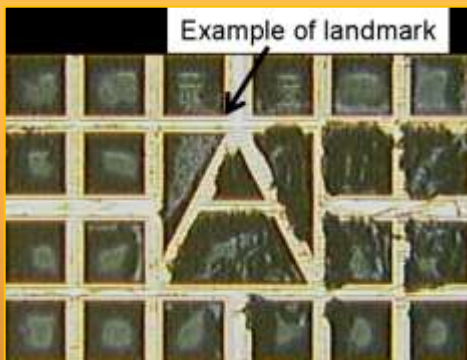
Transfert du porte-échantillon à l'intérieur du spectromètre Raman, localisation des repères et calcul des positions théoriques des particules d'U



Localisation et identification des particules d'U à la surface du disque

Disque support

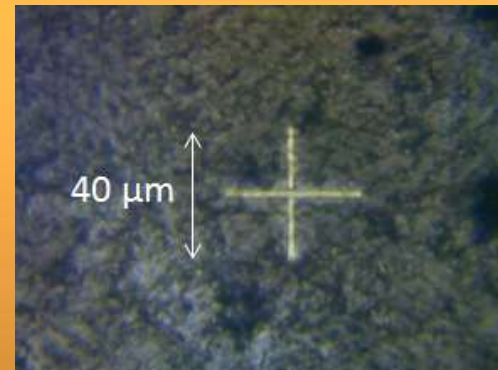
La plupart des particules > 3-4 μm sont relocalisées avec une précision suffisante pour être analysées



Example of landmark

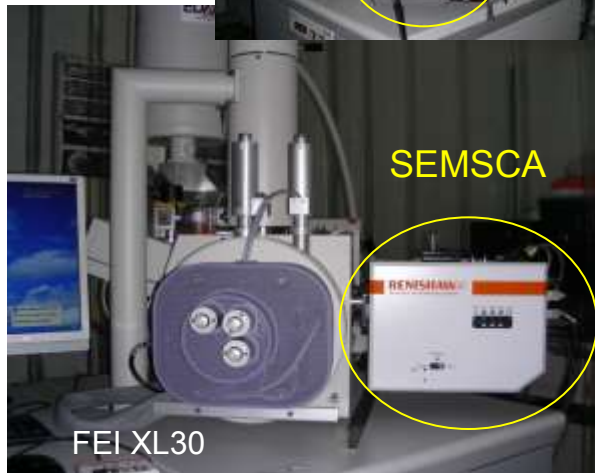
Détail d'une grille pour TEM

ou

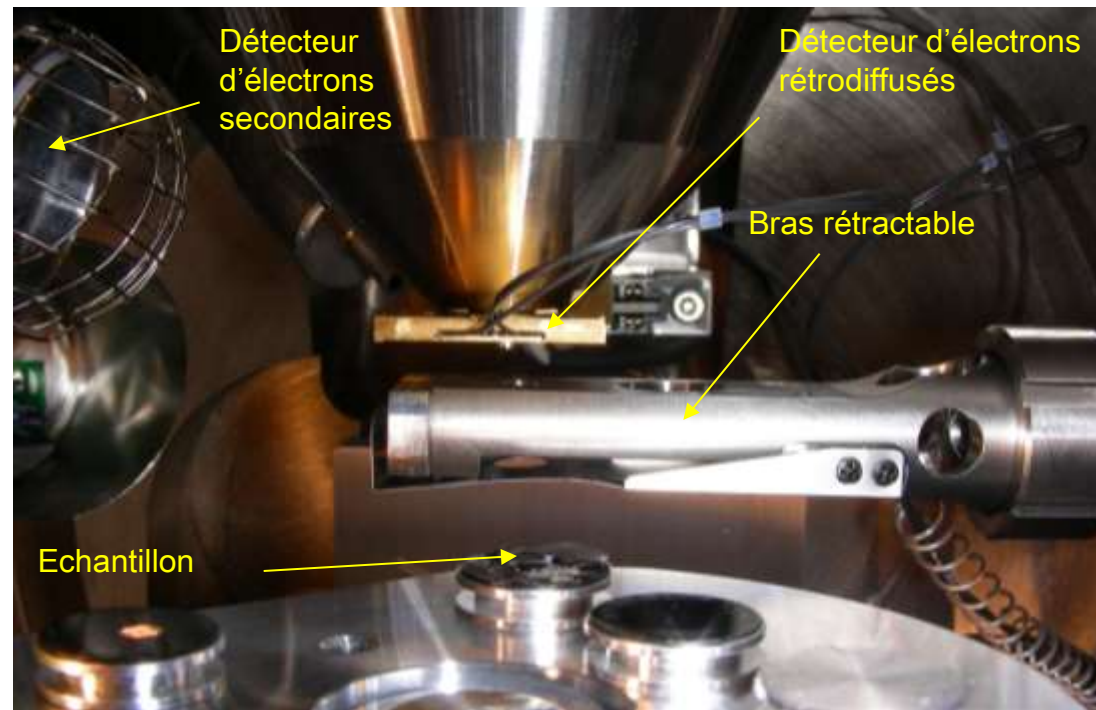


Dépôt de platine en forme de croix

2^{IÈME} MÉTHODOLOGIE : COUPLAGE RAMAN - MEB



- Avec le module « SEM-SCA » (*SEM – Structural and Chemical Analyzer*), analyse Raman à l'intérieur de la chambre du MEB.
- Transmission des faisceaux lasers grâce à des fibres optiques insérées dans un bras rétractable.
- Localisation des particules par MEB puis analyse Raman.
- Transmission des signaux Raman par les mêmes fibres optiques jusqu'au spectromètre Raman.

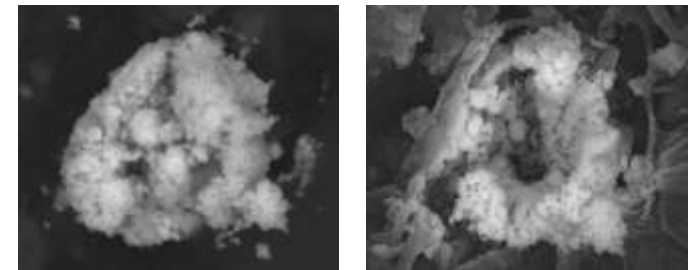
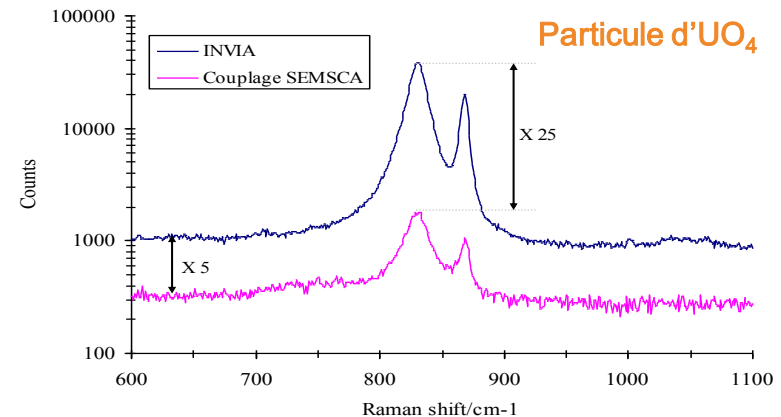


Avantages majeurs :

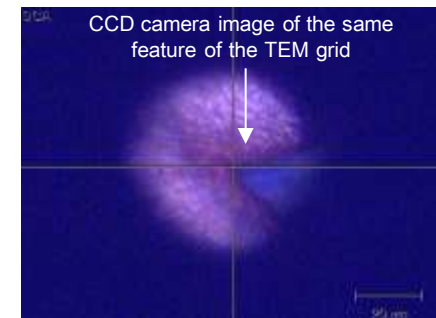
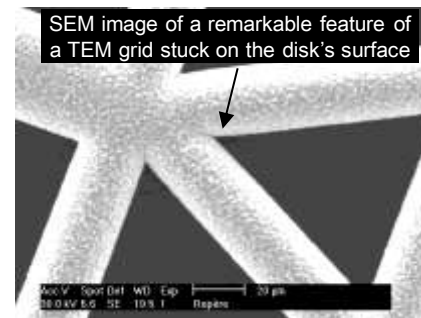
- Pas besoin de déplacer l'échantillon et d'effectuer des calculs de relocalisation ⇒ **gain de temps**
- **Nettement moins de risques de « perte » des particules < 3–4 µm.**

