



HAL
open science

INSTRUMENTATION NUCLEAIRE POUR LES SYSTEMES INDUSTRIELS DE MESURE

Stéphane Normand

► **To cite this version:**

Stéphane Normand. INSTRUMENTATION NUCLEAIRE POUR LES SYSTEMES INDUSTRIELS DE MESURE. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université de Caen, 2010. tel-00674895

HAL Id: tel-00674895

<https://theses.hal.science/tel-00674895>

Submitted on 28 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



energie atomique • énergies alternatives



Université de Caen
Basse-Normandie

HABILITATION à DIRIGER des RECHERCHES

Université de CAEN Basse-Normandie

préparée au laboratoire
Capteurs et Architectures Électroniques
CEA-LIST Saclay

dans le cadre de l'École Doctorale
Structure, Information, Matière et Matériaux

présentée et soutenue publiquement
par

Stéphane NORMAND

le 17 novembre 2010

Titre:
**INSTRUMENTATION NUCLEAIRE POUR LES
SYSTEMES INDUSTRIELS DE MESURE**

Directeur de recherche: **Gilles BAN, Université de CAEN**

Jury

Prof. Bernard TAMAIN, ENSICAEN, Caen,
Prof. Hamid AIT ABDERRAHIM, SCK-CEN, Belgique,
Dr. Annick BILLEBAUD, CNRS/LPSC, Grenoble,
Dr. Xavier LEDOUX, CEA/DAM, Bruyères,
Prof. Gilles BAN, ENSICAEN, Caen,

Président du jury
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de Recherche

Résumé

Ce travail présente les avancées en instrumentation nucléaire pour les domaines liés à l'industrie du cycle du combustible, à l'industrie des systèmes électrogènes nucléaires et aux domaines de la sécurité du travailleur (dosimétrie) mais aussi de la sécurité dans le cadre du "homeland security act"¹.

Dans une première partie, les aspects réacteurs sont abordés, plus particulièrement l'instrumentation dite in-core, à base de chambre à fission. Le mode de fonctionnement dit "fluctuation" ou Campbell est largement abordé. Les progrès concernant la maintenance prédictive des systèmes de mesure neutronique, sont également présentés.

Dans une seconde partie, l'instrumentation pour le contrôle nucléaire procédé, la radioprotection et la sécurité est introduite. Les aspects capteurs sont exposés au travers des compteurs proportionnels Hélium-3 et des scintillateurs plastiques notamment pour la discrimination neutron/gamma à bas coût. Les nouvelles plateformes électroniques multi-capteurs adaptées à ces technologies sont également présentées. Elles sont conçues dans le cadre du développement des systèmes de mesures pérennes pour l'industrie de l'aval du cycle du combustible. La thématique capteur dosimétrique pour le travailleur est abordée.

Enfin, la conclusion dressera les grandes tendances qui se dessinent dans ces secteurs d'activités en termes de recherche et développement à conduire dans les prochaines années.

¹Loi sur le contrôle aux frontières américaines votée depuis les événements du 11 septembre 2001

Abstract

This work deals with nuclear instrumentation and its application to industry, power plant fuel reprocessing plant and finally with homeland security.

The first part concerns the reactor instrumentation, in-core and ex-core measurement system. Ionization Uranium fission chamber will be introduced with their acquisition system especially Campbell mode system. Some progress have been done on regarding sensors failure foresee.

The second part of this work deals with reprocessing plant and associated instrumentation for nuclear waste management. Proportionnal counters technics will be discussed, especially Helium-3 counter, and new development on electronic concept for reprocessing nuclear waste plant (one electronic for mutlipurpose acquisition system). For nuclear safety and security for human and homeland will be introduce. First we will explain a new particular approach on operationnal dosimetric measurement and secondly, we will show new kind of organic scintillator material and associated electronics. Signal treatment with real time treatment is embedded, in order to make neutron gamma discrimination possible even in solid organic scintillator.

Finally, the conclusion will point out future, with most trends in research and development on nuclear instrumentation for next years.

Remerciements

Tout d'abord je souhaiterais remercier Xavier et Annick d'avoir accepté la difficile tâche d'être rapporteur de ce travail. Je tiens également à remercier Hamid pour avoir accepté de faire parti de ce jury malgré un emploi du temps très chargé. Enfin merci à toi Bernard d'avoir accepté d'être président de ce jury.

La HDR n'est pas un aboutissement c'est plutôt un point au cours de la carrière d'un chercheur, où on prend le temps de se poser et de synthétiser 10 ans de R&D avant de repartir vers d'autres enjeux, d'autres challenges. Au moment où j'écris ces lignes, je ne peux m'empêcher à celles que j'écrivais il y a dix ans au moment de remettre mon mémoire de thèse sur le fait qu'un travail de recherche, surtout dans le domaine où j'évolue, à savoir la recherche technologique, ne peut être l'oeuvre d'une seule personne, mais plutôt l'oeuvre d'un groupe de personnes ayant la même vision et partageant le même objectif. Alors que dire de l'équipe que je dirige depuis maintenant quatre ans ? Que le management d'une équipe de recherche est un réel challenge, fatiguant certes mais ô combien gratifiant tant les occasions de partager la joie de petites avancées sont importantes mais parfois peu fréquentes à notre goût. Alors je dédie professionnellement l'ensemble de ce travail à l'ensemble de l'équipe (par ordre alphabétique, sinon je vais faire des jaloux !) : Guillaume Arrias, l'électronicien passionné, Karim Boudergui, le vieux routier des affaires EDF et AREVA, fan des dialogues inter-instrumentaux, Jean-Michel Bourbotte, le responsable en chef du montage des cartes électroniques du labo, Gwenolé Corre, la force tranquille du design FPGA, Thierry Domenech, la mémoire du labo, mais aussi le marseillais à Paris !, Anne-Marie Frelin-Labalme, la physicienne, poils à gratter, Mathieu Hamel, mon chercheur chimiste fou, post-doc d'un jour chercheur toujours, "tout est possible, pas de problème je te synthétise cela pour lundi", n'est ce pas ? Hassen Hamrita, l'électro-physico-chef de projet Lorine, Vladimir Kondrasovs, mon maître vénéré en électronique, mais surtout un sparring partner d'échanges sur la physique des capteurs, Licinio Rocha responsable de l'optique labo, et un laser monsieur !, Vesna Simic, oui on dit Chemic, la chimico-polyméro-chef de projetS, Mathieu Trocme, le physicien tout frais moulu de sa future thèse et enfin Romual Woo le pro de Labview.

Enfin je terminerais par une pensée spéciale pour Romain Coulon, mon premier doctorant, qui m'a supporté et qui a mis tant de sueur sur une thèse qui n'avait de simple que le titre, un seul mot bravo Romain ! Une petite pensée également à Loïc Barbot qui a participé à une partie de ces travaux, mais qui, ne supportant plus le temps maussade de la région parisienne, a décidé de rejoindre les prairies déséchées du sud de la France !

REMERCIEMENTS

Je ne serais pas au CEA sans l'oeuvre de deux hommes : le Professeur Michel Louvel et Serge Haan, ce sont eux qui m'ont guidé tout au long de ma thèse, la première, la vraie!

Je remercie également Alain Pluquet de m'avoir confié le "commandement" d'une équipe de R&D début 2007. Je tiens à exprimer ma gratitude à mon actuel chef de département M. Laurent Disdier qui m'a encouragé dans cette démarche longue et haletante qu'est la rédaction d'une HDR.

Mon dernier mot sera pour mon actuel directeur de recherche, Gilles Ban. Merci à toi Gilles, de ta patience, de tes nombreuses relectures, de tes conseils sur ce mémoire qui est quelque part aussi ton oeuvre indirecte!

Enfin un grand merci à Solweig, Romain et Florence pour avoir supporté un père ou un mari peu disponible pendant quelques mois!

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Remerciements	v
Table des matières	vii
Introduction	1
1 Aspects instrumentaux pour les réacteurs	5
1 Introduction	5
2 Capteurs pour la mesure neutronique ex-core	6
2.1 Compteur proportionnel à dépôt de Bore	7
2.2 Chambre d'ionisation à dépôt de Bore	8
2.3 Chambre à fission	8
3 Capteurs pour la mesure neutronique in-core	8
3.1 Le SPND ou collectron	9
3.2 L'aéroballe	10
3.3 La chambre à fission	12
4 Étude des chambres à fission : dépôt d'Actinides	13
5 Modélisation des chambres à fission	16
5.1 Simulations : code et résultats	16
5.2 Comparaison simulation - mesure	17
5.3 Optimisation des paramètres d'une nouvelle chambre à fission	22
6 Modes de mesure et estimateurs statistiques associés à une chambre à fission	25
6.1 Mode impulsion	25
6.2 Mode fluctuation	25
6.3 Mode courant	26
6.4 Méthode générique d'alignement des modes	27
7 Effet de l'environnement et du vieillissement sur le fonctionnement d'une chambre à fission	29
7.1 Effet de la température	29
7.2 Usure du dépôt	30
7.3 Usure du gaz	31
7.4 Analyse globale du vieillissement	33
7.4.1 Mesures temporelles	33
7.4.2 Mesures fréquentielles	35
7.4.3 Analyse des résultats expérimentaux	36
7.5 Maintenance prédictive	38

7.6	Évolution des coefficients de sensibilité	41
7.6.1	Mode impulsion	41
7.6.2	Mode fluctuation	43
7.6.3	Mode courant	45
7.6.4	Conclusion	45
8	Impédance de transfert des câbles à haute immunité EM	45
8.1	Cas à simple blindage	46
8.2	Cas à double blindage	49
9	Architecture électronique pour la mesure en réacteur	54
9.1	Partie analogique	55
9.2	Partie numérique	56
10	Conclusion	57
2	Aspects usine, radioprotection et sécurité	59
1	Introduction	59
2	Simulation du comportement électrique d'un compteur proportionnel	60
3	Étude de la dérive des charges dans les mélanges de gaz	62
3.1	Paramètres des compteurs simulés	63
3.2	Résultats de l'étude	63
4	Architectures électroniques pour les usines de l'aval du cycle	66
4.1	Position du problème	66
4.2	Architecture électronique unifiée	68
5	Dosimétrie opérationnelle pour la radioprotection	70
5.1	Grandeurs dosimétriques mesurées	70
5.2	Principe de l'optimisation de la réponse	71
5.3	Analyse et exploitation des résultats	72
6	Scintillateurs pour les mesures γ -neutron dans le domaine de la sécurité	74
6.1	Aspect matériaux	74
6.1.1	Dopage en plomb pour la détection X et gamma	75
6.1.2	1,8-Naphthalimides pour la discrimination n/ γ	75
6.2	Aspect traitement du signal	79
7	Conclusion	82
	Conclusions et perspectives	85
1	Perspectives pour les aspects réacteurs	85
2	Perspectives pour les aspects usines aval du cycle	86
3	Perspectives pour les aspects capteurs pour la sécurité	87
4	Conclusion générale	88
	Bibliographie	89

Introduction

L'instrumentation nucléaire existe depuis le début de la mesure de la radioactivité. Elle a même été rebaptisée comme "électronique nucléaire" par le Professeur Blanc dans son Que-sais-je sur l'instrumentation. Cette approche globale montre bien le lien fort existant entre le détecteur de rayonnement et son électronique associée. Cette dernière est forcément spécifique en raison de la classe de signaux adressée (large bande, caractère stochastique, faible rapport signal à bruit).

Le domaine de l'instrumentation est donc né d'une part de la nécessité de réaliser les mesures nécessaires au pilotage des premières piles atomiques, et d'autre part des besoins liés au développement des grandes expériences de physique nucléaire et de la physique des particules pour la compréhension de la structure de la matière. Depuis, de nombreux développements ont conduit à des ruptures technologiques en termes de conception de systèmes, avec le passage du tout analogique au tout numérique pour les aspects électroniques, tant du point de vue pilotage que de celui du cycle du combustible ou des expériences de physique.

Pour les aspects capteurs, les améliorations des techniques d'analyse et l'augmentation des fréquences d'échantillonnage ont permis des avancées significatives en ce qui concerne l'analyse fine des phénomènes de détection intrinsèques aux capteurs. Autant les processus physiques de base au sein de ces capteurs sont bien connus, autant les processus secondaires et leurs implications et conséquences sur les formations de ces signaux, comme l'analyse fréquentielle en ligne des signaux de chambres à fission pour la détection précoce de défaillances, demandent encore une attention particulière et une poursuite des travaux engagés.

Ce travail de recherche s'articule donc autour de deux parties, dont les problématiques instrumentales spécifiques sont complémentaires. En effet, la problématique électronique est abordée différemment en réacteur, en usine ou encore pour le domaine de la sécurité : pour le premier cas, il n'est pas possible de positionner l'électronique à proximité du détecteur au risque de la dégrader rapidement, pour le second, c'est surtout l'aspect multivoies qui est recherché. Enfin, pour les aspects portant sur la sécurité NR², ce sont les paramètres de coût qui sont prioritaires et qui impliquent des choix de capteurs très restrictifs. Les faibles performances intrinsèques du capteur sont alors compensées par l'algorithmie et le traitement embarqué. En effet, le coût de la puissance de calcul a particulièrement chuté lors de ces dix dernières années et permet d'accéder à des puissances de traitement du signal particulièrement importantes (la puissance de calcul double tous les 18 mois, comme

²Nucléaire et Radiologique

prédit par la loi de Moore, alors que dans le même temps le prix est divisé par deux).

Le premier chapitre de ce travail concerne l'instrumentation réacteur avec plus spécifiquement les mesures neutroniques in-core. Il donne également les axes de développement à suivre pour les futures générations de réacteur, comme le projet du réacteur Astrid au CEA, futur prototype de réacteur de génération IV. Il permettra un fonctionnement en mode surgénérateur et une destruction partielle des déchets à vies longues. L'état de l'art concernant l'instrumentation in-core et ex-core consiste pour l'essentiel à faire fonctionner les chaînes de mesure en mode courant et, ainsi, n'exploiter qu'une infime partie de l'information disponible dans le signal physique. Nous proposons ici une utilisation étendue de l'information fréquentielle qui nécessite une meilleure conception des systèmes de transmission de l'information. Cette problématique a conduit au développement de nouveaux câbles minéraux. L'étude des chambres à fission a également permis de revisiter leur conception ainsi que leurs modes de fonctionnement, en particulier l'analyse des formes de dépôt a aidé à comprendre les différences de sensibilité observées entre chambres à fission, inexpliquées jusqu'alors.

Le second chapitre porte sur l'instrumentation pour le "contrôle nucléaire procédé" des usines de retraitement, et, l'instrumentation pour la radioprotection et la sécurité. L'instrumentation nucléaire est cruciale pour une telle usine, puisque les aspects liés à la sûreté de fonctionnement dépendent de la mise en oeuvre d'instrumentation nucléaire spécifique. Se posent alors les deux principaux problèmes traités dans cette partie, la pérennité des systèmes de mesure et comment rendre plus communicante et informative, au niveau d'une usine de retraitement, une électronique nécessairement multivoies. Nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux problématiques des hauts taux de comptage dans les usines de l'aval du cycle. La nouveauté de ce travail porte sur la conception de systèmes aptes à fonctionner en mode pulsé et à hauts flux neutroniques interrogateurs. Les taux de combustion ont fortement augmenté ces dernières années, augmentant de fait l'activité résiduelle des éléments combustibles à retraiter. La plupart des systèmes actuellement en service sont obsolètes, dans le sens où ils ne peuvent plus être dupliqués et ne sont pas capables de supporter ces nouveaux niveaux de flux gamma et/ou neutron. Ils nécessitent donc d'être modernisés. La définition et la conception de nouvelles architectures des systèmes d'acquisition seront développées dans cette partie. Enfin, nous présentons nos travaux sur l'instrumentation pour la radioprotection et la sécurité, au niveau de la dosimétrie opérationnelle et des nouvelles possibilités d'utilisation des scintillateurs organiques solides. L'impact sociétal lié au domaine de la sécurité est très important depuis les attentats du 11 septembre 2001. Les développements des technologies portant sur la sécurisation soit de la chaîne logistique avec les containers de transport de fret, soit du transport de passagers n'en sont qu'à leurs débuts. En effet, les aspects liés à la sécurité ont créé de nouveaux besoins en termes de performances pour les systèmes de type balise ou portique de contrôle d'entrée/sortie de site à surveiller. L'état de l'art vise à utiliser des systèmes bas coût, en ce sens, les scintillateurs organiques solides (plastiques) sont une première réponse. Cependant, du fait d'un traitement limité, les informations remontées par ces capteurs sont très limitées jusqu'alors (simple taux de comptage global au dessus d'un seuil

fixé au dessus du bruit). Notre travail a porté à la fois sur la conception de nouveaux matériaux mais également sur le développement d'un système d'acquisition et de traitement temps réel permettant la mise en oeuvre d'algorithmes de traitement plus performants. Ces algorithmes concernent plus spécifiquement la discrimination entre les neutrons rapides et les gamma. Pour les aspects dosimétriques, l'évolution que nous proposons par rapport à l'état de l'art est une simplification du système par l'utilisation de seuils électroniques permettant à la fois une diminution des limites de détection et l'introduction de systèmes spectrométriques plus complets.

Enfin je conclurai sur les synthèses pour ces domaines instrumentaux et donnerai les perspectives pour ces grands domaines instrumentaux appliqués aux besoins de l'industrie nucléaire et de la société.

Chapitre 1

Aspects instrumentaux pour les réacteurs

Ce chapitre porte sur l'instrumentation réacteur et plus spécifiquement sur une étude exhaustive des chambres à fission ainsi que des axes de développement innovants envisageables en vue d'améliorer la disponibilité des réacteurs électrogènes.

1 Introduction

L'instrumentation réacteur a deux objectifs : le premier est de permettre l'exploitation de façon optimale du réacteur (y compris au niveau de la sécurité et de la sûreté du coeur) et le second est de permettre, après un éventuel accident, d'avoir une information résiduelle sur l'état du coeur.

La mesure neutronique utilise des convertisseurs du fait que le neutron est une particule non directement ionisante. En ce sens, la figure 1.1 présente les sections efficaces d'absorption neutronique des principaux isotopes utilisés, le Bore-10, le Lithium-6, l'Uranium-235 et l'Hélium-3.

Le système doit être apte à fonctionner continuellement sur 10 à 12 décades de débit de fluence neutronique, comme le montre la figure 1.2. La solution actuelle utilise trois voies électroniques et des basculements entre voies dans des zones de flux neutroniques dits de recouvrement. Concrètement, l'information issue du capteur passe par un seul et même pré-amplificateur à collecte de courant. Elle est ensuite mise à disposition des trois voies de mesures internes au CCN¹, qui réalisent l'élaboration de la mesure, au travers des conditionnements analogique puis numérique indépendants l'un de l'autre. L'évaluation du flux est alors réalisée sur chaque voie par un estimateur statistique ad hoc. Le calculateur fournit in fine une seule et unique valeur du flux à l'opérateur. L'objectif des travaux effectués dans le laboratoire est de diminuer le nombre de ces voies de mesure, par exemple par le passage de trois à une seule voie de mesure. Il consiste donc à simplifier la mise en oeuvre de la mesure neutronique, que ce soit pour les mesures in-core² ou ex-core³.

¹Calculateur de Chaîne Nucléaire

²Mesures réalisées en coeur du réacteur

³Mesures réalisées en périphérie de la cuve du réacteur et à l'extérieur du coeur

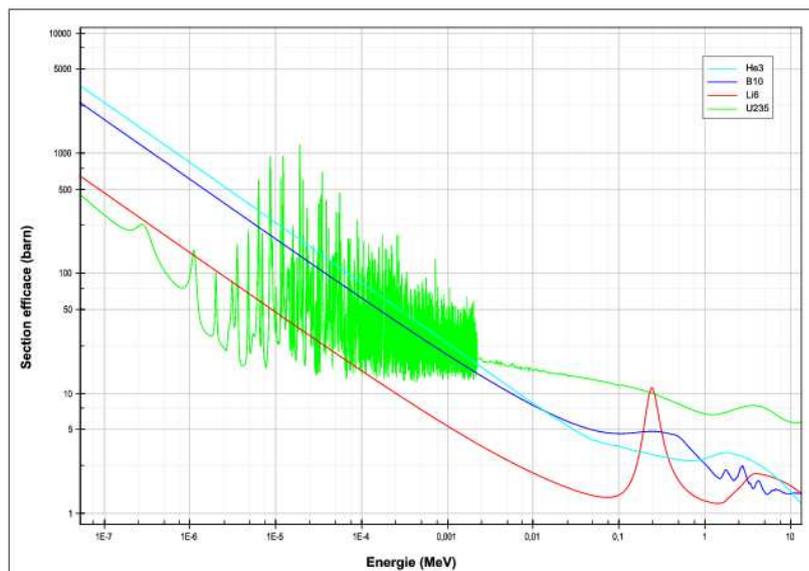


FIG. 1.1 – Comparaison des sections efficaces totales d’absorption des principaux éléments utilisés pour la détection neutronique (Bore-10, Helium-3, Uranium-235 et Lithium-6)

Le système actuel, qui est présenté ici et qui a été développé lors des 15 dernières années au laboratoire, met en oeuvre ces trois voies de mesure, au travers de trois modes de mesure, à savoir le mode impulsion, le mode fluctuation (mode Campbell) et le mode courant pour couvrir l’ensemble de la dynamique de flux neutronique.

Plusieurs aspects sont traités dans ce chapitre. Les technologies de capteurs utilisées pour la mesure ex-core ou in-core en réacteur sont détaillées. Les techniques de dépôt de la matière fissile pour la réalisation de chambre à fission sont étudiées et leurs conséquences évaluées sur les performances finales du capteur. Les travaux portant sur le développement d’un code de simulation des chambres à fission sont présentés. Puis, les modes de fonctionnement sont développés notamment en ce qui concerne les aspects liés au traitement du signal de ces capteurs. L’impact de l’environnement sur la fonction de réponse des chambres à fission a également été pris en compte et évalué. Nous aborderons alors le transport de l’information à l’aide de câbles minéraux, seuls capables de résister aux contraintes de fonctionnement environnementales en coeur. Enfin, les concepts architecturaux des futurs systèmes électroniques permettant de tirer partie des nouveaux capteurs seront présentés.

2 Capteurs pour la mesure neutronique ex-core

Les réacteurs sont exploités sur environ 10 à 12 décades de flux neutroniques (du niveau démarrage situé autour de 10^{-1} au niveau puissance situé autour de 10^{10} n.cm⁻².s⁻¹). Historiquement, ces 12 décades de flux ont été scindées en trois zones, la zone de démarrage, la zone intermédiaire et enfin la zone de puissance. Ces trois

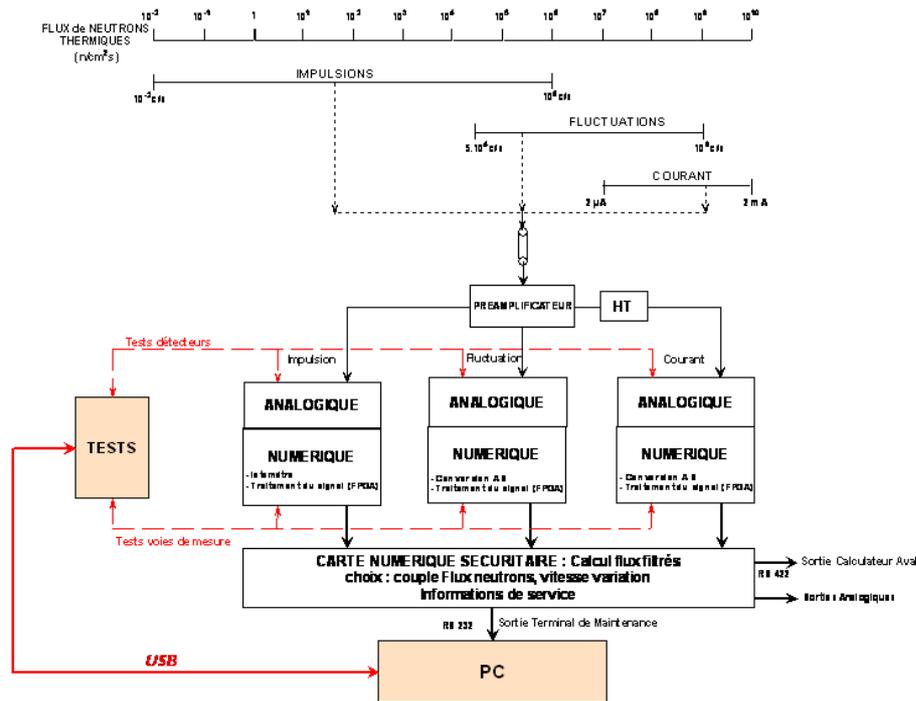


FIG. 1.2 – Dynamique du fonctionnement du calculateur de chaîne nucléaire

zones correspondent aux gammes de fonctionnement des trois types principaux de capteurs qui ont été développés, compteur proportionnel pour les zones de basse fluence neutronique et chambre d'ionisation pour les zones de forte fluence neutronique.

2.1 Compteur proportionnel à dépôt de Bore

Il s'agit d'un compteur proportionnel avec un dépôt interne de Bore déposé sur la cathode. La présence d'un fil anodique de faible diamètre (inférieur à 50 μm) induit un champ électrique intense à la proximité de l'anode qui entraîne une cascade électronique au passage d'une particule chargée. Cette cascade conduit à une amplification in situ du phénomène de détection neutronique. La technologie de ce type de capteur sera développée dans le chapitre suivant. Compte tenu de leur sensibilité, ces capteurs sont réservés à la zone dite de démarrage des réacteurs allant de 10⁻¹ à 10⁵ n.cm⁻².s⁻¹.

$$E(r) = \frac{V_0}{r \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (1.1)$$

où V_0 est la tension appliquée, $E(r)$ le champ électrique à la distance r , a le rayon de l'anode et b le rayon de la cathode.

2.2 Chambre d'ionisation à dépôt de Bore

Pour la mesure de puissance des réacteurs civils, les chambres d'ionisation à dépôt de Bore équipent l'ensemble du parc électronucléaire français ainsi que les principaux réacteurs étrangers. Elles ont également un rôle important dans le pilotage des actionneurs de sauvegarde de la sûreté-sécurité du réacteur [Alex 07]. Elles peuvent être mono ou multi-section⁴ pour pouvoir couvrir l'ensemble de la hauteur d'un coeur de réacteur commercial. Ces détecteurs permettent également de reconstruire partiellement la distribution axiale du flux neutronique du coeur. Ils peuvent mettre en oeuvre une compensation gamma par l'utilisation d'une chambre sans dépôt adjointe à la chambre à ionisation avec dépôt, l'ajustement d'une polarisation opposée à la polarisation principale permet alors de réaliser une compensation partielle du courant issu du flux gamma. Ce type de fonctionnement est nécessaire dans la zone dite intermédiaire car le flux gamma et le flux neutronique sont du même ordre de grandeur. La zone intermédiaire de flux est située entre 10^5 et 10^8 n.cm⁻².s⁻¹. La zone dite de puissance va de 10^8 à 10^{10} n.cm⁻².s⁻¹.

2.3 Chambre à fission

Les chambres à fission sont des chambres d'ionisation à dépôt fissile. Elles sont utilisées pour la mesure ex-core. Elles présentent un diamètre externe d'environ 5 cm et une masse d'Uranium de quelques grammes avec un enrichissement supérieur à 93% en Uranium-235. Ce type de chambre d'ionisation est utilisé par exemple sur les réacteurs embarqués, du fait de leurs dimensions, compatibles avec la hauteur du coeur de ce type de réacteur de l'ordre du mètre. Par ailleurs, elles sont exploitées uniquement en mode courant et nous verrons dans la partie suivante qu'il est possible d'extraire plus d'informations de ces capteurs et ainsi de pouvoir, dans certaines conditions, les exploiter sur l'ensemble de la dynamique de fonctionnement d'un réacteur. Hormis le dépôt, l'ensemble de ce qui est présenté dans ce document sur les chambres à fission in-core est transposable aux chambres à fission ex-core.

3 Capteurs pour la mesure neutronique in-core

L'instrumentation in-core permet d'évaluer l'évolution de la distribution axiale de flux et de compenser les éventuelles dissymétries de flux, liées à des évolutions de burn-up⁵ du combustible, par des actions adéquates sur les barres de commandes. Ceci permet de réguler la nappe de puissance. Les études antérieures ont porté notamment sur l'exploitation du mode courant pour des estimations de taux de fission en réacteur de recherche [Guery 71], ou encore pour les estimations de distribution axiale de puissance lors des transitoires de puissance [Duchêne 74] et [Bock 75].

Les conditions de fonctionnement pour l'instrumentation in-core sont très sévères puisque la température est de l'ordre de 300°C et la pression de 150 bars. Le flux

⁴Elle est alors constituée de 2 ou 6 détecteurs élémentaires qui sont dans une mécanique unique pour en simplifier la manutention.

⁵Taux de combustion ou niveau de consommation de l'Uranium-235

neutronique est de l'ordre de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹. Le flux gamma est du même ordre de grandeur en termes d'intensité que le flux neutronique. Cet environnement implique des choix drastiques au niveau des composants mécaniques internes de ces capteurs, notamment en ce qui concerne leur tenue à la dose. Deux types d'instrumentation sont possibles, une fixe qui reste à demeure dans le coeur et qui donc subit une dose cumulée tant neutron que gamma importante, c'est le cas des SPNDs, une mobile pour en limiter le vieillissement, c'est le cas des chambres à fission ou des aéroballs.

Trois technologies de capteurs sont en concurrence :

- Collectron ou SPND (Self Powered Neutron Detector) : instrumentation fixe
- Aérobball : instrumentation mobile
- Chambre à fission : instrumentation mobile

3.1 Le SPND ou collectron

Le collectron ou SPND consiste en un système d'électrodes concentriques séparées par un isolant minéral dont l'une est émettrice bêta directement ou indirectement par réaction de capture neutronique et l'autre acceptrice pour la collecte des électrons ainsi générés. Le neutron interagit avec les noyaux de l'électrode émettrice qui par réaction de capture vont devenir des émetteurs bêta. Ce dernier va émettre naturellement un bêta conformément à la loi de décroissance radioactive. Ce bêta est émis de façon isotrope. La géométrie des électrodes conduit à une collecte par l'électrode dite collectrice qui peut être la gaine même du collectron. La figure 1.3 présente le schéma d'un tel capteur. Les matériaux utilisés pour les collectrons sont le Rhodium, le Cobalt ou encore le Vanadium.

Les collectrons sont donc des générateurs de courant parfaits en termes électriques, puisqu'ils émettent un courant avec une différence de potentielle nulle. En ce sens, ils ne fonctionnent correctement qu'à hauts flux. Les sections efficaces mettant en jeu les réactions conduisant aux émissions bêta sont faibles et permettent donc de laisser le capteur dans un flux élevé neutronique sans atteindre rapidement une perte significative du signal physique d'intérêt par usure. A partir de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, le rapport signal à bruit devient suffisant pour leur exploitation compte tenu de leur sensibilité qui se situe autour de 10^{-21} A/(n.cm⁻².s⁻¹). Le mode de fonctionnement est donc un mode courant qui est limité entre 1 à 2 décades de dynamique de fonctionnement. Par ailleurs, ils sont particulièrement robustes mécaniquement, d'où leur intérêt en cas d'accident ou d'incident. En effet, ils sont constitués de deux cylindres concentriques métalliques séparés par un espace isolant à base de silice, par exemple leur diamètre externe est compris entre 1 à 6 mm. En fonction de leur longueur, ils permettent de réaliser soit des mesures ponctuelles soit des mesures intégrées sur une certaine hauteur du coeur. Malheureusement, étant fixes leur maintenance ne peut intervenir qu'en cas de déchargement du coeur, c'est leur principal inconvénient. En effet, compte tenu des faibles valeurs de courant en jeu, le fait de les mettre en mouvement engendrerait des courants parasites qui seraient supérieurs au courant utile. Le flux intégré maximal peut être supérieur à 10^{22} n.cm⁻² [Blandin 98], ce qui correspond par exemple à 1157 jours d'exploitation à pleine puissance d'un REP. Ce temps est suffisant pour attendre entre deux rechar-

gements du coeur.

L'inconvénient majeur de ce type de capteurs concerne leurs temps de réponse qui peuvent ne pas être immédiats, compte tenu de la cascade de réactions conduisant à l'émission du bêta par l'électrode émettrice. Dans le meilleur cas, ce temps de réponse se situe autour de quelques millisecondes pour les plus rapides (50 ms pour le Cobalt), à plusieurs minutes pour les plus lents (5,4 minutes pour le Vanadium) [Blandin 98]. Ce temps correspond à ce qui est communément appelé le temps nécessaire à l'obtention du courant de saturation. Ce temps de stabilisation interdit de fait l'utilisation des collectrons pour les mesures en transitoire rapide comme peuvent le faire les chambres à fission dont le temps de réponse est instantané. En effet ce dernier reste inférieur à la dizaine de nanoseconde.

En définitive, les SPND sont des détecteurs robustes pouvant fournir une information in-core en permanence avec un temps de réaction qui peut être important en fonction du radio-élément les constituant. Leur robustesse mécanique permet d'envisager leur utilisation également dans certains cas d'accident grave du coeur.

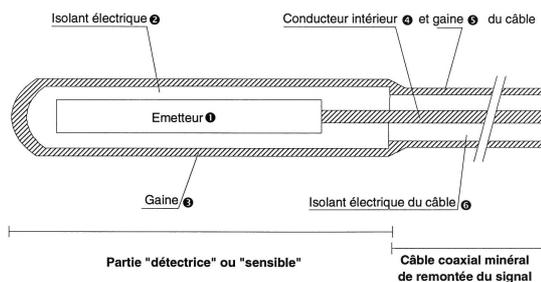


FIG. 1.3 – Schéma de principe du fonctionnement d'un collectron

3.2 L'aérobball

L'aérobball est un système de mesure de flux indirect basé sur l'activation neutronique de billes de métal circulant dans le coeur et dont l'activité gamma est mesurée par un banc de spectrométrie gamma en sortie de cuve. Il peut être constitué, par exemple, de billes de vanadium qui sont envoyées par l'intermédiaire d'un système pneumatique dans le coeur du réacteur pour activation. Elles en sont ensuite extraites puis passent devant un poste de mesure gamma pour réaliser une spectrométrie ou un simple comptage au dessus d'un seuil pour les systèmes les plus répandus. Compte tenu des temps de transit de ces billes, il est possible, si le banc de mesure est étalonné en temps, de réaliser une analyse quantitative indirecte du flux neutronique initial ayant engendré l'activation du Vanadium. La figure 1.4 présente le schéma de fonctionnement d'un système aérobball. De même que pour le collectron, un taux de conversion important dans le capteur est nécessaire pour être capable de mesurer un signal exploitable. Ce type de capteur ne fonctionne donc qu'à hauts flux du fait de la nécessité de générer suffisamment de transmutation en émetteur gamma pour que la mesure soit possible. Par ailleurs, et contrairement aux deux

autres systèmes présentés précédemment, il ne fournit pas de signal électrique directement exploitable, mais un rayonnement gamma qu'il convient de mesurer grâce à une chaîne de mesure gamma. La métrologie temporelle de transit des billes dans le coeur et dans les conduites est primordiale pour pouvoir faire des mesures quantitatives.

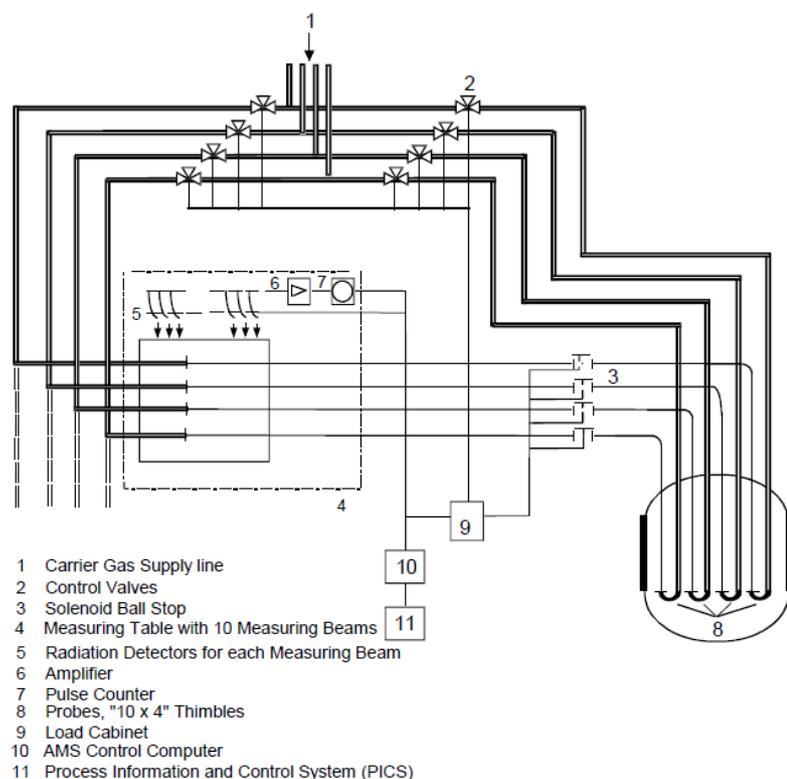


FIG. 1.4 – Structure déployée sur un réacteur d'un système de type aérobail

Compte tenu du montage industriel, c'est la partie Siemens de AREVA NP qui a eu la charge de définir l'instrumentation pour l'EPR. Le choix pour les aspects in-core s'est donc naturellement porté vers des technologies qu'il maîtrisait à savoir les collectrons et les aérobails. Nous avons vu précédemment les avantages des uns et des autres : autant les collectrons représentent une évolution importante en termes de sûreté par rapport aux systèmes actuels déployés sur les REPs 900, 1300 et 1450MW, autant les aérobails sont un retour en arrière significatif par rapport au système RIC basé sur les chambres à fission miniatures et en service sur l'ensemble des réacteurs du parc d'EDF. En effet le concept des aérobails a été développé industriellement par Siemens dans les années 60.

Les aérobails sont difficiles à produire puisqu'ils nécessitent de disposer de billes de haute pureté pour limiter les bruits de mesure et de forme sphérique parfaite pour limiter l'usure des gaines. Les aérobails sont également compliqués à mettre en oeuvre puisque la mesure s'effectue par activation gamma. En effet, il faut maîtriser les temps de transit des billes de Vanadium ou Cobalt pour pouvoir exploiter convenablement les mesures et remonter à une information sur le flux neutronique. De

même, il n'est pas trivial de disposer de la fonction de transfert globale permettant de passer d'un nombre de coups par secondes au niveau du spectre gamma, à, un nombre de neutrons par cm^2 et par seconde. En effet, outre la maîtrise parfaite des temps de transit, le système d'acquisition effectue un simple seuillage et non une analyse spectrale des gamma émis. Il est donc possible pour le système de mesurer des gamma qui ne sont pas émis par la réaction d'intérêt et qui peuvent provenir de l'activation de poussières d'acier générées par l'usure mécanique des doigts de gant. Par ailleurs, l'inconvénient majeur est que le Vanadium ou le Cobalt ne sont pas sensibles au même spectre neutronique que l'Uranium présent dans les assemblages combustibles, comme le montre la figure 1.5. Ils ne donnent donc pas directement une réponse représentative du flux neutronique in-core généré par les éléments combustibles du réacteur.

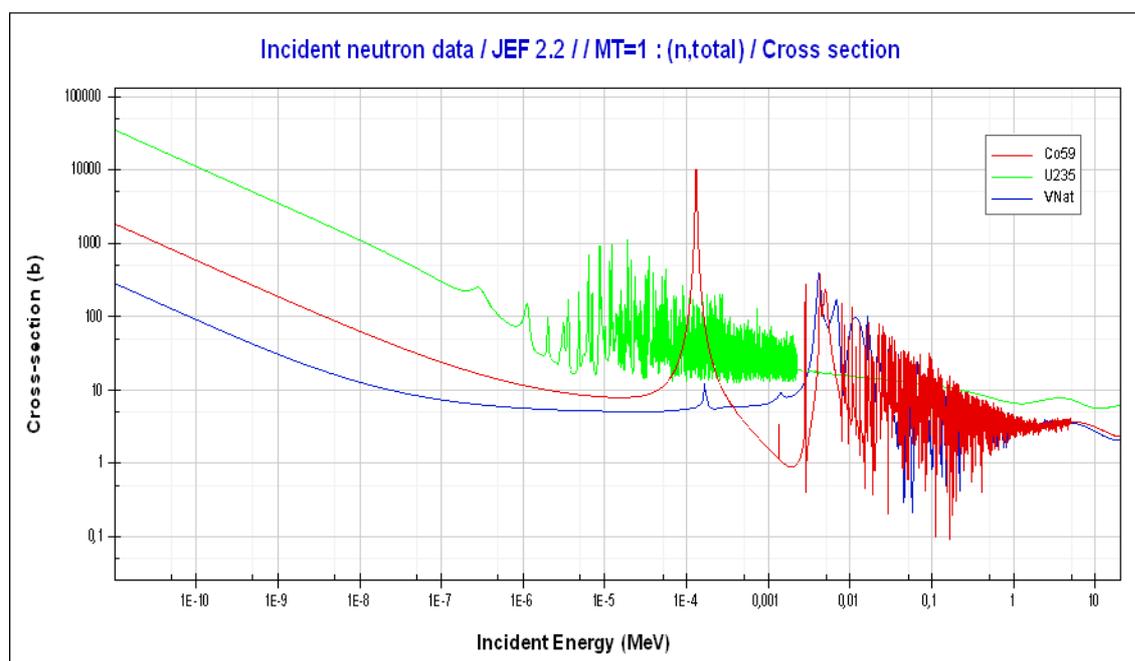


FIG. 1.5 – Comparaison de la section efficace totale de l'Uranium-235, du Vanadium naturel et du Cobalt-59

3.3 La chambre à fission

La chambre à fission est une chambre d'ionisation avec un dépôt fissile (Uranium, Plutonium, Neptunium) électro-déposé sur l'anode. Contrairement aux collecteurs, elle nécessite la présence d'une haute tension, pour générer le mouvement de charges et donc la formation du signal impulsionnel de courant. La figure 1.6 présente le schéma d'une chambre à fission. Ce type de capteur peut fonctionner selon trois modes. Ces trois modes, à savoir le mode impulsion, le mode fluctuation et le mode courant, ne sont qu'une vue de l'esprit, puisque qu'ils représentent le même phénomène physique à la base.

La chambre à fission est donc le détecteur présentant le meilleur rapport signal sur bruit, du fait de la quantité d'énergie déposée dans l'espace inter-électrode par les produits de fission. Ce détecteur nécessite une haute tension de 150 à 800 Volts pour fonctionner, ce qui complique sa mise en oeuvre. La présence d'un espace gazeux au sein de ce capteur le rend également plus fragile aux sollicitations mécaniques. L'augmentation de la pression environnante peut, par exemple, induire une déformation du corps de la chambre à fission et donc nuire à son bon fonctionnement. Enfin nous verrons dans la suite de ce document que ce capteur présente la meilleure adaptabilité vis-à-vis des diverses situations de flux que nous pouvons observer autour d'un réacteur.

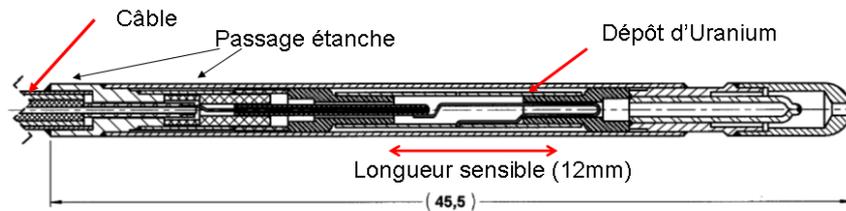


FIG. 1.6 – Structure d'une chambre à fission miniature développée lors de notre travail

Compte tenu des contraintes de fonctionnement imposées par les projets dont nous avons la charge, et en raison de l'ensemble des inconvénients des collectrons et des aéroballs, le choix de nos études s'est donc porté naturellement sur les chambres à fission.

L'objectif est d'être capable de mesurer linéairement un flux neutronique in-core sur 7 décades entre $10^7 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et pendant 1200 heures.

4 Étude des chambres à fission : dépôt d'Actinides

Une chambre à fission est constituée de trois parties principales, un dépôt d'Uranium ou d'un actinide fissile, un queusot permettant le remplissage et la maîtrise de la qualité du gaz de remplissage présent dans l'espace inter-électrode, et enfin les passages étanches entre le corps de la sonde et le câble de transport du signal. Les parties liées au queusot et aux soudures du passage étanche relèvent des technologies de soudure et ne seront pas abordées dans la suite du document. La partie centrale de la chambre à fission est donc le dépôt fissile. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir par électrochimie le dépôt d'Uranium [Ingelbrecht 97] et [Hallstadius 84]. Pour la réalisation des dépôts électrolytiques [Alex 04], les cellules électrolytiques sont de type cylindrique avec mouvement d'une électrode en vis-à-vis avec la surface sur laquelle le dépôt est réalisé. L'électrode anodique est généralement en platine et le porte dépôt est la cathode [Dolati 03].

La principale méthode de réalisation des dépôts utilise la voie aqueuse. Celle-ci est basée sur l'utilisation de l'oxalate d'ammonium avec du nitrate d'uranyle. La qualité du dépôt est primordiale quant à la tenue du dépôt dans le temps. En effet, il ne faut pas qu'une partie du dépôt se détache sous l'effet des contraintes thermiques qui seront appliquées à la chambre notamment pour les utilisations in-core. Les temps de dépôt sont relativement lents, de l'ordre de 2 à 3 mg.cm^{-2} en 1 heure, avec une densité de courant d'environ 1 A.cm^{-2} , avec un rendement de 60 %.

Une voie plus novatrice est la voie organique qui consiste à utiliser du diméthylsulfoxyde (DMSO) comme vecteur. Cette méthode est pour l'instant restée dans les laboratoires et n'est pas utilisée par l'industriel. Elle permet d'atteindre des temps de dépôts de l'ordre de 5 à 10 minutes avec une densité de courant de 4 mA.cm^{-2} et un taux de conversion de 98%. L'avantage à utiliser cette approche est donc d'avoir un dépôt plus rapide, de meilleure qualité car obtenu avec une densité de courant plus faible et un meilleur rendement de conversion.

Après la phase de dépôt, il faut recuire celui-ci à 600°C afin d'évacuer l'eau résiduelle ou le solvant (température d'ébullition du DMSO se situant autour de 189°C). Ce recuit permet surtout d'achever la conversion de l'Uranium au degré d'oxydation 2 en Uranium au degré d'oxydation 3. Ceci signifie, qu'au final, le dépôt est constitué quasi uniquement de U_3O_8 .

Les études MEB, que nous avons conduites sur les dépôts obtenus par voie aqueuse, ont permis de mettre en évidence l'irrégularité des structures de dépôt d'Uranium comme le montre la figure 1.8. La surface est fortement craquelée, en raison du recuit effectué à haute température. Ces ruptures sont liées essentiellement au relâchement des contraintes mécaniques par cet effet thermique. Ce craquellement ne nuit pas à la tenue du dépôt, par contre, par analyse d'image, nous avons pu montrer une baisse de la surface planaire d'environ 12% pour les dépôts épais et de 25% pour les dépôts minces, comme le montre la figure 1.7. Ce phénomène augmente d'autant l'épaisseur du dépôt. Il n'est pas gênant pour les dépôts de faible épaisseur, par contre il peut nuire à la bonne efficacité de collecte des produits de fission sur les dépôts de fortes épaisseurs. En effet, les produits de fissions doivent alors franchir une distance dans le dépôt d'Uranium plus importante ce qui nuit à leur extraction du dépôt et dégrade leur énergie disponible pour ioniser le gaz. Ces analyses MEB ont également pu mettre en évidence des structures de type champignons. Ces structures sont constituées de Platine, matériau constituant l'électrode. Malgré nos efforts pour comprendre ce phénomène, il n'a pas été possible d'identifier son origine.

De plus, dans les structures craquelées colonaires que nous avons pu observer, la surface totale est certes augmentée, mais les produits de fission émis entre les structures colonaires ne participent pas à la génération du signal puisque les produits de fission ont un très faible parcours entre les deux colonnes d'une part, et d'autre part, qu'il n'existe pas de différence de potentiel entre ces deux structures. Les charges éventuelles ne sont donc pas collectées aisément par le reste de la structure de la chambre à fission. La surface active du dépôt est donc la surface planaire, c'est à

dire la partie plane supérieure du dépôt.

Les résultats des mesures effectuées sous imagerie MEB ont permis d'affiner les simulations des chambres à fission, notamment en ce qui concerne l'épaisseur du dépôt et la quantité d'Uranium utilisable réellement pour la détection des neutrons thermiques. Ce type de dépôt est réputé robuste compte tenu du retour d'expérience d'exploitation dont nous disposons.

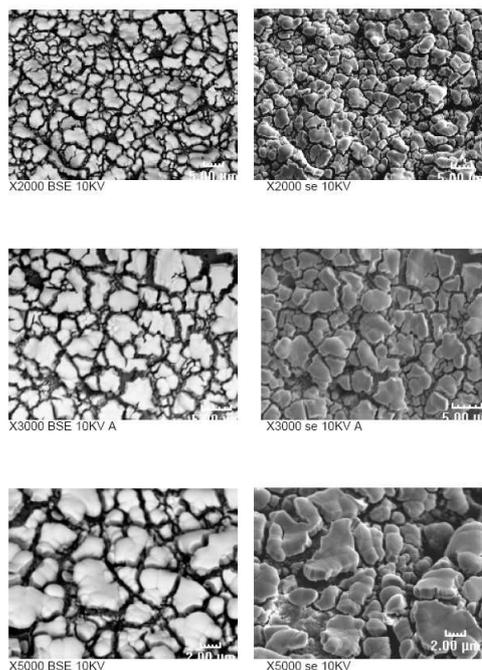


FIG. 1.7 – Vue d'un dépôt mince d'Uranium de type CFUR, colonne de gauche en émission secondaire diffusée (bse) et colonne de droite en émission secondaire (se)

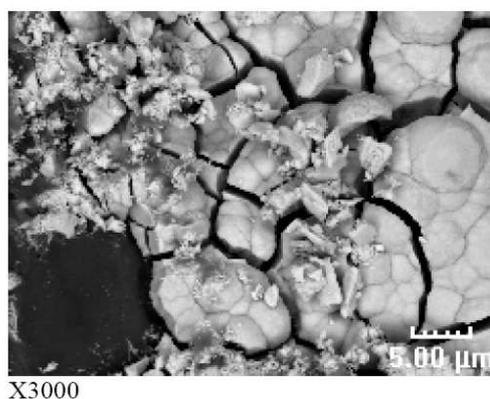


FIG. 1.8 – Vue d'un dépôt d'Uranium épais de type CFUL en émission secondaire. Il apparaît notamment les structures filaires et les champignons à base de Platine

5 Modélisation des chambres à fission

La phase initiale dans le développement d'un nouveau capteur porte sur sa modélisation et la réalisation d'un code de calcul apte à simuler les capteurs déjà existants avec une précision suffisante pour que l'évaluation de ce nouveau capteur puisse être jugée comme étant robuste. L'objectif est de développer un capteur dont la réponse soit la plus linéaire possible sur l'ensemble de la dynamique de débit de fluence neutronique de l'expérience.

Les chambres à fission sont exploitées selon trois modes de fonctionnement dans le système de mesure développé dans le laboratoire (le Calculateur de Chaîne Nucléaire CCN) : impulsion, fluctuation (mode Campbell) et courant selon le niveau de fluence neutronique incident sur le capteur. Ces trois modes de fonctionnement sont simulés. Le mode courant est largement utilisé et étudié [Chabod 09], le mode fluctuation ne fait quant à lui quasiment pas l'objet d'étude [Vermeeren].

Le code de calcul a été développé sous l'environnement Matlab [Normand 05]. Il consiste pour l'essentiel en un tirage Monte Carlo concernant la génération des ions (produits de fission) au sein même du dépôt d'Uranium qui est utilisé en tant que convertisseur des neutrons thermiques, et en une analyse Monte Carlo du dépôt d'énergie de ces ions dans le gaz de remplissage de la chambre. Le code est en mesure de simuler le comportement temporel de collecte des charges, notamment pour la simulation du mode fluctuation des chambres à fission en prenant en compte les spécificités géométriques de la chambre à fission considérée [Sauli 77].

Le code prend en compte la modification de la section efficace en fonction du spectre neutronique (Cf. figure 1.9). Le code calcule un taux de fission associé à un spectre en énergie des neutrons du réacteur auprès duquel se déroule les expériences. Il génère alors un taux de réactions à un débit de fluence neutronique donnée. Ce taux de réaction permet d'estimer la quantité de chargées secondaires générées dans le gaz de remplissage.

5.1 Simulations : code et résultats

L'étape initiale dans le développement a été de simuler des capteurs pour lesquels nous disposons d'un retour d'expérience d'exploitation. Les deux chambres à fission in-core bien connues au laboratoire sont la CFUR43, qui en raison de la nature de son câble est exploitée uniquement en mode courant, et, la CFUR44 qui est utilisée selon les trois modes de fonctionnement impulsion, fluctuation et courant, car elle dispose d'un câble permettant de transporter un signal impulsionnel, ce qui n'est pas le cas de la CFUR43. Ces deux chambres à fission ont une structure géométrique identique, présentée sur la figure 1.6. Ce sont des chambres d'ionisation développées dans le laboratoire et industrialisées par Photonis. La quantité de dépôt d'Uranium-235 est identique pour ces deux chambres à fission. Par contre le gaz de remplissage est différent Ar pour CFUR43 et mélange Ar (96%)- N₂ (4%) pour CFUR44. De même, la pression de la CFUR43 est de 1,1 bars alors qu'elle est de 15 bars pour la CFUR44. Le "3" signifie que la chambre à fission ne peut être exploitée qu'en mode

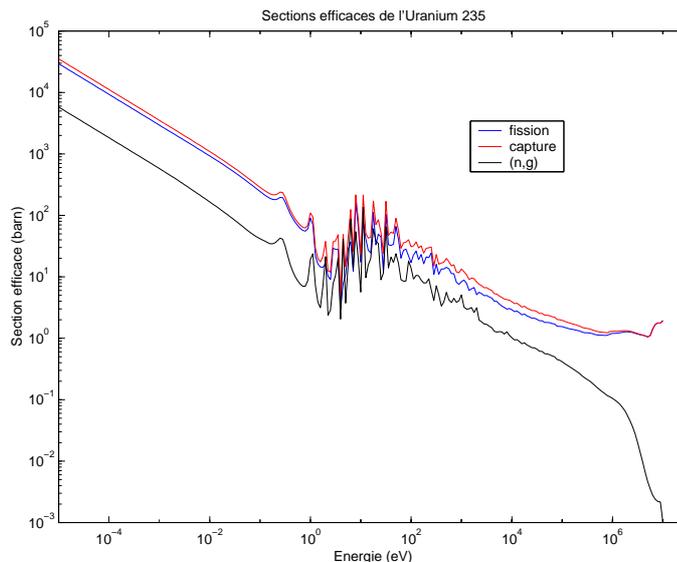


FIG. 1.9 – Section efficace de fission, d’absorption et de réaction (n,gamma) ref. JEF 2.2

courant alors que le "4" signifie que la chambre à fission peut fonctionner selon les trois modes, impulsion, fluctuation et courant.

Le critère de bon fonctionnement des chambres d’ionisation correspond à un minimum de charge d’espace présente dans la structure [Lippmann 03]. La charge d’espace provient du fait que lorsque le taux de réactions au sein du capteur est trop important, la quantité de charge à évacuer pour une tension de polarisation donnée, devient également trop importante. L’évacuation des charges étant incomplète, il apparaît alors des halos de charges, dites charges d’espace, qui vont perturber la collecte complète des charges initialement générées par l’interaction des produits de fission dans le gaz de remplissage. Les flux maximaux admissibles ont été établis expérimentalement pour un écrantage du champ électrique de 4% seulement par rapport au champ électrique nominal appliqué. Ceci a été observé expérimentalement lors des précédentes campagnes de mesure où il est apparu que, pour les chambres CFUR44 et CFUR43, cette limite était celle qui correspondait au flux maximum admissible pour autoriser un fonctionnement linéaire du capteur.

Pour faire fonctionner une chambre d’ionisation à haut flux, il faut donc trouver le trinôme tension de polarisation, espace inter-électrode et quantité d’Uranium optimale, pour limiter ce phénomène de charge d’espace, et, pour ne pas dépasser un écrantage équivalent du champs électrique de 4%.

5.2 Comparaison simulation - mesure

Ces simulations sont réalisées à température ambiante. Les résultats des simulations concernant la CFUR43 et la CFUR44 sont consignés dans le tableau 1.1. La simulation permet d’obtenir deux estimations de la sensibilité en courant. L’une se

base sur le taux de réaction dans le dépôt d'Uranium et sur la quantité moyenne de charges générées par l'interaction entre les produits de fission et le gaz. La seconde se base à la fois sur le taux de réaction, la quantité de charges par impulsion et la distribution temporelle des temps d'arrivée poissonniens des impulsions unitaires. Il faut noter que les résultats obtenus sont cohérents entre eux. La différence de charge par impulsion est très nette entre ces deux chambres à fission, ce qui justifie que l'une puisse fonctionner en mode impulsion (CFUR44) et que l'autre pas (CFUR43). Les différences principales entre les sensibilités des deux chambres à fission proviennent de l'effet de la pression du gaz de remplissage. La nature du gaz (Ar pur pour CFUR43 et 96% Ar et 4% N₂ pour CFUR44) joue peu sur la sensibilité et n'induit des modifications qu'au niveau de la distribution temporelle des charges dans les impulsions. Le gaz quencher est le N₂ qui permet de ramener expérimentalement la largeur des impulsions de 100 ns à 30 ns. Le code ne simule donc pas directement l'effet du quenching dans le gaz mais le prend en compte au travers de la largeur des impulsions unitaires. Enfin, la différence d'énergie déposée dans l'espace inter-électrode entre la CFUR43 et la CFUR44 provient également de l'effet lié à la pression de gaz.

Type	Flux maximal n.cm ⁻² .s ⁻¹	$S_{courant_1}$ A/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$S_{impulsion}$ cp/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$S_{fluctuation}$ A ² .Hz ⁻¹ /(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$S_{courant_2}$ A/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	Dépôt Énergie MeV	Charge/pulse pC
CFUR44	2.10 ¹²	2,6.10 ⁻¹⁷	1,8.10 ⁻⁴	4,17.10 ⁻³¹	2,72.10 ⁻¹⁷	41	0,24
CFUR43	1,5.10 ¹⁴	5.10 ⁻¹⁸	2,71.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻³²	5,8.10 ⁻¹⁸	5,67	0,034

TAB. 1.1 – Tableau des performances simulées pour la CFUR44 et la CFUR43.

Type	Flux maximal n.cm ⁻² .s ⁻¹	$S_{courant}$ A/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$S_{impulsion}$ cp/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$S_{fluctuation}$ A ² .Hz ⁻¹ /(n.cm ⁻² .s ⁻¹)
CFUR44	2.10 ¹²	9,44.10 ⁻¹⁸	1,4.10 ⁻⁴	7,23.10 ⁻³¹
CFUR43	1,5.10 ¹⁴	3.10 ⁻¹⁸	-	-

TAB. 1.2 – Tableau des performances mesurées pour la CFUR44 et la CFUR43.

Si nous prenons maintenant l'exemple d'une chambre à fission de type CFUR44, qui est une chambre à fission également industrielle, apte à fonctionner selon les trois modes pré-cités, impulsion, fluctuation, courant. Le flux neutronique maximal admissible est déduit de la courbe présentée sur la figure 1.10 qui présente la simulation de l'évolution de l'écrantage du champ électrique en fonction du flux neutronique incident sur le détecteur.

Les valeurs mesurées de sensibilité pour la chambre à fission CFUR44 et CFUR43 sont fournies dans le tableau 1.2. La valeur mesurée de la sensibilité en courant d'une chambre à fission de type CFUR43 est de l'ordre de 3.10⁻¹⁸ A/(n.cm⁻².s⁻¹), ce qui est en relativement bon accord avec ce qui est présenté sur le tableau 1.1. D'après la figure 1.11 qui est issue de mesures réalisées en réacteur, la CFUR43 n'est linéaire que pour un flux supérieur à 10¹⁰ n.cm⁻².s⁻¹, à température ambiante [Lescop 03]. Les résultats de simulation et de mesure sont assez cohérents entre eux, pour les chambres à fission exploitées et simulées en mode courant avec un accord de +/- 40%.

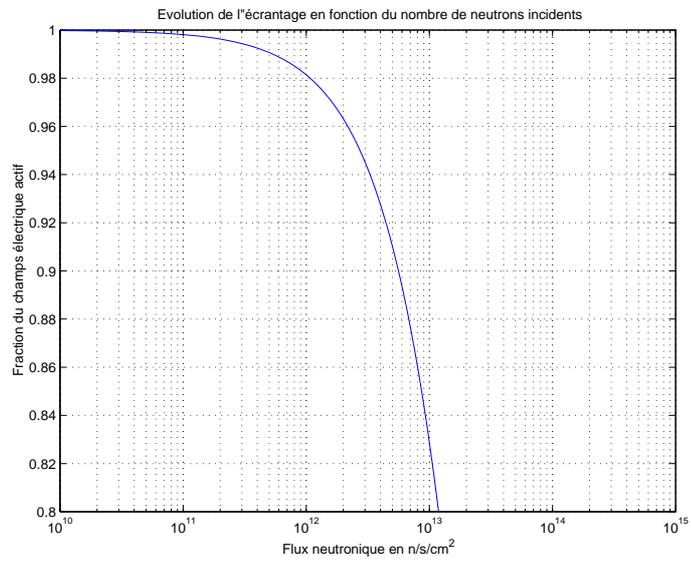


FIG. 1.10 – Ecrantage du champ électrique exprimé en % pour une chambre de type CFUR44

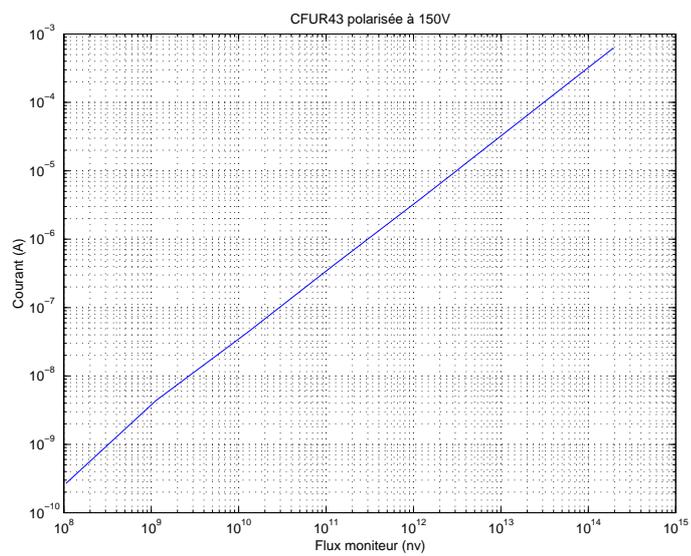


FIG. 1.11 – Courbe de linéarité mesurée en mode courant d'une CFUR43

La CFUR43 ne fonctionne qu'en mode courant en raison de la pression de gaz limitée et surtout de la nature du câble de 1 mm de diamètre qui lui est adjoint. Le code ne prend pas en compte l'effet du câble, c'est pour cela qu'il donne également une sensibilité impulsionnelle et une sensibilité en mode fluctuation. La limitation de fonctionnement de cette chambre d'ionisation en mode courant provient des performances limitées du câble monté en standard sur cette chambre à fission. Or une fois connectée à un câble de transmission de signaux fréquentiel adapté 50 ohms et immune aux parasites CEM⁶, cette chambre à fission pourrait fonctionner selon les trois modes usuels impulsion, fluctuation et courant et non plus un seul, ce qui représenterait une réelle avancée pour l'ensemble des systèmes où elle est actuellement exploitée (notamment le RIC des centrales EDF, qui est le dispositif de mesure in-core installé industriellement dans les REPs). La partie 8 traite de l'aspect lié à la propagation du signal dans les câbles à isolant minéral.

La cohérence entre les résultats des mesures et les simulations est moins bonne pour la chambre à fission CFUR44 que pour la CFUR43 principalement en raison d'incertitudes sur la conception même de la sonde, notamment sur la distribution exacte de la masse d'Uranium sur l'anode du capteur. En effet, autant la CFUR43 est un modèle de série autant la CFUR44 n'était qu'un prototype, au moment de cette étude .

Les figures 1.12 et 1.13 présentent respectivement la courbe de linéarité de la CFUR44 sous flux ainsi que l'écart à la linéarité de cette chambre, qui ont été mesurés en réacteur. Il apparaît nettement la perte de linéarité pour la chambre à 2.10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, due à la charge d'espace [Lippmann 03]. L'écart relatif se définit comme étant la différence relative entre la mesure donnée par le détecteur testé et la mesure du flux réel donnée par le système de monitoring de flux (par activation d'une pastille d'Or).

Il est possible de conclure que le code de simulation est en bon accord avec la réalité, à partir du moment où la chambre à fission est correctement modélisée, notamment au niveau de ses dimensions internes et de l'épaisseur du dépôt d'Uranium. Les différences observées entre le code de calcul et la mesure peuvent provenir de plusieurs facteurs d'influence non pris en compte par le code, comme la non simulation des pertes liées à l'atténuation du câble, de l'électronique d'acquisition (bruit ajouté au signal, effet de seuils) et des tolérances technologiques de réalisation (épaisseur du dépôt, tolérance constructeur de +/- 20%, espace inter-électrode, tolérance géométrique de +/- 10 μm). L'essentiel de l'incertitude provient de la masse réelle du dépôt d'Uranium réalisé.

Grâce aux études MEB présentées précédemment, nous avons pu toutefois corriger le code pour prendre en compte la différence entre la théorie et la réalité pour ce qui concerne l'épaisseur du dépôt, augmentation de l'épaisseur vraie du dépôt de 12 à 25 %, selon le type de chambres à fission étudiées. Néanmoins des différences subsistent, notamment au niveau de l'incertitude sur la quantité réelle d'Uranium déposée. La masse d'Uranium est obtenue indirectement par deux méthodes, la

⁶Compatibilité Electro-Magnétique

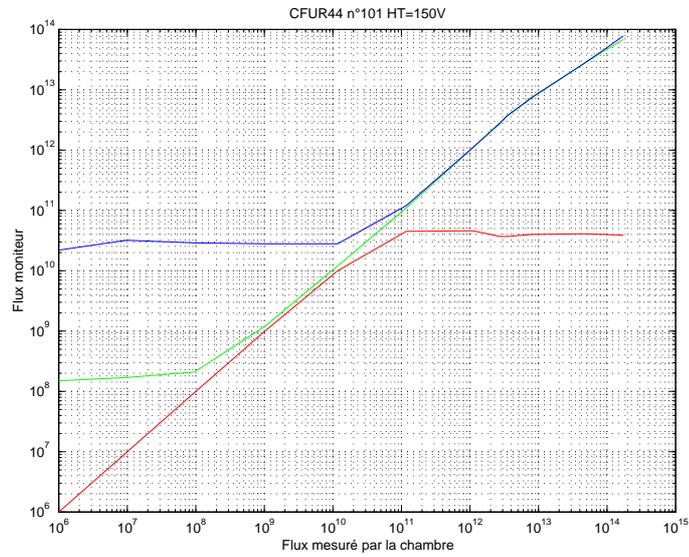


FIG. 1.12 – Linéarité de la réponse neutronique mesurée d’une chambre à fission de type CFUR44. En rouge le mode impulsion, en vert le mode fluctuation et en bleu le mode courant.

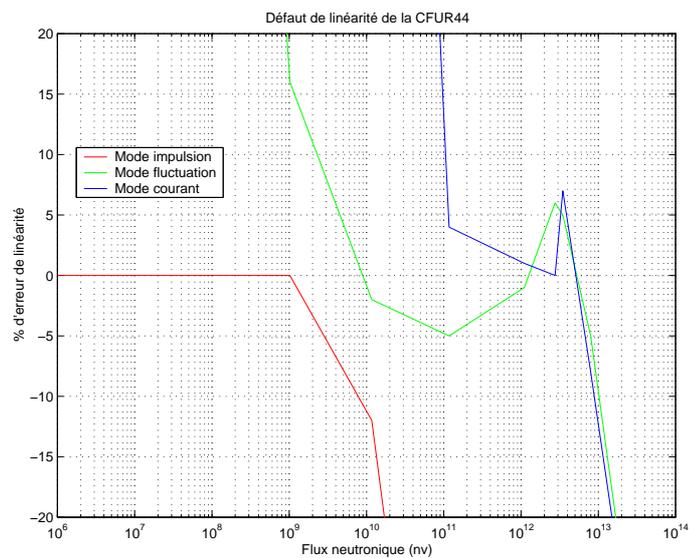


FIG. 1.13 – Écart relatif à la linéarité mesurée d’une CFUR44.

première consiste à travailler par épuisement de la solution utilisée pour le dépôt électrolytique, et, la seconde consiste à mesurer l'activité alpha du dépôt. Cette activité est générée par les impuretés d'Uranium-234. Cette mesure s'effectue dans un scintillateur de type NaI(Tl) puit. La valeur réelle de la pression du gaz est lue sur un manomètre qui engendre une erreur de +/- 0,1 bar absolu. La réalisation des soudures a une influence sur la façon dont le signal est transporté entre le capteur et l'électronique d'acquisition. Le diamètre et la nature du câble peut également permettre ou non le transport d'informations fréquentielles.

