

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

CEA-CONF -- 8863

M1

ETUDE PAR SPECTROMETRIES AUGER ET ESCA DES ETAPES INITIALES DE
L'ABSORPTION DE L'OXYGENE ET DE VAPEUR D'EAU SUR DES ALLIAGES
DE PLUTONIUM-GALLIUM

Courteix, D.; Fontaine, J.M.; Lozes, G.

CEA, 75-Paris (France) . Direction des Applications Militaires

Communication présentée à : Seminar on surface analysis
Cadarache (France)
14-17 Oct 1986

C.E.A.

29 - 33 Rue de la Fédération

75752 PARIS CEDEX 15

ETUDE PAR SPECTROMETRIES AUGER ET ESCA DES ETAPES INITIALES DE
L'ADSORPTION DE L'OXYGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU SUR DES ALLIAGES
DE PLUTONIUM-GALLIUM

D. COURTEIX - J-M. FONTAINE - G. LOZES -
DETN/C/MN

JOURNEES TECHNIQUES "ANALYSES DE SURFACES" CADARACHE
16 et 17 OCTOBRE 1986

1. INTRODUCTION

Nous rapportons les résultats obtenus par spectrométries Auger et ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) sur les étapes initiales de l'oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau d'alliages de plutonium stabilisés en phase δ par un faible pourcentage de gallium.

Nous présentons et comparons les cinétiques observées avec l'oxygène sur ces alliages pour des expositions allant jusqu'à 500 Langmuir ($1 \text{ l} = 10^{-6} \text{ torr.l.sec}$).

Nous comparons ces résultats notamment à ceux obtenus par Larson (1) sur plutonium pur. Nous présentons également des résultats préliminaires concernant l'adsorption de la vapeur d'eau sur ces alliages. Ces derniers mettent en évidence une oxydation initiale différente de celle observée avec l'oxygène et notamment la présence de radicaux hydroxyde dans l'oxyde formé.

.../...

2. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

2.1. APPAREILLAGE

2.1.1. Le spectromètre ESCA

Les spectres ESCA ont été obtenus sur un spectromètre LEYBOLD-HERAUS-SOGEV LHS 10 installé en boîte-à-gants et équipé d'une chambre de préparation d'échantillons.

La chambre d'analyse supporte un canon à rayons X à double anode (Mg-Al) sans monochromateur et un analyseur hémisphérique avec lentilles d'entrée.

Une pompe turbomoléculaire (450 l. s^{-1}) et un sublimateur de titane refroidi à l'azote liquide assurent un vide de base de $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$.

Nous avons travaillé avec la radiation Mg.K α ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) dans le mode $\Delta E/E = \text{Cste}$ (résolution énergétique 1,3 eV Au 4f7/2).

La chambre de préparation est équipée d'un canon à ions de type Penning, sans pompage différentiel, dont l'axe est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le vide ($7 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$) y est obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (220 l. s^{-1}).

L'échantillon peut être chauffé (effet Joule) jusqu'à 450°C ou refroidi à la température de l'azote liquide.

2.1.2. Le spectromètre AUGER

Le spectromètre Auger est un analyseur à miroir cylindrique (C.M.A.) RIBER OPC 103 monté sur un bâti sous ultra-vide installé en boîte-à-gants. Le canon à électrons ($E_{\max} = 3 \text{ keV}$) est coaxial au spectromètre. L'acquisition du signal se fait dans le mode dérivé ($E \cdot dN/dE$) avec une résolution énergétique $\Delta E/E$ constante ($3 \cdot 10^{-3}$).

Un canon à ions à vide différentiel permet le nettoyage des surfaces dans la chambre d'analyse. Les échantillons peuvent être chauffés jusqu'à 450°C (effet Joule).

Le vide limite dans le bâti ($7 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$) est obtenu à l'aide d'une pompe ionique ($400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) et d'un puits de sublimation de titane refroidi à l'eau (le refroidissement à l'azote liquide est également possible).

Le système d'introduction des gaz dans la chambre d'analyse est constitué par un réservoir pompé sous ultra-vide dans lequel sont introduits les gaz de haute pureté. Ce réservoir est en communication avec la chambre d'analyse par l'intermédiaire d'une vanne micro-débit étuvable.