Quelques limitations techniques du couplage Raman-MEB

- **Contamination de surface** par des dépôts organiques lorsque le faisceau primaire est activé ⇒ limitation de la durée du GSR.
- **Utilisation limitée des détecteurs du MEB** : les détecteurs EDX et BSE ne peuvent plus être utilisés lorsque le bras est inséré (SE toujours opérationnel) ⇒ repérage préalable des particules.
- Importante **perte de rapport signal/bruit** F (×5).
- **Risques plus élevés de destruction des particules** si le faisceau laser est trop intense (le compromis entre une puissance laser trop élevée ou trop faible est plus difficile à trouver) ⇒ utilisation seulement filtre d'atténuation à 0,5%.
- **Incertitudes sur le positionnement du faisceau laser** : décalage entre les positions théoriques et réelles de l'impact du laser (quelques μm) ⇒ mesure du décalage à partir de repères.



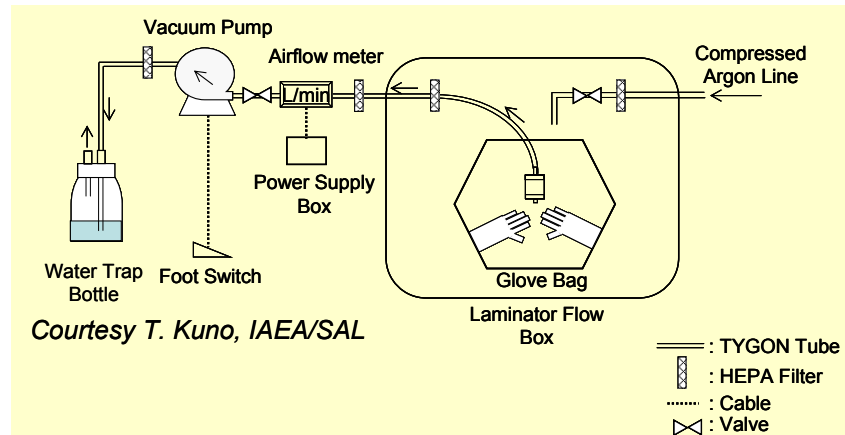
Particule de 8 μm avant (à gauche) et après (à droite) analyse



APPLICATION 1 : IDENTIFICATION DES PRINCIPAUX OXYDES D'URANIUM DANS DES PARTICULES

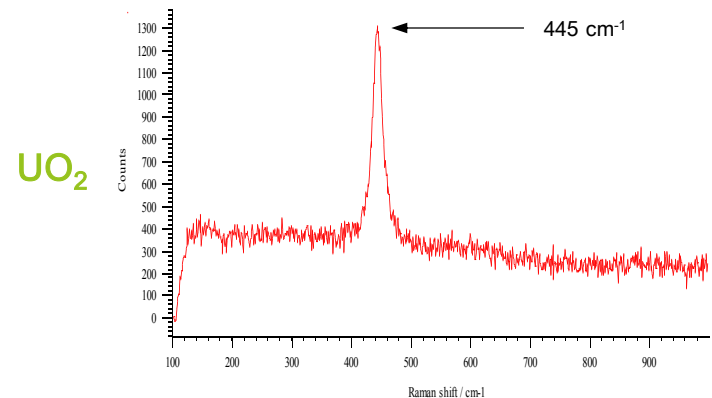
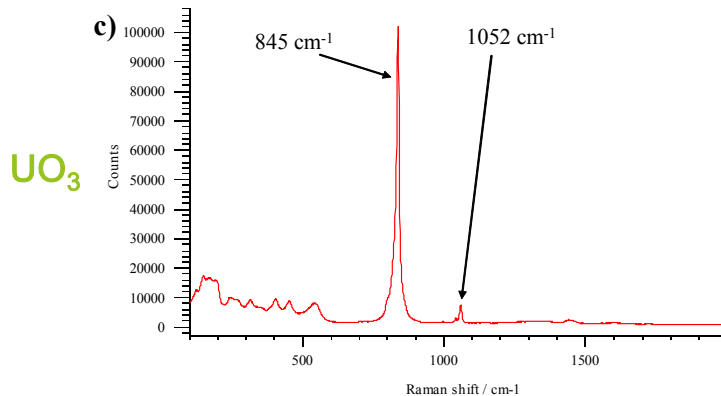
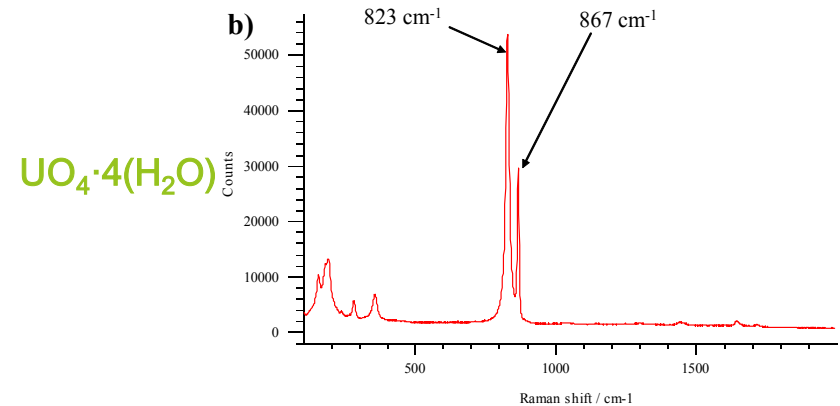
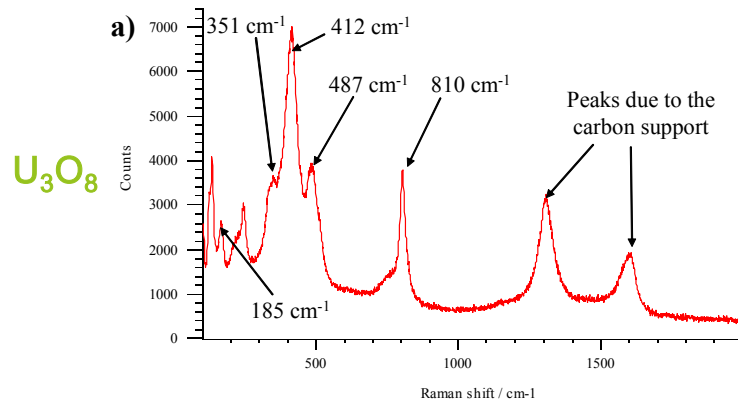
Objectifs, pour les principaux oxydes d'uranium :

- Retrouver les résultats expérimentaux obtenus par d'autres équipes à partir de masses pondérables.
- Obtenir des spectres caractéristiques, distincts et reproductibles pour chaque composé.
- Prélèvements de particules à partir de composés UO_3 , U_3O_8 , $UO_4 \cdot (4H_2O)$, UO_2 à partir de matériaux massifs de compositions globales garanties (AREVA Pierrelatte).
- Support d'analyse :
 - Disques de carbone autocollants
 - Disques de graphite (prélèvements par frottis, aspiration et dépôt des particules à l'aide d'un dispositif appelé *vacuum impactor*).



