

94000490

FR 9402374
SEC/493
CEA-CONF-11739

S F E N

Groupe Régional des Hauts de Seine

Réunion du 27 avril 1993

Domus MEDICA - 75007 PARIS

LE PLUTONIUM EN QUESTIONS

LE PLUTONIUM

Brève présentation de ses propriétés

nucléaires et physico - chimiques

par

Charles MADIC

CEA - DCC / DPR / SEMP

Section des Etudes de Chimie

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE FONTENAY - AUX - ROSES

PLAN

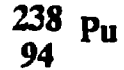
1. **HISTORIQUE**
2. **PROPRIETES NUCLEAIRES DES PRINCIPAUX NUCLEIDES DE Pu**
 - . **INSTABILITE NATURELLE : MODES DE DECROISSANCE, PERIODES**
 - . **INSTABILITE INDUITE PAR LES NEUTRONS : FISSION, CAPTURE**
3. **ABONDANCE DANS LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES**
4. **PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES : BREF APERCU**
 - . **LES COMPOSES SOLIDES DE Pu**
 - . **CHIMIE EN SOLUTION DU Pu**
5. **PRODUCTION ET UTILISATION DU Pu**
 - . **LE RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES**
 - . **LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES AU PLUTONIUM ((U, Pu)O₂, RNR, MO_x)**

1. HISTORIQUE

Les origines

1940

Découverte du plutonium (Pu, Z = 94) =

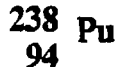


(Décembre)

SEABORG ; Mc MILLAN ; KENNEDY
et WAHL



β^- $t_{1/2} = 2,1$ jours

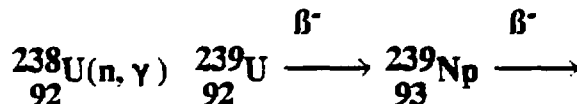


émetteur alpha

1941

Découverte du ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ et de son caractère fissile

SEABORG ; SEGRE et WAHL



1942

(20 août)

Isolement de $\approx 1\mu\text{g}$ de Pu sous forme solide (PuO_2)
CUNNINGHAM et WERNER

1945

(9 août)

Destruction de NAGASAKI
(${}_{94}^{239}\text{Pu}$ produit à HANFORD, USA)

HISTORIQUE EN FRANCE

L'INDUSTRIE DU Pu

PRODUCTION

- | | |
|----------------------------------|---|
| <u>1948</u>
(Décembre) | Divergence de Z O E (Fontenay-aux-Roses) |
| <u>1949</u>
(Décembre) | Premier échantillon de Pu isolé |
| <u>1958</u> | Usine de retraitement de MARCOULE (UP1) |
| <u>1966</u> | Usine de retraitement de La HAGUE (UP2) |
| <u>1976</u> | La HAGUE, HAO (UP2-400) |
| <u>1990</u> | Usine UP3, La HAGUE |
| <u>1994</u> | Usine UP2-800, La HAGUE |

HISTORIQUE EN FRANCE

L'INDUSTRIE DU Pu

UTILISATION CIVILE

<u>1967</u>	R N R	RAPSODIE (Cadarache) 40 MW _{th}
<u>1974</u>	R N R	PHENIX (Marcoule) 250 MW _e
<u>1986</u>	R N R	SUPERPHENIX (Creys-Malville) 1250 MW _e
<u>1987</u>		Difficultés de SUPERPHENIX
<u>1993</u>		SUPERPHENIX incinérateur d'actinides ?
<u>1994</u>		MELOX (MOx pour REP)

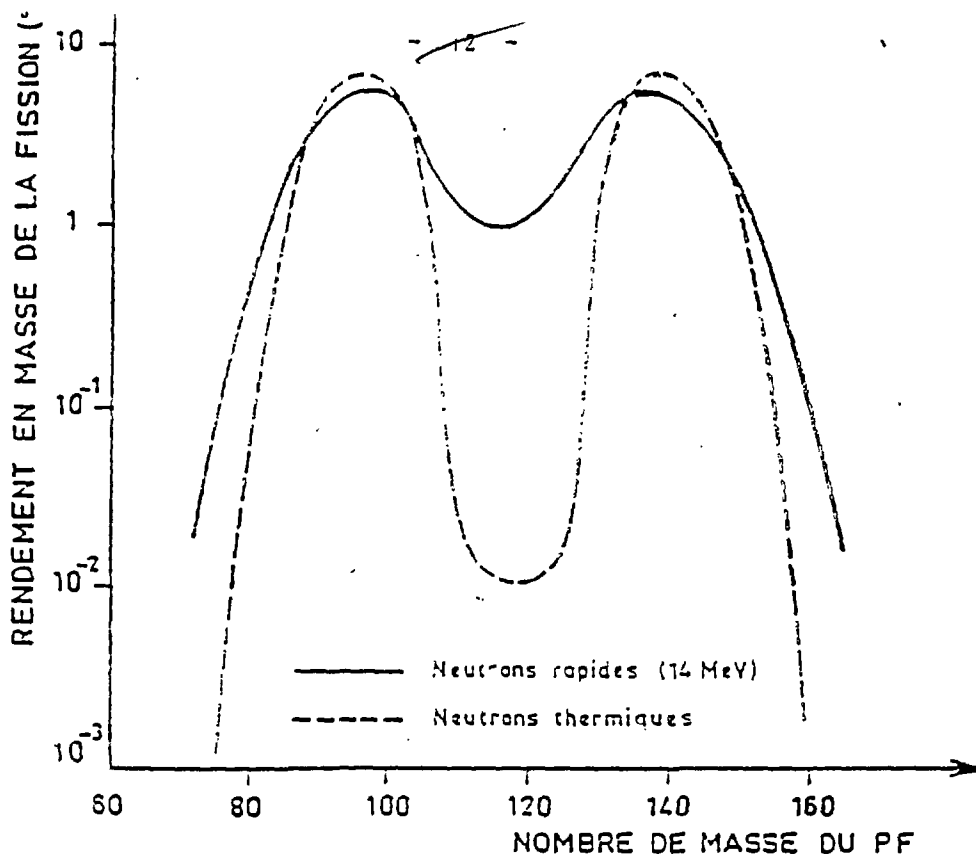
2. PROPRIETES NUCLEAIRES DES PRINCIPAUX NUCLEIDES DE Pu