2.1.3. Installation du matériel en actif

La mise en actif des spectromètres Auger et ESCA est basée sur le principe suivant : l'ensemble du bâti hormis le système de pompage est placé à l'intérieur d'une boîte-à-gants. Le pompage secondaire (pompes ioniques, pompes turbomoléculaires, pompes à diffusion d'huile) est connecté directement aux bâti. Le pompage primaire est isolé du pompage secondaire par l'intermédiaire de filtres en papier destinés à éviter

tout rejet vers l'extérieur de poussières radioactives.

2.2. MODE OPERATOIRE

2.2.1. Echantillons

Nous avons travaillé simultanément sur deux alliages plutonium-gallium stabilisés en phase δ par un faible pourcentage de gallium (quelques atomes pour cent). Les échantillons sont des disques (diamètre 10 mm, épaisseur 2 mm). Après polissage mécanique (1 μ m) en boîte-à-gants sous argon, les échantillons sont coupés suivant un diamètre. Une moitié de chacun des deux échantillons est alors introduite dans chaque spectromètre (Auger et ESCA).

Ce mode opératoire permet d'appliquer aux deux alliages des traitements strictement identiques.

L'obtention de surfaces propres, exemptes de toute trace d'impuretés superficielles (C et O) détectables par les méthodes d'analyses utilisées (Auger et ESCA) nécessite que l'abrasion ionique (Ar^+ , 3 keV, $5 \cdot 10^{-6}$ A.cm $^{-2}$) soit couplée à des cycles de chauffage (450°C) des échantillons.

2.2.2. Adsorption des gaz

Les expositions sont réalisées sous une pression $6,6 \cdot 10^{-6}$ Pa ($5 \cdot 10^{-8}$ torr). Pour les expositions à la vapeur d'eau, nous avons utilisé de l'eau bidistillée (15 M Ω). L'élimination des gaz dissous est obtenue par pompage sous vide de l'eau à température légèrement inférieure à 0°C. Lors des expositions, la pureté des gaz est contrôlée à l'aide d'un analyseur quadripolaire RIBER QX 100.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. ADSORPTION DE L'OXYGENE

Nous avons suivi l'évolution de la surface des alliages étudiés pour des expositions allant jusqu'à 500 langmuir.

En ESCA, nous avons utilisé le pic Pu 4F7/2 pour caractériser l'oxydation des surfaces étudiées (Fig.1). En Auger, nous avons choisi arbitrairement le rapport des intensités du pic O_{KLL} (510eV) sur l'intensité du pic Pu_{04P3P3} (82eV), (mode dérivé), (Fig.2). Le détail des résultats n'est pas rapporté ici ; il concerne essentiellement l'évolution comparée des structures des spectres Auger et ESCA en fonction de l'exposition à l'oxygène ainsi que l'évolution des surfaces après exposition.

Quels en sont les points importants ?

- comportement identique des deux alliages étudiés vis-à-vis des étapes initiales de l'oxydation par l'oxygène,
- mise en évidence de l'évolution de la nature de l'oxyde en fonction de l'exposition : apparition de Pu_2O_3 et de PuO_2 successivement (Fig. 1 & 2),
- différence importante entre les cinétiques d'oxydation observées sur nos alliages et celle observée par Larson(1) sur plutonium pur : nous avons mis en évidence sur nos échantillons la formation de PuO_2 pour des expositions très inférieures à celles mises en oeuvre par Larson sur plutonium pur,

.../...

- après oxydation des surfaces, on assiste à une réduction très rapide de celles-ci par le métal sous-jacent. Ce phénomène est confirmé en ESCA par le résultat de l'exposition à l'oxygène des échantillons à la température de l'azote liquide, température à laquelle la diffusion dans le métal est considérablement ralentie : on observe alors l'apparition de PuO_2 pour des expositions plus faibles que celles nécessaires à température ambiante (20 Langmuir et 200 Langmuir respectivement). On observe en outre une diminution importante de l'épaisseur maximale d'oxyde accessible dans les conditions d'exposition mises en oeuvre : la disparition du métal n'est plus observée en ESCA.