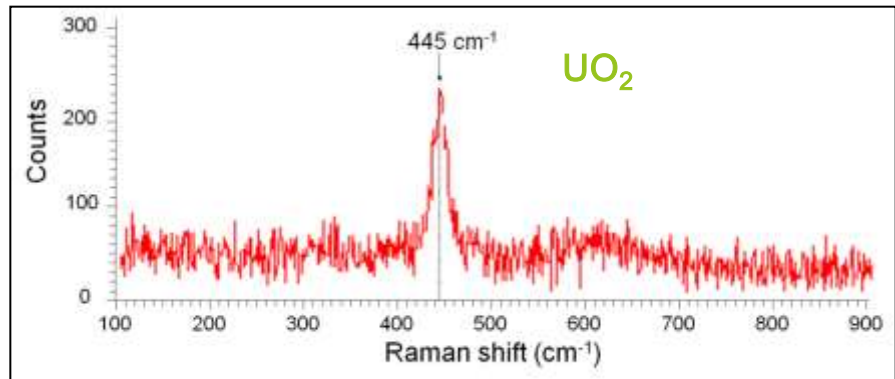
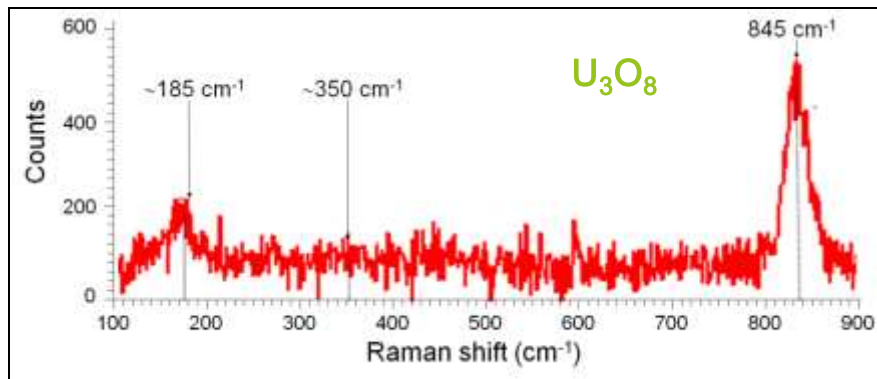
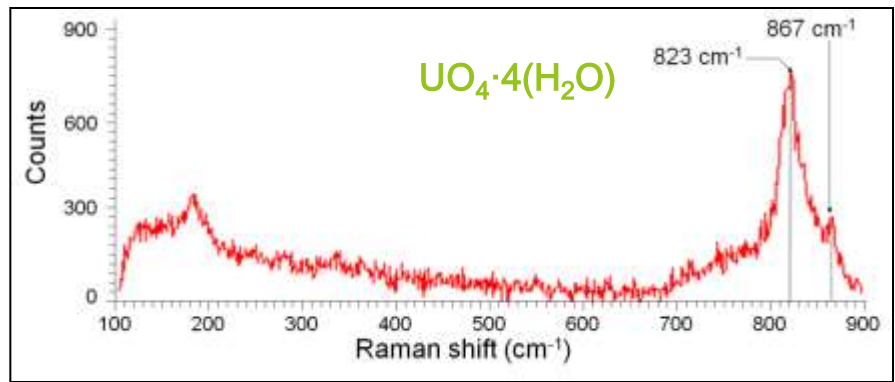
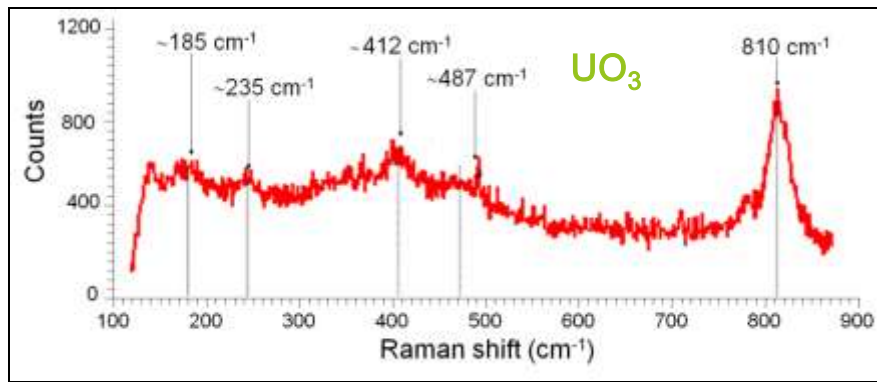
Résultats (spectromètre micro-Raman seul)

- Obtention de raies Raman caractéristiques pour les composés
- Mesures reproductibles (plusieurs dizaines de particules de 3 à 30 μm)
- Bon accord avec les résultats de la littérature



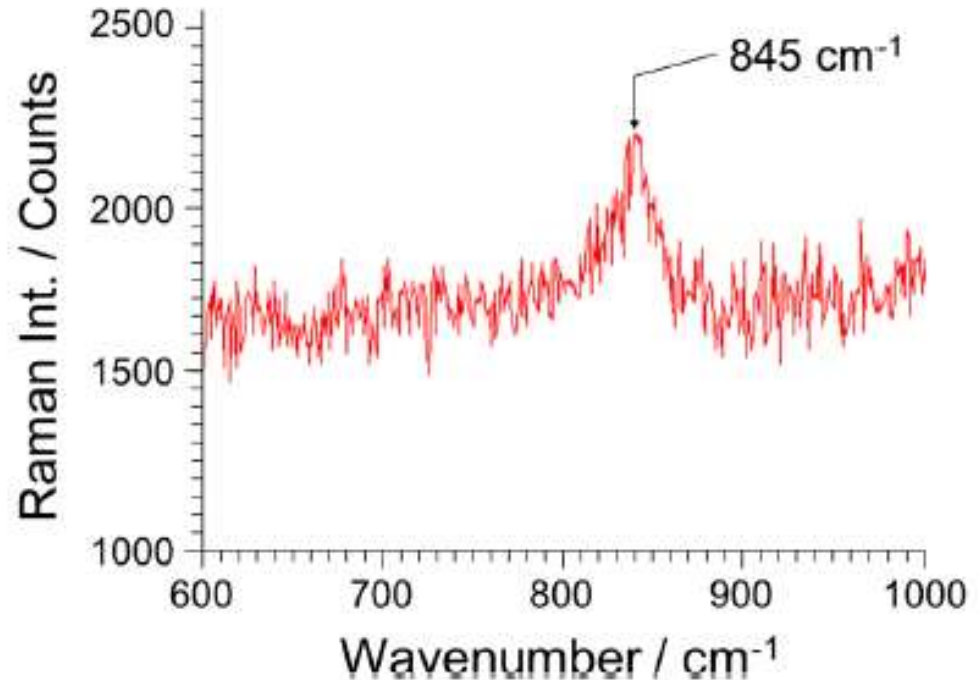
Résultats (couplage MEB–Raman)

- Analyses réussies pour toutes les particules d' UO_2 et d' U_3O_8 , même si les bandes détectées sont de faible intensité.
- Taux d'échec significatif pour UO_3 et $\text{UO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ lorsque les particules sont déposées sur des disques de graphite (réaction de carburation = réduction par disque de graphite en présence de chaleur sous vide ?)



APPLICATION 1 : IDENTIFICATION DES PRINCIPAUX OXYDES D'URANIUM DANS DES PARTICULES

Analyse μ -Raman de la plus petite particule d'oxyde d'uranium !



Laser : 785 nm (diamètre du faisceau : 1,1 μ m)
 Atténuation : 0,5 % de la puissance maximale
 Support : disque de carbone autocollant ("stub")
 Durée de mesure : 60 s

APPLICATION 2 : CARACTÉRISATION DE PARTICULES DE CARBONE

Objectif de l'analyse : mettre en évidence du graphite dans des particules présentes dans un échantillon de terre

- 1^{ère} étape : détection et localisation de particules de carbone dans une fraction de l'échantillon déposée sur des disques de silicium.
- Identification de 55 particules de carbone avec des impuretés (O, Mg, S, Si, Ca, ...) provenant des particules elles-mêmes ou bien d'autres particules environnantes.
- Analyse par **couplage SEM- μ Raman** pour distinguer "composé carboné ordonné" (graphite) d'un "composé carboné amorphe".

