

# Contributions des effets aux résultats d'analyse électronique à dispersion



FR0401007

## Contributions des effets de surface des matériaux uranifères aux résultats d'analyses quantitatives par microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde

OLIVIER BONINO  
CÉCILE FOURNIER  
CATHERINE FUCILI  
OLIVIER DUGNE  
(DCC/DTE/SIM - CEA VALRHO)  
CLAUDE MERLET  
(ISTEEM/CNRS - UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER II)

OLIVIER BONINO  
CATHERINE FUCILI



OLIVIER DUGNE  
CÉCILE FOURNIER

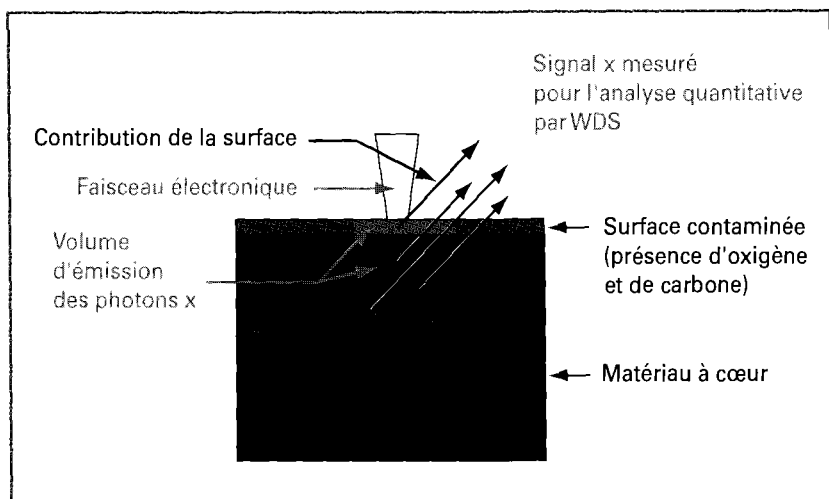


### INTRODUCTION

La maîtrise des analyses des matériaux uranifères est indispensable à la qualité des recherches et applications de l'industrie nucléaire (enrichissement, étude de sûreté, combustibles, etc....). La spécificité de ces matériaux exige le développement d'outils analytiques adaptés. Parmi ceux-ci, la microsonde électronique constitue un dispositif permettant de mesurer localement les concentrations élémentaires des phases présentes en surface d'échantillons solides. Son principe proposé par R. Castaing en 1951 est fondé sur l'excitation de la matière par des électrons générant l'émission de photons X caractéristiques des éléments présents. Ces appareils ont été utilisés très tôt dans les laboratoires "nucléaires" notamment pour la détection et la quantification des produits de fission des combustibles usés. Depuis peu le développement de logiciels d'exploitation de données (modélisation) associés à une amélioration de l'appareillage permet de franchir un pas supplémentaire dans l'analyse élémentaire des produits uranifères. Ces composés présentent quelques contraintes analytiques qui accroissent les incertitudes d'analyses. Les échantillons analysés s'oxydent à l'air quasi immédiatement après préparation métallographique conduisant à une couche d'oxyde surfacique [1-7]. De plus, ils sont recouverts d'une couche de carbone résultant de l'étape de préparation et du cracking de carbone sous l'impact du faisceau électronique dans la sonde. [8] Cette surface contaminée contribue au signal

# Surface des matériaux uranifères quantitatives par microsonde à longueur d'onde

X (cette contribution est non représentative de l'échantillon à cœur) et absorbe une partie du signal X provenant du volume analysé qui est d'environ un micron cube (Fig. 1). En outre, d'autres contraintes s'additionnent telles qu'une interférence entre la raie du carbone et une raie de l'uranium qui rend très imprécise la quantification du carbone dans les matériaux uranifères. La sensibilité et la précision sur le dosage d'éléments légers tels que l'oxygène et le carbone sont de plus réduites par la présence d'uranium (absorption importante).