La différence de comportement de nos échantillons et du plutonium étudié par Larson demeure difficilement explicable et ce d'autant plus que celui-ci ne semble pas s'être intéressé à une éventuelle réduction de la surface par le métal sous-jacent.

Plusieurs hypothèses sont possibles :

- a) la diffusion de l'oxygène dans le plutonium pur est plus rapide que dans le cas des alliages en phase δ . La réduction de la surface par le métal sous-jacent serait alors plus importante dans le cas du métal pur,
- b) la cinétique d'oxydation du métal pur est effectivement plus lente que celle des alliages en phase δ ,
- c) la pression d'exposition utilisée par Larson ($1,32 \cdot 10^{-6} Pa$), plus faible que celle mise en oeuvre dans cette étude ($6,6 \cdot 10^{-6} Pa$) est à l'origine des différences observées, la contribution de réduction de la surface par le métal sous-jacent étant plus

importante dans le cas d'une pression d'exposition plus faible.

Signalons en outre que les différences observées entre les alliages de cette étude sont trop ténues pour qu'une quelconque des hypothèses précédentes puisse être renforcée.

Des travaux analogues à ceux effectués sur la phase δ du plutonium sont actuellement en cours sur le plutonium pur. Ils devraient permettre de faire le point sur la diffusion de l'oxygène de la surface vers le métal et éventuellement de mettre en évidence le rôle chimique du gallium, lequel n'a jamais pu être jusqu'à présent clairement explicité.

3.2. ADSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU

Les cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau sont rapportées sur les figures 1 et 2. L'oxydation observée est moins rapide que celle mesurée avec l'oxygène et, dans les conditions de pression mises en oeuvre dans cette étude ($P_{H_2O} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$), seul l'oxyde Pu_2O_3 a pu être mis en évidence pour des expositions allant jusqu'à 500 Langmuir. Nous avons en outre observé en ESCA un dédoublement très net du pic O_{1s} de l'oxygène, conséquence probable de la présence de radicaux hydroxyde.

Ces résultats sont les premiers que nous ayons obtenus quant à l'adsorption de la vapeur d'eau sur le plutonium. Certains paramètres expérimentaux doivent être vérifiés. Il importe en particulier que soit contrôlée la pureté de la vapeur d'eau

lors des expositions. Au cours de nos essais, ce contrôle a été effectué dans de mauvaises conditions, l'analyseur de gaz étant trop éloigné de la chambre d'analyses (vide résiduel insuffisant dans l'analyseur : $6,6 \cdot 10^{-6}$ Pa). Nous avons observé, lors des introductions de vapeur d'eau, la présence d'une quantité importante d'hydrogène et ce quelque ait été le processus de dégazage préalable de l'eau. Nous pensons que ce phénomène est la conséquence de la réaction de la vapeur d'eau avec les parois du bâti, phénomène d'autant plus visible que l'analyseur de gaz est placé loin de la chambre d'analyses. Il importe donc d'être en mesure de quantifier la pression d'hydrogène vue par la surface étudiée lors des introductions de vapeur d'eau, afin de pouvoir déterminer les expositions exactes mises en oeuvre.

4. CONCLUSION

L'étude par spectrométries Auger et ESCA des étapes initiales de l'adsorption de l'oxygène sur les surfaces des alliages plutonium-gallium nous a permis de mettre en évidence une nette différence de comportement de ceux-ci par rapport à celui du plutonium pur étudié par Larson.

Nous avons constaté des comportements analogues des alliages étudiés, indépendants de la teneur en gallium, et mis en évidence une apparition de l'oxyde PuO_2 plus rapide que celle constatée par Larson sur plutonium pur. En outre, nous avons montré une réduction rapide des surfaces oxydées par le métal sous-jacent. Des travaux identiques sont en cours sur le plutonium pur pour lequel nous nous proposons d'étudier plus particulièrement la réduction par le métal des couches superficielles d'oxyde.

Les premiers résultats de l'étude de l'adsorption de la vapeur

d'eau, bien que nécessitant confirmation, ont montré :

1. une cinétique d'oxydation plus lente que celle obtenue avec l'oxygène,
2. la formation de l'oxyde Pu_2O_3 uniquement
3. la présence de radicaux hydroxyde dans la couche oxydée.