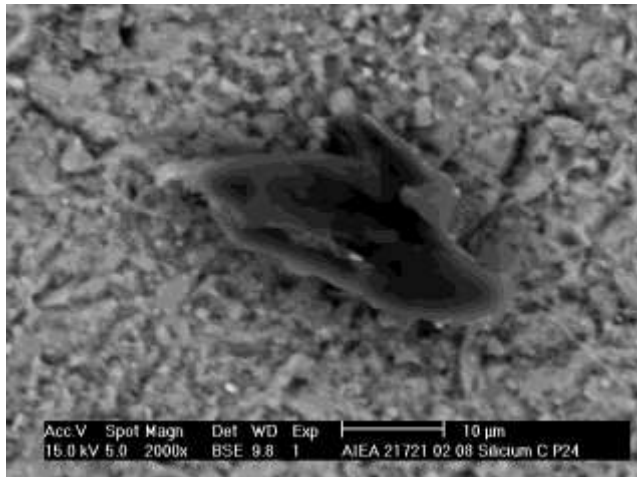
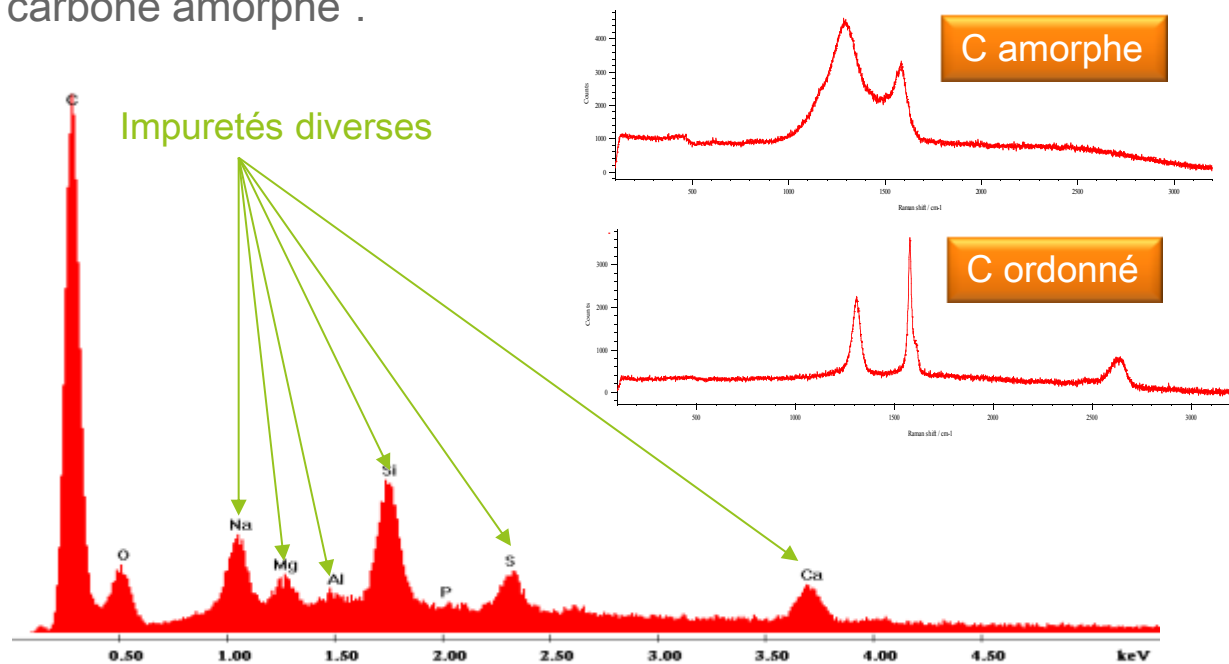


Image électronique d'une particule carbonée

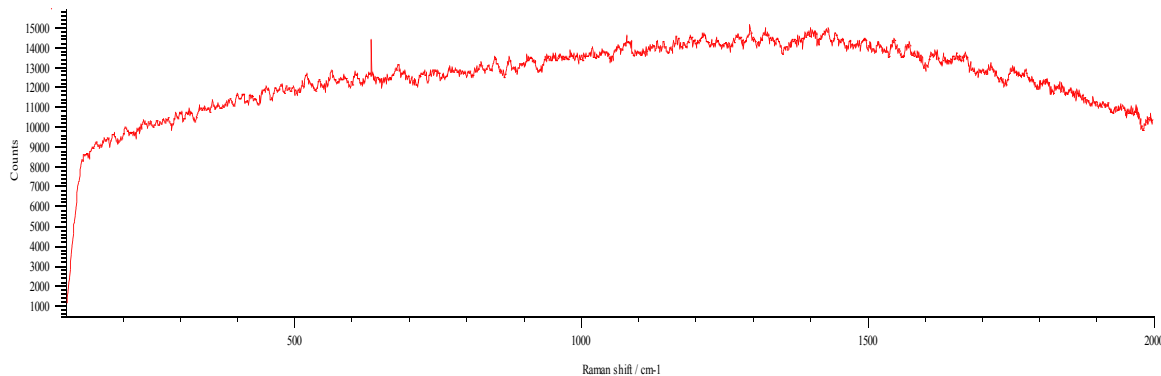


Spectre EDX typique obtenu avec une particule de carbone.

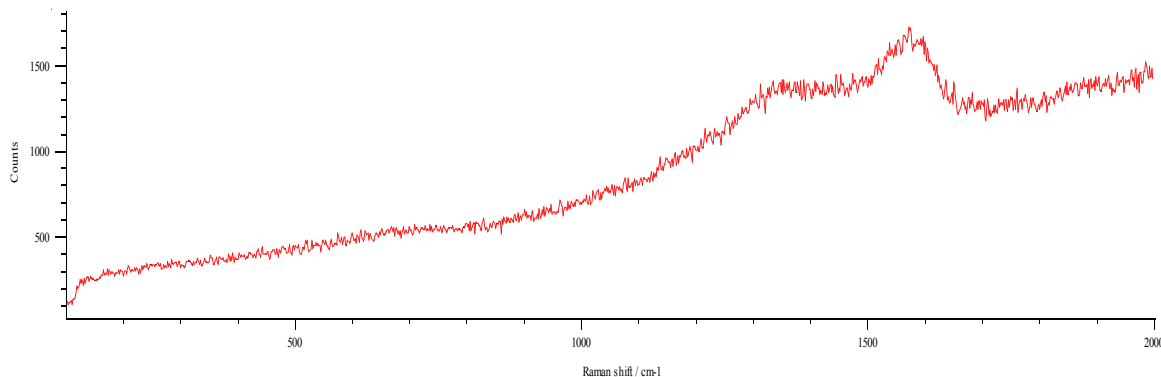
APPLICATION 2 : CARACTÉRISATION DE PARTICULES DE CARBONE

Analyse directe par couplage MEB- μ Raman

- Pour les 55 particules constituées majoritairement de carbone :
 - Avec le laser à 785 nm : fluorescence intense \Rightarrow pas de spectre exploitable
 - Avec le laser à 514 nm : fluorescence intense \Rightarrow pas de spectre exploitable sauf pour 1 particule (spectre d'un carbone amorphe)



Spectre Raman typique obtenu avec le laser à 785 nm

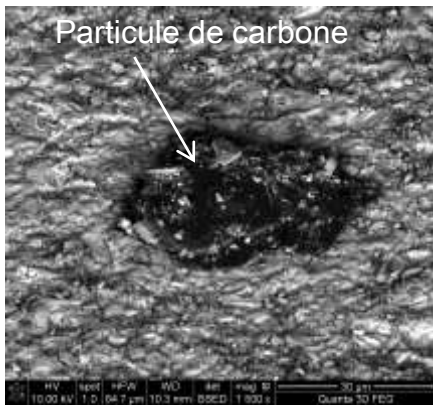


Le seul spectre exploitable obtenu avec le laser à 514 nm

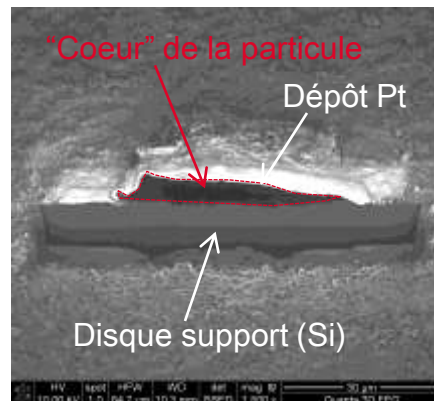
APPLICATION 2 : CARACTÉRISATION DE PARTICULES DE CARBONE