INSTABILITE NATURELLE, MODES DE DECROISSANCE, PERIODES

Nombre de masse	Période	Mode de décroissance	Principales radiations	Méthode de production
238	87,7 ans	α	$\left\{ \begin{array}{l} 5,50 \\ 5,46 \end{array} \right.$	Fils de $^{238}_{93}\text{Np}$ et $^{242}_{96}\text{Cm}$
	$4,8 \cdot 10^{10}$ ans	F.S.		
239	$2,41 \cdot 10^4$ ans	α	$\left\{ \begin{array}{l} 5,15 \\ 5,14 \end{array} \right.$	Fils de $^{239}_{93}\text{Np}$ (Capture n sur $^{238}_{92}\text{U}$)
	$5,5 \cdot 10^{15}$ ans	F.S.		
240	$6,56 \cdot 10^3$ ans	α	$\left\{ \begin{array}{l} 5,17 \\ 5,12 \end{array} \right.$	Capture n par $^{239}_{94}\text{Pu}$
	$1,34 \cdot 10^{11}$ ans	F.S.		
241	14,4 ans	β^-	0,021	Capture n par $^{240}_{94}\text{Pu}$
242	$3,76 \cdot 10^5$ ans	α	$\left\{ \begin{array}{l} 4,90 \\ 4,86 \end{array} \right.$	Capture n par $^{241}_{94}\text{Pu}$
	$7 \cdot 10^{10}$ ans	F.S.		
243	4,96 heures	β^-	0,58	Capture n par $^{242}_{94}\text{Pu}$
244	$8,26 \cdot 10^7$ ans	α	$\left\{ \begin{array}{l} 4,59 \\ 4,55 \end{array} \right.$	Capture n multiple
	$2,5 \cdot 10^{10}$ ans	F.S.		

INSTABILITE INDUITE PAR LES NEUTRONS : FISSION, CAPTURE

Nucléide	Section efficace (en barns) pour les neutrons thermiques (2200 m/s)		
	Fission σ_f	Capture σ_c	$\alpha = \frac{\sigma_c}{\sigma_f}$
^{238}Pu	16,5	547	33,1
^{239}Pu	742,5	269	0,362
^{240}Pu	0,03	289,5	965
^{241}Pu	1009	368	0,365
^{242}Pu	< 0,2	18,3	> 91,5
^{243}Pu	196	60	0,306



— COURBES DE DISTRIBUTION DES PRODUITS DE FISSION DU ²³⁵U

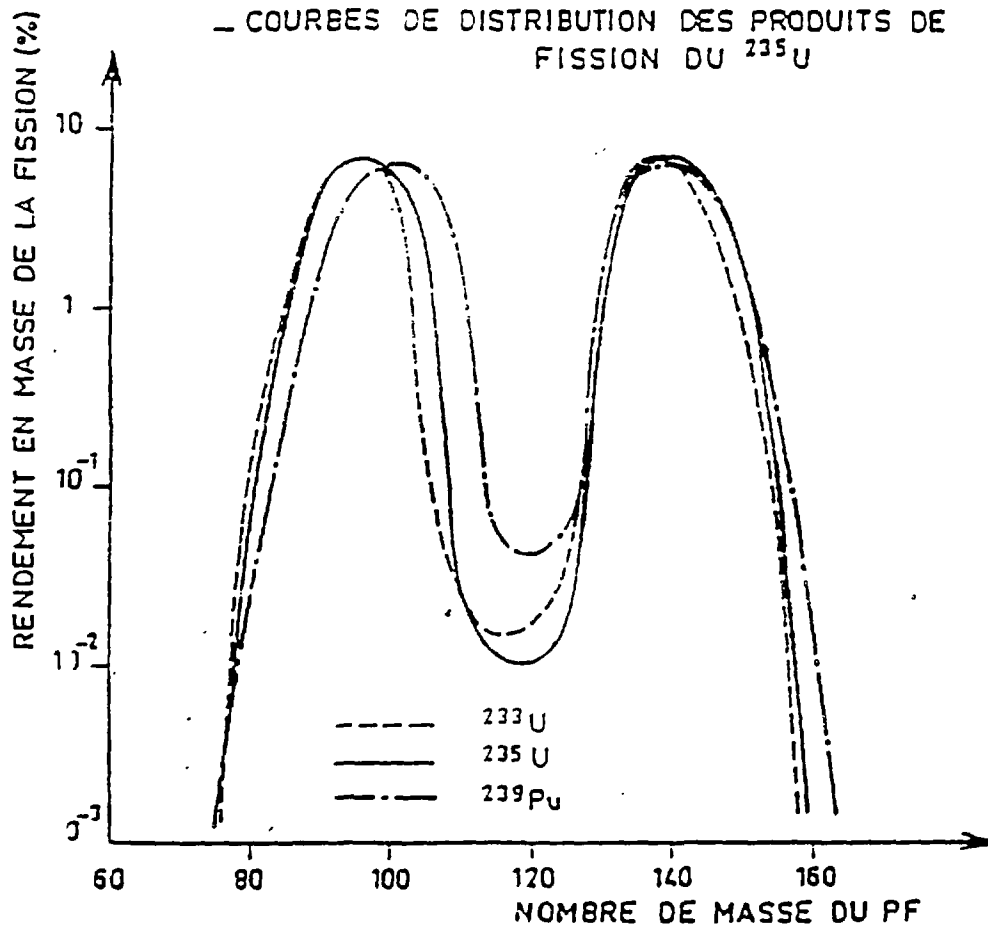


Fig. 7 — COURBES DE DISTRIBUTION DES PRODUITS DE FISSION DES ²³³U, ²³⁵U, ²³⁹Pu (Neutrons thermiques)

