

Comité des Laboratoires Chauds d'EURATOM

8 et 9 juin 1972

Petten (Hollande)

MESURE DU RAPPORT Pu/U PAR AUTOFLUORESCENCE X

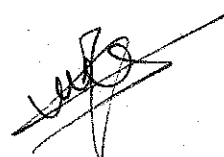
DANS LES COMBUSTIBLES IRRADIES

\_\_\_\_\_

Michel Mouchnino

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay  
aux Roses

\_\_\_\_\_



Comité des Laboratoires Chauds d'EURATOM

8 et 9 juin 1972

PETTEN ( Hollande )

---

MESURE DU RAPPORT Pu/U PAR AUTOFLUORESCENCE X DANS  
LES COMBUSTIBLES IRRADIÉS

---

Michel Mouchnino

Résumé

L'analyse du rapport de concentration Pu/U a été faite en utilisant l'émission X spontanée de ces éléments, émission que l'on a mise en évidence sur les combustibles irradiés.

L'appareil de détection est une diode semi-conductrice GeLi dont la résolution est de 0,8 Kev. Parmi les raies émises, on a choisi  $UK\alpha_2$  et  $PuK\alpha_1$  d'énergie 98,4 et 99,5 Mev. Le rapport des taux de comptage donne, connaissant le rapport  $UK\alpha_1/UK\alpha_2$  la valeur du rapport des concentrations. On constate que l'erreur totale affectant la mesure est de l'ordre de 5 %.

---

## I - INTRODUCTION

Les oxydes  $(U, Pu)O_{2-x}$  utilisés comme combustibles dans les réacteurs rapides ont une valeur du rapport  $CPu/Cu + CPu$  de l'ordre de 0,250.

Il est nécessaire de préciser l'évolution de ce rapport, s'il y en a une, pendant l'irradiation. L'effet d'une température élevée à coeur d'une aiguille combustible ( $> 2\ 300^\circ C$ ) pendant un laps de temps important ( $> 10 j.$ ) se traduit, par exemple, par une diffusion du plutonium vers le centre et par une augmentation corrélative de la valeur de  $CPu/Cu + CPu$   $\angle 1 /$ .

Nous avons donc été amenés à mesurer ce rapport et plusieurs méthodes sont alors utilisables.

1) Rappelons, tout d'abord, pour mémoire, l'autoradiographie  $\alpha$ , qui enregistre sur une plaque nucléaire toutes les particules  $\alpha$  émises par la surface d'un échantillon. Les émetteurs  $\alpha$  d'un combustible irradié sont nombreux et ont des périodes de désintégration très différentes (transplutoniens). Aussi l'interprétation d'une autoradiographie  $\alpha$  est-elle toujours délicate, sinon impossible. Cependant cette technique est valable dans les expériences de simulation hors pile  $\angle 1 /$  où elle permet de déterminer la valeur de  $Pu/U + Pu$  en fonction de la température.

2) La fissiographie  $\angle 2 /$  est une méthode plus discriminative que la précédente. Le principe de la fissiographie consiste à irradier par des neutrons un échantillon, contenant des matières fissiles, en contact avec une plaque de mica. Les produits de fission induits par l'irradiation neutronique laissent une trace dans la plaque. On déduit du nombre de traces obtenues une valeur

de  $CPu_{239} + CU_{235}$ . On utilisera en particulier cette méthode pour des combustibles non enrichis en U5 pour lesquels on obtient directement la valeur  $CPu_{239}$  à partir du nombre de traces enregistrées sur la plaque.

3 ) L'analyse chimique est bien sûr la méthode la plus précise  $\angle 3 /$ . Il est nécessaire alors de faire des microprélèvements le long du rayon  $\angle 4 /$ . Le nombre de pointés obtenus est limité à une dizaine pour un combustible de 5 ou 6 mm de diamètre.

4 ) La microsonde associée à une bonne résolution géométrique (de l'ordre du micron) l'analyse des rayons X émis  $\angle 5 /$ ,  $\angle 6 /$ . C'est sans doute la méthode la meilleure mais dont l'emploi nécessite un appareillage blindé. Cet appareil n'est pas toujours disponible.

Nous avons développé une méthode d'analyse basée sur la spectrométrie W d'émission des combustibles irradiés voisine de la technique de la spectrométrie gamma.

## II - PRINCIPE

L'émission X de l'Uranium et du plutonium des oxydes irradiés a été constatée dans notre laboratoire depuis fort longtemps. Elle se traduit sur les spectres  $\gamma$  par des raies mal résolues, aux environs de 100 keV. La nature de ce phénomène est encore mal connue. Nous pensons que cette émission est due à l'excitation des atomes d'uranium et de plutonium par les rayons  $\beta$  et  $\gamma$  des nombreux produits de fission de l'oxyde irradié. Toutefois cette hypothèse est, semble-t-il, infirmée par l'absence de raies X en provenance d'autres corps comme le molybdène et le ruthénium qui devraient être excités. En l'absence d'expériences paramétriques plus complètes, sur les conditions d'apparition de tels rayonnements (épaisseur des échantillons, activité...), nous appellerons ce phénomène autofluorescence X.