En conclusion, ce code, validé, permet de dimensionner des chambres à fission en fonction de contraintes d'entrée comme le flux neutronique maximal que doit subir le capteur dans l'environnement dans lequel il évolue. C'est l'objet de la partie suivante.

5.3 Optimisation des paramètres d'une nouvelle chambre à fission

Ce travail se sert du code de simulation précédemment mis au point pour dimensionner une nouvelle chambre à fission. Cette optimisation doit être conduite en suivant quatre objectifs.

- Il faut que les détecteurs disposent d'une pression interne suffisante pour que la charge déposée dans le gaz par les produits de fission génère un signal de courant qui soit suffisamment important pour se différencier du bruit de fond.
- L'épaisseur du dépôt d'Uranium doit être telle que la sensibilité de la chambre à fission finale soit de l'ordre de 10^{-5} cp/(n.cm⁻²) à 10^{-6} cp/(n.cm⁻²).
- L'ensemble des paramètres précédents ainsi que la tension de polarisation appliquée à la chambre doivent permettre un fonctionnement à haut flux sans que le phénomène d'écrantage partiel de champ électrique n'engendre de perte significative du signal utile ni de perte de linéarité du signal délivré vis-à-vis du flux neutronique incident.
- La nouvelle chambre à fission doit pouvoir fonctionner de façon linéaire, c'est à dire avec une dispersion inférieure à 5 % des mesures, entre 10^7 n.cm⁻².s⁻¹ et 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹.

La géométrie de ces deux chambres (CFUR43 et 44) est identique à celle de la chambre à développer pour des questions de retour d'expérience industriel particulièrement favorable. Il est possible de conduire cette analogie de fonctionnement entre ces trois détecteurs. Pour tenir les exigences de fonctionnement à la fois sur le réacteur AZUR⁷ et sur le réacteur RES⁸, il faut que la chambre fournisse un signal exploitable pour un flux thermique compris entre 10^7 à 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹. Les trois modes de fonctionnement, en impulsion, fluctuation et courant pourront être exploités sur les 7 décades de flux attendus.

⁷La pile AZUR situé sur le site du CEA Cadarache permet la réalisation d'expérience de neutronique et la recette des coeurs pour les réacteurs embarqués.

⁸Le réacteur RES est le réacteur d'essai pour la filière des réacteurs embarqués français.

Le tableau 1.3 présente les résultats simulés pour les trois modes de fonctionnement à température ambiante pour les deux détecteurs développés avec les valeurs cibles et les détecteurs réellement fabriqués. Les chambres à fission CFUR54a et CFUR54b sont les chambres simulées, alors que les chambres CFUR54 n°100 et 200 sont les deux chambres réalisées par la société Photonis. La tension nominale de polarisation est de 250V pour l'ensemble des capteurs simulés et réalisés.

La mesure de la quantité d'Uranium réellement déposée dans les détecteurs a été réalisée par l'industriel Photonis à l'aide d'un comptage par spectrométrie de particules alpha émise par le dépôt d'Uranium. Un essai complémentaire a été réalisé en 2004 permettant une mesure par dissolution en milieu acide du dépôt d'oxyde d'Uranium afin de caler la méthode de mesure de la quantité d'Uranium déposée, qui est utilisée par Photonis. Cet essai a permis de montrer une bonne corrélation entre les deux méthodes [LANIE 04], compte tenu des faibles masses en jeu et du procédé de dépôt utilisé. La mesure absolue donne 12,27 μg pour la CFUR54 n°100, alors que la mesure par spectrométrie alpha donne 15,4 μg . De même, la mesure absolue donne 6,68 μg qu'il convient de comparer aux 7,9 μg trouvés par la méthode de spectrométrie alpha pour la chambre à fission n°200. La méthode absolue consiste, après dissolution chimique du dépôt, à effectuer une spectrométrie de masse à thermo-ionisation et dilution isotopique. L'isotopie des échantillons testés est 1,311% d'Uranium 234, 93,21% d'Uranium 235 et 0,0039% d'Uranium 236. D'après ces résultats, il apparaît que la méthode de caractérisation du dépôt utilisée par l'industriel a tendance à sur-évaluer la quantité d'Uranium (comptage par spectrométrie alpha).

Il apparaît donc une différence entre les paramètres prescrits par le CEA et les valeurs réelles réalisées, fournies par la société Photonis. Lors des essais de qualification, de légères différences entre les sensibilités prévues et celles réellement mesurées ont été observées. Il faut également s'attendre à une augmentation de la valeur des sensibilités qui seront mesurées pour les trois modes et pour les deux prototypes et une baisse du flux maximal admissible, en raison d'une masse d'Uranium déposée plus importante.

La photo présentée sur la figure 1.14 présente le détecteur CFUR54 (à gauche de l'image) monté sur son câble semi-rigide et raccordé à un connecteur HN. La figure 1.15 présente un zoom sur un prototype CFUR54 avec son câble intégré de 3 mm de diamètre. Le câble utilisé est de type 1CCAc30Si50 Ω réalisé par la société Thermocoax et dont l'impédance caractéristique vaut 50 Ω .

Ces simulations ont donc permis de limiter le nombre de prototypes nécessaires pour le développement de la nouvelle chaîne d'acquisition in-core du réacteur RES. Les résultats des mesures en réacteur d'essai ont permis également de continuer d'affiner les réponses du code de simulation présenté dans la partie précédente. En définitive, l'ensemble des contraintes d'entrée est tenu dans une fourchette absolue inférieure à 20 % pour l'ensemble des paramètres des nouvelles chambres. Le jeu de paramètres final choisi à l'aide de ces travaux est donc une pression de 5 bars de gaz et une masse de 7 μg , afin de disposer d'une sensibilité suffisante y compris pour

Chambre	CFUR54a	CFUR54b	CFUR54 n°100	CFUR54 n°200
Gaz	96 %Ar et 4 % N ₂			
P gaz	5 bar	7 bar	5 bar	7 bar
Masse U-235	14 μg	7 μg	12,27 μg	6,68 μg
Dépôt E (MeV) gaz	19,09	25,4	19,3	25,03
$S_{Impulsion}$ cp/n.cm ⁻²)	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
$S_{Courant_1}$ A/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$2,5 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$
Charge pC/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	0,117	0,15	0,115	0,15
$S_{Courant_2}$ A/(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$8,8 \cdot 10^{-19}$
$S_{Fluctuation}$ A ² .Hz ⁻¹ /(n.cm ⁻² .s ⁻¹)	$1,43 \cdot 10^{-33}$	$5,8 \cdot 10^{-34}$	$1,10 \cdot 10^{-33}$	$5,45 \cdot 10^{-34}$
Flux max n.cm ⁻² .s ⁻¹	$1,8 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{14}$

TAB. 1.3 – Principales caractéristiques simulées à température ambiante des CFUR54 prescrites par le CEA (deux premières colonnes) et celles réalisées par la société Photonis (deux colonnes de droite du tableau), masse indiquée et utilisée est la masse obtenue par la méthode absolue de dissolution.



FIG. 1.14 – Chambre CFUR54 avec son câble 3 mm intégré



FIG. 1.15 – Zoom sur la chambre CFUR54 avec son câble 3 mm intégré

un flux de $10^7 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et de maintenir une linéarité de la réponse du capteur en contenant l'effet de charge d'espace à $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

6 Modes de mesure et estimateurs statistiques associés à une chambre à fission

Comme précisé précédemment, les modes de fonctionnement usuellement utilisés pour les chambres à fission sont au nombre de trois : impulsion, fluctuation, courant. Ceci permet de pouvoir couvrir l'ensemble de la dynamique de fonctionnement d'un réacteur avec un seul capteur.

Le mode impulsion et le mode courant sont opérationnels depuis de nombreuses années. Le mode fluctuation ou mode Campbell, est beaucoup moins usuel, surtout pour un système industriel. La difficulté de mise en oeuvre provient du fait que ce mode est sensible à des paramètres comme la tension de polarisation ou le vieillissement du capteur. Cette sensibilité est visible si l'ensemble de la bande fréquentielle du signal est utilisée, c'est à dire à la fois la partie basse fréquence provenant de la contribution des ions (quelques dizaines de kHz) et la partie haute fréquence provenant de la contribution des électrons (quelques centaines de kHz). En effet, les ions sont beaucoup plus sensibles aux modifications de haute tension ou de pureté du gaz de remplissage. En filtrant le signal issu d'une chambre à fission, pour que seule la contribution électronique soit prise en compte, on s'affranchit des principales difficultés de mise en oeuvre du mode fluctuation. Nous verrons dans cette partie la définition des trois modes et leurs limitations.

6.1 Mode impulsion

La sensibilité du mode impulsion se définit comme :

$$S_{impulsion} = N_0.S \quad (1.2)$$

- N_0 est le taux de réaction au sens de $\frac{\rho N_a \sigma}{A}$ où σ est la section efficace de fission, A est la masse molaire, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la masse surfacique du dépôt d'oxyde d'Uranium (qui vaut environ $10,86 \text{ g.cm}^{-3}$).
- S est la surface active du capteur, c'est-à-dire la partie du capteur où la présence d'un champ électrique permet la dérive des ions et des électrons, et donc conduit à la création d'un signal de courant induit par le mouvement des charges.

6.2 Mode fluctuation

Le fonctionnement en mode fluctuation ou mode Campbell est lié à l'application du théorème de Campbell autorisant la mesure de l'intensité d'un processus à partir

de sa variance.

L'équation ci-dessous définit la moyenne d'un signal.

$$\mu = \lambda * E[u] * \int h(t)dt \quad (1.3)$$

La variance ou écart type s au carré est définie comme étant

$$s^2 = \lambda * E[u^2] * \int h^2(t)dt \quad (1.4)$$

$h(t)$ est la réponse impulsionnelle et u est l'amplitude de h . La variable λ représente ainsi l'intensité du processus, i.e. le flux neutronique recherché. $E[\]$ est l'espérance mathématique. Il est alors possible d'estimer λ à partir de la mesure de s^2 . Ce mode de fonctionnement consiste donc à mesurer la variance du signal. Or, d'après le théorème de Campbell, l'équation suivante décrit la variance du signal en fonction de l'intensité du processus de Poisson ainsi que de la forme de base de l'impulsion ; une autre écriture de l'équation précédente donne :

$$Var(s) = \lambda. \int h^2(t)dt \quad (1.5)$$

où λ est l'intensité du processus, c'est-à-dire le flux neutronique mesuré, et $h(t)$ est la forme initiale de l'impulsion à $t = 0$, c'est à dire sans aucun effet lié au vieillissement.

En première approximation, la sensibilité en mode fluctuation de la chambre à fission est donc définie comme étant la valeur de la variance multipliée par un coefficient de conversion entre les unités électriques et les unités physiques.

La variance $Var()$ devient alors :

$$Var(s) = \lambda \int \left(\underbrace{h(t)}_{\text{Chambre}} * \underbrace{\Gamma(t)}_{\text{Electronique}} \right)^2 dt \quad (1.6)$$

où $h(t)$ représente la forme de l'impulsion provenant de la chambre à fission et qui dépend du vieillissement du gaz (présence d'oxygène et de produits de fission gazeux qui perturbent la collecte nominale des charges au sein de l'espace inter-électrode). La fonction Γ représente quant à elle la réponse impulsionnelle de l'ensemble de l'électronique, y compris le filtre passe bande principal. La partie propre à la chambre à fission est convoluée par celle propre à l'électronique.

6.3 Mode courant

Le mode courant d'une chambre à fission correspond au fonctionnement d'une chambre d'ionisation. Par définition, l'ensemble des charges générées dans le capteur sont collectées (à l'issue d'un temps plus ou moins long correspondant à la dérive des charges). Pour ce faire, la chambre doit être dans son plateau de fonctionnement en mode saturation (sinon il y a possibilité de recombinaison des charges primaires

en bas de plateau de saturation, et de multiplication des charges en haut de plateau de saturation).

Le taux de réaction dans le dépôt ne doit pas induire de phénomène de charge d'espace nuisible à la collecte complète des charges et donc au fonctionnement linéaire de la chambre à fission. Il existe donc un triplet :

- quantité d'Uranium
- pression du gaz
- tension de polarisation

qui est optimum pour le flux maximal recherché.

La sensibilité en courant vaut donc :

$$S_{courant} = N_0 \cdot I_0 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot S \quad (1.7)$$

- N_0 est le taux de réaction au sens de $\frac{\rho N_a \sigma}{A}$ où σ est la section efficace de fission, A est la masse molaire, N_a est le nombre d'Avogadro, ρ est la masse surfacique du dépôt d'oxyde d'Uranium.
- I_0 est la quantité de charges générée par le parcours d'un produit de fission dans la zone sensible de la chambre à fission, i.e. dans la zone présentant un champ électrique notable, à l'exclusion des zones dites mortes qui n'en possèdent pas. Une valeur typique de I_0 peut être fixée à environ 200000 paires d'ions par mm et par bar pour un gaz de remplissage de type Argon (elle peut être calculée à l'aide d'un logiciel de type SRIM). Il s'agit dans ce cas d'une valeur moyenne.
- S est la surface du capteur. Renormaliser par S permet d'avoir la sensibilité globale du capteur et pas uniquement la sensibilité surfacique.

Il apparaît clairement que la pertinence des simulations est très liée aux connaissances théoriques portant sur le nombre de charges unitaires générées par l'interaction des ions (produits de fission) au sein du gaz de remplissage. Afin d'améliorer ces résultats, il faudrait mettre en place des séries de mesures auprès d'accélérateurs pour analyser la création de charges dans les mélanges gazeux rencontrés au sein des chambres à fission lorsqu'ils sont soumis à une irradiation d'ions lourds (insertion d'Oxygène dans le mélange gazeux à différents niveaux de concentration pour simuler une perte d'étanchéité partielle de la chambre à fission, étude de la nature du mélange gazeux sur la création de charge, notamment lorsque des produits de fission gazeux viennent se mélanger au système gazeux nominal de la chambre à fission).

6.4 Méthode générique d'alignement des modes

Nous avons vu dans les parties précédentes, la façon dont sont mis en oeuvre les trois modes de fonctionnement d'une chambre à fission. Ces modes sont associés à une plage de flux et ne peuvent être utilisés seuls sur toute la dynamique de fonctionnement d'un réacteur. Il convient de les raccorder les uns aux autres afin de disposer d'une mesure neutronique continue.

Pour les besoins de cette continuité de mesure, qui est liée à la sûreté de fonctionnement du réacteur, le recouvrement d'une décade de flux entre chaque mode de fonctionnement est requis. Ceci nécessite donc que les modes soient continûment "alignés" entre eux. La méthode que nous proposons dans ce paragraphe permet d'y parvenir et de garantir le fonctionnement du calculateur de façon nominale.

La figure 1.16 présente un exemple d'alignement entre modes. Le calculateur cherche une cohérence, c'est à dire une différence entre les deux voies de mesure inférieure à 10 % sur une décade de flux neutronique. Si cette cohérence n'est pas trouvée, il génère automatiquement un arrêt d'urgence du réacteur, d'où l'importance de ce réglage.

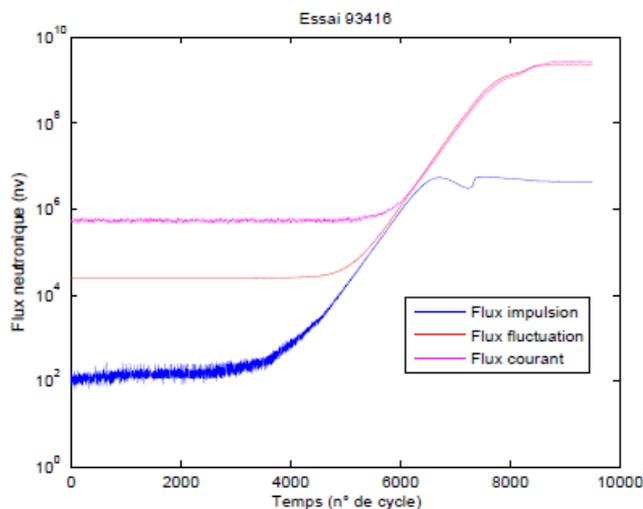


FIG. 1.16 – Exemple d'alignement entre les modes impulsion, fluctuation et courant. Le flux neutronique est tracé en fonction du temps exprimé en cycle (1 cycle calculateur vaut environ 300 ms)

Malgré la prise en compte de l'ensemble des paramètres décrits dans les chapitres précédents, il reste un paramètre d'ajustement propre à chaque réacteur. La longueur du câble mis en oeuvre, propre à chaque installation, peut induire une modification du signal électromagnétique perturbateur pour le calculateur CCN. Or les modes de fonctionnement sont sensibles aux modifications des conditions de propagation du signal (atténuation), mais aussi aux conditions électromagnétiques (compatibilité électromagnétique ou CEM). Il convient donc d'ajuster les paramètres numériques des modes de fonctionnement du calculateur afin d'avoir un alignement des modes. Les coefficients de sensibilité théoriques pour ces trois modes de fonctionnement sont entrés dans le calculateur après la recette en usine des détecteurs, qui valide la fin de la fabrication du détecteur.

La méthode proposée repose sur le mode de fonctionnement théoriquement le moins impacté par les problèmes de transmission du signal, à savoir le mode courant. A partir d'une mesure en mode courant, on ajuste le gain numérique du mode fluctuation dans la zone de recouvrement, puis, le mode impulsion (idem dans la zone de recouvrement entre le mode fluctuation et le mode impulsion). Cette méthode

correspond donc à un alignement par le haut des modes, qui n'est possible que parce que la chaîne in-core n'est pas classée comme élément de sûreté pour le réacteur. Pour les chaînes ex-core et compte tenu des aspects liés à la sûreté, l'alignement s'effectue nécessairement par le bas (i.e. depuis le mode impulsion) et les résultats des essais préalables sont donc de première importance pour fixer les paramètres de fonctionnement par défaut de la chaîne de mesure pour les modes fluctuation et courant.

Sur un palier stabilisé du réacteur compris entre $xx \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $yy \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ au niveau de la chambre à fission (xx et yy étant les bornes inférieures et supérieures de la zone de recouvrement), la double mesure en mode courant et en mode fluctuation est comparée. La valeur de la mesure en fluctuation est alors ajustée par coefficient pour correspondre à la valeur du mode courant. La même méthodologie est conduite entre le mode fluctuation et le mode impulsion. Dans ce cas, il faut que le fonctionnement du réacteur soit compris entre un flux de $xx \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $yy \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à l'emplacement de la chambre à fission (xx et yy étant les bornes inférieures et supérieures de la zone de recouvrement).

Cette nouvelle méthode d'alignement entre modes de fonctionnement est absolument indispensable par rapport à l'état de l'art du pilotage des réacteur puisque le basculement entre les modes de fonctionnement est automatique dans le calculateur de chaînes nucléaires contrairement à l'ensemble des installations tant civiles que militaires actuellement en exploitation.

7 Effet de l'environnement et du vieillissement sur le fonctionnement d'une chambre à fission

L'ensemble des modes de fonctionnement décrit précédemment, y compris leur raccordement sont sujets à des dérives dans l'exploitation d'une chambre à fission. Ces dérives doivent donc être repérées et anticipées afin d'assurer une sûreté de fonctionnement optimal de la chaîne de mesure neutronique. Cette partie liste et analyse donc de façon exhaustive l'ensemble des paramètres d'influence sur le fonctionnement d'une chambre à fission.

7.1 Effet de la température

L'influence de la température sur le comportement du capteur est complexe, néanmoins, il est possible d'identifier un certain nombre de points parmi lesquels :

1. Il est possible de considérer le passage de la température ambiante vers la température de fonctionnement finale à 310°C comme s'accompagnant d'un doublement de la pression de par la relation des gaz parfaits $PV=nRT$, le volume de la chambre étant constant. Ceci entraîne une modification du flux maximal admissible en raison d'une augmentation du nombre de charges générées dans le capteur, pour un taux de réaction identique dans le dépôt.

La probabilité d'interaction est en effet plus forte entre les produits de fission et les molécules constitutives du gaz de remplissage. Expérimentalement, les impulsions unitaires présentent des amplitudes constantes en fonction de la température par contre leur largeur est accrue lorsque la température s'accroît.

2. L'augmentation globale de la température induit également une augmentation de l'énergie thermique moyenne des neutrons du réacteur, ce qui se traduit par une réduction de la sensibilité du détecteur compte tenu de la baisse de la section efficace moyenne de fission du dépôt d'Uranium. Ce phénomène est favorable dans notre cas pour un fonctionnement à haute température, car plus la sensibilité baisse, moins le champ électrique est perturbé au sein du détecteur par le phénomène d'écrantage de champ électrique dû au phénomène de charges d'espace.
3. L'augmentation de la température engendre une augmentation de la valeur de la tension de polarisation pour atteindre le point de fonctionnement en mode saturation de la chambre d'ionisation, en raison de l'augmentation de la densité de charges.
4. Si la température de fonctionnement dépasse la température à laquelle les pièces mécaniques constitutives de la chambre à fission ont été dégazées, il est possible d'observer un dégazage de ces mêmes structures. Ce phénomène induit une pollution du gaz, notamment avec de l'Oxygène.

En outre la dilatation de l'ensemble des matériaux constitutifs de la chambre peut avoir une influence, notamment sur la tenue mécanique dans le temps des isolants et leur maintien à haute température et à haute tension dans le temps.

7.2 Usure du dépôt

Le code développé permet également d'évaluer le taux d'usure des chambres en fonction de la durée de fonctionnement et du flux intégré qu'elles ont subi. Le flux intégré pris en compte pour le calcul de la perte de sensibilité correspond à 1000 heures de fonctionnement au flux nominal de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ soit une fluence en neutrons thermiques intégrée de $3,6.10^{20}$ n.cm⁻².

La loi de consommation du dépôt est donnée par l'équation 1.8, qui est une approximation considérant une irradiation continue. Il faut prendre en compte la section efficace de fission correspondant à la consommation du dépôt d'Uranium 235. La valeur prise en compte pour la section efficace est celle la plus pénalisante, c'est à dire celle qui correspond à une énergie des neutrons thermiques (spectre neutronique conventionnel à 2200 m.s⁻¹ soit 25 meV). Dans ce cas, la section efficace totale pour l'Uranium 235 vaut 600 barn⁹.

⁹Cf. JEF Version 2.2

$$C = (1 - e^{-\sigma \cdot \phi \cdot 10^{-24}}) * 100 \quad (1.8)$$

- où C est perte de sensibilité relative exprimée en %
- où σ est la section efficace totale d'absorption du dépôt en barn
- où ϕ est le flux intégré en n.cm⁻²

Il faut noter que la composante épithermique, selon son importance, peut également contribuer au signal final. Cette contribution est d'ailleurs augmentée si la température est elle-même augmentée. Une chambre à fission est considérée par l'exploitant comme "usée" lorsqu'elle a perdu environ 10 % de sa sensibilité pour une chambre in-core ce qui correspond à environ 1000 heures de fonctionnement, et, 1 % pour les chambres ex-core, ce qui correspond à environ 10 ans de fonctionnement en continu auprès d'un réacteur fonctionnant à pleine puissance.

7.3 Usure du gaz

Outre l'usure du dépôt, le vieillissement des chambres à fission induit la modification de nombreux paramètres mécaniques au nombre desquels :

- L'évolution des caractéristiques mécaniques des métaux et des revêtements métalliques conduit à une fragilisation des soudures et des brasures ayant pour conséquence l'apparition de micro-fuites. Ces micro-fuites ont pour conséquence de modifier à la fois la pression et la nature du gaz de remplissage, impactant de ce fait le dépôt d'énergie des produits de fission. Ainsi, la charge générée est dans ce cas plus faible. Elle conduit à la génération d'impulsions d'amplitudes nettement plus faibles que lorsque le détecteur était "neuf", i.e. dont le mélange gazeux est constitué d'Argon à 96% et d'Azote à 4%. Ce phénomène est consécutif à une modification des performances de collecte des charges en raison des mobilités μ^+ et μ^- impactées négativement par ce changement de composition (présence de gaz électroaccepteur). La pente de la courbe de saturation ($i=f(\text{ddp})$) est une indication de la modification de la mobilité des espèces ioniques. En effet, celle-ci est fonction de l'augmentation de la tension et donc du champ électrique régnant dans la chambre d'ionisation.
- Le dégazage des matériaux peut également avoir une influence. Même si lors de la fabrication les pièces sont une première fois dégazées. Des molécules gazeuses peuvent se retrouver adsorbées par la surface durant la phase de montage. La production intense de produits de fission gazeux peut entraîner des changements dans la nature même du gaz de remplissage avec pour principale conséquence des recombinaisons et attachements électroniques accrus sans qu'il y ait nécessairement une fuite de gaz [Barouch 01].
- Les noyaux composant le gaz peuvent également être transmutés.
- La migration éventuelle des molécules du gaz entre le volume utile et le volume mort du détecteur en fonction de la température peut provoquer des variations de sensibilité en fonction de la température.

Une chambre à fission est une chambre d'ionisation. Ainsi, si la tension appliquée à ses bornes est suffisante pour collecter tous les ions créés dans le gaz, le courant

sortant du détecteur est linéaire en fonction du débit de fluence neutronique.

Dans la pratique, les effets de recombinaison observés à forts débits de fluence neutronique sont proportionnels à la concentration volumique des ions positifs et négatifs créés (effet de charge d'espace). Cet effet a donc pour conséquence d'augmenter la pente de la courbe de saturation [Duchêne 81]. De même, la dégradation du dépôt ou la perte de l'étanchéité des capteurs peut induire une baisse de la pente du plateau de courbe de saturation.

Par ailleurs, l'accumulation des produits de fission gazeux et la désorption des gaz inclus dans les parois accentuent la pente de la courbe de saturation. La pente de la courbe de saturation augmente donc naturellement avec le débit de fluence mais également avec la fluence intégrée, du fait de la pollution du gaz de remplissage et de la modification de la mobilité des charges qui en résulte. Les produits de fission générés peuvent être des isotopes gazeux à température ambiante comme le Xénon et le Césium qui sont les plus abondants (environ 19% de l'ensemble des produits de fission générés sont gazeux). Cette modification de la composition du mélange gazeux nuit à la distribution temporelle du signal physique créé par l'interaction des produits de fission avec le gaz (la charge totale est conservée mais l'amplitude maximale est diminuée et le signal allongé). De plus, certains produits de fission comme le Césium sont des métaux qui peuvent en fonction des conditions de température et/ou de pression se condenser sur toute ou partie des électrodes ou des isolants dégradant de ce fait l'isolement global de la chambre d'ionisation.

L'absence, essentiellement pour des questions de coût, d'un retour d'expérience global intégrant un plan d'expérience cohérent pour l'observation de l'ensemble des paramètres de vieillissement (évolution de la nature des gaz et de leurs pressions partielles respectives, évolution de la composition isotopique du dépôt, nature des dépôts des produits de fission sur les électrodes ou sur les isolants, etc.) d'une chambre à fission est pénalisant pour une évaluation quantitative et réaliste de l'importance globale de l'ensemble de ces effets et de leur importance relative.

D'une façon globale, un suivi de l'évolution de la forme de la courbe de saturation ainsi que celle de la courbe de discrimination¹⁰ permet d'estimer l'état de dégradation du capteur. La courbe de discrimination pour le mode impulsion est une représentation de la distribution des amplitudes des impulsions en sortie de détecteur en fonction de la tension appliquée au détecteur. Plus la mobilité des ions et des électrons sera affectée par la pollution du gaz de remplissage, plus les impulsions vont s'élargir temporellement. C'est à dire que pour une intégrale constante d'une impulsion typique, l'amplitude maximale sera plus faible. Cette représentation graphique qu'est la courbe de discrimination permet de déceler ce problème dans une certaine mesure. Nous verrons dans la suite de l'exposé que cette méthode ne détecte pas avec suffisamment de finesse un début de dégradation d'un capteur. Cette courbe est le pendant de la courbe de saturation du mode courant. La courbe de saturation permet de suivre la façon dont sont collectées les charges dans le capteur :

¹⁰La courbe de discrimination consiste à tracer le taux de comptage en fonction du seuil appliqué au signal impulsionnel

si cette collecte est perturbée, comme par exemple dans le cas de la présence d'une pollution du gaz de remplissage, cette dynamique de collecte est perturbée. La pente du palier de saturation se dégrade alors. La mesure de la pente du palier est donc un indicateur de dégradation de la chambre d'ionisation.

Le MTBF¹¹ mesuré sur les chambres à fission de type CFUL01, fabriquées par Photonis, est d'environ 500 000 heures avec un fonctionnement de type réacteur, c'est à dire des périodes de fonctionnement à pleine puissance (plusieurs mois) entrecoupés d'arrêts de courte durée (quelques semaines).

7.4 Analyse globale du vieillissement

L'analyse des défauts des chambres à fission est généralement réalisée par deux types de mesure, à savoir les courbes de palier haute tension, qui permettent d'analyser le point de fonctionnement de la chambre d'ionisation, et les courbes de palier dites de discrimination qui permettent de réaliser une analyse en amplitude des impulsions issues du capteur.

Par ailleurs, la détérioration des caractéristiques électriques et mécaniques des isolants produit également une baisse de la valeur de résistivité globale de la chambre et donc l'apparition d'un courant de fuite ainsi que potentiellement des micro-claquages à très hautes tensions.

Comme nous l'avons observé, les vieillissements liés à des pertes de gaz ou des modifications de la nature du gaz de remplissage peuvent être vus grâce à ces mesures. Notre travail a consisté à trouver de meilleurs indicateurs dans le cas des chaînes neutroniques ex-core et d'analyser l'impact de ce vieillissement sur les modes de fonctionnement mis en oeuvre dans le calculateur de chaîne nucléaire.

7.4.1 Mesures temporelles

Un certain nombre de chambres à fission de type CFUL, qui sont des chambres à fission ex-core à câble intégré, ont été testées en laboratoire après avoir fonctionné sur plusieurs réacteurs. Elles ont été déposées, soit parce qu'elles ont été considérées comme défectueuses lors des tests de bon fonctionnement périodiques du réacteur, soit à l'occasion d'une jouvence du réacteur.

Compte tenu des formes des impulsions, après conditionnement par le préamplificateur à collecte de courant, un ajustement gaussien est suffisant pour rendre compte de la forme temporelle de l'impulsion neutronique unitaire. Cette forme de courbe est due à la convolution du signal physique par la fonction de transfert du pré-amplificateur. Ce signal peut être ajuster par une gaussienne. La figure 1.17 présente une impulsion typique d'une chambre à fission opérationnelle. La forme gaussienne de l'impulsion est conservée même pour des chambres défectueuses. Le

¹¹Mean Time Before Failure : Temps Moyen Avant Défaillance

bon fonctionnement du capteur est alors déterminé par les paramètres temporels de la gaussienne, à savoir sa largeur temporelle.

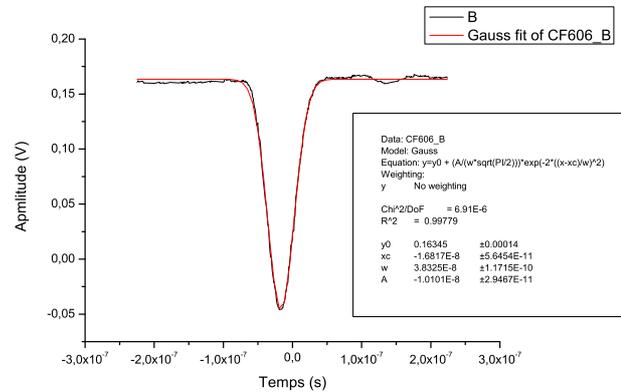


FIG. 1.17 – Forme temporelle de l’impulsion d’une chambre à fission opérationnelle

Une chambre à fission peut présenter un courant de fuite nominal, et, ne pas être opérationnelle. Dans ce cas, le problème le plus probable provient d’une rupture d’étanchéité du passage étanche. Dès lors, la composition du gaz est suffisamment modifiée pour influencer sur la dynamique de collecte des charges dans le capteur. Ceci impacte la largeur de l’impulsion (ralentissement de la dynamique de collecte) et son amplitude moyenne. La charge globale est conservée. L’intégrale d’une impulsion issue d’un détecteur sain et celle du même détecteur dégradé est constante. C’est ce qui se passe pour certaines chambres à fission dont le courant de fuite est nominal mais qui présentent un comportement défectueux lorsque le signal est observé à l’oscilloscope.

La figure 1.18 synthétise les ajustements gaussiens qui ont pu être conduits sur les signaux mesurés aux bornes des chambres à fission testées. Les deux paramètres (largeur et amplitude de la gaussienne) sont tracés l’un en fonction de l’autre pour un certain nombre de chambres à fission testées durant notre étude. La figure 1.18 présente trois régions distinctes qui permettent de séparer les chambres à fission qui fonctionnent (109,606,562) de celles inopérantes. Les chambres à fission n°141, 137 et 139 présentent vraisemblablement un défaut d’étanchéité, ce qui entraîne des impulsions longues en raison de la présence d’oxygène. En effet, après dégonflage, l’oxygène peut pénétrer dans la chambre à fission, soit de façon permanente soit de façon intermittente en fonction de la nature du défaut mécanique conduisant à ce type de défaut. La composition du gaz de remplissage s’apparente alors à celui de l’air aux conditions normales de température et de pression. Néanmoins, on peut noter toutefois que leur amplitude moyenne est plus importante que les chambres considérées comme opérationnelles par l’exploitant, contrairement à ce à quoi nous aurions pu nous attendre. Leurs câbles sont peut être moins abîmés que celui des chambres opérationnelles, l’atténuation liée au câble influence directement l’amplitude maximale de l’impulsion physique. Quant aux chambres à fission 239 et 532, elles ont un comportement impulsif proche des chambres opérationnelles. Néanmoins elles

présentent un courant de fuite important lié vraisemblablement à un problème au niveau du câble intégré. Ce dernier a dû perdre partiellement sa propre étanchéité suite à une sollicitation mécanique trop prononcée. Ses performances de électriques ont donc été dégradées. Il faut noter également le comportement des chambres 140 et 152 qui est différent des autres chambres défectueuses. On soupçonne un mode de dégradation différent et/ou une dégradation plus prononcée avec probablement une perte complète de l'étanchéité associée à une dégradation importante du câble, suite à une fissure ouverte de ce dernier.

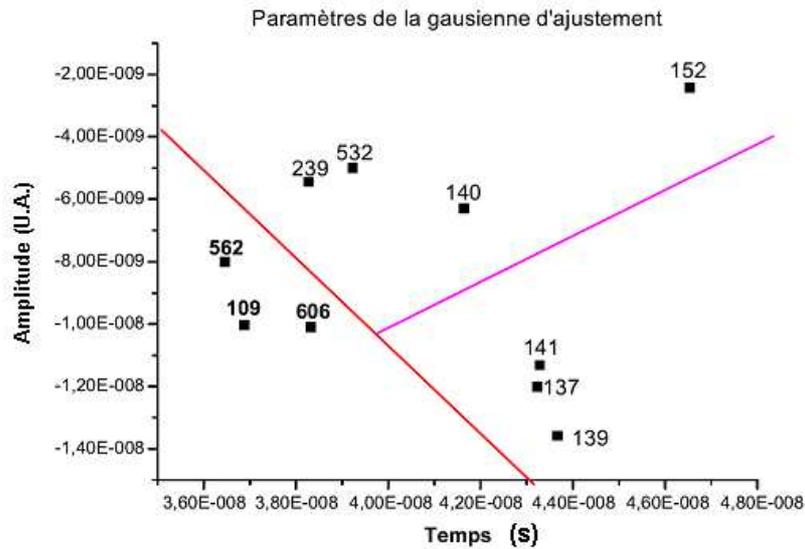


FIG. 1.18 – Tracé des paramètres de la gaussienne d'ajustement : Amplitude en fonction de la largeur de la gaussienne

Pour les chambres à fission, la pénétration d'oxygène dans le capteur (perte d'étanchéité, vraisemblablement au niveau du passage étanche ou de la fermeture du queusot) induit un allongement de l'impulsion donc le paramètre Temps va croissant avec ce mode de dégradation. En revanche, la diminution du paramètre Largeur, i.e. amplitude des impulsions, provient certainement d'une dégradation électrique du passage étanche et/ou d'une perte partielle de l'isolement du câble due à de trop fortes ou de nombreuses sollicitations mécaniques (manipulation manuelle fréquente du détecteur).

7.4.2 Mesures fréquentielles

La mesure fréquentielle du signal peut être réalisée pour l'analyse prédictive de la dégradation des capteurs. Cette méthode peut être utilisée pour les capteurs ex-core utilisés sur les réacteurs industriels. Il s'agit ici de mesurer la densité spectrale de puissance des signaux issus des capteurs neutroniques. Compte tenu de la mise en oeuvre particulière, ie. plusieurs dizaines de mètres entre le capteur et son électronique de traitement, nous devons utiliser un pré-amplificateur dit à collecte de courant qui effectue, grâce à sa trans-impédance la conversion courant-tension. Ce type de dispositif se doit de présenter une bande passante au moins égale à deux

fois la bande passante du signal étudié. Cette approche permet de distinguer de façon plus nette les contributions au signal des parties ioniques (basse fréquence, i.e. quelques kHz) et électroniques (haute fréquence, i.e. quelques dizaines à quelques centaines kHz). Or nous avons pu montrer que la contribution ionique au signal est particulièrement sensible aux phénomènes environnementaux de la chambre d'ionisation, comme la pollution par de l'Oxygène.

L'effet d'intégration lié à la capacité parasite du câble effectue un premier filtrage de l'information. Il a donc un effet direct sur le module et la distribution fréquentielle de la densité spectrale de puissance. Néanmoins, la méthode proposée consiste à suivre la dégradation d'un capteur dans le temps avec cette méthode. La contribution du câble à la réponse globale du capteur est donc pris en compte puisque c'est une méthode relative qui est proposée ici.

La figure 1.19, présente la comparaison de l'analyse fréquentielle pour certaines chambres à fission. Il apparaît une nette différence entre les chambres à fission opérationnelles (CFUL08) et les autres, notamment au niveau des basses fréquences (CF140). L'analyse fréquentielle est ensuite filtrée par une moyenne glissante réalisée sur 25 échantillons afin d'observer plus finement le comportement global et l'évolution du spectre fréquentiel de la chambre à fission analysée.

La figure 1.20 propose une comparaison globale entre les chambres que nous avons pu tester. Il apparaît nettement trois familles de comportement. La chambre à fission n°140 exhibe une contribution ionique forte (autour de 12 kHz) alors que les chambres à fission opérationnelles, n°606 et 239, montrent un comportement relativement plat. La contribution ionique au signal est située dans la plage de fréquences allant de 5 kHz à 30 kHz. La bosse obtenue est due à la présence d'ions dans le gaz. La contribution de l'oxygène peut ainsi être reliée à l'amplitude de cette bosse dans cette zone fréquentielle située à relativement basse fréquence.

7.4.3 Analyse des résultats expérimentaux

Par l'analyse spectrale il est possible de déceler des problèmes de fuite de gaz. Le positionnement le plus probable pour qu'une telle fuite se produise, se situe au niveau du passage étanche. Celui-ci constitue la liaison entre la partie sous pression de la chambre à fission et l'âme du câble. Ce dernier correspond donc à l'interface avec le milieu extérieur. La pénétration d'oxygène influence également la forme temporelle des impulsions. L'amplitude généralement est plus faible. Le temps de montée de l'impulsion est plus important. Un élargissement du signal lié à la présence d'ions électro-négatifs peut ainsi être observé. Cette méthodologie est en cours d'étude pour proposer à l'exploitant nucléaire une nouvelle méthode de mesure de maintenance prédictive pour ces capteurs permettant de déceler précocement un mode de dégradation privilégié.

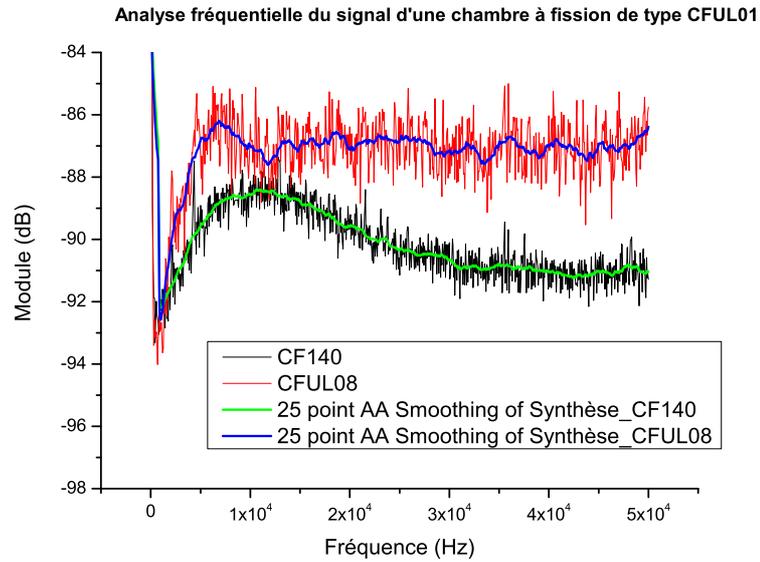


FIG. 1.19 – Analyse fréquentielle deux chambres à fission : une opérationnelle (en rouge et bleu et une défective en noir et vert). La courbe lisse est obtenue par une moyenne glissante effectuée sur 25 points.

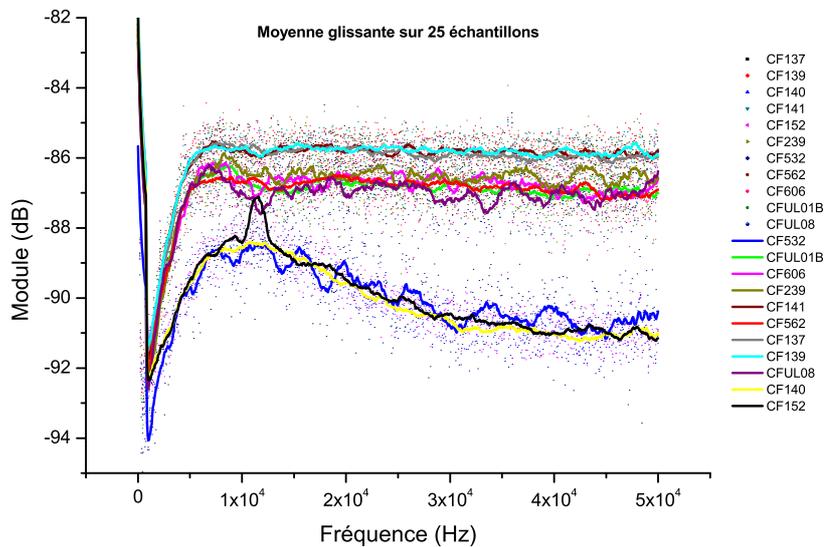


FIG. 1.20 – Synthèse de la comparaison entre les analyses fréquentielles de l'ensemble des chambres à fission testées. Les informations ponctuelles sont filtrées par une moyenne glissante pour fournir les courbes solides.

7.5 Maintenance prédictive

Contrairement à son homologue in-core, les contraintes de fonctionnement du système ex-core sont ici plus d'ordre sécuritaire, i.e. le capteur neutronique doit être en mesure de continuer à fonctionner même en cas d'incident ou d'accident graves, ce qui implique des exigences particulières sur sa réalisation et donc des choix de conception pour le rendre robuste à ce genre de stress mécanique. La dynamique de flux s'étend des très faibles flux (au moment du chargement du coeur) à des flux de l'ordre de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ au niveau puissance, en fonctionnement nominal.

Les détecteurs actuellement utilisés pour les mesures ex-core dans les réacteurs EDF sont des chambres d'ionisation à dépôt de Bore pour les niveaux de flux "intermédiaire" et "puissance". Ces capteurs sont exploités en mode courant. Pour couvrir l'ensemble de la dynamique du flux réacteur, il faut utiliser trois types de chambres, dites de démarrage (qui peuvent être également des compteurs proportionnels à dépôts de Bore), de niveau intermédiaire (elles sont compensées en gamma par une chambre interne sans dépôt polarisée en inverse par rapport à la chambre principale contenant le dépôt de Bore), et enfin de niveau puissance. Bien que très robustes, elles ne répondent pas complètement au besoin de limitation du nombre de voies de mesure. En ce sens les chambres à fission étudiées dans le cadre de nos travaux sont plus prometteuses, notamment en raison du fort dégagement énergétique (Q de réaction) lors de la fission de l'Uranium et de la possibilité de les exploiter selon trois modes de fonctionnement.

Les études actuelles portent sur la maintenance prédictive des capteurs pour éviter des arrêts de tranche fortuits liés à la défaillance d'une chaîne de mesure lors du fonctionnement en puissance (il ne s'agit pas d'un arrêt d'urgence puisque le système en logique 2/3 garantit à l'exploitant de pouvoir arrêter son réacteur dans des conditions optimales de sûreté). Ainsi, comme le montre la figure 1.21, ces chambres d'ionisation à dépôt de Bore sont multi-sections (i.e. plusieurs capteurs sont distribués sur la longueur de la chambre d'ionisation afin de couvrir l'ensemble de la hauteur du coeur du réacteur électrogène). Des études en cours dans notre groupe ont pu montrer, sur site et en exploitation, que certaines de ces sections pouvaient commencer à se dégrader impactant directement la réponse fréquentielle du capteur. C'est l'objet des figures 1.22 et 1.23 qui montrent pour deux détecteur, l'un opérationnel et l'autre présentant deux sections défectueuse. Ce défaut est lié à l'introduction d'oxygène via une micro-fuite vraisemblablement au niveau des soudures. Cette introduction de gaz a pour conséquence une modification de la vitesse de dérive des ions et finalement une modification de la structure fréquentielle du signal par rapport au comportement observé pour un capteur intègre, comme présenté sur la figure 1.23.

En définitive, les méthodes usuelles de mesure de courbe de saturation et de courbe de discrimination ne permettent pas de détecter précocement une dérive lente d'un capteur. La mesure fréquentielle permet de détecter ces dérives plus rapidement (environ 18 mois) mais nécessite des précautions de mise en oeuvre, notamment en ce qui concerne la stabilité de la fluence neutronique à laquelle est effectuée cette mesure entre deux campagnes de caractérisation, la nature du câble mis en oeuvre. En effet, il faut que le signal fréquentiel puisse être propagé par le câble tant du

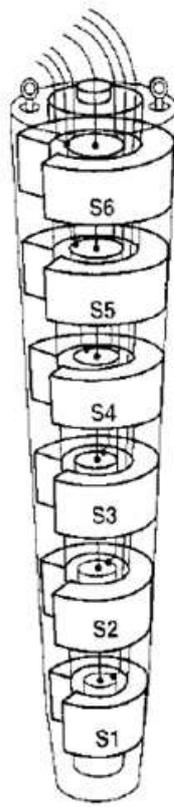


FIG. 1.21 – Schéma d'un détecteur chambre d'ionisation à dépôt de Bore multisection

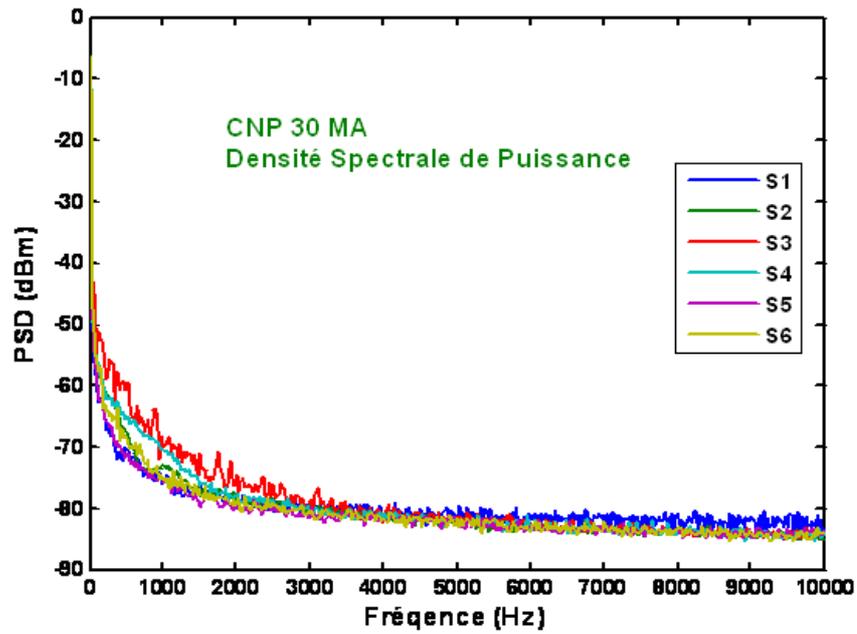


FIG. 1.22 – Densité spectrale de puissance pour un capteur sain. On distingue nettement les contributions des six sections qui sont quasi superposables

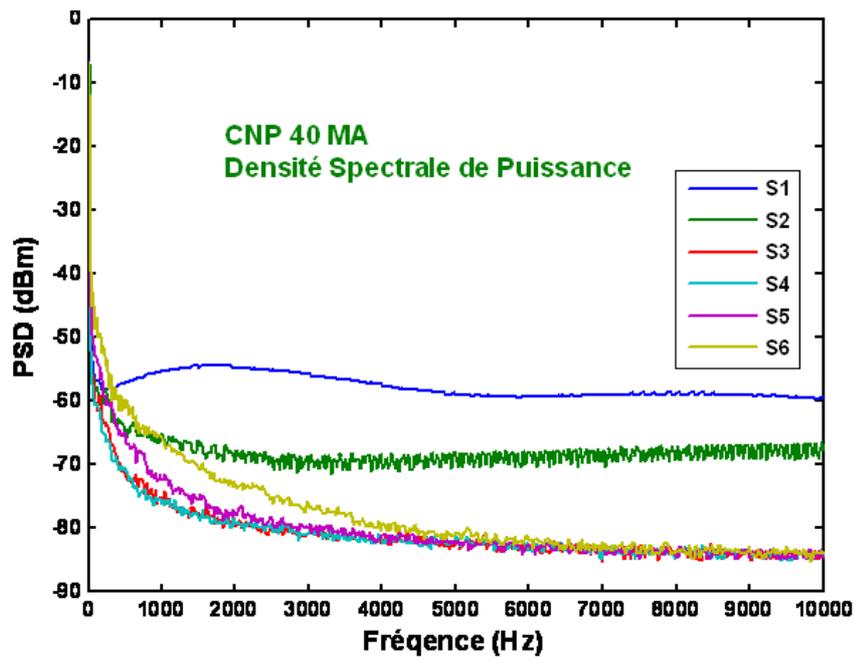


FIG. 1.23 – Densité spectrale de puissance pour une chambre d’ionisation multi-section dont deux sections (S1 et S2) ont subi une fuite de gaz avec pénétration d’oxygène

point de vue de l’impédance caractéristique que de son atténuation. Dès lors Ces mesures peuvent être effectuées à tous les niveaux de flux neutroniques.

7.6 Évolution des coefficients de sensibilité

L'impact du vieillissement des capteurs sur chacun de leurs modes de mesure est analysé dans cette partie. Il s'agit de la modification, avec le temps, des sensibilités des modes impulsion, fluctuation et courant des chambres à fission.

7.6.1 Mode impulsion

La figure 1.24 présente les courbes de discrimination¹² qui ont pu être réalisées lors des qualifications de la CFUR64. Elles ont été réalisées à puissance du réacteur nulle et à 0,1% de la puissance nominale car ce sont les deux seuls niveaux de flux où le système peut encore fonctionner en mode impulsion et permettre ainsi la réalisation de courbes de discrimination. Le nombre d'impulsions présentant des amplitudes importantes diminue lorsque le détecteur vieillit, ce qui correspond à un élargissement des impulsions (effet lié au gaz) ou aux recombinaisons de charges proches des parois du détecteur. Il faut donc veiller à ce que le seuil de déclenchement du discriminateur soit situé juste au-delà des amplitudes des signaux générés par le rayonnement gamma et par l'activité alpha propre au dépôt du détecteur. Ce réglage se fait généralement au point d'inflexion de la courbe.

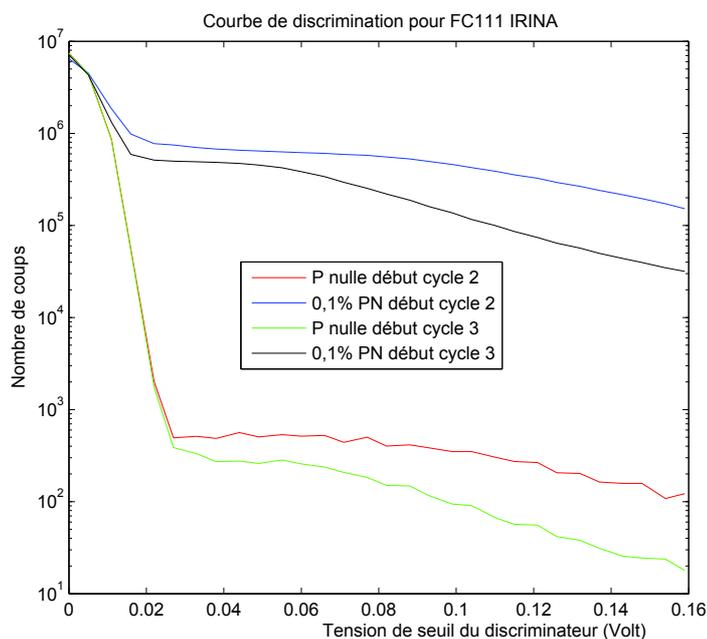


FIG. 1.24 – Courbes de discrimination (comptage en fonction du seuil du discriminateur), détecteur pour deux puissances du réacteur, 0 et 0,1 % PN, réalisées à deux stades de la vie du capteur

¹²La courbe de discrimination est obtenue par mesure du comptage issu du capteur pour un temps d'acquisition fixe, en faisant varier le seuil du discriminateur à partir duquel s'effectue le comptage. C'est une autre façon de voir une analyse des amplitudes des impulsions issues d'un capteur

Des baisses de sensibilité globales de l'ordre de 40% peuvent être observées sur les chambres à fission miniatures, avec un seuil de discrimination réglé à +55mV. Cela correspond à une baisse de l'ordre de 30 % de la sensibilité, hors usure de l'uranium, due uniquement à la pollution du gaz de remplissage. La qualité du gaz modifie donc la cinétique de collecte des charges dans l'espace inter-électrode. L'intégrale du signal (i.e. la quantité de charges) est néanmoins conservée pour une impulsion correspondant à un produit de fission donné, d'énergie donnée. Cependant le temps de collecte des charges est augmenté.

La forme générique d'une impulsion peut être donnée par l'équation ci-dessous.

$$h(t) = A \left(e^{-\lambda_1.t} - e^{-\lambda_2.t} \right) - B. \left(e^{-\lambda_3.t} - e^{-\lambda_4.t} \right) \quad (1.9)$$

λ_1 et λ_2 correspondent aux paramètres temporels propres à l'impulsion (i.e. vitesse de collecte des charges en fonction du champ électrique appliqué à la chambre d'ionisation). Les coefficients λ_3 et λ_4 sont liés au ralentissement de la collecte des charges dû à la présence de polluants gazeux (oxygène entre autres, provenant du relargage du dépôt suite à la réaction de capture neutronique entre le neutron incident et l'oxyde U_3O_8). Les coefficients A et B sont reliés à la proportion d'oxygène dans le gaz. Plus le capteur vieillit, plus la contribution de B va augmenter. L'indicateur de vieillissement et/ou pollution est donc le ratio entre les grandeurs A et B .

La figure 1.25 présente deux courbes caractéristiques à 0 et 500 heures de fonctionnement pour une CFUR64 à 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹. Le tableau 1.4 fournit également les paramètres d'ajustement correspondants.

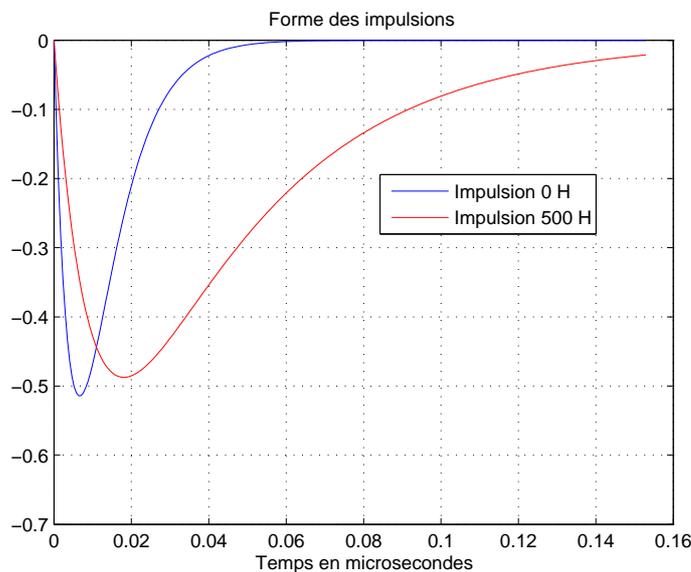


FIG. 1.25 – Impulsion temporelle typique issue de l'ajustement des impulsions de chambre à fission par paramétrage de l'équation 1.9

Le ratio $\frac{B}{A}$ vaut 0,78% à t=0 et 21,26% après 500 heures, ce qui représente le milieu de la vie industrielle d'une chambre à fission in-core. Ceci dénote bien

Nbre d'heures	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	A	B
0	5	4,4	43,8	4,4	6,4	0,05
500	5	4,4	43,8	4,4	1,25	0,27

TAB. 1.4 – Paramètres des impulsions $\tau_i=1/\lambda_i$, ajustées aux données expérimentales d'une chambre à fission

l'augmentation de la proportion d'oxygène et de gaz de fission dans le mélange, ce qui a pour conséquence une perte de comptage relative à la baisse des amplitudes moyennes des impulsions de produits de fission.

En terme de charge, la contribution relative de l'oxygène dans l'intégrale de l'impulsion passe d'un facteur 0,4 à un facteur 13,8. L'impact de cette modification de forme (cf. figure 1.25) de l'impulsion caractéristique se traduit sur la courbe de discrimination par une baisse de 50% du taux de comptage.

Le discriminateur fait une simple analyse d'amplitude de l'impulsion, il apparaît alors artificiellement une baisse de sensibilité de la chambre à fission sur la chaîne de mesure. Une analyse plus fine du signal permettrait de s'affranchir de ce problème, en numérisant la forme du signal (cette approche nécessiterait un traitement algorithmique en ligne), ou, en ne prenant en compte que l'intégrale du signal, ce qui conduirait à ne pas prendre de décision précoce sur l'amplitude du signal comme le fait le seuillage par discriminateur, la limite de cette dernière méthode correspond alors aux limites du temps de réponse jugé comme acceptable par l'autorité de sûreté.

7.6.2 Mode fluctuation

A un temps α la variance est modifiée comme suit :

$$Var_\alpha(s) = \lambda \int h^2(t) dt \tag{1.10}$$

Où $h'(t)$ est la forme de l'impulsion à $t = \alpha$.

En supposant que la charge totale générée par l'interaction d'un produit de fission avec le gaz de remplissage est conservée, l'oxygène perturbe uniquement la cinétique de collecte des charges. En d'autres termes, cela revient à dilater l'impulsion entre l'instant 0 et l'instant α .

$$h'(t) = \frac{1}{\alpha} \cdot h\left(\frac{t}{\alpha}\right) \tag{1.11}$$

La forme de l'impulsion à $t=0$ peut être approchée par la relation suivante :

$$h(t) = A \left(e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t} \right) \tag{1.12}$$

$$h'(t) = A \left(e^{-\lambda_1' \cdot t} - e^{-\lambda_2' \cdot t} \right) \tag{1.13}$$

Le temps α est alors donné par le rapport entre λ_1 et λ'_1 , et λ_2 et λ'_2 .

On pose alors le changement de variable suivant :

$$u = \frac{t}{\alpha} \quad (1.14)$$

D'où

$$dt = \alpha \cdot du \quad (1.15)$$

$$Var_{\alpha}(s) = \lambda \int \frac{1}{\alpha^2} h^2(u) \alpha du \quad (1.16)$$

Soit

$$Var_{\alpha}(s) = \frac{1}{\alpha} \lambda \int h^2(u) du \quad (1.17)$$

Or

$$\lambda \int h^2(u) du = Var(s) \quad (1.18)$$

Donc

$$Var_{\alpha}(s) = \frac{1}{\alpha} Var(s) \quad (1.19)$$

Si le facteur de forme de l'impulsion évolue d'un facteur alpha qui est le facteur de dilatation temporel, alors la variance est divisée du même facteur alpha, ce qui signifie que la sensibilité en mode fluctuation est diminuée d'un facteur alpha. Ceci ne prend pas en compte les éventuelles fluctuations dues à l'électronique et à l'usure du dépôt d'Uranium.

Le mode de fonctionnement dit "fluctuation" (mesure de la variance du signal comme estimateur du flux neutronique) semble donc sensible aux phénomènes de modification de collecte de charges au sein du détecteur. Néanmoins, la mesure est réalisée au travers d'un filtre passe bande entre 17 kHz et 260 kHz. Ce filtrage présente un impact positif sur ces modifications de sensibilité. En effet, les contributions spectrales des éventuels ions générés lors du vieillissement sont coupées par le filtrage électronique. C'est ce filtrage qui assure donc le bon fonctionnement de la méthode, en rejetant le signal électrique engendré par le déplacement des ions. En plaçant les bornes du filtre fréquentiel passe-bande entre 17 kHz et 260 kHz, l'opérateur ne s'intéresse qu'à la partie électronique du signal qui est beaucoup moins sensible aux variations de tensions et aux pollutions du gaz. Ce point avait été démontré lors d'une étude antérieure du projet MARINE¹³ [Vermeeren 09].

Finalement, à la lumière des simulations qui ont pu être entreprises sur les différentes impulsions typiques issues des détecteurs à 0 et 500 h de vieillissement sous flux de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹, il apparaît que le signal de fluctuation ne subit pas d'influence significative dans la bande de fréquence du filtre utilisé.

Cet état de fait devra être confirmé par une série de mesures auprès d'un réacteur expérimental afin de faire vieillir artificiellement une chambre à fission et de suivre

¹³Mesure Automatisée Réacteur de l'Information NEutronique

en ligne la modification du spectre fréquentiel en fonction du débit de fluence intégré.

7.6.3 Mode courant

Le mode DC de fonctionnement permet une collecte des charges sur un temps infini, ce qui signifie en d'autres termes, que quelle que soit la cinétique interne de déplacement des charges liée à la pollution du gaz de remplissage par de l'Oxygène, le courant est toujours collecté. Ce mode est donc partiellement immune à ce problème. Il est clair qu'en présence d'une pollution significative et d'une perte de pression consécutive à une rupture d'étanchéité, ce mode de fonctionnement serait également impacté par cet aspect du vieillissement du capteur, à travers la diminution du nombre de charges générées par l'interaction des produits de fission avec le gaz et une accentuation des phénomènes de recombinaison.

En conséquence, la variation de sensibilité observée pour le mode courant est celle correspondant à l'usure du dépôt d'uranium et dans une moindre mesure celle liée aux pertes engendrées par la contribution des captures électroniques dues à la modification de la pureté et de la nature du gaz.

7.6.4 Conclusion

En conclusion, tous les modes sont affectés par la consommation du dépôt, qui induit une baisse de la sensibilité neutronique du capteur. La modification de la composition et/ou de la pression du ou des gaz dans lesquels la génération des charges se produit peut induire une non linéarité de la réponse du capteur vis-à-vis du flux neutronique. Le mode courant n'est pas affecté directement par ce problème. Seul le décalage du point de fonctionnement de la chambre lié aux recombinaisons perturbe le mode courant, i.e. plus le détecteur vieillit, plus le début du palier de saturation se décale vers les tensions plus importantes. La réponse en impulsion et la réponse en fluctuation devraient être nettement moins affectées par ce phénomène puisque les impulsions posséderont une charge certes moindre mais doivent pouvoir sortir suffisamment du bruit de fond pour être prise en compte. Le mode fluctuation est quant à lui particulièrement immune du fait du filtrage fréquentiel mis en place pour rejeter les contributions ioniques au signal lors de la constitution de l'estimateur statistique de flux.

8 Impédance de transfert des câbles à haute immunité EM

Une fois le signal constitué au sein de la chambre à fission, il faut le transporter sur une distance parfois importante sans le dégrader. Pour ce faire, nous avons travaillé sur les technologies de câbles dits "minéraux".

Compte tenu des contraintes en termes d’environnement et d’encombrement, les câbles de transmission de l’information entre les capteurs et les étages de pré-amplification sont primordiaux en termes de qualité du rapport S/B. Cette problématique est d’autant plus importante lorsque le diamètre externe du câble est contraint, ce qui est le cas pour les mesures in-core. En ce sens, nous avons mené une étude approfondie sur la conception et la mesure de l’immunité aux parasites électromagnétiques des câbles à isolants minéraux. Outre l’impédance caractéristique qui doit rester autour de 50 ohms en raison du fonctionnement en impulsionnel de ce type de capteur et des contraintes d’entrée des électroniques de mesure, il est nécessaire d’optimiser l’impédance de transfert en la minimisant. L’impédance de transfert est la grandeur représentative de l’immunité aux parasites électromagnétiques. Elle se caractérise par l’aptitude d’un blindage à minimiser l’influence d’un parasite électromagnétique externe au niveau de l’âme conductrice du câble.

Dans l’ensemble des travaux suivants, les blindages sont considérés homogènes. Il n’est pas tenu compte d’éventuel blindage en forme de tresse. Pour ces cas particuliers, l’auteur renvoie le lecteur vers la bibliographie en fin de rapport [Desmoulin 81] et [Schelkunoff 39]. Des articles plus récents traitent également de ce problème, notamment [Broyde 93a], [Broyde 93b], [Broyde 02] et [Hoclet 92]. Notre apport par rapport à l’état de l’art a été d’étudier et de proposer de nouvelles possibilités de blindage pour les câbles dits miniatures, dont le diamètre externe est inférieur à 3 mm. Dans l’ensemble des travaux qui suivent et pour des raisons de clarté, la perméabilité magnétique relative n’est pas considérée comme étant une fonction de la fréquence (elle évolue en toute rigueur en $1/f$), compte tenu de l’étendue fréquentielle du domaine d’étude qui va du domaine du continu jusqu’à 10MHz. Néanmoins, l’ensemble des résultats sont utilisables puisqu’ils permettent de majorer les calculs d’impédance de transfert et donc d’avoir une bonne idée de la valeur réelle de cette impédance pour un blindage donné.

Sur l’ensemble du domaine fréquentiel, il est possible de définir deux régions une à basse fréquence (inférieure à 100kHz) et une à haute fréquence (supérieure à 100 kHz). Pour disposer d’un blindage électromagnétique le plus efficace il faut à la fois disposer d’un matériau fortement conducteur électriquement à haute fréquence et un matériau avec une forte perméabilité relative à basse fréquence. Ce matériau n’existe pas et nous allons voir comment contourner le problème pour répondre aux besoins de câbles de faible diamètre externe pour les applications de mesure in-core en réacteur.

8.1 Cas à simple blindage

La figure 1.26 présente la structure retenue pour la simulation du câble mono blindage. Le matériau constituant le blindage dispose d’une conductivité σ , d’une résistivité ω , d’une perméabilité magnétique μ et d’une permittivité ϵ . Les expressions du champ électromagnétique \mathbf{E} et \mathbf{H} dans le blindage sont les solutions de l’équation d’onde (1.2).

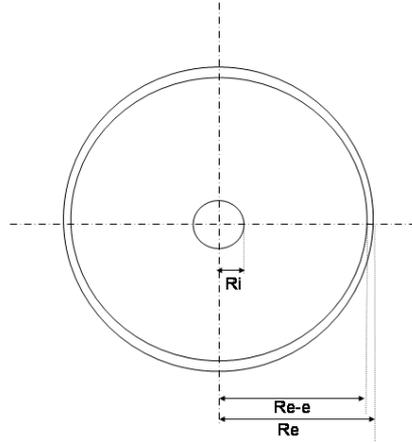


FIG. 1.26 – Structure de câble à mono blindage

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (1.20)$$

$$k^2 = \sqrt{\omega^2 \mu \epsilon + j \omega \mu \sigma} \quad (1.21)$$

Cette notation suppose qu'il n'y ait pas de sources de courant localisées. Si la répartition du champ est supposée uniforme sur la périphérie du blindage en négligeant les courants radiaux, le champ électromagnétique dans le blindage est limité aux deux seules composantes E_z pour la partie électrique et H_θ pour la partie magnétique. Elles peuvent se simplifier et donner comme expressions résultantes :

$$H_\theta(r, z) = [AJ_1(kr) + BY_1(kr)] \quad (1.22)$$

$$E_z(r, z) = \eta_0 [AJ_0(kr) + BY_0(kr)] \quad (1.23)$$

$$\eta_0 = \frac{k}{\sigma} \quad (1.24)$$

J_x et Y_x sont respectivement les fonctions de Bessel de 1ère et 2nde espèce d'ordre x (0 ou 1).

Si I_1 est le courant circulant sur l'âme du câble, I_2 est le courant perturbateur circulant sur le blindage. Les composantes E_z et H_θ sont reliées aux courants I_1 et I_2 .

Les équations décrivant le champ électrique s'écrivent alors :

$$E_z(r_e - e) = Z_{11}I_1 + Z_{12}I_2 \quad (1.25)$$

$$E_z(r_e) = Z_{21}I_1 + Z_{22}I_2 \quad (1.26)$$

Z_{11} et Z_{22} sont les impédances de surface, c'est à dire les rapports respectifs entre les composantes parallèles des champs électriques et magnétiques. D'autre part, les équations décrivant la contribution selon θ de H s'écrivent :

$$H_{\theta}(r_e - e) = -\frac{I_1}{2\pi(r_e - e)} \quad (1.27)$$

$$H_{\theta}(r_e) = \frac{I_2}{2\pi(r_e)} \quad (1.28)$$

Ces deux dernières équations traduisent le théorème d'Ampère en supposant que les dimensions transversales soient très petites vis-à-vis de la longueur d'onde.

