



# Analyses particulières, morphologiques et structurales mises en œuvre dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

1<sup>er</sup> février 2023 | Journées Techniques de la SFRP « Au cœur de l'uranium »

Fabrice Leprieur, Fabien Pointurier, Anne-Laure Fauré, Manon Cornaton, Olivier Marie, Anne-Claire Humbert, Amélie Hubert

CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France

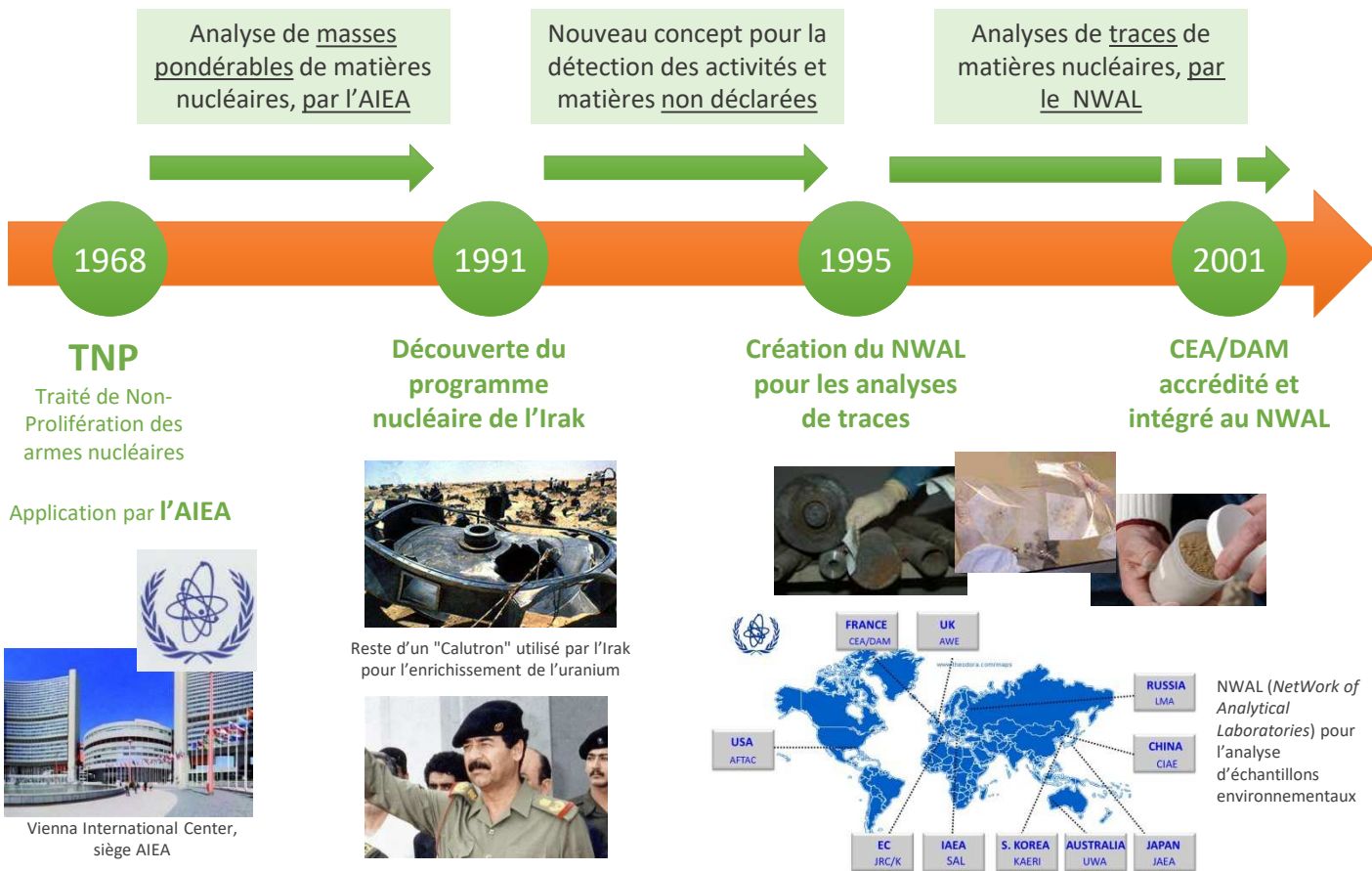
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - [www.cea.fr](http://www.cea.fr)

## 1 Éléments de contexte:

- La lutte contre la prolifération nucléaire, le TNP et le NWAL.
- Les analyses particulières : principe et difficultés.