Les raies X émises par l'uranium et le plutonium sont reportées sur le spectre énergétique théorique de la figure 1. Les intensités des raies  $U\alpha_1$  et  $Pu\alpha_1$  ont été arbitrairement prises égales (à 100) sur ce spectre. Les autres raies dont on connaît l'intensité relative [6 / 7], sont  $U\alpha_2$ ,  $U\beta_1$ ,  $U\beta_2$  et  $Pu\alpha_2$ ,  $Pu\beta_1$ ,  $Pu\beta_2$ . Sur ce même spectre la largeur à mi-hauteur a été prise à 1 keV. On voit qu'elle n'est pas suffisante pour discriminer les raies  $U\alpha_1$  et  $Pu\alpha_2$  d'énergie 98,44 et 99,53 keV.

L'utilisation d'une diode GeLi, à fenêtre mince et à préamplificateur refroidi, permet d'obtenir une résolution à mi-hauteur de 0,8 keV vers 100 keV. Un spectre typique est tracé sur la figure 2. Les raies  $U\alpha_2$  et  $Pu\alpha_1$  sont bien résolues et permettent par simple comparaison de leurs hauteurs relatives, d'obtenir directement le rapport des concentrations  $Pu/U+Pu$ .

### III - APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé est celui de la spectrométrie radiale  $\gamma$  où on a remplacé la diode GeLi normale par une diode GeLi adaptée à la mesure des photons de 100 keV. Cette diode a un volume de  $1 \text{ cm}^3$  et une résolution de 0,8 keV à 122 keV. Les parties essentielles constituant l'ensemble de spectrométrie radiale X sont les suivantes (fig.3) :

a) Une vis à bille permet de déplacer de façon précise un bras sur lequel coulissent un ou deux étaux.

b) L'échantillon et son support d'acier sont placés dans un porte échantillon (fig.4). La pièce n° 4 est serrée par l'étau.

c) Un diaphragme de plomb limite le faisceau de photons qui irradie la diode. La surface d'émission de l'échantillon est  $0,3 \times 05 \text{ mm}^2$ . La protection de plomb du diaphragme est assurée par une épaisseur de 400 mm, suffisants pour atténuer les gammas habituellement émis par les combustibles.

Une glissière est solidaire du diaphragme. Elle sert à centrer rigoureusement le porte échantillon, donc l'échantillon par rapport au diaphragme.

d) La diode GeLi utilisée pour la spectrométrie radiale X a une surface utile de  $100 \text{ mm}^2$ . La profondeur de la zone compensée au lithium est de 10 mm. Cette profondeur est suffisante pour analyser les photons X. Elle est insuffisante pour mesurer des photons  $\gamma$  qui ne seraient pas absorbés par le détecteur. Elle est aussi insuffisante pour analyser les photons X de basse énergie (20 keV) qui seraient partiellement absorbés par la fenêtre d'entrée (en béryllium de 0,25 mm d'épaisseur).

La tension d'utilisation est de 2 200 V, le courant inverse de 30 pA, la capacité de 4,5 pF. Le signal est amplifié d'abord par un préamplificateur à charge d'espace refroidi partiellement par l'azote liquide. Ce dernier élément est essentiel pour la diminution de bruit de fond  $\angle 8 /$ .

e) Les autres éléments de l'électronique associée à la diode sont identiques à ceux de la spectrométrie  $\gamma$ , à savoir :

- un amplificateur à gain variable de mise en forme du signal pour le convertisseur
- un tiroir de conversion analogique numérique
- une mémoire de 4096 canaux (BM 96).

#### IV MODE OPERATOIRE

Les échantillons dans leur support sont préparés comme des échantillons de métallographie. Ils ont une hauteur de 5 mm (à 0,5 mm près). L'échantillon est maintenu dans son support par un alliage fusible (alliage de Wood). Il est poli spéculairement selon les procédés métallographiques, ce qui permet d'éliminer les imperfections de la surface pouvant perturber l'émission X. On n'évite pas les fissures longitudinales ou radiales inhérentes à l'oxyde, après irradiation.

### Défilement

L'ensemble échantillon-support-porte échantillon défile pas à pas devant le diaphragme. Les pointés se font tous les 0,1 mm. La hauteur diaphragmée étant de 0,3 mm; il y a recouvrement partiel d'un pointé par les deux suivants ; ce recouvrement permet de détecter des hétérogénéités assez fines, de l'ordre de 0,1 mm.

### Stockage

La durée de stockage est de 30 minute à une heure. Le spectre d'énergie est enregistré sur bande perforée

### Traitement des résultats

L'ensemble des spectres enregistrés est traité par un programme sur ordinateur  $\angle 9 /$ . Ce programme fournit, pour chaque spectre, la surface de chaque pic suffisamment défini, et pour l'ensemble des spectres, il trace la répartition des taux de comptages des raies  $U\alpha_2$ ,  $Pu\alpha_1$ ,  $U\alpha_1 + Pu\alpha_2$ .

## V - DETERMINATION DU RAPPORT DES CONCENTRATIONS Pu/U + Pu

Les courbes ainsi obtenues donnent les répartitions relatives de l'uranium et du plutonium en fonction de la distance diamétrale.