La substitution des expressions (1.6), (1.7), (1.11) et (1.12) des composantes E_z et H_{θ} en r_e et $(r_e - e)$ dans le système (1.9) et (1.10) permet de calculer analytiquement et de façon exacte chacun des éléments Z_{ij} :

$$Z_{11} = \frac{\eta_0}{2\pi(r_e - e)} * \frac{Y_1(kr_e)J_0(k(r_e - e)) - J_1(kr_e)Y_0(k(r_e - e))}{\Delta} \quad (1.29)$$

$$Z_{22} = \frac{\eta_0}{2\pi(r_e)} * \frac{J_0(kr_e)Y_1(k(r_e - e)) - J_1(k(r_e - e))Y_0(kr_e)}{\Delta} \quad (1.30)$$

$$Z_{12} = Z_{21} = -\frac{\eta_0}{\pi^2 k r_e (r_e - e)} \frac{1}{\Delta} \quad (1.31)$$

où Δ est tel que :

$$\Delta = J_1(kr_e)Y_1(k(r_e - e)) - J_1(k(r_e - e))Y_1(kr_e) \quad (1.32)$$

Il apparaît alors Z_{11} qui est l'impédance de surface intérieure au blindage. C'est cette impédance qui intervient dans le calcul de la constante de propagation de la ligne coaxiale. Dans notre cas, Z_{22} est l'impédance de surface extérieure au blindage. Les termes transverses $Z_{12} = Z_{21}$ représentent l'impédance de transfert du blindage.

$$Z_T = -\frac{\omega\mu_0}{2\pi r_e} \frac{1}{k_1 * ch(jk_2 e) + k_2 \frac{\mu_0}{\mu_2} * sh(jk_2 e)} \quad (1.33)$$

$$k_1 = \omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_1} \quad (1.34)$$

$$k_2 = \sqrt{j\omega\mu_2\sigma_2} \quad (1.35)$$

L'expression devient dans le cas de câbles à blindage plein :

$$Z_T = \frac{R_0 x}{\sqrt{ch(x) - \cos(x)}} \quad (1.36)$$

$$x = 2e\sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad (1.37)$$

Dans ces équations, R_0 correspond à la résistance en continu du blindage, e est l'épaisseur du blindage, f est la fréquence du courant circulant dans le blindage, μ est la perméabilité du matériau constituant le blindage et σ est la conductivité du

matériau constituant le blindage.

$$R_0 = \frac{1}{2\pi\sigma r e} \quad (1.38)$$

où r est le rayon moyen du blindage et e son épaisseur. Lorsque la fréquence du signal tend vers 0, alors l'impédance de transfert tend vers cette valeur de résistance du blindage. Dans le cas d'un blindage plan, donc dans le cas extrême où r et/ou e tendent vers l'infini, l'impédance de transfert tend alors vers 0. Concrètement l'utilisation du blindage électromagnétique adhoc (impédance de transfert la plus faible possible) permettra de limiter significativement la contribution des parasites électromagnétiques au signal physique issu des capteurs et donc d'en améliorer le rapport signal à bruit.

Les expressions données précédemment permettent donc de déterminer l'impédance de transfert pour une couche de matériau donné. Il apparaît clairement que pour disposer d'un blindage optimal il faut disposer d'au moins deux couches, c'est l'objet de la partie suivante.

8.2 Cas à double blindage

Cette section présente le calcul de l'impédance de transfert pour les câbles de faible diamètre et termine par la réalisation de comparaisons expérimentales permettant de mettre en perspective le travail de simulation.

Jusqu'à maintenant, nous nous sommes intéressés à un blindage unique mono matériau. Les câbles sont généralement constitués de deux blindages empilés afin de tenir compte de la double contrainte contradictoire, celle portant sur la conductivité électrique et celle portant sur l'immunité au champ magnétique. En effet, il n'existe pas de matériau recouvrant ces deux particularités physiques. La figure 1.27 présente la structure du câble "vrai" qui a été retenue pour la simulation du câble à double blindage homogène.

Deux approches peuvent être poursuivies pour simuler l'impédance de transfert résultant de la superposition de deux couches de matériaux. La première consiste à résoudre analytiquement les équations précédemment explicitées mais pour deux matériaux au lieu d'un seul. La seconde approche consiste à considérer les deux matériaux comme deux résistances en parallèle et donc de créer une impédance complexe "composée" équivalente (qui est alors constituée de la mise en parallèle des deux impédances de transferts déterminées comme précisé dans le paragraphe précédent).

Dans le cas d'un blindage homogène double, les équations de l'électromagnétisme s'écrivent de la même manière que pour un blindage homogène simple. Ils peuvent se mettre sous une forme matricielle ou sous la forme d'un système de 4 équations à 4 inconnues. μ représente la perméabilité et k est déterminé par l'équation suivante.

$$k^2 = \sqrt{\omega^2\mu\epsilon + j\omega\mu\sigma} \quad (1.39)$$

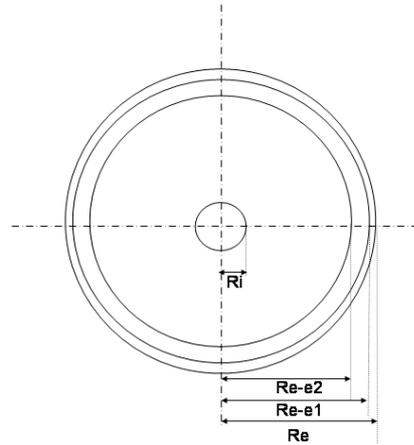


FIG. 1.27 – Structure du câble à deux blindages

$$\frac{-I_1}{2\pi a} = A1 * J_1(k_1 a) + B1 * Y_1(k_1 a) \quad (1.40)$$

$$\frac{I_2}{2\pi b} = A2 * J_1(k_2 b) + B2 * Y_1(k_2 b) \quad (1.41)$$

$$0 = A1 * J_1(k_1 c) + B1 * Y_1(k_1 c) - A2 * J_1(k_2 c) - B2 * Y_1(k_2 c) \quad (1.42)$$

$$0 = A1 * \frac{\mu_1}{k_1} J_0(k_1 c) + B1 * \frac{\mu_1}{k_1} Y_0(k_1 c) - A2 * \frac{\mu_2}{k_2} J_0(k_2 c) - B2 * \frac{\mu_2}{k_2} Y_0(k_2 c) \quad (1.43)$$

Ces quatre équations permettent de déterminer A1, B1, A2 et B2, dont les valeurs sont obtenues par l'intermédiaire du logiciel Mathématique. Ces valeurs des Ai et Bi sont alors injectées dans les valeurs du champ électrique qui est linéaire en I₁ et I₂.

$$Ez(a) = Z_{11} * I_1 + Z_{12} * I_2 \quad (1.44)$$

$$Ez(b) = Z_{21} * I_1 + Z_{22} * I_2 \quad (1.45)$$

Dès lors, après factorisation, et par identification membre à membre, il est possible d'extraire la valeur de Z_t. Comme la solution reste linéaire en I₁ et I₂, elle conduit à des expressions équivalentes à celles trouvées pour le blindage homogène simple. En effet, il n'y a ni diélectrique ni un quelconque espace entre les deux blindages. Les composantes des champs électrique et magnétique sont donc continues entre les deux blindages. Les deux endroits intéressants sont donc situés à la périphérie intérieure et à la périphérie extérieure du double blindage.

La figure 1.28 présente la comparaison entre les deux types de simulation, à savoir la résolution analytique du système d'équations, et, la mise en parallèle de deux impédances correspondant à deux blindages simples superposés, avec la mesure pour

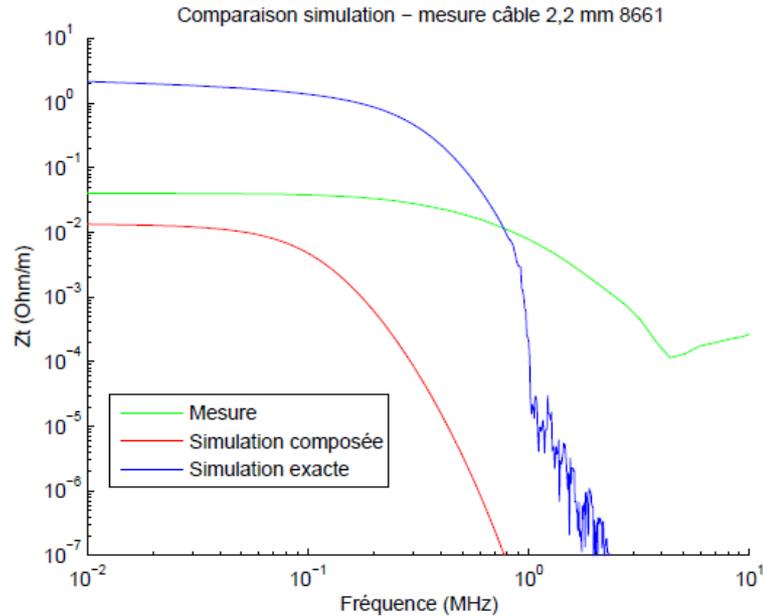


FIG. 1.28 – Comparaison des impédances de transfert mesurées et simulées selon les deux méthodes pour un câble de 2,2 mm de diamètre externe, en fonction de la fréquence

un câble à structure donnée. Le calcul avec l'impédance composée a tendance à sous-évaluer l'impédance de transfert, d'un facteur 2 à 3. Le calcul à l'aide de la méthode analytique, a priori plus fiable puisque prenant en compte les conditions aux limites, présente quant à lui une forte différence avec la mesure de deux décades. L'origine de cette différence n'a pas été trouvée (problème d'homogénéité de l'épaisseur des deux blindages et/ou état de surface entre les deux couches de métaux). Les deux méthodes de simulation encadrent la valeur de la mesure et permettent donc de simuler avant réalisation des câbles.

Nous avons réalisé plusieurs séries de caractérisations expérimentales à l'aide du banc d'injection de parasites électromagnétiques que nous avons mis au point au sein du laboratoire. Ce banc de mesure consiste en un générateur de signaux HF connecté électriquement à un tube de cuivre de 1 mètre de long qui par rayonnement permet d'injecter les parasites EM sur la gaine du câble. Le câble est inséré dans ce tube. Simultanément, l'amplitude du signal généré sur l'âme du câble est mesurée sur un analyseur de spectre. L'impédance de transfert est le rapport entre cette tension, qui varie en fonction de la fréquence, et la valeur du courant injecté sur le tube.

La figure 1.29 synthétise l'ensemble des mesures d'impédance de transfert réalisées sur les câbles échantillons de 1 m de long, ce qui correspond à la longueur du banc d'injection de parasites électromagnétiques. Ces câbles sont constitués de cuivre pour le blindage intérieur et d'acier inox pour le blindage extérieur. L'épaisseur de ces différentes couches ont été variées. Il apparaît nettement un avantage pour les câbles dont le diamètre externe vaut 2,2 mm, ce qui est naturel. En effet, plus le diamètre externe est important, plus l'épaisseur des gaines constituant le blindage

est conséquente (notion homothétique). Le meilleur câble en l'état actuel des mesures est donc le câble de 2,2 mm 40 ohms, à la lecture des résultats des expériences. La remontée de l'impédance de transfert mesurée expérimentalement après quelques MHz correspond à une mesure de la qualité des liaisons et des connecteurs et non à la mesure propre du câble lui-même (qualité des connecteurs, couple de serrage des connecteurs HN, qualité des masses,...) . Or ces aspects ne sont pas prises en compte dans les paramètres de la simulation. La valeur mesurée est donc systématiquement au dessus des valeurs simulées au delà de 1 MHz.

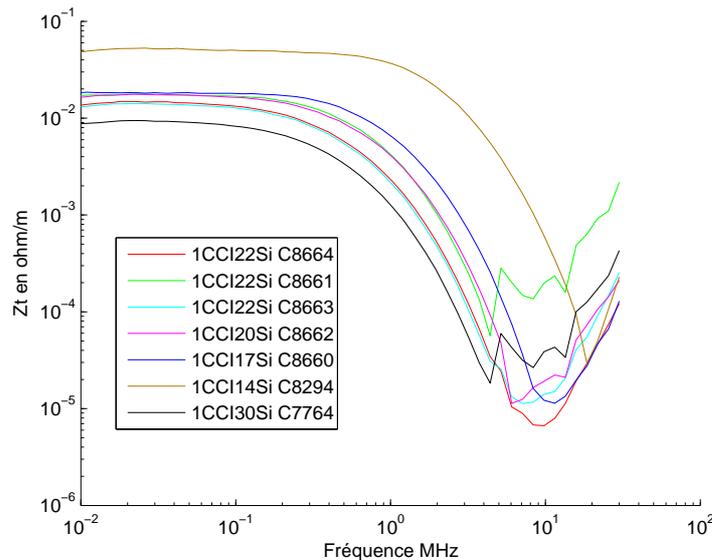


FIG. 1.29 – Comparaison des impédances de transfert mesurées de l'ensemble des câbles présentés dans le tableau 1.5.

Dans le tableau 1.5, il est assez naturel de retrouver le câble 1,7 mm entre le câble 1,4 mm et le câble 2 mm en terme d'impédance de transfert, puisqu'il présente une épaisseur de blindage se situant entre celle du câble de 1,4 mm et celle du câble de 2 mm. Une seule exception subsiste avec le câble de 2,2 mm de diamètre dont la gaine inox est plus importante que ses homologues de 2,2 mm mais dont l'épaisseur de Cuivre a été par conséquent diminuée. Celui-ci se place avec des performances inférieures à celles du câble de 2 mm de diamètre. Le tableau 1.5 fait le bilan de l'ensemble des performances des câbles mesurés. Pour des raisons techniques, l'impédance de transfert est donnée à 200 kHz et l'impédance caractéristique est donnée à 16 MHz. Le tableau 1.5, montre que l'épaisseur de Cuivre joue un rôle important dans l'immunité aux parasites électromagnétiques. L'épaisseur d'Inconel intervient dans un second temps, c'est à dire que pour une épaisseur de cuivre donnée, plus l'épaisseur d'Inconel sera conséquente, meilleure sera l'immunité EM. Le lecteur remarquera que les épaisseurs en jeu sont du même ordre de grandeur que les épaisseurs de peau des ondes électromagnétiques constitutives du signal provenant d'un capteur neutronique.

L'objectif premier de cette étude est de fournir un câble miniature avec une immunité aux parasites électromagnétiques égale ou supérieure à des câbles de diamètre

Rang	Référence	Φ (mm) ext	Ep Cu (mm)	Ep Acier (mm)	$Z_c \Omega$ 16MHz	Z_t sim Ω 200kHz	Z_t mes Ω
1	C7764	3	0,3	0,3	50	4.10^{-3}	$6,5.10^{-3}$
2	C8663	2,2	0,33	0,22	43	$1,5.10^{-2}$	10^{-2}
4	C8664	2,2	0,33	0,22	46	$1,5.10^{-2}$	10^{-2}
5	C8662	2	0,30	0,22	44	$1,25.10^{-2}$	$1,5.10^{-2}$
6	C8661	2,2	0,29	0,35	57	2.10^{-2}	$1,6.10^{-3}$
7	C8660	1,7	0,18	0,27	45	1.10^{-2}	$1,8.10^{-2}$
8	C8294	1,4	0,15	0,15	50	$3,5.10^{-2}$	4.10^{-2}

TAB. 1.5 – Comparaison des différents blindages simulés et mesurés après réalisation des câbles par la société Thermocoax

supérieur. Nous avons poursuivi la conception d'un câble dont le diamètre externe serait inférieur à 2,2 mm et dont une partie du blindage magnétique serait constitué d'une couche de mu-métal en complément d'une épaisseur de Cuivre identique à celle des câbles 2,2 mm développés. Le mu-métal est un alliage métallique qui présente une forte perméabilité magnétique et donc contribue favorablement à l'immunité à basse fréquence du câble. Ce travail de conception de câble a fait l'objet d'un dépôt de brevet (Référence INPI 0655179).

L'utilisation d'un matériau à forte perméabilité magnétique dans ce type de système est complètement nouveau. Le principal saut technologique porte sur la difficulté technologique de restauration des propriétés magnétiques du mu-métal après les opérations de martelage nécessaires à la fabrication d'un câble minéral. Cette opération s'effectue au travers de la restauration des parois de Bloch [Tabyaoui 05]. Pour ce faire, il faut effectuer des recuits à très hautes températures (typiquement entre 1000°C et 1100°C sous atmosphère réductrice d'Hydrogène) et parallèlement il ne faut pas porter atteinte à la couche de cuivre dont la température de fusion est située autour de 1060°C. Il convient donc de choisir une température de l'ordre de 1050°C et de moduler la durée de fonctionnement du four pour limiter la diffusion des atomes de cuivre dans l'isolant. En effet, un début de migration d'atomes de cuivre dans la couche de diélectrique nuirait de façon significative aux propriétés de transmission du câble, notamment au niveau de l'isolement du câble.

La figure 1.30 présente une mesure de l'impédance de transfert d'un tel câble pour trois variantes, le câble de 3 mm de référence, le câble de 1,4 mm qui est la limite technologique du fabricant Thermocoax et enfin le nouveau câble 2,2 mu-métal. Il apparaît nettement que le câble mu-métal présente une Z_t plus faible et donc une meilleure immunité aux parasites électromagnétiques, bien qu'ayant un diamètre plus faible que le 3 mm standard. Ceci confirme donc la validité de l'approche conduite durant ces travaux.

En conclusion, nous avons vu l'importance du design d'un câble miniature vis-à-vis de son immunité aux parasites électromagnétiques. La qualité de transmission d'un signal physique fréquentiel par un tel câble est primordiale pour les systèmes d'acquisition neutroniques sur lesquels nous travaillons. En effet, nous avons vu,

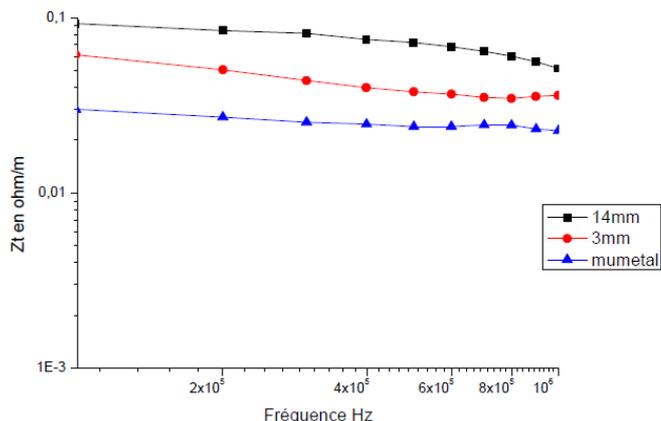


FIG. 1.30 – Comparaison de l'impédance de transfert mesurée d'un câble standard de 3 mm de diamètre externe, d'un câble de 1,4 mm de diamètre et d'un câble mu-métal de 2,2 mm de diamètre externe

lors du chapitre précédent, que l'analyse fréquentielle du signal physique issu d'une chambre à fission renseigne sur son état de fonctionnement. Pour réaliser de telles mesures, il faut que ce signal soit transporté par un câble de façon immune vis-à-vis des parasites extérieurs. L'environnement électromagnétique autour d'un réacteur nucléaire est particulièrement perturbé du fait des nombreux systèmes électromagnétiques de puissance, comme par exemple les pompes primaires ou les électro-aimants d'actionnement des mécanismes de barre de contrôle du réacteur.

La solution proposée permet donc de disposer d'un câble miniature (diamètre inférieur à 2,2 mm) apte à transmettre de l'information fréquentielle à la fois avec une faible atténuation mais également dans de très bonnes conditions d'immunité vis-à-vis des parasites électromagnétiques externes.

9 Architecture électronique pour la mesure en réacteur

Dans les parties précédentes, nous avons vu comment exploiter les chambres d'ionisation à dépôt fissile selon trois modes de fonctionnement. Nous avons également vu comment transmettre le signal dans de bonnes conditions. Il reste à définir, réaliser et qualifier une nouvelle électronique allant au-delà de l'état de l'art de la mesure neutronique et permettant de traiter le signal dans sa globalité fréquentielle. C'est ce travail qui a été initié et réalisé dans le cadre d'un programme baptisé MARINE.

Les systèmes installés sur les réacteurs civils n'utilisent que les modes impulsion et courant pour l'exploitation de l'information neutronique. Les capteurs installés sont soit des chambres d'ionisation à dépôt de Bore soit des compteurs proportionnels à dépôt de Bore. Cette approche nécessite donc d'utiliser plusieurs chaînes de mesure pour couvrir l'ensemble des 10 à 12 décades de fonctionnement d'un réac-

teur. Le basculement de l'une à l'autre s'effectue alors soit de façon manuelle soit de façon semi-automatique. L'électronique de conditionnement est majoritairement de type analogique avec tous les problèmes de pérennité et de stabilité dans le temps que cela peut engendrer.

Le nouveau système nécessaire pour réaliser la mesure neutronique en coeur ou autour de la cuve met en oeuvre une partie analogique qui doit être performante en termes de bruit électronique, et, une partie numérique qui va permettre de réaliser un filtrage de l'information neutronique avec des algorithmes performants. Le basculement entre les gammes de fonctionnement est totalement automatique et transparent vis-à-vis de l'utilisateur final. Ainsi les calculateurs de chaînes neutroniques (CCN) du projet MARINE reprennent cette architecture. La figure 1.31 montre bien qu'elles sont constituées d'une partie mesure mais intègrent également un système de contrôle et de surveillance. Ce contrôle permet d'atteindre un haut niveau de fiabilité et de redondance sur la mesure, requis pour les aspects liés à la sûreté de fonctionnement du réacteur. Ce rôle est tenu par la carte, dite sécuritaire CSG, incluse dans le système CCN.

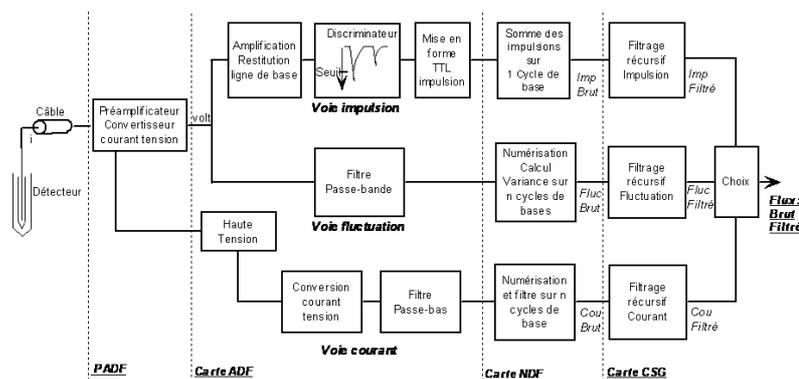


FIG. 1.31 – Schéma de principe des chaînes de mesure neutronique dites à grande dynamique mettant en oeuvre les trois modes : impulsion, fluctuation, courant.

L'avancée significative est l'exploitation du mode fluctuation et donc l'utilisation d'un seul capteur pour couvrir l'ensemble de la gamme de flux. Ce type de concept de calculateur représente une avancée forte en termes de compacité, de pérennité des systèmes de mesure et également un gain en termes de temps de réponse pour la mesure neutronique, ce qui va dans le sens de la sûreté.

9.1 Partie analogique

La distance importante (de 30 à 100 mètres) entre le détecteur et le pré-amplificateur impose un fonctionnement en mode collecte de courant. L'adaptation d'impédance revêt un caractère fondamental. En effet, ce système est un montage trans-impédance, avec conversion courant tension et un gain supérieur à 10 000 sous une impédance caractéristique de 50 ohms. Ce système présente donc un fort gain et une large bande passante. C'est l'un des points sur lesquels nos efforts ont porté.

L'innovation provient de l'augmentation de la bande passante et de la stabilité associée du pré-amplificateur. De même, ce nouveau système est beaucoup plus tolérant à des modifications de l'impédance caractéristique du câble utilisé [Hamrita 04] et de la capacité globale (détecteur + câble). Cette tolérance est liée au fait que dans le diagramme de Nyquist ce pré-amplificateur reste éloigné du point -1 pour une large gamme de capacités d'entrée, en théorie jusqu'à 100 nF.

La figure 1.32 présente le schéma de principe pour ce type de structure de pré-amplificateur. Il faut noter la présence de la conversion courant-tension à l'aide du transistor Q1 qui réalise également une partie de l'adaptation d'impédance du système grâce à sa partie d'impédance active. Les chambres d'ionisation à dépôt fissile génèrent des impulsions de courant. L'innovation en termes de structure est de maintenir la stabilité globale de l'amplificateur tout en assurant un fort gain dès le premier étage de la conversion courant-tension grâce à la double boucle de gain C11/R15 et C3/R10 qui assure l'amplification du couple transistor-ampli opérationnel Q1/U1 ainsi que sa stabilité vis-à-vis des oscillations.

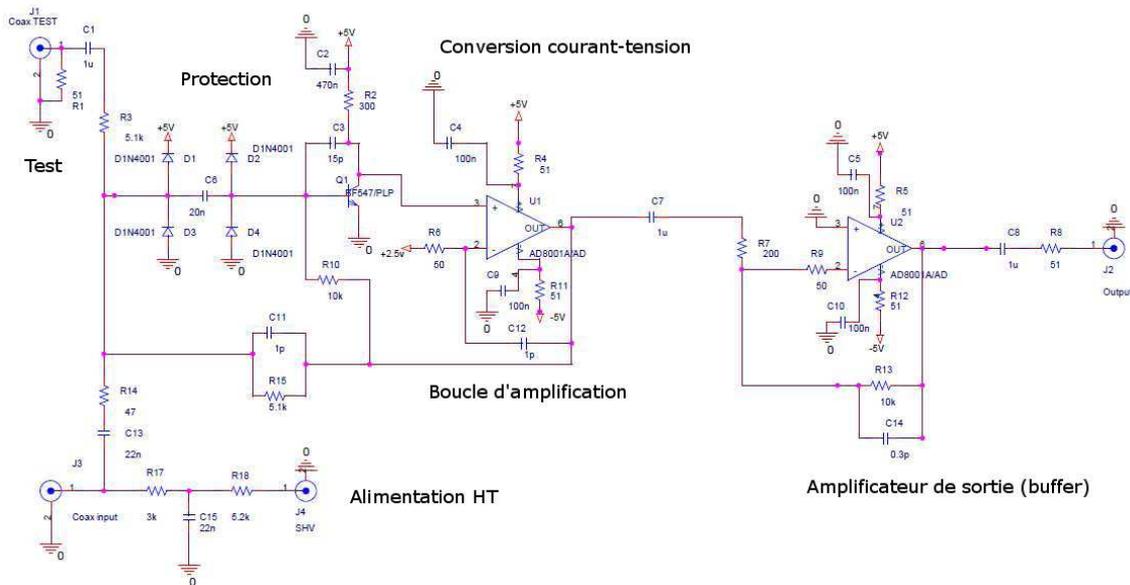


FIG. 1.32 – Schéma d'un préamplificateur à collecte de courant de type "Bloc Amplificateur d'Impulsions"

9.2 Partie numérique

La partie numérique réalise la numérisation du signal analogique à la fréquence relativement basse de 1MHz sur 12 bits. Le filtre lié au mode fluctuation est compris entre quelques kHz et quelques centaines de kHz, afin de s'affranchir de la contribution ionique du signal. Le théorème de Shannon est donc bien vérifié. La variance du signal est alors estimée pour générer la mesure neutronique de fluctuation dite brute sur la base du théorème de Campbell précédemment cité dans les sections 1.5 et 1.6. Un filtre des moindres carrés est alors appliqué à la mesure brute avant de fournir

au système la mesure neutronique filtrée et stabilisée au sein d'un FPGA. L'information définitive est alors mise à disposition de la carte sécuritaire CSG. Compte tenu du temps de réponse de 1 seconde demandé aux chaînes de mesure neutronique pour l'action des actionneurs de contrôle de puissance du réacteur (croix ou barre de commande), cela permet au calculateur d'élaborer une mesure brute toutes les 100 ms et donc d'avoir une mesure filtrée sur une dizaine de points.

Pour ce qui concerne la partie fluctuation, la mesure de la variance du signal est estimée à partir de cet échantillonnage. Il est plus facile de réaliser cette mesure de fluctuations de façon numérique par rapport aux premiers essais des années 1980-90 de ce type de chaînes. En effet, les électroniques analogiques posaient des problèmes en termes de stabilité et de précision, du filtre fréquentiel passe bande [Lux 82a], [Lux 82b] et [Schmidt 74], en amont de la réalisation de la mesure de la variance du signal. De même l'évaluation analogique de la variance d'un signal est compliquée à mettre en oeuvre, et, est surtout très dépendante des dérives observées sur les composants réalisant la fonction. Ce nouveau mode de fonctionnement numérique est donc une réelle avancée par rapport à l'état de l'art.

Le filtrage de l'information neutronique est réalisé à l'aide de filtre de type moindre carré. L'utilisation de filtre de type Kalman aurait amélioré les performances de la chaîne de mesure, en termes de temps de réponse. Cependant ces types de filtrages sont récursifs et l'ASN est opposée à l'utilisation de ce filtrage pour la mesure liée à la sûreté de fonctionnement du réacteur. Le problème est de garantir la non divergence mathématique de l'algorithme de filtrage de l'information neutronique dans tous les cas d'exploitation de la chaîne d'acquisition.

En conclusion, nous avons vu l'intérêt d'insérer une partie numérique à la réalisation de système de mesure neutronique pour les réacteurs (stabilité, reproductibilité). L'étape suivante consistera à numériser complètement le signal en sortie du pré-amplificateur, et à le traiter via un algorithme ou plusieurs algorithmes implanté(s) sur un FPGA. Il sera alors possible de s'affranchir, même en interne au calculateur, de la notion de mode de fonctionnement distinct.

10 Conclusion

Notre apport a porté plus spécifiquement sur les chambres d'ionisation à dépôt fissile, notamment en ce qui concerne leurs simulations et l'estimation de l'impact de leur vieillissement sur la qualité des mesures effectuées selon les trois modes de fonctionnement vus précédemment. L'étude que nous avons pu faire sur la qualité des dépôts électrolytiques a permis de déterminer avec exactitude les épaisseurs des dépôt d'Uranium et donc d'avoir une simulation de la réponse des chambres à fission d'autant plus précise. Pour les aspects in-core des réacteurs rapides de génération IV, les dépôts à base d'Uranium ne sont plus adaptés et seront remplacés avantageusement par des dépôts à base de Pu-242, dont la mise en oeuvre est certes plus compliquée mais dont la sensibilité au spectre neutronique rapide est également plus importante. En parallèle, le flux neutronique thermique continuera d'être utilisé pour

les mesures ex-core utilisées pour le pilotage du réacteur.

Ce type de capteurs nous semble très prometteur pour les mesures ex-core pour les réacteurs civils (ils sont déjà utilisés pour l'ensemble des générations de réacteurs embarqués en mode courant) car il permet d'exploiter l'ensemble de la dynamique de fonctionnement d'un réacteur, grâce à l'utilisation de ses trois modes de fonctionnement : impulsion, fluctuation et courant. De même, il est possible d'envisager de limiter le nombre de voies de mesure. Les développements que nous avons pu réaliser dans le cadre des études du CCN, nous ont permis de le valider avec un haut niveau de sûreté, y compris au travers de nombreux essais auprès du réacteur BR2 du SCK-CEN belge ou du réacteur OSIRIS du CEA-Saclay.

L'étude sur le vieillissement permet de concevoir une maintenance prédictive des capteurs neutroniques. Il s'agit d'une action de R&D débutante et dont les travaux se poursuivent encore actuellement, notamment en ce qui concerne la détermination précise des estimateurs mathématiques, tant dans le domaine temporel que fréquentiel, qui permettront d'atteindre le niveau de sensibilité requis par l'exploitant nucléaire.

La voie de recherche initiée au laboratoire sur les chaînes neutroniques ex-core, dites du futur, correspond au besoin pour les réacteurs qui seront construits en 2020-2030. L'objectif de simplification des chaînes de mesures neutroniques est le fil conducteur, tout en maintenant ou en améliorant le niveau de sûreté de fonctionnement de ces réacteurs. Cette étude porte sur une certaine unification des modes de mesure (impulsion, fluctuation, courant). Pour conduire cette démarche, l'axe à développer porte sur l'étude des estimateurs statistiques de type stabilisation de variance pour évaluer leur applicabilité aux concepts de fonctionnement des capteurs neutroniques. Ces développements pourront s'appliquer avantageusement aux réacteurs de type génération IV (par exemple projet Astrid au CEA), puisque les besoins en mesures neutroniques sont assez proches de ceux des réacteurs de génération II et III. La mesure neutronique ex-core peut s'effectuer sur les neutrons thermiques bien que le flux neutronique in-core d'un réacteur de génération IV soit rapide.

Enfin, un point limitant pour les simulations et les modélisations des capteurs concerne l'absence de données expérimentales sur les valeurs de rendement de génération de charges dans les mélanges de gaz intéressants pour les chambres à fission (gaz de fission notamment, impact de la présence d'oxygène). Cet état de fait pourrait être corrigé par la mise en oeuvre d'une campagne de mesure auprès d'un accélérateur de particules de type Van de Graaff.

Chapitre 2

Aspects usine, radioprotection et sécurité

Ce chapitre porte sur l'instrumentation pour l'aval du cycle nucléaire, c'est-à-dire l'étude des systèmes et capteurs pour les usines de retraitement des combustibles usés. Il concerne également les aspects instrumentaux liés au domaine de la sécurité, que cela soit la sécurité du travailleur ou encore la sécurisation des infrastructures critiques.

1 Introduction

L'instrumentation pour le contrôle nucléaire procédé (CNP) des usines qui est un outil de pilotage du procédé est un outil de mesure indispensable pour la sûreté et la sécurité de l'aval du cycle du combustible. La problématique principale est centrée autour de l'augmentation des taux de comptage sur les capteurs de rayonnement et plus spécifiquement sur les capteurs de flux neutronique. Cette augmentation de flux est due à des taux de combustion des assemblages plus importants, liés à une exploitation plus poussée du combustible par l'opérateur des centrales. En parallèle, afin de bien maîtriser la quantité de matière fissile résiduelle présente dans les déchets après dissolution, la mise au point de méthodes dites "actives" a permis de faire de gros progrès (INA¹, IPA²). Néanmoins, la contrepartie est que les flux neutroniques incidents sur les capteurs sont très au-dessus de ce qui avait été initialement prévu lors de leur dimensionnement. Il s'agit également ici d'évaluer l'impact du vieillissement de ce type de capteur sur la qualité de la mesure, lors de l'exploitation d'un atelier de retraitement du combustible usé. Le travail effectué porte sur les contre-mesures envisageables dès la conception des compteurs proportionnels pour que ceux-ci fonctionnent de façon optimale à hauts flux, par des mélanges de gaz optimisés pour diminuer les phénomènes de charge d'espace.

La plupart des postes de mesures neutroniques du Contrôle Nucléaire Procédé utilisent des compteurs à Hélium-3 pour la mesure passive ou la mesure active. Le poste Prométhée du CEA Cadarache est présenté sur la figure 2.1. Il est constitué

¹Interrogation Neutronique Active

²Interrogation Photonique Active

de 88 compteurs proportionnels à Hélium-3.

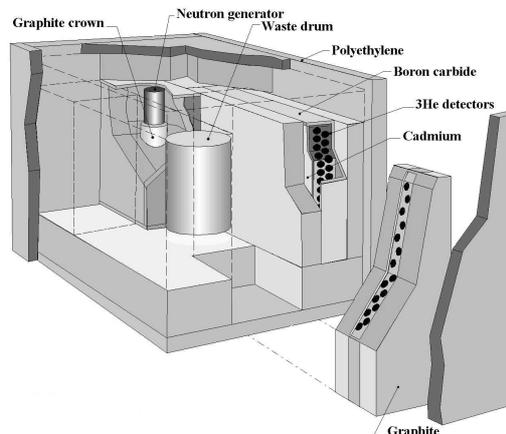


FIG. 2.1 – Coupe schématique de la cellule de mesure Prométhée du CEA Cadarache

La dosimétrie est complémentaire de la mesure dite de sécurité radiologique. L'une s'occupe de la protection du travailleur tandis que l'autre s'occupe de la protection de la société vis-à-vis des problématiques soit de dissémination incontrôlée de matières radioactives soit vis-à-vis de dysfonctionnement des procédés. Ces derniers peuvent conduire à une exposition anormale du personnel [Lakosi 06]. Cette exposition doit alors être quantifiée, le plus précisément possible pour assurer un suivi sanitaire convenable des personnes soit par des systèmes portables, à base de semi-conducteurs de type diode Silicium, soit par des systèmes de portiques fixes situés aux points frontières stratégiques des installations nucléaires, à base de scintillateurs organiques ou inorganiques [Siciliano 05].

Nous avons donc été amenés à améliorer ce type de capteur et à développer des architectures électroniques afin de prendre en compte les nouvelles contraintes de fonctionnement, tant pour le CNP que pour les aspects liés à la sécurité.

2 Simulation du comportement électrique d'un compteur proportionnel

Malgré une conception assez simple, les études portant sur le développement de ces détecteurs Hélium-3 continuent d'être d'actualité [Nakhostin 10] et [Manzin 04]. L'article de revue pertinent sur ce sujet est celui de [Leake 05] qui est un ingénieur de la société Canberra fabricant et commercialisant ce type de capteur. On peut également citer [Benmosbah 05] qui s'est intéressé récemment à la mise en oeuvre de ce type de capteur pour la réalisation de spectrométrie neutronique.

Le type de compteur retenu pour l'étude que nous avons menée est un 150NH100 CCS, dont les mélanges de gaz ont été optimisés expérimentalement pour allier une bonne tenue à la dose intégrée mais également un temps de collecte des charges compatible avec une utilisation d'un pré-amplificateur à collecte de courant. Il s'agit

donc de limiter l'augmentation de la densité de charges dans le compteur consécutivement au tir d'un générateur de neutrons pour évaluer la matière fissile résiduelle dans un colis de déchets.

Le compteur proportionnel contient 4 bar d'Hélium-3 et 1% de CO₂. La réaction de capture neutronique sur l'Hélium-3 conduit à la création d'un triton et d'un proton qui se partagent 764 keV. Ces ions vont exciter-ioniser le gaz et vont donc tout au long de leur parcours ioniser le gaz Hélium-3. C'est pour cela que nous nous intéressons dans la suite de ce paragraphe à la dérive des ions Hélium.

Ces compteurs Hélium-3 sont mis en oeuvre dans une structure de polyéthylène afin de thermaliser les neutrons. Ces structures sont à une distance variant de 20 cm à 100 cm du point central d'émission du générateur de neutrons. La haute tension appliquée de façon nominale au détecteur est de 1500 Volts. La simulation électrique du compteur a été conduite sous l'environnement Matlab. Le champ électrique, le temps de collecte des charges et l'évolution temporelle de la distribution de charges dans le capteur ont été évalués. Typiquement, le champ électrique varie donc de $9,65.10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ au niveau de l'anode à $1,93.10^2 \text{ V.cm}^{-1}$ au niveau de la cathode.

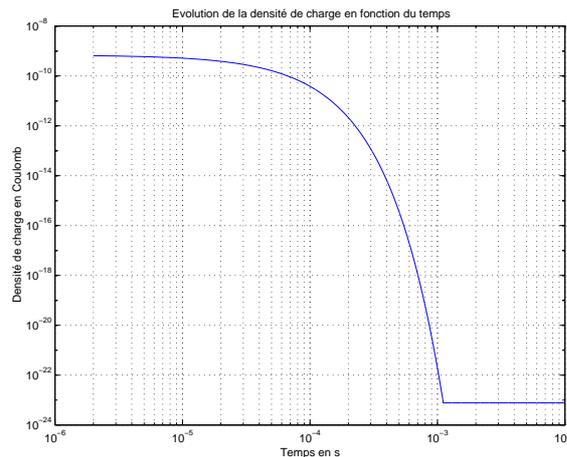


FIG. 2.2 – Évolution temporelle de la densité de charge au sein du compteur, polarisé à 1500V, après l'arrêt d'un tir du générateur de neutrons de $10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sur le compteur pendant $200 \mu\text{s}$. La charge résiduelle de 10^{-23}C n'est pas significative et correspond au retour à un état normal du détecteur.

La figure 2.2 expose l'évolution temporelle de la densité de charge (ions et électrons) au sein du détecteur après un tir du générateur de neutron correspondant à 10^9 neutrons. Le temps moyen de collection de la totalité des charges est d'environ 1 ms pour un champ électrique nominal. Il apparaît nettement que certaines charges liées au tir ne seront pas encore toutes collectées lorsque l'acquisition des signaux neutroniques d'intérêt commence. La charge d'espace écrante alors encore partiellement le champ électrique pendant une durée d'environ $500 \mu\text{s}$. La fréquence de tir du générateur de neutrons est d'environ 125 Hz. Ce phénomène se répète donc toutes les 8 ms. Le phénomène de charge d'espace nuit à la bonne collecte de l'ensemble des charges générées dans le capteur. Dans la partie suivante, nous nous proposons

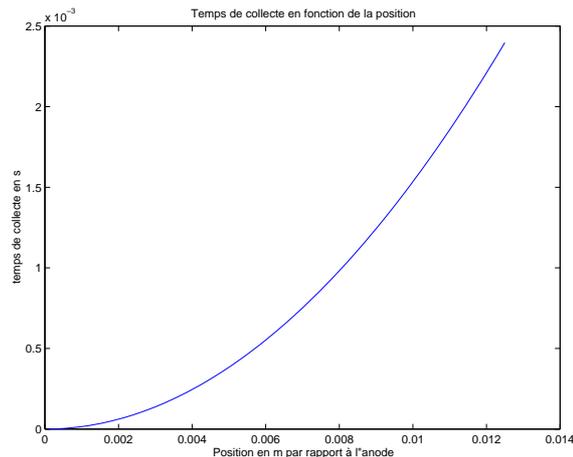


FIG. 2.3 – Évolution du temps de collecte des ions ${}^3\text{He}^{2+}$ en fonction de la position par rapport à l'axe de l'anode, pour une tension de polarisation de 1500V.

d'améliorer, la dérive des charges par modification du mélange de gaz, notamment en optimisant la vitesse de dérive des charges par un choix de pression et de nature de gaz judicieux.

La figure 2.3 montre une représentation de l'évolution du temps de collecte d'un ion ${}^3\text{He}^+$ ou ${}^3\text{He}^{2+}$ en fonction de la position vis-à-vis de l'axe de symétrie où ils sont créés dans le détecteur. Le résultat principal est que le retour à un fonctionnement normal n'a lieu qu'après au moins 1 ms. D'après les paramètres standards disponibles dans la littérature, il a été possible de simuler le temps de collecte des ions dans le détecteur. Le temps moyen vaut entre 0,8 ms et 1,2 ms +/- 0,05 ms, ce qui est typiquement observé expérimentalement [Nagy 60].

3 Étude de la dérive des charges dans les mélanges de gaz

Afin de faciliter la dérive des charges, nous avons étudié différentes combinaisons de gaz à mélanger à l'Hélium-3 pour en améliorer les performances sous flux. Ces simulations sont réalisées avec le code Magboltz afin d'estimer le meilleur mélange possible pour les applications à hauts flux neutroniques, en termes de vitesse de dérive des charges. Les effets de charges d'espace ainsi générées font également l'objet d'études, comme notamment [Lippmann 03] et [Field 04], mais également sur la façon dont la charge d'espace est créée [Indurthy 04] [Sauli 00].

Le code de calcul utilisé est le code "Magboltz" 7.1 associé au code "Garfield" 9. Ce code a été conçu par Stephen Biagi du CERN. Le code "Magboltz" utilise ses propres bibliothèques de données pour évaluer les paramètres du mélange de gaz datant de la version 7.1 de 2005 (Cf. <http://consult.cern.ch/writeup/magboltz/>). Magboltz résout les équations de Boltzmann de transport des électrons dans les

mélanges de gaz sous l'influence de champs électrique. Le résultat fourni est donc un mélange de résultats de mesure en bibliothèque du code et d'extrapolation. Le code "Garfield" sert de support à "Magboltz" pour la visualisation et l'analyse des données.

L'incertitude sur l'évaluation de la vitesse de dérive des électrons dépend de la connaissance plus ou moins exacte et précise des sections efficaces. En général, cette connaissance se détériore avec la complexité des sections efficaces vibrationnelles et rotationnelles. L'Hélium est le gaz le mieux connu avec une incertitude inférieure à 0,5% [Barouch 01]. L'ensemble des gaz rares ainsi que les hydrocarbures légers sont connus avec une incertitude de 1%. Le CO₂, le CF₄, le N₂ et le O₂ ont des incertitudes concernant leurs sections efficaces inférieures à 2 % [Barouch 01]. L'erreur systématique concernant le calcul des coefficients de transports reste globalement inférieure à 4 %. Les études actuelles portent sur quelques mélanges de gaz bien spécifiques [Andronic 04] (Argon , Xénon mélangé avec du CO₂ et/ou du N₂), éventuellement de la détection gamma couplée à de la détection neutronique au travers de chambres d'ionisation à Xe fortement comprimées additionné d'Hélium-3 pour la partie neutron [Bolozdynya 04] et [Orthen 03]. Le comportement de ces mélanges de gaz sous de forts champs magnétiques a également été étudié [Chang 94].

3.1 Paramètres des compteurs simulés

L'ensemble des études a été réalisé pour une pression totale du compteur de 4 bars. Il convient d'ajuster les paramètres en fonction de la pression finale recherchée par l'utilisateur du détecteur. Par contre, il faut absolument conserver les proportions des différents gaz entre eux. La géométrie des compteurs simulés est celle des compteurs 150NH100 commercialisés par la société Canberra-Eurisys. L'anode fait 50μm et la distance inter-électrode est de 1,27 cm. Le compteur peut être considéré comme un condensateur cylindrique de 1 m de long et de 2,54 cm de diamètre (1 pouce). La cathode est également l'enveloppe externe du détecteur. Les matériaux sont dégazés à haute température (supérieur à 600°C) afin de limiter les pollutions lors de la préparation du mélange de gaz définitif.

3.2 Résultats de l'étude

Cette partie présente l'ensemble des simulations réalisées de la vitesse de dérive des électrons. Les figures 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7 présentent quelques résultats de simulation de la vitesse de dérive des charges dans certains mélanges de gaz d'intérêt pour cette étude.

Le gaz principal est de l'Hélium-3. La pression globale est de 4 bars. L'ensemble des valeurs des vitesses de dérive est donné pour un champ électrique de 10³ V.cm⁻¹. Le tableau 2.1 présente la ou les proportions de gaz à ajouter à l'Hélium-3 pour améliorer la vitesse de dérive des électrons donc des ions au sein du compteur. Il apparaît nettement l'effet d'un gaz dopant tel que le CF₄.

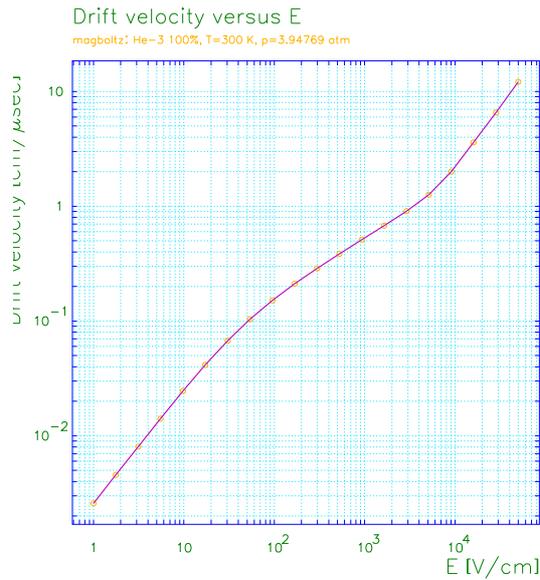


FIG. 2.4 – Simulation de la vitesse de dérive des charges dans un gaz constitué d’Hélium-3 pur, en fonction du champ électrique

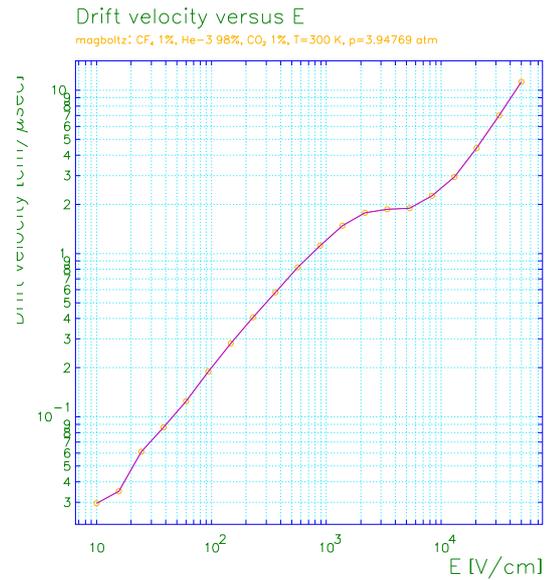


FIG. 2.5 – Simulation de la vitesse de dérive des charges dans un gaz constitué d’un mélange 98% Hélium-3, 1% CO₂ et 1% CF₄, en fonction du champ électrique

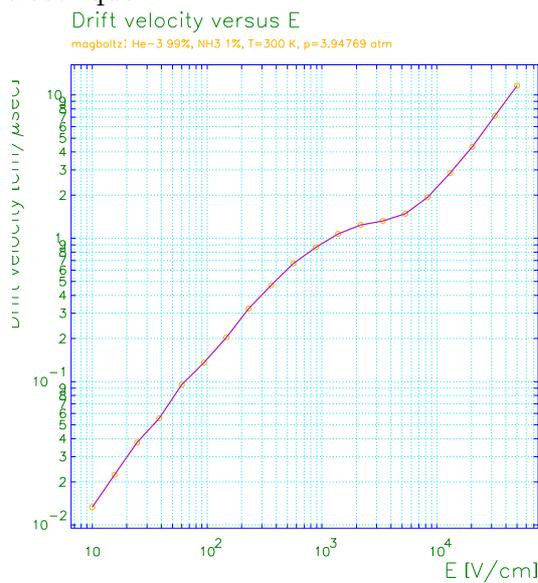


FIG. 2.6 – Simulation de la vitesse de dérive des charges dans un gaz constitué d’un mélange 96% Hélium-3 et 4% NH₃, en fonction du champ électrique

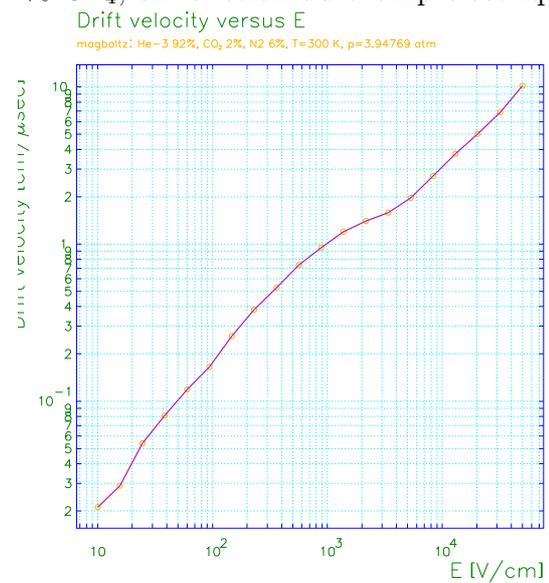


FIG. 2.7 – Simulation de la vitesse de dérive des charges dans un gaz constitué d’un mélange 92% Hélium-3, 6% N₂ et 2% CO₂, en fonction du champ électrique

La présence d'un palier entre 2.10^3 et 10^4 $V.cm^{-1}$ pour certains gaz (comme le CO_2) provient de l'effet de "thermalisation" des électrons en raison de sections efficaces liées aux effets rotationnels de la molécule de CO_2 plus important que pour l'Hélium-3 pur. Ce phénomène a donc tendance à maintenir la vitesse de dérive des électrons constante quel que soit le champ électrique sur une plage de quelques milliers de volts, d'où la présence de ce pseudo palier autour de 10^3 $V.cm^{-1}$ [Barouch 01].

Le domaine d'évolution du champ électrique pour les compteurs proportionnels varie de 1 V/cm à 10^6 V/cm. Ceci signifie qu'en fonction de la position à laquelle on se place dans le compteur, les courbes de la figure 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7 sont intégralement décrites.

Gaz dopant 1	Proportion 1	Gaz dopant 2	Proportion 2	Vitesse $cm.\mu s^{-1}$
-	-	-	-	0,55
Ar	1%	CO_2	5%	1,1
CF_4	5%	-	-	1,5
CO_2	1%	-	-	0,9
CF_4	1%	CO_2	1%	1,25
CF_4	4,8%	H_2	0,96%	1,5
CO_2	5%	H_2	1%	1,1
NH_3	1%	-	-	0,92
CF_4	2%	-	-	1,5
CF_4	10%	-	-	1,8
Ar	3%	-	-	0,55

TAB. 2.1 – Vitesses de dérive des électrons associées à différents mélanges de gaz pour un champ électrique de 10^3 $V.cm^{-1}$.

L'ajout d'un gaz comme l'Hydrogène, le CO_2 ou le CF_4 permet effectivement d'améliorer la dérive des ions. Cependant, pour l'hydrogène il peut apparaître un problème concernant le fait que les parois en Aluminium ou en inox du détecteurs sont naturellement légèrement perméables à ce gaz. Le CF_4 semble être un bon candidat malgré sa toxicité et le fait qu'il soit légèrement corrosif (problème de tenue dans le temps de l'enveloppe et des soudures des passages étanches).

A la vue des résultats de l'étude comparative consignée dans le tableau 2.1, le choix d'augmenter la pression partielle de CO_2 peut être envisagé. Il apparaît également opportun de remplacer le CO_2 par du CF_4 . Par ailleurs, le mélange d'hydrogène avec de l'argon permet d'avoir des performances acceptables pour notre application. Cependant, la présence d'hydrogène peut s'avérer peu stable dans le temps, ce gaz ayant tendance à diffuser facilement au travers des parois des capteurs.

Il faut noter également que ces simulations doivent impérativement être complétées par des mesures en laboratoire. En effet, bien que certains gaz soient bien connus, le fait de les mélanger à des gaz moins connus peut perturber notablement le résultat fourni par le code de calcul. De plus, certaines sections efficaces des gaz ont été extrapolées depuis des points de mesure. Il convient donc de prendre toutes

les précautions d'usage face à ces résultats qui ne peuvent être que préliminaires. Par ailleurs, il semble important d'évaluer l'impact sur les propriétés de détection neutronique des compteurs ainsi modifiés. Certains composants des gaz employés présentent des sections efficaces de diffusion ou de capture neutronique (Fluor) qui peuvent ne pas être négligeables.

En conclusion, nous avons vu que l'ajout d'un mélange de CF_4 et de CO_2 pouvait améliorer la vitesse de dérive des charges au sein du capteur. Cependant, à lui seul, le mélange gazeux ne peut résoudre l'ensemble des perturbations induites par les phénomènes d'écrantage de champ. Les mesures expérimentales que nous avons pu conduire en milieu industriel n'ont pas permis de séparer un effet statistiquement représentatif entre les différents mélanges testés soit à base de CO_2 ou de CF_4 . Il convient donc de compléter cet effet d'amélioration théorique avec une approche électronique. C'est ce que se propose de présenter le paragraphe suivant.

4 Architectures électroniques pour les usines de l'aval du cycle

Les chaînes de mesure électroniques couramment utilisées sont encore largement analogiques ce qui ne va pas sans générer des problèmes au niveau de l'exploitation. En effet, ces chaînes ont été dimensionnées pour une certaine gamme de mesure et ne sont que très peu adaptables à de nouvelles cellules de mesure, comme celles liées à l'interrogation neutronique active et qui concernent les mesures des hauts flux. Les travaux actuels portent notamment sur le développement de système de pré-amplificateur [Castoldi 03], [Hamrita 04] et [Herve 05] ou des applications de spectrométrie [Ivanov 92]. Les comptages neutroniques, dans le cas des mesures à hauts flux pour des détecteurs à gaz, sont également étudié pour en limiter la saturation. L'enjeu est surtout de maintenir un minimum d'effet perturbatoire résiduel au niveau du pré-amplificateur après une saturation importante [Harder 07]. Ces effets proviennent notamment de l'overshoot généré par l'impulsion saturante induite par le flash (neutron et gamma) issu du générateur de neutron.

4.1 Position du problème

Les combustibles acceptables en entrée d'usine de retraitement évoluent vers des taux de combustion (TC) de plus en plus élevés, passage de 33000 MW.j/tonne à 75000 MW.j/tonne, et ce, avec des taux d'enrichissement (TE) de plus en plus importants, passage de 3,6 à 6 %, pour satisfaire les exploitants des centrales nucléaires. Ces deniers veulent, pour des problèmes de rentabilités économiques, atteindre de hauts niveaux de "burn up" des combustibles pour une exploitation toujours plus longue, afin de repousser au plus tard les arrêts pour simple rechargement (ASR).

Ces paramètres d'entrée pour les ateliers de la tête d'usine se traduisent par des contraintes sur l'instrumentation à mettre en oeuvre en tête d'usine. Les systèmes de

mesure doivent être capables d'accepter de fonctionner avec des hauts flux (gamma ou neutron) de plus en plus importants. En complément de l'approche capteur précédemment présentée, nous nous sommes intéressés aux aspects liés à l'électronique de lecture des capteurs, notamment de la partie pré-amplification.

Afin de faire face aux saturations de l'électronique, nous avons développé un système de pré-amplification pulsé qui permet de s'affranchir de la saturation du signal durant le tir du générateur de neutrons dans le cas de cellule de mesure de matière fissile. La partie front-end de l'électronique doit pouvoir continuer à fonctionner normalement après un tir (réalisé à la fréquence de répétition de 125Hz, et d'une durée d'impulsion de 200 μ s) ayant conduit à une génération de charges d'espace conséquente dans le capteur (par exemple un compteur proportionnel). Nous avons pu montrer expérimentalement que la différence de potentiel générée par un tir de générateur de neutrons sur un compteur à Hélium-3 rempli à 4 bars absolus induisait une chute de tension de 1 V sur 1500 V au niveau de l'entrée du pré-amplificateur. Bien que de faible amplitude relative, cette tension n'est pas un signal continu, il conduit donc une forme d'impulsion saturante sur les étages d'entrée du pré-amplificateur. Il faut comparer cette amplitude de 1V avec l'amplitude des impulsions de l'ordre de 10 à 20 μ V. Cette chute de tension est induite par le phénomène d'écrantage de champ, lui même dû à la présence de charges d'espace consécutivement au tir du générateur de neutrons et de leur non évacuation.

Le fait de pulser le pré-amplificateur de façon synchrone avec le générateur permet d'anticiper cette saturation en bloquant l'étage d'entrée à un potentiel de référence. Néanmoins, la mise en oeuvre de ce système n'est pas triviale car il faut garantir des paramètres de fonctionnement en trans-impédance avec un gain de 50000 et bande passante supérieure à 50 MHz, pendant que l'entrée du pré-amplificateur se retrouve 125 fois par seconde en flottant, c'est-à-dire sans référencement à une masse fixe. Ceci induit des perturbations au niveau de l'entrée du pré-amplificateur, perturbations qui se retrouvent amplifiées au niveau de la sortie. Par ailleurs, l'approche consistant à pulser simultanément la haute tension (HT) et le pré-amplificateur n'a pas été concluante. En effet, la pulsation de la HT a généré plus de bruit sur la ligne que ce qui avait été prévu du fait des transitoires importants générés au niveau du commutateur électronique. La synchronisation de la HT sur la fréquence de tir du générateur de neutrons était censée diminuer la charge d'espace créée dans le compteur proportionnel, en favorisant ainsi les recombinaisons des charges d'espace. Nous avons abandonné cette voie en raison des problèmes de niveau de bruit généré sur le signal utile.

En définitive, seul le pré-amplificateur a un fonctionnement synchrone avec les tirs du générateur de neutrons, ce qui a permis de diminuer la charge d'espace d'un facteur 5 au niveau de la mesure neutronique (notamment dans la zone temporelle immédiate après la fin du tir, zone appelée zone des neutrons prompts). En parallèle de cette approche liée à la tête de mesure (pré-amplificateur), nous nous sommes intéressés au système d'acquisition global. La conception des systèmes de mesure pour les usines a conduit à les repenser afin de rendre pérenne la fonction de mesure indépendamment de la cible matérielle réalisant la fonction. C'est l'objet des travaux

de développement de la plateforme d'instrumentation dite de nouvelle génération "PING", dont le concept est présenté dans la section suivante.

4.2 Architecture électronique unifiée

Outre le développement de ces nouveaux pré-amplificateurs, nous avons initié la refonte de l'ensemble de l'électronique d'acquisition utilisée pour les besoins de la mesure nucléaire industrielle. Au travers du concept de plateforme d'instrumentation, nous essayons donc d'imposer un nouveau standard industriel d'instrumentation pour les aspects "contrôle nucléaire procédé". L'objectif est d'avoir une seule et unique plateforme instrumentale dont les fonctions de mesures sont déportées au niveau d'un software embarqué sur le FPGA intégré à la plateforme. En effet, la durée de vie d'une usine de retraitement n'est pas compatible avec la durée de vie des composants électroniques constitutifs des systèmes de mesure. Or dans les systèmes de mesure, ce n'est pas le matériel qui est important mais la fonction qu'il effectue. Pour ce faire nous avons proposé de développer une nouvelle approche, mettant en avant la réalisation de la fonction de mesure par un code et non plus par des composants. Concrètement, ce système intègre un pré-amplificateur à trans-impédance adapté au type de capteur utilisé (détecteur Germanium Hyper Pur ou compteur proportionnel à dépôt de Bore par exemple), couplé directement à un numériseur à 130 MHz sur 16 bits. Les informations ainsi numérisées sont directement envoyées sur un système FPGA qui contient l'intelligence de la chaîne de mesure puisque c'est en son sein que sont effectués les calculs nécessaires à l'obtention de la mesure physique proprement dite. Ces calculs doivent être réalisés avec soin puisqu'ils garantissent la qualité métrologique de la mesure.

Cette approche est réellement nouvelle en comparaison avec l'ensemble des systèmes en place ou en vente chez les principaux fabricants d'instrumentation nucléaire, équipementiers des usines de retraitement ou des réacteurs électrogènes. Le challenge est également de maintenir une métrologie du temps actif pour que les mesures réalisées soient réellement fiables [Censier 10], [Ignatyev 04] et [Odell 99]. La figure 2.8 présente la plateforme dans sa version initiale. La figure 2.9 montre un exemple de mesure neutronique active réalisée avec le système PING pour une mesure de masse de matière fissile. Ce type de mesure neutronique active est appelée à se développer dans le cadre du contrôle non destructif des déchets.

Lors des essais préliminaires, nous avons montré que la datation temporelle des neutrons pouvait être réalisée avec une précision de +/- 10 ns jusqu'à un taux de comptage de 2 Mcps/s. Les systèmes utilisés jusqu'alors n'autorisaient qu'une datation à 100 ns avec un taux de comptage maximal de 100 kcps/s. Pour les aspects gamma, le système permet la mise en oeuvre des concepts de spectrométrie à très haut taux de comptage développé dans le cadre du projet ADONIS [Barat 06]. En effet ce système permet de maintenir une qualité métrologique du signal de spectrométrie jusqu'à des taux de comptage de 5 Mcps/s, alors que les meilleurs systèmes en place ne dépassent pas 500 à 700 kcps/s. L'algorithme ADONIS permet de maintenir une métrologie du temps actif, y compris avec un temps mort proche de 100

%. Dans ce cas, le temps d'acquisition est considérablement augmenté puisque le système n'a alors que très rarement une impulsion unique pouvant être traitée et incluse dans le spectre gamma.

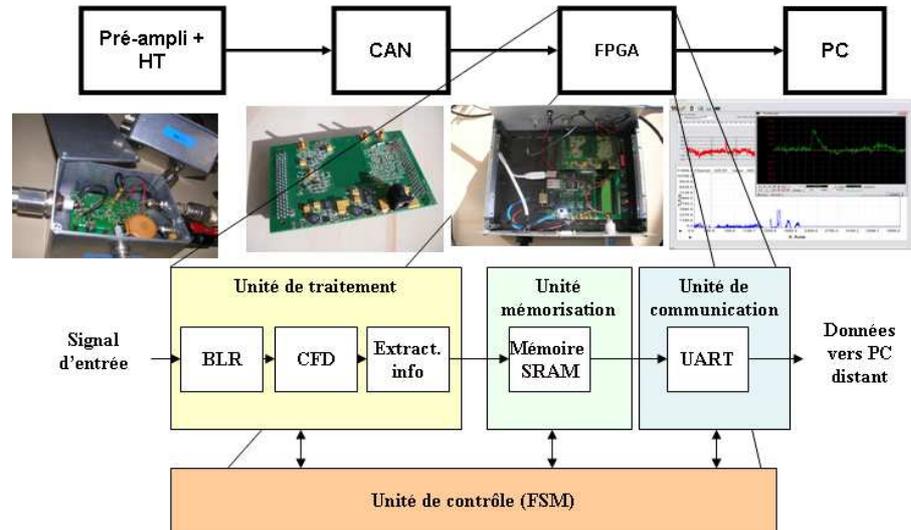


FIG. 2.8 – Concept PING appliqué à la mesure nucléaire procédée, en l'occurrence à la mesure neutronique active

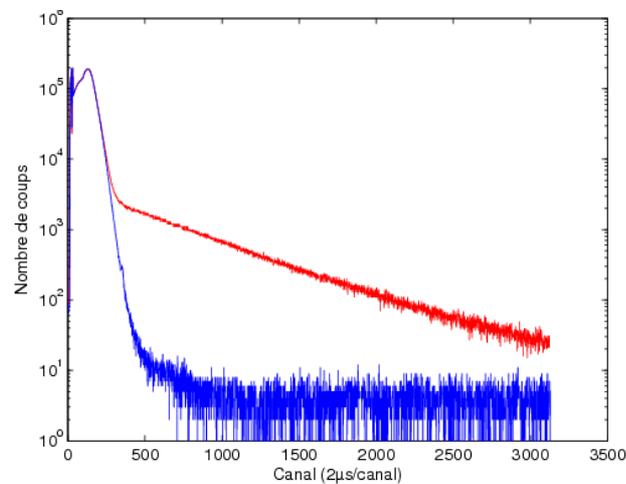


FIG. 2.9 – Spectre de comptage neutronique temporel obtenu grâce au nouveau système PING pour une mesure neutronique active. La cellule de mesure est mesurée vide (en bleu) et avec 4 g Uranium 235 (en rouge).

5 Dosimétrie opérationnelle pour la radioprotection

La dosimétrie opérationnelle revêt un caractère de plus en plus important pour la protection des travailleurs de l'industrie nucléaire [Higueret 07]. En effet, la dosimétrie passive ne permet une analyse de la dose reçue qu'après l'incident, tandis que la dosimétrie opérationnelle permet aux personnels de savoir en temps réel à quelle dose de rayonnement ils sont soumis au cours de leur travail. Autant la dosimétrie gamma est très répandue, autant la dosimétrie neutron est encore à l'état de trace au niveau des installations en raison d'un coût important lié à une difficulté de mise en oeuvre des appareillages. Le système doit être sensible à l'ensemble du spectre énergétique neutronique, spectre difficile à mesurer avec un dispositif miniature et compact compatible avec les contraintes de la dosimétrie opérationnelle.

Dans le cadre du développement d'un nouveau dosimètre opérationnel, notre travail a conduit à l'optimisation de la réponse dosimétrique gamma de diode silicium et d'en simplifier la mise en oeuvre. Pour réaliser de la dosimétrie opérationnelle, la méthode courante utilise un détecteur semi-conducteur plus ou moins blindé afin d'en optimiser la réponse. Ceci correspond à aplanir cette dernière sur une large plage en énergie, afin de la rendre la moins dépendante possible à l'énergie des gamma ou des X incidents sur la diode. En effet, le système n'effectuant pas de spectrométrie gamma, il n'est pas possible d'estimer l'impact dosimétrique en fonction de l'énergie des gamma incident a posteriori. Il faut donc garantir par construction que le système présente une réponse dosimétrique indépendante le plus possible de l'énergie des gamma incidents.

L'approche nouvelle consiste à démontrer qu'un système à base de 4 seuils électroniques peut être suffisant pour obtenir une réponse dosimétrique plate et qu'il peut concurrencer avantageusement un blindage mécanique complexe à réaliser.

5.1 Grandeurs dosimétriques mesurées

L'objectif initial était de descendre à une énergie inférieure à 20 keV en limite basse tout en satisfaisant la condition de platitude de la réponse à +/- 30 % sur toute la plage en énergie par rapport à la réponse donnée au Césium-137. La limite haute n'est pas un problème puisque la réponse dosimétrique n'évolue quasiment plus à partir de 1 MeV. Le défi consiste principalement à détecter à basse énergie et à corriger la réponse dosimétrique aux énergies moyennes qui ont tendance à être surévaluées par les systèmes de mesure, du fait des conversions des gamma incidents en électrons par les blindages autour de la diode.

