

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique
et aéronautique - SIMMEA
Secteur de recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :
Axel Richard

Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium

Directeur(s) de Thèse :
Philippe Goudeau, Hervé Palancher

Soutenue le 22 novembre 2012 devant le jury

Jury :

Président	Wolfgang Ludwig	Directeur de recherche - CNRS
Rapporteur	Olivier Castelnau	Directeur de recherche - ENSAM
Rapporteur	David Siméone	Ingénieur de recherche - Commissariat à l'énergie atomique (CEA)
Membre	Philippe Goudeau	Directeur de recherche - CNRS
Membre	Hervé Palancher	Ingénieur de recherche - Commissariat à l'énergie atomique (CEA)
Membre	Antoine Ambard	Ingénieur de recherche - EDF
Membre	Etienne Castelier	Ingénieur de recherche - Commissariat à l'énergie atomique (CEA)
Membre	Jean-Sébastien Micha	Ingénieur de recherche - Commissariat à l'énergie atomique (CEA)

Pour citer cette thèse :

Axel Richard. *Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium* [En ligne]. Thèse Milieux denses et matériaux . Poitiers : Université de Poitiers, 2012.
Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : **Milieux denses et Matériaux**

préparée au sein du **Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible (DEN/DEC/SESC)** du
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives.

Présentée par :

Axel RICHARD

**Etude par diffraction des rayons X des déformations induites
par Irradiation/Implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium**

Directeur de Thèse : **Philippe GOUDEAU**

Encadrant : **Hervé PALANCHER**

Soutenance prévue le 22 Novembre 2012

devant la Commission d'Examen

JURY

David SIMÉONE	Ingénieur Chercheur CEA,	Rapporteur
Olivier CASTELNAU	Directeur de Recherche CNRS,	Rapporteur
Antoine AMBARD	Ingénieur de Recherche EDF,	Examineur
Wolfgang LUDWIG	Directeur de Recherche CNRS,	Examineur
Étienne CASTELIER	Ingénieur Chercheur CEA,	Examineur
Jean-Sébastien MICHA	Ingénieur Chercheur CNRS,	Examineur
Philippe GOUDEAU	Directeur de Recherche CNRS,	Examineur
Hervé PALANCHER	Ingénieur Chercheur CEA,	Examineur

Remerciements

Je remercie tout d'abord au CEA, le Département d'Etudes des Combustibles, le Service d'Etude et de Simulation du Comportement des Combustibles, ainsi que Virginie Basini et le Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles dans son intégralité. Je remercie également le projet PRECCI pour le financement de cette thèse, ainsi que Jean-Paul Piron et Antoine Ambard pour leur intérêt envers ces travaux. Je remercie mon jury de thèse : David Siméone, Olivier Castelneau, une nouvelle fois Antoine Ambard, Etienne Castelier, Jean-Sebastien Micha, Philippe Goudeau, Hervé Palancher, ainsi que le président du jury Wolfgang Ludwig. Je remercie l'Université de Poitiers, et l'école doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique.

Je remercie spécialement deux acteurs incontournables de cette thèse : mes encadrants Hervé Palancher et Etienne Castelier. Je remercie leur immense engagement dans ce travail ainsi que leurs nombreux enseignements. Je remercie ensuite Philippe Goudeau, pour son intérêt soutenu envers ce travail, ses nombreuses contributions et son écoute.

Je remercie Gaëlle Carlot, pour nos discussions mais aussi pour la logistique considérable concernant les échantillons. Je remercie également toutes les autres personnes qui ont pu contribuer aux réflexions menées dans cette thèse, dont Guillaume Martin, Philippe Garcia, Catherine Sabathier, une nouvelle fois Jean-Paul Piron, Lionel Desgranges, Philippe Martin et toutes les autres personnes du LLCC. Je remercie Carole Valot, qui a continué à suivre avec intérêt nos thèses après son évolution vers le Service.

Je remercie sincèrement l'équipe de la ligne BM32 de l'ESRF pour leur intérêt envers ces travaux et leur accueil chaleureux, dont Jean-Sébastien Micha, Odile Robach, Olivier Ulrich et François Rieutord. Je remercie Hélène Rouquette du LCU pour ses acquisitions de diagrammes DRX de qualité. Je remercie aussi Catherine Tanguy pour ses diverses interventions (MEB, transports d'échantillons), ainsi que Nicolas Tarisien (MEB). Je remercie Marc Marteau de l'institut Pprime pour les implantations en He à 60 keV. Je remercie aussi Renaud Belin et Jean-Christophe Richaud pour les analyses DRX in-situ, entreprises en fin de thèse et dont les résultats prometteurs feront l'objet de prochains travaux.

Je remercie ma famille et ma Claire pour leur soutien et leur amour. Pour tous nos bons moments, je remercie sans retenue mes nombreux amis ex-situ LLCC (dont Jérémy Lebreton, astrophysicien de son état, mais aussi les bons copains de l'ENSPS, tous mes copains de prépa que j'adore, et aussi les plus anciens) et in-situ LLCC (dont Axel Richard Skorek, ainsi que Betty, Mémé, Dario, Gaëlle, Tam, Franscisco, Tobias, par désordre de préférence). Je remercie l'inclassable ami (ex-in-situ LLCC) Boris, le guide spirituel des Richards en thèse au LLCC. Je remercie à l'avance et une nouvelle fois Richard Skorek pour la traversée du Pacifique et l'ascension de l'Everest. Je remercie le Judo et son esprit, qui m'accompagnent en tout lieu depuis mes 7 ans (Roland Devienne et tout l'USMV pour ma jeunesse, Arnaud Lefevre Baril et tout le Seidokan de Pékin en Chine, Michel Adler et François et tout le SOIG d'Illkirch, Jean-Pierre Laumain et Xavier et tout l'ASCEA Judo durant ma thèse).

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont pu avoir une influence sur mon cursus antérieur à la thèse, avec une pensée spéciale pour Christian Beck de l'IPHC et également une pensée pour l'académicien chinois Huanqiao Zhang et son équipe au China Institute of Atomic Energy.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction générale	11
1 Contexte et état de l'art	13
1.1 Introduction	15
1.2 Propriétés cristallines et mécaniques du combustible	15
1.2.1 Description et propriétés du dioxyde d'uranium (UO_2)	15
1.2.1.1 <i>Fabrication des pastilles d'UO_2</i>	15
1.2.1.2 <i>Caractéristiques cristallines de l'UO_2</i>	15
1.2.1.3 <i>Caractéristiques mécaniques de l'UO_2 : élasticité</i>	17
1.2.1.4 <i>Caractéristiques mécaniques de l'UO_2 : plasticité</i>	19
1.2.2 Endommagement cristallin de l' UO_2 sous irradiation	20
1.2.2.1 <i>Freinage d'un ion dans la matière et création de défauts cristallins</i>	20
1.2.2.1.a Transfert de l'énergie cinétique de l'ion à la matière	20
1.2.2.1.b Cascade et création de défauts	21
1.2.2.2 <i>Calculs de l'endommagement dans l'UO_2 implanté et auto-irradié</i>	22
1.2.3 Présentation du stockage définitif du combustible utilisé	23
1.2.3.1 <i>Aval du stockage</i>	23
1.2.3.2 <i>Désintégration des radionucléides et endommagement du combustible utilisé</i>	24
1.2.3.3 <i>Vieillessement de pastilles d'UO_2 dopées en émetteurs α</i>	28
1.2.4 Conclusions	29
1.3 Etude des déformations de l' UO_2 implanté en ions He	30
1.3.1 Introduction à l'implantation d'ions dans des échantillons	30
1.3.2 Mesure des déformations dans la couche implantée	31
1.3.2.1 <i>Présentation de la méthode expérimentale</i>	31
1.3.2.2 <i>Modélisation des déformations dans la couche implantée</i>	31

1.3.2.3	<i>Evolution des déformations en fonction de l'endommagement</i> . . .	32
1.3.2.4	<i>Effet de l'anisotropie de l'UO₂ sur les déformations</i>	33
1.3.3	Comportement de l'hélium implanté dans l'UO ₂	34
1.3.3.1	<i>Solubilité de l'hélium dans l'UO₂</i>	34
1.3.3.2	<i>Diffusion de l'hélium dans l'UO₂</i>	34
1.3.4	Conclusions	36
1.4	Choix d'une technique de caractérisation des déformations à l'échelle du micromètre	37
1.5	Conclusions	39
2	Matériaux et Méthodes	41
2.1	Introduction	43
2.2	Description des échantillons d'UO ₂ implantés	43
2.2.1	Préparation des polycristaux et des monocristaux d'UO ₂	43
2.2.2	Description générale des caractéristiques des échantillons après implantation	45
2.2.2.1	Profils d'endommagement et de concentration en ions He selon la profondeur	45
2.2.2.2	Calculs d'un endommagement moyen dans la couche implantée .	49
2.2.3	Conclusions	54
2.3	Principe de la diffraction des rayons X	54
2.3.1	Diffusion des rayons X dans la matière	54
2.3.1.1	<i>Diffusion de Thomson</i>	54
2.3.1.2	<i>Diffusion par plusieurs sources</i>	54
2.3.1.3	<i>Diffusion par un réseau périodique d'atomes</i>	56
2.3.1.4	<i>Conditions de diffraction</i>	57
2.3.2	La diffraction pour caractériser la matière	59
2.3.2.1	<i>Diffraction en mode monochromatique</i>	59
2.3.2.2	<i>Diffraction en mode polychromatique (mode Laue)</i>	60
2.4	Présentation des dispositifs utilisés	61
2.4.1	La diffraction des rayons X (DRX) de laboratoire	61
2.4.1.1	<i>Présentation technique des dispositifs expérimentaux</i>	61
2.4.1.2	<i>Présentation de l'analyse en mode $\theta/2\theta$ (ou mode Bragg-Brentano)</i>	62
2.4.2	Dispositif de microdiffraction (μ -DRX) sur synchrotron	69
2.4.2.1	<i>Dispositif expérimental</i>	69
2.4.2.2	<i>Présentation de la μ-DRX en mode polychromatique (ou mode Laue)</i>	72
2.4.2.3	<i>Présentation de la μ-DRX en mode monochromatique</i>	75

2.5	Détermination des déformations par diffraction des rayons X	79
2.5.1	Analyse des déformations dans une couche implantée en ions	79
2.5.1.1	<i>Détermination de la déformation normale à la surface implantée</i> <i>(ε_{zz}) : en mode $\theta/2\theta$</i>	79
2.5.1.2	<i>Détermination des contraintes par la méthode des $\sin^2\psi$</i>	80
2.5.1.2.a	Acquisition de diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ pour diffé- rentes valeurs de ψ	81
2.5.1.2.b	Présentation de la méthode des $\sin^2\psi$	81
2.5.1.2.c	Application à des échantillons implantés	84
2.5.2	La déformation en μ -DRX : Obtention du tenseur G	84
2.5.2.1	<i>Le mode polychromatique</i>	85
2.5.2.2	<i>Le mode monochromatique</i>	87
2.5.2.3	<i>Caractérisation du tenseur G dans la couche implantée de poly-</i> <i>cristaux d'UO_2</i>	89
2.6	Récapitulatif des caractérisations effectuées	90
2.7	Conclusions	95

3 Détermination des déformations dans la couche implantée en ions He à 60 keV d'un polycristal d' UO_2 97

3.1	Introduction	99
3.2	Etude des déformations dans un échantillon d' UO_2 vierge	99
3.3	Etude des déformations dans un échantillon d' UO_2 implanté	101
3.3.1	Choix d'un échantillon dans le domaine des déformations élastiques . . .	101
3.3.2	Etude des déformations dans le substrat	101
3.3.2.1	<i>Détermination du tenseur G^*</i>	101
3.3.2.2	<i>Détermination de la composante g_{xx}</i>	104
3.3.3	Etude des déformations dans la couche implantée	106
3.3.3.1	<i>Détermination du tenseur G^* par μ-DRX en mode polychromatique</i> 106	
3.3.3.1.a	Présentation de la procédure automatique de détermina- tion du tenseur G^*	106
3.3.3.1.b	Discussion sur l'efficacité de l'analyse automatique	111
3.3.3.1.c	Résultats de l'analyse et forme du tenseur G^*	113
3.3.3.2	<i>Détermination de l'incertitude sur la composante g_{xx}</i>	116
3.3.3.2.a	Détermination à l'échelle microscopique pour un grain par μ -DRX en mode monochromatique	116

3.3.3.2.b	Détermination à l'échelle macroscopique sur un grand nombre de grains par DRX macroscopique	117
3.3.4	Conclusions sur la forme des déformations dans la couche implantée : . . .	118
3.4	Influence de l'orientation sur les déformations	118
3.4.1	Valeurs des composantes ε_3 , ε_4 et ε_5 en fonction de l'orientation	118
3.4.2	Importance du cisaillement dans le plan parallèle à la surface implantée (ε_4 et ε_5)	120
3.4.3	Comportement mécanique des grains : des monocristaux indépendants les uns de autres	123
3.5	Conclusions	123
4	Modélisation mécanique des déformations dans un polycristal d'UO₂ implanté en He à 60 keV	125
4.1	Introduction	127
4.2	Présentation du modèle mécanique d'un polycristal implanté en ions He à 60 keV	127
4.2.1	Cas général	127
4.2.2	Implantation en ions He à 60 keV : Justification des hypothèses du modèle	129
4.2.2.1	<i>Contraintes au bord du polycristal</i>	129
4.2.2.2	<i>Influence des interactions entre grains : Approche calculatoire</i>	131
4.2.2.3	<i>Influence des interactions entre grains : Approches expérimentales</i>	132
4.2.3	Loi de comportement élastique	136
4.2.4	Conclusions	136
4.3	Ajustement du modèle sur les déformations mesurées : Détermination du gonfle- ment libre isotrope dans la couche implantée	136
4.3.1	A l'échelle microscopique : à partir des mesures μ -DRX	137
4.3.2	A l'échelle macroscopique : à partir des mesures DRX ($\theta/2\theta$)	138
4.3.3	A l'échelle macroscopique : à partir des mesures DRX ($\sin^2\psi$)	138
4.4	Résultats et validation du modèle sur le polycristal <i>Poly60_0</i> implanté en He 60 keV	139
4.4.1	Evaluation du tenseur de déformation en fonction de l'orientation des grains	139
4.4.2	Contraintes imposées par le substrat sur la couche déformée	141
4.4.3	Détermination du gonflement libre $s/3$ et des constantes élastiques C_{12} et C_{44}	142
4.4.4	Comparaison entre les gonflements isotropes induits par implantation et par auto-irradiation	143
4.4.5	Conclusions	143
4.5	Conclusions	145

5	Influence de l'énergie et de la fluence d'implantation sur le comportement mécanique de la couche implantée en ions He	147
5.1	Introduction	149
5.2	Evolution du comportement mécanique de la couche implantée en fonction de l'endommagement	149
5.2.1	Identification de deux comportements mécaniques	149
5.2.1.1	Caractérisation à l'échelle macroscopique :	149
5.2.1.2	Caractérisation à l'échelle microscopique :	152
5.2.1.3	Conclusions :	152
5.2.2	Comportement élastique aux faibles endommagements (de 10^{-5} à 0,77 dpa) 153	
5.2.2.1	<i>Détermination du gonflement libre à l'échelle microscopique (μ-DRX)</i>	153
5.2.2.2	<i>Détermination du gonflement libre à l'échelle macroscopique</i>	158
5.2.2.3	<i>Comparaison du gonflement sur échantillons implantés et dopés en émetteurs α</i>	159
5.2.2.4	<i>Augmentation de l'anisotropie mécanique de l'UO_2 avec l'endommagement</i>	161
5.2.3	Comportement non-élastique aux forts endommagements (0,77 à 2,31 dpa) 161	
5.2.4	Conclusions	162
5.3	Augmentation de l'énergie d'implantation : Etude de la variation des déformations en profondeur	164
5.3.1	Observation de deux déformations d'intensités différentes dans la couche implantée	164
5.3.1.1	<i>Mode de déformation de la couche implantée</i>	164
5.3.1.2	<i>Identification de deux états de déformation dans la couche implantée</i>	164
5.3.1.3	<i>Confirmation à l'échelle microscopique par μ-DRX : effet de variation des déformations en profondeur</i>	167
5.3.1.4	<i>Conclusions</i>	168
5.3.2	Détermination des gonflements dans les deux couches A et B	169
5.3.2.1	<i>Détermination des déformations dans la couche A</i>	169
5.3.2.2	<i>Détermination des déformations dans la couche B</i>	171
5.3.2.3	<i>Détermination du gonflement et comparaison avec l'implantation à 60 keV et l'auto-irradiation</i>	171
5.3.3	Conclusions	173

5.4	Augmentation de l'énergie d'implantation : Mesure de l'effet des forces intergranulaires sur les déformations	173
5.4.1	Etude de l'influence de la profondeur d'implantation sur l'effet des forces intergranulaires par calculs par éléments finis	173
5.4.2	Mesure de l'hétérogénéité des déformations à proximité des joints de grains dans des polycristaux implantés à 500 et 1500 keV	175
5.4.3	Conclusions	176
5.5	Conclusions	179
	Conclusion générale	183
	A Compléments mécaniques	187
A.1	Eléments de géométrie	187
A.2	Eléments de mécanique	189
	B Compléments sur le relâchement des gaz	193
	C Compléments sur la projection stéréographique	195
	D Compléments sur le dispositif de μ-DRX	199
	E Compléments sur la mesure des microdéformations par la méthode de Warren-Averbach	203
	Table des figures	205
	Liste des tableaux	215
	Bibliographie	219

Introduction générale

Lors du stockage définitif du combustible nucléaire usé, les pastilles de combustible UOX ou MOX sont sujettes à une auto-irradiation de par la désintégration α des radionucléides produits lors du passage en réacteur. Cette auto-irradiation cause à la fois un endommagement et une production d'hélium (He) dans la structure cristalline de ces pastilles. Ces deux phénomènes vont induire un gonflement structural et potentiellement menacer l'intégrité mécanique des pastilles si une accumulation de bulles d'hélium aux joints de grains se produisait. Dans ce scénario, la fragmentation augmenterait la surface spécifique du combustible usé : la cinétique de relâchement des radionucléides dans l'environnement augmenterait de manière significative.