Les facteurs dont il faudrait tenir compte pour obtenir des répartitions absolues sont nombreux et mal connus. Citons :

- la géométrie qui intervient par :
  - . la surface d'émission qui est d'environ  $0,3 \times 0,5 \text{ mm}^2$
  - . l'angle solide d'émission qu'on évalue à  $8 \cdot 10^{-6}$  radians
- Le rendement de fluorescence de l'uranium et du plutonium qui sont de l'ordre de 95 %  $\angle 7 /$ ;
- le rendement de la diode qui est de l'ordre de quelques pour cent tant pour la raie  $\alpha_2$  de l'uranium que pour la raie  $\alpha_1$  du plutonium.

- l'effet de bord, en périphérie et près du trou central. La surface émettrice est réduite dans ces zones ; il est normal que les courbes relatives présentent un arrondi plus ou moins important. Les corrections ne sont toutefois pas nécessaires lorsqu'on fait le rapport des deux raies choisies.

Dans ces conditions on a  $Pu\alpha_1 / U\alpha_2$ .

Le rapport  $U\alpha_2 / U\alpha_1$  est connu  $\angle 7 /$  et vaut 0,56. Donc :

$$Pu\alpha_1 / U\alpha_2 / 0,56 = C_{Pu} / C_U$$

ou encore :

$$Pu\alpha_1 / (U\alpha_2 / 0,56 + Pu\alpha_1) = C_{Pu} / C_U + C_{Pu}$$

Une autre source d'erreur peut provenir de l'hétérogénéité de l'émission  $\beta \gamma$  de l'échantillon. En effet le rayonnement  $\beta, \gamma$  de l'échantillon est susceptible d'influencer l'excitation X de l'uranium et du plutonium. Des hétérogénéités  $\beta$  ou  $\gamma$  pourraient donc à leur tour influencer la valeur du rapport  $Pu/U+Pu$ . Plusieurs expériences nous ont montré que, au moins pour l'émission  $\gamma$ , il n'en est pas ainsi. C'est à dire que de fortes hétérogénéités ont pu être détectées sur un échantillon sans que la valeur de  $Pu/U + Pu$  déterminée par autofluorescence soit faussée.

## VI - RESULTATS SUR UNE AIGUILLE EXPERIMENTALE IRRADIEE EN NEUTRONS RAPIDES

Sur une aiguille irradiée dans Rapsodie, trois échantillons ont fait l'objet d'une analyse spectrométrique X. L'un était situé dans le plan du flux maximum, les deux autres en haut et en bas de la colonne de 320 mm de hauteur.

Les températures calculées à coeur sont de l'ordre de 2 700° C pour le premier échantillon et de 2 400° C pour les deux suivants.

Les courbes donnant  $Pu/U + Pu$  sur un diamètre sont portées sur les figures 5, 6 et 7.



- L'échantillon au flux maximum, ayant le plus chauffé montre un phénomène de thermodiffusion. Le plutonium migre de la périphérie vers le centre. La valeur moyenne de  $\text{Pu} / \text{U} + \text{Pu}$  est 0,253.

- Les échantillons en haut et en bas de la colonne montrent que le rapport est constant.

En bas la valeur moyenne est 0,257, l'écart type est  $\sigma = 0,016$  soit 6 % de la valeur moyenne.

En haut la valeur moyenne est 0,246, l'écart type  $\sigma = 0,020$ , soit 8 % de la valeur moyenne.

Les écarts mesurés (6 et 8 %) sont caractéristiques de l'hétérogénéité en plutonium mais ne donnent pas la valeur de l'erreur absolue du rapport  $\text{Pu}/\text{U} + \text{Pu}$ . Pour caractériser cette erreur, il faut faire des analyses chimiques sur le même échantillon ou sur des échantillons voisins. Des mesures sont actuellement en cours. Des résultats antérieurs comparant la valeur du rapport par les deux méthodes (autofluorescence X et chimique) montrent que l'écart entre les deux mesures n'excède pas 5 %.

## VII - CONCLUSIONS

Une méthode nouvelle d'analyse spectrométrique X a été utilisée pour mesurer le rapport  $\text{Pu}/\text{U} + \text{Pu}$  dans des échantillons irradiés. La précision est limitée à 5 %. Elle n'atteint pas celle obtenue par analyse chimique. Par contre, la finesse de la zone analysée est celle d'une surface de  $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$ . La méthode ne permet pas de mettre en évidence des microhétérogénéités telles qu'on les rencontre dans les oxydes (phase grise  $(\text{U}, \text{Pu})\text{MC}_3$ ,  $\text{MC} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ ).

La méthode dérivée de la spectrométrie  $\gamma$  radiale permet par contre de mettre facilement en évidence des phénomènes de thermodiffusion de l'uranium et du plutonium qui intéressent des zones de l'ordre du millimètre, comme le montrent les exemples donnés.

Des mesures faites avec une diode Si-Li dans le but d'extrapoler la méthode aux basses énergies ( 5 à 30 kev) n' ont pas donné de résultats satisfaisants. Nous espérons alors obtenir des courbes de répartition des principaux produits de fission ( Mo, Ru, Ba ) inclus dans l'oxyde après irradiation.