## 2 Les analyses à l'échelle de la microparticule d'uranium :

- Composition isotopique de l'uranium.
- La morphologie, la composition élémentaire et la composition moléculaire des microparticules.

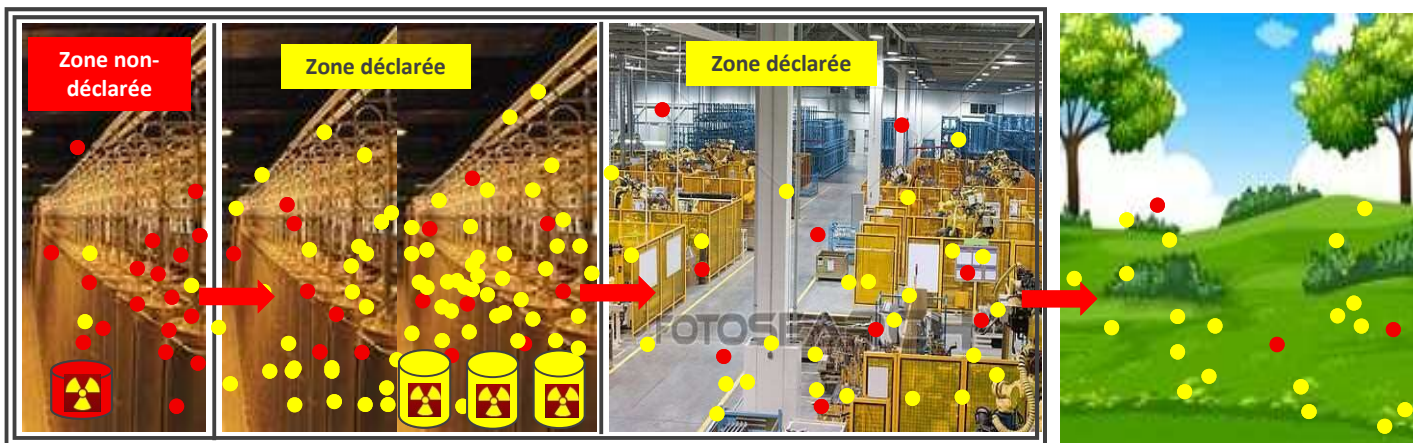


○ Procédé industriel  $\Rightarrow$  émission de fragments nm -  $\mu\text{m}$  (« particules ») issus des matériaux utilisés.

○ Dispersion des particules dans (et autour de) l'installation et *in fine* dépôt sur les surfaces.

○ Analyses en laboratoire  $\Rightarrow$  identification des matériaux et procédés

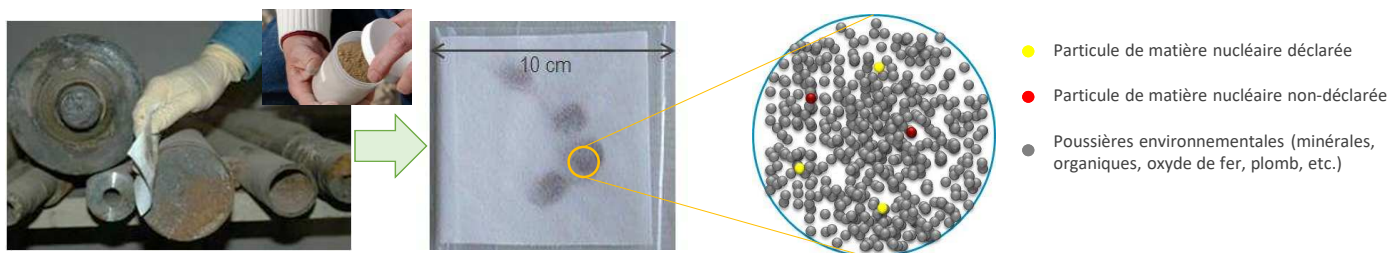
○ Prélèvements de matière particulaire par les inspecteurs.