La démarche adoptée dans cette thèse consiste à simuler les effets de la décroissance α par une implantation, et à analyser les déformations mécaniques qui en résultent par Diffraction des Rayons X (DRX). La technique d'implantation aux ions a déjà été appliquée avec succès pour caractériser, puis pour modéliser le comportement de l'hélium dans l' UO_2 (diffusion [1–5], solubilité [6] et précipitation [4, 7]). Cependant, très peu d'études existent à ce jour sur les déformations dans des couches implantées, et elles ont été principalement menées sur des monocristaux (chapitre 1). Un important travail expérimental et analytique a donc été entrepris dans cette thèse pour caractériser les déformations engendrées par l'implantation d'hélium dans des polycristaux d' UO_2 .

Les échantillons UO_2 , de même que les conditions d'implantation sélectionnées, sont présentés dans le chapitre 2. Afin d'étudier leurs déformations, la DRX de laboratoire a ici été utilisée à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, la microdiffraction (μ -DRX) utilisant le rayonnement synchrotron a été choisie pour caractériser le tenseur des déformations avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre, inférieure au rayon moyen des grains des polycristaux d' UO_2 . Cette technique permet de caractériser les champs de déformations à l'intérieur des grains. Ces techniques de diffraction sont également détaillées dans le chapitre 2.

Les méthodes d'analyse des déformations dans la couche implantée aux échelles micro et macroscopique sont présentées dans le chapitre 3. Basée sur ces mesures, une modélisation mécanique est proposée dans le chapitre 4. Finalement, l'influence des conditions d'implantation

sur les déformations est discutée dans le chapitre 5, afin :

- d'estimer si le gonflement de la couche implantée est en accord avec celui mesuré sur des pastilles UO_2 dopées en émetteurs α (et donc auto-irradiées),
- de mesurer et d'identifier les paramètres influents sur les potentielles hétérogénéités de déformation à proximité des joints de grains.

Chapitre 1

Contexte et état de l'art

1.1 Introduction

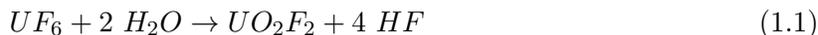
Dans ce chapitre bibliographique, le matériau au centre de ce travail, le dioxyde d'uranium (UO_2), et son utilisation comme combustible nucléaire des réacteurs de puissance sont tout d'abord présentés. Ses propriétés mécaniques avant irradiation et son comportement en conditions de stockage définitif (c'est-à-dire principalement sous auto-irradiation α) sont ensuite décrits. Ainsi le gonflement structural dans ces conditions et la stabilité aux joints de grains des pastilles du combustible nucléaire usé sont particulièrement évoqués. Ces deux aspects constituent les deux axes d'étude principaux de ce travail. Parmi les techniques permettant de simuler les effets de l'auto-irradiation dans l' UO_2 , l'implantation ionique a été sélectionnée. Après avoir brièvement rappelé les bases de l'interaction rayonnement matière, les acquis concernant la mesure et la modélisation des déformations dans l' UO_2 implanté en ions sont exposés. Finalement, la dernière partie présente les techniques qui permettraient une caractérisation de la déformation aux joints de grains dans des polycristaux d' UO_2 implantés en ions He.

1.2 Propriétés cristallines et mécaniques du combustible

1.2.1 Description et propriétés du dioxyde d'uranium (UO_2)

1.2.1.1 *Fabrication des pastilles d' UO_2*

Dans l'industrie nucléaire française, la méthode de fabrication de poudre d' UO_2 est la conversion par voie sèche d' $\text{UF}_{6(g)}$ (Integral Dry Route) par hydrolyse et réduction. Ces étapes sont présentées dans les équations 1.1 et 1.2.



Les pastilles combustibles d' UO_2 stœchiométriques sont obtenues par frittage à 1700°C durant 24 heures sous atmosphère réductrice. Une photographie d'une pastille d' UO_2 avant irradiation est présentée dans la figure 1.1. Au terme de ce frittage, la densité d'une pastille atteint $10,4 \text{ g/cm}^3$, soit 95% de la densité théorique de l' UO_2 ($10,95 \text{ g/cm}^3$) et une taille de grain de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ [8]. Ses dimensions sont $8,2 \text{ mm}$ de diamètre et 13 mm de hauteur.

1.2.1.2 *Caractéristiques cristallines de l' UO_2*

La structure cristallographique de l' UO_2 est de type fluorite, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$: les atomes d'uranium U (de charge +IV) forment un réseau cubique faces centrées avec des atomes d'oxygène O (de charge -II) dans chaque site tétraédrique du réseau d'U (cf. figure 1.2a). De

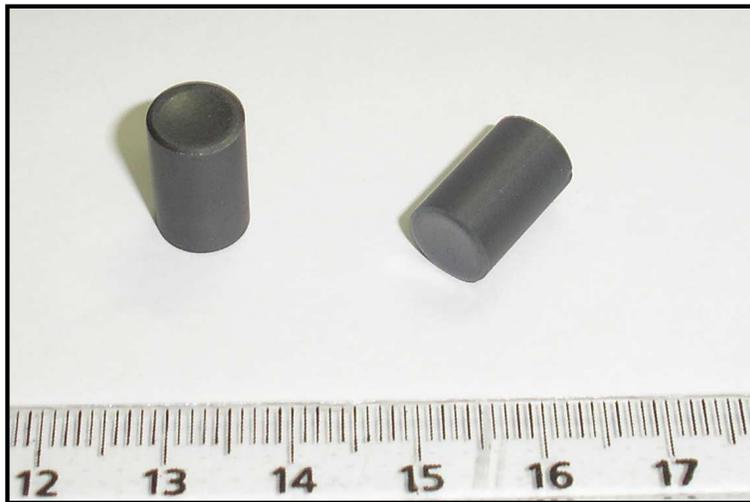


FIGURE 1.1 – Pastilles d'UO₂, unités élémentaires du combustible d'un REP [9].

manière équivalente, cette structure se décrit à partir du sous réseau d'oxygène par un réseau cubique simple d'atomes O avec des atomes U occupant le centre d'un cube sur deux (cf. figure 1.2b). Les liaisons atomiques entre les atomes d'U et d'O sont de natures partiellement covalentes et partiellement ioniques. D'après le critère d'ionicté basé sur la différence entre l'électronégativité des deux atomes ($\chi_O = 3,5$ et $\chi_U = 1,5$) [10], cette liaison serait plus précisément à 63% ionique. Même si de nombreuses études considèrent l'UO₂ comme un composé ionique, certaines propriétés (température de fusion, constantes élastiques) diffèrent sensiblement de celles mesurées sur des composés purement ioniques tels que NaCl et CaF₂ [11, 12]. Pour l'UO₂ stœchiométrique, le paramètre de maille est de $5,470 \pm 0,001$ [13] à température ambiante et sa température de fusion de $2847 \pm 30^\circ\text{C}$ [8].

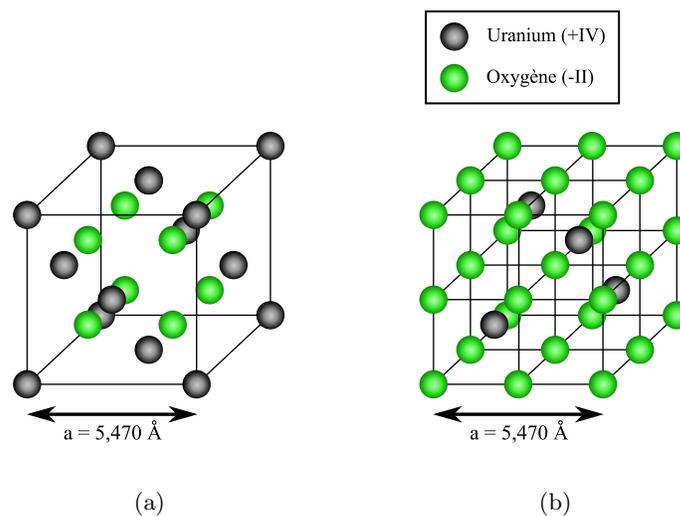


FIGURE 1.2 – Structure cristalline $Fm\bar{3}m$ de l'UO₂ décrite à partir du sous réseau d'uranium (figure a) et à partir du sous réseau d'oxygène (figure b).

1.2.1.3 Caractéristiques mécaniques de l'UO₂ : élasticité

Cas du monocristal : La structure cristalline de l'UO₂ étant de symétrie cubique, le comportement élastique est caractérisé par un tenseur d'élasticité d'ordre 4, qui s'exprime en notation de Voigt dans le repère cristallin (cf. équation A.12 en annexe A), sous la forme :

$$\overline{\overline{C}}_0 = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Ces constantes ont été mesurées, dans deux études [14, 15], à partir de la propagation d'ultrasons à température ambiante sur des monocristaux d'UO₂ de densité égale à la densité théorique et stœchiométriques (la stœchiométrie finale a été déterminée par titration coulométrique). Leurs valeurs sont données dans le tableau 1.1. Ces deux études montrent un bon accord. La raison des

Etude	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	A
Fritz (1976) à 23°C [15]	389,3±1,7	118,7±1,7	59,7±0,3	0,44
Wachtman <i>et al.</i> à 25°C (1965) [14]	396±1,8	121±1,9	64,1±0,2	0,47

TABLE 1.1 – Valeurs des constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} déterminées expérimentalement à température ambiante sur des monocristaux d'UO₂ stœchiométriques et de densité égale à la densité théorique. Le facteur d'anisotropie A est calculé pour chaque étude.

légères différences, toutefois supérieures aux incertitudes de mesure, entre les deux études n'est pas connue, mais elles pourraient provenir de différences dans les procédures expérimentales [15]. Les valeurs obtenues dans ces deux études semblent autant utilisées dans la littérature l'une que l'autre [16–18].

Lors de tests mécaniques, l'anisotropie mécanique peut être mesurée afin de connaître l'éventuelle dépendance entre la réponse mécanique du monocristal et l'orientation du test par rapport à sa structure cristalline. Plus particulièrement, l'anisotropie mécanique de la structure cristalline peut être évaluée en calculant le facteur d'anisotropie noté A (ou index de Zener). Ce facteur A , qui vaut 1 dans le cas d'un monocristal isotrope, se définit par la relation suivante :

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (1.4)$$

Dans le cas de l'UO₂, le facteur A prend une valeur moyenne de 0,46 (cf. tableau 1.1). Cette valeur témoigne d'une forte anisotropie mécanique dans la structure fluorine de l'UO₂. La valeur des déformations est donc fortement dépendante de l'orientation cristalline du monocristal par rapport à une force exercée sur celui-ci.

Cas du polycristal : L'élasticité a également été étudiée sur des polycristaux d'UO₂ (cas d'une pastille). Dans le cas d'un polycristal, l'élasticité devient isotrope si la distribution de l'orientation des grains est uniforme. Cette condition doit toutefois être démontrée par une mesure directe sur les échantillons étudiés, ce qui a été fait dans cette thèse, confirmant les résultats des études [19, 20]. Si cette condition est remplie, l'élasticité peut être caractérisée avec les modules de Young E et de cisaillement G . Ces modules E et G ont été mesurés à température ambiante sur des pastilles polycristallines d'UO₂ stœchiométrique [21–24].

Leurs valeurs dépendent de nombreux paramètres comme la température [24], la stœchiométrie [21, 25] ou la porosité [21, 22, 25]. Si les polycristaux utilisés dans cette thèse sont stœchiométriques et étudiés à température ambiante, leur porosité n'est toutefois pas nulle. En particulier, les valeurs obtenues pour une densité de l'UO₂ à 95% et 98% de la densité théorique sont données dans le tableau 1.2. Les valeurs extrapolées à 100% sont également données [21, 22, 24].

Densité (% de la densité théorique)	E (GPa)	G (GPa)
100%	223	84
98%	214	81
95%	202	77

TABLE 1.2 – Valeurs des modules de Young E et de cisaillement G dans l'UO₂ stœchiométrique pour différentes valeurs de densité (95% et 98%), à température ambiante. La valeur à 100% a été extrapolée par la loi de Maxwell [21].

Sous irradiation, les modules E et G montrent une dépendance avec le taux de combustion subi par la pastille [26]. Ce résultat implique une probable dépendance des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des cristaux en fonction de la fluence d'irradiation, comme proposé en [16].

Lien entre monocristaux et polycristaux (homogénéisation) : Les valeurs de ces modules peuvent également être estimées (à 100% de la densité théorique) à partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} mesurées sur des monocristaux. Pour cela, les propriétés mécaniques (E, G) du polycristal isotrope sont évaluées en homogénéisant celles (C_{11} , C_{12} , C_{44}) de ses grains,

alors considérés comme des monocristaux uniformément orientés. Cette homogénéisation est généralement faite avec le modèle auto-cohérent de Kröner [27, 28] (dont les détails sont donnés au paragraphe 2.5.1.2.b). Les estimations calculées par ce modèle à partir des valeurs du tableau 1.1 sont reportées dans le tableau 1.3. Elles sont en bon accord avec l’extrapolation du tableau 1.2, en particulier celles calculées à partir des constantes élastiques mesurées par Fritz [15].

Etude	E_K (GPa)	G_K (GPa)
Fritz (1976) [15]	220,0	83,0
Wachtman <i>et al.</i> (1965) [14]	230	87

TABLE 1.3 – Valeurs des modules de Young E_K et de cisaillement G_K calculées avec le modèle auto-cohérent de Kröner [27, 28] à partir des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} mesurées dans les études [14, 15].

1.2.1.4 *Caractéristiques mécaniques de l’UO₂ : plasticité*

Fragilité et ductilité de l’UO₂ : L’état mécanique de polycristaux d’UO₂ à 97% de la densité théorique, composés de grains d’un diamètre moyen de 8 μm et de 25 μm a été étudié en compression par Evans et Davidge [29]. De 20 à 1500°C, ils observent trois domaines de températures (T) où ces polycristaux adoptent des comportements différents :

- $20 < T < 800^\circ\text{C}$ ou $20 < T < 1000^\circ\text{C}$ (respectivement pour des grains de 8 μm et de 25 μm) : un comportement fragile de l’UO₂.
- $800 < T < 1200^\circ\text{C}$ ou $1000 < T < 1300^\circ\text{C}$ (resp. pour des grains de 8 μm et de 25 μm) : une transition entre le comportement fragile et le comportement ductile de l’UO₂.
- $1200 < T < 1500^\circ\text{C}$ ou $1300 < T < 1500^\circ\text{C}$ (resp. pour des grains de 8 μm et de 25 μm) : un comportement ductile de l’UO₂, avec une limite d’élasticité de 100-200 MPa [30].