3. ABONDANCE DANS LES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

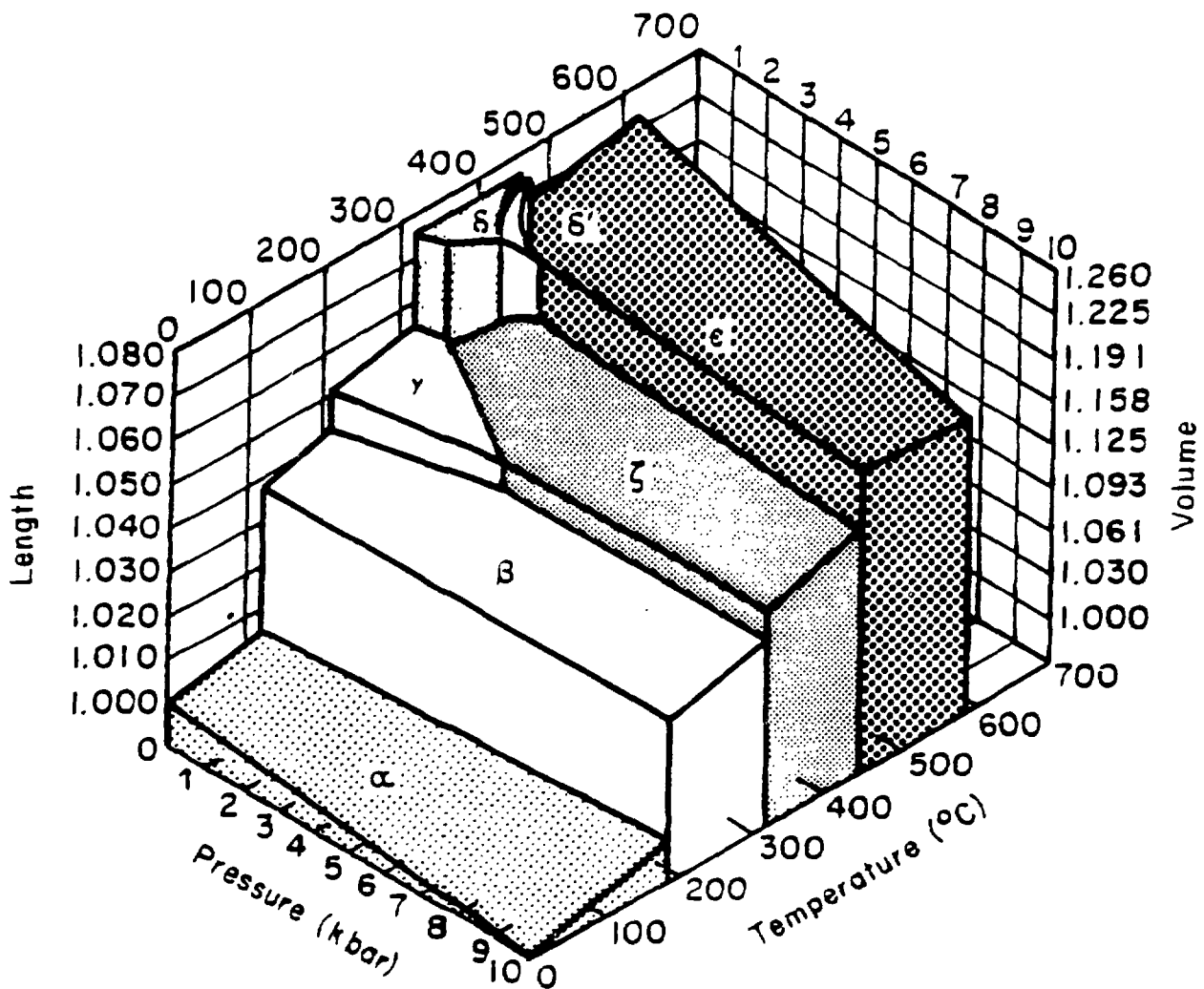
Type de réacteur	Taux de combustion (MWj/t)	Teneur en Pu (kg/t MLI)
UNGG	4000	2,6
REP		
UOx	33000	9,7
MOx	45000	48,8
RNR		
Coeur	80000	194

4. PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES : BREF APERCU

. LES COMPOSES SOLIDES DE Pu

. LE METAL : 6 VARIETES ALLOTROPIQUES A P = 1 atm

PHASE	STRUCTURE CRISTALLINE	MASSE VOLUMIQUE (g/cm ³)	TEMPERATURE DE TRANSITION (°C)
α	MONOCLINIQUE	19,86	
	SIMPLE		$\alpha \rightarrow \beta$ 122 \pm 4
β	MONOCLINIQUE	17,70	
	CENTRE		$\beta \rightarrow \gamma$ 207 \pm 5
γ	ORTHORHOMBIQUE	17,14	
	A FACE CENTREE		$\gamma \rightarrow \delta$ 315 \pm 3
δ	CUBIQUE A	15,92	
	FACE CENTREE		$\delta \rightarrow \delta'$ 457 \pm 2
δ'	TETRAGONAL	16,00	
	CENTRE		$\delta' \rightarrow \epsilon$ 479
ϵ	CUBIQUE CENTRE	16,51	
			$\epsilon \rightarrow$ liquide 640 \pm 2



**DIAGRAMME PRESSION - TEMPERATURE - VOLUME
DU PLUTONIUM METALLIQUE**

ALLIAGE DE PLUTONIUM : L'EXEMPLE Pu - Ga

Pour une faible teneur le Gallium (Ga) permet le maintien de la phase δ de la température ambiante à $\approx 550^\circ\text{C}$