Le signal délivré par la diode lors de l'interaction des gamma ou des rayons X avec la diode est impulsionnel. La grandeur mesurée est donc un taux de comptage à une énergie donnée. A cette même énergie, nous disposons expérimentalement d'un débit de Kerma dans l'air qui est mesuré par une chambre d'ionisation à plaques parallèles, remplie d'air. Celle-ci est calibrée, étalonnée et raccordée aux étalons

nationaux du LNHB³. En tenant compte des coefficients de réponse dosimétrique qui sont également fournis dans la littérature [ICR], il est possible d'exprimer la réponse de la diode en un taux de comptage exprimé par débit de Kerma, en Sv, ce qui donne comme unité de mesure finale des coups par picosievert (cp/pSv). Les débits de dose Hp(10)⁴ et Hp(0,07)⁵ obtenus expérimentalement sont utilisés ensuite dans le programme d'optimisation des seuils.

5.2 Principe de l'optimisation de la réponse

La réponse dosimétrique est calculée à partir de la réponse en énergie de la diode pour une configuration d'écrans donnée, modélisée à l'aide du code MCNP. La réponse optimisée est alors calculée à partir de la combinaison des réponses obtenues pour différents seuils électroniques. Les figures 2.10 et 2.11 présentent la complexité d'un blindage mécanique nécessaire pour aplanir la réponse dosimétrique. Quatre configuration mécaniques ont été modélisées, réalisées et testées.

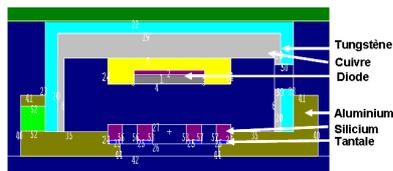


FIG. 2.10 – Vue en coupe du modèle 3D MCNP du système de blindage, la diode est au milieu

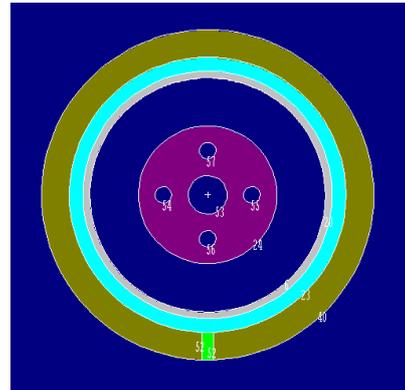


FIG. 2.11 – Vue de face du modèle 3D MCNP du système de blindage

A la vue des blindages mécaniques précédents, il est clair qu'un système utilisant la diode silicium nue semble présenter de nombreux avantages de mise en oeuvre. Le travail suivant a consisté à prendre en compte les valeurs des comptages observés pour les différentes énergies testées. Un maximum de 4 seuils électroniques virtuels a été fixé. Ces seuils se définissent comme suit :

- S_1 un seuil bas, qui est appelé "Seuil à 10 keV", a été fixé arbitrairement au niveau du LLD et a été placé afin de s'affranchir des problèmes liés au bruit électronique du pré-amplificateur.
- S_2 un seuil à 50 keV qui constitue le premier seuil médian.
- S_3 un seuil à 100 keV qui constitue le second seuil médian.
- S_4 un seuil à 150 keV qui constitue le seuil haut.

³Laboratoire National Henry Becquerel

⁴Dose à 10 mm sous la peau, ou dose interne

⁵Dose à 0,07 mm de la surface de la peau, i.e. dose superficielle

La réponse dosimétrique finale est donnée par la combinaison linéaire de l'équation 2.1, où $N(S_i)$ est le taux de comptage correspondant au seuil i . Les coefficients à optimiser sont donc α , β , γ et λ .

$$R = \alpha * N(S_1) + \beta * N(S_2) + \gamma * N(S_3) + \lambda * N(S_4) \quad (2.1)$$

Cette équation est valable pour Hp(10)⁶ et Hp(0,07)⁷ mais avec des coefficients différents associés. L'algorithme mis en oeuvre est basé sur l'optimisation du simplexe⁸. Il permet donc d'optimiser la valeur des coefficients (α , β , γ et λ) de la combinaison linéaire pour les différents seuils électroniques. L'ensemble des données issues des mesures a été inséré dans cet algorithme afin d'optimiser l'utilisation des seuils.

5.3 Analyse et exploitation des résultats

Pour chacune des configurations, un certain nombre de combinaisons optimisées de coefficients, associés aux seuils en énergie, sont testées. Le tableau 2.2 présente l'impact du nombre de seuil utilisé sur la platitude de la réponse dosimétrique du système pour une configuration géométrique donnée.

Configuration	Nombre de seuils	Domaine en énergie	Variation positive max
1	2	de 32 keV à 1,250 MeV	+29 et +28 %
2	4	de 45 keV à 1,250 MeV	+35 et +35 %
3	3	de 24/28 keV à 1,250 MeV	+37 et +36 %
4	4	de 33 keV à 1,250 MeV	+36 et +36 %

TAB. 2.2 – Résumé des configurations

A chaque fois, l'optimum de la réponse dosimétrique en Hp(10) et en Hp(0,07) est donné pour une combinaison de seuils et pour une géométrie donnée. L'exemple suivant met en oeuvre une configuration qui allie un écran plein de Silicium et deux écrans, l'un de Molybdène et l'autre de Manganèse. Ils sont juxtaposés entre eux et collés sur l'écran plein en Silicium. Les écrans juxtaposés forment des disques concentriques d'épaisseurs différentes avec un trou central et un anneau d'air entre les filtres. Le ratio d'espace libre entre les filtres est conforme à ce qui a été fixé par la simulation, à savoir 9 %. Les figures 2.12 et 2.13 présentent l'effet des différents seuils sur la mesure dosimétrique globale. Les lignes en pointillé positionnent les limites des +/- 30 % de la réponse du système au Césium-137. Les taux de comptage vont décroissants au fur et à mesure que les seuils électroniques augmentent. Il faut noter que les comptages pour les énergies inférieures au seuil fixé restent très faibles et sont dus aux bruits radiologiques. Il faut donc en tenir compte lors des optimisations.

⁶Grandeur dosimétrique correspondant à la dose corps entier

⁷Grandeur dosimétrique correspondant à la dose aux extrémités

⁸L'algorithme du simplexe de George Dantzig est une technique mathématique pour résoudre les problèmes liés à la programmation linéaire. Ainsi, étant donné un ensemble d'inégalités linéaires sur n variables réelles, l'algorithme permet de minimiser (ou maximiser) une fonction objectif, qui est elle aussi linéaire

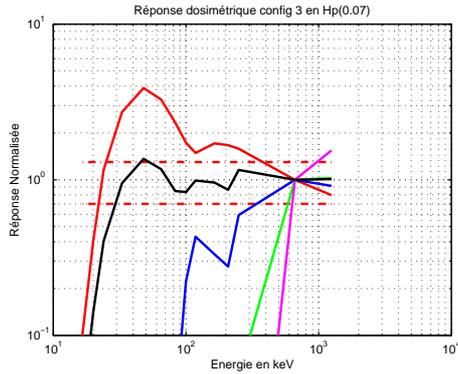


FIG. 2.12 – Configuration 3 - 4 seuils - Hp(0,07) (courbe noire résultat) - positions des seuils : rouge (10 keV), bleu (50 keV), vert (100 keV), violet (150 keV)

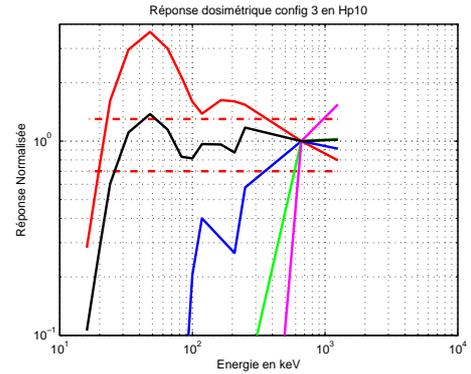


FIG. 2.13 – Configuration 3 - 4 seuils - Hp(10) (courbe noire résultat) - positions des seuils : rouge (10 keV), bleu (50 keV), vert (100 keV), violet (150 keV)

Pour la combinaison 10, 50 et 150 keV, la réponse est légèrement au-dessus et au-dessous de la limite fixée par la norme pour deux points en énergie. Mise à part la valeur de la réponse dosimétrique à 33 keV, il semble possible avec ce dispositif de réaliser une mesure de Hp(10) et Hp(0,07) à partir de 24 keV, avec seulement trois seuils en énergie.

En conclusion, la configuration géométrique 3, avec seulement 3 seuils électroniques, donne les meilleurs résultats à la nuance près concernant la mesure à 24 keV. La limite intrinsèque de la méthode des seuils électroniques porte sur la stabilité que doit présenter l'électronique d'acquisition afin de ne pas observer de dérive des gains et donc des seuils. Au travers de ce travail nous avons pu montrer l'opportunité d'introduire la notion de seuillage électronique. Cependant il reste à développer des électroniques portables stables dans le temps et indépendante de l'environnement dans lequel elles évoluent. Le passage à un système industriel est envisageable.

6 Scintillateurs pour les mesures γ -neutron dans le domaine de la sécurité

Deux familles de scintillateurs co-existent. Les inorganiques qui sont des sels à structures cristallines et les organiques qui sont des polymères à structures amorphes. Les scintillateurs inorganiques sont couramment utilisés pour la réalisation de spectrométrie gamma de basse résolution alors que les scintillateurs organiques servent soit au comptage gamma soit à la détection neutronique.

Concernant les scintillateurs inorganiques, il faut noter les très bonnes monographies de Carel Van Eijk [Eijk 03] et de [Moses 02] qui effectuent un excellent état de l'art sur les scintillateurs inorganiques. Ils y décrivent les futurs développements de ces techniques de détection de rayonnement. L'article complémentaire au précédent et portant sur l'étude de l'évolution de la résolution en spectrométrie gamma des scintillateurs inorganiques est contenue dans [Eijk 01].

Quant aux scintillateurs organiques dopés ou non, il n'existe pas à proprement parler de monographie décrivant dans le détail leur fonctionnement intrinsèque mis à part le livre de Birks [Birks 70] ou encore l'article qu'il a co-écrit avec King [King]. Les travaux de [Natali 03] et [Kamaya 04] présentent de nombreux développements en cours sur ce type de matériaux, notamment en ce qui concerne la discrimination neutron-gamma dans les scintillateurs organiques solides. Nous avons donc conduit deux approches complémentaires dans le laboratoire, la première porte sur l'étude et le développement de nouveaux matériaux innovants, notamment de la classe des naphthalimides, la seconde porte sur la refonte complète du traitement du signal issu de ces capteurs, pour en extraire l'information de discrimination neutron/gamma [Normand 02] et [Hamel 09].

6.1 Aspect matériaux

La première approche a été de développer de nouvelles molécules organiques susceptibles de favoriser la fluorescence retardée suite à une interaction avec des particules fortement ionisantes (cas des protons de recul en comparaison avec les électrons issus des interactions entre les gamma et la matière). Quelques travaux actuels portent sur la synthèse de polymères scintillants [Artikov 05], mais ils restent cantonnés à des matrices traditionnelles de type PVT⁹ ou PS¹⁰ [Britvich 02]. Les matrices PMMA¹¹ ont également été étudiées [Salingareeva 05]. L'inconvénient de ce type de matrice est qu'elles ne fluorescent pas intrinsèquement et nécessitent donc l'incorporation de fortes quantités de fluorophores secondaires. Quelques auteurs se sont également intéressés à des proportions de décalage de longueur d'onde en fonction de la taille du scintillateur pour en optimiser l'émission [A.F.Adadurov 09]. Le dopage en élément sensible aux neutrons fait l'objet d'études approfondies [Rasoljonjatovo 02] et [Lightfoot 04]. L'article [Natali 03] représente un bon état de l'art

⁹Polyvinyltoluène

¹⁰Polystyrène

¹¹PolyMéthacrylate de Méthyl

et les perspectives vues par les physiciens pour l'utilisation de ce type de matériaux. La pluridisciplinarité du laboratoire est très importante car les ouvertures vers de nouveaux domaines de la chimie organique de synthèse ne peuvent s'opérer que par un dialogue étroit entre les chimistes de formulation et les physiciens nucléaires expérimentateurs.

6.1.1 Dopage en plomb pour la détection X et gamma

En marge des travaux portant sur les aspects matériaux de la détection neutronique, nous avons conduit, sous l'impulsion de collègues de la Direction des Applications Militaires, des travaux sur le dopage en métaux lourds des matériaux fluorescents solides de type plastique scintillant [Wang 06]. Ce travail s'inscrit dans l'objectif de développer des optiques de mesures décalées au plus possible vers le rouge pour s'affranchir de l'effet Cerenkov [Akchurin 05], mais également plus rapides que leurs homologues inorganiques. Comme montré sur la figure 2.14, nous avons pu atteindre des niveaux de dopage atteignant 20 % en masse de Plomb pour ce type de matériau sans toutefois détériorer les performances de transmission de la lumière. La base fluorescente utilisée est un naphthalimide.



FIG. 2.14 – Exemple de scintillateur dopé en Plomb à 10% en masse, dont nous avons décalé la longueur d'émission vers le rouge par du Nilred.

L'objectif du dopage en plomb n'est pas tant d'augmenter la densité, avec le dopage maximum de 20% en masse, la densité vaut autour de 2 g.cm^{-3} . Il s'agit plutôt d'augmenter le Z (le Z moyen du matériau passe de l'ordre de 5,7 à 53) et par là même d'augmenter la probabilité d'occurrence de l'effet photoélectrique. Comme l'objectif est de réaliser une imagerie X de basse énergie (zone 10 à 40 keV), l'impact du Z moyen est direct vis-à-vis de l'efficacité de détection, notamment en ce qui concerne la quantité d'effet photoélectrique se produisant dans le matériau. De plus, leurs performances en termes de résolution temporelle (environ 10 ns) permet d'aller au-delà de ce que font les scintillateurs inorganiques.

6.1.2 1,8-Naphthalimides pour la discrimination n/γ

Dans le cadre d'un projet de l'ANR baptisé Neutromania, nous avons pu explorer un certain nombre de voies durant le post-doctorat de M. Matthieu HAMEL, notamment en ce qui concerne les systèmes moléculaires présentant une certaine richesse en noyaux benzéniques, bien connus pour disposer de niveaux pi électroniques, niveaux énergétiques a priori nécessaires pour la réalisation d'une bonne

discrimination neutron-gamma. Ce programme ANR blanc Neutromania a permis aux équipes du CEA dont je m'occupe, ainsi qu'aux équipes du IN2P3/LPC de CAEN et IN2P3/IRES de STRASBOURG de travailler ensemble sur ce thème. Ce programme permettait de réunir des chimistes et des physiciens dans le seul but d'obtenir des performances de discrimination neutron gamma identiques aux matériaux organiques liquides mais sur des scintillateurs organiques solides. Malheureusement, à l'issue des deux ans d'études, seules deux voies d'accès à ces résultats ont pu émerger. L'approche molécules naphthalimides sur Saclay et l'approche solide ionique à Strasbourg.

La discrimination neutron thermique / gamma ne se pose pas pour les scintillateurs dopés [Kamaya 04] et [Banerjee 07], dont les éléments dopants sont sensibles aux neutrons thermiques. Par contre, la séparation des signaux issus des protons de recul de celui issu des électrons Compton, consécutifs respectivement de l'interaction du matériau scintillant avec des neutrons rapides ou des gamma ne s'effectue pas aussi aisément. Ceci nous a conduit à réaliser des recherches tant du point de vue du matériau que de l'analyse du signal [Katagiri 04]. De manière générale, les matériaux organiques restent fragiles vis-à-vis du vieillissement sous flux gamma et neutron [Buss 95], mais ils peuvent être renforcés en diphenyl oxyde [Senshishi 95].

De nombreuses familles de molécules aromatiques possèdent la faculté de fluorescer. Parmi elles, les 1,8-naphthalimides fonctionnalisés en position 4 par un groupement électro-donneur ont été largement étudiés dans la littérature, notamment grâce au fait que la longueur d'onde d'émission peut être quasiment sélectionnée en fonction du groupement. Plusieurs dérivés ont ainsi été synthétisés à partir d'un même précurseur bromé, obtenu aisément par réaction entre l'anhydride 4-bromonaphthalique et la 2,5-di-*t*-butylaniline. Le composé bromé 1 réagit ensuite avec différents alcools en présence d'hydroxyde de potassium selon les conditions décrites par Grabchev. Ces composés se synthétisent comme présentés sur les figures 2.15 et 2.16. Nous avons pris le parti de réaliser nos scintillateurs par moulage : l'approche utilisant l'injection existe [Martins 03], mais a tendance à donner des matériaux moins purs en raison des adjuvants nécessaires au bon déroulement de la phase d'injection.

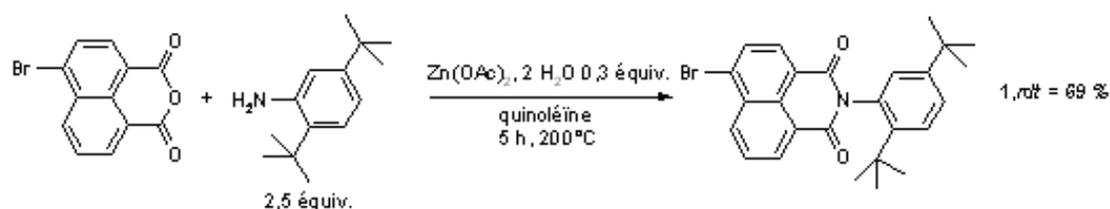


FIG. 2.15 – Première étape de synthèse des naphthalimides utilisés pour la discrimination neutron/gamma

La figure 2.17 donne par exemple le spectre d'absorption et d'émission pour un groupement EtO. Le tableau 2.18 effectue une synthèse des essais principaux réalisés de discrimination neutron/gamma en phase liquide avec l'aide de fluorophores

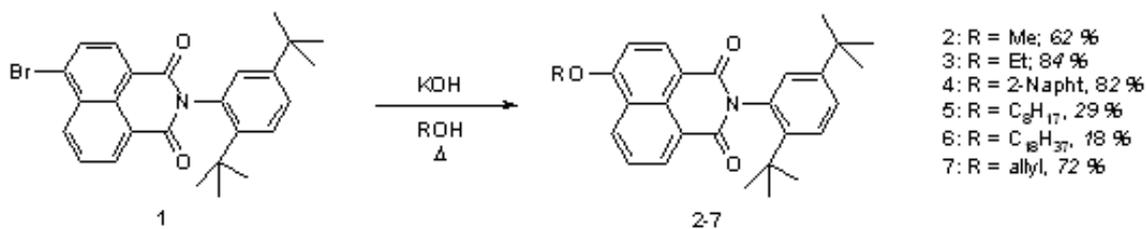


FIG. 2.16 – Seconde étape de la synthèse des naphthalimides

de type naphthalimide.

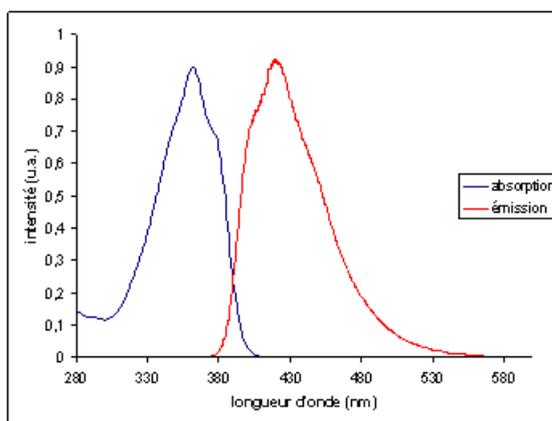


FIG. 2.17 – Spectre d'émission et d'absorption de naphthalimide

La figure 2.19 présente un résultat de discrimination observé pour un naphthalimide en phase liquide. La méthode utilisée est la méthode de comparaison de charge, permettant de comparer la charge totale contenue dans le signal à celle contenue dans la traîne du signal qui est caractéristique des états à vie longue. Malgré l'ensemble des essais que nous avons pu conduire, il n'a pas été possible de mettre en évidence une amélioration significative des propriétés de discrimination pour les matériaux solides. Par contre, nous avons montré expérimentalement que l'utilisation de molécules fluorescentes de type naphthalimide permet d'être insensible à la présence d'Oxygène dans le cocktail scintillant, ce qui n'est pas le cas des systèmes présentés dans la littérature (Cf. Birks).

Entrée	Solvant	T(Eb) °C	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Constante diélectrique ϵ	Potentiel d'ionisation IP (eV)	Discrimination n/y
1	Ether diéthylique ^a	35	74,12	4,33	9,53	Inefficace
2	Pentane ^a	36	72,15	< 2	10,35	Inefficace
3	Dichlorométhane	40	84,93	8,93	11,35	Inefficace
4	Acétone	56	58,08	20,9	9,99	Inefficace
5	THF	66	72,11	7,58	9,54	Inefficace
6	CCl ₄	77	153,82	2,24	11,28	Inefficace
7	Acétate d'éthyle	77	88,11	6,05	10,11	Inefficace
8	Ethanol ^a	78	46,07	24,55	10,62	Inefficace
9	Benzène	80	78,11	2,27	9,24	Efficace
10	Acétonitrile	82	41,05	35,94	12,20	Inefficace
11	Heptane ^a	98	100,2	1,92	10,07	Inefficace
12	Toluène	111	92,14	2,38	8,82	Efficace
13	Pyridine	115	79,1	12,91	9,32	Inefficace
14	p-xylène	138	106,17	2,27	8,44	Efficace
15	m-xylène	139	106,17	2,37	8,56	Efficace
16	Xylène ^b	137-140	106,17	2,37	ca 8,5	Efficace
17	Xylène ^c	137-140	106,17	2,37	ca 8,5	Efficace
18	Xylène ^d	137-140	106,17	2,37	ca 8,5	Efficace
19	Xylène ^e	137-140	106,17	2,37	ca 8,5	Peu efficace
20	Styrène	145	104,15	2,42	8,47	Inefficace
21	DMF	153	73,09	38,71	9,45	Inefficace
22	Anisole	153	108,14	4,33	8,39	Très peu efficace
23	Mésitylène ^f	165	120,19	2,27	8,42	Efficace
24	Vinytoluène	167	118,18	n.d.	8,35	Inefficace
25	DMSO	189	78,13	46,45	8,85	Inefficace
26	BmimPF ₆ ^a	Déc. 180	284,18	n.d.	n.d.	Inefficace
27	Paraffine ^a	Fp = 215	n.d.	1,9-2,5	n.d.	Inefficace
28	White spirit ^a	150-200	n.d.	2,1	n.d.	Inefficace

^a Solutions saturées en naphthalimide.
^b Concentration 20 g/L.
^c Concentration 10 g/L.
^d Concentration 5 g/L.
^e Concentration 2,5 g/L.
^f 1,3,5-triméthylbenzène.

FIG. 2.18 – Tableau de synthèse des principaux essais de discrimination en phase liquide réalisés avec des naphthalimides et les principales matrices ou solvants disponibles au laboratoire

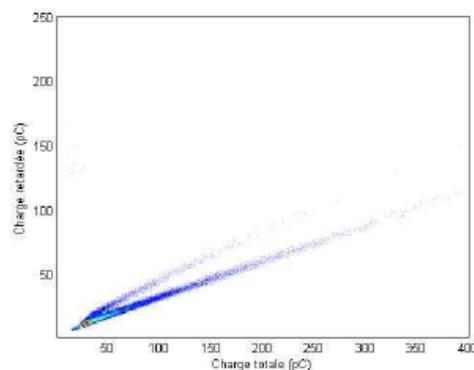


FIG. 2.19 – Résultat de discrimination neutron gamma obtenu avec des naphthalimides par la méthode de la comparaison de charge, ie charge retardée en fonction de la charge totale contenue dans le signal.

6.2 Aspect traitement du signal

Malgré de nombreux efforts [Normand 02] et [Erny 04], il n'a pas été possible de mettre en évidence un matériau présentant, en phase solide, des propriétés de discrimination telles que les méthodes traditionnelles, comme la comparaison de charge, puissent être utilisées. En effet, à la différence des systèmes organiques liquides, les scintillateurs organiques solides ne présentent qu'une très faible différence de forme entre les signaux provenant d'interaction entre les gamma et les neutrons (les électrons et les protons de recul). De plus ces scintillateurs organiques solides présentent des signaux rapides (temps de descente inférieure à 1 ns et largeur du signal inférieure à 20 ns), ce qui en fait des détecteurs de choix pour les applications de localisation [Wu 05]. Mais ceci implique, en contrepartie, de disposer de systèmes de numérisation et de traitement du signal très performants.

Le concept développé dans le cadre de l'étude MA-NRBC¹² a été de corrélérer le signal avec lui-même et non entre signaux comme cela est réalisé par les méthodes classiques de discrimination comme la comparaison de charge retardée versus charge totale. Ce travail a donné lieu au dépôt de deux brevets (Référence INPI 0954306 et Référence INPI 0856391). Le premier porte sur la technique de discrimination et le second porte sur la stabilisation des photomultiplicateurs sur leur bruit intrinsèque. En effet, pour obtenir un bon niveau de discrimination, il faut que la variabilité d'un signal à un autre provienne uniquement de la nature de l'interaction qui a créé l'impulsion physique et non de la variabilité liée aux modifications de forme de l'impulsion dues au système de photodétection.

Afin de réaliser ce travail, il a fallu développer un système de numérisation du signal à une fréquence d'au moins 800 MHz sur 8 bits et traiter l'information en temps réel. Cet algorithme a été intégré sur la plateforme de test dans un microcontrôleur PIC32 cadencé à 100 MHz. L'état de l'art utilise des numériseurs beaucoup plus lents [Hansen 00]. Sur la figure 2.20 il est possible de voir les quatre codeurs permettant de numériser le signal à 800 MHz sachant que chacun est cadencé à 200 MHz et que l'on opère un déphasage de $\Pi/2$ du signal avant numérisation de chacun. Le signal est alors reconstitué par le FPGA avant traitement par le microcontrôleur. [Kornilov 03] et [Bertalot 06] montraient déjà l'intérêt d'une numérisation intense du signal, notamment pour la spectrométrie neutronique, sans pour autant traiter les problèmes posés par le traitement en temps réel, que nous avons résolus.

Les figures 2.21 et 2.22 présentent l'algorithme développé dans le cadre de la discrimination neutron/gamma. La base du système est de pouvoir réaliser une auto-corrélation du signal ce qui permet de s'affranchir des inévitables différences entre signaux qui nuisent à la discrimination compte tenu de la faible différence existante entre les signaux générés par une interaction neutronique ou une interaction gamma, notamment celle due à la propagation de la lumière dans les scintillateurs de grandes dimensions [P.C.Rout 08], [Gierlik 08] et [Achenbach 07].

¹²Moniteur d'Alerte Nucléaire Radiologique Bactériologique et Chimique

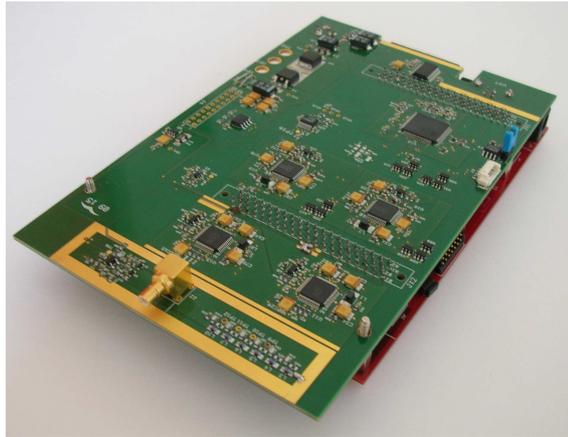


FIG. 2.20 – Photo de la carte de numérisation et de traitement permettant la discrimination neutron / gamma sur scintillateurs organiques solides

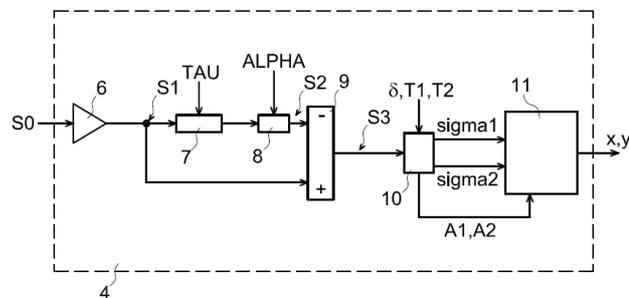


FIG. 2.21 – Schéma de principe de l’algorithme de discrimination neutron gamma

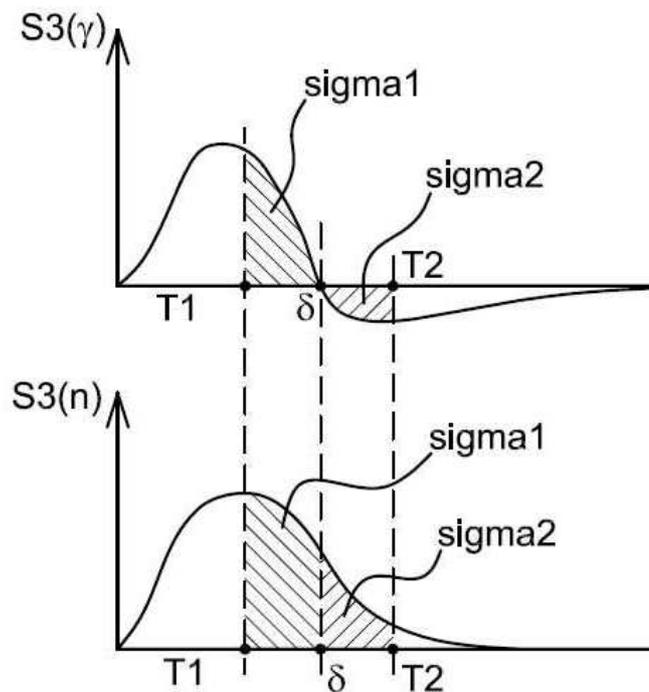


FIG. 2.22 – Mise en oeuvre de l’algorithme au niveau de l’analyse d’un signal gamma et d’un signal neutron

La différence entre un signal gamma et un signal neutron provient du résultat de la différence entre σ_1 et σ_2 . Si cette différence est négative alors il s'agit d'un signal issu d'une interaction gamma, sinon il s'agit d'un signal issu d'une interaction neutron.

La figure 2.23 présente une vue d'écran de la discrimination neutron-gamma obtenue avec l'algorithme précédemment explicité. Il apparaît deux zones bleue et jaune qui correspondent aux neutrons et aux gamma sur le graphique de droite dont les axes X et Y sont une représentation des grandeurs S_1 et S_2 . Il faut noter que le crosstalk entre les deux voies est plus important que ce qui est observé avec les scintillateurs liquides.

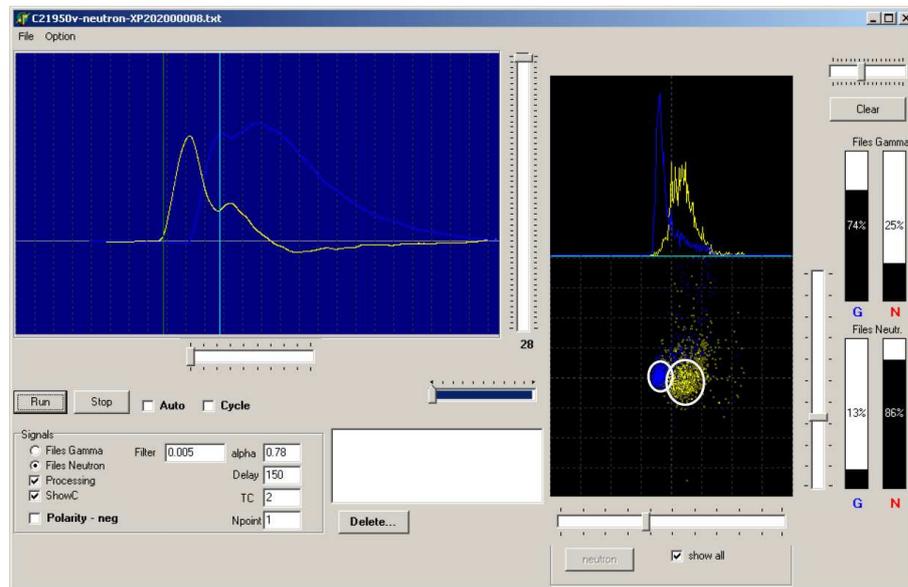


FIG. 2.23 – Vue de l'écran IHM de l'algorithme de discrimination neutron-gamma

L'aspect complémentaire aux traitements effectués porte sur la stabilisation des photo-multiplicateurs. En effet, pour que la précédente démarche fonctionne, il ne faut pas observer de dérive temporelle importante entre deux séries de mesures, quel qu'en soit l'application, y compris en imagerie médicale [Abrahamson 81], [Kovash 79] et [Alkhazov 87]. Pour ce faire, nous avons proposé de réaliser une stabilisation du gain du photomultiplicateur basée sur son bruit intrinsèque. L'objet principal de l'invention porte sur la mesure simultanée des impulsions physiques d'intérêt en provenance du photomultiplicateur, mais également des impulsions dites de bruit qui proviennent des émissions thermiques de la photo-cathode du tube. Ces impulsions sont couramment rejetées car considérées comme inexploitables. Jusqu'à maintenant l'essentiel des travaux dans l'état de l'art portaient soit sur l'étude des dérives en température des cristaux scintillants [Yamashita 89], [Akchurin 08] et [Amsler 02], soit sur l'étude de la dérive du photodétecteur [Dorokhov 03], sans pour autant proposer une solution innovante. Typiquement, ils proposent des méthodes de suivi de pics, de stabilisation par LED ou encore par source radioactive directement insérées dans le scintillateur [Mezrin 88]. Pour ces deux derniers cas, la stabilisation est très relative puisque dépendante de la façon dont le scintillateur vieillit dans la zone sou-

mise au rayonnement "de stabilisation" [Tremisn 03], [Bottcher 83] et [Belousov 86]. L'article de [Beigveder 02] montre bien l'impact de l'effet de l'environnement sur la colle optique reliant le scintillateur au photo-détecteur. Il apparaît clairement l'effet d'un élément secondaire de la chaîne à la perte de la capacité de fonctionnement global de la chaîne instrumentale.

L'intensité d'émission des impulsions de bruit dépend de la température. Par conséquent, par analyse de la forme des impulsions, il est possible de ségréguer les impulsions du signal physique de celles de bruit. En comptant le nombre d'impulsions de bruit, il est envisageable d'évaluer la dérive éventuelle du gain du photomultiplicateur. Rétroactivement, il devient possible d'ajuster la haute tension du photomultiplicateur afin de maintenir ce taux de comptage stable, et, donc de stabiliser le photomultiplicateur.

Ce concept n'a pas encore été implémenté sur une base matériel et doit donc être évalué de façon expérimentale en maintenant les performances de l'algorithme de discrimination neutron-gamma précédemment décrit. Le travail sur les scintillateurs organiques a permis de mettre en évidence que l'aspect matériaux était important mais qu'il fallait conduire en parallèle une approche traitement du signal. La chimie des polymères nous a permis de faire des progrès importants concernant la détection gamma et X. Le traitement du signal a également rendu possible la réalisation de discrimination neutron / gamma au sein de scintillateurs organiques solides. Il faut également noter que la classe de molécules naphthalimides présentée dans ce document nous a permis de montrer expérimentalement que la discrimination neutron gamma était possible en phase liquide même dans un milieu saturé en oxygène. L'oxygène est pourtant connu pour inhiber les états triplets des molécules, ceux là même sensés être responsables du phénomène de discrimination. Nous n'avons pas à l'heure actuelle de réponse définitive concernant ce phénomène observé. La seule explication disponible à ce jour concerne les états triplets des molécules naphthalimides qui ont la propriété d'être partiellement "protégés" vis-à-vis de l'interaction avec les molécules d'oxygène du fait de la structure même de la molécule. Une autre explication plausible est que la théorie basée sur le fait que ce sont les états triplets qui sont responsables de ce phénomène de discrimination neutron/gamma, soit incomplète.

7 Conclusion

L'approche utilisant la simulation des vitesses de dérive des charges dans les compteurs proportionnels à Hélium-3 a permis de proposer de nouveaux mélanges susceptibles d'améliorer la récupération du compteur après un tir du générateur de neutrons. Néanmoins, expérimentalement nous n'avons pas pu montrer de différences significatives statistiquement entre ces différents mélanges de gaz.

Le développement d'un pré-amplificateur pulsé a permis d'observer une amélioration certaine en termes de performance pour les mesures neutroniques dite actives

(i.e. mettant en oeuvre un générateur de neutron).

L'approche utilisant les seuils électroniques semble prometteuse pour la dosimétrie opérationnelle. Il faut cependant poursuivre le travail de qualification de cette méthode afin de tester des méthodes de stabilisation de seuil pour les électroniques d'acquisition, sachant que les systèmes de type dosimétrie opérationnelle se doivent de pouvoir être embarqués. Cette contrainte d'embarquement complique quelque peu la mise en oeuvre électronique.

La nouvelle approche architecturale de la mesure ouvre de nouvelles perspectives en termes de traitement du signal mais également en termes de mise en réseau des capteurs du contrôle nucléaire procédé. La plateforme autour de laquelle s'articule ces travaux permet d'envisager des approches plus novatrices en termes de traitement de l'information. Des systèmes à apprentissage permettraient sans aucun doute d'améliorer encore le processus de retraitement, du moins au niveau de la continuité de l'information et de traitement d'un lot. Ce travail est d'ores et déjà initié mais doit se poursuivre, notamment en ce qui concerne la synchronisation en temps des mesures lorsque le poste de mesure contient de nombreuses voies pour estimer la même grandeur physique. En effet, le fonctionnement d'une usine de retraitement requiert la mise en place de plusieurs centaines de voies de mesure qui doivent être pour certaines corrélées temporellement. Cette corrélation est d'autant plus importante sur des postes de mesure neutronique conduisant à des mesures de multiplicité [Belian 03] dont la précision globale requise doit être inférieure à la μs . Il s'agit donc d'aller au delà des approches utilisant les mesures de type multi-coïncidence. Il faut que les événements physiques puissent être datés de façon absolue et précisément les uns par rapport aux autres pour offrir des possibilités de post-traitement que n'offrent pas les systèmes mettant en oeuvre des coïncidences in-situ.

Enfin, l'analyse plus fine du signal, grâce au développement de système permettant à la fois de numériser et de traiter en temps réel les signaux rapides des scintillateurs organiques solides (<1 ns de temps de descente et une largeur à mi hauteur inférieure à 20 ns) a permis de réaliser une discrimination neutron-gamma satisfaisante pour les aspects liés à la sécurité. Ces travaux restent toutefois à poursuivre pour atteindre les niveaux de performances des scintillateurs liquides, notamment en ce qui concerne la limite basse en énergie.

Les progrès réalisés dans le traitement des capteurs grâce aux performances de numérisation accrue de l'électronique permettent d'accéder à des grandeurs physiques inaccessibles jusqu'alors. Ceci permet de faire progresser les normes dans le cadre de la radioprotection et conduit à diminuer les niveaux des seuils d'alerte tout en maintenant un faible taux de fausses alarmes pour les aspects liés à la sécurité et au contrôle aux frontières.

Conclusions et perspectives

Cette partie s'articule autour de trois axes majeurs de R&D à développer dans les années à venir : les aspects réacteurs, les aspects usines et les aspects liés à la sécurité.

1 Perspectives pour les aspects réacteurs

L'un des grands défis des prochains développements des filières de réacteurs électrogènes est la limitation du nombre de traversées étanches entre le bloc réacteur et l'extérieur. En effet, sous cet aspect trivial de mécanique de mise en oeuvre se cache un réel challenge en terme technologique puisqu'il faut soit diminuer le nombre de capteurs tout en satisfaisant aux besoins de sûreté, soit multiplexer le signal pour diminuer le nombre de câbles le transportant. Cette dernière solution ne sera possible qu'en mettant au point des systèmes numériques pouvant être compatibles pour une utilisation en bâtiment réacteur. Les aspects concernant la tenue aux rayonnements des électroniques et les contraintes liées à la sûreté d'exploitation revêtent alors un caractère dimensionnant pour l'instrumentation. Les transmissions sans fils ne peuvent garantir une intégrité de l'information qu'elles véhiculent dans toutes les conditions d'exploitation d'une installation nucléaire, en ce sens l'autorité de sûreté n'acceptera pas de transmission sans fil hertzienne ou optique pour les mesures de type sûreté-criticité pour un réacteur ou une usine de retraitement.

Ces durcissements peuvent être de deux ordres : le premier concerne la poursuite du développement de filières de semi-conducteurs dont les performances intrinsèques à la tenue aux rayonnements sont importantes, comme par exemple le réalise la technologie Silicium DMIL pour les composants électroniques durcis intrinsèquement), le second porte sur la mise au point de systèmes de mesure qui sont plus tolérants aux fautes et dont les capacités d'auto-diagnostic et de re-programmation en ligne sont à la fois possibles mais également acceptables par l'autorité de sûreté nucléaire. Le pendant de ces derniers développements est donc de concevoir des électroniques plus performantes en termes de rapport signal à bruit. Ceci permet alors un déport plus important entre le capteur et son électronique de tête (cas des pré-amplificateurs à collecte de courant). Compte tenu du coût du développement d'une filière de composants durcis aux radiations, la voie portant sur les systèmes tolérants aux fautes semble être la plus prometteuse. Certes, certaines applications ont un réel besoin de systèmes durcis, mais nombre d'applications de mesure de rayonnements peuvent se satisfaire de systèmes qu'une étude détaillée aura rendu tolérants aux fautes induites par les rayonnements (système redondant à vote majoritaire par exemple).

Concernant l'amélioration des simulations des capteurs, il semble intéressant de développer une étude sur les paramètres d'ionisation des gaz pour des mélanges non conventionnels, comme cela peut être le cas, par exemple, entre des ions lourds (par exemple Xe, Cs,...) et dans un milieu composé d'Ar et de N₂, mais également lorsque ce même mélange se dégrade en présence de gaz de fission. Ces essais dédiés devraient pourvoir se tenir auprès d'accélérateurs et seraient un plus indéniable pour la communauté scientifique.

Pour les systèmes d'estimation du débit de fluence neutronique, la prochaine innovation majeure portera sur l'utilisation d'un seul détecteur exploité selon un seul mode de fonctionnement, ce qui permettra à la fois de diminuer le nombre de voies de mesure mais également de n'avoir plus qu'un seul estimateur de flux à gérer. Le travail portera donc, à la fois sur l'aspect statistique avec la mise au point d'un estimateur de flux neutronique unique, mais également sur les concepts d'architectures électroniques tant analogiques que numériques capables d'admettre un signal variant sur 10 à 12 décades.

Enfin, le développement de la génération IV de réacteur à fission doit permettre de faire émerger d'autres approches instrumentales pour le pilotage des réacteurs. Il faut citer notamment la spectrométrie gamma en ligne sur le fluide primaire qui permettra un meilleur suivi de la puissance au travers de marqueurs radioactifs intrinsèques au fluide. Elle permettra également de détecter précocement les ruptures de gaine et de les caractériser. Nous nous proposons donc de travailler sur les aspects de spectrométrie gamma à très haut taux de comptage (supérieur à 3 Mcps/s incidents sur le détecteur). La prise en compte des aspects temporels dynamiques permettra de suivre en ligne les évolutions d'activités des radio-traceurs.

2 Perspectives pour les aspects usines aval du cycle

L'axe majeur de développement pour les prochaines années va porter sur la pérennisation des outils de mesures et la gestion globalisée du Contrôle Nucléaire Procédé. Cette unification des mesures ne peut être tenue que par le biais d'un système ouvertement flexible apte à prendre en compte les principaux types de mesures (neutron, gamma, alpha). Ce système doit être communicant et capable de fonctionner en réseau. L'utilisation du réseau en tant qu'aide à la mesure et pas uniquement comme un bus de transfert et de sauvegarde des données semble ouvrir des perspectives intéressantes pour la gestion des flux de production d'une usine de retraitement. Ceci signifie qu'il faut développer une nouvelle conception de la mesure du contrôle nucléaire procédé, notamment en faisant appel aux techniques mathématiques d'apprentissage et de logique floue. Il reste à convaincre les opérateurs industriels que ce nouvel axe de recherche a pour objectif l'amélioration de la qualité des résultats fournis.

Les développements à venir portent donc plus sur les aspects algorithmiques que sur la base matérielle. La synchronisation temporelle, avec une précision de l'ordre de la nanoseconde, de plusieurs centaines de voies de mesure industrielle est un enjeu

important pour une usine de procédé. Enfin, la mesure complémentaire au contrôle nucléaire procédé concerne le contrôle radioprotection. La complexité n'est pas tant les algorithmes de mesure que la sûreté de fonctionnement qui est imposée à ce type d'instrument. L'obligation de conserver en local les données même après un incident ou accident contraint de façon importante la conception des circuits.

Pour les aspects capteurs, la prochaine étape porte sur la conception de nouveaux détecteurs aptes à prendre le relais des systèmes basés sur de l'Hélium-3. En effet, l'Hélium-3 n'étant plus commercialement disponible, il est difficile pour les exploitants de définir de nouveaux postes de mesure neutronique tant passif qu'actif. La pénurie d'Hélium-3 actuelle est la résultante de la politique américaine du "Homeland Security Act". Plusieurs axes peuvent être envisagés, par exemple la reprise des études des détecteurs à base de compteurs proportionnels à dépôt de Bore (miniature ou à structures de type à nids d'abeilles) mais aussi travailler sur les capteurs scintillants, notamment les structures à base de capillaire qui donnent d'ores et déjà de très bons résultats en imagerie X et neutronique.

3 Perspectives pour les aspects capteurs pour la sécurité

Le travail portant sur la dosimétrie neutronique est d'actualité puisque l'opérateur EDF est en train d'équiper l'ensemble de son personnel. Les performances des systèmes actuels peuvent être notablement améliorés, notamment en ce qui concerne la reconstruction spectrale du flux neutronique incident sur le travailleur. L'aspect capteur doit donc être revu et le développement de systèmes à base de spectromètre (tant gamma que neutron) est au programme des prochaines années.

Pour les matériaux fluorescents, les derniers développements d'électroniques de numérisation à forte bande passante (1 GHz) et l'embarquement de capacités de calcul importante ont permis d'ouvrir la voie à de nouveaux traitements algorithmiques en ligne. Par exemple, nous avons pu montrer les possibilités de discrimination neutron/gamma sur des scintillateurs organiques solides, alors qu'il y a 10 ans, les capacités des systèmes d'acquisition ne permettaient pas d'effectuer les traitements d'auto-corrélation nécessaires. Les variabilités propres du signal ne permettaient pas de mettre en évidence les différences de signaux intrinsèques entre les gamma et les neutrons.

L'étape d'après, sur laquelle le laboratoire travaille déjà, est de pouvoir réaliser de la mesure gamma spectroscopique avec ces mêmes matériaux plastiques en analysant plus finement le signal, notamment au niveau de sa dispersion géométrique. Ceci permettra de limiter le bruit intrinsèque du détecteur. Les premiers résultats obtenus au laboratoire sont encourageants, mais l'étude doit être poursuivie notamment en ce qui concerne l'impact des formes géométriques du scintillateur sur les performances intrinsèques de la méthode.

4 Conclusion générale

L'innovation pour les capteurs proviendra de notre capacité à concevoir de nouveaux matériaux, si possible à bas coût et permettant grâce à un traitement du signal ad hoc d'obtenir des performances suffisantes pour les applications industrielles. Ils viendront alors en remplacement de technologies actuelles coûteuses ou dont les performances techniques sont insuffisantes ou encore dont la disponibilité commerciale est limitée ou a disparu, comme c'est le cas pour l'Hélium-3. Les matériaux organiques pourraient prendre le relais de système à base de matériaux scintillants minéraux dont les contraintes d'emploi sont plus importantes, comme par exemple, la sensibilité en température, l'hygrométrie, la forme géométrique.

L'instrumentation nucléaire est un domaine très lié aux capacités de numérisation des ADC du commerce et à l'augmentation de leurs performances en termes de fréquence d'échantillonnage, de bande passante et de nombre de bit de résolution. Ce dernier point est très important pour les problématiques de dynamique des systèmes d'acquisition que nous souhaitons étudier pour les nouvelles chaînes neutroniques de pilotage des réacteurs. Toutes ces évolutions permettent d'obtenir plus d'informations de la part des capteurs. En contre partie, l'axe instrumental devra donc embarquer de plus en plus de traitements à proximité du capteur pour éviter d'encombrer les liaisons de communication entre les instruments et les systèmes de prise de décision.

En ce sens, l'évolution que nous avons pu vivre avec les scintillateurs plastiques est significative, puisque d'une impossibilité, nous sommes passés à une disponibilité du système pour la mesure neutron-gamma, mettant en oeuvre des algorithmes innovants. La contre-partie est qu'il faut disposer à la fois une forte capacité de numérisation, et d'une puissance de calcul embarquée importante. L'aboutissement de l'approche spectrométrique avec ce type de capteurs peut être envisagée à l'horizon de quelques années.

Bibliographie

- [Abrahamson 81] ABRAHAMSON H., BRANDT R., GULLQUIST R. et STRANDELL T. On stability of scintillation detectors. *The Journal of Nuclear Medicine*, . 1981, **Vol 22, No 9**, pp 824–826.
- [Achenbach 07] ACHENBACH P., GAYOSO C. AYERBE, BERNAUER J., BOHM R., DISTLER M.O., DORIA L., FRIEDRICH J., MERKEL H., MULLER U., NUNGESSER L., POCHODZALLA J., MAJOS S. SANCHEZ, SCHLIMME S., WALCHER TH. et WEINRIEFER M. Measurement of propagation time dispersion in a scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, **Vol A578**, pp 253–260.
- [A.F.Adadurov 09] A.F.ADADUROV , P.N.ZHMURIN , V.N.LEBEDEV et V.D.TITSKAYA . Optimizing concentration of shifter additive for plastic scintillators of different size. *Nuclear Instruments and Methods*, 2009, **Vol A599**, pp 167–170.
- [Akchurin 05] AKCHURIN N., ATRAMENTOV O., CARRELL K., GUMUS K.Z., HAUPTMAN J., KIM H., PAAR H.P., PENZO A. et WIGMANS R. Separation of scintillation and cherenkov light in an optical calorimeter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, **Vol A550**, pp 185–200.
- [Akchurin 08] AKCHURIN N., M.ALWARAWRAH , CARDINI A., CIAPETTI G., FERRARI R., FRANCHINO S., FRATERNALI M., GAUDIO G., HAUPTMAN J., LACAVA F., ROTONDA L. LA, LIVAN M., M.MANCINO , MEONI E., PAAR H., PINCI D., POLICICCHIO A., POPESCU S., SUSINNO G., ROH Y., VANDELLI W., VENTURELLI T., VOENA C., VOLOBOUEV I. et R.WIGMANS . Effects of the temperature dependence of the signals from lead tungstate crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2008, **Vol A593**, pp 530–538.
- [Alex 04] ALEX MARY, PRASAD D.N., PRASAD K.R. et KATARIA S.K. Development of neutron chambers with improved electrode design. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A527**, pp 562–566.
- [Alex 07] ALEX M. et J. P. SINGH D.N. PRASAD P.K. MUKHOPADHYAY. Development of a gamma compensated boron lined ionisation chamber for reactor safety and control applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, **Vol A580**, pp 1395–1399.

- [Alkhazov 87] ALKHAZOV I.D., DMITRIEV V.D., KUZNETSOV A.V., MALKIN L.Z., PETROV B.F., SHEREMETEV A.K. et SHPAKOV V.I. Stabilization of photomultiplier gain of liquid scintillation counter. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, September-October 1987, No 5, pp 86–87.
- [Amsler 02] AMSLER C., GROGLER D., JOFFRAIN W., LINDELOF D., MARCHESOTTI M., NIEDERBERGER P., PRUYS H., REGENFUS C., RIEDLER P. et ROTONDI A. Temperature dependence of pure CsI : Scintillation light yield and decay time. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, Vol A480, pp 494–500.
- [Andronic 04] ANDRONIC A., BIAGI S., BRAUN-MUNZINGER P., GARABATOS C. et TSILEDAKIS G. Drift velocity and gain in argon- and xenon-based mixtures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, Vol A523, pp 302–308.
- [Artikov 05] ARTIKOV A., BUDAGOV J., CHIRIKOV-ZORIN I., CHOKHELI D., LYABLIN M., BELLETTINI G., MENZIONE A., TOKAR S., GIOKARIS N. et MANOUSAKIS-KATSIKAKIS A. Properties of the ukraine polystyrene-based plastic scintillator ups 923a. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, Vol A555, pp 125–131.
- [Banerjee 07] BANERJEE K., KUNDU S., MUKHOPADHYAY S., RANA T.K., BHATTACHARYA S., BHATTACHARYA C., BANERJEE S.R., GHOSH T.K., MUKHERJEE G., BANDYOPADHYAY T., DEY A., MEENA J.K., MUKHOPADHYAY P., GUPTA D., PAL S., PANDIT D. et BHATTACHARYA S. Characteristics of gd-loaded liquid scintillators bc521 and bc525. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, Vol A580, pp 1383–1389.
- [Barat 06] BARAT E., DAUTREMER T. et TRAMA J.C. A bimodal kalman smoother for nuclear spectrometry. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 2006, Vol A567, pp 350–352.
- [Barouch 01] BAROUCH G. Analyse des phenomenes physiques lies au fonctionnement du detecteur gazeux a micropistes MICROMEGAS. *Ph D Thesis Paris XI*, 2001, pp 90–94.
- [Beigveder 02] BEIGVEDER J.M., GENOVA I., PEREZ G., RUIZ J.A., ARCE P., BARCAL J.M., FERNANDEZ M.G., FERRANDO A., FUENTES J., JOSA M.I., MOLINERO A., OLLER J.C., CALVO E., FIGUERO F., RODRIGO T., VILA I. et A.L. VIRTO A. FENYVESID 3 J. MOLNARD D. SOHLER. Effect of neutron and gamma-ray irradiation on the transmittance power of glasses and glues. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, Vol A493, pp 208–210.
- [Belian 03] BELIAN A. P., BROWNE M. C., CLAY W., ENSSLIN N., GEIST W., NGUYEN H., IANAKIEV K., MAYO D., PANOWSKI S. et RUSSO P. An approach to multiplicity counting for a versatile new sensor for plutonium assay with a very short die-away time,

- and independent measurements of neutrons and gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A505**, pp 54–57.
- [Belousov 86] BELOUSOV A. S., VAZDIK YA. A., MALINOVSKII E.N., RUSAKOV S.V., SOLOEV YU. V., FOMENKO A.M. et SHAREIKO P.N. Stability of scintillation spectrometer with NaI(Tl) crystal and FEU-49 photomultiplier at high count rates. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, May-june 1986, **No 3**, pp 49–52.
- [Benmosbah 05] BENMOSBAH M. *Spectrométrie des neutrons : étude de la réponse d'un ensemble de compteurs proportionnels*. Thèse : Université de Franche-Comté école Doctorale Louis Pasteur, 2005.
- [Bertalot 06] BERTALOT L., ESPOSITO B., KASCHUCK Y., MAROCCO D., RIVA M., RIZZO A. et SKOPINTSEV D. Fast digitizing techniques applied to scintillation detectors. *Nuclear Physics*, 2006, **Vol B150**, pp 78–81.
- [Birks 70] BIRKS . *Photophysics of aromatic molecules*. 1970.
- [Blandin 98] BLANDIN C. *Contribution au développement de collectrons pour la mesure instantanée et sélective des différents champs de rayonnements en réacteurs nucléaires*. Thèse : Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [Bock 75] BOCK H. In-core neutron-detector behaviour during reactor transient operation. *Nuclear Instruments and Methods*, 1 April 1975, **Vol 125, No 2**, pp 327–9.
- [Bolzodynya 04] BOLOZDYNIA A., BOLOTNIKOV A., RICHARDS J. et PROCTOR A. Detection of thermal neutrons in cylindrical ionization chamber filled with high-pressure xe+ he-3 gas mixture. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A522**, pp 595–597.
- [Bottcher 83] BOTTCHE M., BREWER W.D. et KLEIN E. A simple method for the stabilization of scintillation detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 1983, **Vol 206**, pp 177–181.
- [Britvich 02] BRITVICH I. G., VASILCHENKO V. G., KIRICHENKO V. N., KUPTSOV S. I., LAPSHIN V. G., SOLDATOV A. P., SOLOVEV A. S., RYKALIN V. I., CHERNICHENKO S. K. et SHEIN I. V. New polystyrene-based scintillators. *Instruments and Experimental Techniques*, 2002, **Vol 45 (5)**, pp 644–654.
- [Broyde 93a] BROYDE F. et CLAVELIER E. Comparison of coupling mechanisms on multiconductor cables. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 1993, **Vol 35 (4)**, pp 409–416.
- [Broyde 93b] BROYDE F., CLAVELIER E., GIVORD D. et VALLET P. Discussion of the relevance of transfert admittance and some through elastance measurement results. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 1993, **Vol 35 (4)**, pp 417–422.
- [Broyde 02] BROYDE F. et CLAVELIER E. Characterization of a cylindrical screen for external excitations and application to shielded

- cables. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 2002, **Vol 44 (4)**, pp 580–588.
- [Buss 95] BUSS G et DANNEMANN A. Radiation damage by neutrons to plastic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1995, **Vol 42 (4)**, pp 315.
- [Castoldi 03] CASTOLDI A. et GALIMBERTI A. Low-noise slew-rate free voltage preamplifier with current-limited continuous reset. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A512**, pp 143–149.
- [Censier 10] CENSIER B., BOBIN C., BOUCHARD J. et AUBINEAU-LANIECE I. Digital instrumentation and management of dead time : First results on a nai well-type detector setup. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, **Vol in press**.
- [Chabod 09] CHABOD S. Saturation current of miniaturized fission chambers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2009, **Vol A598**, pp 578–590.
- [Chang 94] CHANG Y. H., BECKER U. J., SMITH B. R. et WANG C. Drift velocities and magnetic deflection in CF₄ based gases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, **Vol A339**, pp 524–530.
- [Desmoulin 81] DESMOULIN CH. Etude de la penetration des ondes électromagnétiques à travers des blindages homogènes ou des tresses à structure coaxiale. *Thèse Université de Lille*, 1981.
- [Dolati 03] DOLATI A.G., GHORBANI M. et AFSHAR A. The electro-deposition of quaternary fe-cr-ni-mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. part i. processing. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **Vol 166**, pp 105–110.
- [Dorokhov 03] DOROKHOV A., GLAUSER A., MUSIENKO Y., REGENFUS C., REUCROFT S. et SWAIN J. Study of the hamamatsu avalanche photodiode at liquid nitrogen temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A504**, pp 58–61.
- [Duchêne 74] DUCHÊNE J. Miniature fission chambers for the control of light water reactors. *Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques*, September 1974, **No 195**, pp 7–11.
- [Duchêne 81] DUCHÊNE J. *Etude des chambres à fission*. Rapport technique CEA/DEIN/SAI/81-058, CEA, 1981.
- [Eijk 01] EIJK C. W.E. VAN. New inorganic scintillators aspects of energy resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2001, **Vol A471**, pp 244–248.
- [Eijk 03] EIJK C. W.E. VAN. Inorganic scintillators in medical imaging detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 2003, **Vol A509**, pp 17–25.

- [Erny 04] ERNY J. C, DOLEMAL Z., IVANOV M.P., KUZMINB E.S., SVEJDA J. et WILHELM I. Study of neutron response and n/g discrimination by charge comparison method for small liquid scintillation detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A527**, pp 512–518.
- [Field 04] FIELD C., MAZAHERI G., HUGHES E. W. et JONES G. M. An ion chamber system used at high instantaneous rates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A531**, pp 569–576.
- [Gierlik 08] GIERLIK M., BATSCH T., MARCINKOWSKI R., MOSZYNSKI M. et SWOROBOWICZ T. Light transport in long, plastic scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2008, **Vol A593**, pp 426–430.
- [Guery 71] GUERY M. et JARRIGE A. Chambres à fission miniatures pour les mesures des taux de fission dans les réacteurs de recherche. *Revue de physique appliquée*, 1971, **Vol 6**, pp 121.
- [Hallstadius 84] HALLSTADIUS L. A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A (Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment)*. volume **223**, 15 June 1984, pp 266–7.
- [Hamel 09] HAMEL M., FRELIN A-M, SIMIC V. et NORMAND S. N-(2',5'-di-t-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide : a new fluorophore highly efficient for fast neutrons gamma rays discrimination in liquid media. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 2009, **Vol A609**, pp 425–431.
- [Hamrita 04] HAMRITA H., RAULY E., BLUMENFELD Y., BORDERIE B., CHABOT M., EDELBRUCK P., LAVERGNE L., BRIS J. LE, LEGOU TH., NEINDRE N. LE, RICHARD A., RIVET M.F., SCARPACI J.A., TILLIER J., BARBEY S., BECHEVA E., BOCAGE F., BOUGAULT R., BZYL R., GREVY S., CARNIOL B., CUSSOL D., DESEQUELLES P., ETASSE D., GALICHET E. et D. GUINET G. LALU G. LANZALONE PH. LAUTESSE O. LOPEZ G. MARTINET S. PIERRE G. POLITI E. ROSATO B. TAMAIN E. VIENT. Charge and current-sensitive preamplifiers for pulse shape discrimination techniques with silicon detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A531**, pp 607–615.
- [Hansen 00] HANSEN R. R., REEDER P. L., PEURRUNG A. J. et STROMSWOLD D.C. Neutron gamma discrimination in plastics scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2000, **Vol 47 (6)**, pp 2024.
- [Harder 07] HARDER J., RADEKA V., SMITH G. et YU B. A low noise, low stored energy preamplifier for high voltage radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, **Vol A576**, pp 397–402.

- [Herve 05] HERVE C., DZAHINI D., CAER T. LE, RICHER J.-P. et TORKI K. Bicmos amplifier discriminator integrated circuit for gas-filled detector readout. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, **Vol A540**, pp 437–447.
- [Higueret 07] HIGUERET S. *Développement d'un dosimètre électronique compact à base de capteur CMOS pour la mesure du Radon*. Thèse : Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, 2007.
- [Hoclet 92] HOCLET M. et LECOMPTE J.C. Calcul de l'impédance de transfert d'un blindage homogène multiple. *Rapport CEA/DTA/LETI/DEIN/92-047*, 1992.
- [ICR] *ICRU report 44*.
- [Ignatyev 04] IGNATYEV O.V. et PULIN A.D. A high count-rate spectroscopy amplifier. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A516**, pp 160–166.
- [Indurthy 04] INDURTHY D., ERWIN A.R., HARRIS D.A., KOPP S.E., PROGA M. et ZWASKA R.M. Study of neutron-induced ionization in helium and argon chamber gases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A528**, pp 731–740.
- [Ingelbrecht 97] INGELBRECHT C., MOENS A., EYKENS R. et DEAN A. Improved electrodeposited actinide layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*. volume **397**, 21 September 1997, pp 34–38.
- [Ivanov 92] IVANOV V.V. et SOLOVEY V.A. A spectroscopy amplifier with transversal filter and high throughput. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1992, **Vol A311**, pp 569–572.
- [Kamaya 04] KAMAYA E., MATSUMOTO F., KONDO Y., CHUJO Y. et KATAGIRI M. Organic scintillators containing b-10 for neutron detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A529**, pp 329–331.
- [Katagiri 04] KATAGIRI M., SAKASAI K., MATSUBAYASHI M. et KOJIM T. Neutron/g-ray discrimination characteristics of novel neutron scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A529**, pp 317–320.
- [King] KING J. W. et BIRKS J.B. Scintillation response of organic crystals to low energy alpha particles.
- [Kornilov 03] KORNILOV N.V., KHRIATCHKOV V.A., DUNAEV M., KAGALENKO A.B., SEMENOV N.N., DEMENKOV V.G. et PLOMPEN A.J.M. Neutron spectroscopy with fast waveform digitizer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A497**, pp 467–478.
- [Kovash 79] KOVASH M.A. et BLATT S.L. Gain stabilization of scintillation and cerenkov spectrometers at high counting rates. *Nuclear Instruments and Methods*, 1979, **Vol 163**, pp 113–119.

- [Lakosi 06] LAKOSI L., NGUYEN C. T. et BAGI J. Non-destructive actinide assay of neutron sources. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2006, **Vol B247**, pp 192–198.
- [LANIE 04] LANIE M. *Mesure des masses d'uranium pour les électrodes de CFUR54*. Rapport technique CEA/DEN/SAC/DPC/SECR/LANIE RA 04-056, CEA, 2004.
- [Leake 05] LEAKE J.W., S.CROFT , MCELROY R.D. et LAMBERT K.P. Optimizing 3He tube design for various operational conditions : A review of the design parameters of 3He gas proportional counters used for neutron detection. *46th Annual meeting of the INMM*, 2005.
- [Lescop 03] LESCOP B. *Performances comparées des chambres à fission CFUR43 et CFUR44 pour une utilisation sur le réacteur RES*. Rapport technique, CEA, 2003.
- [Lightfoot 04] LIGHTFOOT P.K., KUDRYAVTSEV V.A., SPOONER N.J.C., LIUBARSKY I., LUSCHER R. et SMITH N.J.T. Development of a gadolinium-loaded liquid scintillator for solar neutrino detection and neutron measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A522**, pp 439–446.
- [Lippmann 03] LIPPMANN C., RIEGLER W. et SCHNIZER B. Space charge effects and induced signals in resistive plate chambers. *Nuclear Instruments and Methods*, 2003, **Vol A508**, pp 19–22.
- [Lux 82a] LUX I. et BARANYAI A. Higher order cambell techniques for neutron flux measurement. pt. 1. theory. *Nuclear-Instruments-and-Methods-in-Physics-Research*, 1982, **Vol 202(3)**, pp 469–475.
- [Lux 82b] LUX I. et BARANYAI A. Higher order campbell techniques for neutron flux measurement. pt. 2. correlated campbelling. *Nuclear-Instruments-and-Methods-in-Physics-Research*, 1982, **Vol 202(3)**, pp 477–480.
- [Manzin 04] MANZIN G., GUERARD B., FRAGA F.A.F. et MARGATO L.M.S. A gas proportional scintillator counter for thermal neutrons instrumentation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, **Vol A535**, pp 102–107.
- [Martins 03] MARTINS J. A., SEIXAS J., SILVA J., ESTEVES V., OLIVEIRA M. J., GOMES J., MAIO A. et POUZADA1 A. S. Optical properties of injection-molded polystyrene scintillators. i. processing and optical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **Vol 88**, pp 2706–2713.
- [Mezrin 88] MEZRIN M.Y. Automatic photomultiplier gain regulator for study of relative spectral density. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, January-February 1988, **No 1**, pp 158–161.
- [Moses 02] MOSES W. W. Current trends in scintillator detectors and materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, **Vol A487**, pp 123–128.

- [Nagy 60] NAGY T., NAGY L. et DESI S. Drift velocities of electrons in argon, nitrogen and argon mixtures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1960, **Vol 8**, pp 327–330.
- [Nakhostin 10] NAKHOSTIN M. et P.M.WALKER . Determination of gas amplification factor by digital waveform analysis of avalanche counter signals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2010, **Vol A615**, pp 53–56.
- [Natali 03] NATALI DARIO et SAMPIETRO MARCO. Detectors based on organic materials : status and perspectives. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A512**, pp 419–426.
- [Normand 02] NORMAND S., MOUANDA B., HAAN S. et LOUVEL M. Discrimination methods between neutron and gamma rays for boron loaded plastic scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A (Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment)*, 21 May 2002, **Vol A484, No 1-3**, pp 342–50.
- [Normand 05] NORMAND S., DELACOUR P., LESCOP B., LARIBIERE L., NGUYEN T., BLANDIN C. et TRAMA JC. A new small fission chamber for in core and wide range neutron flux measurement. *IMORN29, Budapest*. 2005.
- [Odell 99] ODELL D.M.C., BUSHART B.S., HARPRING L.J., MOORE F.S. et RILEY T.N. Zero dead time spectroscopy without full charge collection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1999, **Vol A422**, pp 363–367.
- [Orthen 03] ORTHEN A., WAGNER H., BESCH H.J., MARTOIU S., MENK R.H., WALENTA A.H. et WERTHENBACH U. Gas gain and signal length measurements with a triple-gem at different pressures of ar-, kr- and xe-based gas mixtures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A512**, pp 476–487.
- [P.C.Rout 08] P.C.ROUT , D.R.CHAKRABARTY , V.M.DATAR , SURESHKUMAR , E.T.MIRGULE , A V.NANAL A.MITRA et KUJUR R. A large area plastic scintillator detector array for fast neutron measurements. *Nuclear Instruments and Methods*, 2008, **Vol A598**, pp 526–533.
- [Rasolonjatovo 02] RASOLONJATOVO A.H.D., SHIOMI T., KIM E., NAKAMURA T., T. NUNOMIYA A. ENDO, YAMAGUCHI Y. et YOSHIZAWA M. Development of a new neutron monitor using a boron-loaded organic liquid scintillation detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, **Vol A492**, pp 423–433.
- [Salingareeva 05] SALINGAREEVA S. Pmma scintillators review. *Instruments and Experimental Techniques*, 2005, **Vol 48**, pp 273–282.
- [Sauli 77] SAULI F. *Principles of operation of multiwire proportionnal and drift chambers*. Rapport technique, CERN, 1977.
- [Sauli 00] SAULI F. *Gas detectors : achievements and trends*. Rapport technique, EUROPEAN ORGANIZATION FOR NUCLEAR RESEARCH CERN, 2000.