A température ambiante, le polycristal d’UO₂ est donc fragile. La contrainte de fracture se situe à environ 150 ± 40 MPa [29] pour des polycristaux d’UO₂ stœchiométrique composés de grains d’un diamètre moyen de 8 à 25 μm .

Les pores et les joints de grains jouent un rôle prépondérant sur l’amorce de la fracture à basse température [29]. Cette contrainte de fracture est donc probablement supérieure pour un monocristal.

Glissements dans l’UO₂ : L’étude des glissements dans l’UO₂ lors de tests en compression a pu être faite à partir de 700°C jusqu’à 1900°C sur des monocristaux. Ces glissements se font

sur les plans $\{1\ 0\ 0\}$, plus difficilement sur les plans $\{1\ 1\ 0\}$ et à plus hautes températures sur les plans $\{1\ 1\ 1\}$ [31]. La direction des glissements est selon la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et le vecteur de Burgers des dislocations coins associées est $a/2\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ (où a est le paramètre de maille de l'UO₂) [32, 33]. La dislocation coin associée au glissement majoritaire $\{1\ 0\ 0\}\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ est présentée sur la figure 1.3. En particulier, il est remarquable que la dislocation introduit non pas un mais deux demi-plans atomiques afin de conserver la charge au cœur de la dislocation (chacun des demi-plans se terminant soit par un atome d'oxygène soit par un atome d'uranium) [33].

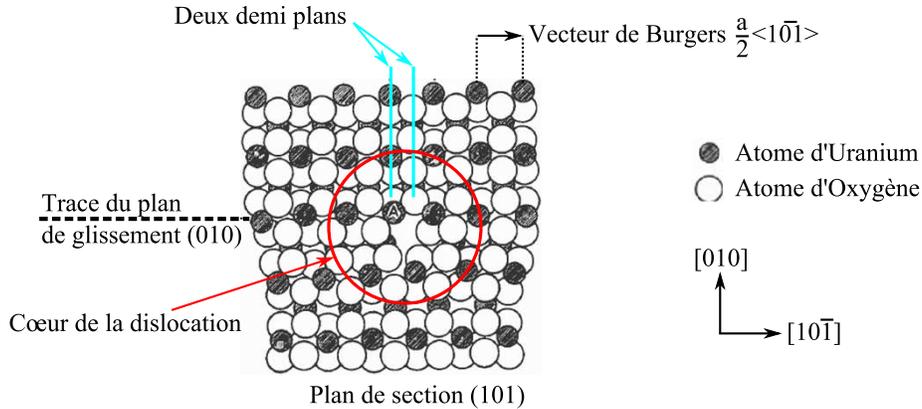


FIGURE 1.3 – Cœur d'une dislocation coin de type $\{100\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ dans l'UO₂ [10].

1.2.2 Endommagement cristallin de l'UO₂ sous irradiation

Sous auto-irradiation ou implantation ionique (mais aussi sous irradiation en réacteur, même si ce cas n'est pas abordé dans ce document), la structure cristalline est sujette à un endommagement. Il convient donc d'introduire cet endommagement et la méthode pour en déterminer la valeur dans ces différents cas.

1.2.2.1 Freinage d'un ion dans la matière et création de défauts cristallins

1.2.2.1.a Transfert de l'énergie cinétique de l'ion à la matière

Cas général : Lorsqu'un ion pénètre la matière avec une énergie cinétique E_0 , il va perdre progressivement son énergie en interagissant avec le milieu. La perte d'énergie de l'ion incident lors de son parcours dans le matériau est décrite par son pouvoir d'arrêt $-dE/dl$, où l est la distance parcourue par le projectile. Différents types d'interactions ion-matière peuvent avoir lieu [34] et sont regroupées sous la forme de deux contributions :

- La perte d'énergie électronique, qui comprend les interactions entre l'ion incident et les électrons présents dans le milieu traversé (excitations électroniques, ionisations le long de la trajectoire de l'ion, émission libre-libre (Bremsstrahlung)).

– La perte d'énergie nucléaire, qui résulte des interactions élastiques entre noyaux.

Le logiciel TRIM [35] permet de calculer les valeurs de ces deux contributions en fonction de l'énergie cinétique de l'ion, qui varie au cours de son freinage dans la matière. Un ion énergétique va perdre son énergie principalement sous la forme d'interactions électroniques en début de parcours et sous la forme d'interactions nucléaires lorsque sa vitesse devient relativement faible.

Quelques exemples : La désintégration α d'un noyau de ^{238}Pu produit un noyau d' ^4He et un noyau de recul de ^{234}U (cas de l'étude d'une pastille dopée en ^{238}Pu , voir partie 1.2.3.3). Les pertes d'énergie électronique et nucléaire de ces noyaux d'hélium et d'uranium dans de l' UO_2 sont présentées sur les figures 1.4a et 1.4b (densité égale à 98% de la densité théorique). Leur énergie d'émission lors de la désintégration sont de 5,5 MeV et de 90 keV respectivement. Dans le cas de noyaux lourds de relativement faible énergie, tels que l' ^{234}U décrit ici, la perte d'énergie est majoritairement nucléaire.

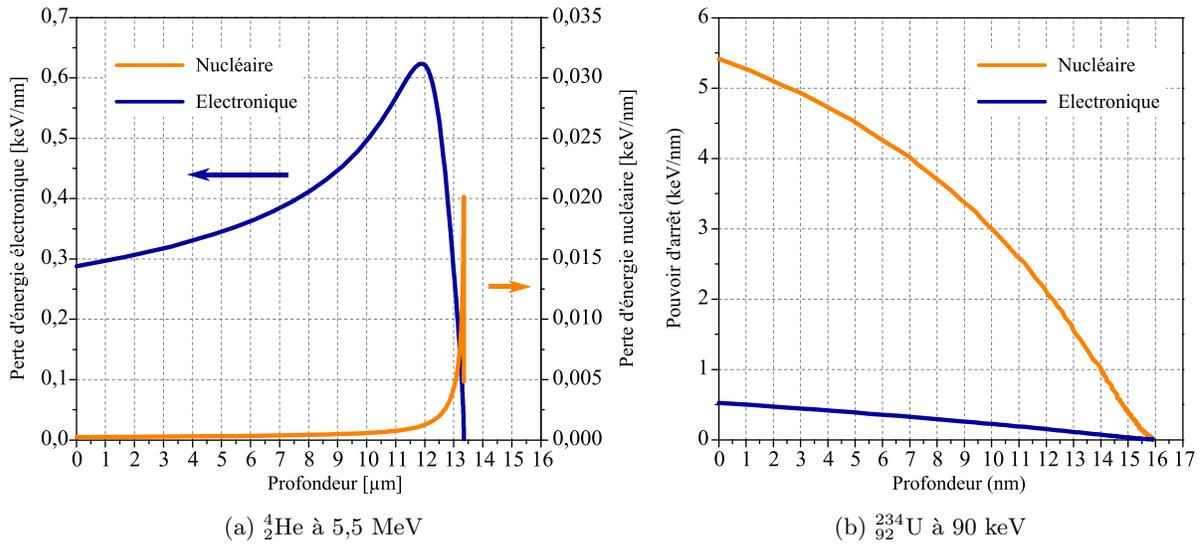


FIGURE 1.4 – Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire calculés par SRIM [35] d'un atome ^4_2He à 5,5 MeV (Figure a) et d'un atome $^{234}_{92}\text{U}$ à 90 keV (Figure b) dans l' UO_2 à $10,74 \text{ g/cm}^3$.

1.2.2.1.b Cascade et création de défauts

Lors d'une collision élastique, si l'énergie transmise à un atome cible est supérieure à son énergie seuil de déplacement E_d , alors il est éjecté de son site d'équilibre. Les atomes ainsi mis en mouvement sont alors susceptibles de déplacer d'autres atomes, tant que l'énergie transmise lors des chocs successifs est supérieure à l'énergie seuil de déplacement. Ce phénomène est appelé "cascade de déplacements", et est illustré dans la figure 1.5. Lors d'une cascade, une approximation admise consiste à considérer que les atomes déplacés vont laisser une lacune sur leur site d'origine, et se positionner en site interstitiel dans le réseau cristallin. Chaque déplacement

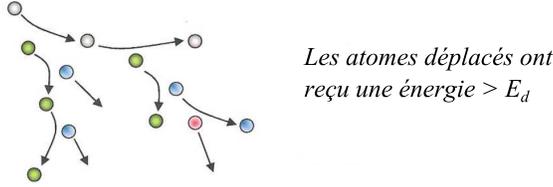


FIGURE 1.5 – Illustration d’une cascade induite par une collision élastique d’un projectile sur les atomes de la matière [8].

conduit ainsi à la création d’une paire de défauts lacune-interstitiel, appelée “paire de Frenkel”. Selon cette approximation, tous les déplacements conduisent à la formation d’une paire de défauts ponctuels stables (pas de recombinaison ni d’agrégation de ces défauts).

1.2.2.2 Calculs de l’endommagement dans l’ UO_2 implanté et auto-irradié

L’implantation ionique consiste à envoyer des ions dans un matériau placé sous vide grâce à un accélérateur qui envoie sur la cible un flux de particules chargées normal à la cible (cf. section 1.3.1). En première approximation, la distribution n de la concentration d’ions implantés selon la profondeur z est considérée gaussienne. Elle est centrée autour d’une position moyenne $\langle R_p \rangle$, avec un écart type ΔR_p (straggling) [36] :

$$n(z) = \frac{\Phi_S}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(z - \langle R_p \rangle)^2}{2 \Delta R_p^2}\right) \quad (1.5)$$

où la surface de l’échantillon se trouve en $z = 0$ et où Φ_S est la fluence d’implantation (généralement exprimée en at/cm^2).

La distribution $n(z)$ d’hélium implanté dans de l’ UO_2 peut également être calculée avec le logiciel SRIM, qui prend en compte le straggling et le dommage créé en fonction de la profondeur. Les hypothèses de ce calcul supposent que tous les déplacements induits par collisions élastiques conduisent à la création d’une paire de Frenkel (cf. section 1.2.2.1.b). Le profil d’endommagement calculé le long du parcours de l’ion par SRIM est noté $f_{Frenkel}(z)$.

Pour une implantation, le profil de défauts en profondeur peut être simulé à partir de la distribution de paires de Frenkel $f_{Frenkel}(z)$ calculées par SRIM en connaissant la fluence Φ_S des ions implantés et la densité du matériau N_{at} (en atomes par unité de volume) (cf. équation 1.6). Ce profil d’endommagement $f_{dpa}(z)$, qui néglige une éventuelle contribution du ralentissement électronique des ions au dommage, est exprimée en déplacements par atomes par unité de profondeur (dpa/Å par exemple). En effet, les défauts créés par collisions nucléaires sont ici assimilés aux déplacements dans les cascades (cf. section 1.2.2.1.b).

$$f_{dpa}(z) = \frac{f_{Frenkel}(z) \Phi_S}{N_{at}} \quad (1.6)$$

Auto-irradiation : Dans le cas de l’auto-irradiation α d’une pastille d’ UO_2 dopée en ^{238}Pu (et réputée homogène en composition), les ions He sont émis uniformément dans le matériau dans toutes les directions [37]. La distribution des défauts $f_{Frenkel,^{234}\text{U}}$ et $f_{Frenkel,^4\text{He}}$ dans la pastille auto-irradiée peut se calculer également avec le logiciel SRIM, sur la totalité du parcours des ions de ^{234}U (90 keV) et ^4He (5,5 MeV). L’endommagement $D_{pastille}$, uniforme dans la pastille, s’en déduit en intégrant ces distributions :

$$D_{pastille} = \frac{\Phi_V}{N_{at}} \int_z f_{Frenkel,^{234}\text{U}}(z) + f_{Frenkel,^4\text{He}}(z) dz, \quad (1.7)$$

où Φ_V (at/cm³) est le taux de fission, qui peut être obtenue dans le cas de pastilles dopées en ^{238}Pu à partir de la concentration et de la période de désintégration du ^{238}Pu [37] (cf. tableau 1.4). Cette intégration donne dans ce cas un nombre de déplacements, créés par une seule désintégration α , de 1500 dpa :

$$D_{pastille} = \frac{\Phi_V}{N_{at}} \cdot 1500 \quad (1.8)$$

Comparaison : Les ions hélium implantés ou les produits de fissions produits par auto-irradiation en ^{238}Pu induisent un gonflement des pastilles, attribuée aux endommagements qu’ils créent dans la structure cristalline du matériau, plutôt qu’au changement de volume qu’ils provoquent dans cette structure par leur présence [16, 37, 38]. Il semble donc que les déplacements par atome (dpa) soient une grandeur pertinente pour comparer les gonflements induits par implantation en hélium et par auto-irradiation, dans la mesure où ils permettent de quantifier à la fois le dommage induit par une implantation aux ions et l’endommagement dans un matériau irradié (par auto-irradiation et même en-pile). Il faut cependant garder à l’esprit que le calcul des dpa :

- ne prend pas en compte la recombinaison des défauts entre eux alors que le taux de recombinaison pourrait s’avérer très différent selon les cas (cf. [39]).
- considère tous les défauts créés comme étant des défauts ponctuels (paires de Frenkel).
- ne considère que l’endommagement induit par le ralentissement nucléaire des particules chargées.

1.2.3 Présentation du stockage définitif du combustible utilisé

1.2.3.1 Aval du stockage

Le parc industriel nucléaire français est composé de réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP). Le combustible REP est composé de pastilles d’ UO_2 (combustible UOX, enrichi en ^{235}U à 5%) ou de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ (combustible MOX, enrichi en plutonium (essentiellement ^{239}Pu) à hauteur d’environ 5 à 10%, la valeur maximale autorisée étant de 12% [8, 40]). Après passage

en réacteur, le combustible utilisé est d'abord entreposé plusieurs années dans des piscines afin de subir un premier refroidissement et d'attendre la désintégration des radionucléides, produites par la fission de ^{235}U (et ^{238}Pu dans le cas du MOX), avec les plus courtes périodes radioactives. Après cet entreposage, deux options sont alors envisagées pour gérer le combustible utilisé :

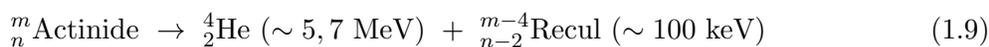
- soit il est retraité dans une usine de retraitement telle que la Hague en France.
- soit il est directement considéré comme déchet radioactif (pastilles, gaines et assemblage compris). Il est alors stocké de manière définitive en site géologique profond, à une température maximale attendue de 100 à 150°C pour l'UOX et de 200 à 250°C pour le MOX après une cinquantaine d'années d'entreposage [41].

Les études menées dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de cette 2^{ème} option.

1.2.3.2 Désintégration des radionucléides et endommagement du combustible utilisé

Désintégration des radionucléides : Au cours du stockage, les radionucléides produites en réacteur se désintègrent dans le combustible utilisé (UOX et MOX) essentiellement par émission de particules α , β ou γ . Les désintégrations β sont prépondérantes jusqu'à environ 100 - 200 ans. Ensuite, les désintégrations α deviennent majoritaires [41].

Désintégrations α : Comme le montre la figure 1.6, l'activité α est principalement due aux noyaux ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{238}Pu et ^{241}Am . Ces désintégrations produisent chacune un noyau de recul et une particule α (^4_2He). Leurs énergies varient sensiblement selon ces quatre différents atomes pères (cf. tableau 1.4). Leurs valeurs moyennes sont de 5,7 MeV et de 100 keV pour la particule α et le noyau de recul respectivement.



Noyau père	$T_{1/2}$	E_α (keV)	Noyau de recul	E_{recul} (keV)
$^{242}_{96}\text{Cm}$	163 jours	6100	$^{238}_{94}\text{Pu}$	120
$^{244}_{96}\text{Cm}$	18,1 ans	5800	$^{240}_{94}\text{Pu}$	62
$^{238}_{94}\text{Pu}$	86 ans	5500	$^{234}_{92}\text{U}$	90
$^{241}_{95}\text{Am}$	458 ans	5500	$^{237}_{93}\text{Np}$	137

TABLE 1.4 – Caractéristiques des désintégrations α des principaux radionucléides mis-en-jeu dans le stockage à long terme. Le temps de demi-vie ($T_{1/2}$), l'énergie de la particule α (E_α), le noyau de recul ainsi que son énergie (E_{recul}) sont renseignés pour chacun [42].