**Figure 1**

*Contribution de la surface contaminée au signal X mesuré par microsonde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry)*

La première partie de ce travail a consisté à déterminer la nature et l'épaisseur de la surface contaminée des échantillons uranifères de compositions connues (uranium pur,  $UFe_2$  et  $U_6Fe$ ) après préparation métallographique. Les techniques de caractérisation de surface utilisées sont le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) et la spectroscopie Auger. La deuxième partie a consisté à estimer les erreurs d'analyses quantitatives par WDS induites par la contamination de la surface. Les simulations ont été comparées aux mesures expérimentales.

## **PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX**

### **Echantillonnage**

Lors d'une analyse quantitative par microsonde électronique WDS, avant d'introduire l'échantillon dans la chambre d'analyse sous vide, celui-ci peut être laissé à air libre plusieurs minutes à plusieurs heures (transfert, disponibilité de l'appareil ou de l'expérimentateur). Dans cette étude, les conditions d'oxydation des échantillons d'uranium métallique ou de composés intermétalliques  $UFe_2$  et  $U_6Fe$  sont de quelques heures (trois à quatre) à l'air ambiant afin de reproduire la contamination de surface des échantillons lors d'analyses par WDS.

### **Caractérisation des surfaces**

Les analyses SIMS permettent d'atteindre l'épaisseur des différentes couches (avec une erreur relative de 20%), les éléments présents, des informations quantitatives relatives aux fluctuations de compositions. Deux sources d'ions primaires sont utilisées  $Cs^+$  et  $O_2^+$ . La zone analysée est de  $900 \mu m^2$ .

Les profils par spectroscopie Auger permettent de déterminer la concentration et la répartition des espèces majoritaires U, O, C, Fe avec une résolution en profondeur de 3 nm et une précision de 20% relative.

# Contributions des effets aux résultats d'analyse électronique à dispersion

ve sur les concentrations atomiques. La zone analysée est de  $50 \mu\text{m}^2$ .  
**Analyses quantitatives par microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde (WDS)**

Les analyses quantitatives par WDS ont été effectuées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX100. Les conditions d'analyses ont été optimisées en utilisant une tension d'accélération de 15 kV permettant l'analyse d'un volume de l'ordre du micron cube très supérieur à celui de la surface contaminée. Les standards sont  $\text{UO}_2$  pour l'uranium,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour l'oxygène, Fe pour le fer, TiC pour le carbone. Les raies analysées sont U-M $\alpha$ , O-K $\alpha$ , C-K $\alpha$ , Fe-K $\alpha$ . Les standards ont été choisis de manière à minimiser le coefficient d'absorption de l'élément étudié dans le témoin, conduisant ainsi à une plus grande justesse des mesures. Un système de condensation des vapeurs résiduelles de la colonne refroidie à l'azote liquide a été utilisé. Ce dispositif permet de minimiser la contamination en carbone sous l'impact du faisceau électronique [8]. Afin de pouvoir comparer différentes séries de mesures, et sachant que la contamination de la surface se développe rapidement dès la fin du polissage de finition par simple exposition à l'air [9], un protocole de polissage de finition a été défini au laboratoire et appliqué : un rinçage à l'eau déionisée, suivi d'un frottement sur un tissu sec et d'un séchage sous un jet d'air comprimé d'une durée de quelques secondes.