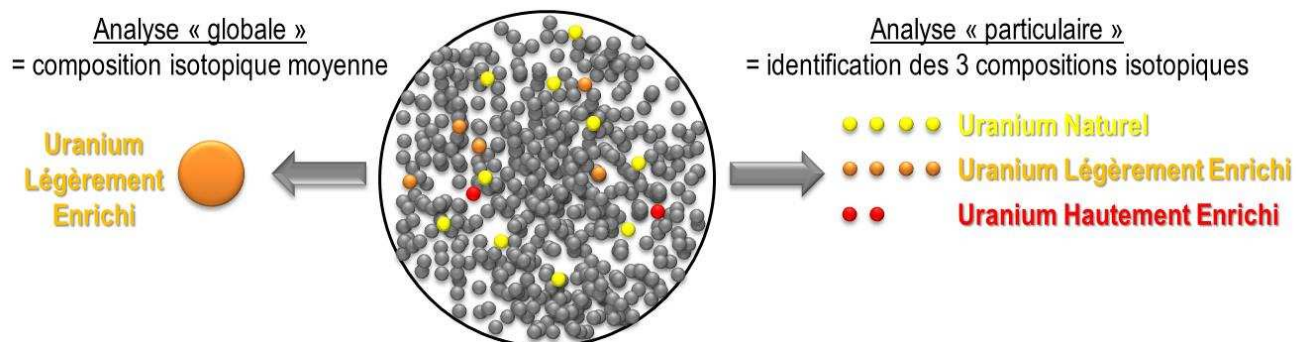
● Matière nucléaire non-déclarée

● Matière nucléaire déclarée

- Le plus souvent : « **frottis** » en coton pour prélèvement de matière particulaire sur des surfaces lisses. Occasionnellement, prélèvements de végétaux et d'échantillons de terre.



- Objectif des analyses particulaires : détecter des particules de matière nucléaire et les caractériser **individuellement** aux niveaux élémentaire (U, Pu, ...) et isotopique (U naturel ou ± enrichi, présence  $^{236}\text{U}$ , ...).



1

- Très peu de particules de matière nucléaire dans le frottis.



- Identification préalable des particules d'intérêt.



Quelques particules d'intérêt parmi des milliards de poussières

2

- Masse infime de matière dans une particule.



- Instruments de mesure isotopique extrêmement sensibles.

3

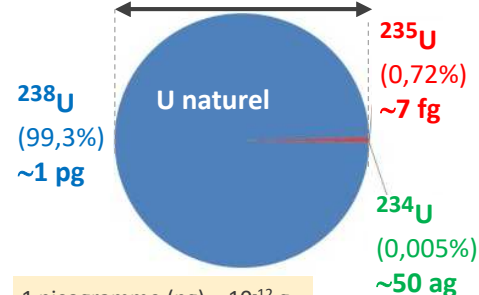
- Risques de contamination élevés des échantillons par des poussières ambiantes.



- Nombreuses précautions et traitement dans des environnements type salle propre.



Salles blanches ISO 4 : < 10 poussières par pied cube (air ambiant :  $\sim 10^6$ - $10^9$  particules / pied cube)

 $\Phi = 1 \mu\text{m}$ 


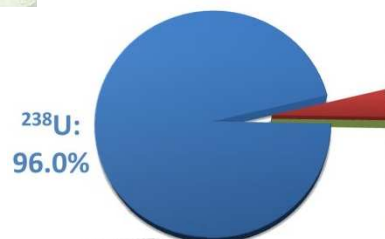
1 picogramme (pg) =  $10^{-12}$  g  
 1 femtogramme (fg) =  $10^{-15}$  g  
 1 attogramme (ag) =  $10^{-18}$  g

Mesure des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

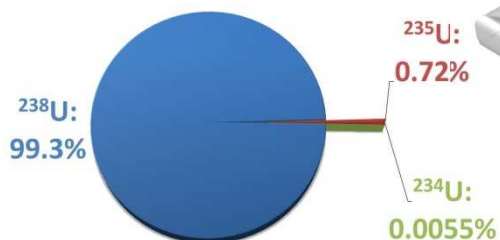




U hautement enrichi (UHE)