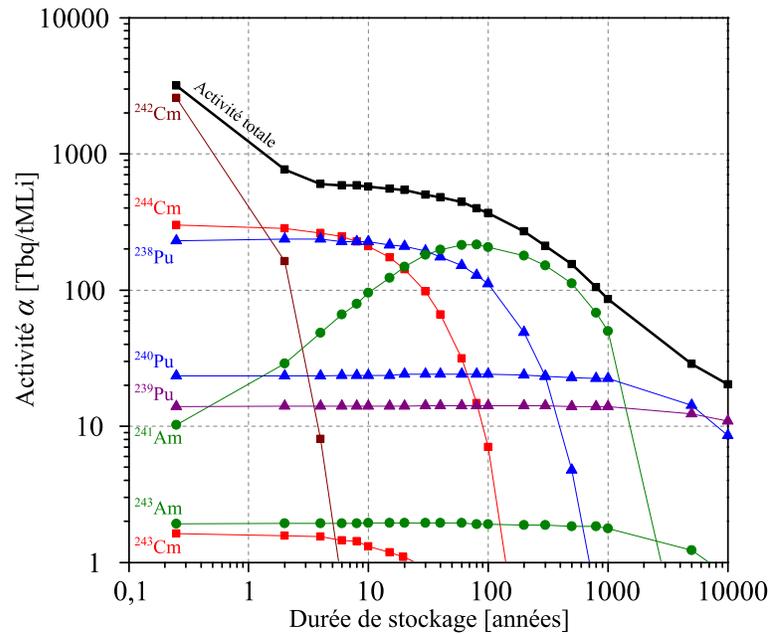


FIGURE 1.6 – Activités massiques α des radioéléments dominants calculées en fonction du temps de stockage, pour un combustible UOX préalablement irradié à 47,5 GWj/tU. Les activités massiques sont données en Tera Becquerel par tonne de Métaux lourds initiaux (Uranium pour l’UOX) [43].

Les particules α et les atomes de recul associés causent un fort endommagement de la matrice cristalline du combustible utilisé. Par exemple, la désintégration d’un ^{238}Pu va produire ~ 1500 déplacements atomiques (cf. section 1.2.2.2).

Désintégrations β et γ : Dans le combustible utilisé, les principaux émetteurs β et γ sont ^{106}Ru , ^{106}Rh , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce et ^{154}Eu [39]. Concernant :

- la désintégration β : l’énergie des atomes de recul est de l’ordre du keV. Celle des particules β ne dépasse pas 3,6 MeV [39].
- la désintégration γ : l’énergie des atomes de recul est de l’ordre de l’eV et est inférieure aux seuils des énergies de déplacement des atomes d’oxygène et d’uranium dans l’ UO_2 (resp. 20 et 40 eV [44, 45]). L’énergie des photons ne dépasse pas 1,6 MeV [39].

De part leurs faibles énergies, les atomes de reculs impliqués dans ces désintégrations produisent un nombre négligeable de déplacements atomiques par rapport à la désintégration α , qui est en outre la désintégration majoritaire sur la quasi-totalité du temps de stockage (sauf les 100-200 premières années). De même, les déplacements atomiques induits par les particules β peuvent être négligés de par leur faible masse par rapport aux particules α . L’endommagement cristallin de l’ UO_2 en conditions de stockage est donc quasiment intégralement causé par les désintégrations α .

Endommagement du combustible usé : La quantité de dommages intégrée au cours du temps lors du stockage est présentée sur la figure 1.7 pour les désintégrations α . Un combustible UOX irradié à 60 GWj/t subit environ 0,1 dpa au bout de 10 ans, 1 dpa au bout de 1 000 ans, et jusqu'à environ 10 dpa au bout de 100 000 ans. Pour un combustible MOX à même taux d'irradiation, le nombre de dpa suit la même évolution avec des valeurs 10 fois plus élevées [41].

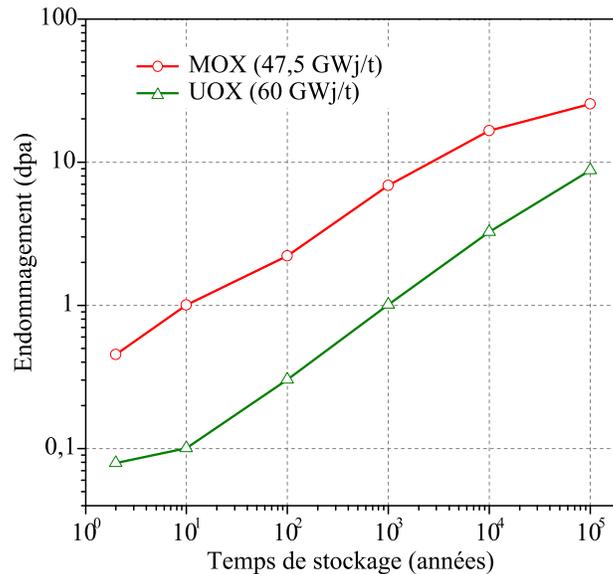


FIGURE 1.7 – Calcul de la quantité de dommages intégrée tout au long du stockage pour un combustible UOX irradié à 60 GWj/t et un combustible MOX irradié à 47,5 GWj/t. Ce calcul a été fait en considérant 1500 déplacements par désintégration α [41].

La quantité d'hélium produite par ces décroissances α croît de façon non linéaire en fonction du temps (cf. figure 1.8). Des concentrations importantes de l'ordre de 0,44%.at et 2,08%.at respectivement dans l'UOX et le MOX irradiés à 47,5 GWj/t sont attendues après 100 000 ans de stockage [41]. L'accumulation de l'hélium aux joints de grains pourrait altérer leur cohésion, conduisant potentiellement à la fragmentation de la pastille. Ce phénomène a été observé sur des pastilles de PuO_2 enrichies en ^{238}Pu , très radioactives, ayant subi 40 ans d'auto-irradiation α par les noyaux de ^{238}Pu [46] (cf. figure 1.9). Notons que cette étude ne rapporte ni les conditions de fabrication de ces pastilles, ni des caractérisations intermédiaires au cours de ce vieillissement.

A ce jour, aucune conclusion ne peut être faite pour le combustible usé, moins actif que le PuO_2 . Toutefois, une décohésion aurait une influence directe sur le relâchement des radionucléides dans l'environnement au cours du stockage définitif. En effet, une augmentation de la surface spécifique du combustible accélérerait leur relâchement (cf. annexe B).

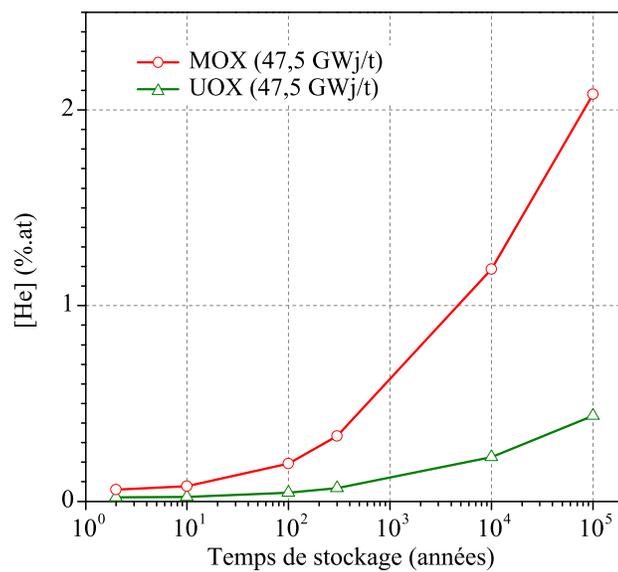


FIGURE 1.8 – Quantité d'He cumulée produite dans les combustibles UOX et MOX (irradiés à 47,5 GWj/t) calculée en fonction du temps de stockage [41].

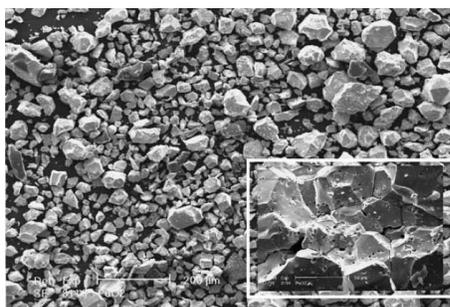


FIGURE 1.9 – Désintégration d'une pastille de PuO_2 après 40 ans de stockage sous atmosphère inerte (N_2), observée par microscopie électronique à balayage (MEB) [46].

1.2.3.3 Vieillessement de pastilles d' UO_2 dopées en émetteurs α

Si l'endommagement et la création d'hélium jouent un rôle prépondérant sur la tenue de la microstructure, ils induisent également une déformation du combustible usé. De manière générale, il est admis que la déformation est principalement due à l'endommagement (cf. section 1.2.2.2). C'est pourquoi la plupart des études affichent l'évolution de la déformation par rapport au nombre de déplacements par atome [16, 37, 38, 47].

Les durées mises en jeu dans cette problématique (10 000 - 100 000 ans) ne permettent pas d'étudier les déformations du combustible usé. Afin de palier à ce problème, l'étude des déformations peut être faite sur des pastilles auto-irradiées à des endommagements potentiellement représentatifs des conditions de stockage. En effet, le dopage des pastilles d' UO_2 avec un radioisotope se désintégrant par émission α (en ^{238}Pu [37] ou en ^{241}Am [47]) permet de produire un endommagement accéléré dans la structure cristalline.

Ce dopage est effectué de manière homogène dans la totalité de la pastille lors de sa conception. Le ^{238}Pu et l' ^{241}Am se placent en substitution d'un atome d'uranium. La structure cristalline $Fm\bar{3}m$ est ainsi conservée [37, 47].

L'évolution de la déformation induite par l'auto-irradiation peut être suivie en fonction de l'endommagement (cf. section 1.2.2.2), qui augmente au cours du temps. Pour cela, des mesures sont faites à différents intervalles de temps (de l'ordre du mois) sur quelques années. Dans ces études, ces mesures ont consisté à mesurer une dilatation isotrope à l'échelle macroscopique :

- soit en suivant l'évolution du diamètre moyen de la pastille par un dispositif de métrologie laser [47],
- soit en suivant l'évolution du paramètre de maille par diffraction des rayons X (DRX) [37].

Dans le premier cas, la dilatation globale de la pastille est mesurée. Elle est induite d'une part par la dilatation du paramètre de maille et d'autre part par celle des pores chargés en hélium. Dans le cas d'une caractérisation par DRX, seule la déformation de la structure cristalline est mesurée. Les résultats obtenus dans ces différentes études sont regroupés dans la figure 1.10.

Ces mesures de dilatation $\Delta V/V$ ont été faites jusqu'à 1 dpa, ce qui correspond à ~ 10 et 1000 ans de stockage du combustible MOX et UOX respectivement (cf. figure 1.7). La dilatation isotrope augmente avec la création de dommages dans cet intervalle. A 1 dpa, elle atteint de l'ordre de 1%. Toutefois, une dispersion assez large est observée sur les résultats. Elle est très probablement due à la différence de méthode de mesure. Par exemple, la dilatation globale de la pastille [47] est d'autant plus proche de la dilatation unique du paramètre de maille seul [37], lorsque que les porosités sont ouvertes. En effet, ces porosités ouvertes permettent à une grande partie de l'hélium contenue dans les pores de s'échapper, diminuant leur contribution à la dilatation. Ces résultats semblent donc cohérents et montrent qu'une attention particulière

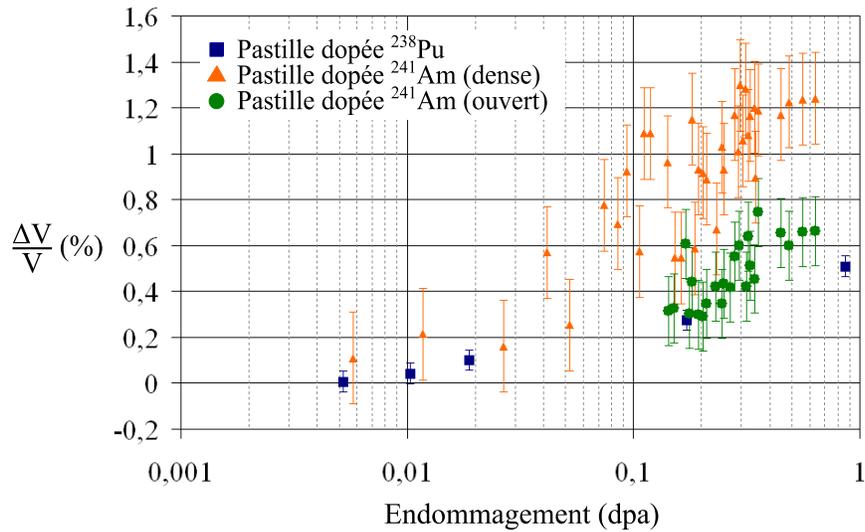


FIGURE 1.10 – Evolution du gonflement isotrope en fonction de l'endommagement dans des pastilles frittées auto-irradiées : mesuré par DRX sur une pastille dense à 94% de la densité théorique dopée en ^{238}Pu [37], mesuré par métrologie laser sur une pastille dense à 94% de la densité théorique dopée en ^{241}Am et sur une pastille avec un réseau de porosités ouvertes interconnectées, dopée en ^{241}Am [47].

doit être portée à la fois sur la méthode utilisée et sur la microstructure de l'échantillon.

1.2.4 Conclusions

Lors du stockage définitif, le combustible utilisé est le siège d'une création d'hélium et d'un endommagement de sa structure cristalline à des températures de l'ordre de 150-250°C ou inférieures. Ces deux phénomènes vont endommager le cristal et potentiellement fragiliser la cohésion des grains. Or, une telle fragmentation des pastilles augmenterait le relâchement des radionucléides dans l'environnement. A ce jour, aucune conclusion ne peut être faite quant à cette problématique.

L'étude du vieillissement de pastilles UO_2 dopées en émetteurs α présente des avantages pour analyser les déformations du combustible utilisé en fonction de l'endommagement, à des valeurs représentatives des conditions de stockage. Elle montre notamment une dilatation de la pastille jusqu'à 10 et 1000 ans de stockage pour le combustible utilisé MOX et UOX respectivement. Cependant, elle présente également des désavantages. Premièrement, cette méthode implique une étude de longue durée de l'ordre de l'année afin de travailler sur une échelle d'endommagement et de création d'hélium satisfaisante. Ensuite, la radiotoxicité de ces échantillons complique leur transport et leurs caractérisations. En particulier, un grand nombre d'instruments permettant par exemple de caractériser les déformations et les concentrations d'hélium à l'échelle microscopique ne sont pas accessibles à des échantillons radioactifs.

Ceci justifie le recours aux méthodes d'implantation ionique pour aborder ce problème.

1.3 Etude des déformations de l'UO₂ implanté en ions He

L'implantation en hélium de l'UO₂ permet de contourner les problèmes de radiotoxicité et des durées mises en jeu dans la méthode d'auto-irradiation. Cette solution a été adoptée et a déjà montré son efficacité et son adéquation avec la problématique du stockage définitif du combustible usé [4, 5, 16, 38, 48].

1.3.1 Introduction à l'implantation d'ions dans des échantillons

Implantation : L'implantation consiste à accélérer des ions à une énergie et à un flux fixés par l'opérateur. Ces ions sont focalisés et dirigés perpendiculairement sur un l'échantillon. En faisant varier le temps d'exposition, l'opérateur peut choisir le nombre d'atomes implantés par unité de surface dans cet échantillon : la fluence (usuellement exprimée en at/cm²). Cette fluence doit être homogène sur la totalité de la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un monocristal, ou d'un grain dans un polycristal, la surface implantée peut être repérée par les coordonnées $\{h \ k \ l\}$ de sa normale dans le repère réciproque, défini dans la section 2.3.1.3.

Description de l'échantillon implanté : Au premier ordre, la géométrie de l'échantillon est composée d'une couche implantée sur un substrat non atteint par l'implantation, comme illustré dans la figure 1.11. Les échantillons étant massifs, cette couche est endommagée et le substrat ne l'est pas. Une présentation plus précise de l'effet de l'implantation sur les échantillons étudiés dans cette thèse est donnée dans la partie 2.2.1.