Analyse SEM- μ Raman après découpe de la particule

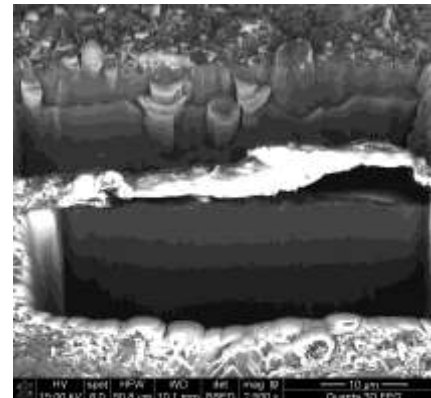
- Découpe effectuée au laboratoire de **FEI à Eindhoven** avec le Quanta 3D FEG équipé d'un **FIB** et d'un dispositif de **micro-prélèvement** ("Omniprobe")



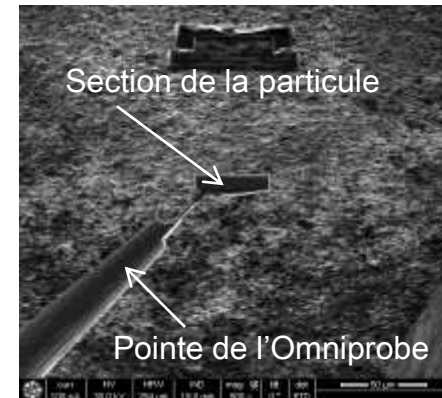
1. Repérage de la particule de carbone



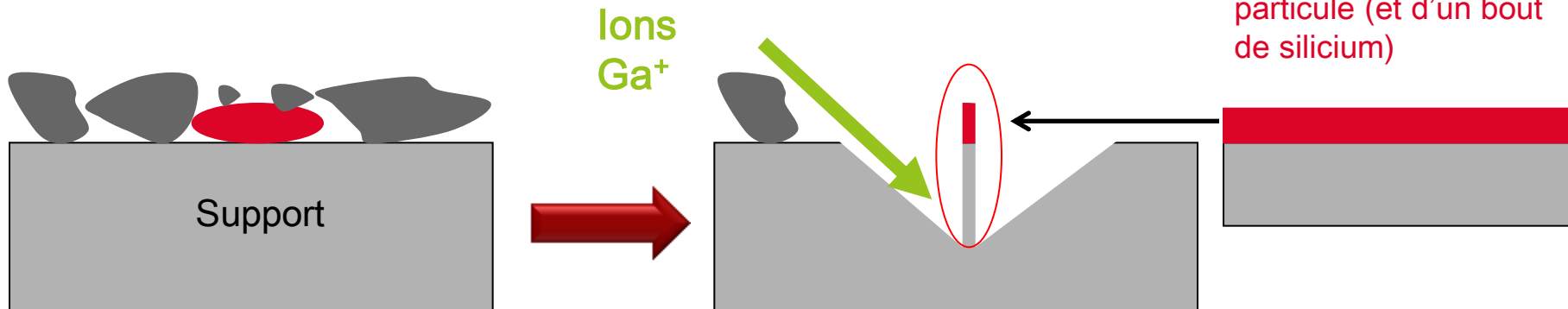
2. Découpage de la particule (1^{er} côté)



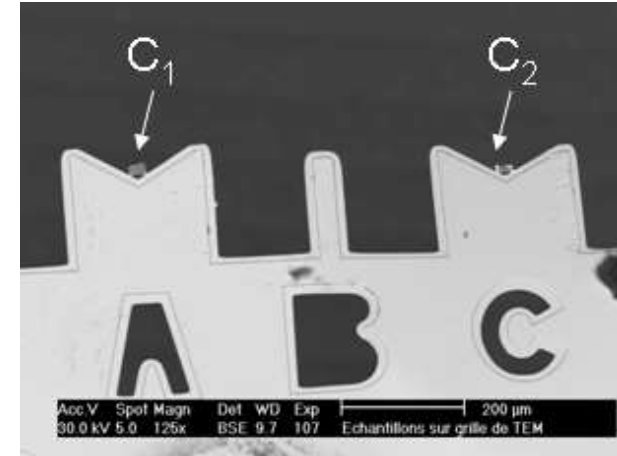
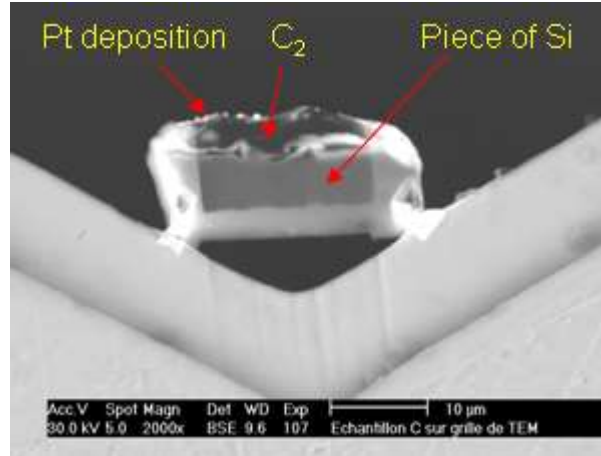
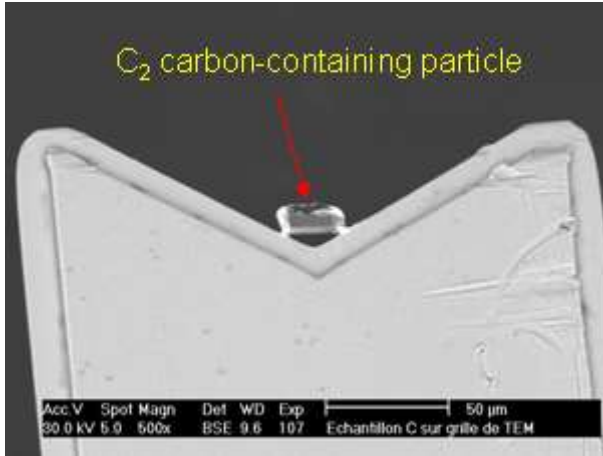
3. Découpage de la particule (2^{ème} côté)



4. Micro-prélèvement de la section de la particule (et d'un bout de silicium)



APPLICATION 2 : CARACTÉRISATION DE PARTICULES DE CARBONE



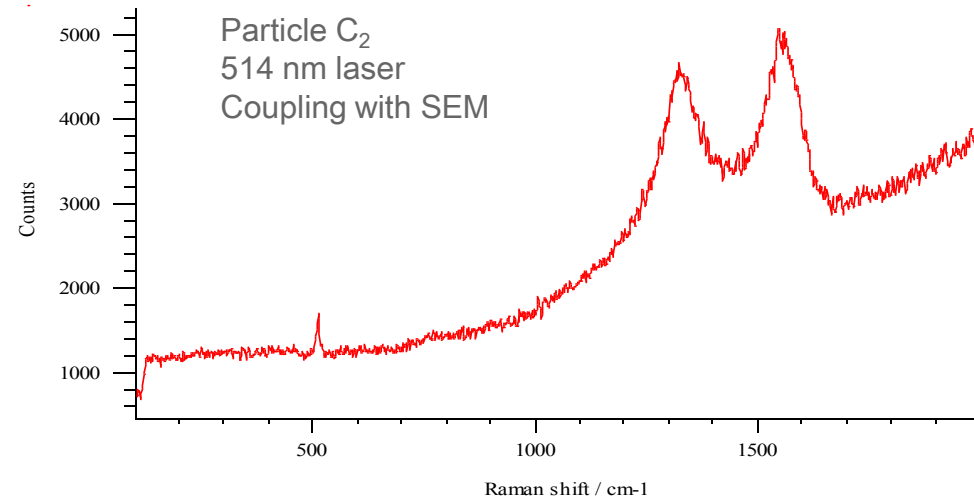
5. Soudure au platine des sections découpées dans 2 particules carbonées (C₁ et C₂) sur les bords d'une grille TEM.