### Simulation d'analyse quantitative par sonde électronique à dispersion de longueur d'onde

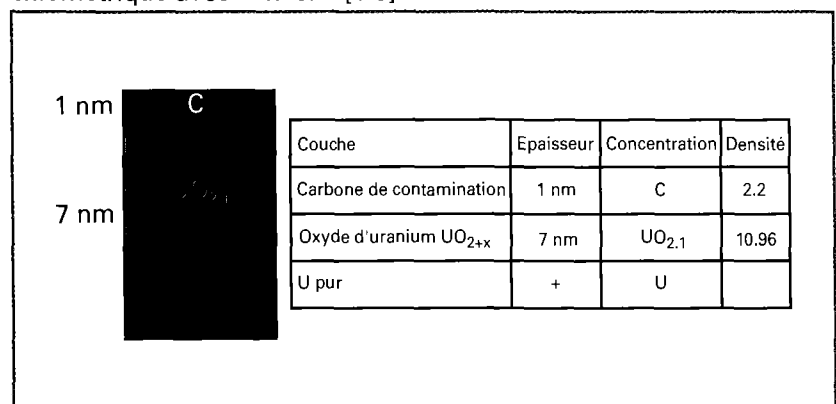
Les analyses quantitatives par microsonde WDS ont été simulées avec le logiciel de quantification multicouche X-Film [10]. Celui-ci utilise le même principe physique et les mêmes constantes que les logiciels d'analyse X intégrés sur les microsondes électroniques.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Nature de la surface de l'uranium et des composés $\text{UFe}_2$ et $\text{U}_6\text{Fe}$

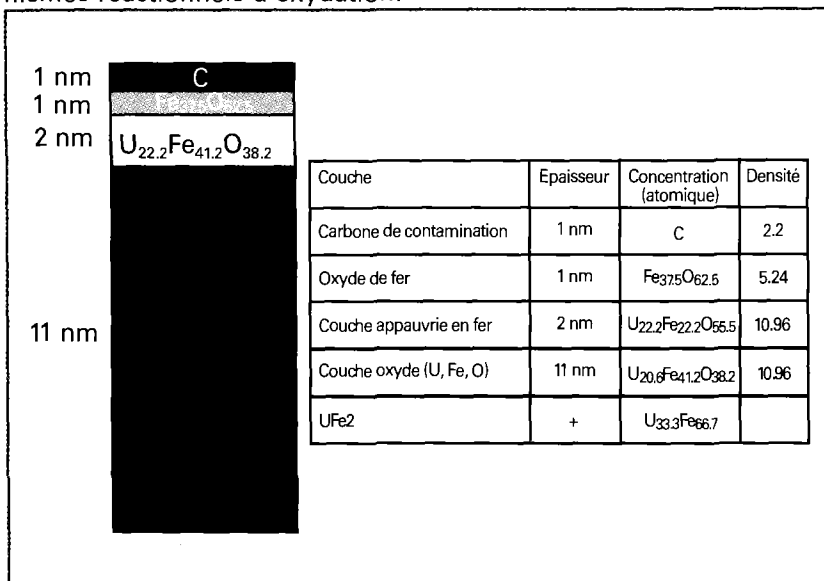
Les profils AUGER et SIMS indiquent que la surface de l'uranium pur quelques heures après préparation métallographique peut être décrite comme un empilement de trois couches (Fig. 2). La première couche est une couche de contamination de carbone de 1 nm, probablement liée à l'utilisation de produits à base de carbone lors de la préparation. La deuxième couche est une couche de dioxyde d'uranium hyperstœchiométrique d'épaisseur 7 nm, suivie du substrat d'uranium pur. Les résultats sont en adéquation avec la littérature où il est reporté que l'absorption d'oxygène ou de vapeur d'eau sur l'uranium conduit à la formation de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$  hyperstœchiométrique avec  $0 < x < 0.4$ . [1-6]