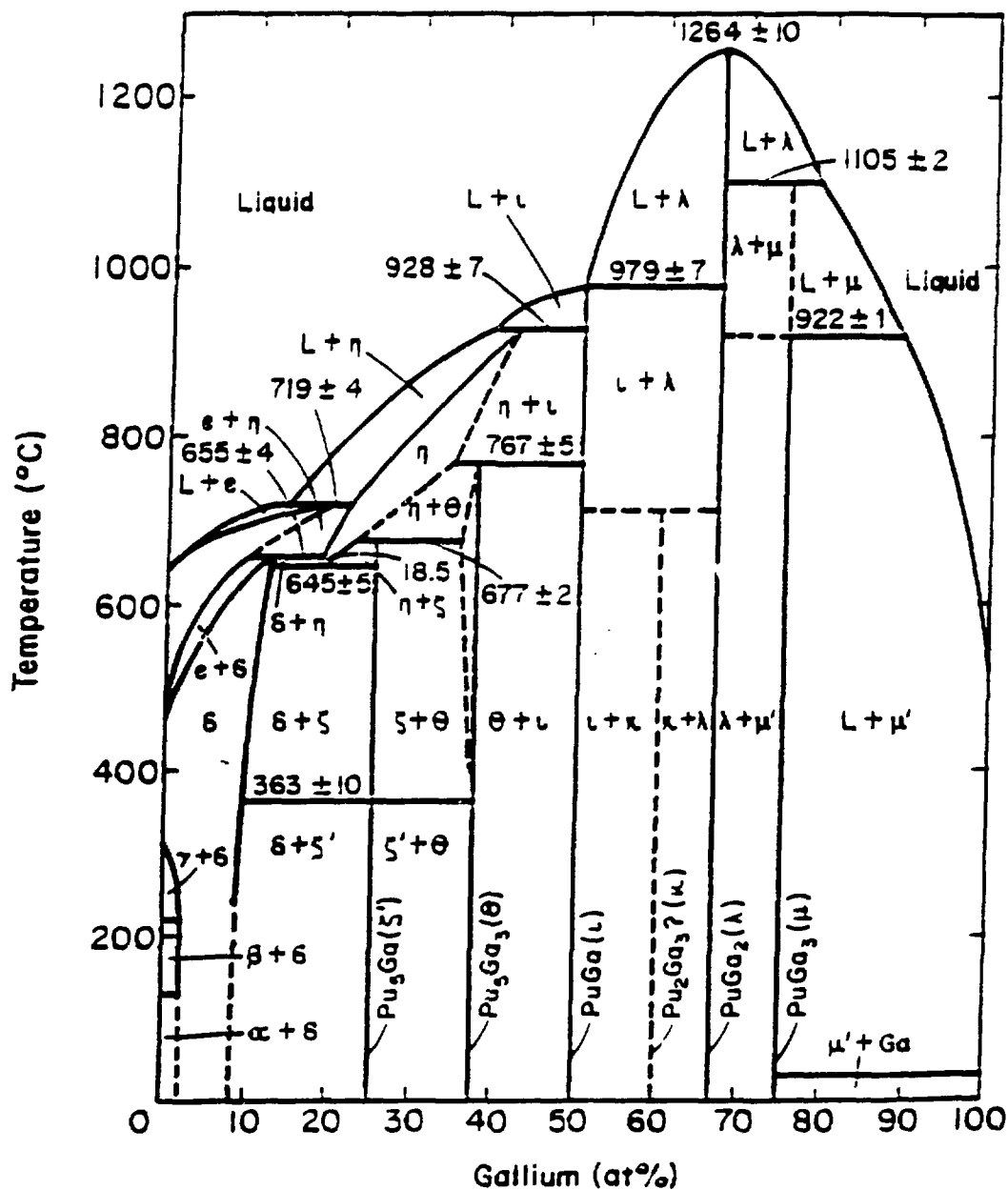


DIAGRAMME DE PHASES Pu - Ga

COMPOSES DE PLUTONIUM : LES OXYDES PuO_2 et Pu_2O_3

Le système Pu - O est dominé par l'existence des oxydes

PuO_2 et Pu_2O_3

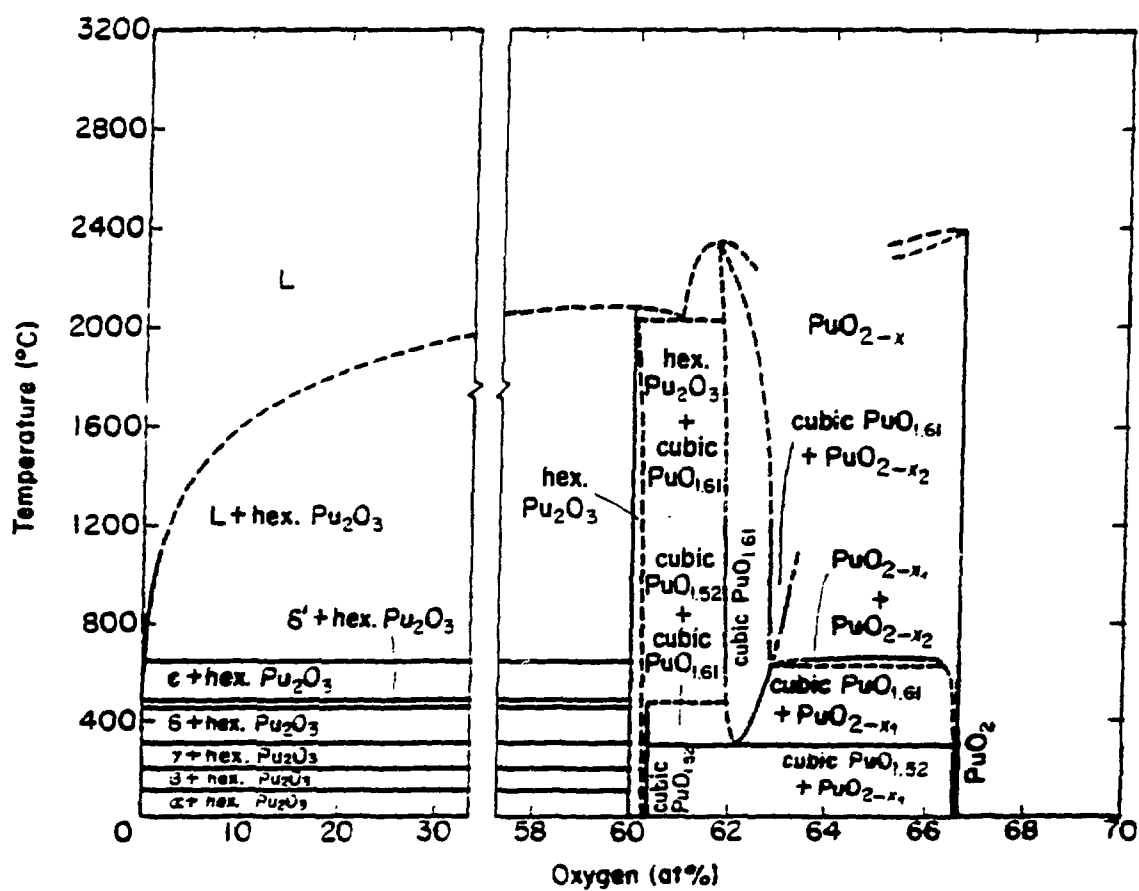


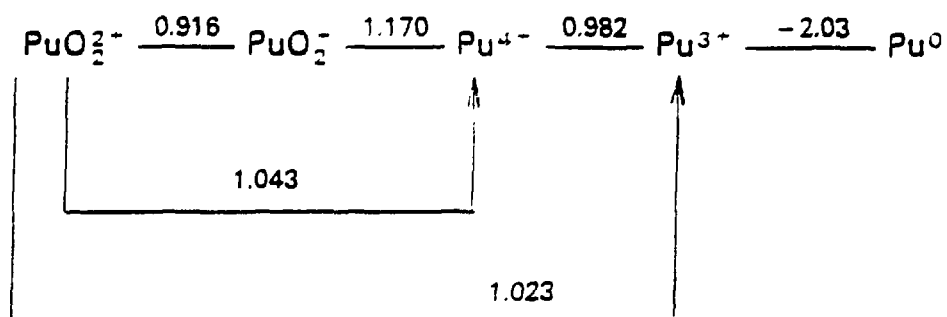
DIAGRAMME DE PHASES Pu - O

. CHIMIE DU PLUTONIUM EN SOLUTION AQUEUSE

. CINQ ETATS D' OXYDATION

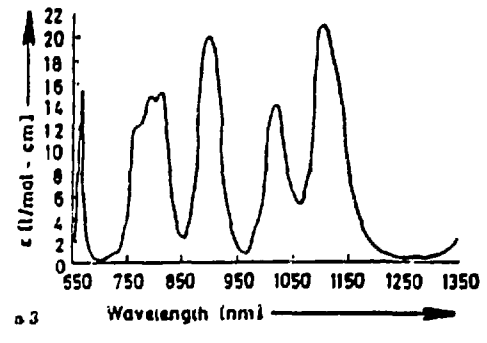
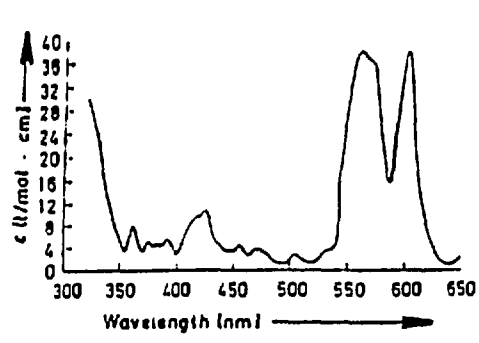
Pu(III) ; Pu(IV) ; Pu(V) ; Pu(VI) ; Pu(VII)