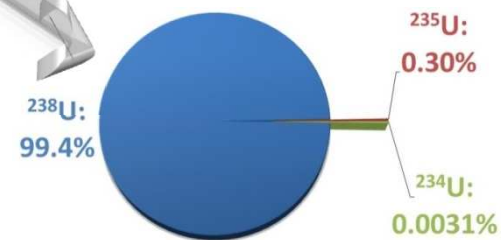


U naturel (UN)



U légèrement enrichi (ULE)

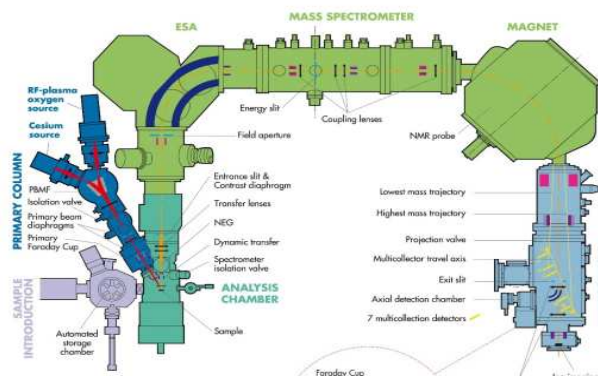
U appauvri (UA)



## La spectrométrie de masse à ions secondaires - large géométrie (LG-SIMS)

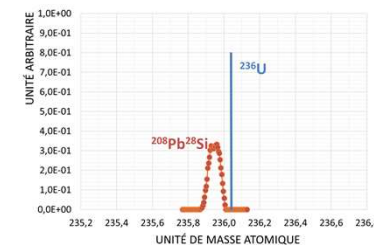
- **Principe :**

- Pulvérisation du microéchantillon par un faisceau d'ions primaires ( $O^{2-}$ ) avec une **résolution micrométrique**.
- Ionisation d'une partie des atomes (ions secondaires).
- Focalisation et tri en masse par des lentilles ioniques et des secteurs électrostatique et magnétique.
- Collections simultanées des différents faisceaux ioniques.



- **Performances :**

- Efficacité de mesure :  $\sim 10^{-2}$  pour l'U.
- Limites de détection : **quelques attogrammes** ( $1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ g}$ ) pour les isotopes de l'U.
- **Haute précision** pour les mesures de rapports isotopiques : 0,4%  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  naturel.
- **Haute résolution** en masse : séparation isotopes de l'U - espèces interférentes.





## Technique par vacuum impactor

**Etape n°1** : extraction des particules par aspiration et dépôt sur un disque de graphite

Prélèvement de poussières sur frottis en coton



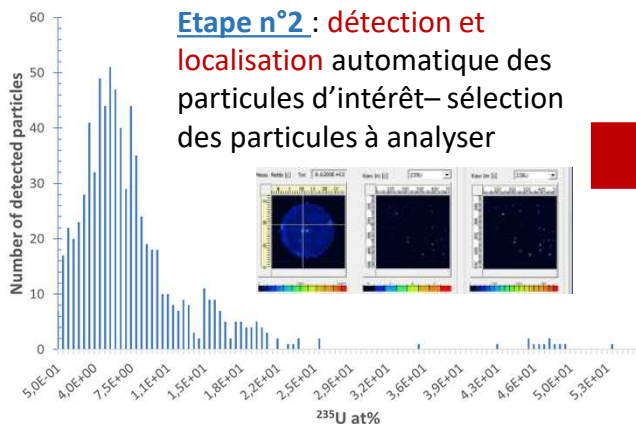
Extraction des particules par aspiration