Les déformations de la structure cristalline dans la couche implantée peuvent être exprimées par un tenseur gradient de déplacement G , qui se décompose en tenseur de rotation R et de déformation $\underline{\varepsilon}$:

$$G = \underline{\varepsilon} + R = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\alpha_z & \alpha_y \\ \alpha_z & 0 & -\alpha_x \\ -\alpha_y & \alpha_x & 0 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

En notation de Voigt, le tenseur de déformation s'exprime de la manière suivante :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Plus de précisions sont données dans l'annexe A.

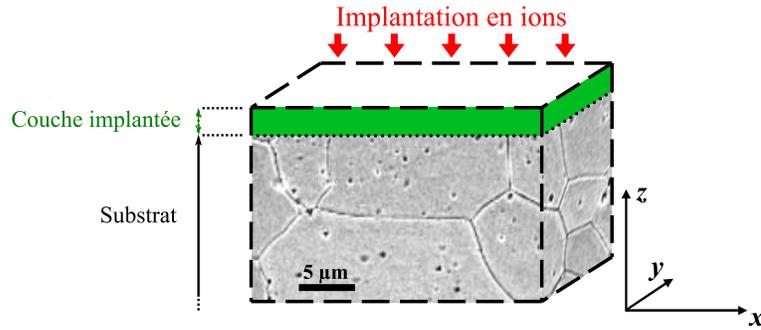


FIGURE 1.11 – Représentation de la section d'un polycristal d'UO₂ implanté en ions. La base de l'échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ est également représentée. La direction de \vec{z} est normale à la surface implantée.

1.3.2 Mesure des déformations dans la couche implantée

1.3.2.1 Présentation de la méthode expérimentale

Deux études sur les déformations de monocristaux d'UO₂ implantés en ions He ont déjà été réalisées [16, 38]. La technique utilisée dans ces études est la diffraction de rayons X monochromatiques de laboratoire. L'avantage de cette technique est de pouvoir disposer d'une jauge de déformation, donnée par exemple par l'état supposé non déformé du substrat [16].

Cette méthode nécessite d'avoir une couche implantée assez fine pour que le substrat soit atteint par le faisceau incident. En effet, la pénétration des rayons X pour l'UO₂ est de l'ordre de 2-3 μm compte tenu de la longueur d'onde utilisée (1,5405 Å) (cf. section 2.4.1.2). En outre, cette condition permet d'avoir un gradient de déformation dans la profondeur de la couche implantée relativement simple par rapport à des implantations plus profondes (comme c'est le cas dans l'étude [38]) (cf. section 2.2.2).

1.3.2.2 Modélisation des déformations dans la couche implantée

Une modélisation des déformations [16] a été proposée pour des monocristaux $\{1\ 0\ 0\}$ implantés en ions He jusqu'à une profondeur d'environ 0,1 μm . Des mesures, par cartographie de l'espace réciproque autour du pic de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$, montrent que les composantes du tenseur de déformation $\underline{\varepsilon}$ sont toutes nulles, à l'exception de la déformation ε_3 normale à la surface de l'échantillon :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \varepsilon_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Cette forme du tenseur est particulière à l'orientation $\{1\ 0\ 0\}$ des monocristaux.

De plus, ces études ne montrent pas de baisse drastique de l'intensité intégrale diffractante des raies de Bragg mesurées par DRX [16, 38]. Dans le cas contraire, cela traduirait la présence de microdéformations associées à la présence de défauts cristallins (cf. annexe E). Cette observation suggère donc plutôt un mode élastique des déformations.

Afin de décrire les déformations de la couche implantée, le modèle communément employé est celui d'une couche mince déformée élastiquement sur un substrat [49–52] : l'implantation induit une déformation isotrope $\underline{\underline{\varepsilon}}^{iso}$:

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{iso} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^{iso} \\ \varepsilon_2^{iso} \\ \varepsilon_3^{iso} \\ \varepsilon_4^{iso} \\ \varepsilon_5^{iso} \\ \varepsilon_6^{iso} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

Ce modèle propose que les composantes de $\underline{\underline{\varepsilon}}^{iso}$ parallèles à la surface, ε_1^{iso} et ε_2^{iso} , sont annulées par une contrainte $\bar{\sigma}$ due au substrat. Cette contrainte induit donc une augmentation de ε_3^{exp} par rapport à ε_3^{iso} , par un effet de Poisson. Ce modèle peut être décrit par l'équation suivante, dans l'unique cas d'un monocristal $\{1\ 0\ 0\}$:

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{C}}_0 : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{iso}) \quad (1.14)$$

où la matrice d'élasticité $\bar{\bar{C}}_0$ est définie dans la section 1.2.1.3, et où le tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est défini dans l'équation 1.12. A partir de cette modélisation, des contraintes en compression dans le plan parallèle à la surface implantée ont été calculées. Leurs valeurs sont de l'ordre du GPa [16].

D'autres travaux [38], menés sur des monocristaux $\{1\ 1\ 1\}$, proposent d'associer directement les déformations mesurées à un gonflement isotrope, en négligeant les contraintes exercées par le substrat. Le calcul précédent montrant des contraintes en compression de l'ordre du GPa, la modélisation de [38] ne sera donc pas utilisée ici.

1.3.2.3 Evolution des déformations en fonction de l'endommagement

La valeur de ε_3 , mesurée par DRX en mode Bragg-Brentano (ou mode $\theta/2\theta$, cf. section 2.4.1), augmente avec la fluence d'implantation [16, 38]. Cette augmentation se décompose en trois étapes :

- une augmentation linéaire, attribuée au nombre croissant de défauts ponctuels produits par l'implantation [38].
- une saturation, attribuée à la recombinaison des défauts qui atteint un taux comparable à leur taux de création [38].

- une relaxation, attribuée au réarrangement des défauts à partir d'un endommagement assez fort (~ 2 dpa) [16].

Ces étapes sont observées dans la figure 1.13 pour le monocristal $\{1\ 0\ 0\}$ d' UO_2 implanté en He à 20 keV [16]. Les deux premières étapes sont également observées sur un monocristal $\{1\ 1\ 1\}$ d' UO_2 irradié en particules α par une source $^{238}\text{PuO}_2$ externe [38], à de plus faibles niveaux d'endommagements (cf. figure 1.12).

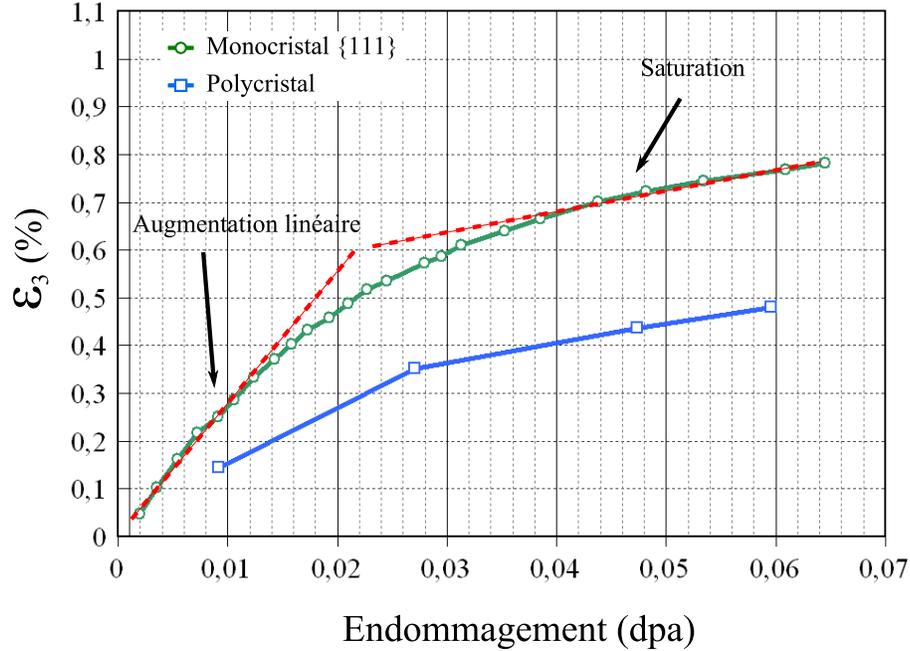


FIGURE 1.12 – Evolution de la composante ϵ_3 en fonction de l'endommagement pour un polycristal et un monocristal $\{1\ 1\ 1\}$ d' UO_2 irradiés en particules α par une source $^{238}\text{PuO}_2$ externe [38, 53].

1.3.2.4 Effet de l'anisotropie de l' UO_2 sur les déformations

Lorsque des orientations de monocristaux, autres que $\{1\ 0\ 0\}$, sont considérées, la forte anisotropie de l' UO_2 (cf. section 1.2.1.3) va très probablement changer les équations 1.12 et 1.14.

Cette considération est problématique si la modélisation du comportement mécanique d'un polycristal implanté est envisagée. Les grains d'orientation différentes sont susceptibles de réagir différemment à l'implantation. Cette hypothèse est encouragée par l'analogie qui peut être faite avec des aciers nitrurés [51, 54]. Dans ces études, une forte dépendance des déformations est observée entre des grains d'orientations différentes. Cette dépendance est expliquée par l'anisotropie du matériau. Cependant la comparaison ne peut aller plus loin. En effet, de la plasticité est également induite par les fortes intensités de déformations (jusqu'à 20%) provoquées par les nitrurations, qui sont bien supérieures aux valeurs des déformations étudiées dans cette thèse.

La difficulté liée à la compréhension des déformations dans un polycristal implanté est illus-

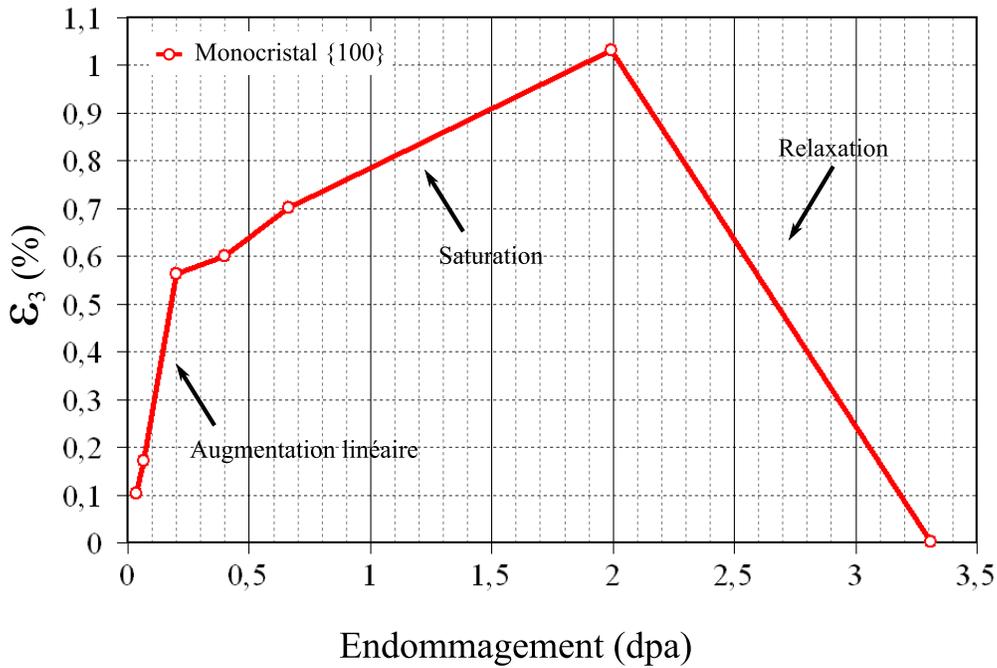


FIGURE 1.13 – Evolution de la composante ε_3 en fonction de l'endommagement pour un monocristal $\{1\ 0\ 0\}$ d' UO_2 implanté en He à 20 keV [16].

trée dans l'étude [53]. Si l'évolution de ε_3 en fonction de l'endommagement est semblable, sa valeur est différente par rapport au monocristal $\{1\ 1\ 1\}$ (cf. figure 1.12). Cependant, l'interprétation est difficile de par le manque d'information sur le ou les pics de diffraction analysé(s) dans cette étude.

1.3.3 Comportement de l'hélium implanté dans l' UO_2

1.3.3.1 Solubilité de l'hélium dans l' UO_2

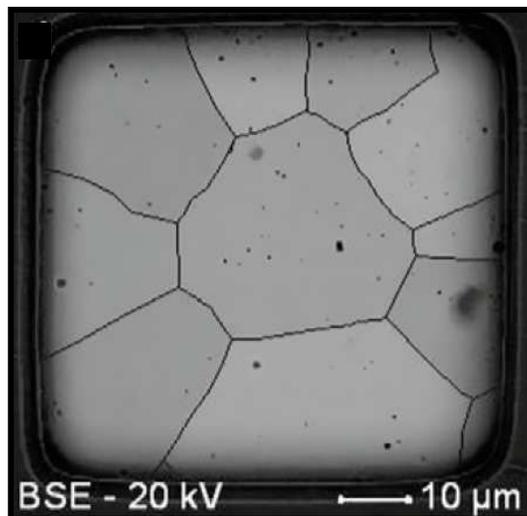
A température ambiante, l'He est soluble dans l' UO_2 [55–57]. Les calculs théoriques suggèrent que l'incorporation se ferait préférentiellement en site octaédrique [58]. En outre, des études expérimentales par analyse de réactions nucléaires en mode canalisé (NRA/C) montrent qu'une majorité de l'He se place en site octaédrique pour des fluences d'implantation assez faibles [6].

A des températures supérieures à 600°C, l'He précipite sous forme de bulles fortement pressurisées [7, 59, 60].

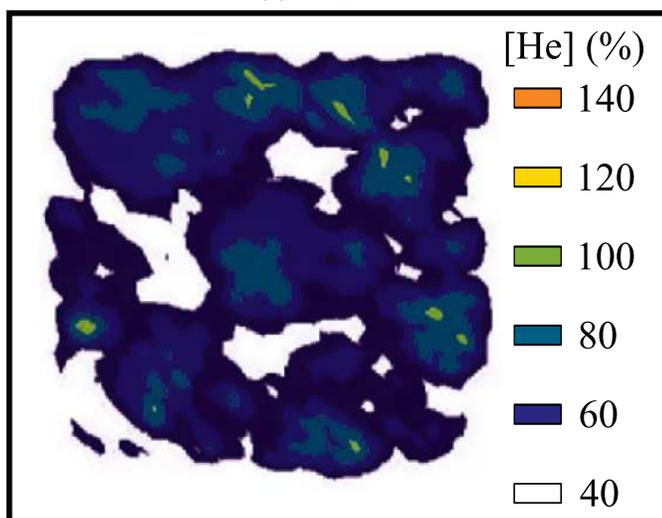
1.3.3.2 Diffusion de l'hélium dans l' UO_2

Des études menées par Micro Nuclear Reaction Analysis (μ -NRA) ont porté sur le relâchement de l' ^3He implanté dans des polycristaux d' UO_2 ayant des grains d'un diamètre moyen de 18 μm [3–5, 61]. Ils observent à partir de 750°C des zones appauvries en ^3He à proximité des joints de grains (jusqu'à 5 μm), comme illustré dans la figure 1.14. Autrement dit, à proximité

des joints de grains, les atomes ^3He migrent vers la surface et relâchent plus rapidement. Au centre des grains, ils restent piégés et ne relâchent pas.



(a) Image SEM



(b) Cartographie μ -NRA

FIGURE 1.14 – Relâchement accéléré de l’hélium à proximité des joints de grains, sur un polycristal implanté en $^3\text{He}^+$ à 500 keV à $5 \cdot 10^{15}$ at/cm², puis recuit à 800°C durant 4 heures [3, 5]. Ce relâchement accéléré est visible par comparaison entre une image obtenue par microscopie électronique (SEM) (figure a) et une cartographie de la concentration d’hélium faite par μ -NRA (figure b) sur la même zone de ce polycristal d’UO₂.

Dans ce cas, la diffusion de l’ ^3He dans un grain peut alors être représentée de la manière suivante : une zone de diffusion lente au cœur du grain et une zone de diffusion rapide à proximité des joints de grains (cf. figure 1.15). Ce phénomène est attribué par Martin *et al.* à la recombinaison des défauts supérieure à proximité des joints de grains. Ceux-ci serviraient en fait de puits de défauts [3–5, 61]. L’une des hypothèses proposées par ces auteurs, pouvant potentiellement expliquer ces recombinaisons, serait la présence d’une hétérogénéité des déformations à proximité de ces joints.