6. Analyses EDX et SEM-µRaman : aucune impureté détectée (à part Ga et Pt) et spectres Raman exploitables (C amorphe) pour les deux sections de particules.

⇒ Taux de succès :

- Sans « fibbing » : 1/55
- Avec « fibbing » : 2/2

⇒ Montre l'influence négative des impuretés sur l'analyse µRaman



APPLICATION 3 : VALIDATION D'UN MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE PARTICULAIRE D'UO₂F₂

Action pilotée par l'IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements*, Geel, Belgique) :

- ⇒ L'UO₂F₂ est produit par réaction rapide de l'UF₆ (gazeux dans des conditions ambiantes) avec l'humidité atmosphérique.
- ⇒ La détection de l'UO₂F₂ signe donc la présence de l'activité d'enrichissement isotopique de l'uranium.
- ⇒ L'IRMM a conçu et réalisé un générateur de particules d'uranium, qui sont théoriquement composées d'UO₂F₂.



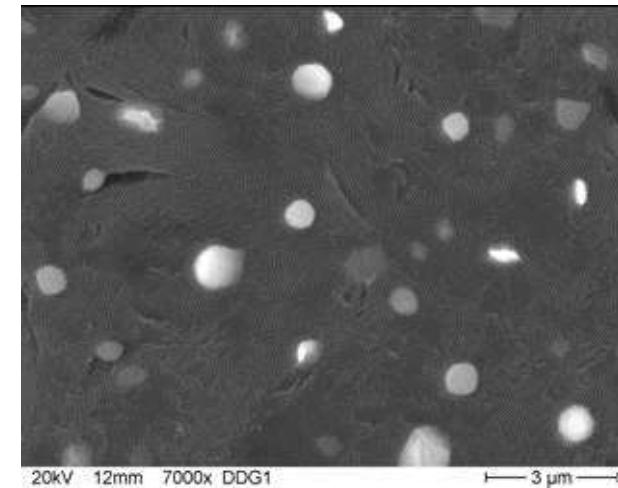
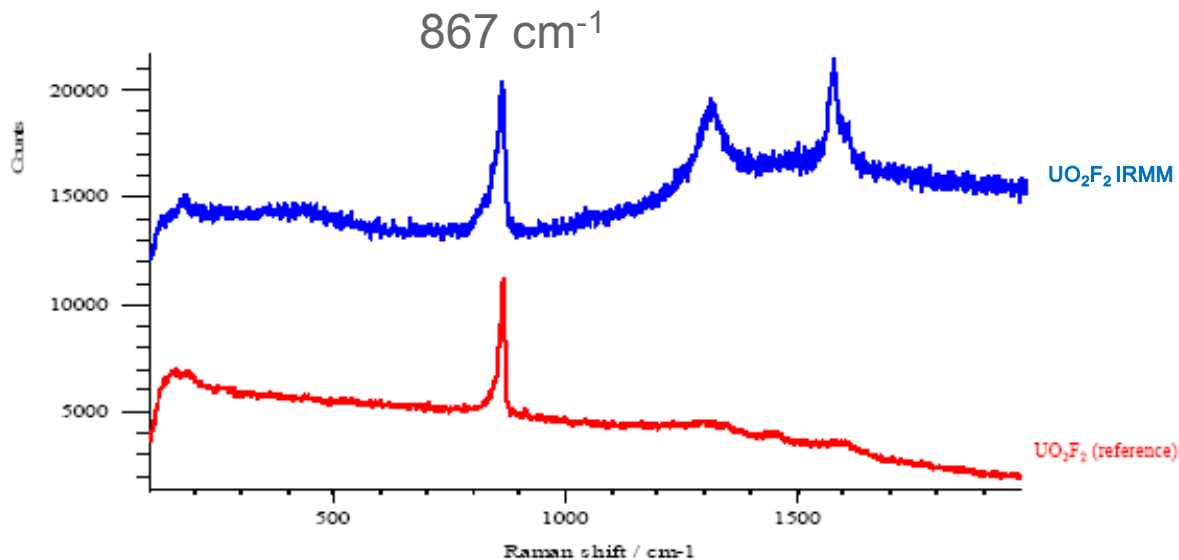
Objectifs :

- Vérifier la composition chimique (spéciation) des particules d'uranium produites.
- Etudier les transformations éventuelles de l'UO₂F₂ en fonction des conditions ambiantes (température, humidité, UV, temps).
- Les échantillons :
 - Particules récentes et "vieilles" (chauffées à 300°C, produites 5 ans plus tôt) d'UO₂F₂ préparées à l'IRMM.
 - Taille des particules : infra-micrométriques (0,1 – 1 μm).

APPLICATION 3 : VALIDATION D'UN MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE PARTICULAIRE D'UO₂F₂

Résultats – spectres de l'UO₂F₂ (μRaman)

- Confirmation de la nature chimique des particules produites :
 - Mêmes spectres qu'avec des particules d'UO₂F₂ issues d'un matériau massif de composition globale garantie.
 - Bandes en accord avec les quelques données publiées.



APPLICATION 3 : VALIDATION D'UN MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE PARTICULAIRE D'UO₂F₂

Résultats (couplage MEB-μRaman)

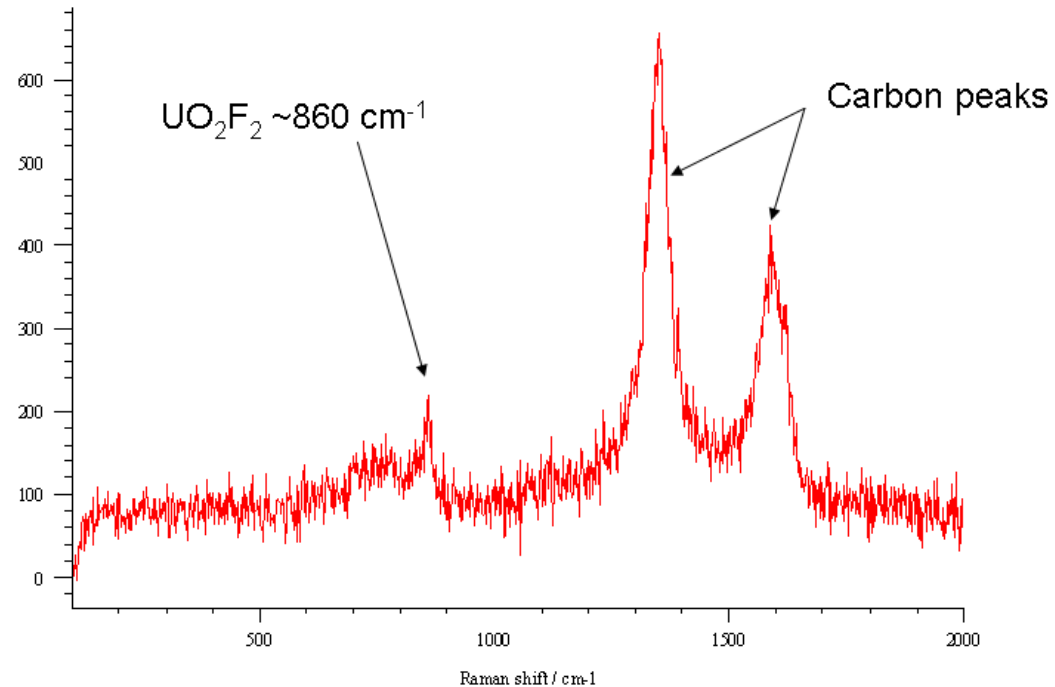
- En appliquant la procédure d'analyse classique :
 - En couplage MEB-μRaman, pas d'observation de l'UO₂F₂, mais détection d'espèces de l'U avec des états d'oxydation plus faibles que U(VI) (UO₂, etc.)
 - Pourtant, l'UO₂F₂ est détecté avec le Raman seul.