Ces résultats devront être vérifiés après qu'aient été effectués des travaux complémentaires de quantification de l'exposition à la vapeur d'eau. Ces études doivent être également poursuivies sur plutonium pur.

BIBLIOGRAPHIE

D.T LARSON, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1), (1980), 55.

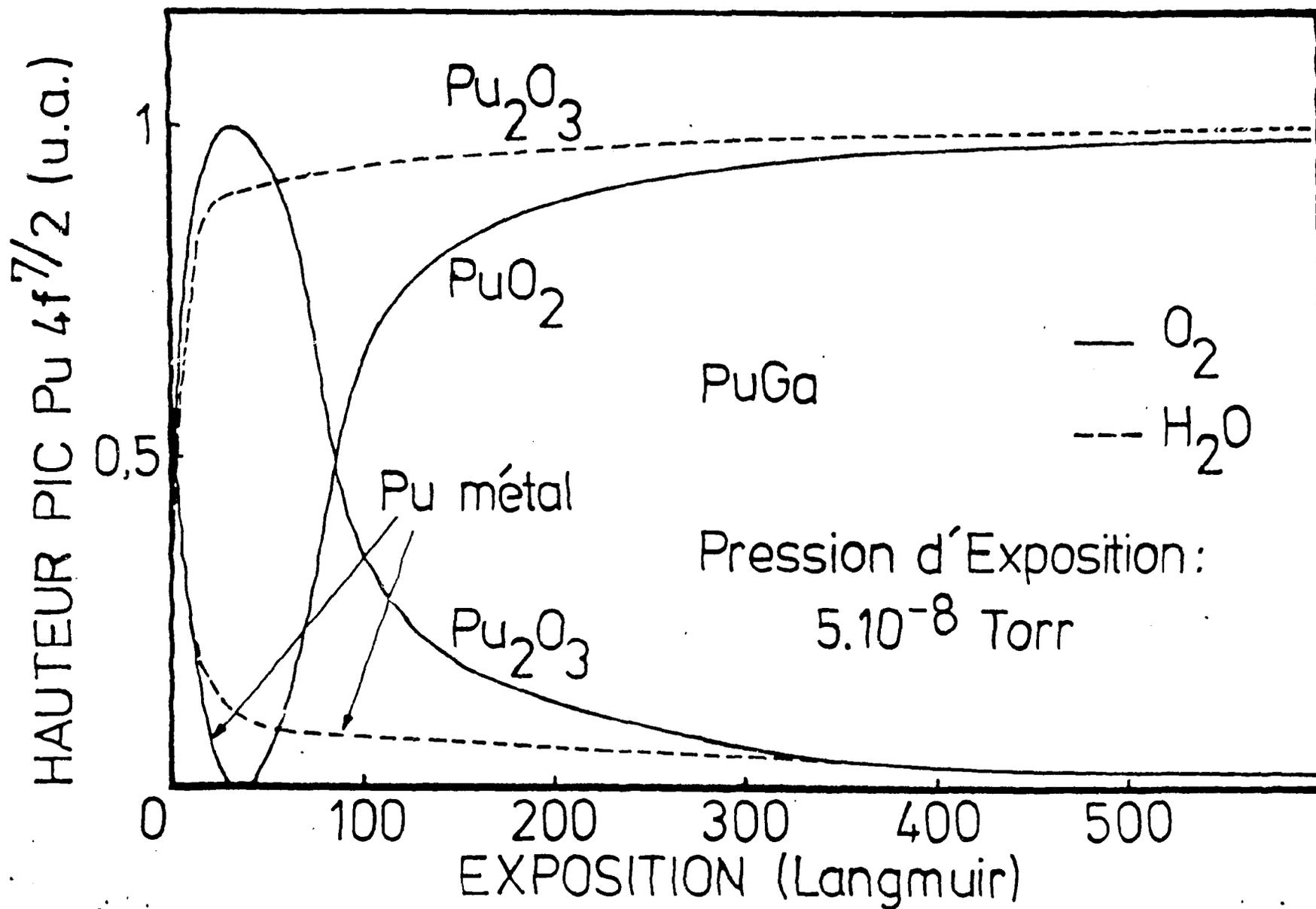


Figure 1.