Pour arriver à ce résultat il est nécessaire de provoquer la fluorescence des produits de fission par une source auxiliaire  $\gamma$  et X de Cs<sub>137</sub>, par exemple. Nous prévoyons dans un proche avenir d'adopter une telle méthode à nos mesures spectrométriques en cellule chaude.

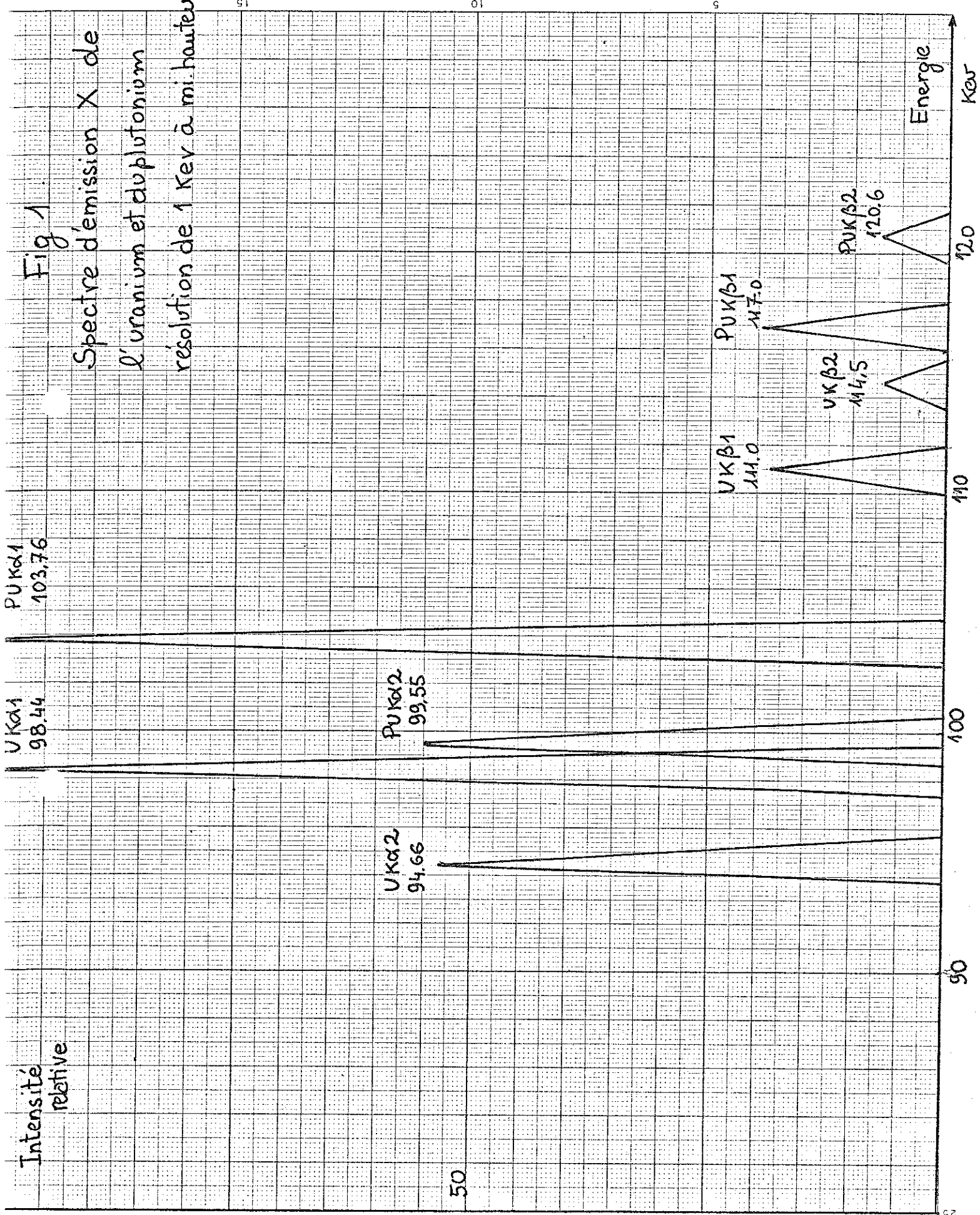
BIBLIOGRAPHIE

- ∠ 1 / M. BOBER - C. SARI and G. SCHUMACHER  
J.N.M. 39 (1971) 265-284
- ∠ 2 / J. CHEVREL, M. CONTE, M. MOUCHNINO, M. GORUN  
Fissiographie et autoradiographie  
Communication au 13° Comité des Laboratoires Chauds  
d'Euratom (1971).
- ∠ 3 / M.W. GEERLINGS, L. KOCH  
Rapport EUR 39492 (1968)
- ∠ 4 / M. COQUERELLE  
Communication au 12° Congrès des Laboratoires Chauds  
d'Euratom (1970)
- ∠ 5 / N.R. STALICA, C.A. SEILS, C.E. CROUTHAMEL  
ANL Rep. ANL 7550 (1968)
- ∠ 6 / D.E. O'BOYLE, F.L. BROWN, J.E. SANECKI  
J.N.M. 35 (1970) 257
- ∠ 7 / C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN  
Table of isotopes (J.W.S.)
- ∠ 8 / A. FRIANT  
Rapport CEA R 3805
- ∠ 9 / M. DELOR  
Communication personnelle.