- [Schelkunoff 39] SCHELKUNOFF S.A. On diffraction and radiation of electromagnetic waves. *Physical Review Vol 39*, 1939.
- [Schmidt 74] SCHMIDT K. Neutron flux density measurements with a fission ionisation chamber using the pulse counting and campbell method. *Kerntechnik*, 1974, **Vol 16(10)**, pp 437–441.
- [Senshishi 95] SENSHISHI . Diphenyl oxyde for scintillator ageing. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 1995, **Vol A364**, pp 253–257.
- [Siciliano 05] SICILIANO E.R., ELY J.H., KOUZES R.T., MILBRATH B.D., SCHWEPPE J.E. et STROMSWOLD D.C. Comparison of pvt and nai(tl) scintillators for vehicle portal monitor applications. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 2005, **Vol A550**, pp 647–674.
- [Tabyaoui 05] TABYAOUI A., MADANI M., AINANE A. et SABER M. The curie temperature of the ferroelectric films with long-range interactions. *Physica*, 2005, **Vol A358**, pp 150–159.
- [Tremisn 03] TREMSIN A.S. et SIEGMUND O.H.W. Quantum efficiency and stability of alkali halide uv photocathodes in the presence of electric field. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **Vol A504**, pp 4–8.
- [Vermeeren] VERMEEREN L., WÉBER M., ORIOL L., BREAUD S., FILLIATRE P., GESLOT B., JAMMES C., NORMAND S. et LES-COP B. Experimental verification of the fission chamber gamma signal suppression by the campbelling mode.
- [Vermeeren 09] VERMEEREN L., WÉBER M., ORIOL L., BREAUD S., FILLIATRE P., GESLOT B., JAMMES C., NORMAND S. et LES-COP B. Experimental verification of the fission chamber gamma signal suppression by the campbelling mode. *ANIMMA International Conference, Marseille, France*. 2009.
- [Wang 06] WANG Z.G., ZU X.T., YU H.J., HE X., ZHU S., WEI Q.M. et WANG L.M. Blue luminescence from poly(methyl methacrylate) modified zno and anatase tio2 nanocrystals prepared using gamma radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2006, **Vol B250**, pp 196–200.
- [Wu 05] WU C., HENG Y., ZHAO Y., ZHAO X., SUN Z., WU J., AN Z., ZHAO L., JIANG L., WANG F., XU S. et WANG Y. The timing properties of a plastic time-of-flight scintillator from a beam test. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, **Vol A555**, pp 142–147.
- [Yamashita 89] YAMASHITA M. Method for precision measurement of temperature dependence of scintillation efficiency in NaI(Tl). *Review of Scientific Instrument*, June 1989, **Vol 60, No 6**, pp 1203–1205.

CV détaillé

I – Etat civil

Nom, Prénom : NORMAND, Stéphane
Né le : 13 janvier 1974 à Caen (14)
Nationalité : Français
Situation familiale : Marié, 2 enfants
Adresse : 70 rue Castor F-78200 MANTES LA JOLIE, France

II – Fonction et coordonnées professionnelles

Fonction : Ingénieur-Chercheur, Chef de laboratoire

Unité d'affectation : Laboratoire Capteurs et Architectures Electroniques
Service Systèmes et Technologie pour la Mesure
Département des Technologies du Capteur et du Signal
Direction de la Recherche Technologique
Commissariat à l'Energie Atomique

Adresse : LCAE DCSI, PC75, Bat 516, CEA Saclay, F-91191, GIF SUR YVETTE Cedex

Téléphone : +33 (0)1 69 08 68 63

Fax : +33 (0) 1 69 08 60 30

e-mail : stephane.normand@cea.fr

III – Formations et emplois occupés

1. **Octobre 1995 – juin 1996** : Maîtrise de Physique, Université de Caen Basse-Normandie, spécialité physique nucléaire
2. **Octobre 1996 – juin 1997** : DEA de Physique
Diplôme d'Etude Approfondie « Instrumentation et Mesure », Université de Bordeaux 1, stage sur l'étude de la photoablation laser appliquée aux polymères perfluorés.
3. **Octobre 1997 – Aout 1998** : Scientifique du contingent
Ecole des Applications Militaires de l'Energie Atomique (EAMEA), Cherbourg, enseignement de la physique nucléaire et l'instrumentation associée aux ingénieurs et chefs de quart des sous-marins.
4. **Octobre 1998 – Octobre 2001** : Thèse CEA de Saclay
5. **Octobre 2001 – Aout 2007** : Ingénieur-Chercheur CEA de Saclay
6. **Depuis Septembre 2007** : Chef du Laboratoire Capteurs et Architectures Electroniques au CEA de Saclay

IV – Titres et diplôme universitaire

Maîtrise de Physique

Juin 1997, Université de Caen, Mention AB

DEA de physique « Instrumentation et Mesure »

Juin 1998, Laboratoire Photophysique et Photochimie des Polymères (LPPM) Université de Bordeaux 1, Mention AB (4/16)

Responsable de stage : Directeur de Recherche Sylvain LAZARE

Sujet : Photoablation laser appliquée aux polymères perfluorés

Thèse de doctorat :

Soutenue le 5 octobre 2001 au CEA de Saclay (Laboratoire Technologie des Détecteurs)

Mention très honorable avec les félicitations du jury

Directeur de thèse : Pr. Michel LOUVEL

Sujet : Conception, développement et caractérisation d'un système de détection neutronique basé sur l'utilisation de scintillateur organique dopé au Bore.

V - Parcours scientifique - Thématiques abordées

Laboratoire Photophysique et Photochimie Moléculaire Université de Bordeaux 1, 1998

Optique – Laser – Interaction onde – matériaux organiques

Durant ce stage de DEA, la thématique abordée portait sur les phénomènes d'ablation laser sur les polymères. Le travail a consisté à mettre au point le système expérimental d'irradiation mettant en œuvre des lasers à Excimères, seuls à l'époque à permettre une puissance surfacique suffisante pour la réalisation du phénomène de photoablation. L'interaction du plasma avec la surface des polymères de type perfluorés a également été analysée. L'ensemble des échantillons obtenus ont été analysés avec des méthodes soit de spectrométrie de type PM-IRRAS ou encore d'ellipsométrie spectroscopique, afin de mieux comprendre la nature des particules présentes dans le plasma laser, mais également la structure résultante des couches générées par le plasma laser. Les modifications importantes des propriétés d'énergie de surface ont pu ainsi être mises en évidence.

Laboratoire Technologie des Détecteurs

CEA Saclay, 1998-2001

Synthèse organique – Simulation physique des scintillateurs solides et liquides – Traitement du signal associé

Durant cette période, j'ai réalisé ma thèse de doctorat. Celle-ci portait sur l'étude de matériaux de type scintillateur plastique dopé au Bore pour des

applications de détection neutronique. Ce travail, cofinancé par AREVA NC (ex COGEMA), m'a permis de m'intéresser à la synthèse de matériaux fluorescents organiques dopés ou non, notamment en réalisant leur synthèse chimique et l'étude de leurs propriétés de luminescence. L'enjeu industriel de cette étude repose sur l'impossibilité d'utiliser les matériaux fluorescents liquides en environnement industriel. L'objectif de la thèse est donc d'explorer les possibilités de mesures combinées neutron et gamma avec des matériaux organiques solides (le choix des matériaux organiques est directement lié à la nécessité d'avoir une efficacité importante de détection des neutrons rapides). En parallèle de ce travail de chimie, une étude des propriétés de détection neutronique a pu être conduite, notamment par des simulations grâce au code de calcul MCNP. Un couplage des propriétés de détection (notamment en ce qui concerne la création d'ions alpha et Lithium, ainsi que des protons de recul) a été réalisé avec un code développé en C prenant en compte la génération de la lumière et sa propagation dans le matériau lui-même. Pour bénéficier d'une simulation la plus réaliste possible, j'ai réalisé une campagne expérimentale auprès de l'accélérateur Van de Graaf de l'INSTN du CEA Saclay. Cette étude a permis alors de déterminer précisément les coefficients dits de Birks (S et kB) pour les différents matériaux utilisés lors de ces travaux de thèse. Enfin, dans une dernière partie du travail, je me suis intéressé à la problématique de discrimination neutron - gamma avec ce type de matériau, à l'aide des méthodes analogiques (zéro crossing) ou numériques (intégration de charge) disponibles à l'époque. J'ai pu ainsi montrer que cette dernière était possible dans certaines conditions très particulières (rapport S/B très favorable et matériaux avec un fort rendement de fluorescence).

Laboratoire Technologie des Détecteurs, CEA Saclay, 2001-2007

Systeme instrumentaux - Simulation - Capteurs de rayonnements pour l'industrie et la defense.

Dans un premier temps, ma mission a consisté à définir, modéliser et réaliser une nouvelle tête de détection (capteur diode Silicium avec système de blindage optimisé) pour les systèmes de mesure de dosimétrie opérationnelle. Le projet a abouti à un résultat significatif, puisque j'ai montré qu'il était complètement possible de se passer de tous les blindages physiques autour de la diode et qu'un « blindage électronique » permettait d'atteindre les performances fixées en début de projet, à savoir une réponse plate et linéaire entre 20 keV et 3 MeV à +/- 30% de l'émission à 662 keV du Cs-137.

J'ai également travaillé sur la modélisation de la génération des charges et leur dérive dans les gaz de détection lorsque les compteurs proportionnels de type Helium-3 sont soumis à de fortes fluences neutroniques (de

l'ordre de 2 à $4 \cdot 10^9 \text{ n.s}^{-1}$, dans le cas d'un générateur neutron pulsé de type Sodern GENI36). En effet, les flux incidents sont tels que la création d'une charge d'espace induit un signal de forte amplitude sur l'électrode de collecte des charges. Ainsi l'électronique est perturbée même longtemps après la fin du tir neutronique. Ce phénomène induit des pertes de comptages nuisibles à la qualité de la mesure. Dans un premier temps, à l'issue de la phase de simulation, j'ai défini de nouveaux mélanges de gaz sensés améliorer la vitesse de collecte des charges et donc diminuer ce phénomène. Cette voie ne s'est pas avérée fructueuse. Je lui ai préféré l'approche électronique, où avec l'aide d'un collègue électronicien, Vladimir Kondrasovs, nous avons réalisé un pré-amplificateur à collecte de courant (pour répondre aux contraintes d'atténuation et de perturbation du signal lié aux aspects de distance entre le capteur et le préamplificateur). Ce pré-amplificateur est également pulsé de façon synchrone avec les tirs du générateur de neutrons, afin de limiter son aveuglement lors des tirs du générateur de neutron (fréquence de 125Hz et durée du tir $200\mu\text{s}$). Nous avons pu alors montrer une diminution d'un facteur 5 des pertes de comptage dans la zone temporelle d'intérêt des neutrons dits « prompts », ceux mesurés juste après la fin du tir.

En parallèle, je suis également intervenu durant 5 ans sur le dimensionnement, la modélisation et la réalisation de l'instrumentation neutronique in-core du réacteur CEA RES (pour Réacteur d'Essais) en construction sur le site du CEA Cadarache pour le compte du CEA DAM et d'AREVA TA. L'objectif de ce projet est d'être capable de mesurer le flux neutronique local entre les plaques de combustibles. Pour ce faire, il faut disposer d'une chambre d'ionisation à dépôt fissile ou chambre à fission dont les dimensions et le fonctionnement soient compatibles avec les conditions internes d'un cœur de réacteur nucléaire, à savoir une température de 300°C , une pression de 2 bars en Hélium et un flux neutronique compris entre 10^7 et $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Pour ce faire, j'ai développé un code de calcul qui m'a permis de dimensionner la chambre à fission miniature d'un point de vue géométrique mais qui a aussi permis de définir les conditions de fonctionnement, notamment en ce qui concerne les conditions de polarisation en fonction du flux neutronique incident et donc en fonction du taux de réaction interne au dépôt d'Uranium. J'ai également contribué au dimensionnement de l'électronique qui à l'heure actuelle est un produit industriel réalisé par AREVA TA. Le système de mesure a ainsi été qualifié par nos soins auprès de différents réacteur. Il est d'ailleurs en cours d'implantation finale sur RES.

Suite aux différents essais en réacteur de recherche (OSIRIS en France, BR2 en Belgique), il est apparu nécessaire d'étudier la transmission des signaux de la chambre à fission dans un environnement électromagnétique très perturbé. En effet, les contraintes de réalisation de la mesure in-core impose des systèmes sub-miniatures qui sont difficilement immunes aux parasites électromagnétiques. J'ai donc conduit une étude entière, portant sur les câbles minéraux à haute immunité aux

parasites électromagnétiques. Ces travaux ont fait l'objet d'un brevet qui a donné lieu à la rédaction d'une licence d'exploitation entre le CEA et l'industriel Thermocoax.

Les problématiques liées à l'exploitation des chambres à fission pour la mesure neutronique à bord des sous-marins m'a conduit également à réaliser un certains nombres d'études connexes dont notamment une étude approfondies portant sur la qualité des dépôts électrolytiques d'oxyde d'Uranium. Cette étude a été principalement réalisée par la technique d'imagerie par microscopie électronique. Nous avons conduit également une analyse fréquentielle du signal de courant issu de ces chambres d'ionisation, et notamment de son influençabilité en fonction du niveau de pollution du mélange gazeux par l'oxygène.

Concernant l'aspect matériau, dans le cadre d'une ANR du programme de recherche Blanc baptisé « neutromania », nous avons pu poursuivre l'étude plus amont concernant le fonctionnement intrinsèque des scintillateurs organiques liquides et solides, notamment pour les aspects de discrimination neutron-gamma. Nous avons abordé lors de ce travail l'analyse de la problématique des transferts énergétiques au sein des matériaux organiques en fonction du type de rayonnement incident interagissant. Un brevet portant sur la synthèse de matériaux organiques fluorescent a été déposé sur la base de naphthalimide qui présente un comportement singulier, puisque leur propriété de discrimination de particule ne sont pratiquement pas affectées par la présence d'Oxygène, pourtant bien connu pour inhiber les états triplets et pour annihiler les propriétés de discrimination des matériaux.

**Laboratoire Capteurs et Architectures Electroniques,
CEA Saclay, 2007-actuellement**
Architecture électronique – Simulation physique des capteurs de rayonnements - Management d'une équipe de recherche

Outre l'activité d'encadrement de l'équipe et d'animation scientifique d'une équipe de 13 personnes permanentes et de 1 à 5 non permanents dont 1 doctorant, j'ai pu conduire un certains nombres de projets portant sur l'instrumentation pour, soit la mesure en réacteur nucléaire, soit la mesure de type contrôle nucléaire procédé.

En ce sens, j'ai contribué notablement au développement du concept de plateforme d'instrumentation dite de nouvelle génération, qui, à termes, prendra le relai de l'ensemble des systèmes de mesures sur les usines de retraitement du combustible nucléaire. Ce concept porte sur le fait que pour pérenniser une fonction de mesure il faut qu'elle soit réalisée par un algorithme ou un logiciel qui doit être indépendant de la cible matériel (hardware) qui la réalise. L'objectif est réellement de repenser l'ensemble des chaînes de mesure en termes de fonction et non de matériel pour

avoir une vision plus système de l'ensemble. L'objectif secondaire avoué est clairement de faciliter les maintenances de matériel et les évolutions futures des postes des systèmes d'AREVA NC.

Afin d'améliorer la disponibilité des tranches réacteur, nous avons récemment initié une action de R&D avec le partenaire EDF afin de surveiller les détecteurs neutroniques de pilotage des réacteurs pour en détecter les signes précurseurs de défaillance. L'objectif, ici, est de diminuer l'indisponibilité des tranches nucléaires de production électrique. Le travail porte à la fois sur la simulation détaillée de la formation du signal (temporel et fréquentiel) dans ces détecteurs, mais également sur le choix des paramètres pertinents dans l'analyse fréquentielle qui conduiront à la prédiction d'une défaillance dans un futur proche du capteur (garantie à fournir pour 36 mois d'exploitation sans arrêt d'urgence ou impromptu du réacteur).

Le domaine de la sécurité a permis aussi d'effectuer une recherche de qualité et pertinente. Les contraintes de ce domaine sont les suivantes : une grande robustesse des systèmes développés ainsi que des capteurs dont les matières premières sont immune au forte fluctuation des cours mondiaux comme peut l'être l'Hélium-3. Tous ces arguments ont plaidé envers une étude poussée de l'analyse des signaux issus de la catégorie de capteur scintillants organiques solides. Les travaux ont abouti à des résultats surprenants et encourageants puisque nous avons pu montrer la possibilité de réaliser la discrimination neutron/gamma dans des plastiques fluorescents sans dopage supplémentaire (ni de Bore ni de Cadmium). Ce travail n'a été possible que grâce au développement d'un nouvel instrument dans le laboratoire qui nous permet de réaliser une numérisation à 1GHz sur 8 bits et un traitement des impulsions en temps réels. Deux brevets ont été déposés dans le cadre de ce projet, l'un portant sur la stabilisation du gain des photomultiplicateurs par analyse de leur signal de bruit intrinsèque, l'autre portant plus spécifiquement sur l'algorithme de discrimination neutron-gamma proprement dit. Ce travail était un préalable indispensable à la réalisation de la deuxième partie du travail portant sur la discrimination neutron-gamma dans les scintillateurs organiques solides.

En parallèle à ces projets, j'occupe également le poste de chargé d'affaires entre le CEA et AREVA NC pour le programme de R&D portant sur la mesure (budget global 1,6M€) qui regroupe des actions de R&D transverses à plusieurs unités du CEA dont la mienne.

VI – Activités d'enseignement

1997-1998 : Durant mon service national j'étais scientifique du contingent à l'école des applications militaires de l'énergie atomique (EAMEA) et j'ai donc enseigné durant 138 heures équivalent-TD (cours

magistraux, TD, TP), la physique nucléaire et l'instrumentation nucléaire au chef de quart et ingénieur de quart des sous-marins nucléaires.

2000 – 2007 : En moyenne 3 à 9 heures de cours magistraux par an, portant sur la simulation par le code MCNP ou encore l'instrumentation nucléaire de façon plus générale à un public soit d'élèves de seconde année soit de troisième année d'école d'ingénieur à l'école nationale supérieure d'ingénieur de Caen, ENSICAEN, soit également au travers de séminaires internes au CEA ou de cours dispensés à l'INSTN.

Depuis septembre 2008 : Intervenant au cours d'ingénieur en génie atomique (3 heures de cours magistral sur un total de 9 heures) de l'INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires). Responsable de l'enseignement portant sur l'instrumentation nucléaire (polycopié de cours et sujet d'examen)

VI – Activités d'encadrement

Encadrement du post-doctorat de Matthieu Hamel durant l'ANR Blanc « neutromania ». Le sujet du postdoc traitait de la synthèse de matériaux organiques fluorescents liquides mais surtout solides permettant de réaliser intrinsèquement la discrimination neutron-gamma. Ces travaux ont donné lieu à un dépôt de brevet portant sur la classe de molécules fluorescentes naphthalimides.

Co-encadrement, avec le Pr. Gilles BAN, de la thèse de Romain Coulon (soutenance prévue pour octobre 2010), consacrée à la « *Spectrométrie gamma à très hauts taux de comptage appliquée à la mesure de puissance sur circuit primaire de réacteur de génération IV* »

VII – Travail de referee

Je suis Referee pour IEEE Transaction on Nuclear Science et Nuclear Instrument in Physic Research A (soit un total d'environ 10 papiers revus pour ces deux journeaux), en moyenne 1 à 2 articles par an.

Depuis 2009, je suis co-organisateur (comité local) de la conférence NDIP (<http://ndip.in2p3.fr/ndip08>) en charge de l'organisation de l'exposition industrielle.

Encadrements scientifiques

Doctorat

Romain Coulon (2007-2010)

Approche numérique avec une grosse part de simulation en code MCNP mais également en code Tripoli pour avoir le terme source de création de nucléide d'activation.

Conception et réalisation de l'essai auprès du réacteur Phenix (dossier de sûreté car système EIS). Mise en place des procédures de réalisation de l'essai. Dépouillement de l'essai pour extraire l'information portant sur la puissance thermique du réacteur au travers du choix d'un marqueur, à savoir le Fluor-20. Le choix et la validation tant par simulation que par mesure sur installation représente une première mondiale.

Master 2

Marie Dussaughey (2005)

Etude de la réponse de système organique à des stimulations nucléaires et optiques. Estimation des durées de vie des états triplets, conséquence sur les performances de discrimination neutron-gamma

Guillaume Poux (2009)

Implémentation des couches réseaux de type TCP/IP sur une architecture FPGA en vue de la réalisation d'un instrument générique pour les mesures de Contrôle Nucléaire Procédé (CNP)

Thomas ERAY (2009-2011) (ingénieur par alternance)

Conception, simulation et réalisation de préamplificateur à collecte de courant pour les besoins de la mesure neutronique.

Master 1

Magali Loison (1999)

Mise au point d'une chaîne de mesure de courant faible automatisé pour les chambres à fission miniature de type CFUR43 pour les besoins des essais d'étalonnage au réacteur ISIS

Christophe Marty (2001)

Mise au point et réalisation d'un système électronique analogique de discrimination neutron-gamma : design, conception et fabrication du circuit. Evaluation des performances associées

Stéphane Chabin (2002)

Optimisation par code de calcul MCNP de la réponse dosimétrique d'une chambre d'ionisation de type CRGJ15 du fabricant Photonis.

Dimensionnement des écrans et impact de la structure intrinsèque du capteur sur sa réponse

Hélène Lesueur (2002)

Réalisation d'un logiciel sous l'environnement Labview permettant la discrimination neutron-gamma à l'aide de la méthode de l'intégration de charge.

Jérémy Argyriades (2003)

Simulation par le code MCNP de la réponse dosimétrique de diodes silicium commerciales.

Marie Gelin (2003)

Installation d'un banc optique pour l'étude des durées de vie des états excités des matériaux organiques solides fluorescents.

Estelle Bredzinsky (2004)

Caractérisation d'un système de spectrométrie résolue en temps

Maugan Michel (2009)

Intercomparaison des codes MCNP et Tripoli dans l'évaluation des spectres gamma obtenu suite à la mesure par activation de la puissance thermique d'un réacteur de type génération IV.

Liste des publications

Publications :

"Study of a new boron loaded plastic scintillator", S. Normand, B. Mouanda, S. Haan, M. Louvel, IEEE – Transactions on Nuclear Science, Aug 2002, **49**(4) pt1, pp. 1603-1608 (regular journal paper)

"Study of a new boron loaded plastic scintillator", S. Normand, B. Mouanda, S. Haan, M. Louvel, IEEE – Transactions on Nuclear Science, April 2002, **49**(2) pt2, pp. 577-582 (conference record)

"Discrimination methods between neutrons and gamma rays for boron loaded plastic scintillators", S. Normand, B. Mouanda, S. Haan, M. Louvel, Nuclear Instruments and Methods in physics research, section –A accelerator, spectrometers detectors and associated equipment, 21 may 2002, **484**(1-3), pp. 342-350 (regular journal paper)

"Characterization of a thin and large area semiconductor detector made on SOI substrate and developed for individual neutron", P. Delacour, P. Bergonzo, S. Haan and S. Normand , Ninth symposium on Neutron Dosimetry, Delft, The Netherlands, 28 septembre – 3 octobre 2003 (conference record)

"A new small fission chamber for in core and wide range neutron flux measurement", S. Normand, P. Delacour, B. Lescop, L. Laribiere, T. Nguyen, C. Blandin, J-C Trama, IMORN29, 17-19 mai 2004, Budapest, Hongrie

"Boron loaded plastic scintillator applied to active neutron measurement of waste drums", S. Normand, P. Delacour, C. Passard, J. Lordon, TNS-00160-2004, IEEE, Transactions on Nuclear Science, 17-22 octobre 2004, Rome, Italy

"A new system for in core wide range neutron monitoring", Bernard Lescop, Stéphane Normand, Jean-Christophe Trama, Laurent Laribière, Thin Nguyen, Antoine Souloumiac, Philippe Delacour, Christophe Blandin, Bernard Cantonnet, Patrice Padeloup, TNS-00159-2004, IEEE, Transactions on Nuclear Science, 17-22 octobre 2004,, Rome, Italy

"Resistance to g irradiation of LaBr₃:Ce and LaCl₃:Ce single crystals", S. Normand, A. Iltis, F. Bernard, T. Domenech, P. Delacour, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 572 (2007) 754–759

"Investigations of high quality diamond detectors for neutron fluency monitoring in a nuclear reactor", P. Lardon, C. Mer, P.

Delacour, D. Tromson, S. Normand, M. Nesladek, F. Foulon, P. Bergonzo, Diamond and related materials, 15, 815-821 (2006)

« **Programme interministériel de R&D NRBC : application de l'interrogation neutronique à la détection d'agents chimiques** », Bertrand PEROT, Cédric CARASCO, Jean-Luc MA, Alain MARIANI, Philippe PRAS, Eric CUSSET, René VOGLER, Mehdi GMAR, Guillaume SANNIE, Stéphane NORMAND, WSIG 2009 Troyes 30-31 Janvier 2009

“**Fluorescent 1,8-naphthalimides-containing polymers as plastic scintillators. An attempt for neutron-gamma discrimination**”, Matthieu Hamel , Vesna Simic, Stéphane Normand, Reactive & Functional Polymers 68 (2008) 1669-1679

“**N-(2',5'-di-t-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide: A new fluorophore highly efficient for fast neutrons/gamma-rays discrimination in liquid media**”, Matthieu Hamel, Anne-Marie Frelin-Labalme, Vesna Simic, Stéphane Normand, Nuclear Instrument and Method in physics Research A602, 2009, 425-431

« **A new concept of tandem sensors presenting high sensitivity and improved selectivity : the DETEX project** », Vesna Simic, Stéphane Normand, Pierre Le Barny, L. Lutsen, Isabelle Leray et al., Workshop interdisciplinaire sur la sécurité globale (WSIG-2007), 30/01/2007 – 31/01/2007, Troyes, France

“**1,8-naphthalimides for fast neutron gamma discrimination in liquid scintillators**”, Stéphane Normand, Matthieu Hamel, Vesna Simic, Anne-Marie Frelin, Céline Monsanglant-Louvet, International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry (LSC-2008), 25/05/2008-30/05/2008, Davos, Suisse

“**Novel 1,8-naphthalimides for fast neutron /gamma discrimination in liquid scintillators**”, Vesna Simic, Matthieu Hamel, Stéphane Normand, Anne-Marie Frelin, Radiocarbon,

“**Detection of chemical agents with a portable neutron inspection system**”, Cédric Carasco, Bertrand Perot, Jean-Luc Ma, Alain Mariani, Anne-cécile Raoux, Philippe Pras, Eric Cusset, René Vogler, Mehdi Gmar, Guillaume Sannie, Stéphane Normand, IEEE NSS 2008, 19/10/2008-25/10/2008, Dresde, Allemagne

“**LORINE : Neutron Emission Locator by SOI detector**”, Hassen Hamrita, Vladimirs Kondrasovs, Jean-Michel Bourbotte, Nicolas Saurel, Stéphane Normand, 1st International Conference on Advancements in nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their applications, ANIMMA-2009, 07/06/2009-10/06/2009, Marseille, France

“Final Qualification of an Industrial wide range neutron instrumentation in the OSIRIS MTR reactor”, Loïc Barbot, Stéphane Normand, Bernard Lescop, Patrice Pasdeloup, 1st International Conference on Advancements in nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their applications, ANIMMA-2009, 07/06/2009-10/06/2009, Marseille, France

“PING : a new approach for nuclear fuel cycle instrumentation”, Stéphane Normand, Gwénollé Corre, Vladimir Kondrasovs, Christian Passard, 1st International Conference on Advancements in nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their applications, ANIMMA-2009, 07/06/2009-10/06/2009, Marseille, France

“Sodium fast reactor power monitoring using high resolution and high count rate gamma spectrometry. Simulation and study.”, Romain Coulon, Stéphane Normand, et al. IEEE NSS 2008, 19/10/2008-25/10/2008, Dresde, Allemagne

“ADONIS : a new concept of X/gamma pulse analyzer”, Eric Barat, Thomas Dautremer, Thierry Montagu, Stéphane Normand, 1st International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their applications, ANIMMA-2009, 07/06/2009-10/06/2009, Marseille, France

Brevets:

BD01747 Câble électrique à haute immunité électromagnétique à isolant minéral et procédé de fabrication de celui-ci, n° dépôt 0655179, date dépôt 29/11/2006, date publication 30/05/2008

BD01748 Dispositif de mesure et de détection d'un flux de neutrons, n° de dépôt 0756985, date de dépôt 07/08/2007

BD10231 Dérivés du 1,8-naphtalimide en tant qu'agents de scintillation, notamment pour la discrimination entre les neutrons rapides et les rayons gamma, n° de dépôt 0850611, date de dépôt 31/01/2008, extension à l'étranger n° 2009/050865, date d'extension 27/01/2009

BD10549 Système de contrôle de dérive de gain de photomultiplicateur et procédé associé n° de dépôt 0856391, date de dépôt 23/09/2008

BD10589 Système de transport de signaux en milieux extrêmes, immune aux parasites extérieurs, n° de dépôt 0803220, date de dépôt 10/06/2008

BD11093 Système de discrimination neutron/gamma sur scintillateur organique solide, n° de dépôt 954306, date de dépôt : 24/06/2009

BD11677 Lisseur non-destructif et adaptatif pour la détection de faibles variations de radioactivité, n° de dépôt en cours, date de dépôt : en cours

Rapports techniques internes au CEA :

CEA-DRT-SIAR 03-011 Expériences de caractérisation de scintillateur NaI(Tl) : Développement d'un modèle numérique d'impulsions, A. SOULOUMIAC S. NORMAND, 2003

CEA-DRT-SIAR 03-078 Définition des paramètres de remplissage en gaz de compteurs à Hélium-3, S. Normand, 2003

CEA-DRT-SIAR 04-039 Compte rendu et analyse des essais sur l'installation Prométhée des nouveaux mélanges de gaz pour compteur à Hélium-3, S. Normand, P. Delacour, 2004

CEA-DRT-SIAR 04-065 Compte rendu des essais du nouveau préamplificateur BAIP auprès de l'installation Prométhée, S. Normand, P. Delacour, 2004

CEA-DRT-SSTM 06-036 Compte rendu et analyse des pertes de comptage observées dans la zone des neutrons retardés sur ACC, S. Normand, 2006

CEA-DRT-SSTM 05-007 Calcul de l'impédance de transfert d'un câble coaxial et de son blindage CEM associé. Définition du câble pour le projet IRINA, S. Normand, 2005

CEA-DRT-SSTM 07-012 Influence des paramètres constitutifs du câble ex-core du RES sur les performances de la chaîne de mesure neutronique Marine, S. Normand, L. Barbot, 2007

CEA-DRT-SIAR 03-058 Caractérisation sous faisceaux X et gamma de prototypes de dosimètres à écrans optimisés, S. Normand, 2003

CEA-DRT-SIAR 04-052 Performances de l'ASIC SFE16 couplé à une diode Silicium pour les applications de dosimétrie, S. Normand, 2004

CEA-DRT-SSTM 05-036 Mesure de l'impédance de transfert des câbles coaxiaux. Définition du câble pour le projet IRINA, S. Normand, B. Lescop, L. Larivière, 2005

CEA-DRT-SSTM 06-018 Mesure des impédances de transfert des câbles prototypes Thermocoax - Projet IRINA, S. NORMAND B. LESCOP L. LARIBIERE, 2006

CEA-DRT-SSTM 08-041 Techniques et Méthodes de dépôt d'Uranium pour capteurs de rayonnement, S. NORMAND, L. BARBOT, 2008

CEA-DRT-SIAR 04-003 Projet IRINA : Simulation, optimisation et caractérisation d'une chambre à fission pour les applications in-core du réacteur RES. Paramétrage et essais de la nouvelle chambre à fission CFUR54, S. Normand, 2004

CEA-DRT-SSTM 06-008 Mesure des performances sur site de scintillateurs LaBr₃:Ce, S. Normand, 2006

CEA-DRT-SSTM 06-021 Essais et mesure du vieillissement de scintillateurs inorganiques LaBr₃:Ce, LaCl₃:Ce et NaI(Tl) sous faisceaux Co-60, S. NORMAND T. DOMENECH P. DELACOUR, 2006

CEA-DRT-SIAR 02-042 Etat de l'art concernant les scintillateurs inorganiques : Application à la recherche de modèles physiques de l'impulsion lumineuse, S. Normand, 2002

CEA-DRT-SSTM 05-017 Simulation et caractérisation gamma d'une chambre à fission CFUH08 prototype, S. NORMAND, T. DOMENECH, 2005

CEA-DRT-SIAR 04-054 Nouveaux capteurs pour la mesure à haut flux neutronique des ateliers de la COGEMA, S. NORMAND, 2004

CEA-DRT-SSTM 07-026 Paramètres d'influences environnementaux sur la réponse neutronique d'une chambre à fission, S. NORMAND A.-M. FRELIN, 2007

CEA-DRT-SSTM 06-037 Evaluation de l'impact thermique de l'échauffement gamma sur les chambres à fission du RES, S. NORMAND, 2006

CEA-DRT-SSTM 08-042 Stratégie de recalage des sondes in-core pour le RES, S. NORMAND, L. BARBOT, 2008

CEA-DRT-SSTM 08-064 PING : Premiers résultats auprès de l'installation Prométhée
S. NORMAND G. CORRE V. KONDRASOV, 2008

CEA-DRT-SSTM 08-044 Contrôle Nucléaire de Procédé pour une usine de retraitement du futur, S. Normand, 2008

CEA-DRT-SSTM 07-023 Avant projet PING Plateforme d'Instrumentation Nouvelle Génération Définition du besoin, présentation du projet, S. NORMAND, G. CORRE, E. BARAT, 2007

CEA-DRT-SSTM 07-037 Expertise des chambres à fission CFUL01 défectueuse sur le réacteur AZUR, S. NORMAND, 2007

Publications

Final Qualification of an Industrial Wide Range Neutron Instrumentation in the OSIRIS MTR Reactor

L. Barbot, S. Normand, P. Padeloup and B. Lescop

Abstract—This work deals with the final qualification of the IRINA in-core neutron flux measurement system in the MTR OSIRIS reactor. A specific irradiation device has been set up to validate the last changes in the complete system (electronic, transmitting cable and monitor). Experimental results shows the IRINA measurement system meet entirely the in-core reactor conditions requirements: a thermal neutron flux from 10^7 n.cm⁻².s⁻¹ up to 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ and a temperature of 300°C during a minimum operating time of 1000 hours.

Index Terms—In-Core Neutron Measurements, Fission Chamber, MTR Reactor, Wide Range Instrumentation.

I. INTRODUCTION

In the recent past, the MARINE project [1][2] conducted by the French Atomic Energy Commission (CEA) and its industrial partner AREVA TA (prime contractor of the nuclear power plants on-board French navy submarines) has led to the successful conception, realization and test of an innovative fast digital wide range neutron monitoring system. MARINE is the acronym of 'Mesure Automatisée Rapide des Informations Neutroniques'. As an extension for in-core reactor applications [3][4], the IRINA project (Instrumentation RES Interne Neutronique Automatisée) has been initiated in 2002. Since then, a built-in system comprising the neutron detector [5], its signal transmitting coaxial cable and a fast fully digitalized wide range neutron monitor system has been developed to meet the in-core reactor conditions requirements: a thermal neutron flux from 10^7 n.cm⁻².s⁻¹ up to 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ and a temperature of 300°C.

Several theoretical studies using simulation codes [6] and six reactor experiments feedbacks have led to the definition of a totally adequate 3 mm outer diameter fission chamber with

appropriate characteristics of uranium and gaseous mixture and a scrupulous building process. The detector, called CFUR64, is manufactured by the Photonis France SAS Company under a CEA/Photonis license. A specific study was conducted on the transmitting signal mineral cable to undergo the harsh ambience in nuclear plant environment, which has a significant influence on measurements when using up to a 40 meters length of cable. The cable with a 2.2 mm outer diameter (ref. ICCAc22Si50Ω) is manufactured by the Thermocoax Company under CEA prescriptions.

The main advantage of this single nuclear instrumentation is that it satisfies the whole needs of the reactor monitoring and safety from its divergence to its high level with precision and response time characteristics higher than the state of the art. The basic idea is that the electronic device continuously processes the signal of a single detector in three modes: pulse count for low neutron flux range, Campbell mode [7][8] and current measurement for upper flux range. This electronic device, called CCN (Calculateur Chaîne Nucléaire) has been industrialized by AREVA TA.

A final qualification of the complete IRINA system (electronic, cable and monitor) has been set up in the OSIRIS MTR reactor (CEA Saclay site) and operated in early 2009.

II. EXPERIMENTAL SETUP

A. Irradiation Device

A specific irradiation device which fits in an in-core experimental location (37 mm diameter) of the OSIRIS reactor has been designed to test three complete industrial wide range neutron instrumentation systems from the sensor to the electronic.

In the chosen in-core experimental location, the OSIRIS reactor generate up to a maximum thermal neutron flux of 2.10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ at nominal thermal power (70 MW).

Considering the irradiation device, the set of detectors are plunged in a Sodium-Potassium (NaK) liquid to get an ambient temperature homogenized. An electrical heating system rise the temperature of the surrounding NaK liquid to a range from 270°C to 300°C.

Manuscript received May, 17, 2009. This work was supported by CEA, DAM, DPN for the under construction RES reactor at CEA Cadarache site.

L. Barbot and S. Normand are with the CEA, LIST, Laboratoire Capteur et Architectures Électroniques, F-91191 Gif Sur Yvette, France (corresponding author phone: +33 1 69 08 36 12; fax: +33 1 69 08 60 30; e-mail: loic.barbot@cea.fr and stephane.normand@cea.fr).

P. Padeloup is with the AREVA TA, Contrôle Commande & Mesures, F-13762 Les Milles, France (e-mail: patrice.padeloup@areva.com).

B. Lescop is with the CEA, INSTN, UEIN, F-91191 Gif Sur Yvette, France (e-mail: bernard.lescop@cea.fr).

The severe environmental conditions of radiations and temperature are monitored with a combination of three Rhodium emitter self-powered neutron detectors (SPND), a well-known Photonis CFUR43 fission chamber and five K type thermocouples. The Rhodium SPNDs are here considered as thermal flux reference monitors.

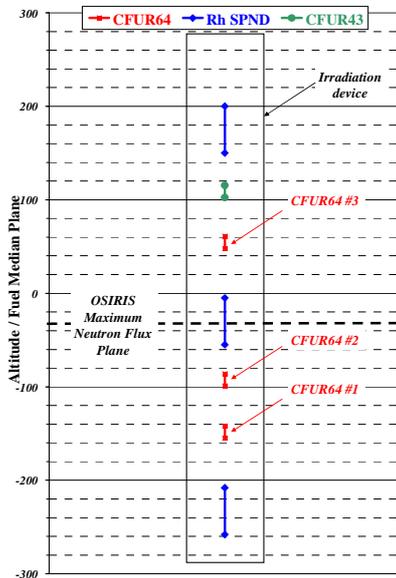


Fig. 1: CFUR64 fission chambers under study and reference monitors configuration along the centered vertical line of the irradiation device in the OSIRIS MTR reactor.

The three CFUR64 are equally interspaced between the reference monitors along the centered vertical line of the irradiation device in order to consider the epithermal/thermal flux ratio constant over the total height of the monitors' pile.

B. Command Control and Supervision System

1) Hardware

The CCN industrial racks are connected to a CFUR64. They process electrical signals simultaneously in three modes: Pulse count, Campbell and Current. For each CCN, their 'TM' (RS232) and 'Aval' (RS422) connectors are linked to a separate PC to get a redundant data acquisition system to prevent hard disk crash during experiments. Microampere direct currents delivered by Rhodium SPNDs and the CFUR43, when irradiated, are measured using two Keithley 6517A electrometers.

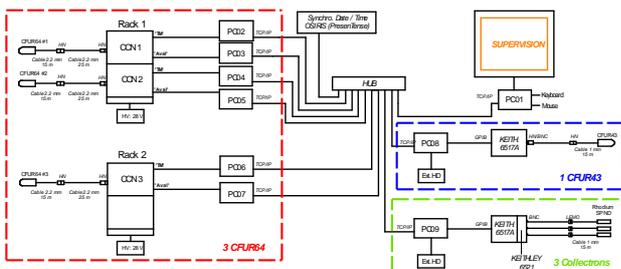


Fig. 2: Schematic diagram of the data acquisition system integrated in a 19" cabinet.

The three CCN industrial racks, the two Keithley 6517A electrometers and nine measurements acquisitions PCs are all integrated in a 19" cabinet.



Fig. 3: Photograph of the fully equipped 19" cabinet especially developed for the IRINA project final qualification in the OSIRIS reactor.

2) Software

The command control and supervision of the data acquisition system are based upon the National Instrument LabView 8.5.1 software. Specific acquisition applications have been created for each different type of detectors. The developed measurement control softwares are using the fully network capabilities of LabView 8.5.1: a supervision PC is communicating with the eight other PCs using the TCP/IP network in a host/client type relationship.

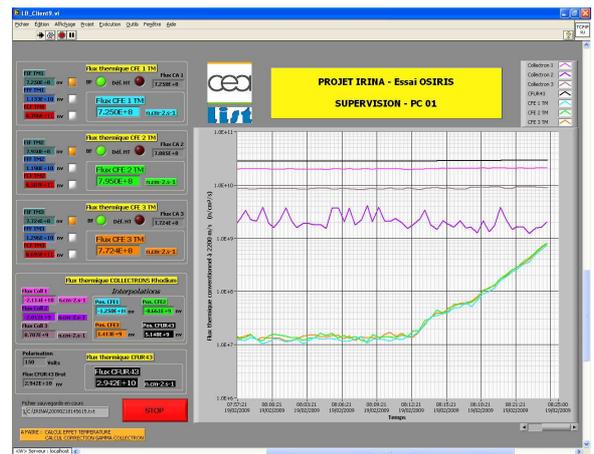


Fig. 4: Screen copy of the supervision interface at the beginning of the irradiation.

A timing control is also performed by a permanent GMT time correction of all experimental PCs clock from the reactor time server in order to synchronize measurements with reactor operating data.

C. Signals processing

Theoretical coefficients are implemented in the CCN for the electrical signal to neutron flux conversion of the CFUR64 response.

Rhodium SPNDs delivered currents are processed with a well-established method for the OSIRIS neutron flux measurements. This is combined with an online mathematical mean square reduction method to interpolate the thermal neutron flux at each CFUR64 altitudes. The results are called in the following paper the reference thermal neutron flux.

III. MEASUREMENTS

The IRINA experimental device has been irradiated during a full OSIRIS reactor functioning cycle in early 2009, representing a maximum integrated thermal neutron fluency of $2,7.10^{20}$ n.cm⁻².

All detectors implanted in the IRINA irradiation device operated normally during the OSIRIS cycle. The three complete IRINA systems have responded in a manner consistent with their requirements. A loss of linearity and a saturation of the CFUR64 signals has been observed as the thermal neutron flux went further than $1,1.10^{14}$ n.cm⁻².s⁻¹ but it appeared for a neutron flux range out of the specifications.

The regulated heating system of the irradiation device kept the ambient temperature surrounding the detectors constant over the irradiation.

IV. RESULTS

A. Linearity between Modes

Fig. 5 exhibits the required recovery between the Pulse count and Campbell modes of at least one decade of neutron flux. The Pulse count mode is operational in a range from a few 10^7 to $\sim 3.10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹.

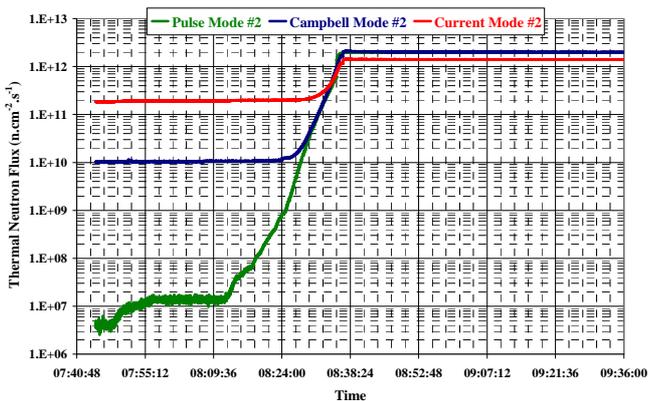


Fig. 5: CFUR64 #2 response in Pulse count, Campbell and Current modes to the first step of reactor power. SPNDs do not work at low neutron flux.

B. Linearity versus SPND reference

CFUR64 Fission Chambers show good agreement with their interpolated SPND reference during the steps of power at the

starting of the OSIRIS Reactor. For high neutron fluxes, theory and previous reactor experiments demonstrated the Campbell mode is the best flux estimate (gamma contribution rejection). Then, Campbell mode CFUR64 #2 response is compared to the Thermal Neutron Reference on Fig. 6.

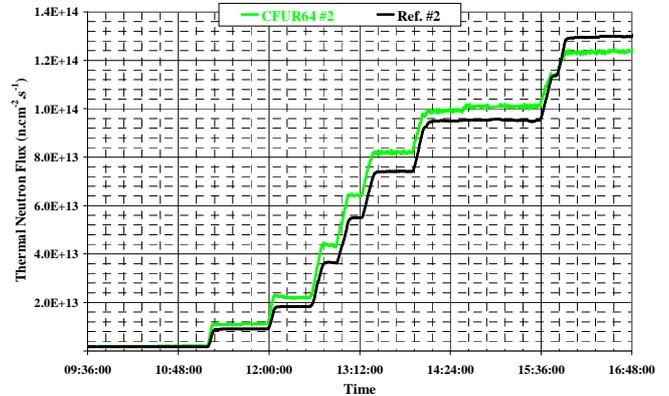


Fig. 6: Comparison of the CFUR64 #2 response (Campbell mode) to the Thermal Neutron Reference #2 during the starting of the OSIRIS Reactor at the beginning of irradiation.

Theoretical coefficients implemented in the IRINA system only need to be slightly corrected to match the thermal neutron flux reference.

The Thermal Neutron Reference #2 is crossing the CFUR64 #2 response around $1,1.10^{14}$ n.cm⁻².s⁻¹. From this point, the fission chamber signal is no longer proportional to the incident neutron flux (this is still under study).

C. CFUR64 Fission Chamber reproducibility

In first approximation, the three CFUR64 presented the same behavior over the whole duration of irradiation. The Standard Deviation between the three measured thermal fluxes on Fig. 7 shows a maximum of only 2%.

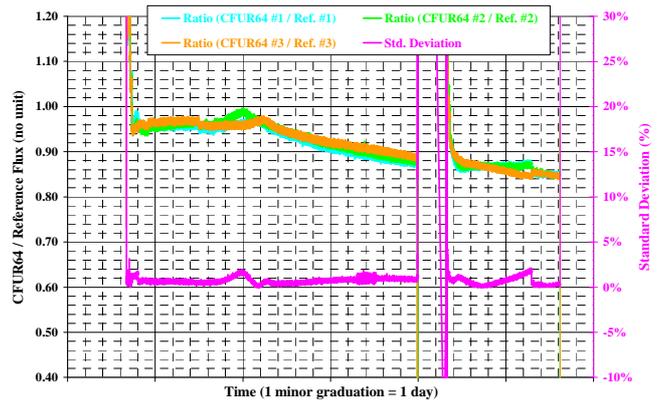


Fig. 7: Normalized responses (Campbell mode) of the three CFUR64 over the whole irradiation cycle and Standard Deviation among the three of them.

The slope observed on the normalized fluxes on Fig. 7 is due to the Uranium-235 consumption during irradiation. The integrated thermal neutron fluency of $2,7.10^{20}$ n.cm⁻² corresponds to a relative ²³⁵U loss of $\sim 12\%$, which is good agreement with the normalized fluxes decrease.

V. DISCUSSION–CONCLUSION

The final qualification validated the last changes in the building process of the CFUR64 and certified this process is reproducible (using three Fission Chambers).

This confirmed that the combination of a CFUR64 equipped the 2.2 mm diameter 40 meters length mineral transmitting cable with an industrial three modes (Pulse count, Campbell and Current) electronic device is working for in-core neutron flux measurements.

Tests ensured that the three neutron measurement systems responses are linear in time among the three of them and also linear with a neutron flux measurement reference (Rhodium SPNDs).

Theoretical electrical signal to neutron fluxes coefficients has to be corrected to match the reference thermal neutron flux. A correction coefficient has to be applied to Campbell and Current modes. Calculations indicate that the Pulse count mode is already aligned to the corrected Campbell mode.

The duration of this experimental irradiation (equivalent to ~ 750 hours at 1.10^{14} n.cm⁻².s⁻¹) allows to predict a life-time for CFUR64 Fissions Chambers under similar operating conditions (considering the uranium consuming and gas polluting over the irradiation) greater than the specified 1000 hours at 1.10^{14} n.cm⁻².s⁻¹.

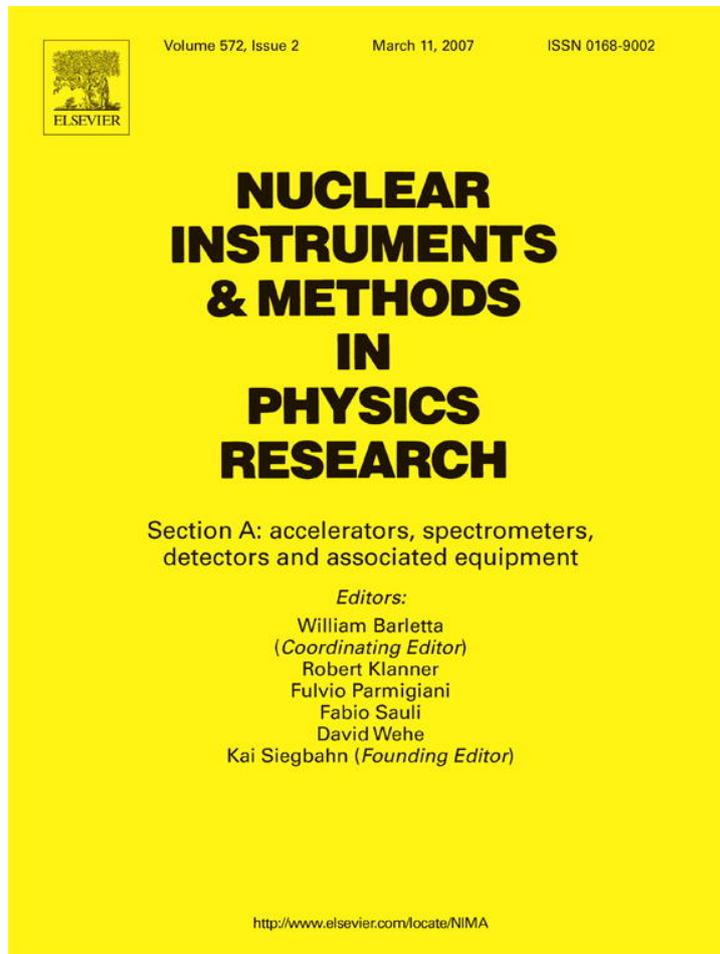
ACKNOWLEDGMENT

L. Barbot and S. Normand thanks X. PALACIN and V. SILVA of the CEA, DEN, Service d'Irradiation en Réacteur et d'Etudes Nucléaires for their involvement in this qualification.

REFERENCES

- [1] B. Lescop, P. Padeloup, J. Falaise, T. Nguyen, T. Sudres, J-C. Trama, "MARINE: a fast fully digitized wide range neutron monitoring system", IEEE NSSS-MIC–Lyon (France) 15-20 Oct 2000.
- [2] J-C. Trama, B. Lescop, T. Nguyen, "First industrial application of MARINE, a new wide range neutron monitoring system", *ICONE-11: 11th international conference on nuclear engineering*–Tokyo (Japan) 20-23 Apr 2003.
- [3] B. Lescop, S. Normand, J. C. Trama, L. Larivière, T. Nguyen, A. Souloumiac, P. Delacour, C. Blandin, B. Cantonnet, P. Padeloup, "A new system for in-core wide range neutron monitoring", *IEEE Nuclear Sciences Symposium Conference–Record* Vol. 3 pp 1567-1570, 16-22 Oct 2004.
- [4] S. Normand, B. Lescop, J-C. Trama, L. Larivière, T. Nguyen, "Innovative wide range in-core neutron flux measurement", *ENC 2005: European Nuclear Conference. Nuclear power for the 21 century: from basic research to high-tech industry*–Versailles (France) 11-14 Dec 2005.
- [5] W. H. Todt, "Wide range neutron detection", *US Patent 4,046,490/A*, 1978.
- [6] O. Poujade, A. Lebrun, "Modeling of the saturation current of a fission chamber taking into account the distortion of electric field due to space charge effects", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A*, Vol. 433, Issue 3, pp 673-682 (1999).
- [7] G. Baratte, "Digital module for neutron flux measurement by Campbell method" Thesis, CEA-N-2515, 132 p, Feb 1987.

- [8] L. M. Giuliadori, "Application of Campbell's method to a wide range neutron flux measuring system", *International conference on research reactor utilization, safety, decommissioning, fuel and waste management*–Santiago (Chile) 10-14 Nov 2003.



This article was originally published in a journal published by Elsevier, and the attached copy is provided by Elsevier for the author's benefit and for the benefit of the author's institution, for non-commercial research and educational use including without limitation use in instruction at your institution, sending it to specific colleagues that you know, and providing a copy to your institution's administrator.

All other uses, reproduction and distribution, including without limitation commercial reprints, selling or licensing copies or access, or posting on open internet sites, your personal or institution's website or repository, are prohibited. For exceptions, permission may be sought for such use through Elsevier's permissions site at:

<http://www.elsevier.com/locate/permissionusematerial>

Resistance to γ irradiation of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ single crystals

S. Normand^{a,*}, A. Iltis^b, F. Bernard^b, T. Domenech^a, P. Delacour^a

^aCEA-Recherche Technologique, DETECS/SSTM CE Saclay F-91191 Gif Sur Yvette Cedex, France

^bSaint-Gobain Crystals, 104 Route de Larchant, 77140 St Pierre les Nemours, France

Received 30 August 2006; received in revised form 16 November 2006; accepted 22 November 2006

Available online 20 December 2006

Abstract

$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ (Brilliance 380) and $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ (Brilliance 350) both exhibit a very good energy resolution and energy linearity response. They are also more sensitive to γ -rays than $\text{NaI}(\text{Tl})$ detectors, due to their higher density.

The aim of this work is to determine the behaviour of those new single crystals in comparison with $\text{NaI}(\text{Tl})$ under severe γ -ray irradiation. Therefore we have irradiated three 25 by 25 mm cylinder crystals encapsulated in air-tight aluminium housing with ^{60}Co beam. Crystals were tested as stand-alone material not to test the impact of radiation to our photomultiplier tube (PMT). Only encapsulated crystals (alone, without PMTs) were irradiated during several periods to achieve the final 3.4 kGy integrated dose. Intermediate measurements of ^{137}Cs spectrum were done in order to evaluate the impact of the dose on the studied crystal performances. The radiation hardness of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ was then compared to $\text{NaI}(\text{Tl})$.

We show in this paper that up to 3.4 kGy no permanent modification of the energy resolution nor colour change is observed for $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ crystals. The light output also seems quite stable. This is in stark contrast with the behaviour of $\text{NaI}:\text{Tl}$ which exhibits continuously decreasing light output, colour change and worsening of energy resolution for doses above 5 Gy.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 29.40.-n

Keywords: Lanthanide inorganic scintillator; Radiation hardness; Energy resolution

1. Introduction

Lanthanum halide crystals have been studied extensively in the last years [1–5]. At that time only performances in term of energy resolution had been checked. Lot of work has been done on crystal growth and on spectroscopic potential of those new crystals.

The main properties of these crystals are summarized in Table 1. The drawbacks of those new materials are their anisotropy, rendering crystal growth difficult. They are also more hygroscopic than $\text{NaI}(\text{Tl})$. Thus the crystal housing is very important.

In this work, we will study the radiation hardness and how damage manifests itself in lanthanum halide crystals. Currently, evaluations of energy resolution performances have been investigated by a large number of authors.

Mechanisms of luminescence process induced by cerium have been studied [6–13].

We show the effect of cumulative gamma dose and crystal recovery. Thus we have progressively irradiated our encapsulated crystals in order to match the cumulative dose we request. After each irradiation, they are measured again on the same photomultiplier tube (PMT).

Energy resolution was the parameter we have followed as our experimental set-up involved frequent PMT/crystal decoupling. A crude estimate of the light output can be obtained by observing the channel of the main peak as high voltage was kept constant from one measurement to the other. All electronic gains were also kept constant.

2. Experimental set-up

Due to the high gamma dose, we chose to irradiate only the encapsulated crystals. Experimental set-up is described in Fig. 1. All three crystals were 25 by 25 mm cylinders in

*Corresponding author. Tel.: +33169086863; +fax: 33169087679.
E-mail address: stephane.normand@cea.fr (S. Normand).

Table 1
Main properties for LaBr₃:Ce, LaCl₃:Ce

Scintillator	Light output of NaI:Tl (%)	Decay time (ns)	Wavelength of maximum emission (nm)	Density (g/cm ³)
NaI:Tl	100	250	415	3.67
LaBr ₃ :Ce	130	16	380	5.29
LaCl ₃ :Ce	70–90	28	350	3.79
BGO	20	300	480	7.13
CsI:Tl	45	1000	550	4.51

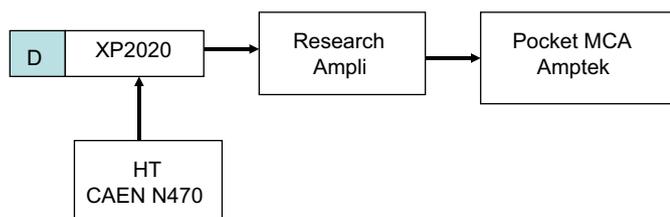


Fig. 1. Experimental set-up for resolution measurement.

aluminium canning. The LaBr₃ was doped with 5% Ce. The LaCl₃ crystal was doped with 10% Ce. Both crystals were issued from Saint-Gobain crystal standard production process.

Preliminary tests were performed in our lab to measure energy resolution. The activity of ¹³⁷Cs source is 300 kBq. This source is only used for the resolution measurement. We have used ⁶⁰Co irradiation facility of CEA Saclay Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB) in order to achieve our goals in cumulative gamma dose. The irradiation set-up allows us to put in front of the irradiation device, the three crystals simultaneously. The irradiation field is 20 × 20 cm².

All tested crystals were equipped with silica optical window, as silica is more resistant to browning in severe radiation fields than standard glass.

Initial Crystal resolution was found to be 5.96% for NaI(Tl), 2.46% for LaBr₃:Ce and 4.15% for LaCl₃:Ce instead of 3.5% as industrial standard. The optical grease used to couple the crystal to the PMT is probably cutting off some of the light emitted by LaCl₃:Ce in the 350–300 nm range. This hypothesis can explain why the light output and the resolution for this kind of detector were not found to be in agreement with previous work. Our goal is to estimate the trend in energy resolution with irradiation; therefore it is relative measurement and not absolute ones.

For the resolution measurement, as shown in Fig. 1, each crystal is coupled to an XP2020 Photonis PMT, supplied by a N470 CAEN high voltage power supply. The high voltage used during all measurement is 2 kV. The anode is then connected to a research amplifier ORTEC 450 to achieve the final gain and filtering. The gain chosen is a factor 10 with a shaping time of 1 μs. The signal is then digitalized by an MCA8000 from Amptek. Low threshold is channel 300, which means a pulse height amplitude of

about 180 mV. All spectra are saved and viewed on a laptop computer.

Due to multiple placement and displacement of the crystal on the PMT photocathode, we choose to work only on relative data. In fact detection efficiency depends on crystal placement on the PMT tube photocathode. We take care about this problem, but measurement leads only on trend and not to absolute measurement.

As shown in Fig. 2, the light output from LaCl₃:Ce is about 70% from NaI(Tl). The light output of LaBr₃:Ce is about 110% from those of the NaI(Tl) detector. This is somewhat low as light output of LaBr₃:Ce is typically 150% of NaI:Tl. It is probably also explained by the UV wavelength absorption due to optical grease used in this experiment.

3. Results

3.1. Spectra measurements

In order to make our measurement repeatable, we have chosen to measure ¹³⁷Cs spectrum each time after irradiation sequence with ⁶⁰Co gamma beam. We then evaluated the resolution through the fit of a Gaussian curve to finally extract the value of FWHM as shown in Fig 3. Thus, all measurements done are in relative value.

During tests, we have repeated spectra measurements at various times after irradiation. We have observed that in most cases, energy resolution recovered with a relaxation time: there are mechanisms at work in the crystal to cure the damage done by irradiation. A second round of experiments to study this kinetic of recovery at a given irradiation will be done later.

3.2. Effect of the radiation dose on the energy resolution

In this part we compare the effect of the dose on energy resolution at 662 keV for each crystal. To be sure that PM

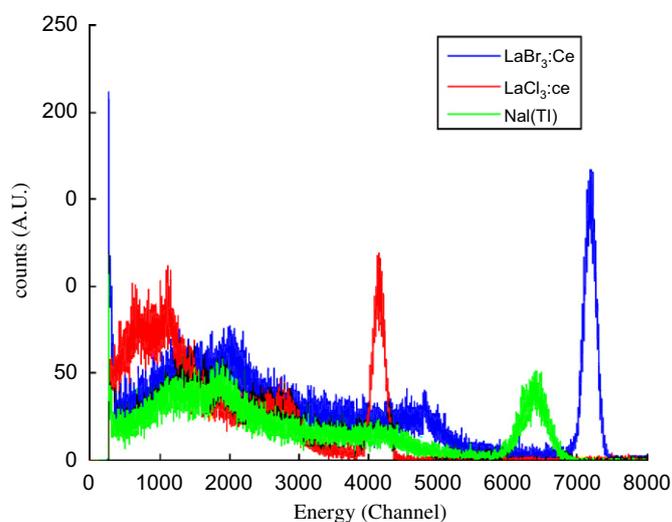
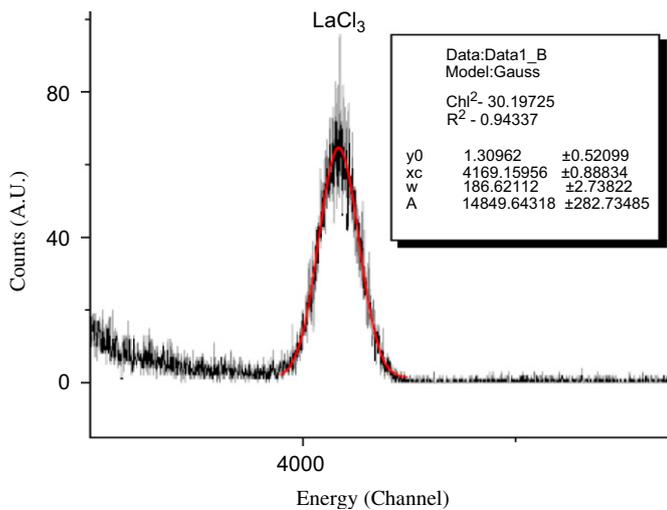
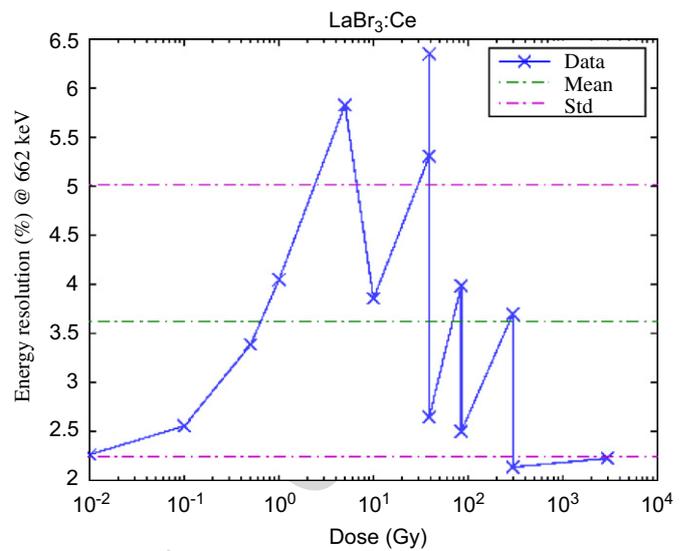
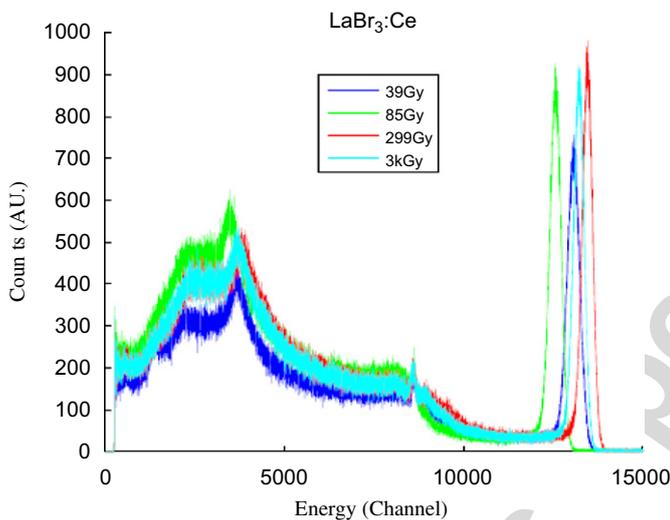


Fig. 2. Comparative ¹³⁷Cs gamma spectra for LaBr₃:Ce, LaCl₃:Ce and NaI(Tl) before irradiation.

Fig. 3. Example of Gaussian fit for $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$.Fig. 5. Resolution as a function of dose for $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ crystal.Fig. 4. ^{137}Cs gamma spectrum observed for several high doses obtained by a $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ crystals. The indicated dose is the dose delivered during the exposure.Table 2
Experimental data for $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$

Dose (Gy)	Dose rate (Gy/h)	Integrated dose (Gy)	Time recovery (h)	Resolution @ 662 keV
0.01	0.017	0.01	0	2.27
0.1	2.47	0.11	0	2.56
0.5	2.46	0.61	0	3.39
1	33	1.61	0	4.05
5	33	6.61	0	5.83
10	33	16.61	0	3.86
39	46.6	55.61	0	5.31
39	46.6	55.61	22	2.65
85.4	46.6	141.01	0	3.99
299	46.6	440.01	0	3.7
299	46.6	440.01	72	2.14
3000	46.6	3440.01	0	3.35

minutes after irradiation. It was always observed as the worst resolution figure. Then, after some tens of hours the crystal recovered from irradiation and came back to original values. Table 2 is a compilation of experimental data. We have evaluated measurement error to be $\pm 0.5\%$ to the energy resolution between two crystal placements on the photocathode.

The maximum deviation observed from initial value is $+3.59\%$. The temporary degradation of energy resolution after irradiation cannot be explained by loss of light output as the latter seems stable. A better explanation could be that irradiation creates inhomogeneity in the crystal, widening therefore the peak as we sometimes observe on high aspect ratio crystals.

Also, as full recovery of the crystal seems to take place in a few tens of hours, it seems that recovery happens through a thermally activated process. It should thus be possible to speed up the process by heating the crystal. In such conditions, energy resolution degradation could even not be observed.

photocathode fluctuations (solarization, ...) does not impact our measurements, all crystals were coupled to the photocathode in a darkened room.

3.2.1. $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$

In Fig. 4, we can see the spectrum of $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ after increasing radiation doses.

As the HV value was kept constant for all experiments, the position of the main peak gives a good proxy to the light output of the crystal. It is thus clear from this graph that the light output of $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$ is quite stable under intense irradiation. No change of the colour of the crystal, of the interface or of the reflector was observed.

In Fig. 5 we have plotted the energy resolution at 662 keV for an increasing integrated dose. For a same dose, multiple resolution measurements were recorded when necessary. The first measure is always performed a few

3.2.2. $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$

Here again, from the position of the main peak, the light output is quite constant with irradiation, as shown in Fig. 6. No change of the colour of the crystal, of the interface or of the reflector was observed.

All the measurements of energy resolution on $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ can be described as $4.9 \pm 0.5\%$, as shown in Fig. 7. The estimated uncertainty in our energy resolution data is $\pm 0.5\%$ because we need to couple/uncouple the crystal to the PMT for each measurement. The data is thus consistent with a full resistance to irradiation till 3 kGy for $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$. All experimental data are compiled in Table 3.

3.2.3. NaI:Tl

In contrast with what is observed for lanthanum halides, the NaI:Tl shows a continuous light output decrease with

Table 3

Experimental data for $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ scintillator

Dose (Gy)	Dose rate (Gy/h)	Integrated dose (Gy)	Time recovery (h)	Resolution @ 662 keV
0.01	0.017	0.01	0	4.9
0.1	2.47	0.11	0	4.31
0.5	2.46	0.61	0	4.38
1	33	1.61	0	5.37
5	33	6.61	0	5.15
10	33	16.61	0	4.55
39	46.6	55.61	0	4.86
39	46.6	55.61	22	4.36
85.4	46.6	141.01	0	4.47
85.4	46.6	141.01	22	4.45
299	46.6	440.01	0	4.62
299	46.6	440.01	72	4.56
3000	46.6	3440.01	0	4.58

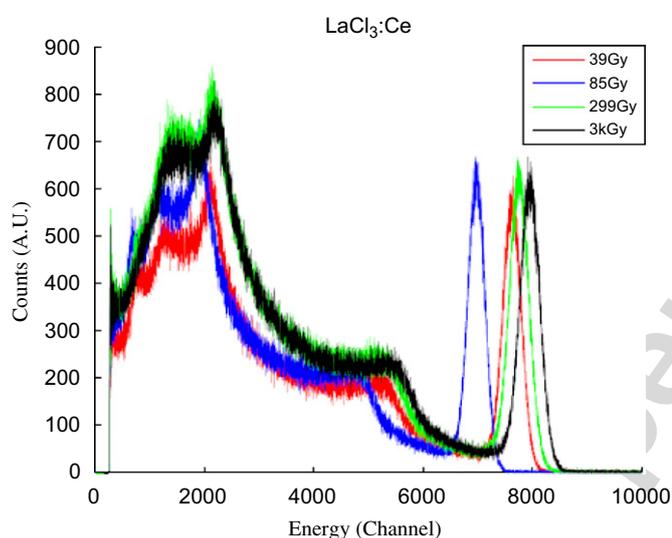


Fig. 6. Cumulative dose effect to $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ crystal for light output. Effect to the resolution and light output.