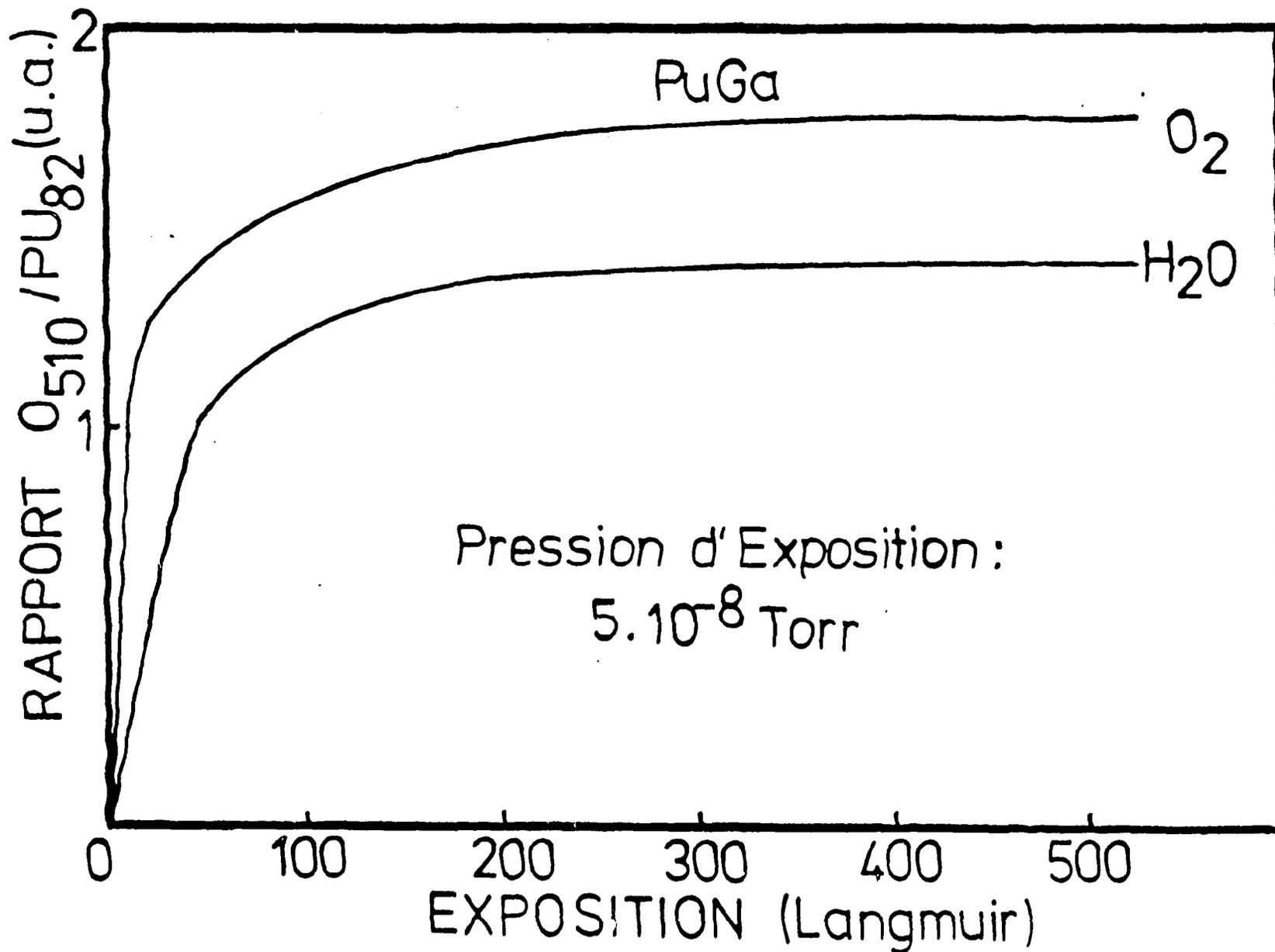


FIGURE 2.