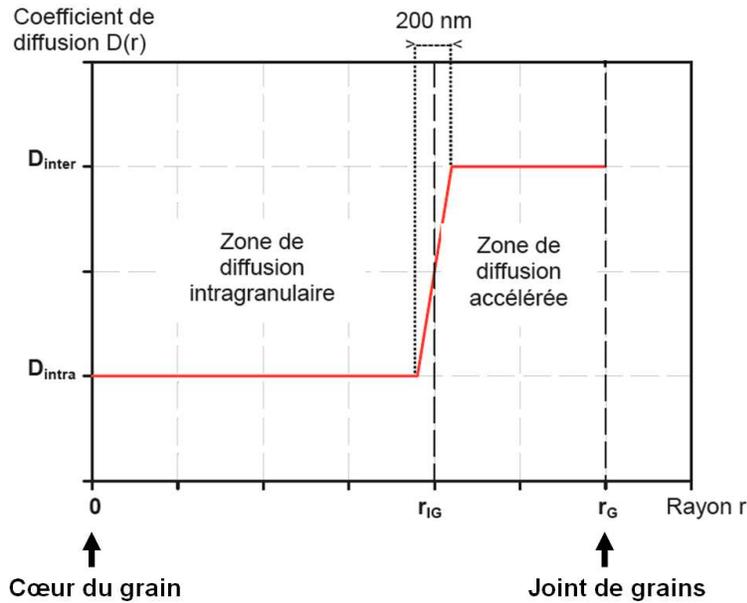


FIGURE 1.15 – Représentation de la variation spatiale du coefficient de diffusion de l’hélium en fonction de l’éloignement r par rapport au centre du grain, à partir de 800°C , pour un polycristal d’ UO_2 implanté en ^3He [3, 4, 61].

En outre, la diffusion accélérée à proximité des joints de grains n’a cependant pas été observée sur des polycristaux d’ UO_2 implantés dans les mêmes conditions, mais avec des grains d’un diamètre moyen de $180\ \mu\text{m}$ [62]. Cette constatation suggère que la taille des zones de déplétions en He dépend de la taille des grains.

1.3.4 Conclusions

Les déformations dans la couche implantée en He dans des monocristaux d’ UO_2 ont été caractérisées par DRX de laboratoire à l’échelle macroscopique. Seule la composante ε_3 du tenseur de déformation a été observée, *i.e.* une expansion de la structure selon la normale à la surface implantée de l’échantillon. La valeur de cette composante augmente avec l’endommagement dans un mode mécanique élastique. A partir d’une valeur limite, ces déformations sont relaxées. Cette valeur limite n’a cependant été atteinte que sur des monocristaux implantés en ions He à $60\ \text{keV}$, pour un endommagement entre 2 et 3 dpa.

La modélisation de la couche implantée utilisée sur les monocristaux d’ UO_2 semble prometteuse pour relier ces déformations mesurées par DRX au gonflement isotrope des pastilles auto-irradiées. Cependant, ce modèle n’est pas adaptable à des polycristaux implantés. En effet, l’ UO_2 présente une forte anisotropie mécanique. La couche implantée subit donc probablement des déformations variables selon les grains, orientés différemment, qui composent ces polycristaux.

En outre, la diffusion accélérée de l’He à proximité des joints de grains sur des polycristaux

implantés à 500 keV et recuits à des températures supérieures à 750°C, pourrait suggérer des hétérogénéités de déformations à proximité des joints de grains. Des techniques de caractérisation à cette échelle sont donc nécessaires : de l'ordre du micromètre dans le cas des polycristaux étudiés dans cette thèse (qui présentent des tailles de grains d'environ 18 μm).

1.4 Choix d'une technique de caractérisation des déformations à l'échelle du micromètre

La mesure d'hétérogénéités de déformations à proximité des joints de grains dans des polycristaux d' UO_2 , composés de grains d'un diamètre moyen de l'ordre de 18 μm , nécessite une méthode de caractérisation à l'échelle du micromètre (cf. section 2.2.1). De plus, compte tenu d'une probable influence de l'orientation cristalline sur les valeurs mesurées, la méthode sélectionnée doit aussi permettre une détermination simultanée de l'orientation des grains étudiés.

Différentes techniques de caractérisation sont à priori disponibles :

- La 3D-XRD (diffraction des rayons X 3D) [63–65] : cette technique permet de décrire la forme, la taille et l'état de contrainte dans chaque grain d'un polycristal. Elle est basée sur un couplage entre diffraction et tomographie. La taille des grains dans les polycristaux d' UO_2 est probablement considérée comme un peu faible pour cette technique, mais ceci ne semble pas rédhibitoire. La mise en œuvre de cette technique repose sur des mesures en transmission en synchrotron. Ainsi cette technique ne semble pas adaptée totalement, au moins dans un premier temps à l'étude de polycristaux d' UO_2 implantés en surface : la forte absorption de l' UO_2 pour les rayons X impliquerait une étape supplémentaire d'amincissement de l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, il semble ainsi important de pouvoir effectuer les mesures de déformation en réflexion pour ne sonder que la surface du polycristal implanté.
- la spectroscopie μ -Raman polarisée [66] : La sensibilité de la spectroscopie vibrationnelle à l'endommagement créé par irradiations aux ions (He^{2+}) a été démontrée dans des polycristaux d' UO_2 [67]. D'autre part une étude confirme qu'une analyse quantitative des déplacements des bandes Raman peut conduire à une quantification des déformations résiduelles dans le domaine élastique. Pour y parvenir, la connaissance (ou le calcul) de potentiels de déformation pour les phonons est nécessaire. A notre connaissance ceux-ci n'étaient pas connus pour l' UO_2 tout au moins début de ce travail.

Le choix de cette technique impliquerait donc une caractérisation supplémentaire de l'orientation des grains étudiés (typiquement par EBSD, ou microdiffraction des rayons X (μ -DRX) en mode Laue).

- la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD ou HR-EBSD) [20, 52, 68] : cette technique de laboratoire est efficace pour étudier l'orientation cristalline des grains de polycristaux avec une résolution latérale sub-micrométrique. Elle repose sur la mesure de clichés de diffraction (lignes de Kikuchi) générés par une source secondaire d'électrons sur le matériau étudié. Les électrons impliqués dans ce processus étant des électrons initialement rétrodiffusés, l'épaisseur sondée est particulièrement faible (en dessous de 50 nm dans l'UO₂). Ainsi le choix de cette technique serait :
 - contraignant pour les énergies des ions implantés, si on souhaite sonder la totalité de la zone implantée,
 - intéressant pour ne sonder que la partie surfacique d'une couche implantée épaisse. Dans ce cas, cette technique serait très intéressante à appliquer dans un second temps pour analyser des effets de gradients.

Cette technique est réputée très sensible au mode de préparation des échantillons, mais il a été démontré que les méthodes de polissage standard de l'UO₂ (cf. chapitre 2) étaient suffisantes pour obtenir des données de bonne qualité sur des échantillons vierges et même implantés [20].

Des développements récents (HR-EBSD) dans l'analyse des clichés de diffraction permettent de caractériser les variations intra granulaires des déformations ; cependant ces valeurs de déformation ne peuvent, à ce jour, être comparées d'un grain à un autre ce qui est apparu comme une limitation pour ce travail. En effet, cette approche exclue une influence de l'orientation cristalline dans les polycristaux d'UO₂ implantés.

- la microdiffraction des rayons X (μ -DRX) [52, 69–73] : Cette technique synchrotron est efficace pour déterminer l'orientation cristalline mais aussi le tenseur des déformations à l'échelle du micron dans des polycristaux. La profondeur sondée dans le matériau (typiquement quelques microns à quelques dizaines de microns) peut être adaptée en modifiant l'énergie des rayons X. Des montages permettent une acquisition en réflexion des données de diffraction. En utilisant une gamme d'énergie typique (5-22 keV), une épaisseur de 5 à 10 μ m dans UO₂ sera sondée.

L'utilisation d'un faisceau polychromatique (en mode dit Laue) permet de déterminer 8 des 9 composantes du tenseur des déformations (partie déviatorique) avec une très grande précision (10^{-4} pour le cas élastique). La dernière composante peut être déterminée en effectuant une mesure DRX en mode monochromatique (partie dilatationnelle). Cette méthode a été très largement appliquée pour caractériser et cartographier en 2D, le tenseur de déformation de films minces, dont la géométrie est très proche de celle d'une couche implantée.

1.5 Conclusions

Une étude mécanique de la stabilité des joints de grains dans l'UO₂ sous forte concentration en hélium est un problème complexe et difficile à aborder du fait des difficultés pour obtenir des échantillons pertinents (combustible usé, puis auto-irradié).

Il a été choisi dans ce travail de recourir aux techniques d'implantation ionique. Une étude bibliographique a montré la nécessité de coupler des mesures de DRX à une modélisation mécanique. Ce travail expérimental par DRX doit être effectué à échelle macroscopique (section de pastille), mais aussi à une échelle inférieure à celle du grain pour caractériser les hétérogénéités des déformations au voisinage des joints. Dans un second temps, une étude de l'influence des conditions d'implantation en hélium (fluence, énergie) sur les déformations apparues dans un polycristal d'UO₂ sera nécessaire. Ainsi les conditions d'implantation permettant de reproduire le plus fidèlement les caractéristiques d'un combustible en conditions de stockage pourront être identifiées. Une comparaison des comportements mécaniques des échantillons UO₂ implantés et d'échantillons dopés en émetteurs α , puis vieillis, pourra être proposée via le calcul d'endommagement exprimé en déplacement par atomes (dpa).

Chapitre 2

Matériaux et Méthodes

2.1 Introduction

A l'issue de l'étude bibliographique, il est apparu pertinent de conduire ce travail via une analyse fondamentale des déformations dans des polycristaux d' UO_2 ayant subi différentes implantations en hélium.

Ce chapitre présente les échantillons d' UO_2 (mono/polycristaux) vierges ou implantés en ions He, qui sont utilisés dans cette étude. Ces implantations ont été faites à :

- différentes énergies (60, 500, 1500 keV), *i.e.* à différentes profondeurs d'implantation,
- différentes fluences, *i.e.* à différentes valeurs d'endommagement.

Les techniques de diffraction des rayons X utilisées pour caractériser la structure et la déformation des matériaux sont ensuite introduites : la diffraction des rayons X de laboratoire (DRX) à l'échelle macroscopique et la microdiffraction des rayons X sur synchrotron (μ -DRX) à l'échelle microscopique. La complémentarité de ces techniques pour l'étude des déformations dans des polycristaux d' UO_2 implantés sera rappelée.

2.2 Description des échantillons d' UO_2 implantés

2.2.1 Préparation des polycristaux et des monocristaux d' UO_2

Caractéristiques microstructurales : Deux types d'échantillons d' UO_2 ont été utilisés dans ces travaux : des monocristaux et des polycristaux. Ils sont issus de deux préparations différentes :

- *les monocristaux d' UO_2* sont obtenus par fusion, suivie d'un polissage avec un abrasif micrométrique et d'un recuit à 1400°C durant 4H sous atmosphère Ar-5H₂, afin de garder la stœchiométrie O/U à 2. Ce recuit permet en outre d'enlever toutes contraintes résiduelles induites par le polissage. Dans cette étude, deux monocristaux d'orientations différentes ont été utilisés. Ces orientations sont proches de $\{1\ 0\ 0\}$, à respectivement 10° et 15° de cette orientation. Ils sont plus précisément orientés selon des directions proches de $\{3\ 1\ 17\}$ et de $\{3\ 4\ 18\}$.
- *les polycristaux d' UO_2* sont obtenus en sciant des disques ayant une épaisseur de l'ordre de 0,5 mm, dans des pastilles de 8 mm de diamètre. Ces pastilles ont été préalablement frittées à partir de poudres d' UO_2 durant 24 heures à 1700°C sous atmosphère Ar-5H₂ [3, 74]. Elles présentent des grains d'un diamètre moyen de 18 μm et une densité de 10,74 g/cm³ (98% de la densité théorique). Pour chaque disque issu de ces pastilles, il est préalablement poli sur la surface à implanter avec un abrasif micrométrique et recuit. Ce recuit est opéré sous atmosphère Ar-5H₂, de manière équivalente :

- soit à 1400°C durant 4 heures. Ce recuit creuse les joints de grains à la surface, sur une profondeur de l'ordre de la centaine de nanomètres [3]. Ces joints de grains sont visibles par microscopie électronique à balayage (cf. figure 2.1a).
- soit à 1700°C durant 24 heures, suivie d'une attaque avec une solution basique de silice colloïdale (O.P.U.) qui permet d'améliorer la qualité de la surface préparée. Elle permet en particulier de restaurer la planéité de surface creusée aux joints de grains par le recuit (sur une profondeur de ~ 400 nm) (cf. figure 2.1b) [3].

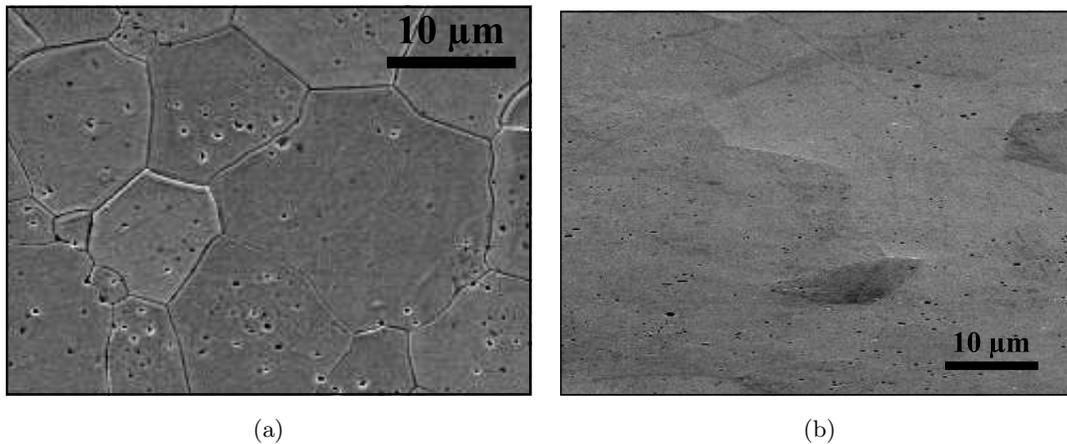


FIGURE 2.1 – Image MEB (Electrons Secondaires) de la surface polie d'un polycristal d' UO_2 vierge recuit à 1400° durant 4H, prise avec un angle d'incidence de 0° (figure a) et d'un polycristal d' UO_2 vierge recuit à 1700° durant 24H suivi d'un polissage O.P.U., prise avec un angle d'incidence de 70° (figure b) [3]. Dans la figure b, l'angle de 70° permet de faire apparaître les joints de grains, qui seraient difficilement visibles avec un angle de 0°.

Les implantations en ions He : Parmi ces échantillons, deux disques ont été gardés tels quels en tant que références non implantées. Les autres ont été implantés en ions perpendiculairement à la surface polie. Plusieurs types d'implantation ont été réalisées à température ambiante :

- en ^4He à 60 keV à faibles fluences : 4 disques ont été implantés en $^4\text{He}^+$ à des fluences choisies entre $1 \cdot 10^{12}$ et $1 \cdot 10^{15}$ at/cm². Ces implantations ont été faites avec un courant moyen de 0,65 μA à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) sur un accélérateur 4MV Van de Graaff.
- en ^4He à 60 keV à fortes fluences : 6 disques ont été implantés en $^4\text{He}^+$ à des fluences choisies entre $1 \cdot 10^{15}$ et $60 \cdot 10^{15}$ at/cm². Ces implantations ont été faites avec un courant moyen de 0,65 μA à l'Institut Pprime de Poitiers sur un implanteur ionique moyen courant (200 kV) EATONTM NV 3206. Un disque a également été implanté dans les mêmes conditions à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² à l'IPNL.