- Conclusions :
 - Phénomène apparent de **réduction chimique de l'U** (UO₂F₂ ⇌ UO₂) lorsque le couplage MEB-μRaman est utilisé.
 - Influence du **vide** : effet de réduction pas observé avec le Raman seul.
 - Influence du **matériau du disque support** (graphite) : effet de réduction moins prononcé avec des disques de carbone autocollants qu'avec du graphite.
 - Influence d'une **exposition prolongée au faisceau électronique** (GSR, EDX) :
 - Pas de signaux Raman (sauf UO₂), bien que pas de changement apparent de la teneur en F ⇌ **pas d'analyse EDX avant l'analyse μRaman**
 - Si analyse μRaman directe (sans EDX) : observation de l'UO₂F₂.

- Inversement, après analyse Raman, le F n'est plus détecté en EDX : perte du fluor après exposition au rayonnement laser pour une particule de taille inférieure au μm.

Résultats

- Identification de l'UO₂F₂ par couplage MEB–Raman dans la plus petite particule analysée : Ø ~750 nm !



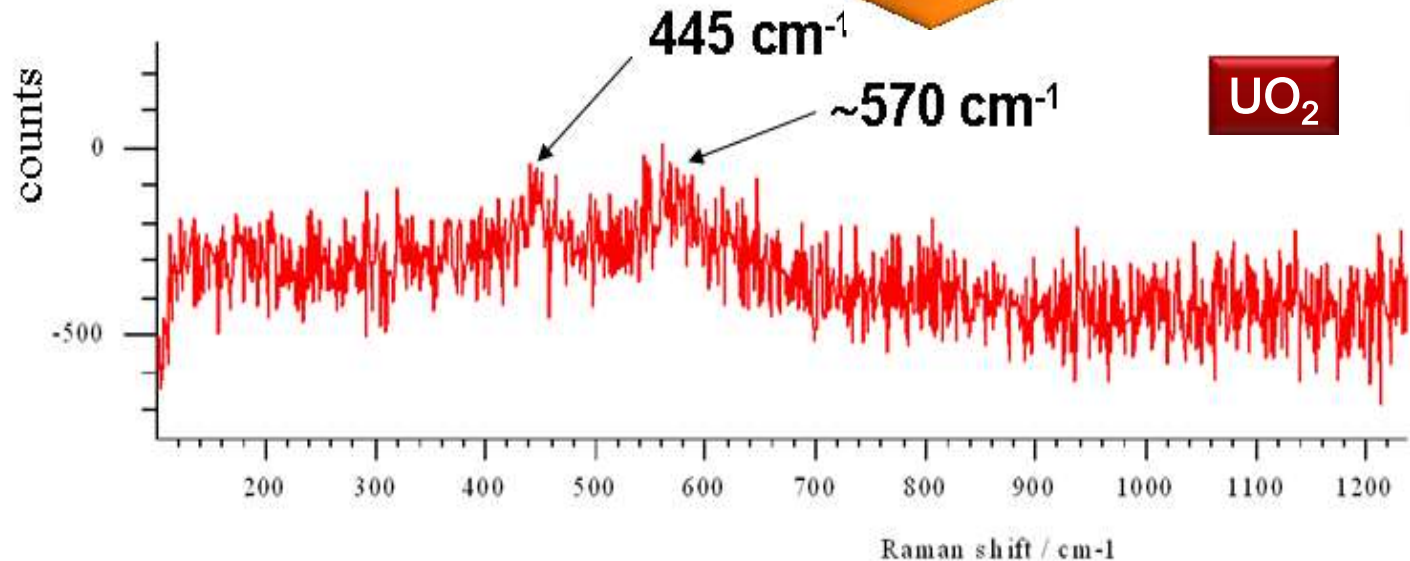
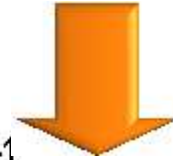
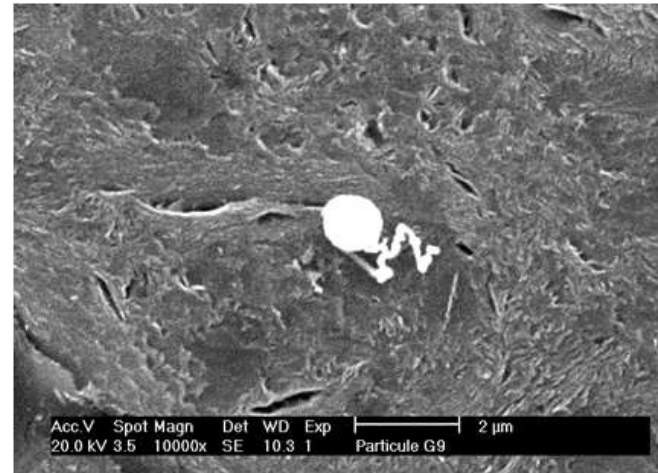
Particule d'UO₂F₂ produite à l'IRMM, de diamètre 750 nm

- Particle #5
- 514 nm - laser
- SEM-SCA attenuation filter : 25%
- 10 × 10 s acquisition

APPLICATION 3 : VALIDATION D'UN MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE PARTICULAIRE D'UO₂F₂

Résultats

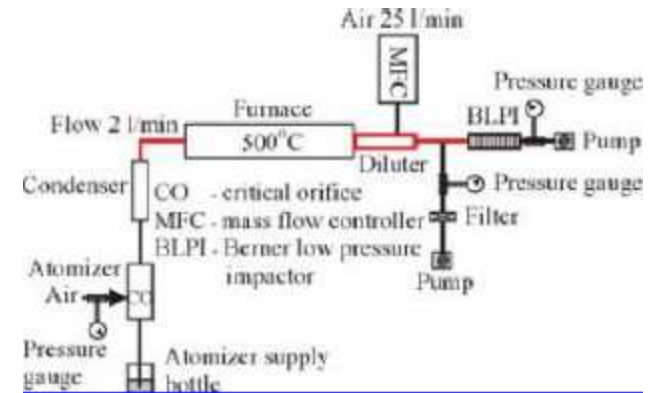
- Mise en évidence de l'effet du « vieillissement » sur l'UO₂F₂ (après 5 années de conservation dans des conditions ambiantes) :
 - perte du fluor,
 - observation de la forme chimique UO₂.



Particule de référence
UO₂F₂ produite par
l'IRMM. Ø ~1,2 µm

APPLICATION 4 : CARACTÉRISATION DE PARTICULES D'OXYDE DE PLUTONIUM

Action pilotée par l'AIEA et le VTT (Finlande) pour produire et valider un matériau de référence particulaire plutonium, pour lequel la masse de Pu par particule est connue.



Objectif : vérifier la composition chimique (spéciation) des particules d'uranium produites.

■ Les échantillons :

- Particules préparées par le VTT à partir d'un matériau de référence Pu certifiées en isotopie.
- Nombreuses mesures isotopiques par spectrométrie de masse pour vérifier l'isotopie Pu et les taux d'impuretés élémentaires (Am, etc.).
- Distribution de taille des particules centrée sur 0,7–0,8 μm .

Etude bibliographique

- Extrêmement peu de données sur l'identification des composés du plutonium par spectrométrie Raman.
- Une seule référence pertinente : G.M. Begun, R.G. Haire, W.R. Wilmarth and J.R. Peterson, "Raman spectra of some actinide dioxides and of EuF_2 ", *Journal of the Less Common Metals* 162 (1990) 129-133.
- Une seule bande Raman détectée à **478 cm^{-1}** par spectrométrie Raman (514 nm, 100 mW) à partir d'une quantité pondérable et attribuée au composé **PuO_2** .