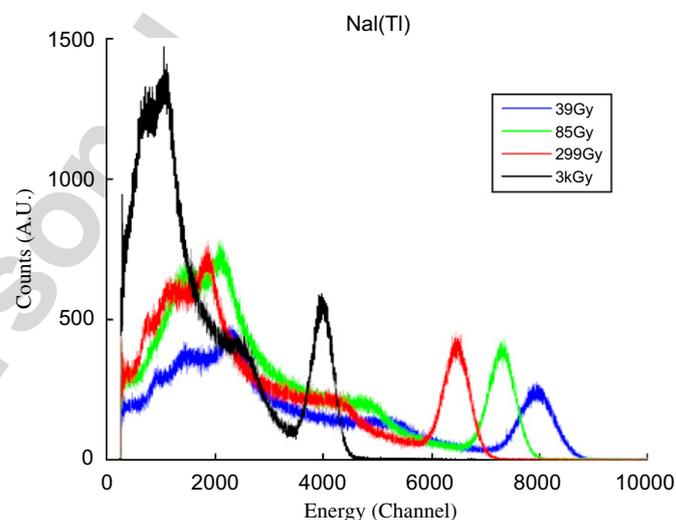


Fig. 8. ^{137}Cs spectra obtained for various cumulative dose for NaI(Tl) single crystal.

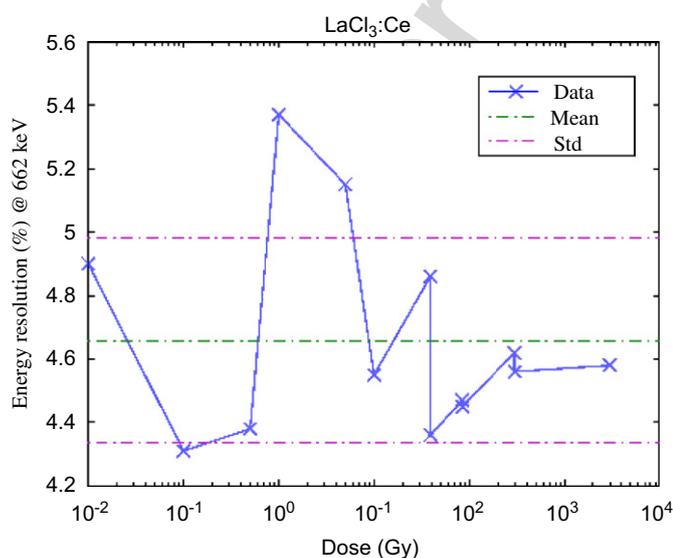


Fig. 7. Resolution as a function of integrated dose for $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$.

irradiation. The crystal was also becoming increasingly yellow under irradiation.

Obviously in Figs. 8 and 9, it appears that NaI:Tl is very sensitive to cumulative dose. The light output decreases as the dose increases. Resolution is also very sensitive for this crystal to dose effect. All experimental data are collected in Table 4.

In the case of NaI:Tl also, a lot of the energy resolution worsening with irradiation can be explained by loss of light output.

Some recovery of the energy resolution with time is also observed, but the phenomenon is partial, the crystal stays coloured and even 2 month after the experiment we still have lost 2.5% of energy resolution from the value before irradiation.

4. Discussion

The behaviour of the three crystals tested under irradiation is quite different.

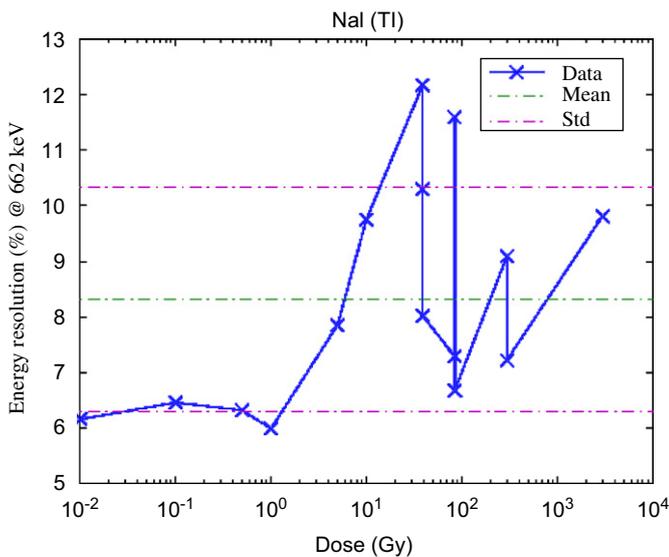


Fig. 9. Resolution as a function of dose for NaI(Tl) crystal.

Table 4
Experimental data for NaI:Tl

Dose (Gy)	Dose rate (Gy/h)	Integrated dose (Gy)	Time recovery (h)	Resolution @ 662 keV
0.01	0.017	0.01	0	6.16
0.1	2.47	0.11	0	4.46
0.5	2.46	0.61	0	6.32
1	33	1.61	0	5.99
5	33	6.61	0	7.85
10	33	16.61	0	9.75
39	46.6	55.61	0	12.17
39	46.6	55.61	22	10.30
39	46.6	55.61	22	8.02
85.4	46.6	141.01	0	11.59
85.4	46.6	141.01	65	6.68
299	46.6	440.01	0	9.09
299	46.6	440.01	72	7.22
3000	46.6	3440.01	0	9.81

NaI:Tl is very sensitive to the effect of dose once a threshold of 1 Gy is reached. Light output is lost, the crystal turns yellow, and energy resolution is worsened. A part of this damage is recovered on a day basis, but there is still a permanent damage.

LaBr₃:Ce energy resolution is sensitive to dose, but light output and colour have never been seriously affected. This crystal is also able to recover optimal performances several hours after the irradiation process. There is no permanent damage.

LaCl₃:Ce is the best crystal, probably one of the most radiation resistant scintillator ever known. Neither light output nor transparency is affected by 3 kGy. Energy resolution variation during irradiation is close to the measurement error in our set-up ($\pm 0.5\%$). There is no permanent damage to the crystal.

5. Conclusion

We have shown in this study that LaBr₃:Ce and LaCl₃:Ce feature a stability of light output and colour till 3 kGy, whereas NaI:Tl turns yellow and loses as much as half of its light output.

The energy resolution of LaBr₃:Ce is affected in a transitory manner by irradiation. But the phenomenon is fully reversible in a few hours. This resolution worsening cannot be explained by light output loss. It seems thus that irradiation induces spatial inhomogeneity in the crystal response that cures itself through a thermal activated process. Operating at a higher temperature may be a way to fix this issue.

The energy resolution of LaCl₃:Ce is barely affected by 3 kGy. This scintillator is probably one of the most radiation resistant known.

In this work we did not take into account the advantage to use lanthanum crystal in terms of time speed for high counting rate. It is true that due to the fast signal, FWHM is less than 25 ns, these crystals achieve intrinsically higher counting rates than NaI:Tl, approximately 10 times faster.

We show in this work that lanthanum crystals are radiation hard and that there is a restoration process inside the crystal which lead us to think that even in the case of degradation due to very high radiation dose, crystal are able to recover in a certain amount of time (from 22–72 h). Energy resolution is still within industrial specification after 3.4 kGy cumulative dose. Further studies should be done to estimate precisely the kinetics of trapping–detraping process that takes place inside the crystal. Studying energy position of trap inside band gap could help to choose maximum operating temperature.

In conclusion, lanthanum crystals open new fields of spectrometry in industrial cell measurement. In fact, when at that time only a total gamma count is done, it is now possible to investigate a real gamma spectrometry at room temperature. The next step is to study precisely the crystal recovery kinetics.

Acknowledgement

We are in debt with M Fabien Moigneau from the CEA/LNHB for his help during irradiation sequences.

This work was partially supported by Saint Gobain Crystals and AREVA NC.

References

- [1] P. Dorenbos, E.V.D. van-Loef, A.P. Vink, E. van-der-Kolk, C.W.E. van-Eijk, K.W. Kramer, H.U. Gudel, W.M. Higgins, K.S. Shah, *J. Lumin.* 117 (2) (2006) 147.
- [2] S. Mukhopadhyay, *Nucl. Sci. Eng.* 151 (3) (2005) 348.
- [3] J. Glodo, W.W. Moses, W.M. Higgins, E.V.D. van-Loef, P. Wong, S.E. Derenzo, M.J. Weber, K.S. Shah, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-52 (5 pt. 3) (2005) 1805.
- [4] W. Lee, D.-K. Wehe, B. Kim, Comparative measurements on LaBr₃ (Ce) and LaCl₃ (Ce) scintillators coupled to PSPMT,

- 2004-IEEE-Nuclear-Science-Symposium-Conference-Record-IEEE-Cat.-No.-04CH37604, 2004, vol. 2, pp. 861–864.
- [5] J. Glodo, K.S. Shah, M. Klugerman, P. Wong, B. Higgins, Nucl. Instr. and Meth. A 537 (1–2) (2005) 93.
- [6] P. Dorenbos, Phys. Status Solidi A 202 (2) (2005) 195.
- [7] K.S. Shah, J. Glodo, M. Klugerman, W.M. Higgins, T. Gupta, P. Wong, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-51 (5) (2004) 2395.
- [8] K.S. Shah, J. Glodo, M. Klugerman, W.W. Moses, S.E. Derenzo, M.J. Weber, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-50 (6, pt. 2) (2003) 2410.
- [9] W.C. Barber, K. Iwata, J. Glodo, M. Klugerman, A.E. Sakdinawat, B.H. Hasegawa, K.S. Shah, Scintillator energy and flux linearity for RbGd₂Br₇:Ce, LaCl₃:Ce, and LaBr₃:Ce, 2002-IEEE-Nuclear-Science-Symposium-Conference-Record-IEEE-Cat.-No.02CH37399, vol. 2, 2003, pp. 936–938.
- [10] K.S. Shah, J. Glodo, M. Klugerman, W.W. Moses, S.E. Derenzo, M.J. Weber, LaBr₃:Ce scintillators for gamma ray spectroscopy, 2002-IEEE-Nuclear-Science-Symposium-Conference-Record-IEEE-Cat.-No.02CH37399, vol. 1, 2003, pp. 92–95.
- [11] E.V.D. van-Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van-Eijka, K.W. Kramer, H.U. Gudel, Nucl. Instr. and Meth. A 486 (1–2) (2002) 254.
- [12] W.J. Kernan, IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec. 2 (2004) 1002.
- [13] M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, Nucl. Instr. and Meth. A 537 (1–2) (2005) 50.

Author's personal copy

ADONIS : A New Concept of X/Gamma Pulse Analyzer

Éric Barat, Thomas Dautremer, Thierry Montagu and Stéphane Normand

Abstract—In this contribution we present foundations along with consequent features and extensions of the ADONIS system (Algorithmic Development framework for Nuclear Instrumentation and Spectrometry). We first recall an appealing state space model for radiation signals ([1]). The non gaussianity and non linearity of the model highlight the infinite dimension of the optimal solution. The ADONIS system appears then as an attempt to implement a convenient approximated solution. The proposed suboptimal smoother allows estimation of hidden states which define a sufficient quantity for the determination of the energy and detector’s collection time of each pulse. This original approach offers flexibility in the use of the analyzer while permanently optimizing the resolution vs. throughput rate trade-off. In addition, a discrete hidden semi Markov state, acting as a signal collection indicator, turns out to be a key information for statistic nonparametric pile-up correction as for energy vs. time (dynamic) quantitative analysis. This behavior is illustrated on the scanning of a nuclear fuel element.

Index Terms—Nuclear spectrometry, multichannel pulse analyzer, jump Markov linear systems

I. INTRODUCTION

Though initially targeting high counting rate and varying activities situations, the ADONIS analyzer may be used in any application involving spectrum acquisition and processing, thanks to its wide dynamics. This characteristic is achieved by a unique methodology. In contrast with standard multichannel pulse analyzers (MCA), the ADONIS system is designed and optimized to process the whole stochastic process formed by all pulses with random heights, random collection times and, last but not least, random arrival times. In comparison, typical MCA rely on a shaping filter which approximates the so-called matched filter designed to minimize the ENC (Equivalent Noise Charge) for a single pulse. It is then well known that practitioners have to resort to modify the settings of the MCA when the input count rate (ICR) increases. The adjustment appears tricky in varying activities environments.

II. THEORY

Tuning related to ICR becomes unnecessary with ADONIS, thanks to the underlying stochastic model of radiation signals. This model is referred to as a jump semi Markov linear system and its application to radiation signals is described in [1]. A distinctive feature of the approach consists in the presence of an indicator process (semi Markov chain) which equals “1”

during charge collection in the detector and “0” otherwise. This discrete variable is a key concept in our system since, as underlined in sections hereafter, all metrological quantities (dead time, ICR, throughput rate, pile-up effects) are based on it. In particular, in order to allow quantitative estimates of peaks activities at high ICR we may proceed to a pile-up correction instead of a pile-up rejection (which exhibits inherent technological limits). A direct use of the indicator variable estimation is the systematic time stamping of pulses which is of most importance in non-stationary situations where we accumulate energy vs. time spectra. The system is thus well suited for working in the challenging situation of time varying dead times. As underlined in [1] the optimal solution of the jump semi Markov linear system for spectrometry is not achievable and only approximations can be implemented in real time. Currently, a bimodal Kalman smoother is used in the ADONIS system. Note that this processing, in its attempt to maximize the signal to noise ratio (SNR), does not require any pulse duration inflation but acts rather as an in place denoising in contrast with a shaping filter. This turns out to be a key point in ADONIS: dead time is limited to the charge collection in the detector and is not increased by any pulse shaping. This characteristic highlights the ability of the system to deal with high ICR.

A. Jump semi Markov linear system for radiation signals

Since we will use digital processing we propose a model in discrete time k with sampling period T_e . The key points here are :

- the introduction of an indicator variable r_k whose values switches between “1” during charge collection in the detector and “0” otherwise,
- the representation of the preamplifier output by a state space model whose parameters depend on the state of r_k .

Such a representation is a special case of *jump linear systems*. We denote by y_k the noisy observation at the *output* of the preamplifier device. It is commonly assumed in nuclear signal processing that the equivalent noise at the *input* of the preamplifier exhibits a power spectral density of the type $\mathcal{N}(\omega) \propto (1 + (\omega/\omega_c)^2)$. In discrete time representation, the input noise will then be represented by a colored noise n_k modeled as a white gaussian noise w_k^n with variance Q_n filtered by a digital filter $H^n(z) = 1 - \alpha z^{-1}$ with $\alpha = \exp(-T_e\omega_c)$. We also take into account at the input of the system an equivalent baseline noise b_k modeled as a bias – the integral of a white gaussian noise w_k^b with variance

Éric Barat, Thomas Dautremer and Thierry Montagu are with CEA, LIST, Laboratory of Stochastic Processes and Spectra, F-91191 Gif-sur-Yvette, France (e-mail: eric.barat@cea.fr).

Stéphane Normand is with CEA, LIST, LCAE Laboratory, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

Q_b –. Finally, we introduce a state p_k , representing the *ideal* detector current, which should be zero in absence of charges migration induced by an interaction and *any non null* value otherwise. Therefore, p_k is modeled as a white gaussian noise w_k^p with large variance Q_p when $r_k = 1$ (*busy* mode) and by a null value if $r_k = 0$ (*idle* mode). We now assume that the preamplifier response is either a low pass filter of first order for resistive devices or a full integrator in case of *reset* devices. Let notice that any other amplifier response may be considered as soon as it admits a linear state space model representation. In both cases the preamplifier digital response will be tackled by a discrete recursion equation with parameter $\beta = \exp(-T_e/\tau)$ with τ the time constant of resistive preamplifier or $\tau = \infty$ for reset devices. Learning β corresponds to a Pole/Zero tuning. Thus, the jump linear system can be written as follows :

$$\begin{cases} p_{k+1} &= r_k w_k^p \\ b_{k+1} &= b_k + w_k^b \\ n_{k+1} &= -\alpha w_{k-1}^n + w_k^n \\ s_{k+1} &= \beta s_k + p_k + b_k + n_k \\ y_k &= s_k \end{cases} \quad (1)$$

For convenience we introduce the state vector $X_k = (s_k \ p_k \ b_k \ n_k \ v_k)^T$ and a noise vector $W_k = (w_k^p \ w_k^b \ w_k^n)^T$ where v_k is a utility state only used to memorize w_{k-1}^n at time k . Thus equation (1) becomes :

$$\begin{cases} X_{k+1} &= F \cdot X_k + B(r_k) \cdot W_k \\ y_k &= H \cdot X_k \end{cases} \quad (2)$$

where : $H = (1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$,

$$F = \begin{pmatrix} \beta & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B(r_k) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ r_k & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

If we compare equation (2) to a linear gaussian state space model, we can observe that the dynamic noise matrix B varies with the random state r_k which is a discrete stochastic process, not known in advance. For this reason, the well known Kalman filter would not be optimal anymore in such a situation. Actually, getting of optimal filters in finite dimension (as the Kalman filter) is limited to very few state space models. Given the knowledge of r_k , X_k in equation (2) is optimally solved by a Kalman filter. But the problem of *optimal joint estimation* of X_k and r_k is infeasible in finite dimension. Hence, we are faced to a so-called 2^p -complex problem which has no analytical solution. Now, starting from a Poisson hypothesis for occurrences of photons, we considered a semi Markov chain for r_k . Indeed, for stationary ICR, idle durations always follow an exponential distribution which leads to a single Markov state. On the other hand, busy periods depend on the random collection time distribution as on the count rate (pile-up) and cannot strictly be considered as a single Markov state but rather semi Markov since the busy duration probability depends on the time already spent in this state. In section III-A we will give an insight into the busy periods distribution. If one resorts anyway to approximate the busy period durations as Markov, the filtering problem lies in the jump Markov

linear system context which offers an abundant and stimulating literature ([2], [3], [4]). In these references, authors propose solutions based on sequential Monte-Carlo (SMC) methods which exhibit very good performances. This approach should be mostly considered. But the radiation signals bandwidth (≈ 30 MHz) remains today prohibitive to allow realtime implementation of SMC techniques (at a reasonable cost for an industrial instrument). This is why we have to adopt more aggressive approximations for the ADONIS system. It is however in authors belief that realtime SMC methods will be achievable in near future for moderate cost and that radiation signal processing will take benefit of such methods. For the moment we propose an approximation derived from the *hard rejector* technique ([5], [6], [7]) and briefly described in the next subsection.

B. Bimodal Kalman smoother

First, we have to underline that an optimal *filter* considers the best estimate $\hat{X}_k = X_{k|k}$ s.t. $X_{k|k}$ minimizes

$$\mathbb{E} \left((X_{k|k} - X_k)^2 | y_1, \dots, y_k \right)$$

which is always given for

$$X_{k|k} = \mathbb{E}(X_k | y_1, \dots, y_k)$$

In other words, only the past and present of the observations are used to estimate \hat{X}_k . When working with digitized signals, and without any restriction concerning realtime implementation, it is natural to store (eventually overlapping) frames (of size N) of observed signals in order to estimate

$$X_{k|N} = \mathbb{E}(X_k | y_1, \dots, y_N)$$

for $N > k$, which corresponds to the so-called *fixed-interval smoother* minimizing

$$\mathbb{E} \left((X_{k|N} - X_k)^2 | y_1, \dots, y_N \right)$$

This allows the use of information from the future of the estimation time. The smoothing approach is preferable in order to improve the energy resolution. In the same way, smoothing would improve the estimation of the indicator process r_k .

We now give some indications and justifications concerning the hard rejector of approximation. First, we already mentioned that conditionally to the knowledge of r_k , equation (2) is optimally solved by a *Kalman Smoother* [8]. This suggests that a suboptimal processing scheme will be iterative. The first step consists in estimating r_k assumed X_k known. The second, using a Kalman smoother, provides the best estimate of X_k conditionally to r_k . These two steps are repeated until convergence of r_k and X_k . As we are concerned, for signal-to-noise ratio (SNR) large enough, we can dramatically simplify the iterative computation for realtime considerations. Also, for energies greater than several standard deviations of noise, we assume that a single iteration is sufficient to distinguish the two states of r_k at each k .

We proceed first by a Kalman filter with an additional test on its *innovation* $\varepsilon_k = y_k - H \cdot X_{k|k-1}$ at each k providing an estimate of $r_{k|k}$. The innovation indicates the distance between

prediction $X_{k|k-1}$ and observation y_k supposing $r_{k|k-1} = 0$. If this distance seems too high compared to noise, we decide a jump and set $r_{k|k} = 1$, otherwise $r_{k|k} = 0$. More precisely, we compare ε_k^2 to $\mu V'_k$, where μ is a fixed detection threshold and V'_k is the *expected innovation variance* under $r_{k|k-1} = 0$. This approach is related to *robust Kalman filtering* [5], [7].

After this non linear (forward) filter, given an estimate of $r_{k|k}$ and $X_{k|k}$, we proceed to a classical *backward smoothing* [8] to take into account the future samples and then improve the estimation $X_{k|k}$ and get the estimate $X_{k|N}$. This smoother is applied on a slice of N samples and not on the whole observation. To limit the estimator delay and memory requirements, we filter and smooth some consecutive time slices and propagate the state X_k between slices. Details of the forward and backward recursions are given in Algorithms 1 and 2.

Algorithm 1 Jump Kalman Filter (hard rejector)

```

INITIALIZATION :
 $k = 0, r_{0|0} = 1, Q = \text{Diag} ( Q_p \quad Q_b \quad Q_n ), \mu$ 
 $X_{0|0} = ( 0 \quad 0 \quad \hat{b}_0 \quad 0 \quad 0 )^T, P_{0|0} = E(X_{0|0}X_{0|0}^T)$ 

LOOP :
while  $k < N$  do
   $r_{k+1|k} = 0$ 
   $X_{k+1|k} = F \cdot X_{k|k}$ 
   $\varepsilon_{k+1} = y_{k+1} - H \cdot X_{k+1|k}$ 
   $P' = F \cdot P_{k|k} \cdot F^T + B(r_{k+1|k}) \cdot Q \cdot B(r_{k+1|k})^T$ 
   $V'_k = H \cdot P' \cdot H^T$ 
  if  $\varepsilon_{k+1}^2 \geq \mu V'_k$  then
     $r_{k+1|k+1} = 1$ 
  else
     $r_{k+1|k+1} = 0$ 
  end if
   $P_{k+1|k} = F \cdot P_{k|k} \cdot F^T + B(r_{k+1|k+1}) \cdot Q \cdot B(r_{k+1|k+1})^T$ 
   $V_k = H \cdot P_{k+1|k} \cdot H^T$ 
   $K_{k+1} = P_{k+1|k} \cdot H^T \cdot V_k^{-1}$ 
   $X_{k+1|k+1} = X_{k+1|k} + K_{k+1} \cdot \varepsilon_{k+1}$ 
   $P_{k+1|k+1} = (\mathbb{I}_4 - K_{k+1} \cdot H) \cdot P_{k+1|k}$ 
   $k \leftarrow k + 1$ 
end while

```

Algorithm 2 Bryson-Frasier Backward recursions

```

INITIALIZATION
 $k = N$ 
 $\lambda_{N+1|N} = 0$ 
 $\Theta_{N+1|N} = 0$ 

LOOP
while  $k > 0$  do
   $G_k = F - F \cdot K_k \cdot H$ 
   $\lambda_{k|N} = G_k^T \cdot \lambda_{k+1|N} + H^T \cdot V_k^{-1} \cdot \varepsilon_k$ 
   $\Theta_{k|N} = G_k^T \cdot \Theta_{k+1|N} \cdot G_k + H^T \cdot V_k^{-1} \cdot H$ 
   $X_{k|N} = X_{k|k-1} + P_{k|k-1} \cdot \lambda_{k|N}$ 
   $P_{k|N} = P_{k|k-1} - P_{k|k-1} \cdot \Theta_{k|N} \cdot P_{k|k-1}$ 
   $k \leftarrow k - 1$ 
end while

```

Algorithm 3 Events sequential construction

```

INITIALIZATION
 $k = 0$ 
 $\eta = 0$ 
 $\xi = 0$ 
 $\delta = 0$ 

LOOP
while  $k < N$  do
  if  $r_{k|k} = 1$  then
     $\xi \leftarrow \xi + p_{k|N}$ 
     $\delta \leftarrow \delta + 1$ 
  else
    if  $r_{k-1|k-1} = 1$  then
       $\mathcal{E}_\eta = \xi$ 
       $\mathcal{D}_\eta = \delta$ 
       $\mathcal{T}_\eta = k - \delta$ 
       $\xi \leftarrow 0$ 
       $\delta \leftarrow 0$ 
       $\eta \leftarrow \eta + 1$ 
    end if
  end if
   $k \leftarrow k + 1$ 
end while

```

C. Energies, collection durations and occurrence times estimates

Once processes $r_{k|k}$ and $X_{k|N}$ have been estimated on a slice of length N , it is straightforward to build the stream of estimated events characterized by their energy, collection duration and occurrence time estimates. Indeed, values of $r_{k|k}$ segments the time axis in a succession of busy periods \mathcal{B} , ($\forall l \in \mathcal{B}, r_l = 1$) and idle periods \mathcal{I} , ($\forall l \in \mathcal{I}, r_l = 0$). The duration estimates are simply the length of each busy period, the occurrence time the beginning of each busy period and energy estimates are the sum of $p_{k|N}$ over each busy period. Algorithm 3 illustrates the sequential construction where \mathcal{E}_η (resp. $\mathcal{D}_\eta, \mathcal{T}_\eta$) stands for the energy (resp. the discrete collection duration and discrete occurrence time) of the η^{th} event. As it is well known, an important point is that we call here an *event* either a single particle or a stack of photons due to the random arrival time and duration of collection. This phenomenon and r_k construction are illustrated in Fig. 1. The events stream may be used directly as raw data for non stationary (dynamic) quantitative analysis in order to deal with varying dead times (see section III-B). In the case of stationary ICR, the \mathcal{T}_η stream appears useless and one may want to *compress* the stream by histogramming these estimated events. Note that the system allows thus to construct bidimensional histograms (energies vs. durations) which will be of most importance for statistical pile-up correction (see III-A). If pile-up is negligible histograms can obviously become 1D energy spectra. In stationary situations the input process can then be considered as an homogeneous Poisson process. In this case, a very stable estimate for ICR ($\hat{\lambda}$), including for huge input rates, is obtained from the events occurrence probability $\nu = f(r_k = 1 | r_{k-1} = 0)$. On one hand, from

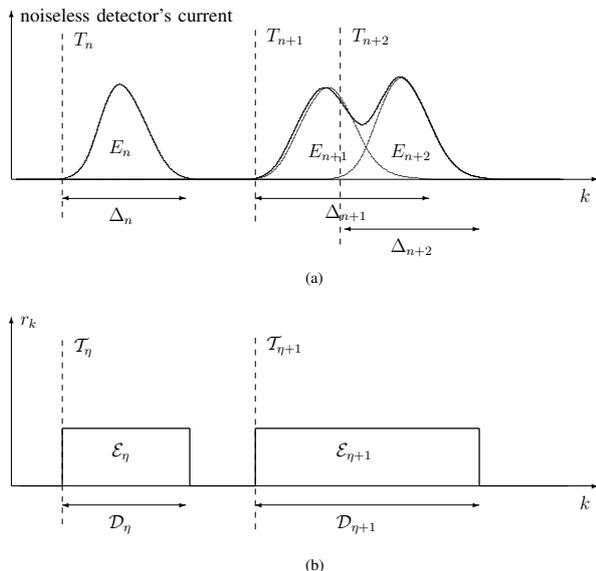


Fig. 1. (a) Detector's current illustration (with pile-up); (b) pile-up dependence of r_k

the homogeneous Poisson process assumption

$$\nu = 1 - \exp(-\lambda T_e) \quad (3)$$

since the probability that no particle occurs on T_e equals to $\exp(-\lambda T_e)$ for such processes. On the other hand, from Bayes rule, we know that

$$f(r_k = 1 | r_{k-1} = 0) = \frac{f(r_k = 1 \cap r_{k-1} = 0)}{f(r_{k-1} = 0)} \quad (4)$$

The probability $f(r_k = 1 \cap r_{k-1} = 0)$ is given by the events asymptotic occurrence rate. An estimate of $f(r_k = 1 \cap r_{k-1} = 0)$ is then the total number of events divided by the total accumulation time and an estimate of $f(r_{k-1} = 0)$ is the cumulative sum of idle periods (lifetime), which also equals to the observation time minus the cumulative sum of busy periods (deadtime), divided by the accumulation time. Thus, using a Bayesian approach, the maximum *a posteriori* (MAP) estimates of ν and λ are given by

$$\begin{aligned} \hat{\nu} &= \frac{\Theta}{N - \sum_{j=0}^{\Theta-1} \mathcal{D}_j} \\ \hat{\lambda} &= -\frac{\ln(1 - \hat{\nu})}{T_e} \end{aligned} \quad (5)$$

where $\Theta = \max\{j : \mathcal{T}_{j-1} + \mathcal{D}_{j-1} < N\}$ is the number of events on length N . Let remark that N is not limited in stationary situations to the length of a single time slice and can be considered as long as the accumulation duration. Note that the property of ADONIS to limit deadtime to collection durations without spreading over time due to shaping allows accurate estimation of ν close to one, leading to possible values of ICR greater than several millions photons/s. One condition to achieve this performance without bias is to ensure that the input particles stream may be assimilated to a Poisson process. In other words, correlations between input pulses (overshoots, *etc.*) and impulsive periodic noise (power supplies, *etc.*) have to be as reduced as possible.

Another important remark concerns energies summed up for pile-up (multiple) events. In such a situation, state r_k remains equal to one during collections of several photons and \mathcal{E}_η is the exact sum of energies of each involved photon. This is a neat difference with shaping filter based MCA in pile-up context where, due to limited flat-top, the sum of energies can be partial. This property of the ADONIS system will be intensively used for statistical pile-up correction (see section III-A and Fig. 1). Furthermore, since r_k is calculated jointly with $X_{k|N}$, and consequently collection durations are automatically adjusted for each event, there is no ballistic deficit effect in this framework.

These first results show the usefulness of the indicator process r_k . Further implications of this state are described in the next section.

III. EXTENSIONS BASED ON THE INDICATOR PROCESS

A. Statistical nonparametric pile-up correction

The ADONIS system was primarily designed to allow efficient throughput rate for ICR greater than 10^6 photons/s. Obviously, an accurate deadtime evaluation is necessary to ensure that a bias free estimation of the ICR is performed, see formula (5). But, for such ICR values, deadtime correction is not sufficient enough to ensure that the intensity estimation for a particular peak is bias free. Indeed, the eventual count deficit which comes from *event escape* in some other sum peaks has to be considered specifically. Note that there is no *pile-up rejector* (PUR) device in the ADONIS. In fact, even if a well tuned PUR is able to limit (to a certain extent) apparition of sum peaks in the energy spectrum, it does not give any quantitative information on how many photons are lost in peaks of interest. For this reason, we do prefer to register all events and develop a statistical *correction* of the sum events spectrum based on a probabilistic representation of the distribution of *events* (stacked particles) duration from the distribution of *individual photon* collection duration.

As illustrated on Fig. 1, it clearly appears that the distribution of events collection lengths \mathcal{D}_η depends (for a particular source) on the input rate λ and on the distribution of unique photon collection durations. But this dependency is not obvious to derive quantitatively. The getting of the relationship between the two probability distributions is outside the scope of this contribution. Some precisions can be found in [9] for digital time derivation and a complete statistical analysis in continuous time is given in [10]. Since we consider here digitized signals and binned energies we concentrate on discrete distributions in durations and energies. We only give here an insight into this result and describe how it can be used for nonparametric pile-up correction. Our objective is to evaluate $f(E)$ the discrete probability distribution (normalized spectrum) of single photon energies. We have

$$f(E) = \int f(E, \Delta) d\Delta$$

where $h_{e,t} = f(E = e, \Delta = t)$ is the joint discrete probability distribution of energy and collection duration of single photons. Thanks to the ADONIS system we can estimate

empirically the probability distribution (probability mass function a.k.a pmf in discrete spaces) $g_{e,t} = f(\mathcal{E} = e, \mathcal{D} = t)$ by histogramming data $(\mathcal{E}_\eta, \mathcal{D}_\eta)$. Note nevertheless that $f(E, \Delta)$ is not directly accessible. We then have to establish an analytic link between $f(\mathcal{E}, \mathcal{D})$ and $f(E, \Delta)$ in the form

$$\Psi_\nu(h_{e,t}) = \Phi_\nu(g_{e,t}) \quad (6)$$

and then solve the statistical inverse problem

$$h_{e,t} = \Psi_\nu^{-1}(\Phi_\nu(g_{e,t}))$$

Estimation of $f(E)$ follows directly. Derivation of the analytic relationship between both distributions lies on the observation that the indicator process r_k defines idle and busy period which corresponds to a so-called Type-II counter ([11], [12], [13]) also known as $M/G/\infty$ process in queuing theory (Markov input, General service law, infinity of servers). To obtain the equality (6) we define the probability

$$m_{e,t} = f\left(r_{t-1} = 0 \cap r_t = 1 \cap \sum_{k=0}^{t-1} p_k = e\right)$$

which is the probability that an event occurs in t and the cumulated energy until $t-1$ equals to e . The key point is to define $\mathcal{M}_{s,z} = \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} m_{e,t} s^e z^t$, with $|z| < 1$ and $|s| < 1$, the generating function (bidimensional \mathcal{Z} -transform) of $m_{e,t}$ and to express $\mathcal{M}_{s,z}$ in two ways: firstly by using statistics of \mathcal{E}_η and \mathcal{D}_η ; secondly by using the renewal theory. After some algebra we obtain an equality of type of formula (6). See [9] for details.

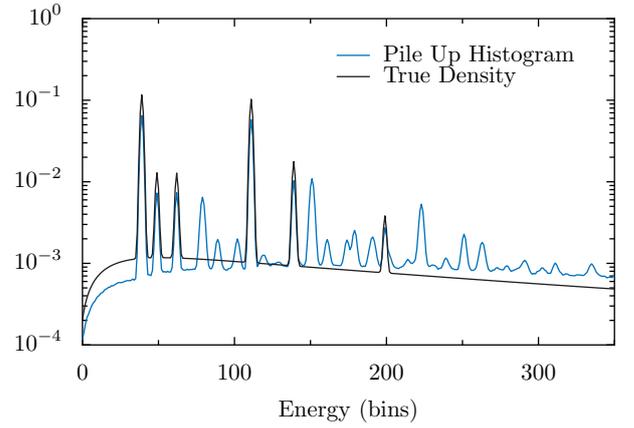
$$\sum_{t=0}^{\infty} z^t (1-\nu)^{t-K_{s,t}} = \frac{1}{1 - ((1-\nu)z + \nu z \mathcal{G}_{s,z})} \quad (7)$$

$$\text{with } K_{s,t} = \sum_{e=0}^{\infty} s^e \sum_{k=1}^{t-1} \sum_{j=1}^k h_{e,j} \quad (8)$$

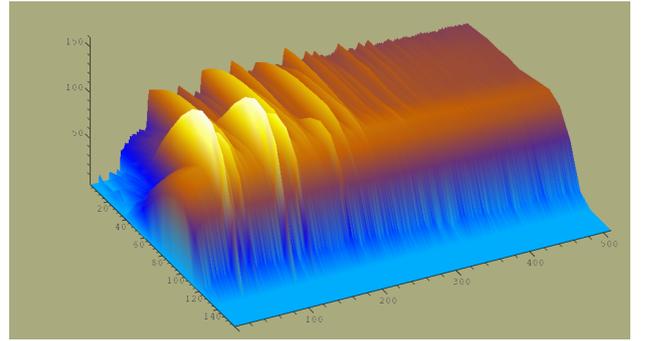
$$\text{and } \mathcal{G}_{s,z} = \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} g_{e,t} s^e z^t \quad (9)$$

where $\mathcal{G}_{s,z}$ is the generating function of $g_{e,t}$ which can be estimated from recorded events energies and durations. Remarking that the right side of equation (7) is the \mathcal{Z} -transform of a bidimensional recursive filter and using that $(1-\nu)^{-K_{s,t}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\lambda T_e)^n}{n!} K_{s,t}^n$, it is possible to compute $h_{e,t}$ recursively (see algorithm details in [9]).

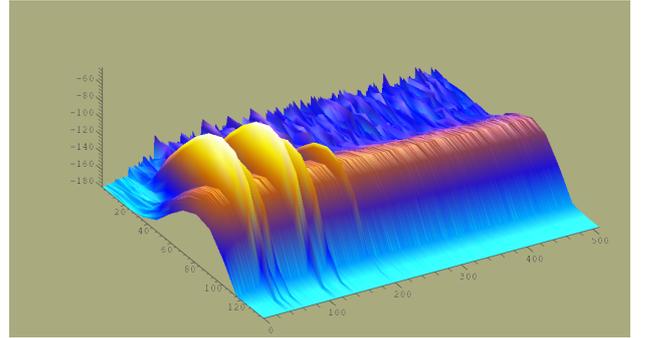
This pile-up correction algorithm is nonparametric in the sense that no hypothesis about the number nor the shape and positions of peaks is performed. Only bidimensional histograms are needed. The algorithm is illustrated on synthetic data (see Fig. 2). In the simulation, $\lambda T_e = .2$ was used and 10^7 photons were generated. It is clear in Fig. 2-a that the observed spectrum is very different of true spectrum and that energy vs. duration information is required for nonparametric pile-up correction. The quality of the correction appears on Fig. 2-d where the reconstructed spectrum becomes indistinguishable from the ideal one (except statistics of the reconstructed bins). An interesting result is that the use of an additional dimension of the statistical problem (events duration space accessible through the indicator r_k), usually underestimated



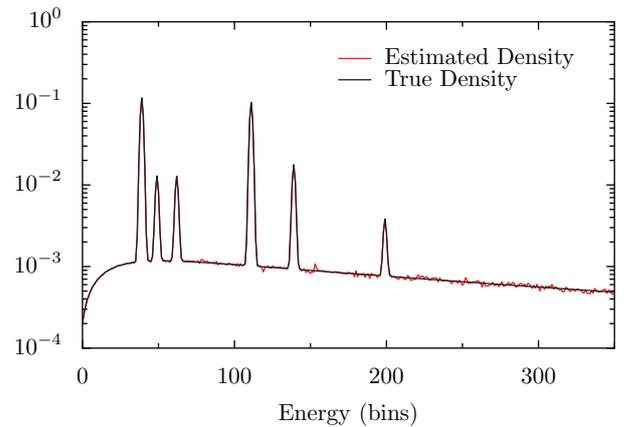
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. (a) Observed sum energies histogram and true distribution; (b) Joint \mathcal{E}, \mathcal{D} distribution of observed events; (c) Estimated joint E, Δ distribution; (d) Estimated single photon energy spectrum and true distribution

in spectrometry, offers a way to solve a difficult problem in a quite general manner. It is straightforward after resolution of the inverse problem in a higher dimension space to come back to conventional spectrometry by marginalization of the multi-dimensional distributions.

A parallel implementation of the recursive algorithm leading to full pile-up correction of the spectra leads to efficient computational cost (of the order of 1 mn for a 8K bins histogram on a modern cpu). However, it is not realtime in the sense that we cannot refresh a corrected spectrum continuously. To overcome this, we also suggest a realtime “partial” algorithm which does not attempt to suppress sum peaks but is limited to correct the bias of counts escape for true (a.k.a not sum) peaks. Consider now that we believe, by physical knowledges, that a referred peak is not a sum one. This means that no other input photon impinges the detector during the collection duration of the corresponding recorded events (no pile-up). Let us denote by θ_k the random variable which is equal to “1” if a photon occurs during time k and “0” otherwise: $f(\theta_k = 1) = \nu$. Note that this random variable is hidden (not observable). Here, we assume that the peak is pile-up free which comes to fix θ_k to 0 during collection. For all events whose energy is in the considered peak we write the probability of the recorded events and apply Bayes rule

$$f(\mathcal{E} = e \cap \mathcal{D} = t \cap \theta_T = 0 \cap \dots \cap \theta_{T+t-1} = 0) = f(\mathcal{E} = e \cap \mathcal{D} = t | \theta_T = 0 \cap \dots \cap \theta_{T+t-1} = 0) (1 - \nu)^t \quad (10)$$

The joint probability in the first member of equality is directly $g_{e,t}$ for considered energies since we assumed a pile-up free peak. To correct the peak amplitude, we then sum for all durations \mathcal{D}_η the conditional probability

$$\tilde{g}_e = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{g_{e,t}}{(1 - \nu)^t} \quad (11)$$

In practice the sum is obviously finite for pile-up free events. The actual pile-up free peaks of the modified energy spectrum \tilde{g}_e are thus corrected from counts escape. Note however that the correction doesn’t apply to sum peaks. This realtime correction, combined with estimation of λ by formula (5), allows an accurate quantitative estimation of the intensity spectrum for huge ICR (greater than 10^6 photons/s).

This section highlights the benefits of the joint estimation of an energy state and a discrete indicator state in a stationary context. In III-B we tackle the varying ICR situation yet using the indicator data.

B. Energy vs. time quantitative analysis

In a non stationary context, we cannot compute ICR by formula (5) because of the varying deadtime. Authors do not encourage the idea of estimating $\hat{\lambda}$ by formula (5) on a limited time slice N where ICR is assumed constant, then to estimate an increment of spectrum for this time slice corrected from deadtime, to repeat the procedure for next time slice and then concatenate all slices. Indeed, though intuitive this approach is affected by an irreducible compromise. Namely, it can be rather dubious to consider ICR constant on a time slice N long

enough to get sufficient statistics. One can then feel attracted by shortening N with respect to non stationarity. But, using small N the number of recorded events in one slice decreases and weak statistics may induce noisy spectra. To our opinion, the underlying problem with this approach is that one does not consider directly a bidimensional (energy vs. time) distribution and, as a consequence, disregards time correlations between slices.

We suggest an approach which yet makes use of the indicator process r_k . The varying deadtime correction comes to estimate the intensity of the input process (non homogeneous Poisson process) from the sequence $(\mathcal{D}_\eta, \mathcal{T}_\eta)$. This problem is addressed in [14] where authors propose a nonparametric Bayesian approach based on Pólya trees [15], [16], [17] to get a smooth estimate of the input intensity of Type-I and Type-II counters. It is crucial to see that smoothing becomes a key point in the non stationary case since standard accumulation for reducing histogram noise is prohibited and that time-sliced spectra can get too noisy. This is exactly what the Pólya tree nonparametric prior provides as soon as the input process can be considered as non homogeneous Poisson. Usually, monovariate Pólya trees proceed to a dyadic partition of the observation space (here, the total observation time interval T). In [14] the idea to deal with varying deadtime is to proceed to a *dyadic partition of the lifetime*. In words, we build nested partitions of T using equal lifetime bins leading to unequal realtime bins. Readers should refer to [15], [16] for Pólya tree definition and properties. We concentrate here on an explicit construction of the Pólya tree prior suitable for the varying deadtime problem. Define the cumulated lifetime L

$$L = T - \sum_{\eta=0}^{\Theta-1} \mathcal{D}_\eta = T - \sum_{k=0}^{T-1} r_{k|k}$$

and the distribution G_0 for all interval \mathcal{I} in $\{0, \dots, T - 1\}$ such that

$$G_0(\mathcal{I}) = \frac{1}{L} \sum_{k \in \mathcal{I}} 1 - r_{k|k} \quad (12)$$

We assume that $L > 0$ ensuring that there is at least an idle period on $\{0, \dots, T - 1\}$. Since G_0 is a monotonous function, define its associated Levy inverse function for all x in $(0, 1)$ as $\tilde{G}_0(x) = \inf\{t \in \{0, \dots, T - 1\} : G_0(t) \geq x\}$. Given G_0 defined in (12), we construct the binary quantile partitions of lifetime as follows: let $B_\emptyset = \tilde{G}_0(G_0(\{0, \dots, T - 1\}))$ and for all integer m and all $\epsilon = (\epsilon_1 \dots \epsilon_m)$ in $\{0, 1\}^m$:

$$B_{\epsilon_1 \dots \epsilon_m} = (\tilde{G}_0(\gamma_m), \tilde{G}_0(\gamma_m + 2^{-m})) = (a_\epsilon, b_\epsilon) \quad (13)$$

with $\gamma_m = 2^{-m} \sum_{k=1}^m \epsilon_k 2^{k-1}$. In addition to the binary partitions tree, we define the tree parameters. We note $E = \{0, 1\}$ and $E^* = E \cup E \times E \cup \dots \cup E^\infty$ and $\mathcal{A} = \{\alpha_\epsilon, \epsilon \in E^*\}$ such that for all ϵ in E^* , $\alpha_{\epsilon_0} = \alpha_{\epsilon_1}$. Even if the binary splitting procedure may be pursued infinitely, computational implementation implies the definition of a predefined maximum level M . In the sequel, we will consider Pólya trees partially specified until level M .

Now that we defined all Pólya tree prior parameters, we can express an analytic solution for the posterior mean of time varying ICR. For all $t \in B_\epsilon$ and all $\epsilon \in E^M$,

$$\lambda_t = -\frac{\ln(1 - \nu_\epsilon)}{T_\epsilon}$$

Let define $\mathbf{n}(\mathcal{I}) = \#\{\eta : \mathcal{T}_\eta \in \mathcal{I}\}$ the number of events occurring in any interval $\mathcal{I} \subset \{0, \dots, T-1\}$. Note that $\mathbf{n}(T) = \Theta$. We obtain (see [14] for derivation) for all $\epsilon = \epsilon_1 \dots \epsilon_M$ in E^M ,

$$\begin{aligned} \hat{\nu}_\epsilon &= \mathbb{E}(\nu_\epsilon | \mathcal{T}_0, \mathcal{D}_0, \dots, \mathcal{T}_{\Theta-1}, \mathcal{D}_{\Theta-1}) \\ &= \frac{\Theta}{L} \prod_{j=1}^M \frac{2(\alpha_{\epsilon_1 \dots \epsilon_j} + \mathbf{n}(B_{\epsilon_1 \dots \epsilon_j}))}{\alpha_{\epsilon_1 \dots \epsilon_{j-1}} + \alpha_{\epsilon_1 \dots \epsilon_{j-1}1} + \mathbf{n}(B_{\epsilon_1 \dots \epsilon_{j-1}})} \end{aligned} \quad (14)$$

In expression (14), as in [14], the energy dimension is not considered. It is possible to extend Pólya tree priors to cover multivariate distributions (see [18] for example). The algorithm proposed here is not strictly based on a bivariate Pólya tree since both dimensions correspond to different physical quantities and eventually quite different sizes. Hence, tree parameters for the energy dimension may differ significantly from time dimension ones. To tackle this feature the proposed bidimensional prior is formulated as follows. Consider that we define nested partitions over the energy space until order P and we suppose $M \leq P$. Let define $\epsilon_\tau = (\epsilon_{\tau,1} \dots \epsilon_{\tau,m}) \in E^m$ for all $m \in \{0, \dots, M\}$, $\epsilon_\omega = (\epsilon_{\omega,1} \dots \epsilon_{\omega,p}) \in E^p$ for all $p \in \{0, \dots, P\}$, $\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\tau,1} \epsilon_{\omega,1} \dots \epsilon_{\tau,m} \epsilon_{\omega,m} \dots \epsilon_{\omega,p} \in E^{m+p}$ and form the energy/lifetime quantile binary partition such that

$$\tilde{B}_{\tilde{\epsilon}} = (a_{\tau, \epsilon_\tau}, b_{\tau, \epsilon_\tau}) \times (a_{\omega, \epsilon_\omega}, b_{\omega, \epsilon_\omega})$$

where $(a_{\tau, \epsilon_\tau}, b_{\tau, \epsilon_\tau})$ is defined following (13) with ϵ_τ in place of ϵ , and $a_{\omega, \epsilon_\omega} = \Omega_m + \zeta_p(\Omega_M - \Omega_m)$ and $b_{\omega, \epsilon_\omega} = a_{\omega, \epsilon_\omega} + 2^{-p}(\Omega_M - \Omega_m)$ where Ω_m and Ω_M are the minimum and maximum energy bounds and $\zeta_p = 2^{-p} \sum_{k=1}^p \epsilon_{\omega,k} 2^{k-1}$.

With such nested partitions construction formula (14) remains available with partition $\tilde{B}_{\tilde{\epsilon}}$ in place of B_ϵ and appropriate split off coefficients \mathcal{A} for energy and time dimensions. For bivariate distributions, events count $\mathbf{n}(\tilde{B}_{\tilde{\epsilon}})$ becomes

$$\mathbf{n}(\tilde{B}_{\tilde{\epsilon}}) = \#\{\eta : \mathcal{T}_\eta \in (a_{\tau, \epsilon_\tau}, b_{\tau, \epsilon_\tau}) \cap \mathcal{E}_\eta \in (a_{\omega, \epsilon_\omega}, b_{\omega, \epsilon_\omega})\}$$

We present results of this algorithm on real data in Fig. III-B. The first illustration is a mixture of ^{137}Cs fixed reference source with a huge varying ^{152}Eu source. ICR varies from $3 \cdot 10^4$ to $3 \cdot 10^5$ photons/s and the acquisition is 3mn long. Variations of ^{152}Eu are step by step. We can see an interesting property of ADONIS: first, the estimated activity of the ^{137}Cs peak remains constant during acquisition; second, we can observe on the ^{137}Cs peak that the resolution automatically increases when global activity decreases. The two other spectra (Fig. 4) correspond to a longitudinal scan of a nuclear fuel element. The scan duration is 20mn long and ICR varies from $2 \cdot 10^4$ photons/s at element extremities to $1.2 \cdot 10^6$ at the center.

IV. MATERIALS

Since the smoothing algorithm involves an adaptive filter which requires a floating point division for each sample of the

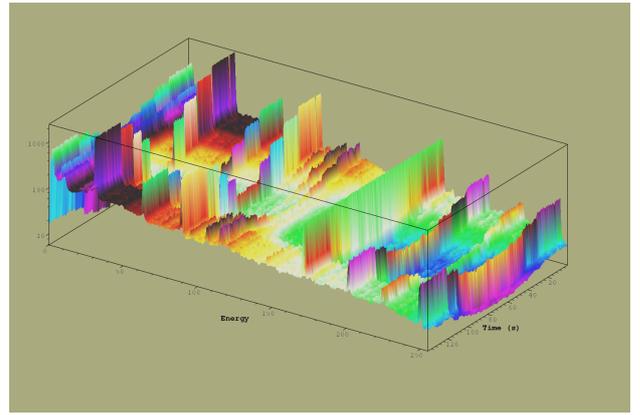
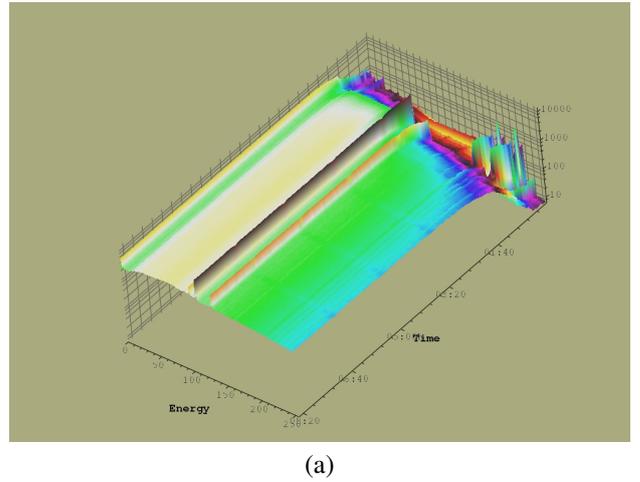
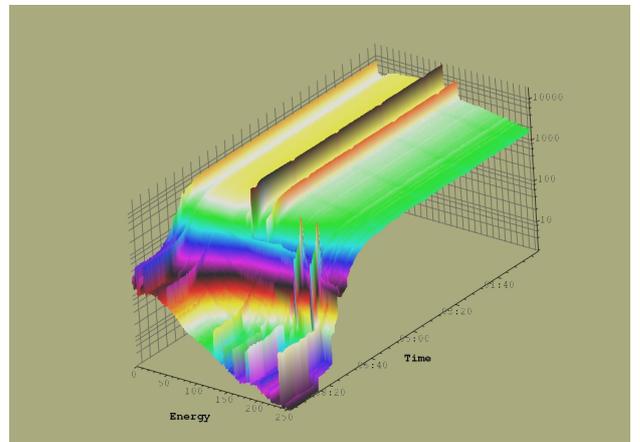


Fig. 3. ^{137}Cs fixed reference source with a step-by-step varying ^{152}Eu source.



(a)



(b)

Fig. 4. Longitudinal scan of nuclear fuel element. (a) upper part, (b) lower part.

digitized data, it appears that the processing unit requirements in the ADONIS system may differ from those of a shaping filter-based analyzer. Current front-end electronics consists in a low noise, wideband differential amplifier followed by a 16 bits/100MHz ADC. The digitized signal is then preprocessed in an FPGA where a FIR decimation filter (20 bits/25 MHz)

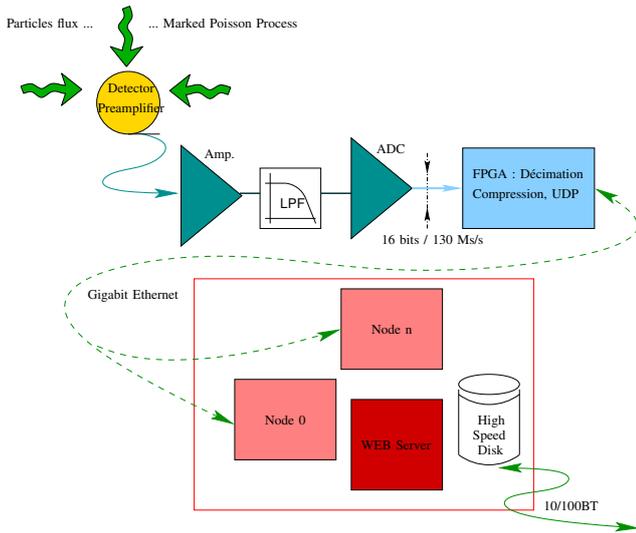


Fig. 5. ADONIS system architecture.

takes place. The subsampled stream is then differentiated, lossless compressed and serialized in order to build UDP packets in the FPGA core. This digitized raw data is thus accessible through a Gigabit Ethernet interface. Note that we target a low cost system based on standard hardware solutions. This is why the processing unit is based on a standard PC used as a black-box. The front-end electronics is connected to the processing PC by a point-to-point Gigabit link. Sustained UDP data transfer rates are greater than 400Mbits/s which is sufficient for the data stream bandwidth. The system architecture is presented in Fig. 5. The software consists in a multi-threaded acquisition and processing application which can store either raw data, events (characterized by a time stamp, a duration and an energy) or spectra. A data server allows any user on a private network to access these data in real time. Finally, a visualization and control application has been developed in order to take advantages of all the features of the specific methodology. A picture of the ADONIS station is presented in Fig. 6.

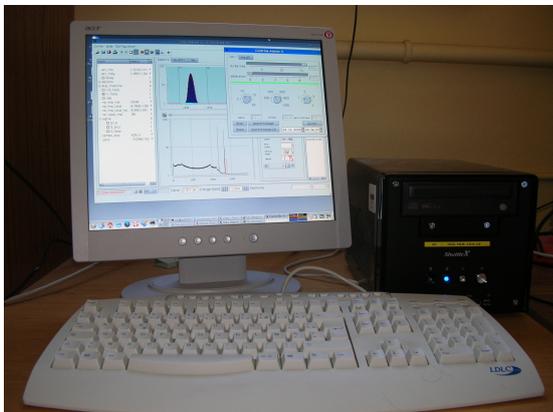


Fig. 6. ADONIS system station figuring Human Machine Interface.

V. CONCLUSION

Starting from an original representation of radiation signals following a semi-Markov jump model which takes into account the whole stochastic process and reveals the infinite dimension nature of optimal solution, we developed an actual pulse height analyzer offering different properties than standard digital systems. An important point is the deep use of the indicator process of collection in the detector which is jointly estimated with the energy state. This indicator process estimation allows very efficient throughput rate and, furthermore, can be used for nonparametric pile-up correction as well as for non stationary context. The ADONIS system does not require any specific hardware and all algorithms are fully functional on a standard PC.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to gratefully acknowledge AREVA-NC and CEA/DEN for financial support.

REFERENCES

- [1] E. Barat, T. Dautremer, T. Montagu, and J.-C. Trama, "A bimodal Kalman smoother for nuclear spectrometry," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. A 567, pp. 350–352, 2006.
- [2] A. Doucet, A. Logothetis, and V. Krishnamurthy, "Stochastic sampling algorithms for state estimation of jump markov linear systems," *IEEE Transactions on Automatic Control*, vol. 45, no. 1, pp. 188–202, January 2000.
- [3] C. Andrieu, M. Davy, and A. Doucet, "Efficient particle filtering for jump markov systems. application to time-varying autoregressions," *IEEE Transactions on Signal Processing*, vol. 51, pp. 1762–1770, 2003.
- [4] M. Briers, A. Doucet, and S. Maskell, "Smoothing algorithms for state-space models," Cambridge University Engineering Department, Technical Report CUED/F-INFENG/TR.498, 2004.
- [5] C. J. Masreliez and R. D. Martin, "Robust bayesian estimation for the linear model and robustifying the kalman filter," *IEEE Transactions on Automatic Control*, vol. 22, pp. 361–371, 1977.
- [6] R. Martin and D. Thomson, "Robust-resistant spectrum estimation," *Proceedings of the IEEE*, vol. 70, no. 9, pp. 1097–1115, September 1982.
- [7] M. Niedźwiecki and K. Cisowski, "Adaptive scheme for elimination of broadband noise and impulsive disturbances from AR and ARMA signals," *IEEE Trans. Signal Processing*, vol. 44, pp. 528–537, 1996.
- [8] A. E. Bryson and M. Frazier, "Smoothing for linear and nonlinear dynamic systems," *Aero. Syst. Div.*, pp. 353–364, 1963.
- [9] E. Barat, T. Brisset, T. Dautremer, and T. Trigano, "Measurement and treatment of a signal comprising stacks of elementary pulses," Intl. patent: WO/2005/121835, 2005.
- [10] E. Moulines, F. Roueff, A. Souloumiac, and T. Trigano, "Nonparametric inference of photon energy distribution from indirect measurement," *Bernoulli*, vol. 13, no. 2, pp. 365–388, 2007.
- [11] L. Takacs, "On a probability problem in the theory of counters," *Annals of Mathematical Statistics*, vol. 29, pp. 1257–1263, 1958.
- [12] —, *Introduction to the Theory of Queues*. Oxford University Press, 1962.
- [13] R. Pyke, "On renewal processes related to type i and type ii counter models," *Annals of Mathematical Statistics*, vol. 29, pp. 737–754, 1958.
- [14] E. Barat, T. Dautremer, and T. Trigano, "Nonparametric bayesian estimation of censored counter intensity from the indicator data," in *Bayesian Inference and Maximum Entropy Methods In Science and Engineering*, AIP Conference Proceedings, Ed., vol. 872, 2006, pp. 485–492.
- [15] M. Lavine, "Some aspects of Pólya tree distributions for statistical modelling," *Ann. Statist.*, vol. 20, pp. 1222–1235, 1992.
- [16] R. D. Mauldin, W. D. Sudderth, and S. C. Williams, "Pólya trees and random distributions," *Ann. Statist.*, vol. 20, pp. 1203–1221, 1992.
- [17] T. E. Hanson, "Inference for mixtures of finite poly tree models," *Journal of the American Statistical Association*, vol. 101, pp. 1548–1565, 2006.
- [18] M. Yang, T. Hanson, and R. Christensen, "Nonparametric bayesian estimation of a bivariate density with interval censored data," *Comput. Stat. Data Anal.*, vol. 52, pp. 5202–5214, 2008.

Sodium Fast Reactor Power Monitoring and Clad Failure Detection using ADONIS System

R. Coulon¹, S. Normand¹, G. Ban², E. Barat³, T. Montagu³, T. Dautremer³, H.-P. Brau⁴, V. Dumarcher⁵, J.-L. Portier⁶, M. Michel¹, L. Barbot⁷, T. Domenech¹, K. Boudergui¹, V. Kondrasovs¹, A.-M. Frelin¹, J.-M. Bourbotte¹ and P. Jousset⁸

Abstract—This work deals with the use of gamma spectrometry for fourth generation Sodium Fast Reactor (SFR) power monitoring and clad failure detection. Usually, gamma spectrometers could not manage on-line applications in high count rate and fast activity variations but recent improvements in this research field may improve it. The ADONIS analyser for gamma spectrometry could meet two needs of fourth generation SFR [1].

The ex-core neutron power measurement gives instant neutron power estimation but has some shift problems, mainly due to the burn-up phenomenon. High security margins are then set and so, the reactor can not work at its best thermodynamic efficiency. Previous works on Pressurized Water Reactors (PWR) show that gamma emitters concentration in primary coolant is also directly linked with reactor power (¹⁶N power measurement) [7]. On SFR, the use of short decay period gamma emitters as the ²⁰F radionuclide will allow a fast power measurement with a direct correlation with the instant fission rate and without burn-up dependency.

The second need is the clad failure detection improvement. The SFR clad failure detection is done by radiochemical and gamma measurements on argon cover gas and primary sodium samples. Gaseous fission products and delayed neutron fission products (only the ¹³⁷I and the ⁸⁷Br) are measured but lots of fission products (gamma emitters) are not measured nowadays on-line due to high sodium activity and its fast changes.

This paper presents the experiment done at the French Phénix SFR of the CEA Marcoule and its analysis. Measuring activation and fission products contained in primary sodium coolant, the adaptive ADONIS gamma spectrometry system set on primary sodium coolant sample could be a new innovating power monitoring and clad failure detection system for future SFR.

1. R. Coulon, S. Normand, M. Michel, T. Domenech, K. Boudergui, V. Kondrasovs, A.-M. Frelin and J.-M. Bourbotte are with the CEA, LIST, Laboratoire Capteurs et Architectures Electroniques, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. Corresponding authors. Tel: +33169082527, E-mail addresses: ro-main.coulon@cea.fr (R. Coulon) stephane.normand@cea.fr (S. Normand)

2. G. Ban is with the ENSICAEN, Bd. Maréchal Juin, F-14050 Caen, France.

3. E. Barat, T. Montagu and T. Dautremer are with the CEA, LIST, Laboratoire Processus Stochastiques et Spectres, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

4. H.-P. Brau is with the ICSM, Centre de Marcoule, BP 17171 F-30207 Bagnols sur Cèze, France.

5. V. Dumarcher is with the AREVA NP, SET, 84500 BOLLENE, France.

6. J.-L. Portier is with the CEA, Marcoule, Groupe Essais Statistiques, F-30207 Bagnols sur Cèze, France.

7. L. Barbot is with the CEA, Cadarache, F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France.

8. P. Jousset is with the CEA, LIST, Laboratoire Capteurs Diamant, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

Index Terms—gamma spectrometry, Sodium Fast Reactor, power monitoring, clad failures detection, Digital Signal Processing, ADONIS analyser.

I. INTRODUCTION

A RADIONUCLIDE disintegration emits β^- , β^+ or α particles but final nuclei are often in an exciting state and dissipate quasi-systematically this energy by characteristics gamma rays emissions. The large amount of gamma emitters and the high length path of gamma rays explain why gamma spectrometry is useful for nuclear power plant control and monitoring. The primary sodium coolant measurement by high resolution gamma spectrometry allows activation and fission products analysis but this measurement is currently impossible because of intrinsic instrumental limitations. Gamma spectrometry measurement is commonly used for static nuclear systems measurement, for example radioactive wastes measurements and characterizations. Now, recent improvements in this field will allow high resolution gamma spectrometry measurement of a dynamic nuclear system.

Since the 90's, digital electronics has appeared in the nuclear instruments field. Digital Signal Processing (DSP) systems are then able to digitalize the signal with few information losses and could perform signal treatment in real time. ADONIS is a project under development by the CEA-LIST for high resolution in high count rates and on-line applications. First work on ADONIS system has been to develop a new filtering and smoothing method for cryogenic Hyper Pure Germanium sensor (HPGe) signals [3]. It is a complete new approach in respect of methods used in conventional analyser. The ADONIS nonlinear smoother uses intrinsic statistical properties of the nuclear signal to obtain always an optimal energy resolution and count rate estimation whatever the experimental condition status and changes. Now, ADONIS is under development using new digital electronics improvement as an extension of the PING system [14] and new spectrum analysis using the gamma signal charge collection indicator obtained by the ADONIS smothering method will be used [4]. The feedback on the Phénix Nuclear Power Plant (NPP) presents two needs that could be met by this new nuclear instrument, power monitoring and clad failure control.

The main requirement for power monitoring systems is the ability to measure a large range of power with good accuracy and fast response. On SFR, power is usually

measured by ex-core neutron measurements done by fission chambers (five at the Phénix reactor) with several activity ranges located at the bottom of the primary vessel to cover more than 11 decades of neutron flux. This measurement instantly estimates the power but it has some shift problems and needs to be often calibrated with the heat balance measurement. This phenomenon is induced by differences between the measured ex-core neutron flux and the real neutron power (fission rate). This distortion effect is mainly due to changes in sodium density, increase of the fissile nuclei concentration in the under fertile blanket and decrease of the global fissile nuclei concentration during fuel burn-up. At nominal power, the power measurement is then given by fission chambers which are periodically adjusted with the heat balance measurement. Heat balance measurements are only available above one hundred MWth and need a time response of about twenty minutes. Large security margins are then set not to get above the nominal power. It is important for future SFR to reduce this margin for reactor thermal efficiency increasing and then, fuel burn-up optimization. This is why new power measurement methods are investigated as the activation products measurement. Gamma measurement of neutron activation products is directly linked to the fission rate. So this kind of measurement could be another answer for short response time power measurement with fewer shifts compared to the ex-core neutron measurement. This kind of power monitoring is already used in PWR plants by gamma counting measurement using the ^{16}N tagging agent.

The second need is the clad failure diagnosis improvement. The size of a failure is correlated with the decay period and the chemical state of released fission products. During a clad failure first released fission products are gaseous fission products which are mainly xenon and krypton isotopes. Then, gaseous clad failures could change to open clad failures where the liquid and solid state fission products are then released. Gaseous failure detection is done by gamma measurements and radiochemical analysis on argon cover gas sample. Open clad failure are detected only by neutron measurements on primary sodium sample (or in an integrated systems) measuring the delayed neutron fission products (from ^{137}I and ^{87}Br). Others volatile fission products, iodine, caesium, tellurium and rubidium isotopes are also released and could not be currently measured on-line due to instrumental intrinsic limitation of conventional gamma spectrometry systems.

This paper introduces the two methods and the experimental test done at the Phénix NPP.

II. METHODS

In the first part we will introduce the ADONIS system; in the second part the Phénix experiment; in third part the power monitoring method and finally the clad failure detection method.

A. The ADONIS gamma spectrometry system

Conventional DSP for gamma spectrometry use the same matched filter as old analogue signal processing. Parameters

of linear filters are adjusted to pre-requirement pulses shape to optimize spectral resolutions and dynamic range. This triangular or trapezoidal shaping method gives short range activity capabilities and is not able to measure time varying activities. Some pile-up rejection and life time correction methods are implemented on this kind of systems to increase the dynamic range but this induce errors on signal measurement above 6.10^5 cps of input count rate. The figure 1a shows the ADONIS/PING electronics and the figure 1b shows the metrological stability at high count rate of ADONIS system compared to the LYNX system of Canberra company [18].

For time varying activity measurement, conventional systems also use loss free counting methods [2]. Count rates are corrected in real time with instant evaluation of the system dead time but metrological performances of this kind of method are intrinsically limited by dead time estimation accuracy. The ADONIS system has a complete different approach for signal processing using a bimodal Kalman smoother [3]. This nonlinear digital signal processing leads us to take into account the intrinsic stochastic nature of pulses arrival time. An event stream composed, for each pulse of precise value of energy, duration of collection of charges, and time separation with previous event is given. This triplet allows an accurate analysis for time varying activities and the dynamic range is the largest without setting on a prejudged input signal.

The ADONIS signal collection indicator (accurate during time of collection of charges sequense) is used for new innovating spectrum analysis.

- The analytical pileup correction method is able to remove all spectral pileup distortions, it allows spectrum analysis at the limit of the fluctuation mode [6].
- The energy versus time quantitative analysis performs a temporal smoothing of gamma signals measured by an ADONIS system [4].

The figure 1c shows an ADONIS temporal spectrum of a fixed ^{137}Cs reference source with a step by step ^{152}Eu varying source. The final configuration step of ADONIS is to link it to the nonparametric Bayesian deconvolutive method called SINBAD (cf. Fig 1d) [5].

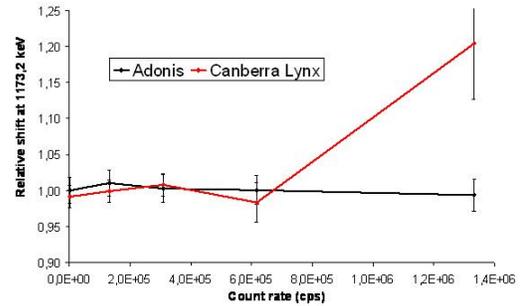
ADONIS technology will shortly become an optimal system for dynamic gamma activity measurement and its analysis.