. MILIEU ACIDE

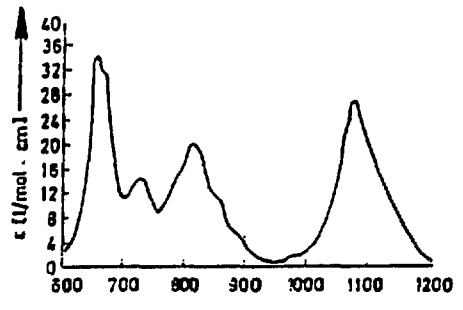
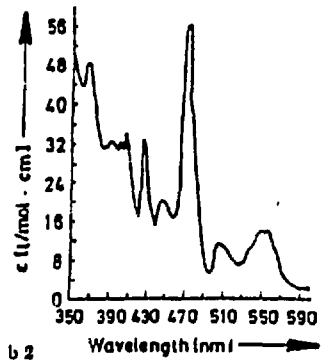


. IDENTIFICATION AISEE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

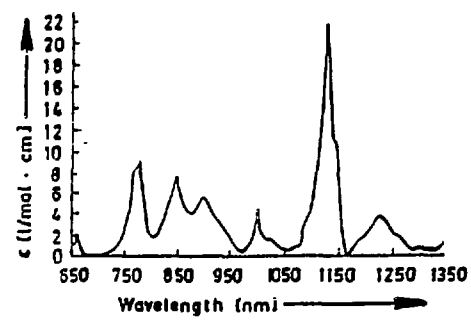
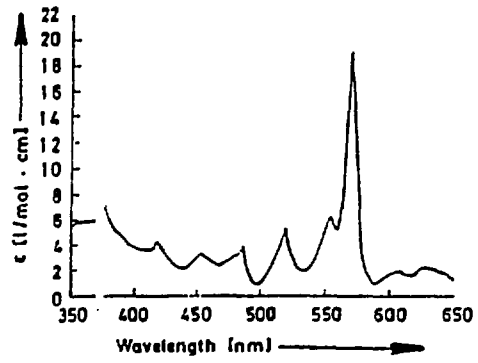
u3+



u4+



102+



102+

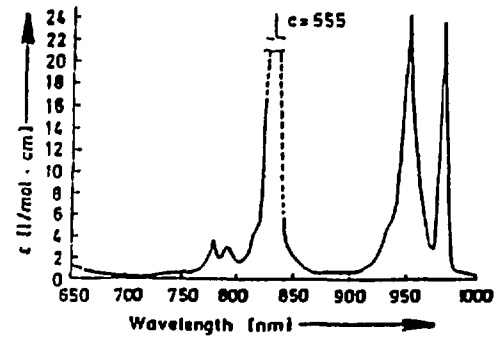
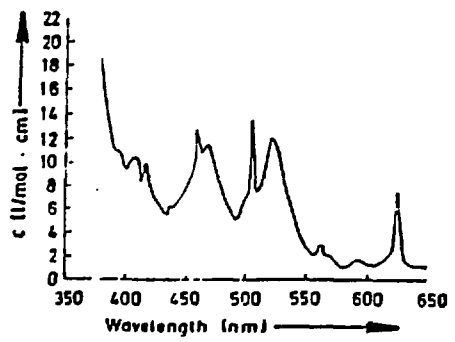
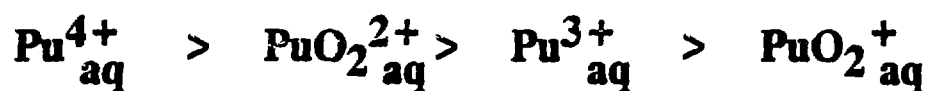


FIGURE 8
Spectres d'absorption des ions aquo du plutonium
en solution $HClO_4 = 1M$

**PROPRIETES HYDROLYTIQUES
(REACTIONS AVEC OH⁻)**

L'APTITUDE A L'HYDROLYSE VARIE SELON :