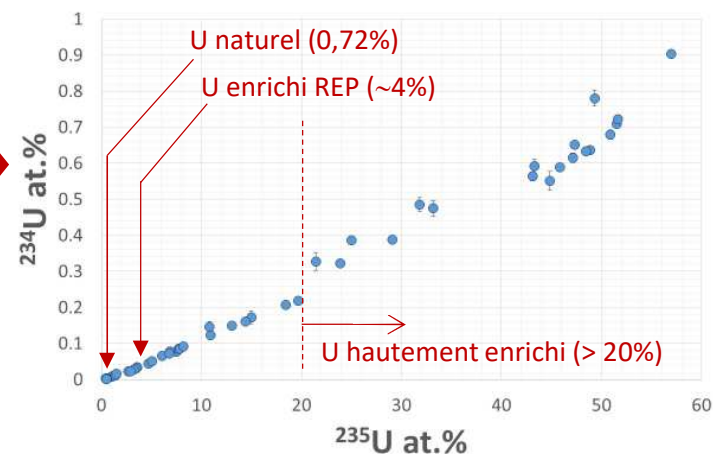
Dépôt sur disque de carbone



**Etape n°2** : détection et localisation automatique des particules d'intérêt – sélection des particules à analyser

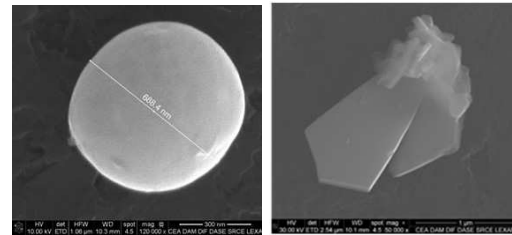


**Etape n°3** : détermination précise de la composition isotopique des particules d'intérêt

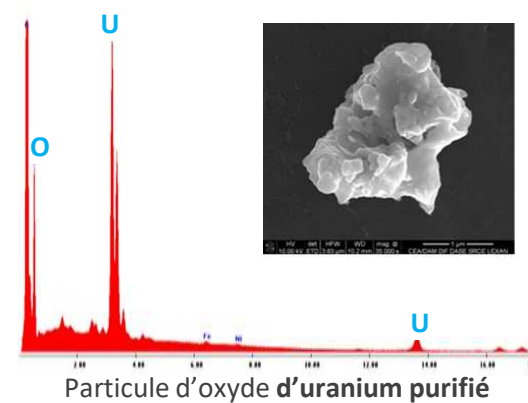
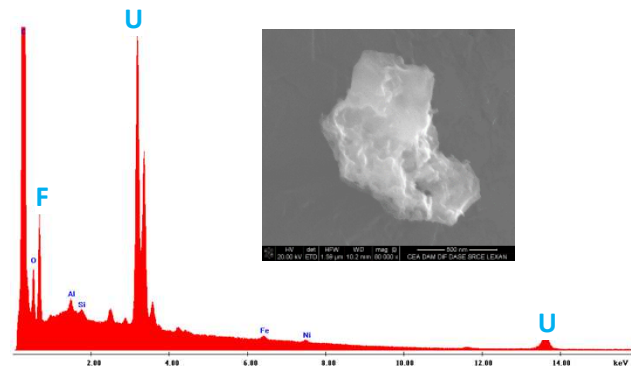
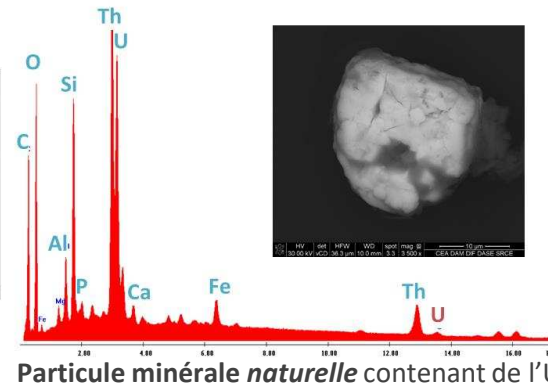


## Analyse morphologique et chimique avec un microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre de rayons X (SEM-EDS)

Microscope électronique à balayage FEI "Quanta 3D"



Morphologies particulières induites par des procédés industriels



### Détermination des phases chimiques de l'U par spectrométrie micro-Raman

- **Phases chimiques de l'uranium :** caractéristiques des étapes du « cycle du combustible » et de nombreux procédés industriels.
- **Spectrométrie micro-Raman :** résolution micrométrique et analyse non-destructive.