B. The Phénix experiment

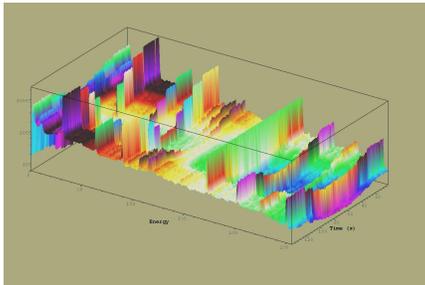
The experiment has been included into the "ultimate testing" program of the Phénix reactor [15]. The system is composed of a HPGe diode (active volume of 60 cm^3) coupled with a reset transistor preamplifier and an hybrid cryostat (Canberra Cryo-cycle: electrical/LN2 hybrid cryostat) which is convenient for remote measurement [19]. HPGe diode signals have been processed and recorded using the



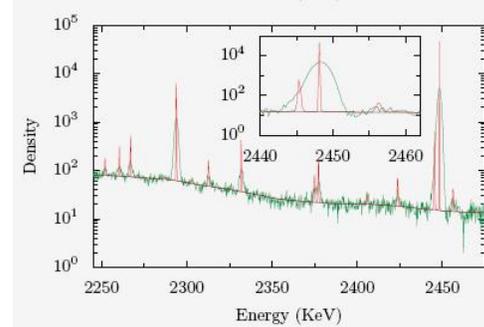
(a) ADONIS/PING electronics



(b) ADONIS metrological stability at high count rate



(c) ADONIS Energy versus time quantitative analysis



(d) SINBAD nonparametric deconvolutive method

Fig. 1: The ADONIS system

ADONIS system.

The Global Delayed Neutron Detection (DND/G) room has been chosen as the best available location at the Phénix NPP. The DND/G system has been set in order to detect clad failure by delayed neutron emitters measurement [16]. This location is not optimal for power measurement but it has been chosen for our experiment for two reasons:

- The sodium transit time to measurement sample is quite short (about 30 s), that allows measurement of short life radionuclides.
- Despite of a core outlet to sampling area distance of about 1.5 m, the 6 sampling points located near each intermediary heat exchanger allows to limit the sodium flow heterogeneity impact on measurements.

The figure 2 shows the principle of the DND/G system.

C. The power monitoring method

This section introduces the gamma emitters contained into the sodium primary coolant which could be measured by gamma measurement during reactor working operations. The neutron activation phenomenon is introduced to determine usable radionuclides as SFR power tagging agents and a calibration factor is built to link the fission rate to the measured gamma signal.

Sodium coolant contains corrosion products, fission products and activation products.

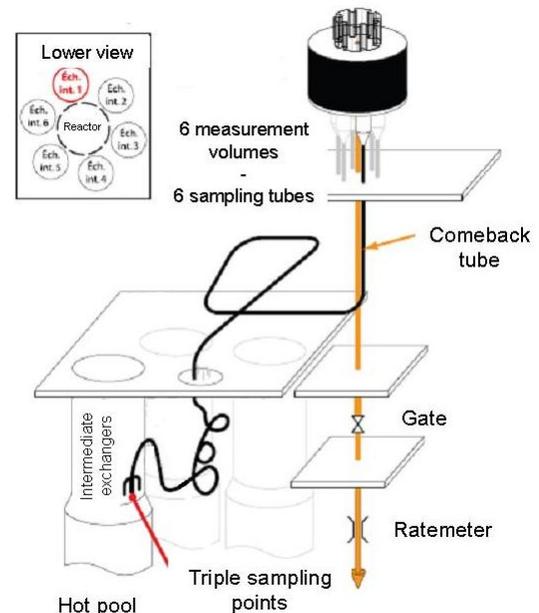


Fig. 2: Principle schematics of the DND/G system

- Corrosion products are produced in the same time by activation and corrosion of core materials (sodium containing several ppm of oxygen). The long life corrosion products like the ^{54}Mn and the ^{60}Co induced nuclear safeguard during the reactor decommissioning but have a minority level of activity compared to the activation

TABLE I: Neutron activation reactions of primary sodium coolant

Nuclear reaction	Induced emitter	Decay period (s)	Photon energy (keV)	Branching ratio
$^{23}\text{Na}(n, 2n)$	^{22}Na	$8.20.10^7$	1274.5	0.9994
$^{23}\text{Na}(n, \gamma)$	^{24}Na	$5.39.10^4$	1368.63	1
			2754.03	1
			2870.00	2.10^{-6}
			3867.20	$5.2.10^{-4}$
			4238.00	$7.5.10^{-6}$
	^{24m}Na	$2.2.10^{-3}$	472.3	0.995
$^{23}\text{Na}(n, \alpha)$	^{20}F	11.03	1633.70 3334.4	1 $1.4.10^{-4}$
$^{23}\text{Na}(n, p)$	^{23}Ne	37.2	439.9	0.33
			1636.4	0.01
			2076.3	1.10^{-3}
			2542.3	$2.7.10^{-4}$
			2982.2	$3.8.10^{-4}$
$^{40}\text{Ar}(n, \gamma)$	^{41}Ar	$6.58.10^3$	1293.6 1677.0	0.992 $5.2.10^{-4}$

products activity during working operations.

- Fission products are only released when a clad failure is occurring as already introduced in the introduction. The high activity level of these radionuclides allows the measurement despite of a high activation products signal noise.
- In normal condition, only activation products resulting of the direct sodium coolant activation by fast neutron flux is measurable. Neutron activation reactions are shown in the table I. One should notice that dissolved argon (concentration about 0.02 ppm) contained into primary sodium is also taken into account [8].

The proposed activation model is an adaptation to SFR from PWR equations developed by B. Papin and P. Bernard during the 80's [7]. The neutron activation phenomenon of a NPP coolant is a first order dynamic system which mainly depends from fission rates, reaction rates, coolant active volume and flow rates.

In a first time, we consider only one pass into the neutron flux. The activation products concentration at the outlet of the reactor core could be modelled by the differential equation 1. This phenomenon is composed in two parts corresponding to a production rate due to the neutron activation and a destructive rate due to radioactive decay and to sodium velocity impact.

$$\frac{dN_y(t)}{dt} = X_y - (\lambda_y + \alpha) N_y(t) \quad (1)$$

Where:

- $N_y(t)$ is the activation product y concentration at reactor core outlet.
- X_y is the production rate of the activation product y .

TABLE II: TRIPOLI4.6 reaction rates calculation

Reactions	Reaction rates ENDF/B6-R4 (s^{-1})	Reaction rates JEF2.2 (s^{-1})	Conversion Factor $K = \frac{X}{P}$ ($J^{-1} \cdot cm^{-3}$)
$^{23}\text{Na}(n, 2n)$	$1.65.10^{18}$	$8.88.10^{17}$	$2.56.10^1$
$^{23}\text{Na}(n, \alpha)$	$6.46.10^{18}$	$5.70.10^{18}$	$1.23.10^2$
$^{23}\text{Na}(n, \gamma)$	$5.81.10^{19}$	$5.36.10^{19}$	$1.13.10^3$
$^{23}\text{Na}(n, p)$	$7.15.10^{18}$	$6.79.10^{18}$	$1.41.10^2$
$^{239}\text{Pu}(n, f)$	$2.52.10^{21}$	$2.50.10^{21}$	
$^{235}\text{U}(n, f)$	$2.63.10^{21}$	$2.63.10^{21}$	

- λ_y is the decay constant of the activation product y .
- α is a hydraulic parameter.

The production rate is calculated as a function of the instant released power by the equation 2.

$$X_y = \frac{P T_r}{E_f V_c \sum_f T_f} \quad (2)$$

Where:

- X_y is the production rate of the activation product y .
- P is the instant released neutron power.
- T_r is the reaction rate of the activation product y .
- T_f is the fission rate of fissile nucleus.
- E_f is the mean energy released per fission.
- V_c is sodium active volume submitted to the fast neutron flux.

Fission and reaction rates calculations have been done by TRIPOLI4.6 neutron transport simulation [20]. The figure 3 shows the 19 homogenous areas of the Phénix core that have been calculated with non-irradiated fuel at 300 K using data proposed in the technical report [9]. The table II shows reaction rates, fission rates and the power to production rate conversion factor. These calculations show that ^{24}Na , ^{23}Ne and ^{20}F radionuclides have a high production rate in the reactor core. An significant difference between the two used cross-section evaluations is observed. This difference in cross-section evaluations is of 50 % for (n,2n) reaction rate, between 5 and 15 % for (n, α), (n, γ) and (n,p) reactions and under 1 % for fission reactions [17].

PWR uses a thermal neutron flux but the ^{16}N has a reaction threshold in fast neutron energy. So, the ^{16}N production is only due to a little part of the entire neutron flux. This is why ^{16}N concentration could be impacted by neutron spectrum change. During burn-up, the ^{239}Pu concentration increase in the fuel and produced a hardening of the neutron spectrum which has an impact on the ^{16}N concentration [13].

In a SFR, activation products which have fast neutron energy reaction threshold have a quasi-complete representation of the entire fast neutron flux. ^{22}Na ($E_{min} \approx 13$ MeV) ^{20}F ($E_{min} \approx 4$ MeV) ^{23}Ne ($E_{min} \approx 4$ MeV) could be used as power tagging agent without burn-up impacts. The ^{24}Na mainly produced at thermal and epithermal neutron energy

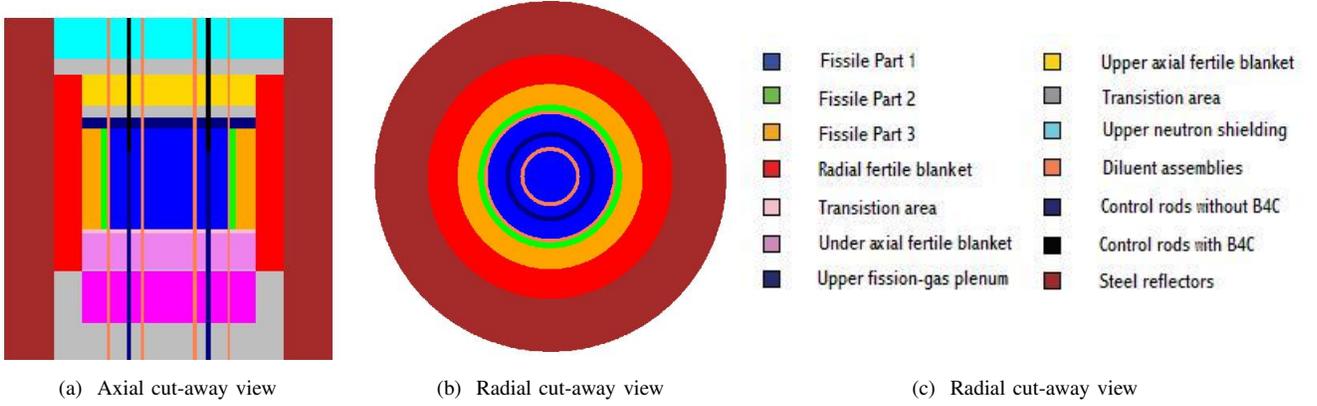


Fig. 3: TRIPOLI4 model of the Phénix core

will be impacted on neutron spectrum changes (temperature and burn-up). The activation product power measurement is then more robust for SFR than PWR using fast neutron threshold activation reactions.

The hydraulic parameter of the equation 1 corresponds to a sodium irradiation frequency into the activation area.

$$\alpha = \frac{\dot{D}}{V_c} \quad (3)$$

Where:

- α is the hydraulic parameter.
- \dot{D} is the sodium flow rate in the fast neutron flux.
- V_c is the sodium active volume.

By integration of the equation 1 and considering that X_y has a constant behaviour during N_y transient states, the following equation is then obtained :

$$N_y(t) = \frac{X_y}{\alpha + \lambda_y} \left(1 - e^{-(\alpha + \lambda_y)t}\right) + N_y(0)e^{-(\alpha + \lambda_y)t} \quad (4)$$

Considering that the permanent state is achieved after an integration time longer than the transit time into the activation area $\Delta t \gg (\alpha + \lambda)^{-1}$. Equation 5 is finally obtained. This physical integration time is very short (under 0.1 s) and do not impact the power measurement.

$$N_y(t) = \frac{X_y}{\alpha + \lambda_y} \quad (5)$$

Influence of activation loss due to sodium flow rate is predominate in comparison with the radioactive decay except for the ^{24m}Na . The decay period of this methastable isotope of the ^{24}Na is too short and this activation product immediately disappeared outside of the reactor core and can not be used for power measurement.

During the sodium coolant cycle, radionuclides are diluted in primary coolant and could perform a complete coolant cycle if their decay period is long enough. This effect is

neglected for short decay radionuclides like ^{20}F and ^{23}Ne but it is predominant for ^{24}Na , ^{22}Na and ^{41}Ar . Compared to the primary coolant cycle time about 100 s the use of ^{20}F and ^{23}Ne suppress all cumulative effect distortion on power measurement.

This effect induced long transient state activity of ^{24}Na , ^{22}Na and ^{41}Ar for a given power state. These radionuclides could then not be used for power monitoring. To model their activities a build-up factor B is added as shown in equation 6.

$$\begin{cases} N_y(t) = B_y \frac{X_y}{\alpha + \lambda_y} \\ B_y = 1 + \frac{e^{-\lambda_y \tau_c}}{\lambda_y \tau_c} \end{cases} \quad (6)$$

Where:

- B_y is the build-up factor.
- τ_c is the mean transit time to perform a coolant cycle.

Finally a thermal hydraulic transfer function Th is added for modeling the sodium transit in the reactor hot pool. The experimental data of the COLCHIX physical model (1/8 scale of Phénix hot pool) have been used [11]. Laser fluorimetry analyses at each DND/G sampling points in hot pool allow the thermal hydraulic impulse response to be evaluated. Generally, three kinds of response is record for the 6 sampling points:

- Two hard responses with a predominant jet effect,
- Two medium responses without jet effect but with few diffusion,
- Two soft responses where the tagging agent has a high diffusion effect.

The global thermal hydraulic transfer function is obtained by the summation of the 6 impulse responses convolved with a exponential decay factor and averaged over 15 assemblies (cf. equation 7) [12]. The figure 4 shows the estimated ^{20}F thermal hydraulic impulse response.

$$\begin{cases} N_y(t) = \text{Th}_y B_y \frac{X_y}{\alpha + \lambda_y} \\ \text{Th}_y = 1/15 \sum_{j=1}^{15} \sum_{i=1}^{i=6} \int_0^\infty \delta_{i,j}(t) e^{-\lambda_y t} dt \end{cases} \quad (7)$$

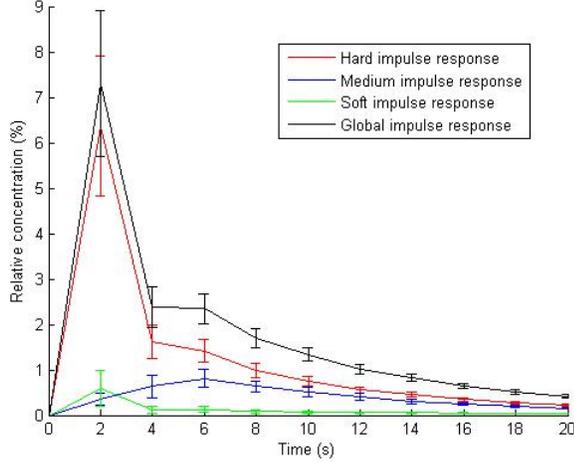


Fig. 4: ^{20}F impulse response

Where:

- Th_y is thermal hydraulic transfer function for the radionuclide y .
- $\delta_{i,j}$ is the COLCHIX impulse response for the assembly j and the sampling point i .

The transit into the sampling tube is considered as a plug flow with a constant transit time τ_m . A simple exponential decay factor is then added to finally obtain an estimation of the measurement sample activity A_y as shown in the equation 8.

$$A_y(t) = \lambda_y \text{Th}_y B_y \frac{X_y e^{-\lambda_y \tau_m}}{\alpha + \lambda_y} \quad (8)$$

Finally, a gamma transfer function is built using gamma transport Monte-Carlo simulations to link the measurement sample activity to the measured gamma signal. These simulations are done with MCNP5.1 gamma transport code [21]. The first part of the simulation is a flux point tally (F5) to simulate the incident gamma flux yield. These simulations was strongly accelerated by variance reduction techniques to compensate statistical losses due to the 17 cm of lead shielding thickness. The second part is the transfer of obtained flux point to a pulse high tally simulation (F8) of HPGe sensor to evaluate photoelectric peak efficiency. Gamma transfer function gives photoelectric efficiency of the measurement, finally compensated with a factor evaluated during an experimental simulation validation campaign [17]. This validation campaign shows that the pulse high tally simulation overestimates with 18.5 % the gamma signal of the coaxial HPGe diode. This phenomenon is mainly due to a partial collect of charges that leads to signal leakage. The figure 5a shows the MCNP5 model of the experiment for incident flux point calculation and the figure 5b shows the MCNP5 model of the HPGe sensor for pulse high spectrum simulation.

This simulation study shows that the ^{20}F is a convenient power tagging agent for SFR due:

- Its high energy threshold reaction rate allows a low burn-up dependency on power measurement.
- Its short decay period avoids all cumulative effect.
- Its high production rate and high energy photon emission allow spectrometry measurement despite of the high ^{24}Na Compton background.
- The formation of NaF induces a perfect dilution in the sodium primary coolant.

By this method, a calibration factor is built to link ^{20}F signal to the instant released power as introduced in the equation 9.

$$\begin{cases} P = F S_{20\text{F}} \\ F = \frac{C_T E_f T_f V_c (\lambda_{20\text{F}} + \dot{D}/V_c) e^{\lambda_y \tau_m}}{\lambda_{20\text{F}} \eta_{1634} K_{20\text{F}} T_{23\text{Na}(n,\alpha)} \text{Th}_{20\text{F}}} \end{cases} \quad (9)$$

Where :

- P is the instant released power.
- $S_{20\text{F}}$ is the measured signal of the ^{20}F power tagging agent.
- F is the calibration factor.
- C_T is a temperature correction factor added to take into account changes in sodium density of the measurement sample.
- E_f is the mean energy released per fission.
- T_f is the total fission rate obtained by neutron transport simulation and corrected with the control rods high.
- V_c is the sodium active volume function of sodium core temperature and control rods high.
- $\lambda_{20\text{F}}$ is the ^{20}F radioactive decay constant.
- \dot{D} is the global sodium flow rate into the reactor core.
- τ_m is the transit time into the sampling tube.
- η_{1634} is the branching ratio of 1634 keV photon emissions.
- $K_{20\text{F}}$ is the ^{20}F signal calibration to the sample activity obtained by gamma transport simulation and experimental validation.
- $T_{23\text{Na}(n,\alpha)}$ is the $^{23}\text{Na}(n,\alpha)$ reaction rate.
- $\text{Th}_{20\text{F}}$ is the thermal hydraulic transfer function obtained by COLCHIX experimental data.

III. THE CLAD FAILURE DETECTION METHOD

On-line gamma spectrometry measurement of the primary sodium coolant is also able to detect released fission products. These fission products are solid and liquid state fission products with medium decay period range occurring during open clad failures. The clad failure detection limit only depends of the activation products background as introduced in the equation 10.

$$\text{LD}_y = \frac{8.8 M_y N_a \dot{D} e^{\lambda_y \tau_m} \sqrt{S_b \text{FWHM}}}{\lambda_y \eta_\gamma K_y t_r} \quad (10)$$

Where:

- LD_y is the detection limit of the fission product y .
- M_y is the molar mass of the fission product y .
- N_a is the Avogadro constant.

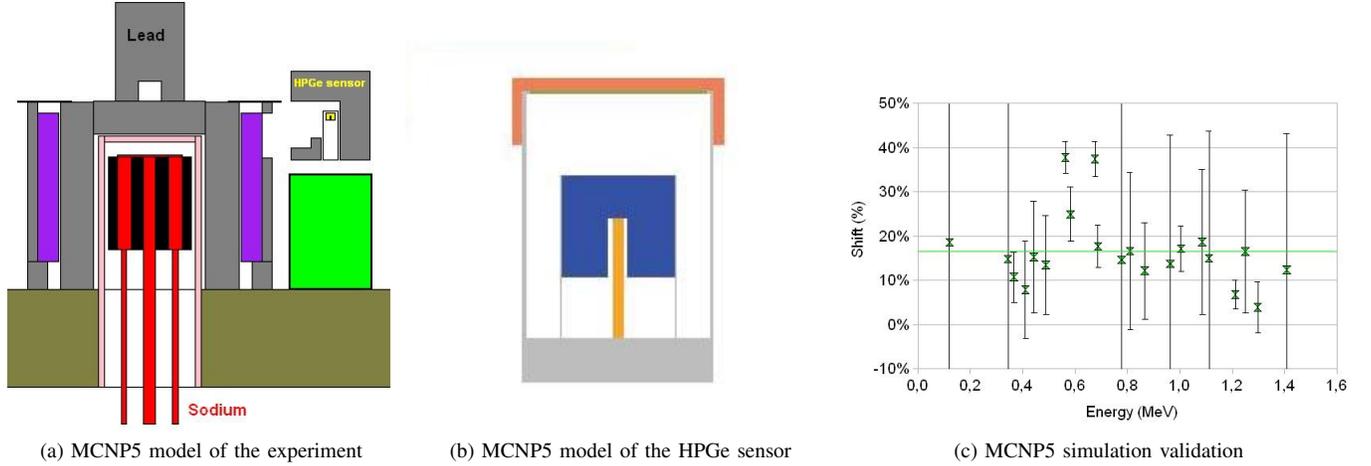


Fig. 5: Gamma transport simulation

- \dot{D} is the primary sodium flow rate.
- τ_m is the transit time in the sampling tube.
- S_b is the mean magnitude of the noise background.
- FWHM is the full width at half maximum of the γ fission product photopeak.
- η_γ is the branching ratio of photons emitted by the fission product γ .
- K_γ is the signal calibration of the fission product γ to the sample activity.
- t_r is response time.

IV. RESULTS

The measurement system has been installed in April 2009 for the start of the ultimate testing program in mid-may 2009. Thirty hours of data has been then recorded during reactor working operations.

A. ^{20}F power measurement

The figure 6a shows a spectrum obtain at 302.5 MWth. An important scattering signal is observed with lead X rays peaks and an important annihilation peak due to the large lead shielding. The gamma signal is mainly composed of ^{24}Na signal with photoelectric peaks at 2754 keV and 1369 keV and escape peaks at 2243 keV and 1732 keV. The ^{20}F signal at 1634 keV is measured with a count rate about 0.65 cps for a ^{24}Na Compton background about 1.75 cps (cf. figure 6b).

The analysis is focused on the power increase of May 25th where 3 power stages have been done to obtain an accurate thermal balance power measurement. The figure 6c shows the power measurement done by ex-core fission chambers (bleu curve) and the power measurement obtained by thermal balance measurement. The calibration shift between these two measurements is about 5 %. The figure 6d shows the thermal heat balance measurement compared to the ^{20}F power measurement (green points). ^{20}F power measurements have been calculated (cf. equation 9) using calculated data and Phénix digital measurements recordings done by the SARA

TABLE III: Calibration factor uncertainties

Calibration Parameters	Methods	Error (%)
Core temperature	SARA measurement	3.2
In-core coolant flow rate	SARA measurement	4.2
DND/G sodium temperature	SARA measurement	3.9
Control rods position	SARA measurement	4.3
^{20}F signal	ADONIS measurement	9.6
Fission rates	TRIPOLI4.6 simulation	0.12
Reaction rate	TRIPOLI4.6 simulation	3.7
Hydraulic transfert fuction	COLCHIX data	9.3
Incident gamma flux	MCNP5.1 simulation	1.5
Signal photoelectric efficiency	MCNP5.1 simulation	1.8
Simulation correction	Experimental validation	10.6
Global calibration error		18.6

platform [22]. Despite of a global calibration uncertainty about 20 % (cf. Table III), the ^{20}F power measurement is close to the thermal heat balance power measurement of the 3 measurement points (accuracy under 5 % for the 3 measurement points).

B. Clad failure detection

Thanks to the Phénix experiment, an order of magnitude concerning fission products detection limits for clad failure detection has been estimated. The table IV presents detection limits estimation at 350 MWth and with a response time of 1 min.

This study shows that the clad failure detection by gamma spectrometry can measurement several μg of volatile fission products releases.

V. CONCLUSION

Gamma spectrometry measurement and temporal analysis of the primary sodium coolant is now possible using the ADONIS analyzer. This study shows that the ^{20}F

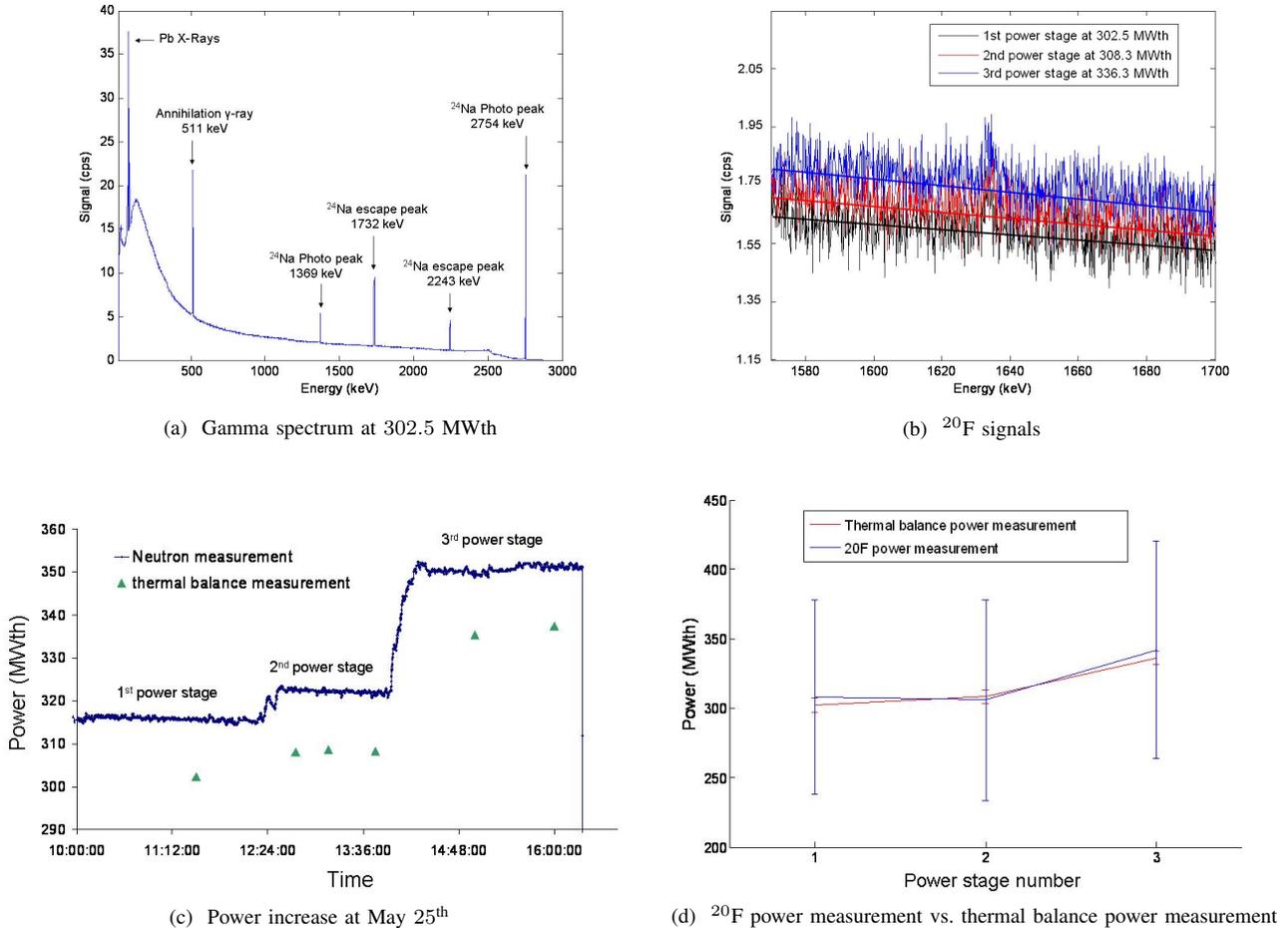


Fig. 6: Phénix experimental results

TABLE IV: Fission product detection limits estimations

Fission Products	Decay Periods	Detection Limits
^{133}I	20.8 h	$270 \pm 11 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{134}I	52.6 min	$10.5 \pm 0.5 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{135}I	6.55 h	$225 \pm 15 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{134}Cs	2.7 y	$278 \pm 13 \text{mg.s}^{-1}$
^{137}Cs	30.0 y	$3.57 \pm 0.18 \text{g.s}^{-1}$
^{138}Cs	32.3 min	$20.2 \pm 1.2 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{140}Cs	63.7 s	$3.35 \pm 0.2 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{131}Te	25.0 min	$10.1 \pm 0.2 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{133}Te	12.45 min	$17.5 \pm 0.4 \mu\text{g.s}^{-1}$
^{89}Rb	15.4 min	$1.10 \pm 0.07 \mu\text{g.s}^{-1}$

tagging agent measurement could give a new instant power measurement. The measurement is more correlated with the fission rate than the departed neutron measurement with a negligible burn-up impact, and with an expected accuracy under 5%.

This system is also able to detect clad failure measuring volatile fission products which are not measured on-line yet.

This method has not experimentally been studied but detection limits estimation show a good sensitivity for ^{134}I , ^{138}Cs , ^{140}Cs , ^{133}Te , ^{131}Te , ^{89}Rb fission products.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank CEA-DRT and CEA-DAM for financial support and the Phénix staff for their collaboration.

REFERENCES

- [1] J. Morel J. Plagnard and A. Tran Tuan, *Metrological Characterization of the Adonis System used in Gamma-ray Spectrometry*, Applied Radiation and Isotopes, vol. 60, pp. 179-183, 2004.
- [2] *Loss Free Counting with Uncertainty Analysis using ORTEC's Innovating Zero Dead Time Technique*, ORTEC Application Note, AN56.
- [3] E. Barat T. Dautremer T. Montagu and J-C. Trama, *A Bimodal Kalman Smoother for Nuclear Spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, A567 :350-352, 2006.
- [4] E. Barat T. Dautremer T. Montagu and S. Normand, *ADONIS : A New Concept of X/Gamma Pulse Analyzer*, Animma Conference Record, N210, 2009.
- [5] E. Barat T. Dautremer and T. Montagu, *Nonparametric Bayesian Inference in Nuclear Spectrometry*, Nuclear Science Symposium Conference Record, NSS07:880-887, 2007.
- [6] T. Trigano, *Traitement Statistique du Signal Spectrométrique : Etude du Déséquilibre de Spectre en Energie pour la Spectrométrie Gamma*, Ph.D. Thesis, ENST, 2005.

- [7] B Papin and P. Bernard, *Mesures de Puissance par Azote 16*, CEA Technical Report, SEN n°119, 1981.
- [8] J. Devaux and L. Costa, *Activité de l'Argon 41 dans le Ciel de Pile de Phénix*, CEA Technical Report, SEDC n°547, 1974.
- [9] B. Sicard C. Carnoy and M. Robin, *Données Nécessaires au Calcul Neutronique Simplifié des 3 Premiers Cycles du Coeur Phénix*, CEA Technical Report, LSRCY n°2533, 1979.
- [10] U. Bieder E. Graffard, *Qualification of the CFD Code Trio_U for Full Scale Reactor Applications*, Nuclear Engineering and Design, 238 :671-679, 2008.
- [11] J. Rion and Y. Roux, *DND Phénix. Etude expérimentale sur COLCHIX 1*, CEA Technical Report, LMTE n°88-5008 n°, 1989.
- [12] J. Rion and Y. Roux, *DND Phénix. Expérience COLCHIX 1*, CEA Technical Report, LMTE n°88-5009 n°88-5015 n°88-5011 n°88-5012, 1989.
- [13] A. Lokhov, *Etude neutronique de la production de l'azote 16 dans le modérateur d'un REP-1300*, CEA Technical Report, SERMA n°07-4209/A, 2007.
- [14] S. Noramnd V. Kondrasovs, G. Corre and C. Passard, *PING: A new approach for Nuclear Fuel Cycle Instrumentation*, Animma Conference Record, N151, 2009.
- [15] L. Martin, D. Dall'ava, J. Guidez, J. Guihard, J-F. Sauvage, *Phénix: 35 Years' Operation 1974-2009*, Revue Generale Nucleaire No.1/2009:4-16, 2009.
- [16] *Note de fonctionnement de la DND/G*, CEA Technical Report, DCP n°PA183PF004, 1974.
- [17] M. Michel, *Intercomparaison des codes TRIPOLI4 et MCNP5 dans la problématique de la spectrométrie gamma*, Memoire d'Ingenieur Maître de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 2009.
- [18] *LYNXTM Digital Signal Analyser*, CANBERRA Application Note, C36663, 2008.
- [19] *Safe and Effective Alternatives to Liquid Nitrogen (LN₂) for Cooling Germanium Detectors*, CANBERRA Application Note, C36758, 2008.
- [20] C. Diop, O. Petit, E. Dumonteil, F-X. Hugot, Y-K. Lee, A. Mazzolo and J-C. Trama, *Review of the TRIPOLI4 Monte-Carlo Transport Code*, International Congress on Advances Nuclear Power Plants, 2007.
- [21] A. Sood, M. S. Reed, and R. A. Forster, *New Results for Pulse Height Tally Verification in MCNP5*, Trans. Am. Nucl. Soc., 89, 456, 2003.
- [22] B. Bernardin, M. Vanier, A. Zaetta, B. Fontaine, *Core Physics*, Revue Generale Nucleaire No.1/2009:26-33, 2009.



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nima

N-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide: A new fluorophore highly efficient for fast neutrons/gamma-rays discrimination in liquid media

Matthieu Hamel*, Anne-Marie Frelin-Labalme, Vesna Simic, Stéphane Normand*

CEA, LIST, Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2008

Received in revised form

5 January 2009

Accepted 28 January 2009

Available online 12 February 2009

Keywords:

Organic scintillator

Fast neutron/gamma discrimination

1,8-Naphthalimide

ABSTRACT

Discrimination between fast neutrons and gamma rays has been successfully achieved using a blue-fluorescing 4-substituted 1,8-naphthalimide in aromatic solvents. As previously stated in the literature, an important solvent effect was observed, but the substitution groups surrounding the core of the naphthalimide also appeared to be extremely crucial. Our system presents the advantages of being based on the use of a single highly soluble solute, exhibiting a large Stokes shift (to avoid self-absorption process) and presenting an emission spectrum fitting well to the photomultiplier (PM) sensitivity. More importantly, we observed that our scintillator was not affected by the concentration of oxygen dissolved in the medium. This observation has no equivalent in commercial liquid scintillators, which are known to be oxygen-sensitive. The discrimination efficiency of our system is described in terms of scintillation performances, figure of merit and the angle between neutrons and gamma lobes visualized in the bi-parametric discrimination spectrum.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

NE213 (or BC-501A) and more generally liquid scintillators are by far the most studied detectors for fast neutron/gamma discrimination, due to their low cost and easy availability. However, the use of such liquid scintillators will probably in the future be more and more restricted especially in industrial applications because of their inherent toxicity and flammability. Ideally, plastic scintillators would represent the best alternative to replace them since they can be built at low cost in various geometries and sizes and are safe by nature. Nevertheless they are assumed to be ineffective for fast n/γ discrimination. Indeed, to the best of our knowledge, only a single publication refers to an efficient pulse shape discrimination in a plastic mixture of *m*- and *p*-isopropylbiphenyl (already known for its advantageous contributions in liquid scintillation [1]), *p*-terphenyl and POPOP¹ dispersed in poly(vinyltoluene) [2].

It is now well-established that pulse shape discrimination between gamma rays and fast neutrons is related with prompt and delayed fluorescence of fluorophores inside the scintillator. Indeed, the incident radiation can induce the excitation of the scintillator molecules from the ground state S_0 , either to singlet

states S_1 , S_2 , S_3 , etc. or to triplet state T_1 . The decay of the first type of state results in the emission of prompt fluorescence, whereas the second type of state annihilates following the equation $T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$, generating delayed fluorescence [3].

The annihilation of the triplet states is directly correlated to the density of the T_1 states, and thus to the ionization density produced by the incident radiation. Consequently, gamma rays (which mainly produce Compton electrons) generate a smaller proportion of delayed fluorescence than neutrons (which mainly produce recoil protons by elastic scattering on hydrogen atoms).

The Neutromania project is a French research collective whose aim is to design new plastic scintillators bearing fast neutrons/gamma discrimination capabilities. In a preliminary study, we have incorporated different 4-substituted 1,8-naphthalimides (for an explanation about the chemical structure, see Fig. 1) into polymer matrices [4]. We have studied their light response at different concentrations (up to 40 g L^{-1}) and shown that it had no effect on the n/γ discrimination properties, which remained ineffective in this configuration. Besides this result, a possible matrix effect had been pointed out. Therefore, we decided to study the interactions between radiations and the scintillator in liquid systems in order to improve in the future the design of discriminating plastic scintillators.

This paper presents our results concerning the use of fluorescent 1,8-naphthalimides dissolved in liquid scintillators for n/γ discrimination [5]. It shows the complex phenomena related to n/γ discrimination, occurring from the matrix, the design of the fluorophore and the nature of the gas accumulated inside the scintillator.

* Corresponding authors. Tel.: +33 1 69 08 68 63; fax: +33 1 69 08 60 30.

E-mail addresses: matth.hamel@gmail.com (M. Hamel), stephane.normand@cea.fr (S. Normand).¹ Chemical abbreviations used in this manuscript: POPOP: 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene; DMSO: dimethylsulfoxide; BmimPF₆: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; mesitylene: 1,3,5-trimethylbenzene.

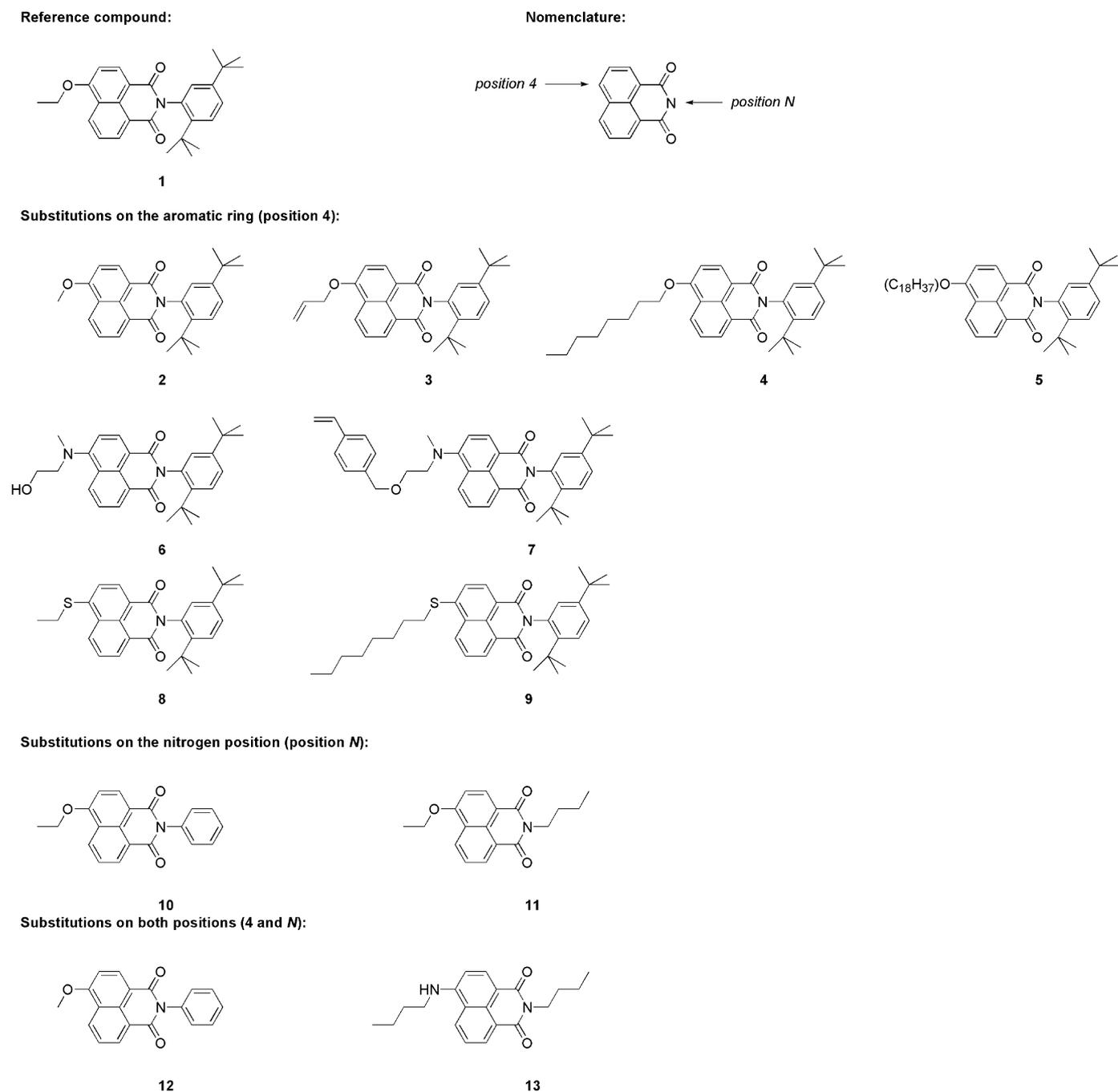


Fig. 1. Different 4- and/or *N*-substituted 1,8-naphthalimides **1–13** engaged in n/γ discrimination.

2. Experimental

2.1. Chemistry

N-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1** (molecular weight 429.55 g mol⁻¹, see Fig. 1), considered as the fluorophore of reference in our work was prepared according to a published procedure [4]. Compounds **2–13** (also presented in Fig. 1) are 1,8-naphthalimides with similar structures to **1** and were synthesized so as to study the influence of the substituents located on the 1,8-naphthalimide core. **6** and **7** were prepared as described in the publication of Le Barny et al. [6]. The synthesis of **12** has already been described [7] and **10** was prepared accordingly to this method. **13** was isolated in high yield by following the method of Tyman et al. [8]. All other 1,8-naphthalimides (**2–5**, **8**, **9** and **11**) have never been

described and were obtained according to our synthetic procedure [4] by using the appropriate reagents.

All solvents were of spectroscopic grade or were dried and distilled prior to use. All solutions were fully saturated with argon by performing gas bubbling for several minutes into the scintillator prior to physical experiments.

2.2. Physics

NE213 (Nuclear Enterprises) and BC-501A were obtained from Saint-Gobain Crystals. Ultima Gold™ AB was purchased from Perkin-Elmer®.

Absorption and emission spectra were, respectively, recorded with a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer and a Hitachi

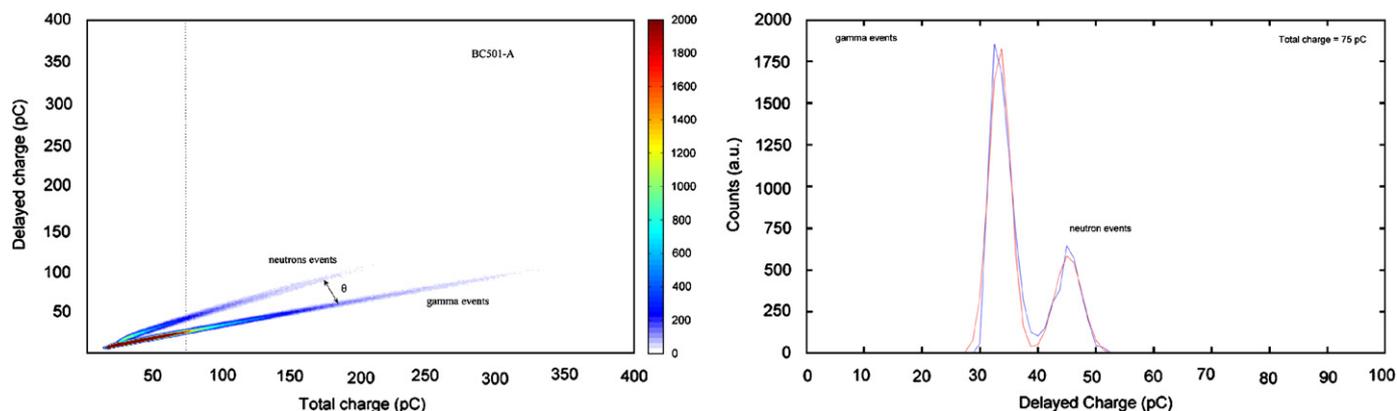


Fig. 2. Left: Bi-parameter spectrum of delayed charge vs. total charge, characterizing neutron and gamma events. The θ angle between neutron and gamma events is represented. Right: Vertical cut of the bi-parameter spectrum on the axis which is displayed on the right side figure and which corresponds to a 75 pC total charge.

F-4500 spectrofluorimeter at room temperature. Fluorescence spectra were recorded with an excitation wavelength corresponding to the absorption maximum of the studied species.

The 1,8-naphthalimides solutions have been studied in terms of scintillation yield and time response with a 48 kBq ^{60}Co source. Thus, 10 g L^{-1} solutions were enclosed in a $38 \times 10 \times 10\text{ mm}^3$ tank whose five faces were white painted (TiO_2) to maximize the light collection in the direction of the photomultiplier. The remaining transparent face was optically coupled to a Photonis XP2020 photomultiplier tube with optical grease.

Neutrons/gamma discrimination experiments were performed in the same tank with a 74 MBq ^{252}Cf source (with the same experimental set up) thanks to the charge comparison method [9]. In this method, the total charge and the tail charge (measured over the half of the signal fall) were simultaneously recorded and computed in a bi-parameter spectrum, which was normalized regarded to the total number of events (see Fig. 2).

The discrimination ability of the different scintillators was quantitatively evaluated by two means: the figure of merit and the angle formed between gamma and neutron events (represented in Fig. 2). It must be noticed that the delayed gate is not optimal for each individual scintillator but the comparison of discrimination properties in a constant experimental configuration allows to distinguish the most promising scintillator (with regards to the discrimination).

The figure of merit (FOM) is calculated for each vertical cut of the spectrum (as the one represented in Fig. 2) thanks to the following relation [10]:

$$\text{FOM} = \frac{m_n - m_\gamma}{\sigma_\gamma + \sigma_n}$$

where m_n and m_γ are, respectively, the neutron and gamma peaks centroids, and σ_n and σ_γ are the corresponding standard deviations.

Thus a FOM value is obtained for each total charge presenting separated neutron and gamma “lobes” and an adequate statistic.

The θ angle is defined as the geometrical angle between the central axis of the neutron events lobe and the gamma events lobe.

3. Results and discussion

The results presented in this section highlight the effects of the main three components of liquid scintillators: the solvent, the fluorophore and the dissolved gas. The influence of each factor will be discussed independently.

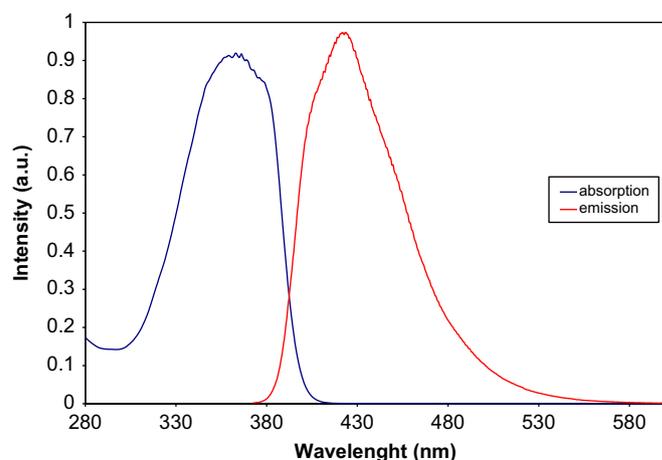


Fig. 3. Absorption and emission spectra of compound 1.

3.1. Solvent effect

The absorption spectrum of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1** presents a maximum at 363 nm corresponding to a S_0-S_1 ($\pi-\pi^*$) transition. The molar extinction coefficient ϵ is equal to $33\,600\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. The emission maximum is located around 420 nm (Stokes shift $\Delta\nu = 3494\text{ cm}^{-1}$, Fig. 3), which is therefore ideally suited for the Photonis XP2020 PM.

Among the 20 or so organic solvents tested (from non-polar heptane to highly polar DMSO or ionic liquid BmimPF₆), good scintillation properties were usually observed, but discrimination was exclusively achieved in aromatic solvents. The most relevant results are resumed in Table 1 and the best result of n/γ discrimination can be observed in Fig. 4.

The relative light outputs of our scintillators were slightly lower than commercial liquid scintillators (Table 1), with the highest value of 64% (compared to a mixture of *p*-terphenyl 4 g L^{-1} +POPOP 0.1 g L^{-1} in toluene) obtained for the naphthalimide/*m*-xylene solution. This value is the same for BC-501A. Table 1 shows also a comparison of rise and fall times for the different scintillators. For both values, the time constants were slightly longer for 1,8-naphthalimide solutions, from 20% up to twice for rise and fall time, respectively. With these results, one should consider that our naphthalimide-containing scintillators are therefore less efficient than commercially available solutions. However, the slowest rise and fall times obtained for our

Table 1
Scintillation and discrimination properties of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1** in aromatic solvents and comparison with efficient scintillators.

Liquid scintillator ^a	Light output (%) ^b	Rise time 20/80 (ns)	Fall time 80/20 (ns)	Figure of merit ^c	θ^d
<i>p</i> -Terphenyl/POPOP (4/0.1 g L ⁻¹) in toluene	100	2.46	7.29	0.6–1.9 (40–280)	5.0
NE213	85	2.77	9.05	0.8–1.8 (35–200)	7.8
Ultima Gold AB	77	2.55	9.90	0.7–1.3 (40–135)	7.0
BC-501A	64	2.73	8.61	1.0–2.4 (35–250)	8.3
1,8-Naphthalimide/ <i>m</i> -xylene	64	2.93	14.86	0.6–1.6 (40–260)	5.0
1,8-Naphthalimide/toluene	59	2.96	14.92	0.6–1.4 (35–250)	5.1
1,8-Naphthalimide/mesitylene	56	3.02	13.82	0.4–1.2 (45–200)	3.5
1,8-Naphthalimide/benzene	51	3.06	15.24	0.3–1.4 (50–200)	7.0
1,8-Naphthalimide/ <i>p</i> -xylene	50	3.01	15.25	0.6–1.4 (40–210)	4.8
1,8-Naphthalimide/ <i>p</i> -isopropylbiphenyl	33	3.45	13.16	0.5–0.9 (45–200)	3.1
1,8-Naphthalimide/styrene	8	2.60	10.07	0	0

^a 10 g L⁻¹ of naphthalimide **1** in the corresponding solvent.

^b Normalized to 100 for the scintillator reference.

^c In parentheses, range of the total charge in pC considered for the figure of merit calculation.

^d Angle in degree formed between neutrons and gamma lobes.

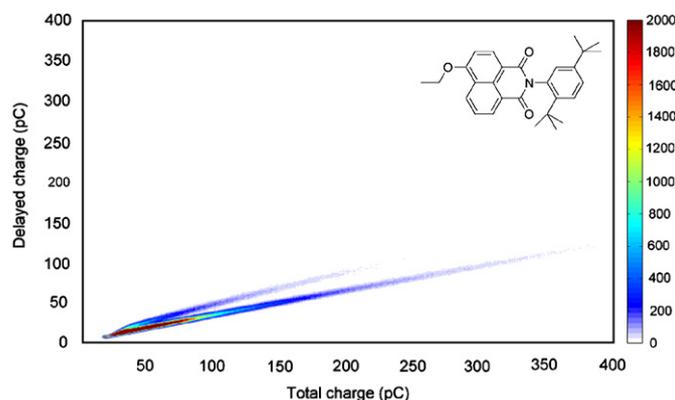


Fig. 4. n/γ Discrimination of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1** in toluene (10 g L⁻¹) saturated in argon.

naphthalimide in styrene are very close to those of NE213, but the former does not discriminate fast neutrons from gamma. Hence, a low value of these parameters is not a crucial parameter for determining the discrimination possibilities of a scintillator.

Two other parameters are much more important in terms of discrimination: the figure of merit and the angle θ formed between the neutrons and the gamma lobes. It must be noticed that the FOM can be calculated only when the gamma events and the neutron events are correctly separated and when statistics are sufficient. Consequently, the range of total charge where the FOM can be correctly calculated is always specified in parentheses. As shown in Table 1, both these factors for 1,8-naphthalimide **1** solubilized in toluene are quite similar to the NE213 values. In benzene, the angle θ reaches the value of the best commercial scintillators.

All the solvents permitting an efficient discrimination present a fluorescence emission at 300–330 nm, which fits well to the absorption maximum of the 1,8-naphthalimide **1**. In the case of styrene, its fluorescence is not only slightly blue-shifted to ca. 285–300 nm, but also known to be a weak fluorophore [3]. This area is not really appropriate for an efficient solvent/solute energy transfer, and as a consequence a weak light output is observed.

The study of the discrimination performances as a function of the naphthalimide concentration revealed that our system was efficient from 3 g L⁻¹ until saturation (ca. 40 g L⁻¹ in xylene at 20 °C). Thus, the figure of merit and the θ angle increase until reaching a plateau at the concentration ca. 20 g L⁻¹.

It is noteworthy that doping a scintillator composed of **1** in toluene at the concentration 10 g L⁻¹ with *p*-terphenyl as primary fluorophore did not afford a better discrimination, in terms of figure of merit or θ angle. This indicates that the simple combination of **1** in the appropriate solvent is able to discriminate, contrary to commercial liquid scintillators. Indeed, they are usually made of complex blends of fluorophores, which are all necessary for the discrimination efficiency of the scintillator.

This first part allowed us to determine the most favourable solvent conditions for the n/γ discrimination with **1** as fluorophore. These newly created scintillators exhibit nearly the same properties as commercial products in terms of light output and decay times. The following section is a discussion about the fluorophore itself, and how slight structural modifications on the core of the 1,8-naphthalimide lead to huge variations in discrimination.

3.2. Substitution effects inside the fluorophore

These first results seem to hint that the major effect on n/γ discrimination efficiency comes primarily from the solvent. With regard to the structure of the parent molecule *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1**, we investigated the electrodonating substituent effect located on the position 4 of the 1,8-naphthalimide (i.e. on the aromatic cycle) and the substituent effect carried by the nitrogen atom of the naphthalimide moiety (located at the *N* position).

All the n/γ discrimination results of liquid scintillators prepared from 10 g L⁻¹ toluenic solutions of 1,8-naphthalimides **1–13** (represented in Fig. 1) are resumed in Table 2. Some examples of discrimination results for molecules whose structure are close to that of **1** (differences located on the substitution of the naphthalimide core) are represented in Figs. 5–8.

As expected, the fluorescence can be modulated by the electrodonating substituent located on the position 4 of the 1,8-naphthalimide, whereas the moiety located on the amine does not have any spectroscopic effect [11]. Thus, oxygen-derived naphthalimides fluoresce in the blue region (close to 420 nm), whereas sulphur-derived naphthalimides fluoresce around 450 nm and nitrogen-derived compounds fluoresce around 500 nm. This property can be very useful since 1,8-naphthalimides-based scintillators can provide different emission spectra without any wavelength shifters, especially for small scintillators where this shift is often incomplete. Regarding the substituent located at the *N* position, bulky groups such as di-*t*-butylphenyl units are

Table 2
 n/γ Discrimination results obtained with differently substituted naphthalimides 1–13.

Compound ^a	Position of the variation	λ_{em} (nm) ^b	Figure of merit	θ
1 ^c	Reference compound	420	0.6–1.4 (35–250)	5.1
2	4	420	0.4–1.1 (35–150)	5.5
3 ^d	4	420	Weak	Weak
4 ^d	4	420	Weak	Weak
5	4	420	No discrimination	
6	4	500	No discrimination	
7	4	500	No discrimination	
8	4	450	0.3–1.2 (40–180)	4.7
9	4	450	0.4–1.0 (64–150)	6.7
10	N	420	No discrimination	
11	N	420	0.2–0.8 (40–180)	3.6
12	4 and N	420	No discrimination	
13	4 and N	500	No discrimination	

^a The 1,8-naphthalimide of interest was made soluble at the concentration of 10 g L^{-1} in toluene and the solution was saturated with argon during several minutes.

^b Approximate data, so as to point out the three different families of 1,8-naphthalimides. The maximum of the 1,8-naphthalimide emission is located at $\pm 5\text{ nm}$ of this approximate value.

^c Discrimination results obtained with compound **1** have been repeated in the table for comparison.

^d Although the figure of merit and the angle θ were visible on discrimination figures, they were too low for a precise measurement.

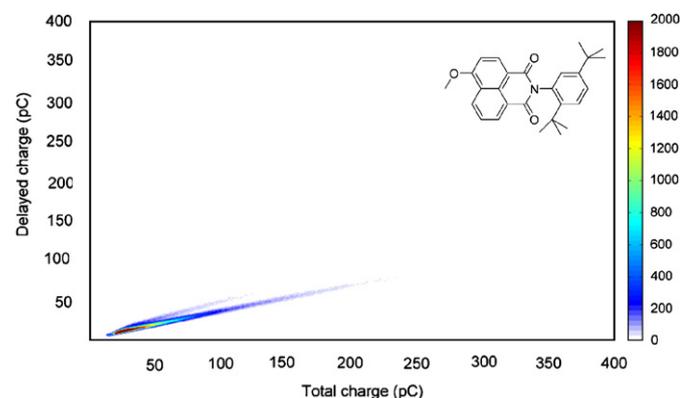


Fig. 5. n/γ Discrimination of *N*-(2,5'-di-*t*-butylphenyl)-4-methoxy-1,8-naphthalimide **2**.

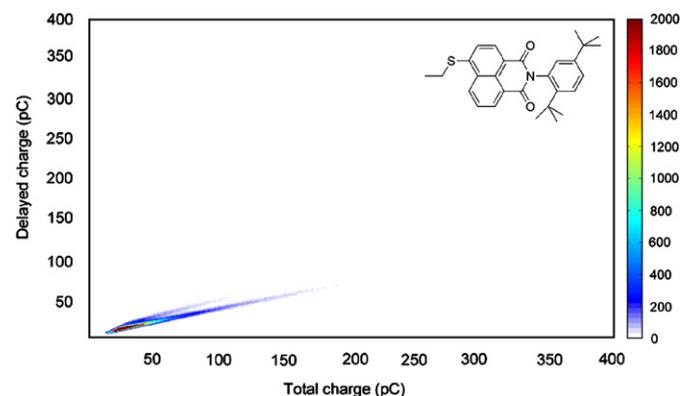


Fig. 6. n/γ Discrimination of *N*-(2,5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethylsulfanyl-1,8-naphthalimide **8**.

preferred since they are expected to reduce self-quenching by preventing adjacent molecules from π -stacking. Moreover, this substituent induces also a huge diminution of the polarity of the

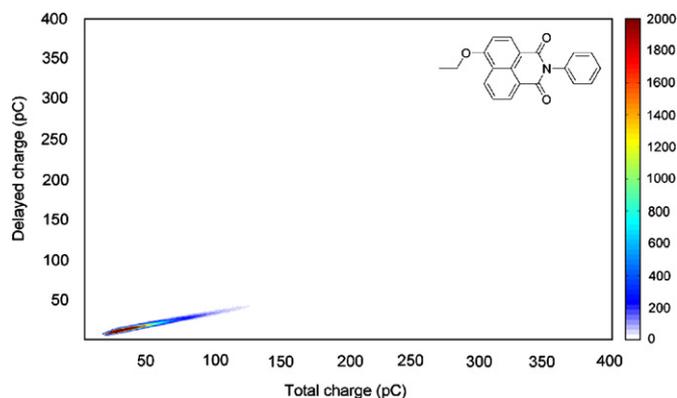


Fig. 7. n/γ Discrimination of *N*-phenyl-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **10**.

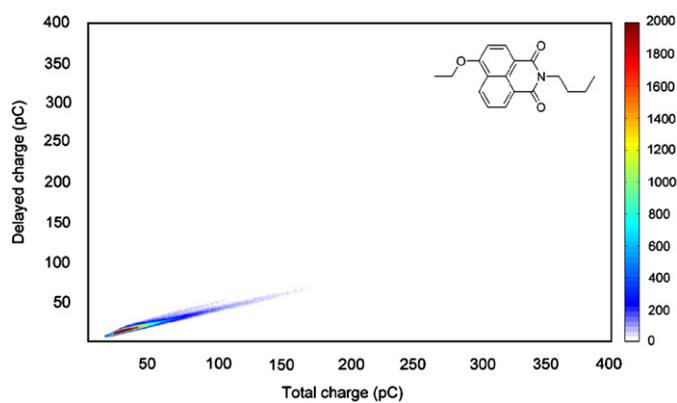


Fig. 8. n/γ Discrimination of *N*-butyl-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **11**.

molecule, thus allowing a better solubility in non-polar solvents such as toluene.

The results compiled in Table 2 and the bi-parametric spectra (Figs. 5–8) clearly show that the effects of the substituents are as significant as the solvent effect on discrimination. Nearly all the 1,8-naphthalimides bearing this di-*t*-butylphenyl bulky substituent are able to discriminate in solution fast neutrons from gamma rays. On the one hand, an electrostatic potential (ESP) calculation of naphthalimide **1** performed with Arguslab software [12] showed that the di-*t*-butylphenyl moiety is extremely electron-enriched, due to the strong field effect from both *tertio*-butyl groups (this figure is presented in the Supplementary data, available at www.sciencedirect.com). The high local electron density might facilitate interactions between neutrons-generated protons recoil and fluorophores. This calculation confirms also the position of the di-*t*-butylphenyl moiety, which in the most energetic favourable state is perpendicular to the naphthalimide core (with the same calculations, the phenyl moiety for compound **10** is deviated of ca. 30° from the naphthalimide).

On the other hand, when we try to figure out the differences between **1** and **2**, only a single CH_2 element is absent for the latter. These compounds have the same spectroscopic characteristics, the same solubility in organic solvents and so on. The main difference may probably arise from the energy of the triplet states. As the wavelength of the singlet state does not have to be confined close to 420 nm for an efficient discrimination (since naphthalimide fluorescing from ca. 400 to 450 nm are able to discriminate), we can assume that the level of the triplet state is changed by varying the substituents. Finally, for compounds fluorescing around 500 nm, discrimination was never observable.

Table 3
Influence of dissolved gases in n/γ discrimination performances in liquid scintillators.

Liquid scintillators and gas concerned ^a		Figure number	FOM ^b	$\langle \text{FOM} \rangle^c$	θ
Ar	O ₂				
1,8-Naphthalimide/toluene		4	0.6–1.6 (35–270)	0.93	5.1
BC-501A		10	1.0–2.4 (35–250)	1.66	8.3
NE213		12	0.8–1.8 (35–200)	1.39	7.8
Ultima Gold AB		–	0.7–1.3 (40–135)	0.91	6.3
	1,8-Naphthalimide/toluene	9	0.5–1.8 (35–250)	1.00	5.5
	BC-501A	11	0.3–1.8 (35–240)	1.12	4.1
	NE213	13	0.3–1.5 (35–220)	0.97	4.1
	Ultima Gold AB	–	0.3–1.2 (40–200)	0.73	4.4

^a The naphthalimide involved in this study is *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1**, at the concentration 10 g L⁻¹ in spectroscopic grade toluene.

^b Figure of merit.

^c Average of the figure of merit in the range 50–100 pC.

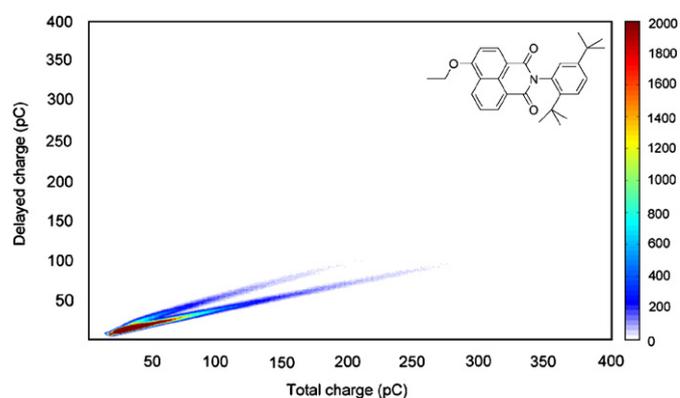


Fig. 9. n/γ Discrimination of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **1** in toluene saturated with oxygen.

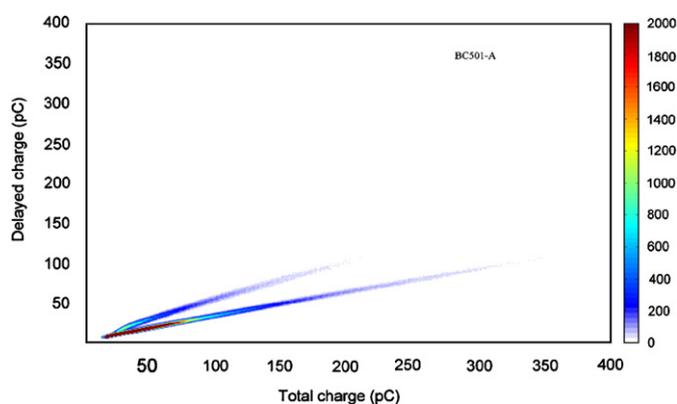


Fig. 10. n/γ Discrimination of BC-501A saturated with argon.

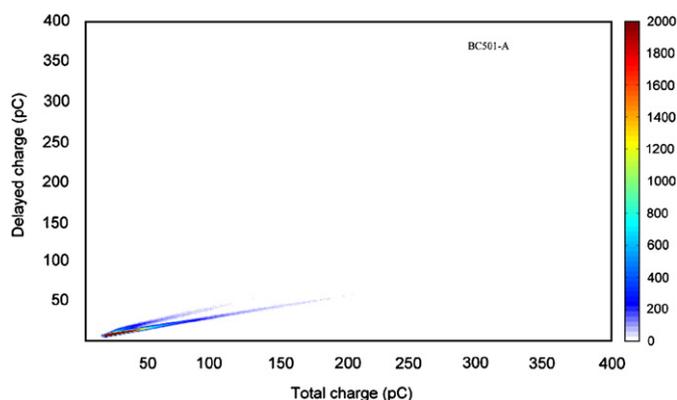


Fig. 11. n/γ Discrimination of BC-501A saturated with oxygen.

3.3. Dissolved gas effect

Dissolved oxygen is known to drastically affect the scintillation of liquid scintillators [13]. It has been demonstrated that this gas is able to quench triplet states and therefore inhibit discrimination. The behaviour of a scintillator composed of the naphthalimide **1** in gas-saturated toluene, either with argon or oxygen, was compared with commercial liquid scintillators in the same conditions. The discrimination results are presented in Table 3 and in the following figures.

Table 3 points out that our naphthalimide-based scintillator remains efficient even when the solvent is saturated with oxygen, whereas the discrimination properties of commercial scintillators are partially affected. Indeed, the neutron and gamma lobes are less defined, the figure of merit and the θ angle decrease as well. The average of the figure of merit calculated in the range 50–100 pC loose 20–30%, depending on the commercial scintillator. To the best of our knowledge, it is the first example in the literature for this kind of statement. Unlike commercial products, these new scintillators do not therefore need a special gaseous treatment before use.

It is also noteworthy that unlike commercial scintillators, our products do not deteriorate with light or time. Indeed, n/γ discrimination with toluidic solutions of **1** prepared several months ago and conserved in the fridge provided similar results to freshly prepared liquid scintillators (Figs. 9–13).

4. Conclusion

We propose herein a new 1,8-naphthalimide fluorophore specially designed for n/γ discrimination. A study of the structure/property relationships showed that both substituents located on 4- and *N*- positions were of importance. The reasons for these effects are still under study, especially for the energetic modelling of the triplet states.

A preliminary study concerning the solvent influence on both scintillation and discrimination properties pointed out that our best scintillator presents relatively similar light output and decay

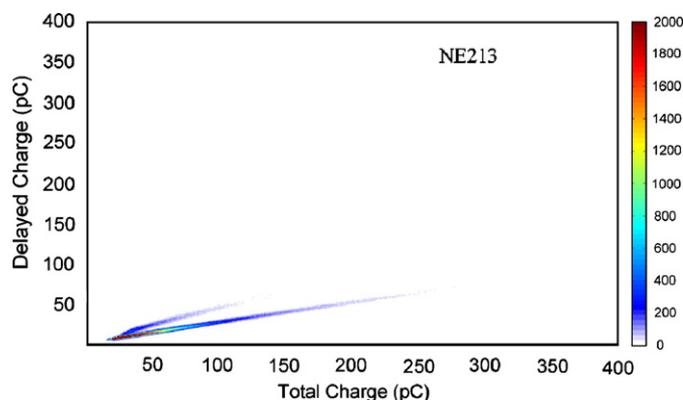


Fig. 12. n/γ Discrimination of NE213 saturated with argon.