- en ^3He à 500 keV : 4 disques ont été implantés en $^3\text{He}^+$ à des fluences choisies entre 1,5 et $30 \cdot 10^{15}$ at/cm² avec un courant moyen de 0,63 μA . L’implanteur utilisé est l’accélérateur 3.5MV Van de Graaff du laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans.
- en ^4He à 1500 keV : 4 disques ont été implantés en $^4\text{He}^+$ à des fluences choisies entre 1 et $40 \cdot 10^{15}$ at/cm² avec un courant moyen de 0,63 μA . Ces implantations ont été faites à l’IPNL de Lyon.

Le monocristal d’orientation proche de $\{3\ 1\ 17\}$ a été implanté en ^4He à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² à l’IPNL de Lyon. Un récapitulatif des conditions d’implantation est donné dans le tableau 2.1.

2.2.2 Description générale des caractéristiques des échantillons après implantation

2.2.2.1 Profils d’endommagement et de concentration en ions He selon la profondeur

Pour les échantillons implantés en hélium décrits ci-dessus, les pertes d’énergie électronique et nucléaire des ions, modélisées par le logiciel SRIM sont illustrées en figures 2.2a, 2.2b et 2.2c tout au long du freinage des noyaux d’ ^4He à 60 keV, d’ ^3He à 500 keV et d’ ^4He à 1500 keV. La perte d’énergie électronique est dominante ici. La pouvoir d’arrêt nucléaire est essentiellement non négligeable en fin de parcours. Les profils de concentration associés sont représentés en 2.3.

Les profils d’endommagement ont été calculés par l’équation 1.6. Ils sont visibles sur la figure 2.4. Pour cette application, l’énergie seuil de déplacement des atomes d’oxygène et d’uranium a été respectivement estimée à 20 et 40 eV [44, 45] dans l’ UO_2 à 98% de densité théorique (ce qui correspond à N_{at} valant $7,34 \cdot 10^{22}$ at/cm³). L’endommagement de la structure cristalline par collisions élastiques est majoritairement produit en fin de parcours de ces projectiles, là où la perte d’énergie nucléaire est maximale.

Les calculs SRIM sont indépendants de la fluence Φ_s . Les profils de concentration et d’endommagement en dépendent linéairement à travers l’équation 1.6. Les formes des profils des figures 2.4 et 2.3 sont donc représentatives de toutes les fluences étudiées dans cette thèse pour chacune des trois énergies (60, 500 et 1500 keV).

La forme des profils de concentration et d’endommagement (figures 2.3 et 2.4) est différente selon l’énergie d’implantation :

- le cas, plus simple, à 60 keV : le profil d’endommagement peut être approximé par une fonction gaussienne. Le profil de concentration en ions He adopte le même comportement. La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum, ainsi que la largeur à

Nom	Type	Recuit avant implantation	Ion implanté	Implanteur	Energie (keV)	Fluence (10^{15} at/cm ²)	Domage (dpa)	[He] (%.at)
Mono60_0	Monocristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	20	0,77±0,17	1,04
Poly60_a	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Poly60_b	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	0,1	0,004±0,001	0,005
Poly60_c	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	0,5	0,02±0,005	0,026
Poly60_d	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	1	0,04±0,01	0,052
Poly60_0	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	60	20	0,77±0,17	1,04
Poly60_1	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	1	0,04±0,01	0,052
Poly60_2	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	5	0,19±0,04	0,26
Poly60_3	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	10	0,39±0,09	0,52
Poly60_4	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	20	0,77±0,17	1,04
Poly60_5	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	40	1,54±0,34	2,08
Poly60_6	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	EATON™ NV 3206	60	60	2,31±0,51	3,12
Poly500_1	Polycristal	1700°C/24h + OPU	³ He ⁺	3.5MV Van de Graaff	500	1,5	(*)	0,056
Poly500_2	Polycristal	1700°C/24h + OPU	³ He ⁺	3.5MV Van de Graaff	500	10	(*)	0,37
Poly500_3	Polycristal	1700°C/24h + OPU	³ He ⁺	3.5MV Van de Graaff	500	15	(*)	0,56
Poly500_4	Polycristal	1700°C/24h + OPU	³ He ⁺	3.5MV Van de Graaff	500	30	(*)	1,11

Nom	Type	Recuit avant implantation	Ion implanté	Implanteur	Energie (keV)	Fluence (at/cm ²)	Domage (dpa)	[He] (%.at)
Poly1500_1	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	1500	2·10 ¹⁵	(*)	0,055
Poly1500_2	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	1500	10·10 ¹⁵	(*)	0,27
Poly1500_3	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	1500	20·10 ¹⁵	(*)	0,55
Poly1500_4	Polycristal	1400°C/4h	⁴ He ⁺	4MV Van de Graaff	1500	40·10 ¹⁵	(*)	1,09
Mono_ref	Monocristal	1400°C/4h	Non implanté					
Poly_ref1	Polycristal	1400°C/4h	Non implanté					
Poly_ref2	Polycristal	1700°C/24h + OPU	Non implanté					

TABLE 2.1 – Récapitulatif des échantillons utilisés dans cette thèse. La concentration maximale en Hélium au pic d’implantation est donnée pour chaque implantation ([He]). L’endommagement, considérant aucune recombinaison ou recouvrement, est également donné en tant que valeur représentative d’une couche uniformément endommagée pour les implantations à 60 keV (cf. section 2.2.2). Les valeurs d’endommagement (*) pour les implantations à 500 et 1500 keV sont données dans le tableau 2.4.

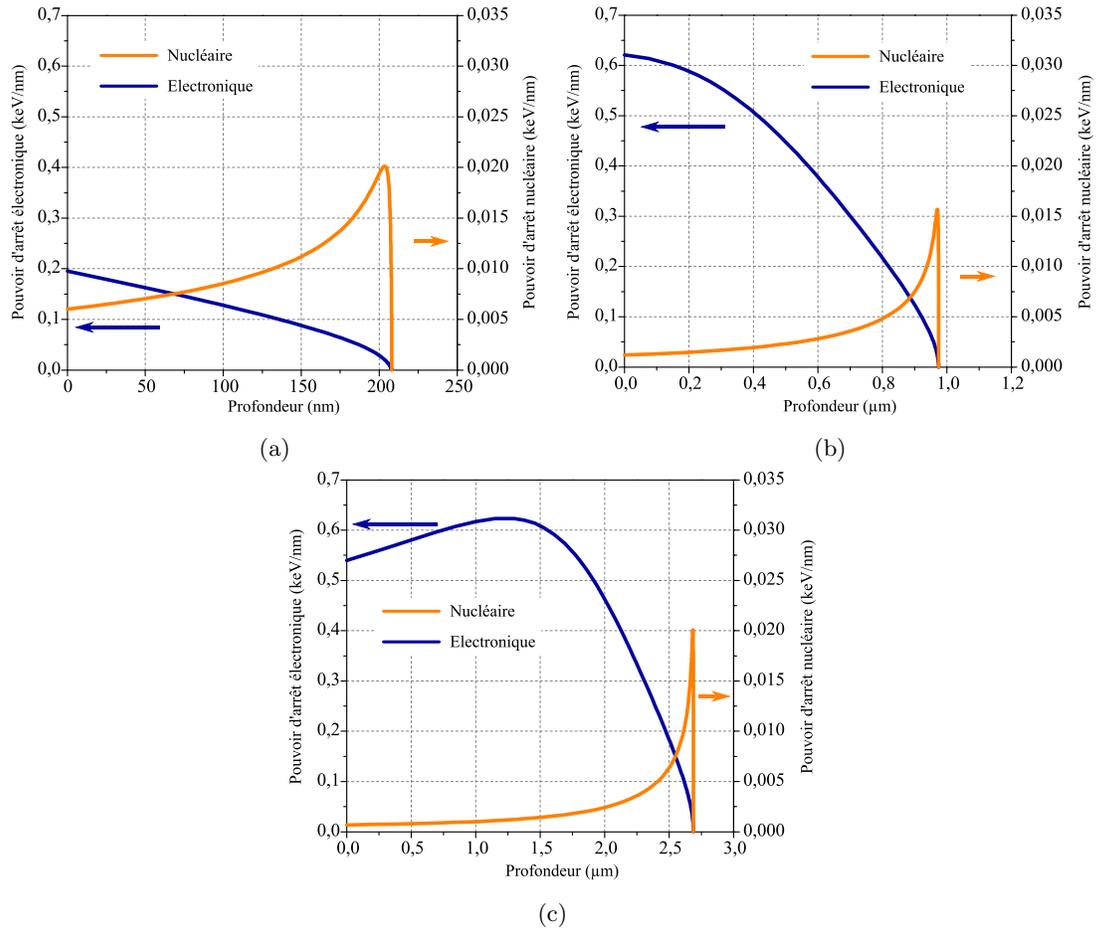


FIGURE 2.2 – Pouvoirs d’arrêt électronique et nucléaire calculés par SRIM [35] pour un atome ^4He à 60 keV, un atome ^3He à 500 keV et un atome ^4He à 1500 keV dans l’ UO_2 à 98% de la densité théorique.

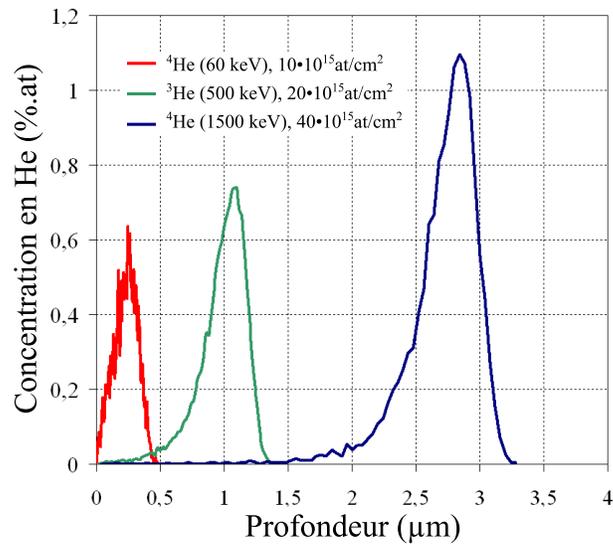


FIGURE 2.3 – Profils de la concentration en He (%.at) en profondeur obtenus par SRIM [35] dans l’ UO_2 de densité $10,74 \text{ g/cm}^3$ implanté en ^4He à 60 keV à $10 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, en ^3He à 500 keV à $20 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ et en ^4He à 1500 keV à $40 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

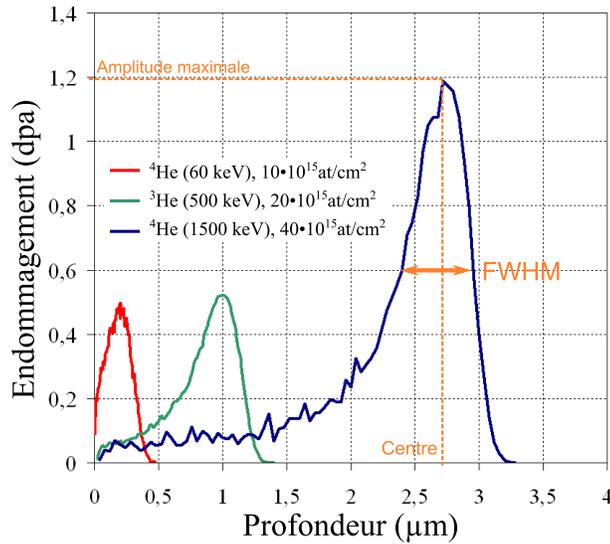


FIGURE 2.4 – Profils de l’endommagement (dpa) en profondeur obtenus par SRIM [35] dans l’UO₂ de densité 10,74 g/cm³ implanté en ⁴He à 60 keV à 10·10¹⁵ at/cm², en ³He à 500 keV à 20·10¹⁵ at/cm² et en ⁴He à 1500 keV à 40·10¹⁵ at/cm². La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum, ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d’endommagement sont indiquées pour l’implantation à 1500 keV.

mi-hauteur de ces profils sont disponibles dans le tableau 2.2 (ces trois grandeurs sont illustrées dans la figure 2.4).

- les cas, plus complexes, à 500 et 1500 keV : le profil d’endommagement en surface adopte une forme quasi constante de faible amplitude, jusqu’à une certaine profondeur. A cette profondeur se trouve un pic d’endommagement, qui peut être approximé par une fonction gaussienne. Le profil de concentration en ions He adopte quasiment le même comportement, à la différence que la concentration est nulle entre la surface et le pic de concentration. La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum, ainsi que la largeur à mi-hauteur de ces pics en profondeur sont disponibles dans le tableau 2.2.

2.2.2.2 Calculs d’un endommagement moyen dans la couche implantée

Dans ces travaux, il est important de pouvoir qualifier la couche implantée en ions He de chaque échantillon par : une valeur moyenne de son endommagement et par sa profondeur.

Cas des implantations à 60 keV : Dans le cas de l’implantation à 60 keV, la couche implantée est endommagée relativement uniformément. L’échantillon sera donc considéré comme étant une couche déformée superposée à un substrat non déformé (cf. figure 2.5). Il y a cependant un léger gradient en profondeur dû à la forme gaussienne du pic d’endommagement (cf. figure 2.4). La valeur moyenne de l’endommagement de cette couche va donc être accompagnée d’une incertitude pour tenir compte de ce gradient. Dans cette thèse, cette valeur moyenne et

Profil en profondeur de l'endommagement (cf. figure 2.4)			
Energie (keV)	Centre (μm)	FWHM (μm)	Valeur maximale (dpa)
60 (${}^4\text{He}$ à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	0,20	0,21	0,47
500 (${}^3\text{He}$ à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	1,1	0,31	0,52
1500 (${}^4\text{He}$ à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	2,9	0,41	1,2

Profil en profondeur de la concentration en He (cf. figure 2.3)			
Energie (keV)	Centre (μm)	FWHM (μm)	Valeur maximale (%.at)
60 (${}^4\text{He}$ à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	0,25	0,22	0,52
500 (${}^3\text{He}$ à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	1,1	0,31	0,74
1500 (${}^4\text{He}$ à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm 2)	2,9	0,42	1,1

TABLE 2.2 – La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum (centre) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics présents sur les profils d'endommagement et de concentration en He sont données pour des énergies d'implantation de 60, 500 et 1500 keV en ions He. La valeur maximale, dépendant de la fluence d'implantation (cf. section 1.2.2.2), est ici donnée pour des fluences choisies arbitrairement.

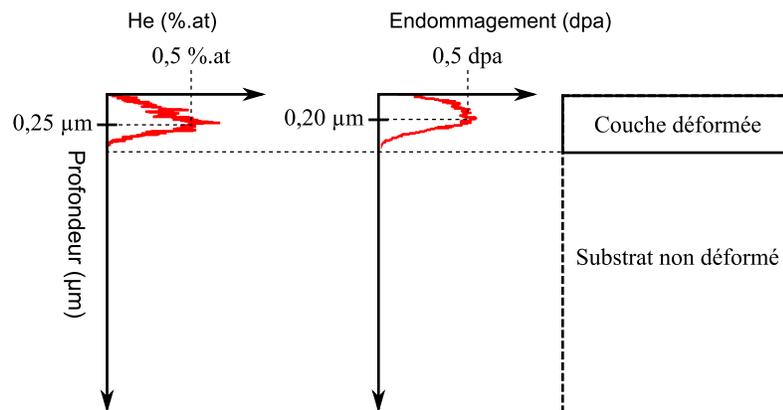


FIGURE 2.5 – Illustration de la superposition d'une couche déformée sur un substrat non déformé dans le cas d'une implantation en ions He à 60 keV à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm 2 .

cette incertitude sont définies comme suit :

- la valeur moyenne est la médiane entre la valeur maximale et la valeur à mi-hauteur du pic d'endommagement.
- l'incertitude est l'écart entre cette valeur moyenne et la valeur maximale (ou la valeur à mi-hauteur) du pic d'endommagement.

Ces définitions sont illustrées dans la figure 2.6. Par exemple, dans le cas de l'échantillon implanté à 60 keV à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm², la valeur moyenne vaut 0,30 dpa et la valeur maximale déterminée précédemment vaut 0,47 dpa. Ainsi, l'endommagement considéré comme uniforme dans sa couche déformée est estimé à $0,39 \pm 0,09$ dpa.