Intensité relative

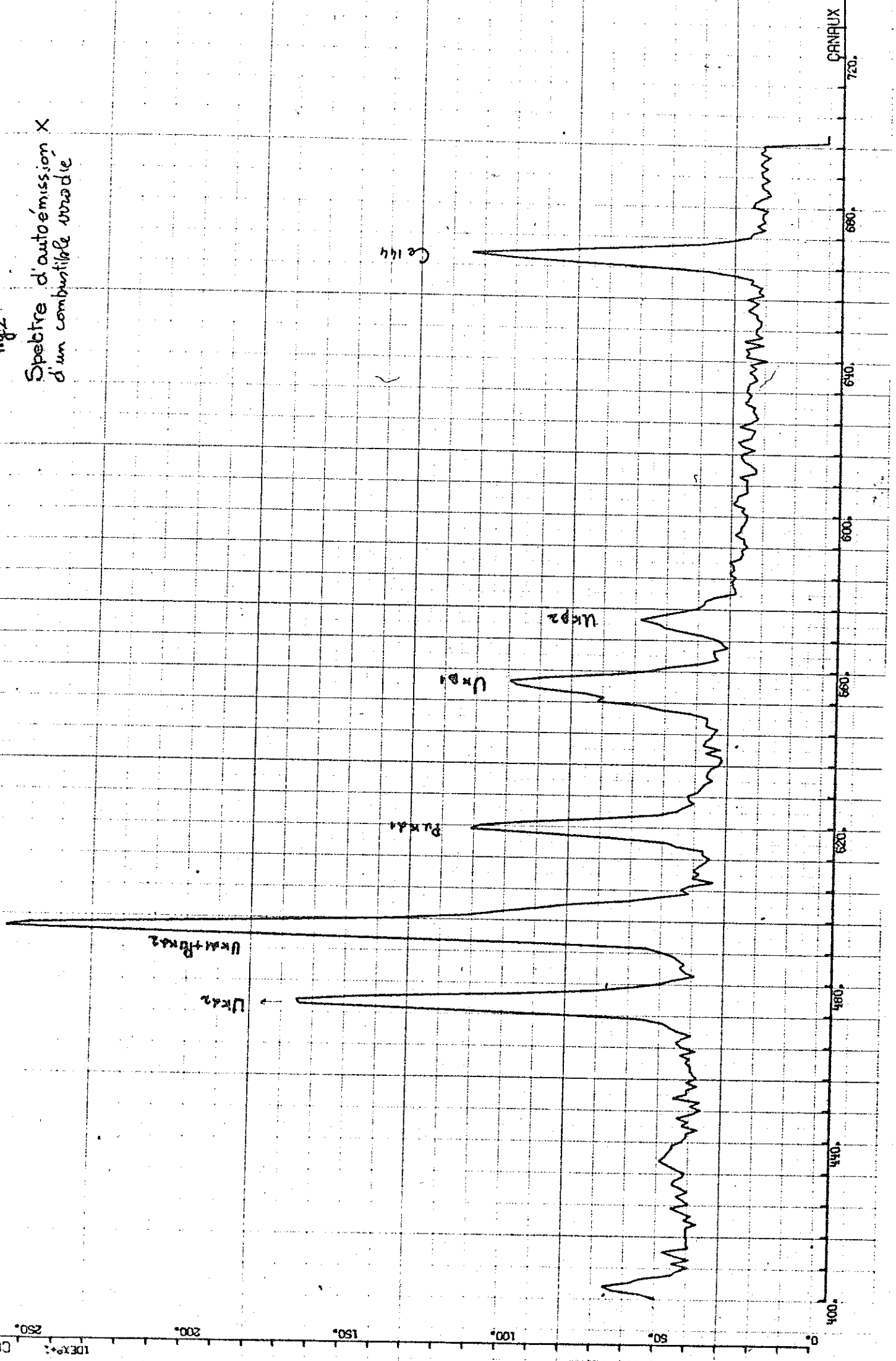
Fig 1

Spectre d'émission X de l'uranium et du plutonium résolution de 1 Kev à mi hauteur