**Figure 2**  
Surface de l'uranium  
quelques heures  
après préparation  
métallographique



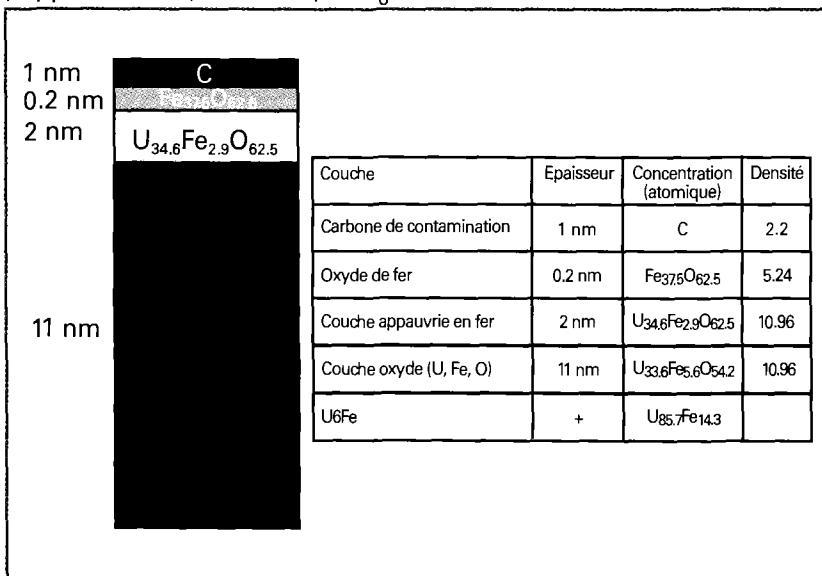
# Surface des matériaux uranifères Quantitatives par microsonde à longueur d'onde

La surface d' $UFe_2$  se compose de cinq couches (Fig. 3). La première est une couche de contamination en carbone de 1 nm. La deuxième est une fine couche d'oxyde de fer de 1 nm. La troisième est une couche appauvrie en fer de composition  $U_{22,2}Fe_{22,2}O_{55,6}$ . L'uranium ou le fer migre pour former une couche d'oxyde de fer (couche 2) suivie d'une couche appauvrie en fer (couche 3). La quatrième est une couche d'oxyde (U, Fe, O) de composition atomique moyenne très stable  $U_{20,7}Fe_{41,2}O_{38,2}$  (où le rapport  $Fe/U \approx 2$ ) suivie de  $UFe_2$  (couche 5). Ces résultats concordent avec la littérature. [7, 11] Une étude complémentaire est en cours au laboratoire pour comprendre les mécanismes réactionnels d'oxydation.



**Figure 3**  
Surface de  $UFe_2$   
quelques heures  
après préparation  
métallographique

Très similaire, la surface d' $U_6Fe$  (Fig. 4) est constituée de cinq couches de nature assez semblable à celles de  $UFe_2$ , une couche de carbone de contamination de 1 nm, une fine couche d'oxyde de fer, une couche appauvrie en fer de composition  $U_{34,6}Fe_{2,9}O_{62,5}$  de 2 nm, une couche d'oxyde (U, Fe, O) de composition  $U_{33,6}Fe_{5,6}O_{54,2}$  (rapport  $U/Fe \approx 6$ ) de 11 nm, et  $U_6Fe$ .



**Figure 4**  
Surface de  $U_6Fe$   
quelques heures  
après préparation  
métallographique

# Contributions des effets aux résultats d'analyse électronique à dispersi

## Effets de la surface contaminée sur les analyses quantitatives par microsonde WDS

Les erreurs d'analyses quantitatives ont été estimées pour l'approche analytique suivante : tous les éléments détectés lors d'une analyse qualitative préalable, c'est-à-dire U, ou (U, Fe) et aussi les éléments de pollution C, O sont dosés.

Le tableau 1 regroupe les résultats d'analyses quantitatives par microsonde électronique WDS dans les conditions suivantes :

- Simulation dans le cas d'échantillons parfaits (sans contamination de la surface). Dans ce cas, les résultats d'analyses sont les concentrations à cœur des échantillons (100 % d'U pour U ;  $U_{33,3}Fe_{66,7}$  pour  $UFe_2$  ;  $U_{85,7}Fe_{14,3}$  pour  $U_6Fe$ ) ;
- Simulation tenant compte de la contribution de la surface quelques heures après préparation métallographique (surfaces décrites dans les figures 2 à 4). Ce cas est la simulation des mesures expérimentales ;
- Mesures expérimentales sur échantillons quelques heures après préparation métallographique.