Spectromètre micro-Raman Renishaw "In Via"

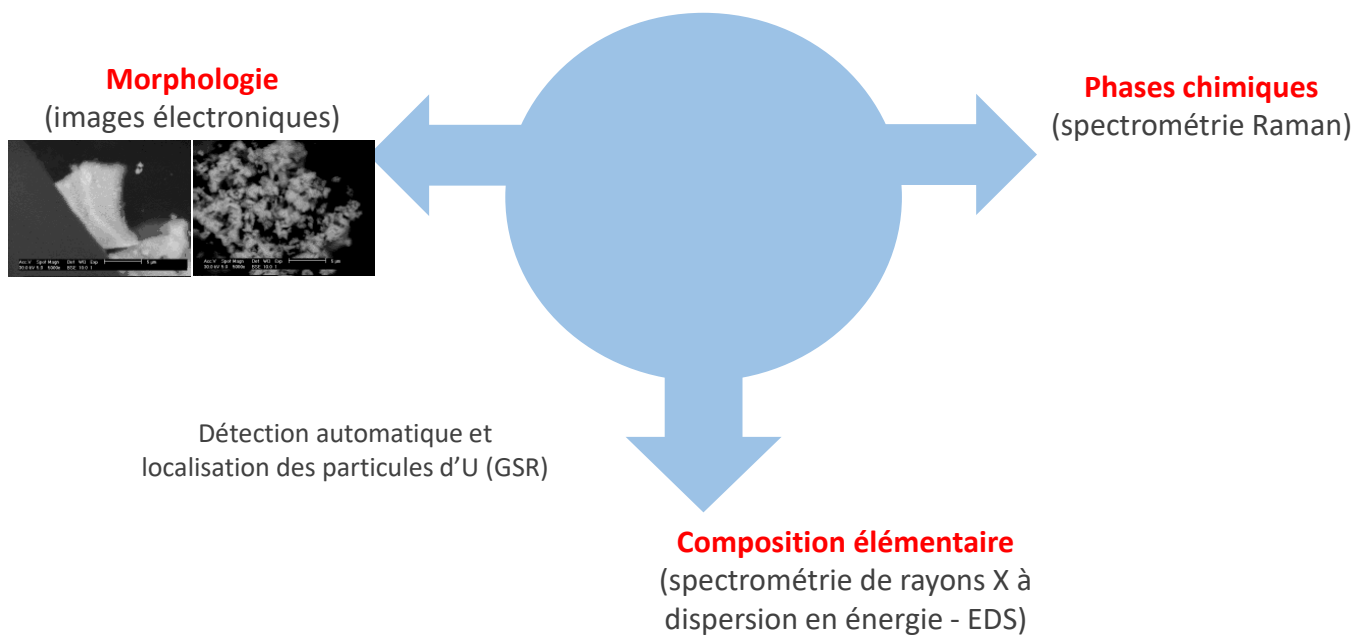
- **Signatures Raman spécifiques** pour tous les composés uranifères utilisés ou produits dans l'industrie, détectables dans des microparticules.

Spectres Raman typiques obtenus à partir de particules micrométriques pour cinq concentrés miniers d'uranium différents

## ANALYSES PARTICULAIRES : OBSERVABLES COMPLÉMENTAIRES

### Analyse par spectrométrie micro-Raman dans un microscope électronique

Analyses corrélatives entre 3 informations obtenues pour le même spot micrométrique



## ANALYSES PARTICULAIRES : OBSERVABLES COMPLÉMENTAIRES

### Analyse par spectrométrie micro-Raman dans un microscope électronique

Exemple d'application : mise en évidence de deux populations de particules d'U dans un échantillon

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (nitrate d'uranyle), **pas de Ca ou traces** ( $\ll 1\%$ ), morphologie **arrondies** avec des surfaces lisses