Energie Kev

Fig. 2  
Spectre d'autoémission X  
d'un combustible solide



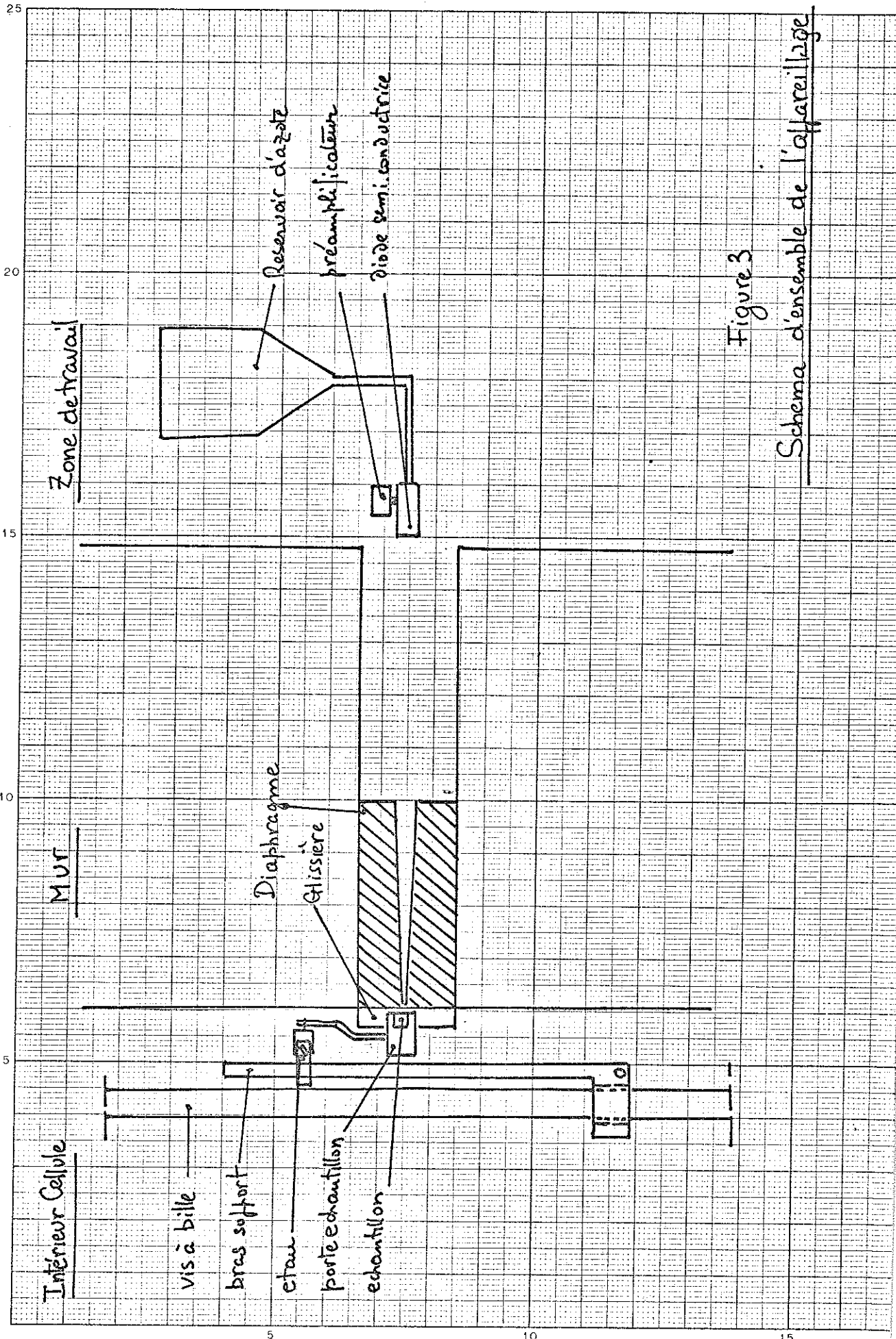


Figure 3

Schema d'ensemble de l'appareillage

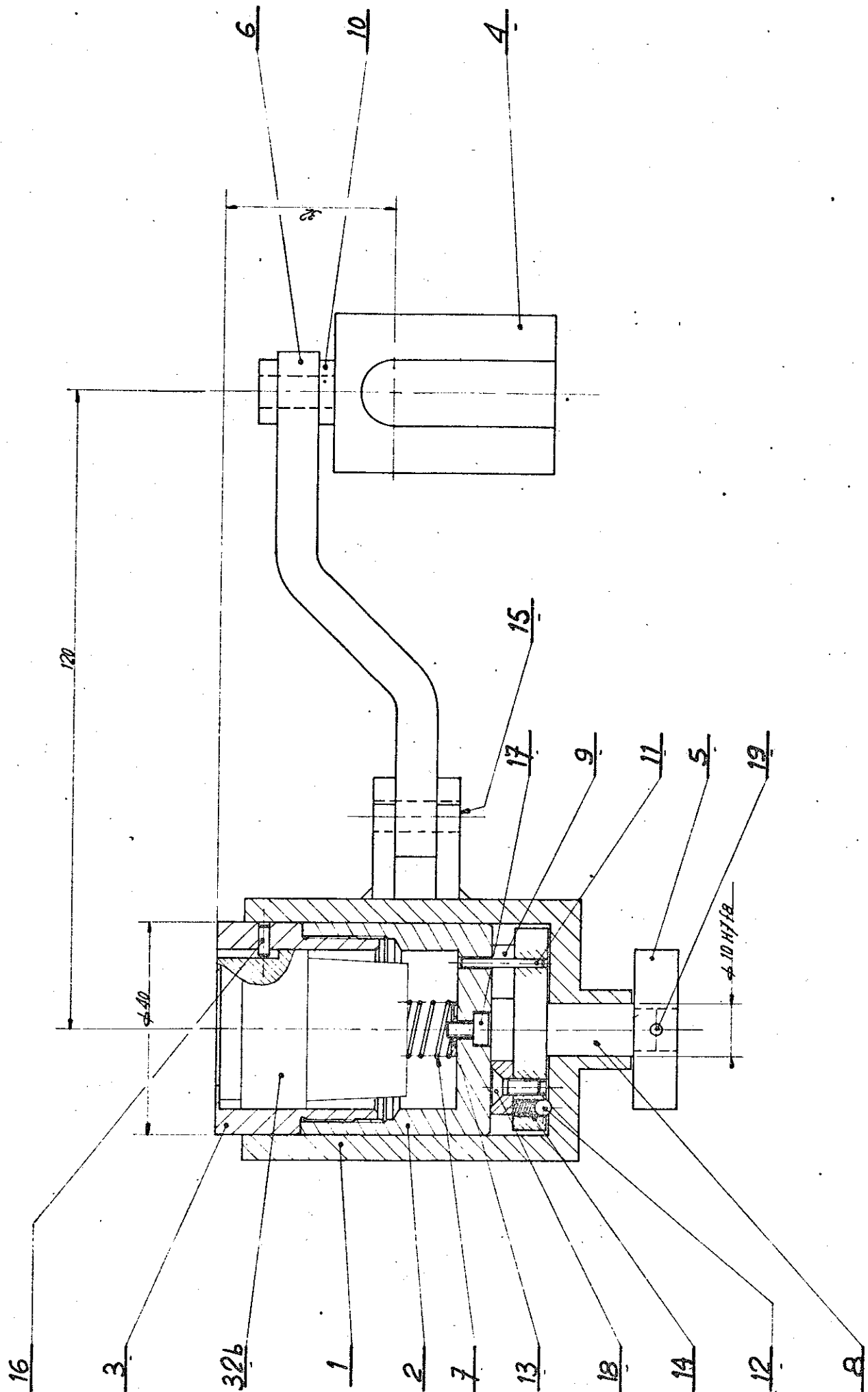


Fig 4  
 Schema du borte echantillon

Flux maximum  
temps de comptage 1 h.