**Tableau 1**  
Analyses quantitatives  
expérimentales et simulées  
par microsonde WDS

Résultats d'analyses sur	ANALYSES QUANTITATIVES PAR WDS À 15 kV											
	SIMULATIONS								MESURES EXPÉRIMENTALES			
	Echantillon parfait sans altération de la surface. Les concentrations obtenues sont les concentrations à cœur des échantillons				Echantillon avec une surface contaminée comme décrite dans les figures 2 à 4 (quelques heures après préparation métallographique)				Echantillon avec une surface contaminée (quelques heures après préparation métallographique)			
	% atomique, % massique				% atomique, % massique				% atomique, % massique			
	U	Fe	O	C	U	Fe	O	C	U	Fe	O	C
Uranium	100	0	0	0	85.0	0	12.8	2.1	82.3	0	10.9	6.7
	100	0	0	0	98.83	0	1.00	0.17	99.72	0	0.91	0.09
$UFe_2$	33.3	66.6	0	0	27.0	64.4	6.1	1.4	32.1	63.5	4.3	0
	68.1	31.9	0	0	63.30	35.51	0.97	0.22	67.19	31.32	0.66	0
$U_6Fe$	85.7	14.2	0	0	68.6	13.3	15.6	1.8	71.9	12.6	15.4	0
	96.2	3.8	0	0	94.07	4.32	1.44	0.17	94.93	3.93	1.18	0

Le taux de carbone nul dans les mesures provient de la correction de l'interférence de l'uranium sur le carbone. Cette opération délicate n'est pas sans erreur.

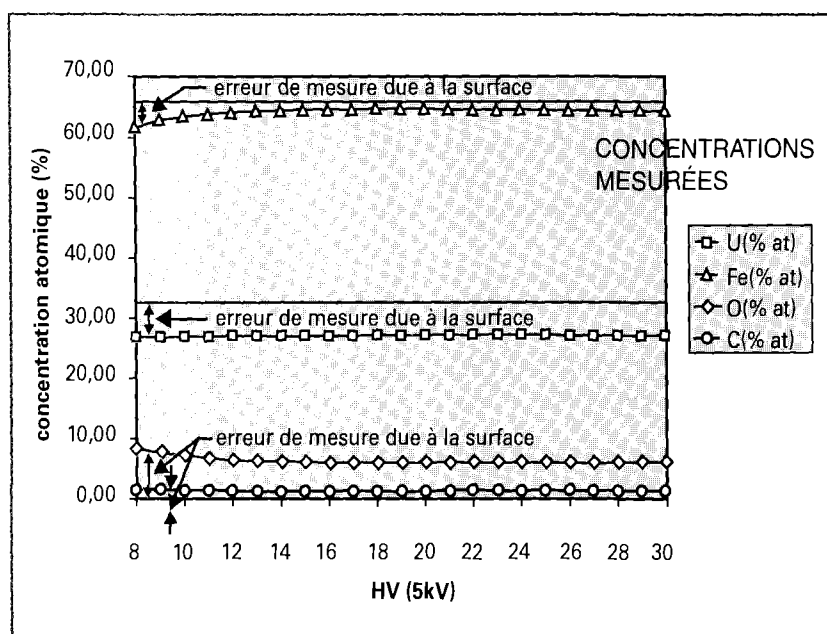
Les résultats d'analyses simulées sont proches des mesures expérimentales, validant ainsi les résultats de l'étude de la surface des matériaux uranifères U,  $UFe_2$ , et  $U_6Fe$  et les simulations d'analyses quantitatives par WDS. L'erreur de mesure due à la contribution de la surface est la différence entre les résultats expérimentaux d'analyses quantitatives et la concentration à cœur des échantillons.