**$\text{Pu}_{\text{aq}}^{4+}$ FACILEMENT HYDROLYSABLE, CONDUIT A LA
FORMATION DU COMPLEXE**

**HYDROXO-POLYMERISE COLLOIDAL QU'IL FAUT A
TOUT PRIX EVITER.**

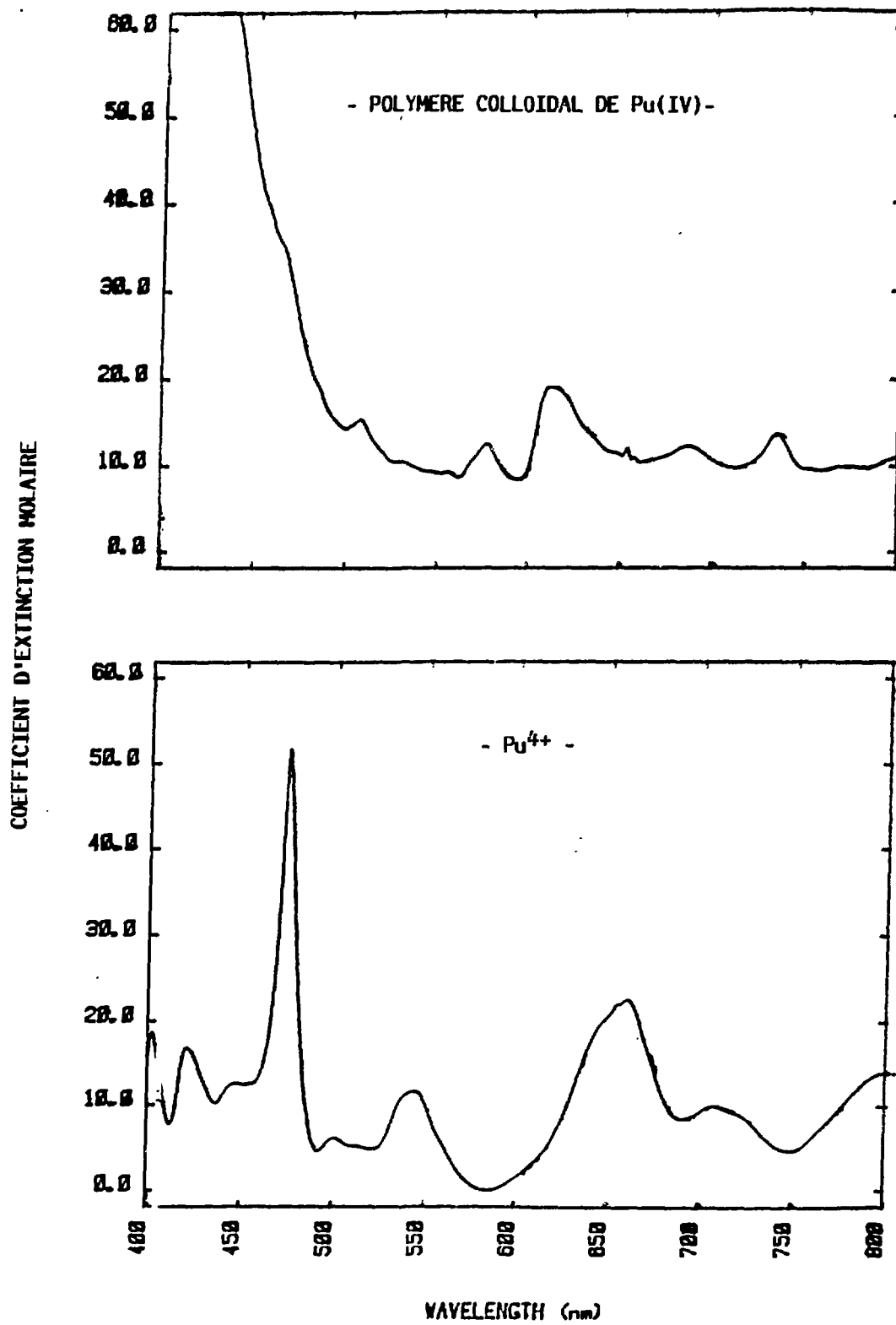


FIGURE 14
Spectres d'absorption

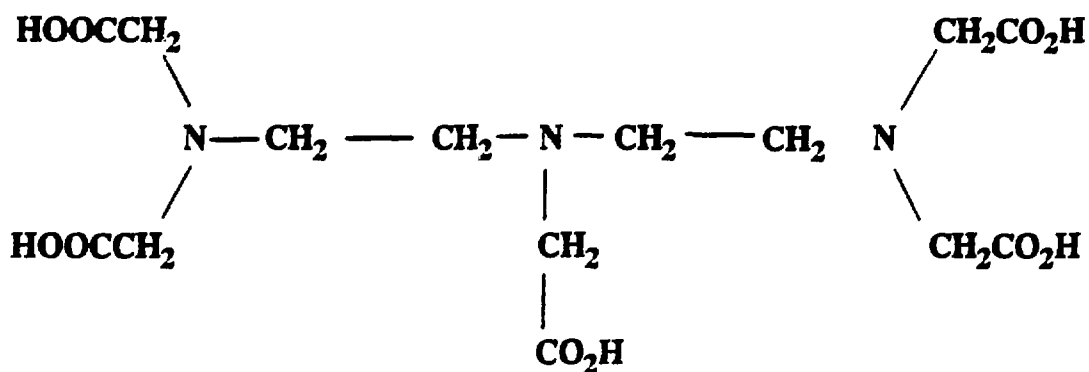
COMPLEXATION DES IONS DU PLUTONIUM :

Pu(IV)

- Complexes de faible stabilité avec les ions NO_3^-

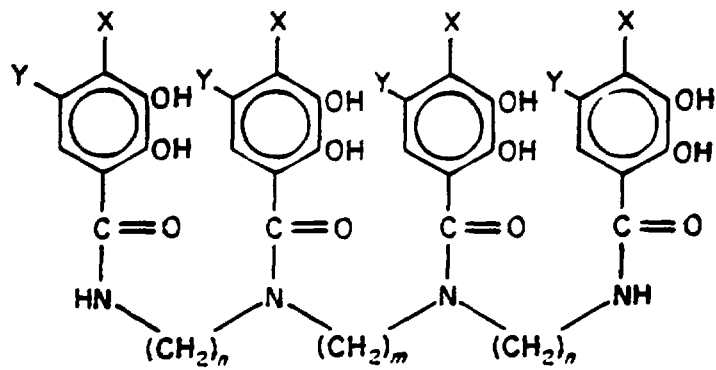
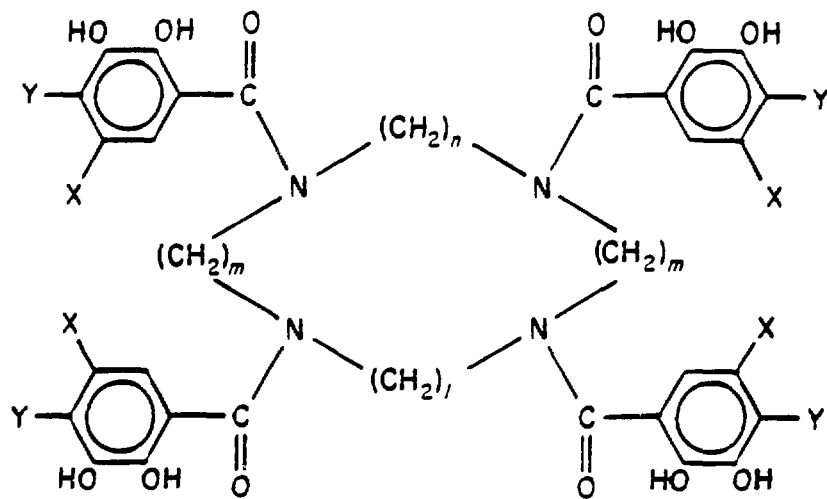


- Complexes de très forte stabilité avec le DTPA
(acide diéthylènetriaminopentaacétique)



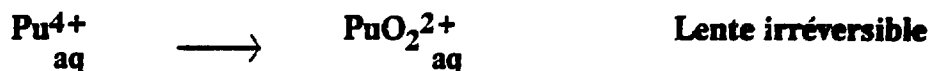
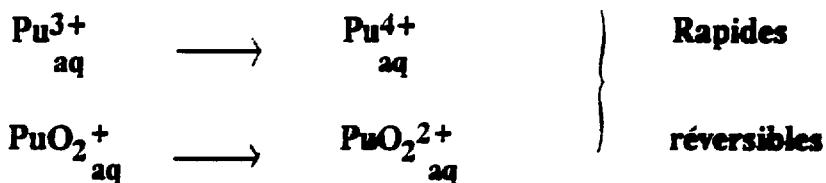
$\log \beta \approx 33$

et les **CYCAM** et **LICAM**



PROPRIETES REDOX

Les réactions sans création ni rupture de liaison M-O sont réversibles,
rapides, les autres sont lentes et irréversibles.



Milieu acide : conséquences des valeurs voisines des différents
potentiels normaux des transitions Rédox.

- Coexistence de quatre états d'oxydation (III à VI) en solution
(propriété unique)
- Réactions de dismutation

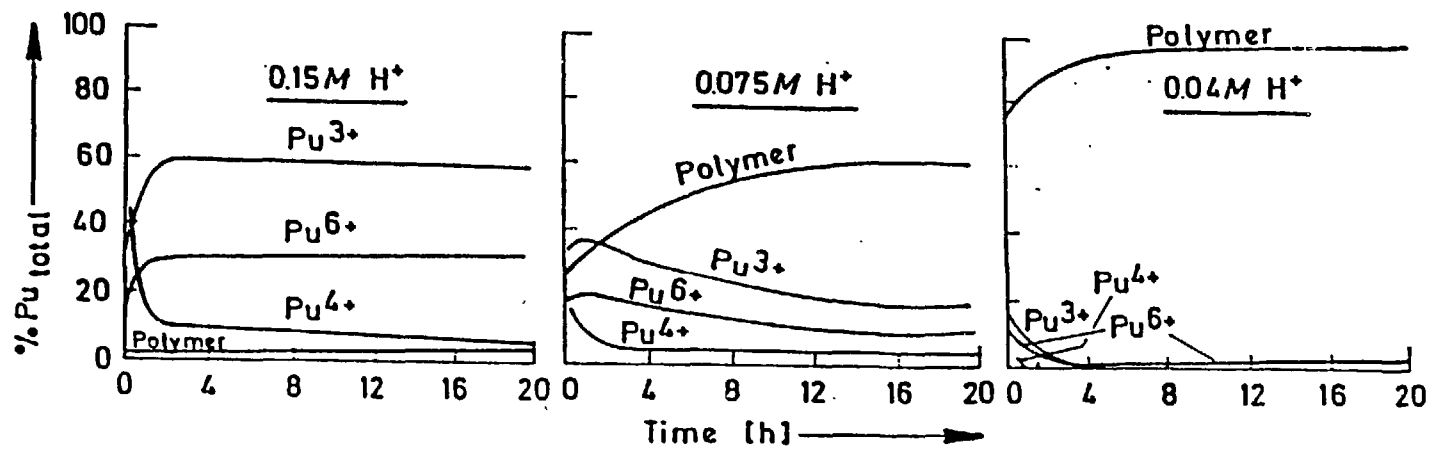
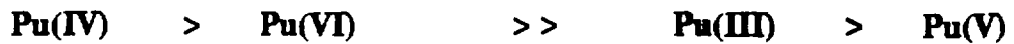