$$\frac{P_u}{u+P_u}$$

0,4

0,3

0,2

0,1

Trou central

$$m = 0.253$$

distance diamétrale  
→ mm

0

1.0

2.0

3.0

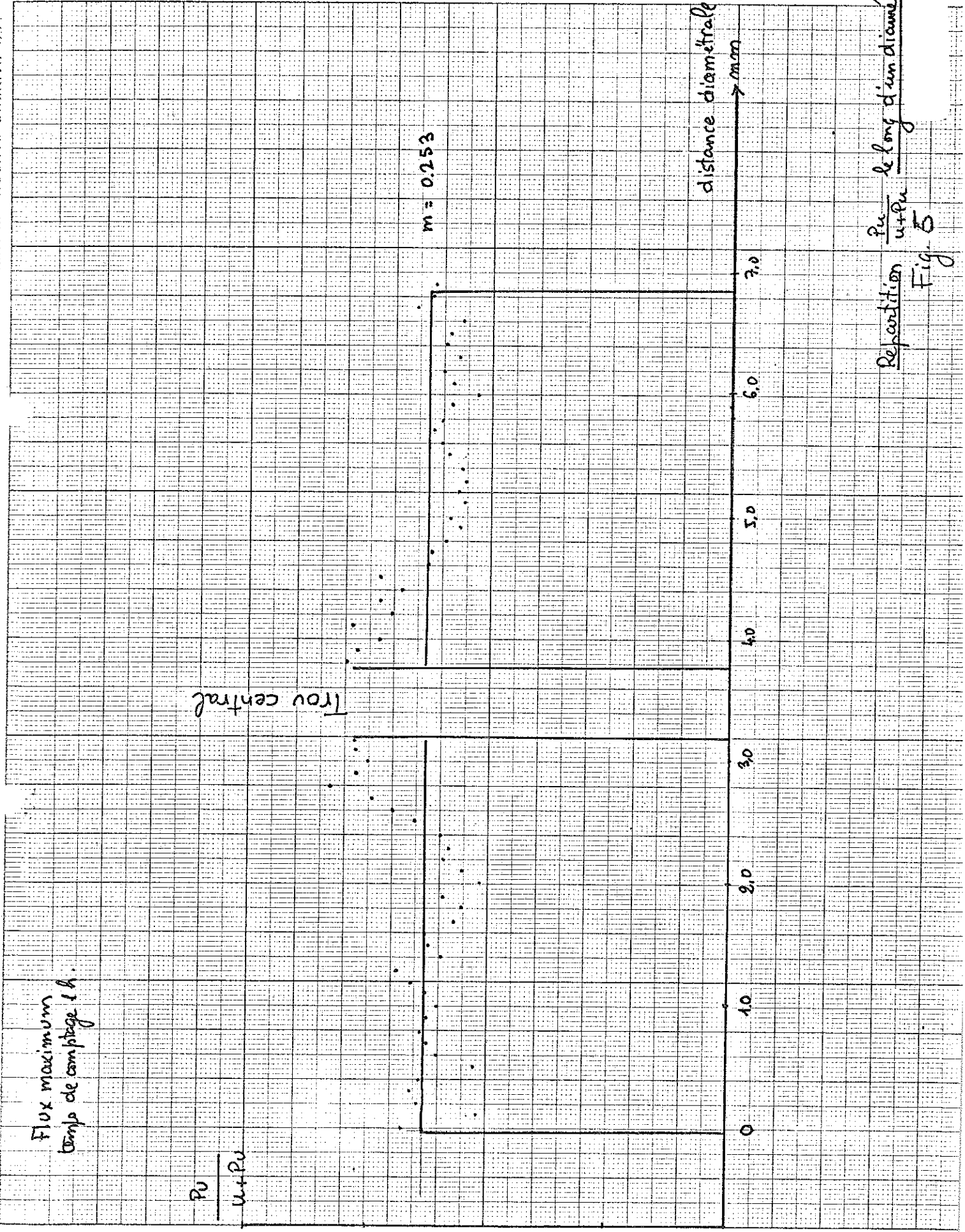
4.0

5.0

6.0

7.0

Repartition  $\frac{P_u}{u+P_u}$  le long d'un diamètre  
Fig. 5





Bas de colonne  
temps de comptage 1h.

$$\frac{P_{uv}}{u+P_{uv}}$$

Axe géométrique de l'échantillon