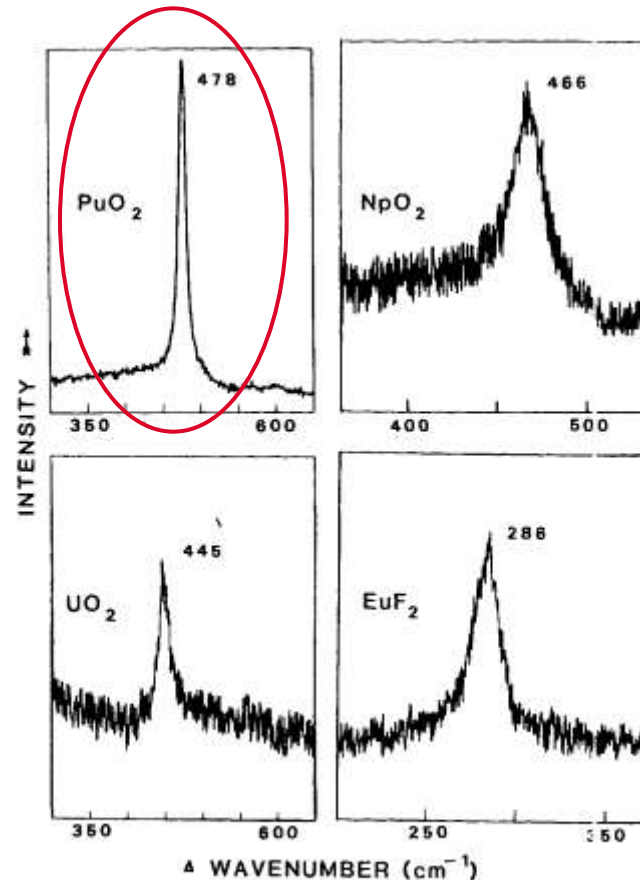
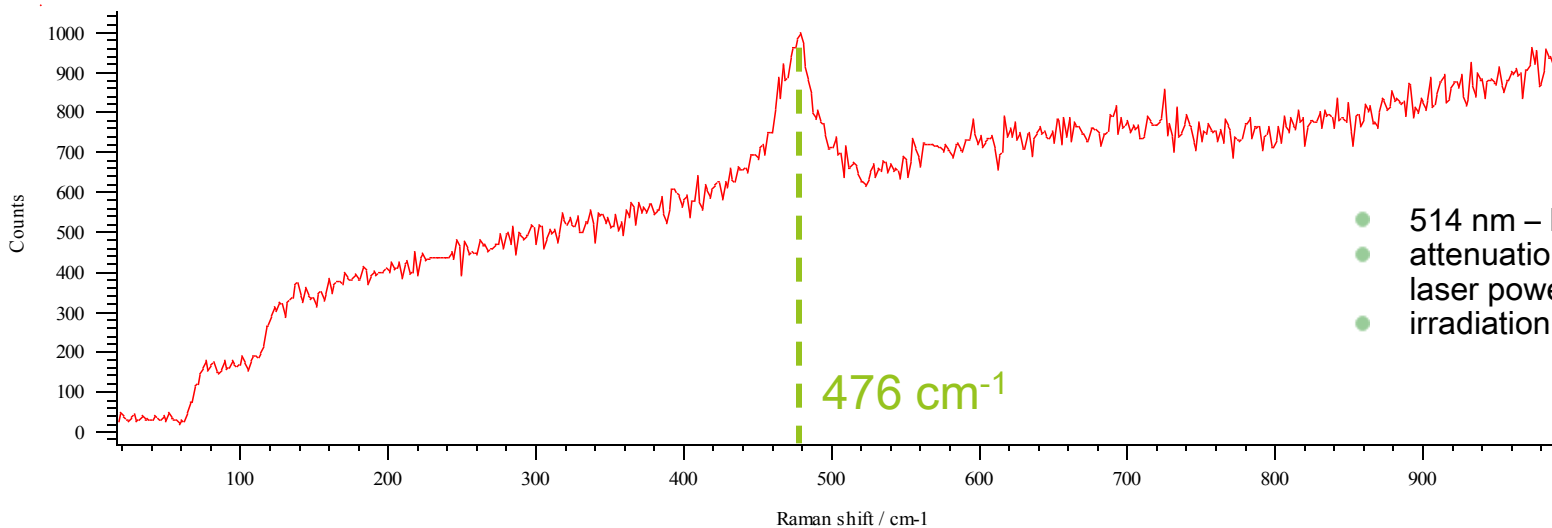
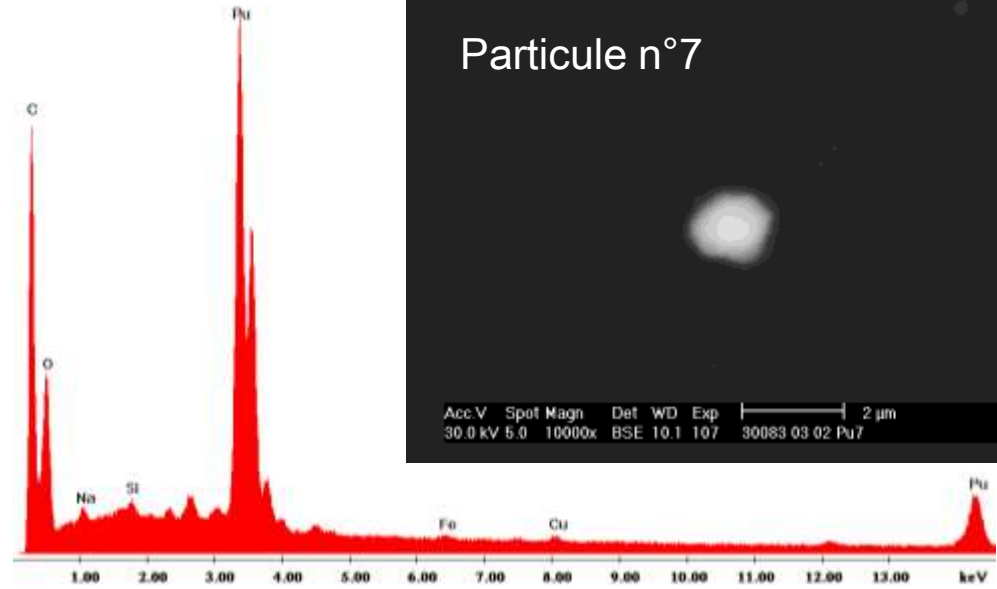


Fig. 1. Raman spectra of PuO_2 , NpO_2 , UO_2 and EuF_2 . Laser excitation: PuO_2 and EuF_2 , 514.5 nm; NpO_2 and UO_2 , 647.1 nm. Laser powers at the samples were: PuO_2 , 100 mW; EuF_2 , 200 mW; UO_2 and NpO_2 , 400 mW.

Résultats

- Détection et analyse en couplage MEB–Raman de 12 particules de Pu.
- Pour toutes les particules, détection d'une bande Raman unique à $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$.

⇒ L'espèce chimique produite est du PuO_2



- 514 nm – laser,
- attenuation of 0.5% of the laser power (0.25 mW),
- irradiation time of 120 s.

CONCLUSIONS, PERSPECTIVES

- La **spectrométrie μ Raman** est une technique intéressante pour le programme des garanties de non-prolifération. Le laboratoire est de plus en plus sollicité pour des demandes d'expertises qui impliquent cette technique.
- Le **couplage MEB–Raman** est **opérationnel** au CEA/DIF, bien qu'il soit délicat à utiliser et souffre de **quelques limitations**.
- De **nombreux développements** sont à effectuer pour :
 - Supprimer certaines des limitations du couplage MEB–Raman : utilisation de supports en Si, élimination des dépôts carbonés dus au balayage électronique, etc.
 - Appliquer la technique à des échantillons « réels », pour lesquels les particules d'uranium sont mélangées avec de la poussière environnementale.
- La spectrométrie μ Raman est également nécessaire pour **plusieurs projets de recherche** :
 - Etude de la **persistance de certaines signatures moléculaires** pertinentes pour les garanties, comme celle de l' UF_4 , dans des conditions environnementales.
 - Etude de **l'oxydation de débris microscopiques d'uranium** dans des conditions environnementales afin de déterminer la capacité à migrer des produits d'altération de ces fragments.
 - Mise en évidence des signatures caractéristiques de composés uranifères industriels, comme les **concentrés miniers d'uranium**, afin de remonter à l'origine d'un matériau faisant l'objet d'un trafic illicite (criminalistique nucléaire ou *nuclear forensics*).