Les effets de la surface sur les résultats d'une analyse quantitative d'échantillons uranifères par WDS sont très importants puisque quelques heures après préparation métallographique, des teneurs atomiques d'oxygène de 11% sur U, 5 % sur  $UFe_2$  et 15 % sur  $U_6Fe$  et de quelques % atomique de carbone sont mesurées, résultant uni-

# Surface des matériaux uranifères Quantitatives par microsonde à longueur d'onde

quement de la contamination de surface. Les erreurs d'analyses sur  $UFe_2$  sont de 5 % pour l'uranium, de 5 % pour le fer, de 8 % pour l'oxygène et de 2 % pour le carbone.

Les simulations ont aussi porté sur l'influence de la tension d'accélération du faisceau électronique sur les résultats d'analyses quantitatives de  $UFe_2$  (Fig. 5). Les erreurs dues à la contamination de la surface diminuent avec la tension d'accélération de 0.2 % pour l'uranium, de 1.4 % pour le fer, de 2.4 % pour l'oxygène et de 0.1 % pour le carbone. Malgré une diminution des erreurs, celles-ci restent très importantes (6 % d'erreur pour l'oxygène à 30 kV). La contribution de la surface ne peut pas être supprimée par un réglage des conditions expérimentales de la sonde.



**Figure 5**  
Analyses quantitatives simulées en fonction de la tension d'accélération d'un échantillon d' $UFe_2$  quelques heures après préparation métallographique

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La surface des matériaux uranifères U,  $UFe_2$  et  $U_6Fe$  quelques heures après préparation métallographique est oxydée sur 11 à 20 nm et induit, lors d'analyses quantitatives par WDS, des concentrations apparentes d'oxygène de l'ordre de 10 % atomique, ne correspondant pas aux teneurs massives des échantillons. Il peut parfois s'avérer difficile de distinguer un oxyde métallique massif d'un métal oxydé en surface. Cet effet est illustré dans un article du présent rapport [12]. La contribution de surface existe et reste importante quelles que soient les conditions expérimentales.

Cette étude permet de mieux appréhender les erreurs d'analyses quantitatives par WDS et s'inscrit dans une maîtrise des erreurs d'analyses. Le prolongement de cette étude consiste à soustraire la contribution de la surface aux résultats d'analyses quantitatives. Elle sera intégrée dans les actions Cetama dans le cadre de la qualité des mesures analytiques.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent vivement à remercier Ph. Holliger (mesures SIMS - Cea-LETI), M. Lahaye (CECAMA Univ. Bordeaux) pour leurs contributions à cette étude.

# Contributions des effets de surface des matériaux uranifères aux résultats d'analyse quantitatives par microsonde à dispersion de longueur d'onde

## RÉFÉRENCES

- [1] K.-A. WINER  
Dissertation Abstracts International,  
46 11B, (1985), 3975
- [2] S. ORMAN, G. PICTON, J.C. RUCKMAN  
Oxydation of Metals, 1(2), (1969), 199
- [3] M.MCD. BACKER, L.N. LESS, S. ORMAN  
Trans Faraday Soc., 62, (1966), 2513
- [4] K. WINER, C.A. COLMENARES, R.L. SMITH, F. WOOTEN  
Surface Science (1987), 67
- [5] S. ORMAN, AL.  
Oxidation of Uranium and Uranium Alloys in Physical  
Metallurgy of Uranium Alloys  
Ed J.J. Shrier, Butterworths, London (1976)
- [6] W. MCLEAN, C.A. COLMENARES, R.L. SMITH  
Physical Review B, Vol 25, no 1 (1982), 8
- [7] J.C. SCHULTZ, C.A. COLMENARES, J. NAEGLE, J.C. SPIELET  
Surface Science 198 (1988), 301
- [8] A.J. CAMPBELL, R. GIBBONS  
Electron Microprobe (1964)
- [9] X. LLOVET, C. MERLET, F. SALVAT  
Eds., University of Barcelona Press, (1998), 176
- [10] C. MERLET  
Proc. Microbeam Analysis ed. by E.S.  
Etz VCH Publisher (1995), 203
- [11] M. ERBUBAK, F. STUCKI  
Physical Review B, Vol 32, no 4, (1985), 2667
- [12] N.GUILBAUD, D. BLIN, P. PÉRODEAUD,  
C. GUÉNEAU, O. DUGNE  
Comparaison entre différentes techniques  
d'analyse quantitative de surface. Application au corium  
Rapport scientifique DCC (1999)