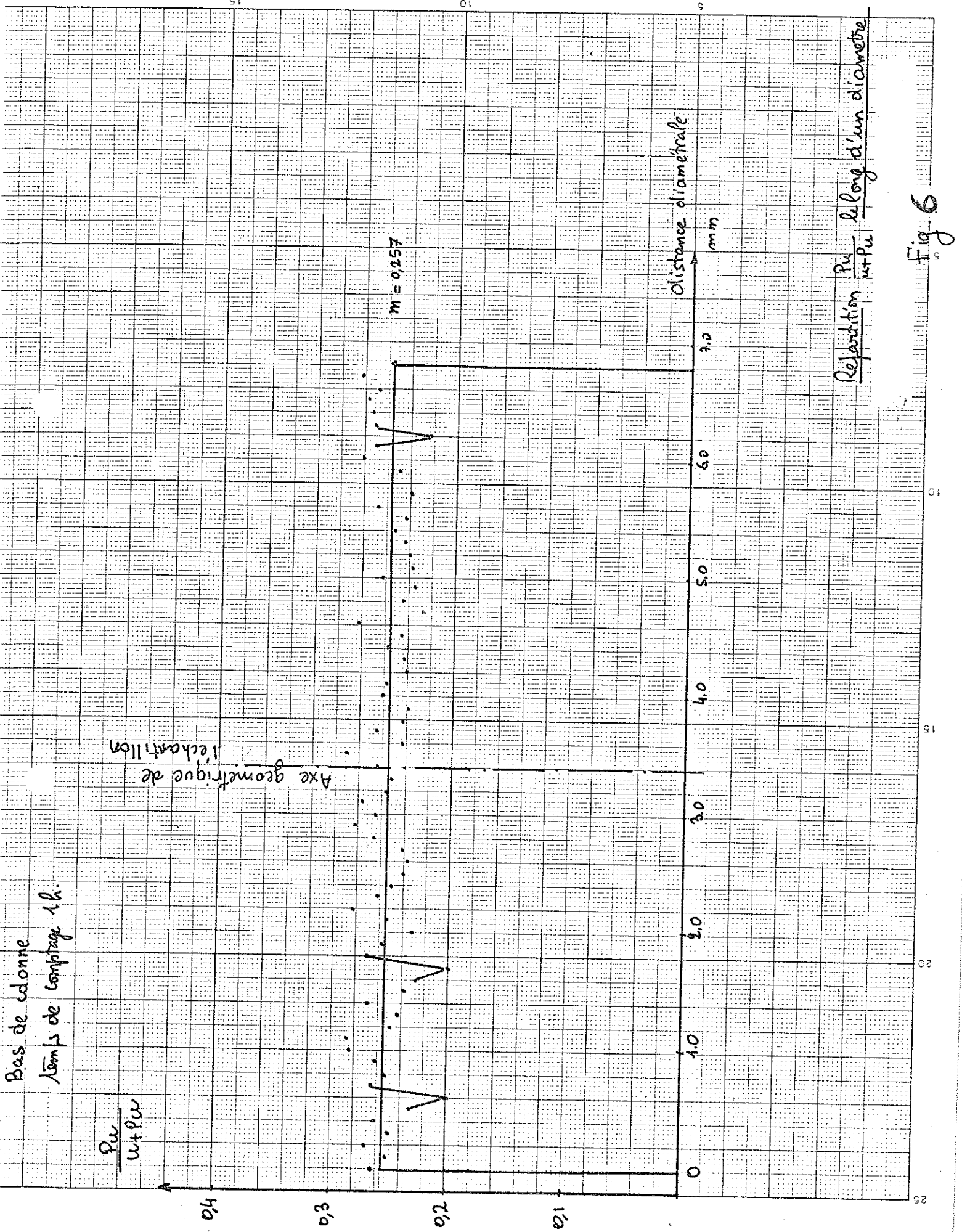
$$m = 0,257$$

Distance diamétrale

mm

Repartition  $P_{uv}$  le long d'un diamètre

Fig. 6



Haut de colonne  
temps de comptage 1h.

$$\frac{P_v}{u+P_v}$$

Axe géométrique de  
l'échantillon.

$$m = 0.246$$

distance diamétrale  
mm.

$$\frac{P_v}{u+P_v} \text{ le long d'un diamètre}$$

Fig 7