FIGURE 20

Dismutation de Pu(IV) en solution nitrique

EXTRACTION PAR SOLVANT : LE PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE

En milieu HNO_3 l'affinité des ions du plutonium varie selon la séquence :



ex.

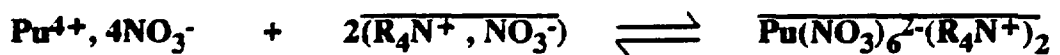


On maîtrise le sens du partage du Pu(IV) en contrôlant $[\text{HNO}_3]$

**EXTRACTION DE Pu(IV) PAR LES RESINES ECHANGEUSES
D'ANIONS**

Milieu HNO_3

Extraction du complexe anionique $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$



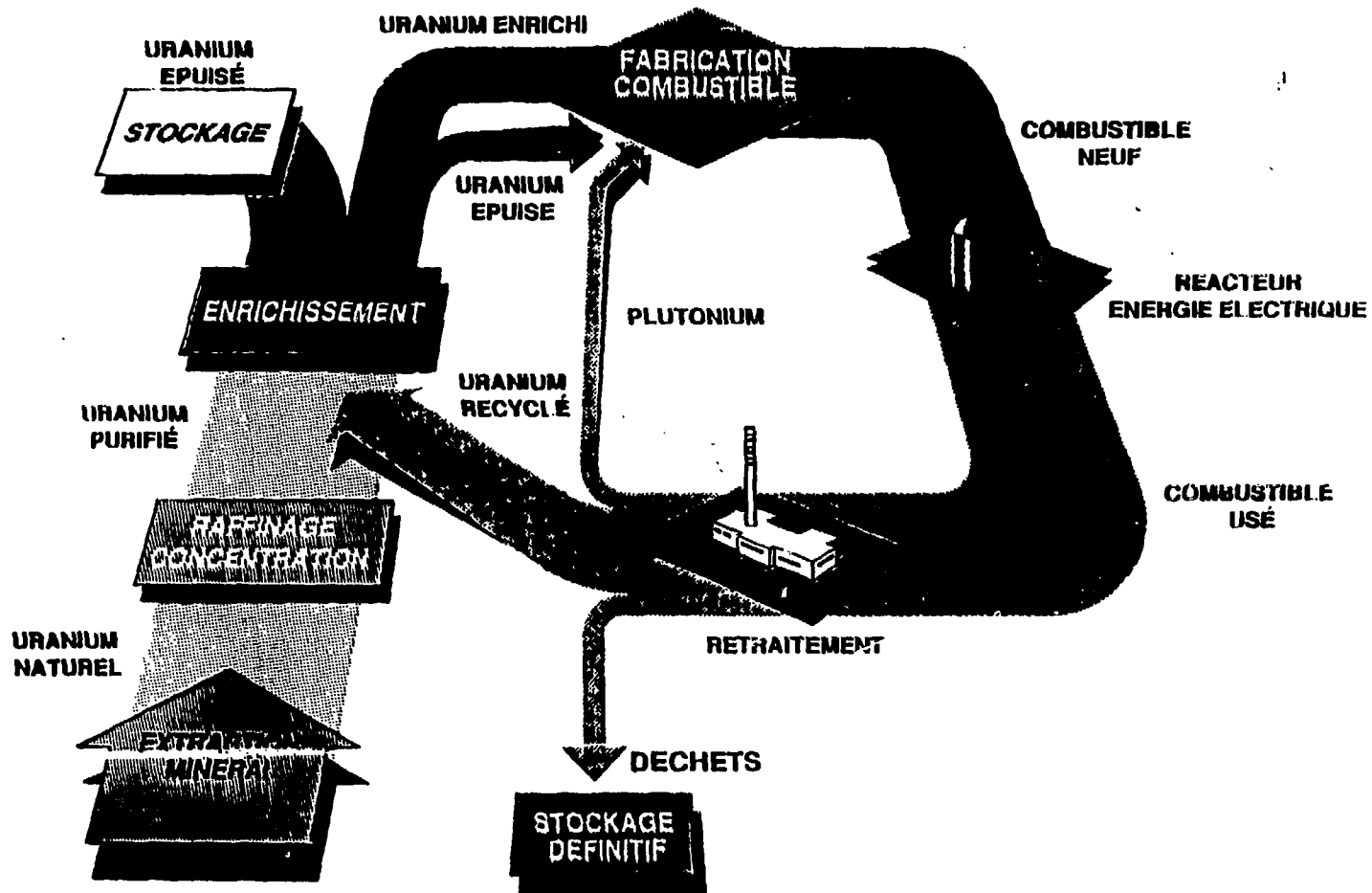
Excellente méthode de purification du Pu