## Contribution of the surface contamination of uranium-materials on the quantitative analysis results by Electron Probe Microbeam Analysis

OLIVIER BONINO  
 CECILE FOURNIER  
 CLAUDE MERLET  
 CATHERINE FUCILI  
 OLIVIER DUGNE

The analytical testing of uranium materials is necessary for quality research and development in nuclear industry applications (enrichment, safety studies, fuel, etc). Electron Probe Microbeam Analysis Wavelength Dispersive Spectrometry (EPMA-WDS) is a dependable non-destructive analytical technology. The characteristic X-ray signal is measured to identify and quantify the sample components, and the analyzed volume is about one micron cube. The surface contamination of uranium materials modifies and contributes to the quantitative analysis results of EPMA-WDS (Figure 1). This contribution is not representative of the bulk. A thin oxidized layer appears in the first instants after preparation (burnishing, cleaning) [1-7] as well as a carbon contamination layer, due to metallographic preparation and carbon cracking under the impact of the electron probe [8]. Several analytical difficulties subsequently arise, including an overlapping line between the carbon Ka ray and the Uranium  $U_{NIVOV}$  ray. Sensitivity and accuracy of the quantification of light elements like carbon and oxygen are also reduced by the presence of uranium. The aim of this study was to improve the accuracy of quantitative analysis on uranium-materials by EPMA-WDS by taking account of the contribution of surface contamination.

The first part of this paper is devoted to the study of the contaminated surface of the uranium materials U,  $UFe_2$  and  $U_6Fe$  a few hours after preparation. These oxidation conditions are selected so as to reproduce the same contamination surfaces occurring in microprobe analytical conditions. Surface characterization techniques were SIMS and Auger spectroscopy. The contaminated surfaces are shown in Figures 2 to 4. They consist of successive layers : a carbon layer, an oxidized iron layer, followed by an iron depletion layer (only in  $UFe_2$  and  $U_6Fe$ ), and a ternary oxide layer ( $U-Fe-O$  for  $UFe_2$  et  $U_6Fe$  and  $UO_{2+x}$  for uranium).

The second part of the paper addresses the estimation of the errors in quantitative analysis results by EPMA-WDS due to surface contamination. Analyses were carried out with a CAMECA SX100 and simulation with X-Film software. [10] The experimental conditions were selected to optimize the accuracy and reproducibility of the measurements. The analytical procedure was as follows : the bulk elements U, Fe and the contamination elements C, O are quantified. Table 1 gives the quantitative analysis results by EPMA-WDS in three cases :  $\alpha$ ) simulation of a perfect sample (no surface contamination) ; the quantitative analysis results are the bulk concentration ;  $\beta$ ) simulation with surface contamination contribution a few hours after preparation (shown in Figures 2 to 4) ; this case is the simulation of experimental measurements ; and  $\gamma$ ) experimental measurements a few hours after preparation.

Surface effects on quantitative results of uranium materials by WDS are very important. A few hours after preparation, oxygen atomic concentrations of 11 % in U, 5 % in  $UFe_2$  and 15 % in  $U_6Fe$  and a few carbon atomic % were measured, due exclusively to contamination. The analytical errors on  $UFe_2$  materials are 5 % on the uranium concentration, 5% for iron, 8 % for oxygen and 2 % for carbon. The influence of the accelerating voltage of the electron beam on the quantitative results were simulated (case of  $UFe_2$  in Figure 5). The surface contribution is demonstrated and is very large regardless of experimental conditions. This study is a step in the understanding and the control of quantitative analysis errors by EPMA-WDS on uranium materials. The aim of the study was to remove with more accuracy the contamination surface to quantitative analysis results. This work will contribute to CETAMA's efforts on the quality of analytical measurements.