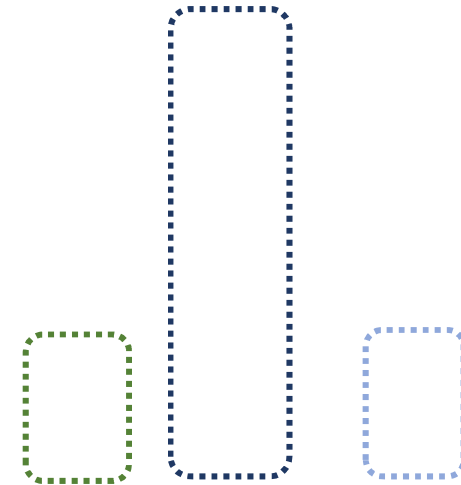
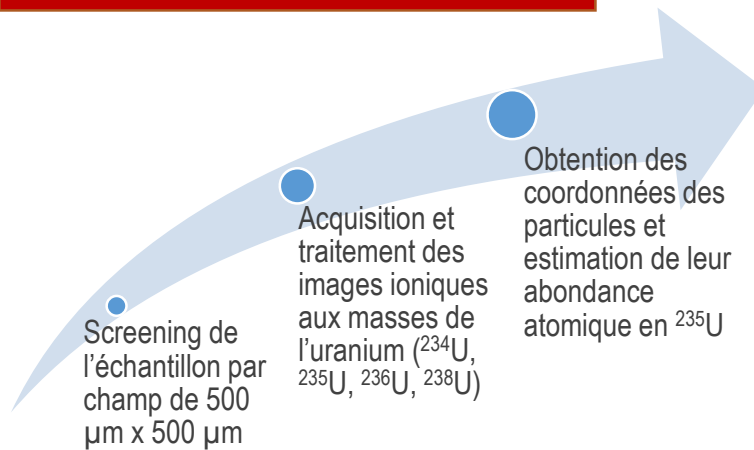
$(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}\cdot 12(\text{H}_2\text{O})$  (oxo-hydroxide d'uranyle, *schoepite*), **Ca constituant mineur**, morphologie **lamellaire**



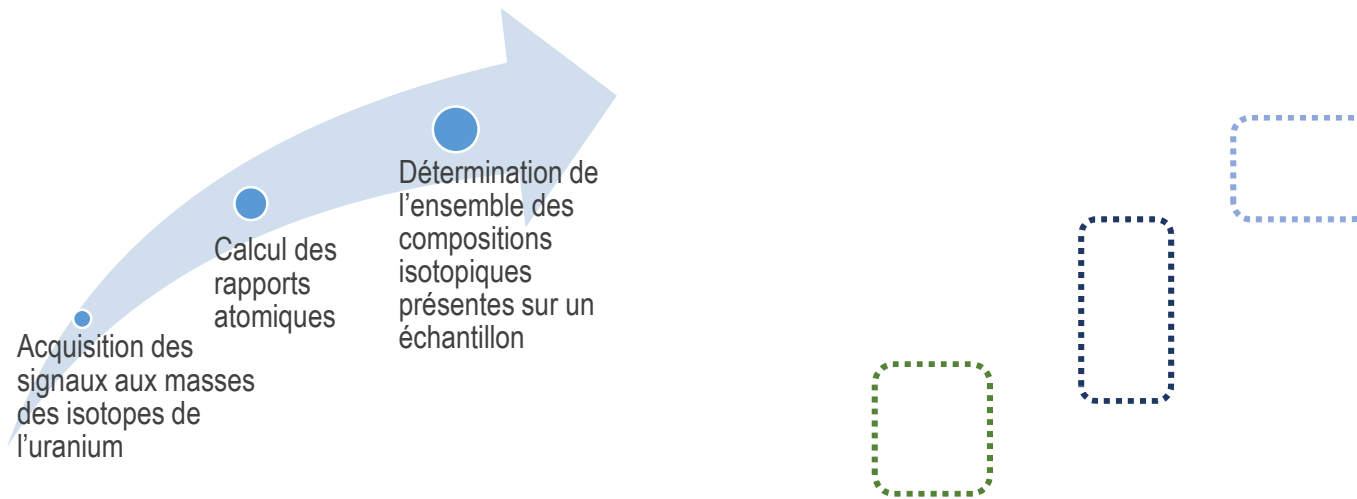


## ANALYSES PARTICULAIRES PAR LG-SIMS ETAPE N°2 : DÉTECTION ET LOCATION DES PARTICULES D'URANIUM

Utilisation du logiciel "Automated Particle Measurement" développé par CAMECA



## ANALYSES PARTICULAIRES PAR LG-SIMS ETAPE N°3 : DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE



## TRACES DE FISSION – SPECTROMÉTRIE DE MASSE À THERMO-IONISATION (FT – TIMS)