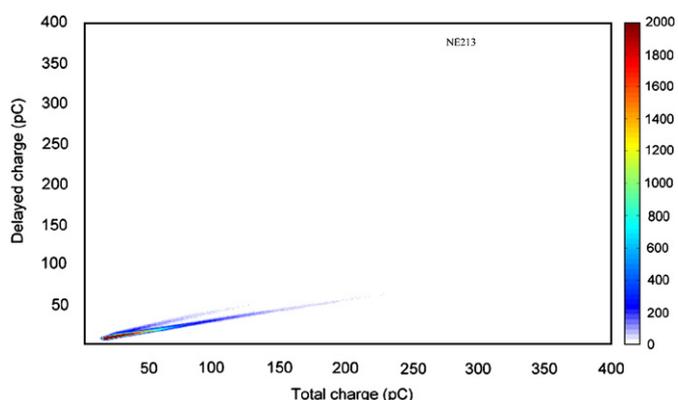


Fig. 13. n/γ Discrimination of NE213 saturated with oxygen.

time, comparable with commercial scintillators. Three main advantages can be retained.

First is the simplicity of the liquid scintillator composition, based on the use of a single naphthalimide dissolved in the appropriate solvent. Indeed, there is no need of primary fluorophore for a good discrimination.

Second is the broad range of concentrations that can be envisaged. Thus, discrimination is visible from only 3 g L^{-1} until saturation of the naphthalimide in the solvent. The discrimination efficiency normalized to the number of counts of a 1,8-naphthalimide/toluene 10 g L^{-1} system (Fig. 4) is much better than NE213 (Fig. 12), since it displays a better energy sensitivity for both neutrons and gamma.

Last, it is now not necessary to remove oxygen dissolved in the medium to observe an efficient discrimination. The study of different analogs of 1,8-naphthalimides will permit us to understand all the mechanisms involved in radiation/scintillator relationships. We have developed maybe the simplest liquid scintillator, available from commercial toluene with a good fluorophore suitable for n/γ discrimination.

Acknowledgements

The authors are indebted to Dr. Nicolas Saettel for his computing calculations on the 1,8-naphthalimide core. This work was carried out with the support of the French governmental agency "Agence Nationale de la Recherche" and NEUTROMANIA program for the grant to M.H.

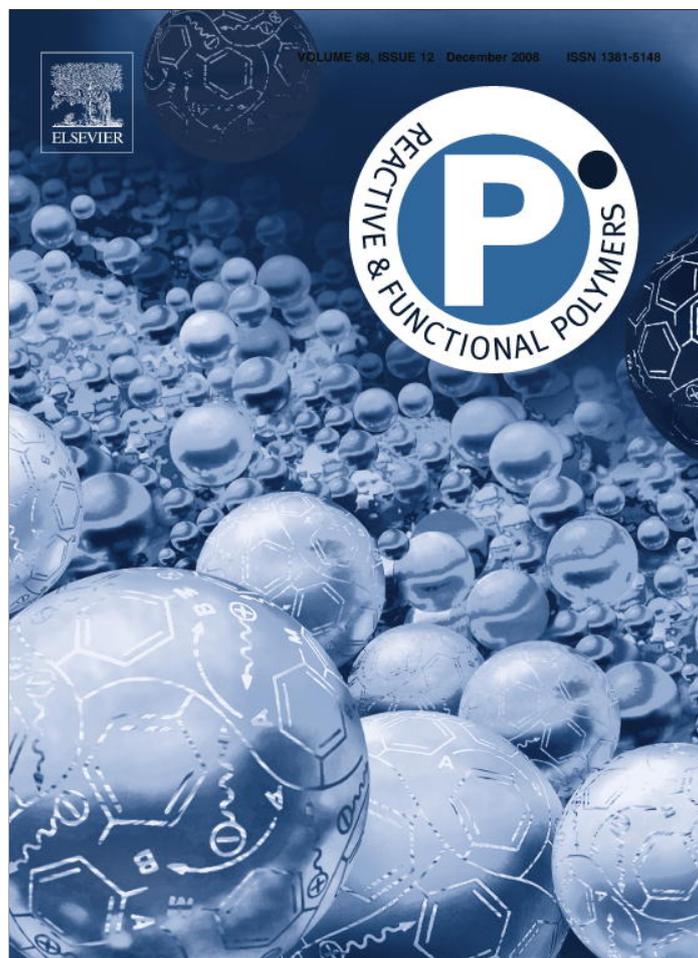
Appendix A. Supplementary materials

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.nima.2009.01.191.

References

- [1] W.L. Buck, R.K. Swank, Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 252.
- [2] F.D. Brooks, R.W. Pringle, B.L. Funt, IRE Trans. Nucl. Sci. NS-7 (1960) 35.
- [3] B. Valeur, Molecular Fluorescence. Principles and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [4] M. Hamel, V. Simic, S. Normand, React. Funct. Polym. 68 (2008) 1671.
- [5] M. Hamel, V. Simic, S. Normand, French Patent Application, deposit number 0850611, 2008/01/31.
- [6] P.L. Le Barny, E.T. Obert, F. Soyler, J.-P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmond, B. Loiseaux, Proc. SPIE 5990 (2005) 195.
- [7] H. Cao, V. Chang, R. Hernandez, M.D. Heagy, J. Org. Chem. 70 (2005) 4929.
- [8] J. Tyman, S. Ghorbanian, M. Muir, V. Tychopoulos, I. Bruce, I. Fisher, Synth. Commun. 19 (1989) 179.
- [9] (a) Z.W. Bell, Nucl. Instr. and Meth. 188 (1981) 105;
(b) For a detailed representation of the technology and physical procedure, refer to S. Normand, B. Mouanda, S. Haan, M. Louvel, Nucl. Instr. and Meth. A 484 (2002) 342.
- [10] (a) S. Yousefi, L. Lucchese, M.D. Aspinall, Nucl. Instr. and Meth. A 598 (2009) 555;
(b) M. Moszyński, G.J. Costa, G. Guillaume, B. Heusch, A. Huck, S. Mouatassim, Nucl. Instr. and Meth. A 350 (1994) 226.
- [11] (a) B.M. Krasovitskii, B.M. Bolotin, Organic Luminescent Materials, Wiley, Weinheim, 1988;
(b) M.S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J.H.P. Tyman, R.G. Brown, P.I. Brittain, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1990) 837.
- [12] ArgusLab 4.0. M.A. Thompson. Planaria Software LLC, Seattle, WA. <<http://www.arguslab.com>>.
- [13] J.B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford, 1964, 299pp.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Reactive & Functional Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/react

Fluorescent 1,8-naphthalimides-containing polymers as plastic scintillators. An attempt for neutron–gamma discrimination

Matthieu Hamel*, Vesna Simic, Stéphane Normand

CEA, LIST, Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2007

Received in revised form 16 September 2008

Accepted 21 September 2008

Available online 30 September 2008

Keywords:

1,8-Naphthalimide

Fluorescent polymer

Plastic scintillator

Neutrons–gamma discrimination

ABSTRACT

This paper deals with the scintillation of fluorescent polymeric materials and their utilization in nuclear detection. Despite the importance of its applications, discrimination between fast neutrons and gamma rays in plastic scintillators remains very difficult due to the extreme sensitivity of these detectors to gamma. We have investigated the relevance of different 4-substituted 1,8-naphthalimides as fluorophores, either dispersed in a polymer matrix or copolymerized with styrene or methyl methacrylate to prepare new scintillating materials. Thus, various polymer pellets (\varnothing 18 mm, length 10–15 mm) incorporating from 0.05% to 1% of naphthalimide were prepared. The charge comparison method commonly used as discrimination technique in nuclear physics experiments was chosen. This technique lies in identifying neutrons from gamma rays by the shape of the light pulse delivered in the scintillator. Preliminary results indicate that the developed scintillators did not satisfy the discrimination criterion.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

People's safety and protection in their everyday life and working place, as well as the maintenance of the quality of the environment have become leitmotivs of nowadays societies. Among the most serious potential dangers, one has to consider the exposure to radiations and ionizing particles. Numerous human activities connected either with nuclear energy production, clinical investigations through radiation or nuclear scientific disciplines require an accurate detection and characterization of radiations and particles.

Neutrons and γ -rays have always constituted a specific problem of detection due mainly to their uncharged nature (non directly ionizing), which requires indirect detection of secondary ionizing particles produced during primary interactions. Thus, fast neutrons produce during elastic scattering recoil nuclei in the material (mainly secondary protons) whereas gamma rays give rise to the formation

of electrons produced either by photoelectric absorption, Compton scattering or pair production.

The main physical property used to discriminate particles in organic scintillators is based on the settlement difference of energy states which is function to the type of ionizing particles. A highly ionizing particle (e.g. alpha or protons) will mainly settle triplet states. As fluorescence is implied in the population of excited states [1], an attentive analysis of this phenomenon should permit to realize an efficient discrimination between highly energetic and lighter particles.

Organic scintillators represent therefore attractive detectors for the discrimination between neutrons and gamma. Liquid scintillators are extremely efficient but are not suitable for detection in nuclear plants due to their inherent flammability. To this aim, solid organic scintillators represent a very attractive alternative due to their broader range of use conditions. These scintillators are divided in two families, organic monocrystals (such as anthracene or stilbene, but the production of large volume monocrystals is extremely expensive and their response is dependant with the particle incident

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 33 25; fax: +33 1 69 08 16 70.
E-mail address: matth.hamel@gmail.com (M. Hamel).

angle) and plastic scintillators. This latter family is probably the best in terms of costs, dimensions and manipulation in harsh conditions. However, only a few publications deal with discrimination between fast neutrons and gamma in plastic scintillators. Only a single publication refers to an efficient pulse shape discrimination in a plastic mixture of *m*- and *p*-isopropylbiphenyl (already known for its advantageous contributions in liquid scintillation [2]), *p*-terphenyl, POPOP in poly(vinyltoluene) [3]. Wurden et al. have investigated the use of plastic scintillating fibres for 14 MeV neutrons detection [4]. Hansen et al. studied the travel speed difference between neutrons and gamma in relatively large-scale plastic scintillators [5], but this method exhibited rapidly several limitations. A precise investigation of the literature revealed a huge lack in the study of n/γ discrimination in plastic scintillators in the 70's and the 80's. This gap prompted us to investigate on the synthesis of new fluorophores and design new plastic scintillators.

Since the efficiency of scintillators is related to their fluorescing capabilities, we oriented our studies on the synthesis and the discrimination possibilities of blue-emitting polymers, and especially we were interested in the use of fluorescent naphthalimides. 1,8-Naphthalimides substituted in the 4-position are known to be excellent chromophores [6] and are widely used in the preparation of organic light emitting devices. For instance, Mei et al. have recently prepared electroluminescent polyfluorenes doped with low quantities of 1,8-naphthalimides, whose fluorescence colour can be tuned simply by changing the ratio of 1,8-naphthalimide [7]. The interesting properties of 1,8-naphthalimides have also been exploited in biological fluorescent labelling [8] and as antiviral agents [9] or prodrugs [10], in the preparation and the colouration of synthetic fibres [11], as laser dyes [12], photosensors for metallic cations [13], stabilizers for plastic materials [14], in the generation of functional images [15] and in the preparation of liquid crystals [16]. Some naphthalimides are also able to phosphoresce at 77 K [17]. The best advantage of 1,8-naphthalimides is the possibility to tune precisely the emission wavelength as desired, from blue to red [18].

One of us was already involved in the characterization of fluorescent naphthalimide-containing polymers for the detection of nitroaromatic compounds [19]. The chelation of the target analyte induced a decline of the fluorescence, which could therefore be analyzed precisely. The use of a bulky naphthalimide as pendant chromophore, namely *N*-2',5'-di-*t*-butylphenyl-1,8-naphthalimide was computationally designed to reduce fluorescence quenching at high concentration inside the polymer, as the di-*t*-butylaniline system is perpendicular to the naphthalimide moiety.

We decided therefore to investigate the use of various 1,8-naphthalimides bearing this bulky group as chromophores for n/γ discrimination. After some preliminary and successful results about n/γ discrimination in 1,8-naphthalimide-containing liquid media [20], we transposed our systems in the plastic state. The synthesis, complete characterization of these 1,8-naphthalimides and their

copolymerization and/or integration into polymer matrices will be depicted below.

2. Experimental section

2.1. Chemistry and physicochemical characterizations

Unless otherwise stated, all reagents and solvents were of commercial grade (Aldrich) and used as received. Quinoline, hexamethylphosphoramide (HMPA), CH_2Cl_2 and dimethylformamide (DMF) were distilled over calcium hydride prior to use. Styrene and methyl methacrylate (MMA) were slowly distilled. 2-Naphthol was crystallized from hot water prior to use. Compounds **2** and **3** were prepared according to the procedure described by Grabchev and Konstantinova [21]. UV/VIS spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrometer at room temperature. Fluorescence spectra were obtained with a Hitachi F-4500 spectrofluorimeter at room temperature. Fluorescence spectra were recorded with an excitation wavelength corresponding to the absorption maximum of the studied species. Melting points were measured with a Kofler bench and are uncorrected. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded in CDCl_3 on Bruker DPX 250 or DRX 400 instruments. Chemical shifts are referenced to TMS for ^1H and to the solvent residual peak for ^{13}C . Coupling constants (J) are expressed in Hertz. IR spectra were recorded on a Nicolet 8700 FT-IR. Elemental analyses were obtained from a Thermoquest NA 2500 instrument. Molecular weight measurements were performed by gel permeation chromatography (GPC) in THF solvent using a calibration curve of polystyrene standards. NMR, elemental analyses and GPC were realized in collaboration with the Laboratory of Molecular and Thio-organic Chemistry (LCMT) in Caen, France.

2.1.1. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-bromo-1,8-naphthalimide **1** [22]

In a round-bottom flask equipped with a condenser, 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2.934 g, 10.06 mmol) and 2,5-di-*t*-butylaniline (4.131 g, 20.12 mmol) were recovered by quinoline. Zinc acetate dihydrate (773 mg, 3.52 mmol) was added and the mixture was heated at 200 °C for 5 h. After cooling to room temperature, the mixture was poured in acidic water. pH was controlled to be acidic. The aqueous layer was fully extracted with dichloromethane. After drying with sodium sulfate, the extract was concentrated and the crude product was purified on silica gel chromatography (eluent toluene, $R_f = 0.35$). The oily residue was finally crystallized from heptane to afford a beige solid (4.583 g, 93%; Lit.[19a] 40%). MP: 214 °C (dec., heptane, Lit.[19a] 233 °C) ^1H NMR (250 MHz) δ 1.19 (s, 9H, CH_3); 1.23 (s, 9H, CH_3); 6.91 (d, 1H, $J = 2.2$, H_6); 7.37 (dd, 1H, $J = 8.7$, $J = 2.2$, H_4); 7.48–7.52 (m, 1H, H_3); 7.80 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 7.2$, H_6); 7.99 (d, 1H, $J = 8.0$); 8.38 (d, 1H, $J = 8.1$); 8.55 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 1.3$); 8.64 (dd, 1H, $J = 7.2$, $J = 1.3$). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 31.2, 31.7, 34.2, 35.4, 122.6, 123.5, 126.3, 127.6, 128.1, 128.7, 129.4, 130.5, 130.8, 131.1, 131.6, 132.4, 132.5, 133.5, 143.7, 150.1,

164.52, 164.57. IR (neat, cm^{-1}): 2960, 2873, 1666, 1589, 1496, 1357, 1234.

2.1.2. *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-methoxy-1,8-naphthalimide **2**

White solid (62%, $R_f = 0.3$, CH_2Cl_2). MP: 230 °C (acetone). ^1H NMR (250 MHz) δ 1.27 (s, 9H, CH_3); 1.31 (s, 9H, CH_3); 4.15 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$); 6.99 (d, 1H, $J = 2.2$, H_6); 7.08 (d, 1H, $J = 8.3$); 7.43 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 2.2$); 7.57 (d, 1H, $J = 8.5$); 7.74 (t, 1H, $J = 7.6$); 8.60–8.67 (m, 3H). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 31.2, 31.7, 34.2, 35.5, 56.3, 105.2, 115.5, 122.8, 123.8, 126.0, 126.1, 127.8, 128.6, 128.9, 129.8, 132.0, 133.1, 133.9, 143.8, 149.9, 161.0, 164.9, 165.5. IR (neat, cm^{-1}): 2960, 2869, 1700, 1666, 1591, 1355, 1236. Anal. Clcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O : C, 76.39; H, 7.12; N, 3.30. Found: C, 76.7; H, 7.4; N, 3.6.

2.1.3. *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **3**

Clear yellow solid (84%, $R_f = 0.6$, CH_2Cl_2). MP: 201 °C (pentane). ^1H NMR (250 MHz) δ 1.27 (s, 9H, CH_3); 1.31 (s, 9H, CH_3); 1.63 (t, 3H, $^3J = 6.9$, CH_3); 4.38 (qd, 2H, $^3J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.99 (d, 1H, $J = 2.1$, H_6); 7.06 (d, 1H, $J = 8.3$); 7.43 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 2.1$); 7.57 (d, 1H, $J = 8.5$); 7.73 (t, 1H, $J = 7.9$); 8.58–8.67 (m, 3H). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 14.6, 30.3, 31.7, 34.2, 35.5, 64.8, 105.8, 115.2, 122.8, 123.8, 125.9, 126.0, 127.9, 128.6, 129.0, 129.9, 131.9, 133.2, 133.9, 143.8, 149.9, 160.4, 165.0, 165.6. IR (neat, cm^{-1}): 2964, 2873, 1704, 1664, 1589, 1353, 1238. Anal. Clcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O : C, 76.68; H, 7.35; N, 3.19. Found: C, 77.1; H, 7.3; N, 3.7.

2.1.4. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-(2''-naphthoxy)-1,8-naphthalimide **4**

Compound **1** (162 mg, 0.349 mmol), 2-naphthol (52.8 mg, 0.366 mmol) and KOH (23.9 mg, 0.366 mmol) were mixed in DMF (5 mL) and the mixture was heated at 100 °C during 24 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and 20 mL of a 0.1 N NaOH aqueous solution was added. The formed yellow precipitate was filtered off, washed, dried and purified by silica gel chromatography (eluent Et_2O /pentane 80/20). A clear yellow solid was isolated after crystallization from pentane (152 mg, 82%). MP: 160 °C (dec., pentane) ^1H NMR (250 MHz) δ 1.29 (s, 9H, CH_3); 1.31 (s, 9H, CH_3); 6.99–7.02 (m, 2H); 7.35–7.64 (m, 6H); 7.81–8.00 (m, 4H); 8.51 (d, 1H, $J = 8.3$); 8.73 (dd, 1H, $J = 7.3$, $J = 1.1$); 8.82 (dd, 1H, $J = 8.4$, $J = 1.1$). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 30.4, 31.7, 34.1, 35.5, 111.0, 117.1, 117.3, 120.4, 123.1, 124.2, 125.9, 126.1, 126.6, 127.1, 127.5, 127.8, 128.0, 128.7, 128.8, 130.2, 130.7, 131.3, 132.3, 133.0, 133.2, 134.3, 143.8, 150.0, 152.5, 160.1, 164.7, 165.4. IR (neat, cm^{-1}): 2960, 2875, 1704, 1668, 1591, 1351, 1236. Anal. Clcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{NO}_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O : C, 80.57; H, 6.39; N, 2.61. Found: C, 81.0; H, 6.6; N, 3.0.

2.1.5. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-(2''-hydroxyethylmethylamino)-1,8-naphthalimide **5** [22]

1,8-Naphthalimide **1** (1.1 g, 2.37 mmol) was dissolved in HMPA (5 mL). 2-methylaminoethanol (379 μL ,

4.74 mmol), K_2CO_3 (425 mg, 3.08 mmol) and 2 drops of aliquat® 336 were added. The mixture was heated at 80 °C during 18 h, cooled to room temperature and poured in 1 N HCl. The resulting precipitate was filtered, washed with water and dried under vacuum. This solid was purified on silica gel chromatography (eluent CH_2Cl_2 , $R_f = 0.2$) to afford a yellow solid (782 mg, 72%; Lit. [19a] 67.7%). MP: 136–140 °C (dec., Lit. [19a] 189 °C) ^1H NMR (250 MHz) δ 1.20 (s, 9H, CH_3); 1.23 (s, 9H, CH_3); 1.70 (br s, 1H, $-\text{OH}$); 3.04 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.44–3.47 (m, 2H, CH_2); 3.87–3.92 (m, 2H, CH_2); 6.90 (d, 1H, $J = 2.2$, H_6); 7.22 (t, 1H, $J = 7.2$); 7.35–7.38 (m, 1H); 7.48–7.51 (m, 1H); 7.66 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 7.2$); 8.48 (d, 1H, $J = 8.0$); 8.56 (dd, 1H, $J = 7.2$, $J = 1.2$); 8.61 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 1.2$). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 31.2, 31.7, 34.2, 35.5, 41.8, 58.6, 59.5, 115.5, 116.8, 123.6, 125.6, 126.0, 126.4, 127.8, 128.6, 130.5, 130.8, 131.5, 132.7, 133.1, 143.8, 149.9, 156.6, 164.9, 165.5. IR (neat, cm^{-1}): 3502, 2964, 2879, 1697, 1650, 1581, 1357. Anal. Clcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 75.95; H, 7.47; N, 6.11. Found: C, 75.8; H, 7.9; N, 6.2.

2.1.6. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-[2''-(*p*-vinylbenzyloxy)ethylmethylamino]-1,8-naphthalimide **6** [22]

In an argon atmosphere, sodium hydride (3.115 mmol) previously washed from its mineral oil was recovered with DMF (7 mL). Naphthalimide **5** (1 g, 2.18 mmol) dissolved in 1 mL of DMF was added dropwise at 0 °C. The reaction mixture was stirred during 30 min at room temperature and was cooled again at 0 °C for the addition of *p*-vinylbenzyl chloride (325 μL , 2.077 mmol). The reaction was stirred for 3 h and was quenched with 50 mL of 1 N HCl. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . The organic layer was dried, filtered and evaporated to afford a yellow oil which was further purified on silica gel chromatography (eluent CH_2Cl_2 , $R_f = 0.35$). A yellow solid was isolated (740 mg, 62%; Lit. [19a] 57%). MP: 70–72 °C (dec.) ^1H NMR (250 MHz) δ 1.21 (s, 9H, CH_3); 1.24 (s, 9H, CH_3); 3.04 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.53–3.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.71–3.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 4.48 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.18 (dd, 1H, $J^{\text{cis}} = 11.5$, $J^{\text{gem}} = 0.8$, $\text{CH}_2=\text{C}$); 5.68 (dd, 1H, $J^{\text{trans}} = 17.5$, $J^{\text{gem}} = 0.8$, $\text{CH}_2=\text{C}$); 6.65 (dd, 1H, $J^{\text{trans}} = 17.5$, $J^{\text{cis}} = 10.7$, $\text{CH}=\text{C}$); 6.90 (d, 1H, $J = 2.2$, H_6); 7.15–7.22 (m, 3H); 7.30–7.37 (m, 3H); 7.49 (d, 1H, $J = 8.5$); 7.59 (dd, 1H, $J = 8.5$, $J = 7.5$); 8.45 (d, 1H, $J = 8.2$); 8.54 (dd, 1H, $J = 7.3$, $J = 1.0$); 8.64 (dd, 1H, $J = 7.5$, $J = 1.2$). ^{13}C NMR (62.9 MHz) δ 31.2, 31.7, 34.2, 35.5, 41.3, 57.1, 67.6, 73.0, 114.0, 115.0, 116.1, 123.5, 125.2, 125.9, 126.1, 126.3, 127.78, 127.83, 128.6, 130.6, 131.3, 131.4, 132.7, 133.2, 136.4, 137.2, 137.5, 143.8, 149.8, 156.6, 165.0, 165.5. IR (neat, cm^{-1}): 2962, 2869, 1700, 1658, 1585, 1357, 1236. Anal. Clcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2}$ H_2O : C, 78.18; H, 7.42; N, 4.80. Found: C, 78.1; H, 7.8; N, 5.1.

2.1.7. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-[(2''-methacryloyloxyethyl)methylamino]-1,8-naphthalimide **7**

To a solution of **5** in dry CH_2Cl_2 (395 mg, 0.861 mmol in 10 mL) was added methacrylic acid (73 μL , 0.861 mmol), DCC (177.7 mg, 0.861 mmol) and DMAP (10.5 mg,

0.086 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. The solvent was evaporated and the residue directly purified on silica gel chromatography (eluent CH₂Cl₂/acetone 90/10, *R_f* = 0.58) to give a yellow oil which was further crystallized in yellow crystals (316 mg, 69%). MP: 158–159 °C. ¹H NMR (400 MHz) δ 1.30 (s, 9H, CH₃); 1.33 (s, 9H, CH₃); 1.89 (s, 3H, CH₃-C); 3.17 (s, 3H, CH₃-N); 3.69–3.80 (m, 2H, CH₂); 4.45–4.56 (m, 2H, CH₂); 5.56 (s, 1H, CH₂=C); 6.00 (s, 1H, CH₂=C); 7.00 (d, 1H, *J* = 2.0, H₆); 7.28–7.31 (m, 1H); 7.45 (dd, 1H, *J* = 8.4, *J* = 1.6); 7.59 (d, 1H, *J* = 8.8); 7.73 (t, 1H, *J* = 7.2); 8.57 (t, 2H, *J* = 8.8); 8.65 (d, 1H, *J* = 7.2). ¹³C NMR (100.6 MHz) δ 18.7, 31.6, 32.1, 34.6, 35.9, 41.6, 56.2, 61.9, 115.9, 117.0, 124.0, 125.9, 126.4, 126.5, 126.6, 128.2, 129.0, 130.9, 131.3, 131.9, 133.1, 133.6, 136.3, 144.2, 150.3, 156.8, 165.3, 165.9, 167.5. IR (neat, cm⁻¹): 2962, 2867, 1718, 1697, 1656, 1585, 1471, 1359, 1232. Anal. Clcd for C₃₃H₃₈N₂O₄: C, 75.26; H, 7.27; N, 5.32. Found: C, 75.5; H, 7.4; N, 5.9.

2.1.8. Synthesis of *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-allyloxynaphthalimide **8**

The aryl bromide **1** (500 mg, 1.077 mmol) and KOH (77.2 mg, 1.184 mmol) were recovered with 1 mL of allyl alcohol. The reaction mixture was heated at 70 °C and the evolution of the reaction was monitored by TLC. After complete conversion, the alcohol in excess was evaporated and the oil was treated with pentane until obtaining a yellow solid. A pale yellow solid (344 mg, 72%) was finally isolated after purification on silica gel chromatography (eluent CH₂Cl₂, *R_f* = 0.5). MP = 183–184 °C. ¹H NMR (400 MHz) δ 1.27 (s, 9H, CH₃); 1.30 (s, 9H, CH₃); 4.87–4.89 (m, 2H, CH₂-O); 5.43 (dd, 1H, *J^{cis}* = 10.4, *J^{gem}* = 1.4, CH₂=C); 5.56 (dd, 1H, *J^{trans}* = 17.6, *J^{gem}* = 1.4, CH₂=C); 6.15–6.23 (m, 1H, CH=C); 6.98 (d, 1H, *J* = 2.0, H₆); 7.07 (d, 1H, *J* = 8.4); 7.42 (dd, 1H, *J* = 8.8, *J* = 2.4); 7.56 (d, 1H, *J* = 8.8); 7.74 (dd, 1H, *J* = 8.4, *J* = 7.6); 8.59 (d, 1H, *J* = 8.4); 8.64–8.68 (m, 2H). ¹³C NMR (100.6 MHz) δ 31.6, 32.1, 34.6, 35.9, 70.1, 106.7, 116.0, 119.2, 123.3, 124.3, 126.4, 126.5, 128.3, 129.0, 129.4, 130.3, 132.3, 132.4, 133.5, 134.2, 144.2, 150.3, 160.3, 165.3, 165.9. IR (neat, cm⁻¹): 2962, 2873, 1702, 1662, 1589, 1355, 1234. Anal. Clcd for C₂₉H₃₁NO₃: C, 78.88; H, 7.08; N, 3.17. Found: C, 78.9; H, 7.1; N, 3.6.

2.2. General procedure for the preparation of polymer pellets for *n*/ γ discrimination studies

The bulk, self-initiated polymerization of styrene, vinyltoluene or MMA was carried out under inert atmosphere. The analytically pure fluorophore and the monomer were added in a glass tube preliminary dried and filled with argon. After several freeze-pump-thaw cycles, the tube was sealed and placed in an oven heated at the corresponding temperature: 75, 85 and 105 °C for PMMA, polystyrene (PS) and poly(vinyltoluene) (PVT) pellets, respectively. After a few days the temperature was increased so as to complete the polymerization in its entirety. When polymerization was completed (ca. 5–7 days), the glass tube was broken and the pellet was recovered. One of its edges was machined and polished while

the others were recovered with a TiO₂ painting for improving light collection in the direction of the photocathode entrance window. NMR spectra of these polymers as well as GPC chromatograms indicated an absence of residual monomers.

2.3. Physics

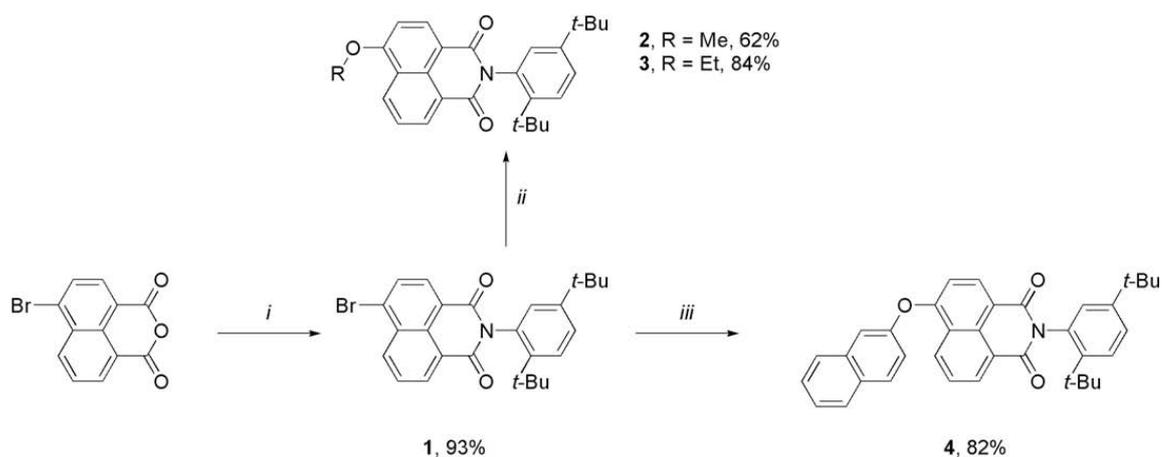
A 74 MBq ²⁵²Cf source and a 48 kBq ⁶⁰Co source were used as the neutron-gamma and the gamma source, respectively. The plastic scintillator was connected with silicon optical grease (Dow Corning) to the photocathode of the photomultiplier. The charge comparison method [23,24] was chosen for the measurement of *n*/ γ discrimination. The total charge and the tail charge (measured over the half of the signal fall) were simultaneously recorded and computed in a bi-parameter spectrum, which was normalized regarded to the total number of events. This method is based on the time settlement difference between singlet and triplet states (i.e. different lifetimes). Indeed, the excitation energy level is a function of the interacting particle, which means that relevant informations are part of the queue signal (triplet states have longer lifetimes than singlet ones).

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of fluorophores

At first we investigated the design and the preparation of various fluorescent 1,8-naphthalimides and their incorporation into a PS matrix. Their synthesis is described in Scheme 1. Starting from commercially available 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride **1**, the alkyloxy and aryloxy derivatives (compounds **2**, **3** and **4**, respectively) were synthesized according to the procedure described by Grabchev et al. [21]. A slight modification of this procedure was necessary for the preparation of **4**, as the corresponding alcohol (namely 2-naphthol) could not serve as both reactant and solvent. The reaction performed in DMF was almost as efficient as in ethanol, as the desired naphthalimide was isolated in high yield.

The photophysical properties of these fluorophores are described in Table 1. All these molecules exhibit a bluish fluorescence due to the presence of the ether function on the 4-position of the naphthalimide. Substitution of an aliphatic to an aromatic alcohol did not change these properties, since the absorption and emission spectra are nearly similar for both compounds **2**, **3** and **4**. The sole consequence resulted in a decrease of the molar absorption coefficient and an increase in the Stokes shift. It means therefore that only the naphthalimide function and the nature of the heteroatom linked on the 4-position are responsible of the fluorescence emission. In all cases the molar extinction coefficient ϵ is higher than 14,900 L mol⁻¹ cm⁻¹, indicating that the absorption spectrum is primarily attributed to a $\pi \rightarrow \pi^*$ electron transfer. The Stokes shifts $\Delta\nu$ observed are in the range 3490–4010 cm⁻¹, which is fairly higher than those reported in the literature [16a].



Scheme 1. Synthesis of compounds **1–4**. Reagents and conditions: (i) 2,5-di-*t*-butylaniline, quinoline, zinc acetate dihydrate, 200 °C, 5 h; (ii) KOH, alcohol, reflux, 5 h; (iii) KOH, 2-naphthol, DMF, 100 °C, 24 h.

Table 1
Spectral parameters of compounds **2–4**

Compound ^a	λ_A^{\max} (nm)	λ_F^{\max} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^b
2	367	421	39,700	3,494
3	363	424	33,600	3,963
4	361	422	14,900	4,004

^a Spectra recorded in toluene at room temperature.

^b Stokes shift, which corresponds to the formula $\Delta\nu = 1/\lambda_A^{\max} - 1/\lambda_F^{\max}$ in cm⁻¹.

3.2. Synthesis of copolymers

Barashkov et al. have demonstrated that the luminescent properties of a plastic scintillator were dependent to the method of which these luminophores were integrated. Thus, the quantum yield was nearly twice when the fluorophore was incorporated into the polymer chain [25,26]. We decided therefore to synthesize different 4-substituted 1,8-naphthalimides bearing a double bond which could be polymerizable either with styrene or with methyl methacrylate. Their synthesis is depicted in Scheme 2. Monomers **6** and **7** were both readily obtained in three steps from commercially available 4-bromonaphthalic anhydride. The polymerization was realized without adjunction of any initiator or solvent so as to obtain the best quality for the pellets. This hypothesis has been confirmed in separate experiments, where the incorporation of unnecessary compounds decreased the fluorescence and/or the quality of the pellets.

The preparation of pellets by self-initiated thermal free radical polymerization permitted to obtain high molecular weight polymers (Table 2). Indeed, the weight average molecular weight (M_w) and the polydispersity index (M_w/M_n) of these polymers were estimated in the range 230,000–550,000 g mol⁻¹ and 1.54–1.84, respectively. In the case of the copolymerization of styrene with monomer **8**, the highest M_w observed for **P-8** did not exceed 300,000 g mol⁻¹ ($M_w/M_n = 2.0$), probably because of degradative chain transfer process usually occurring with this type of monomer [27]. This reaction occurs with the

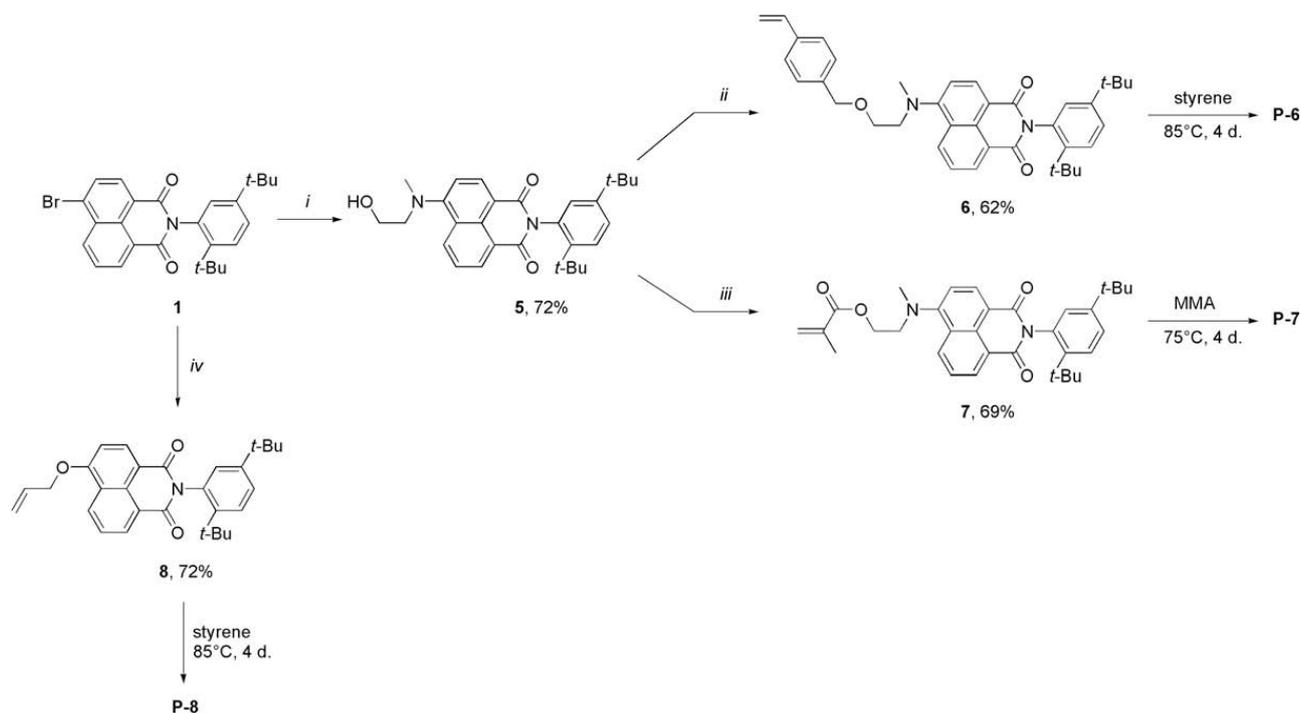
abstraction of the hydrogen atom of the allyl group by the radicals so that a stable low-reactive allyl “transfer” radical is formed. The fraction of degradative chain transfer is known to be particularly high in the case of allylic ethers. This results in the kinetic chain termination and formation of only low molecular weight oligomeric products.

Recently the group of Bojinov described the preparation of copolymers incorporating acrylonitrile and 4-allylamino-1,8-naphthalimides fragments [28]. Hence, the free radical polymerization of acrylonitrile with these 1,8-naphthalimides was revealed to be efficient, with chemical yields comparable to the synthesis of polyacrylonitrile under the same conditions but without fluorescent monomer. Despite the fact that the allylic fluorophore was not entirely copolymerized, no degradative chain transfer was highlighted for this copolymerization.

Finally, the highest M_w was obtained for the PMMA-derived pellet, with a value reaching 1,400,000 (equivalent to PS standards) and a polydispersity index of 1.32.

A complete conversion of monomers to polymers is crucial since residual monomers are known to deteriorate the fluorescence properties of the scintillators [29]. The polymerization was therefore occasionally checked by ¹H NMR by cutting a random portion of the pellet so as to verify the content of residual monomer. Usually after 5 or 6 days the polymerization process was totally completed; if ever residual monomer was detected, the pellet was heated until total conversion was reached. Due to the low content of incorporated 1,8-naphthalimide, NMR spectra of each pellet studied were nearly identical to the polymer matrix (PS, PVT or PMMA). Only the singlet peaks relative to the di-*t*-butyl moieties could be sparkly visualized.

We did not attempt to increase the incorporation rate up to 1%, due to the strong yellow colour of monomers **6** and **7**. As this yellow, green-fluorescing colour is due to the presence of an amino group in the 4-position of the 1,8-naphthalimide [6,30], we investigated the preparation of 4-alkoxy-1,8-naphthalimides, whose fluorescence is usually blue-shifted. Bojinov et al. have reported the synthesis of blue fluorescing copolymers of styrene and 4-allyloxy-1,8-naphthalimides [31]. When we applied their



Scheme 2. Synthesis of compounds **5–8** and polymers **P-6–P-8**. Reagents and conditions: (i) 2-methylaminoethanol, K_2CO_3 , aliquat[®] 336, HMPA, 80 °C, 18 h; (ii) *p*-vinylbenzylchloride, NaH, DMF, 20 °C, 3 h; (iii) methacrylic acid, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , 20 °C, 24 h; (iv) allyl alcohol, KOH, 70 °C, 7 h.

Table 2
Molecular weight characteristics of polymers

Entry	(co)polymer ^a	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	M_w/M_n
1	PS + 2 (0.2%)	357,300	549,200	1.54
2	PS + 4 (0.2%)	127,000	233,600	1.84
3 ^b	P-6 (0.5%)	13,600	28,000	2.06
4	P-6 (0.1%)	264,200	459,700	1.74
5	P-7 (0.05%)	1,034,200	1,371,200	1.32
6 ^c	P-8 (1%)	151,000	301,300	1.99

^a The value in parentheses represents the incorporation ratio of the fluorophore.

^b Polymer prepared from AIBN assisted radical polymerization.

^c Polymer prepared from benzoyl peroxide assisted radical polymerization.

methodology to the preparation of our 4-allyloxy-1,8-naphthalimide derivative **8** (i.e. $NaOH_{aq}$ and TBAB in a phase transfer catalysis system), the conversion of the reaction was very poor, even after several days, and we observed only traces of **8**. This product was finally isolated in good yield by using the conditions of Grabchev [21] already adapted for the preparation of **2**, **3** and **4**. However, copolymerization of this monomer with styrene was not completely efficient (at least in our conditions, i.e. bulk self-initiated polymerization), since the pellet of polystyrene incorporating **8** presented several coloured centres, indicating a heterogeneity in the dispersion of the fluorophore in the matrix. We tested therefore Grabchev's procedure for the preparation of a copolymer between styrene (99%) and **8** (1%). The awaited polymer was successfully isolated (yield 52%) with an incorporating ratio of **8** corresponding to ca. 90% of the initial amount. Unfortunately, the harsh conditions required for the preparation of a pellet suitable for physical experiments (i.e. melting the pow-

der **P-8** at 200 °C under high vacuum) resulted in the partial degradation of the polymer.

3.3. Photophysical properties of fluorescent monomers and corresponding polymers

Absorption and fluorescence spectra of monomers **6–8** are represented in Fig. 1. The characteristics of the monomers and their corresponding copolymers are resumed in Table 3. Obviously, the spectral properties of compounds **6** and **7** are quite similar, indicating that the chain linking the fluorophore to the polymer does not affect the fluorescence properties. Substitution of the amino moiety by an allyloxy group induced a blue-shift of ca. 40 nm in absorption and ca. 70 nm in emission, therefore decreasing the Stokes shift.

3.4. n/γ Discrimination

All the pellets prepared were tested in neutron/gamma discrimination experiments. The most relevant results are resumed in Table 4. Different incorporation ratios of fluorophores in the copolymer have been investigated for PS + **3** and **P-6**. We have also tested the adjunction of pyrene as the primary fluorophore, since its emission spectrum fits well with the absorption spectrum of the naphthalimide **6** (Table 4, entry 3 and Fig. 2). The addition of pyrene as a primary fluorophore can be useful for increasing the n/γ discrimination. This doping resulted only in an enhancement of the fluorescence clearly visible on the charge comparison method spectrum.

After the acquisition sequence (usually a few hours), a biparametric spectrum linking the delayed charge to the

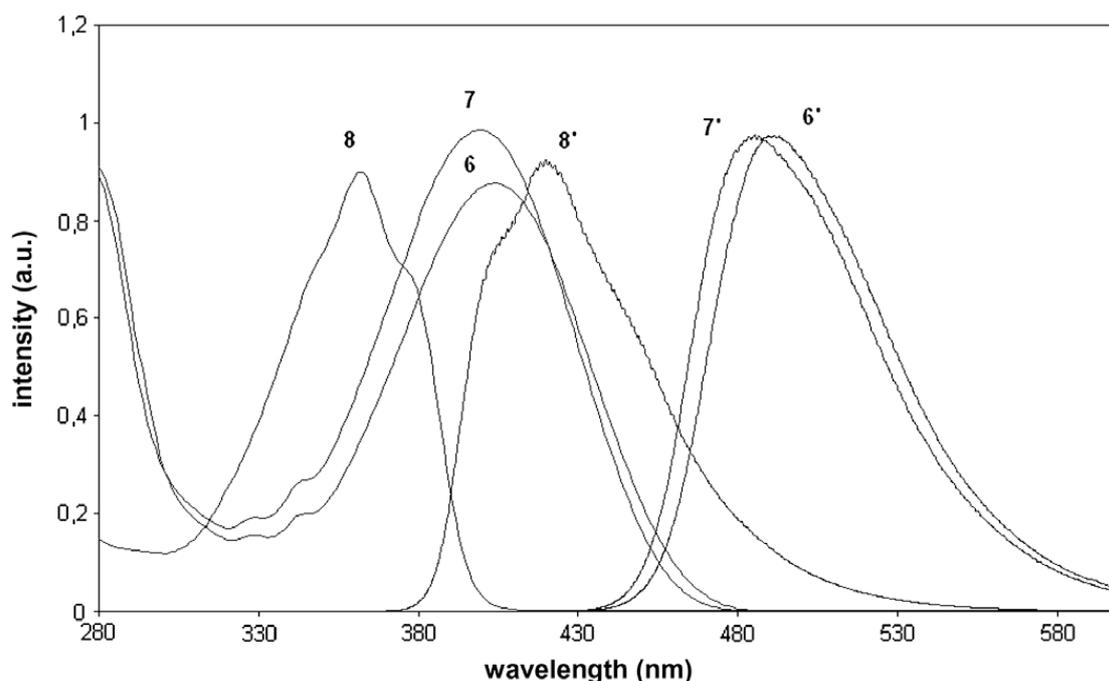


Fig. 1. Absorption (6–8) and emission (6'–8') spectra in toluene for compounds 6–8.

Table 3
Spectral parameters of compounds 6–8 and polymers P-6–P-8

Compound ^a	λ_A^{\max} (nm)	λ_F^{\max} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ^b
6	404	493	11,400	4468
7	399	485	16,800	4444
8	362	420	14,900	3815
P-6	417	509	16,000	4357
P-7	410	502	13,300	4470
P-8	368	434	18,000	4132

^a Spectra recorded in toluene for compounds 6–8 and in 1,1,2-trichloroethane for polymers P-6–P-8.

^b Stokes shift.

Table 4

Composition of plastic scintillators engaged in n/γ discrimination

Entry	Composition (% fluorophore)	n/γ Discrimination
1	PS + 2 (0.2%)	Ineffective
2	PS + 3 (0.2%)	Ineffective
3	PS + 3 (2%)	Ineffective
4	PVT + 3 (0.2%)	Ineffective
5	PVT + 3 (2%)	Ineffective
6	PS + 4 (0.2%)	Ineffective
7	P-6 (0.1%)	Ineffective
8	P-6 (0.1%) + pyrene (1%)	Ineffective
9	P-6 (1%)	Ineffective
10	P-7 (0.05%)	Ineffective
11	P-8 (0.2%)	Ineffective

total charge is obtained. Thus, two lobes should be visualized, one for the gamma and one for fast neutrons. An example obtained with a commercial liquid scintillator (NE213) can be visualized in Fig. 3. Unfortunately, these experiments revealed that our scintillators were unable to perform an efficient discrimination between neutron and gamma rays, as can be seen on Fig. 4, whereas Fig. 5 represents the charge spectrum obtained for the plastic scintillator P-6 irradiated by a gamma flux only. No relevant difference was observed between these two experiments.

3.5. Discussion

We have demonstrated that our scintillators could not afford an efficient n/γ discrimination. These results can be compared with those obtained with a high-fluorescing plastic scintillator [32] (PS + *p*-terphenyl 1.5% + POPOP 0.1%), which afforded the same result as our own scintillator (Fig. 6), and in the case of liquid scintillators with NE 213 (Fig. 3) or our own naphthalimide-based scintillator

[20], where we can readily observe the two lobes corresponding to fast neutrons and gamma rays.

To the best of our knowledge, this paper represents the first synthesis of fluorescent (co)polymers synthesized specially for neutron/gamma discrimination. Due to the lack of theory in the relationship between fluorescence and efficient discrimination, it was difficult for us to design precisely our fluorophores. Indeed, gamma rays are related to prompt fluorescence and neutrons to delayed fluorescence. The latter, which is the key step of discrimination, is related to annihilation between two triplets states: $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$. The final internal conversion of the newly created singlet state S_1 is therefore responsible of the delayed fluorescence. Some theories can be extracted from these results. If the triplet states are not enough settled, the probability of presence of two T_1 states closed enough together in the solid state seems very weak, so that delayed fluorescence can not occur. Obviously, these triplet states can not move and interact as easily as in liquid medium. It should be possible to increase the density of naphthalimide triplet states by increasing their incorporation

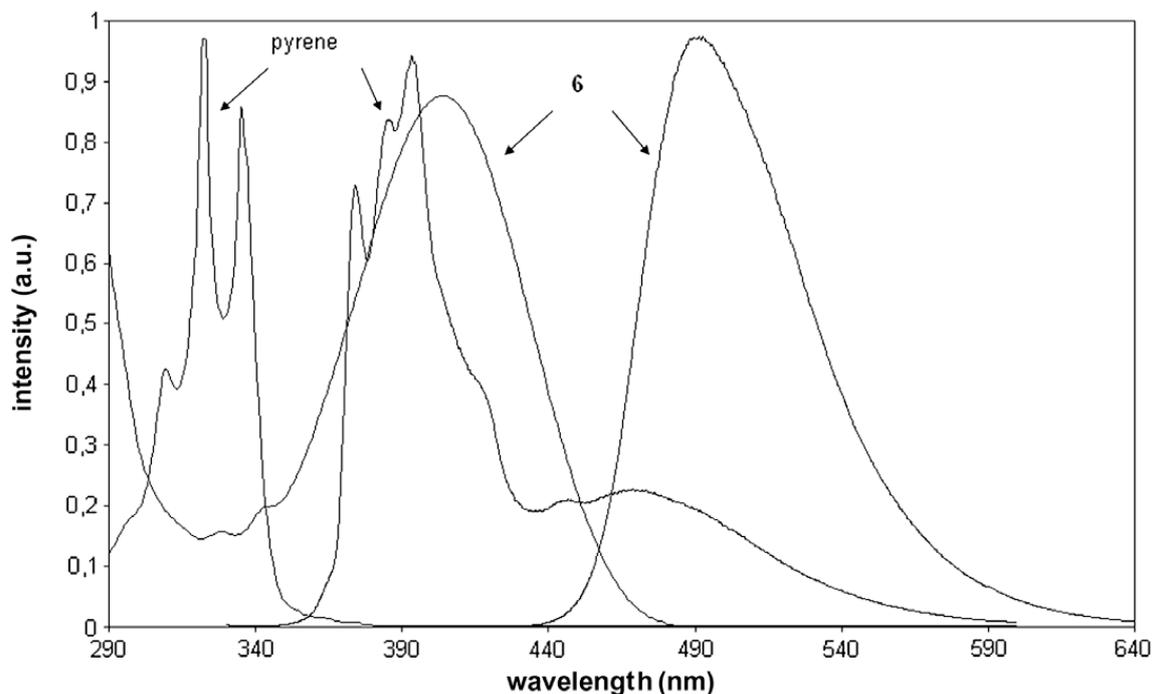


Fig. 2. Absorption and emission spectra in toluene for pyrene and naphthalimide **6**.

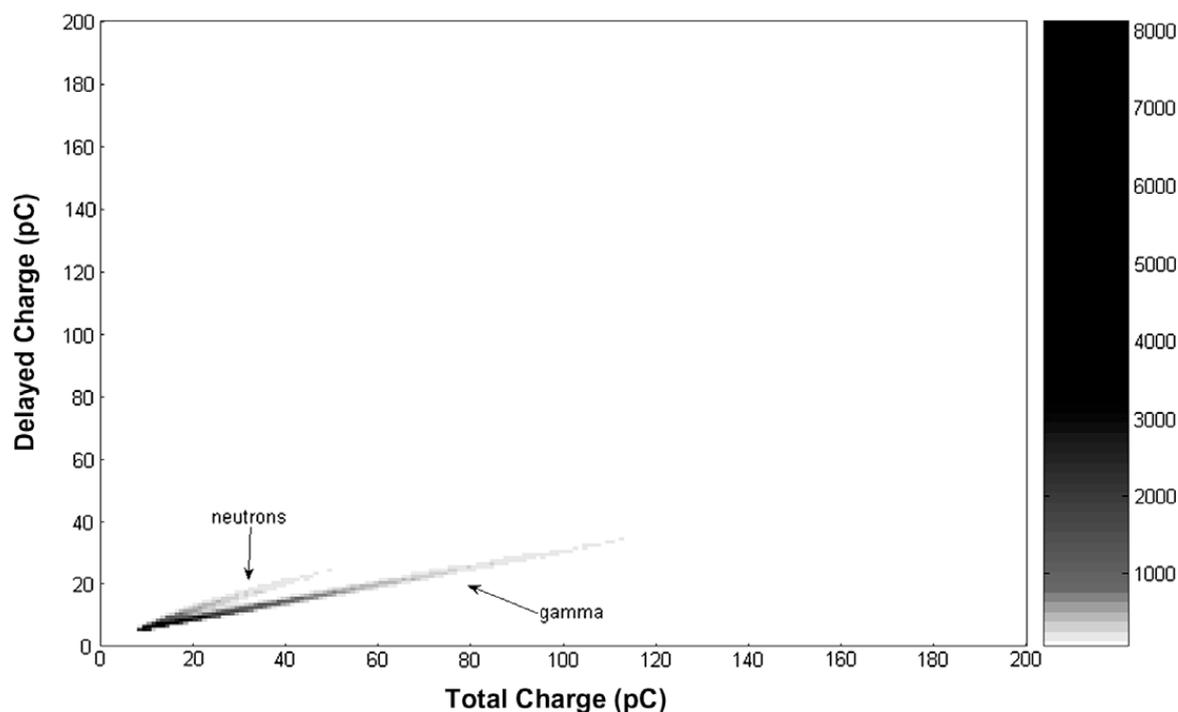


Fig. 3. Charge comparison discrimination method results for the liquid scintillator NE213 irradiated by a ^{252}Cf neutron-gamma source.

ratio, but since our 1,8-naphthalimides are not clearly white products, it was not possible to incorporate them with a ratio superior to 1% in the polymer matrix without decreasing the transparency.

If triplet states are not located close together, is it possible for one to travel towards the other? In other words,

we need a matrix which presents the capability to carry triplet states. Polystyrene or poly(vinyltoluene) are not known to present this property. Actually some polymers are able to produce triplet states under photostimulation (e.g. poly(2-naphthylmethacrylate) [33] or poly(vinyl-naphthalene) [34]).

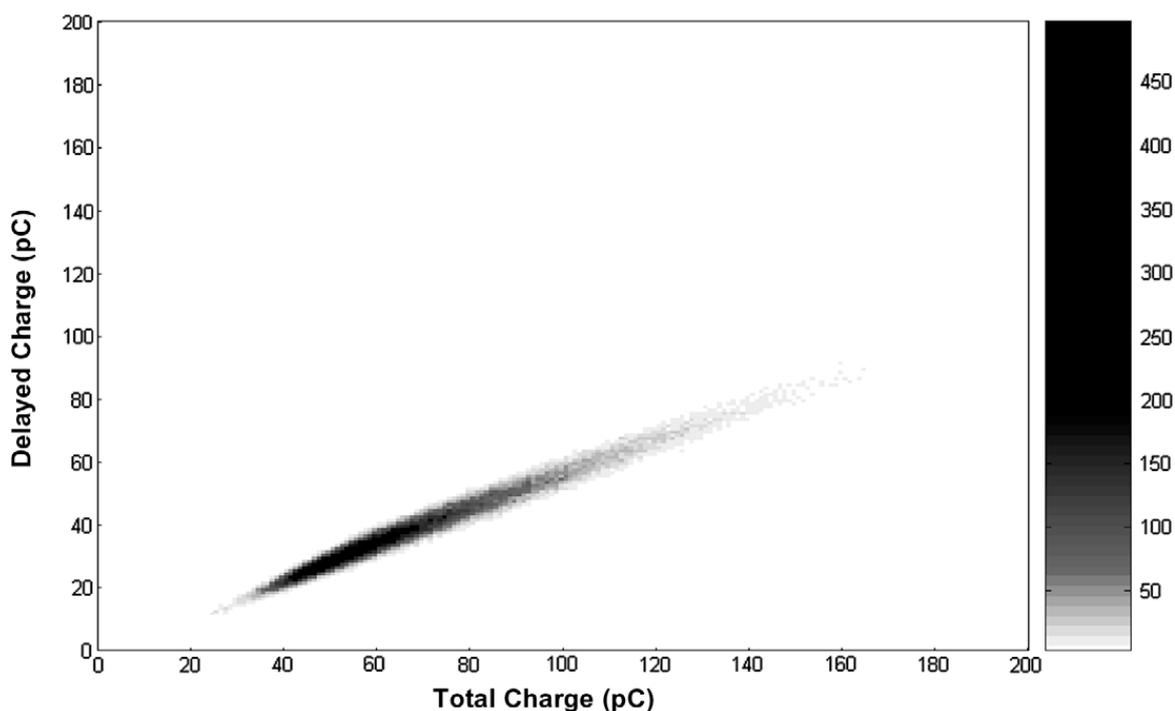


Fig. 4. Charge comparison discrimination method results using the pellet PVT + **3** (0.2%) irradiated by a ^{252}Cf neutron–gamma source.

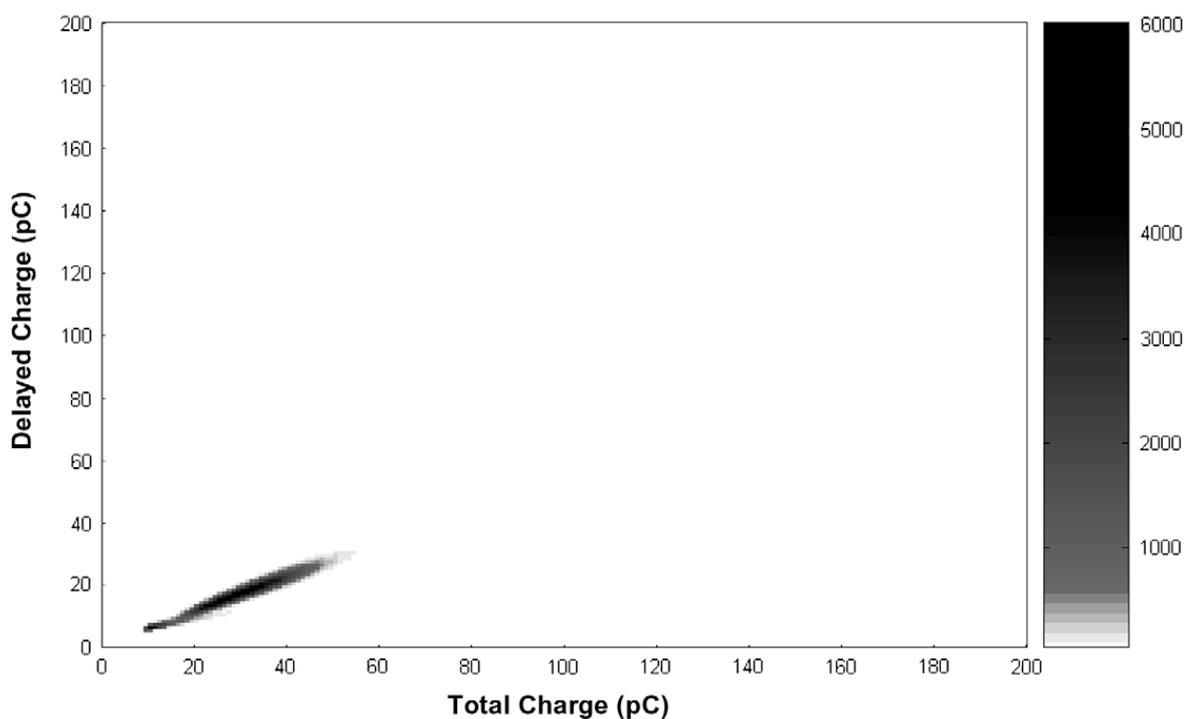


Fig. 5. Charge comparison discrimination method results using the pellet P-6 irradiated by a ^{60}Co gamma source.

Nevertheless, these 1,8-naphthalimides and especially *N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-4-ethoxy-1,8-naphthalimide **3** displayed very good properties for n/γ discrimination, but in liquid medium only, so the problem of finding a suitable fluorophore is now solved [20]. In general, 1,8-naphthalimides are extremely good fluorophores, as revealed by their photophysical properties. Their chemistry is relatively easy, they are extremely stable products and a

large-scale production can be possible with a high degree of purity.

4. Conclusion

This work deals with the synthesis, the fully chemical and photophysical characterizations and an original application of fluorescent 4-substituted 1,8-naphthalimides and

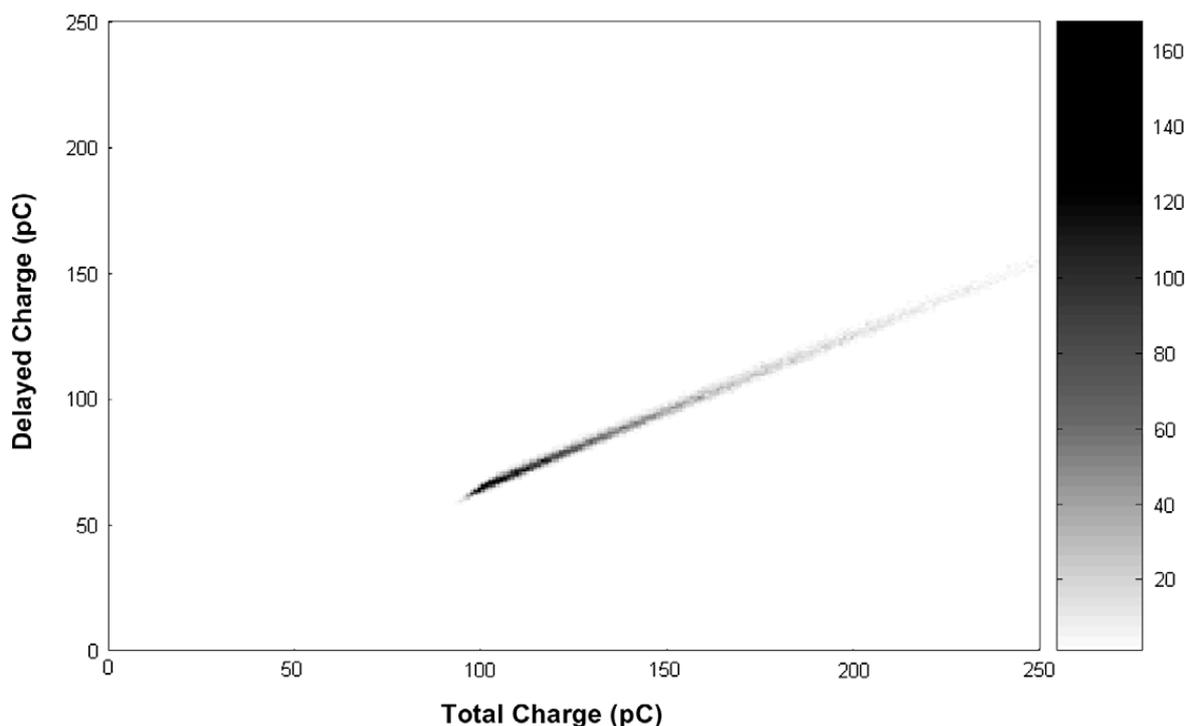


Fig. 6. Charge comparison discrimination method results for a plastic scintillator composed of *p*-terphenyl (1.5%) and POPOP (0.1%) irradiated by a ^{252}Cf neutron–gamma source.

their associated (co)polymers in the discrimination between fast neutrons and gamma rays. These fluorophores were copolymerized or trapped in a polymer matrix for the manufacture of plastic scintillators. Thus, polymer pellets were easily prepared in relatively smooth conditions. These polymers exhibited a good weight average molecular weight due to the method of polymerization applied.

It has been confirmed that the emission wavelength was tunable as desired simply by changing the electron donating group located on the 4-position of the naphthalimide. The pendant group had no crucial effect on the spectrophysical spectra.

Discrimination between fast neutrons and gamma rays in these plastic scintillators was not achieved, but the utilization of 1,8-naphthalimides seems to be appropriate, at least for their relevant fluorescence characteristics. As the creation of triplet state inside the polymer may be the cause of ineffectiveness, we will intend to modify its structure so as to facilitate the settlement of the polymer triplet state. We will try to produce copolymers of triplet-facilitated polymers and polymerizable 1,8-naphthalimides and check if they are also capable to give access to the awaited triplet state under particle beam. Another application of these naphthalimide-containing polymers could be the low-energy dosimetry, the quantification of radionuclide mixtures in waste production [35] or a possible utilization in OLED devices.

Acknowledgements

This work was carried out with the support of the French Government agency “Agence Nationale de la

Recherche” and NEUTROMANIA program for the Grant to M.H. Authors would like to thank warmly Dr. Thomas Dalet and Cyril Lebagry from the LCMT for assistance in the product characterizations. Dr. Pierre Le Barny and Edouart Obert are also acknowledged for helpful discussions.

References

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] W.L. Buck, R.K. Swank, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 252.
- [3] F.D. Brooks, R.W. Pringle, B.L. Funt, *IRE Trans. Nuc. Sci. NS-7* (1960) 35.
- [4] G.A. Wurdien, R.E. Chrien, C.W. Barnes, W.C. Sailor, A.L. Roquemore, M.J. Lavelle, P.M. O’Gara, R.J. Jordan, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 901.
- [5] R. Hansen, P.L. Reeder, A.J. Peurrung, D.C. Stromswold, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000) 2024.
- [6] B.M. Krasovitskii, B.M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, Wiley, Weinheim, 1988.
- [7] C. Mei, G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, Z. Xie, D. Ma, Y. Geng, L. Wang, *Polymer* 47 (2006) 4976.
- [8] R.J. Hodgkiss, G.W. Jones, A. Long, R.W. Middleton, J. Parrick, M.R.L. Stratford, P. Wardman, G.D. Wilson, *J. Med. Chem.* 34 (1991) 2268.
- [9] S. Carroll, J.I.M. Hernando, S. Malancona, G. Migliaccio, F. Narjes, D. Olsen, J.M. Ontoria Ontoria, M. Rowley, V. Summa, *PCT WO2006/027628 (03/16/06)*.
- [10] H. Yin, Y. Xu, X. Qian, Y. Li, J. Liu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 17 (2007) 2166.
- [11] (a) L.G.F. Patrick, A. Whiting, *Dyes Pigm.* 52 (2002) 137; (b) A.T. Peters, M.J. Bide, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 349.
- [12] E. Martin, R. Weigand, A. Pardo, *J. Lumin.* 68 (1996) 157.
- [13] I. Grabchev, J.-M. Chovelon, X. Qian, *J. Photochem. Photobiol. A* 158 (2003) 37.
- [14] V.B. Bojinov, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 207.
- [15] H. Tian, J. Gan, K. Chen, J. He, Q.L. Song, X.Y. Hou, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1262.
- [16] (a) I. Grabchev, J.-M. Chovelon, *Z. Naturforsch. A Phys. Sci.* 58 (2003) 45;

- (b) T. Martyński, E. Mykowska, D. Bauman, *J. Mol. Struct.* 325 (1994) 161.
- [17] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M.E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9945.
- [18] J.-A. Gan, Q.L. Song, X.Y. Hou, K. Chen, H. Tian, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 399.
- [19] (a) P.L. Le Barny, E.T. Obert, F. Soyer, J.-P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmond, B. Loiseaux, *Proc. SPIE* 5990 (2005) 195;
(b) C. Fiorini-Debuisschert, V. Simic, O. Vigneau, P.L. Le Barny, S. Esselin, *WO2005/088279* (09/22/05).
- [20] (a) M. Hamel, V. Simic, S. Normand, French Patent Application FR0850611, (01/31/08);
(b) M. Hamel, A.-M. Frelin, V. Simic, S. Normand, *Nucl. Instr. Meth. A*, submitted for publication.
- [21] I. Grabchev, T. Konstantinova, *Dyes Pigm.* 33 (1997) 197.
- [22] This preparation was already described in the Ref. [19a] but has been improved since then.
- [23] Z.W. Bell, *Nucl. Instr. Meth.* 188 (1981) 105.
- [24] For a detailed representation of the technology employed and physical procedure, refer to: S. Normand, B. Mouanda, S. Haan, M. Louvel, *Nucl. Instr. Meth. A* 484 (2002) 342.
- [25] V.N. Salimgareeva, S.V. Kolesov, *Instr. Exp. Techn.* 48 (2005) 273.
- [26] N.N. Barashkov, T.V. Sakhno, N.N. Alekseev, T.M. Murav'eva, L.M. Bulgakova, L.A. Gorbunov, *J. Appl. Spectrosc.* 53 (1990) 922.
- [27] (a) N.G. Gaylord, *J. Polym. Sci.* 22 (1956) 71;
(b) V.P. Zubov, M. Vijaya Kumar, M.N. Masterova, V.A. Kabanov, *J. Macromol. Sci. Chem.* A13 (1979) 111.
- [28] V.B. Bojinov, I.P. Panova, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1142.
- [29] L.J. Basile, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2204.
- [30] M.S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J.H.P. Tyman, R.G. Brown, P.I. Brittain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1990) 837.
- [31] V. Bojinov, I. Grabchev, *Dyes Pigm.* 51 (2001) 57.
- [32] G.I. Anisimova, L.S. Danelyan, A.F. Zhigach, V.R. Lazarenko, V.N. Siryatskaya, P.Z. Sorokin, *Prib. Tekh. Eksp.* (1969) 49.
- [33] N.F. Pasch, S.E. Webber, *Macromolecules* 11 (1978) 727.
- [34] R.B. Fox, T.R. Price, R.F. Cozzens, J.R. McDonald, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 534.
- [35] A. Tarancón, J.F. García, G. Rauret, *Anal. Chim. Acta* 590 (2007) 232.