**5. PRODUCTION ET UTILISATION
DU Pu**

. **LE RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES**

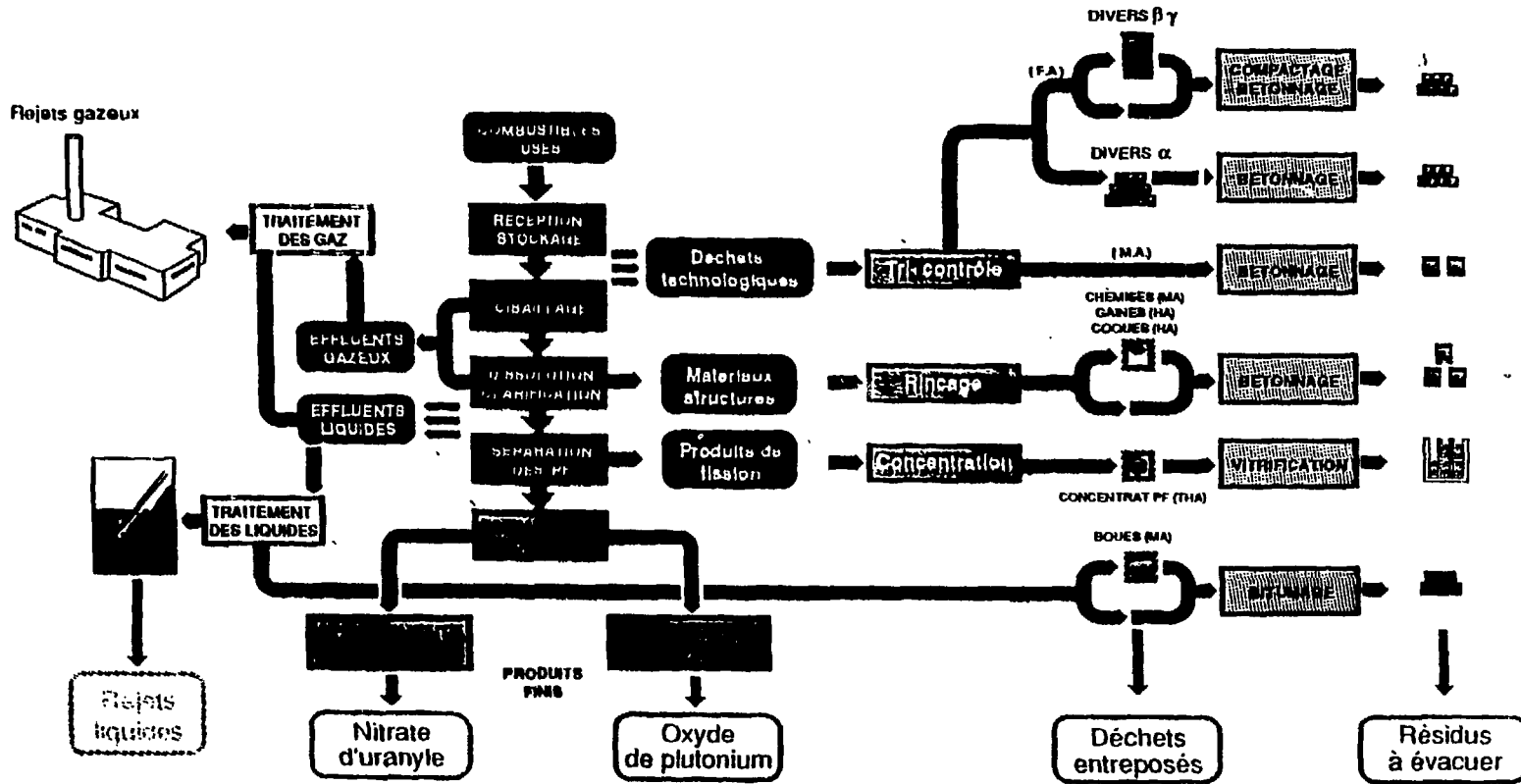


LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE



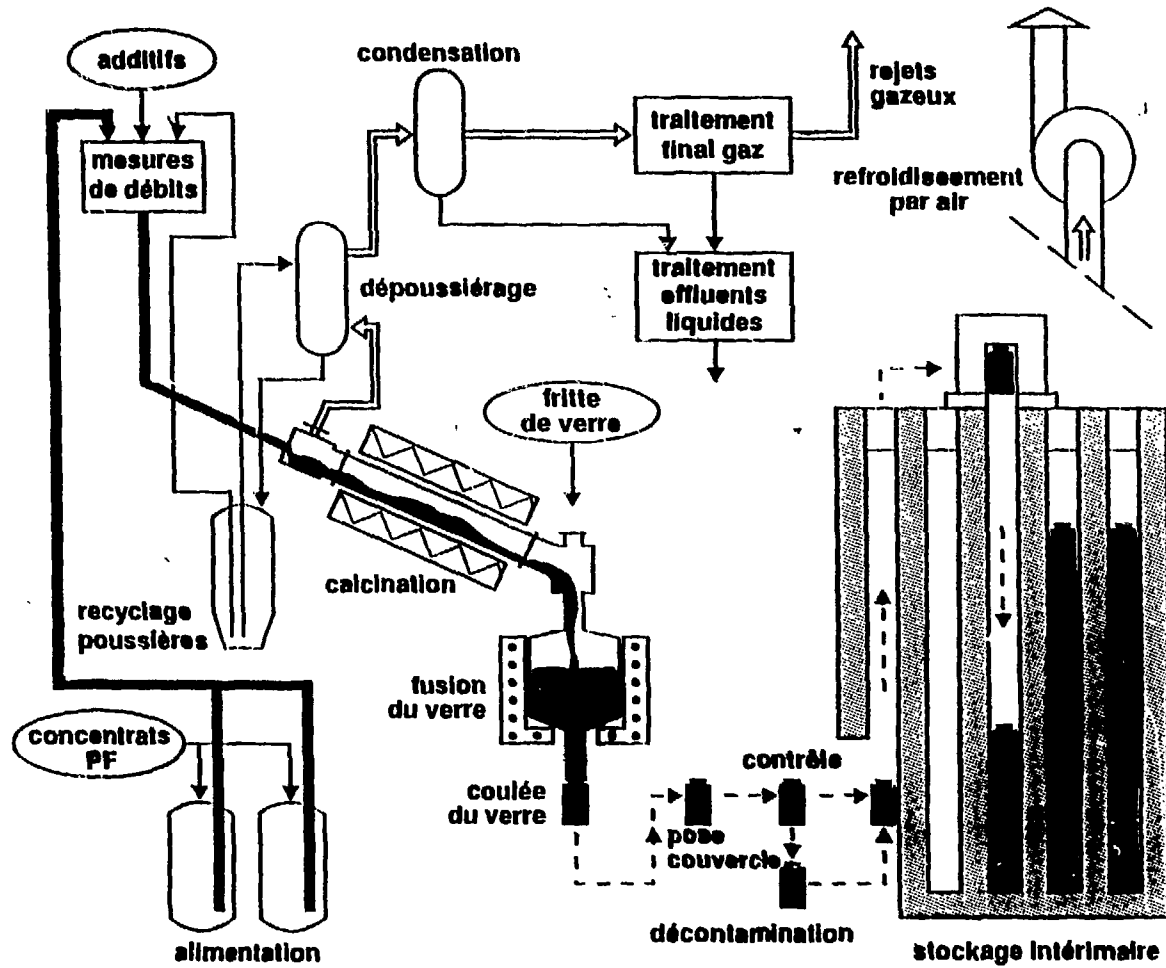


SCHEMA DES OPERATIONS DE RETRAITEMENT





PROCÉDE FRANÇAIS DE VITRIFICATION CONTINUE EN 2 ETAPES (A.V.M.)



UTILISATION DU PLUTONIUM

- **Les combustibles nucléaires au plutonium**

oxydes mixtes (U, Pu)O₂

R N R → teneur en Pu ≈ 20 %

R E P → teneur en Pu ≈ 7 %

(combustible MOx)

- **Usine MELOX (Marcoule)**

Capacité : 110 t/an MOx