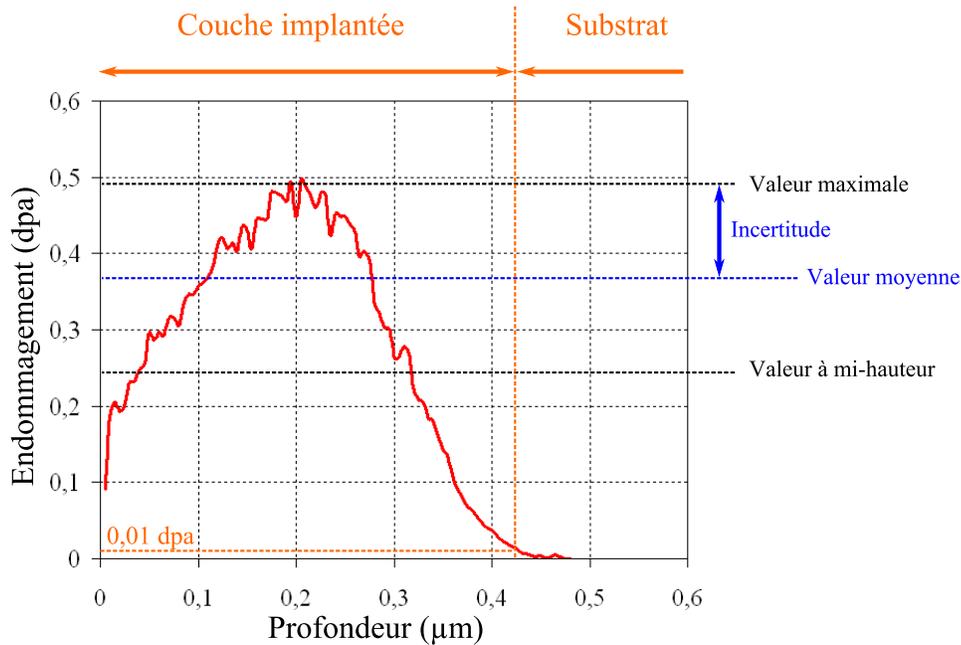


FIGURE 2.6 – Définition de la valeur moyenne de l'endommagement et de l'incertitude associée, pour le cas d'un échantillon d'UO₂ implanté à 60 keV.

La profondeur de cette couche est la limite entre elle et le substrat, quand l'endommagement devient inférieur à 0,01 dpa sur le profil d'endommagement (cf. figure 2.6). Ce choix est fait en regard d'une autre étude sur des monocristaux d'UO₂ implantés en ions He à 20 keV [16] et d'une étude de pastilles auto-irradiées [37]. Dans ces études, la déformation a été mesurée comme étant inférieure à 0,1% en dessous de 0,01 dpa, est sera alors négligée ici. La profondeur des implantations à 60 keV est indiquée dans le tableau 2.3.

Cas des implantations à 500 et 1500 keV : Les implantations à 500 et 1500 keV présentent un gradient en profondeur de l'endommagement plus complexe que pour l'implantation 60 keV. Au premier ordre, deux couches *A* et *B* endommagées différemment peuvent être discriminées. Elles se superposent au substrat non déformé (cf. figure 2.7). Plus particulièrement :

- la couche *A* est en surface et est faiblement endommagée. Elle est définie ici entre la surface et la profondeur où l'endommagement atteint 20% de son intensité maximale (dans la couche *B*). La valeur d'endommagement attribuée est la valeur moyenne calculée dans cette couche. L'incertitude est calculée à 3 fois l'écart-type.
- la couche *B* est en dessous de la couche *A* et est fortement endommagée. Elle est définie entre la couche *A* et le substrat (profondeur où l'endommagement devient inférieur à 0,01 dpa). La valeur de son endommagement est calculée de la même manière que pour l'implantation à 60 keV.

Ces définitions sont illustrées dans la figure 2.6.

Le tableau 2.3 recense les profondeurs de ces couches. Le tableau 2.4 donne la valeur de l'endommagement qui leur est attribuée pour chaque échantillon implanté à 500 et 1500 keV.

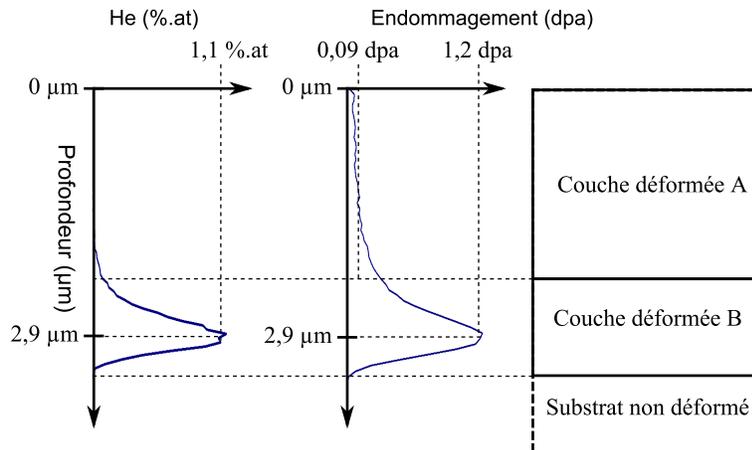


FIGURE 2.7 – Illustration de la superposition de deux couches déformées *A* et *B* sur un substrat non déformé dans le cas d'une implantation en ions He à 1500 keV à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Fluence	Epaisseur Couche <i>A</i> (μm)	Epaisseur Couche <i>B</i> (μm)
60 keV (⁴ He)	de 0 à 0,43	
500 keV (³ He)	de 0 à 0,40	de 0,40 à 1,3
1500 keV (⁴ He)	de 0 à 2,0	de 2,0 à 3,2

TABLE 2.3 – Délimitations en profondeur des différentes couches observées sur les profils d'endommagement pour des implantations à 60, 500 et 1500 keV. Pour l'implantation à 60 keV, la géométrie est modélisée par une seule couche. Pour les implantations à 500 et 1500 keV, la géométrie est modélisée par deux couches superposées *A* et *B*.

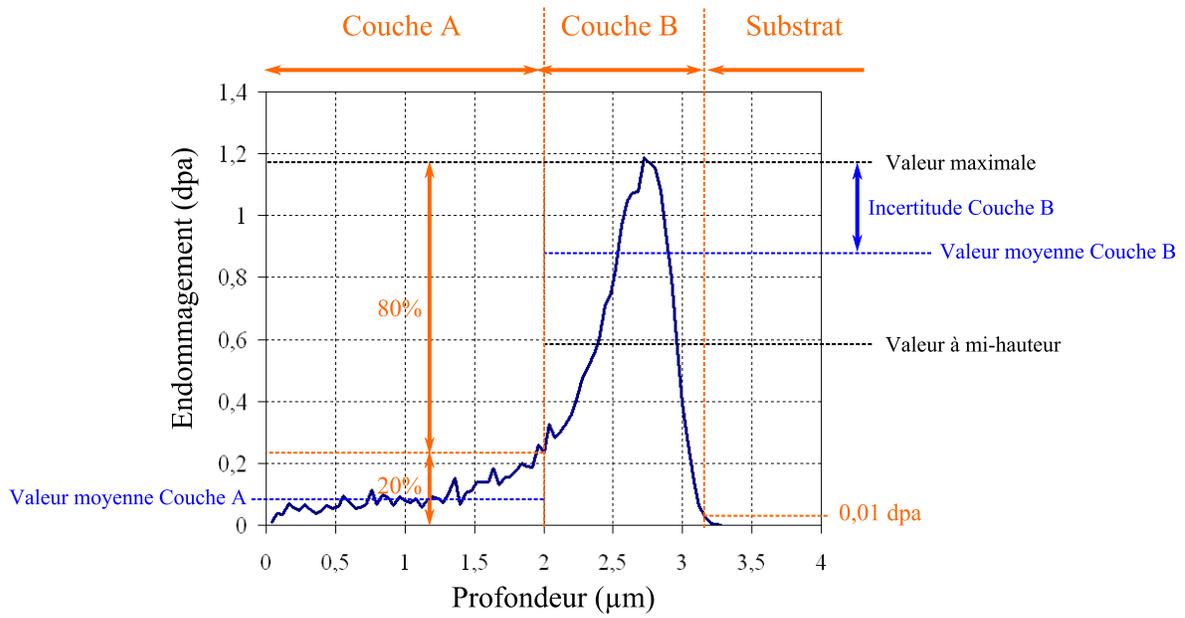


FIGURE 2.8 – Définition des couches A et B, des valeurs moyennes de l’endommagement et de l’incertitude associées, pour le cas d’un échantillon d’UO₂ implanté à 500 et 1500 keV (illustrée sur le cas à 1500 keV).

Echantillons	Endommagement Couche A (dpa)	Endommagement Couche B (dpa)
Implantation à 500 keV		
<i>Poly500_1</i>	0,005±0,004	0,03±0,01
<i>Poly500_2</i>	0,04±0,03	0,21±0,08
<i>Poly500_3</i>	0,05±0,05	0,31±0,1
<i>Poly500_4</i>	0,11±0,09	0,62±0,2
Implantation à 1500 keV		
<i>Poly1500_1</i>	0,005±0,006	0,05±0,02
<i>Poly1500_2</i>	0,02±0,03	0,28±0,08
<i>Poly1500_3</i>	0,05±0,06	0,46±0,2
<i>Poly1500_4</i>	0,09±0,1	0,91±0,3

TABLE 2.4 – Les valeurs d’endommagement des couches A et B pour les implantations à 500 et 1500 keV.

2.2.3 Conclusions

Cette section a présenté les monocristaux et polycristaux d'UO₂ vierges ou implantés en He, utilisés dans cette thèse. Parmi les échantillons implantés, deux types de géométries sont suggérées par le profil d'endommagement en profondeur calculé par SRIM :

- une géométrie simple, pour les échantillons implantés à 60 keV : une couche endommagée quasi uniformément sur un substrat non endommagé.
- une géométrie complexe, pour les échantillons implantés à 500 ou 1500 keV : deux couches endommagées quasi uniformément à des valeurs différentes sur un substrat non endommagé.

2.3 Principe de la diffraction des rayons X

Cette section introduit les bases de la diffraction des rayons X, qui est la physique sur laquelle s'appuie les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse pour caractériser les déformations dans la couche implantée. Cette section introduit la physique de diffraction des rayons X, en s'appuyant essentiellement sur la référence [75] mais également sur les références [76–78].

2.3.1 Diffusion des rayons X dans la matière

2.3.1.1 Diffusion de Thomson

La diffusion des rayons X par un atome est due à une diffusion de Thomson de l'onde électromagnétique incidente sur les électrons de valence, considérés comme des électrons libres dans ce cas (l'énergie des rayons X étant plus grande que l'énergie des couches de valence) : l'onde électromagnétique incidente induit l'oscillation de ces électrons, qui réémettent l'onde électromagnétique de manière élastique (*i.e.* cohérente : la longueur d'onde est conservée).

Cette diffusion se produit sur le nuage électronique de l'atome. Le rayon diffusé a donc une intensité proportionnelle à la densité de ce nuage électronique et l'origine de son émission correspond à la position de cet atome.

2.3.1.2 Diffusion par plusieurs sources

Principe d'interférences : Dans un cristal, le nuage électronique de chaque atome peut donc être considéré comme un diffuseur unitaire et cohérent. Les rayons diffusés monochromatiques, de longueur d'onde λ , par ces différentes sources vont produire des interférences. Par exemple, entre deux éléments A et B du cristal de volume élémentaire $d^3\vec{r}$, l'amplitude $A_{AB}(\vec{K})$ d'un

rayon diffusé s'écrit [75] :

$$A_{AB}(\vec{K}) = \rho(\vec{r}) \exp(i \vec{r} \cdot \vec{K}) d^3\vec{r} \quad (2.1)$$

où :

- \vec{r} est le vecteur de l'espace réperant le volume B par rapport à A ,
- $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique en \vec{r} ,
- \vec{K} est le vecteur de diffusion,
- i est l'unité imaginaire.

Cet exemple est illustré dans la figure 2.9.

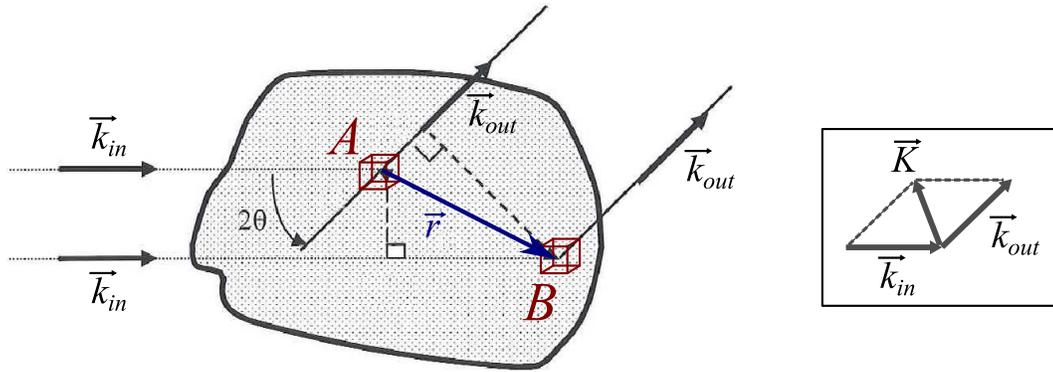


FIGURE 2.9 – Illustration de la diffusion d'un rayon monochromatique par deux volumes élémentaires A et B dans cristal.

Vecteur de diffusion : Plus particulièrement, le vecteur de diffusion \vec{K} est défini à partir des vecteurs d'onde des rayons incidents et diffusés \vec{k}_{in} et \vec{k}_{out} :

$$\vec{K} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} \quad (2.2)$$

où ces vecteurs d'onde sont définis par rapport aux directions des rayons incidents et diffusés \vec{u}_{in} et \vec{u}_{out} :

$$\vec{k}_{in} = \|\vec{k}_{in}\| \cdot \vec{u}_{in} \quad \text{et} \quad \vec{k}_{out} = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \vec{u}_{out} \quad (2.3)$$

La diffusion étant élastique, les normes de ces vecteurs sont égales et valent :

$$\|\vec{k}_{out}\| = \|\vec{k}_{in}\| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi E}{hc} \quad (2.4)$$

$$\text{avec} \quad \frac{h}{2\pi} = \hbar \approx 6,58 \cdot 10^{-19} \text{ keV.s} \quad \text{et} \quad c = 2,99792458 \cdot 10^{18} \text{ \AA/s} \quad (2.5)$$

où E est l'énergie des photons associés au rayon ; c est la vitesse de la lumière et h est la constante de Planck.

Diffusion sur la totalité du cristal : Ainsi, en intégrant sur tout le volume, le rayon diffusé dans la direction \vec{u}_{out} par la totalité du cristal est :

$$A_{cristal}(\vec{K}) = \int_{cristal} \rho(\vec{r}) \exp(i \vec{r} \cdot \vec{K}) d^3 \vec{r} \quad (2.6)$$

2.3.1.3 Diffusion par un réseau périodique d'atomes

Facteur de diffusion : Chaque atome j peut être considéré comme un point discret positionné en \vec{r}_j , dont la densité du nuage électronique est désignée par $\rho_j(\vec{r})$. La densité électronique dans le cristal peut s'écrire [75] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.7)$$

Ainsi l'expression de l'amplitude diffusée (équation 2.6) peut s'écrire :

$$A_{cristal}(\vec{K}) = \sum_j f_m^j(\vec{K}) \exp(i \vec{r}_j \cdot \vec{K}) \quad (2.8)$$

où $f_m^j(\vec{K})$ est le facteur de diffusion :

$$f_m^j(\vec{K}) = \int_{cristal} \rho_j(\vec{R}) \exp(i \vec{R} \cdot \vec{K}) d^3 \vec{R} \quad (2.9)$$

avec $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_j$. L'amplitude du rayon diffusé par un atome est donc proportionnelle au facteur de diffusion.

Réseau réciproque : Le vecteur de l'espace direct noté \vec{r} peut se décomposer en un vecteur \vec{r}_n , repérant la maille élémentaire étudiée, et en un vecteur \vec{r}_a repérant l'atome étudié dans cette maille élémentaire :

$$\vec{r} = \vec{r}_n + \vec{r}_a \quad (2.10)$$

où :

$$\vec{r}_n = u \vec{e}_1 + v \vec{e}_2 + w \vec{e}_3 \quad (2.11)$$

$$\vec{r}_a = x_a \vec{e}_1 + y_a \vec{e}_2 + z_a \vec{e}_3 \quad (2.12)$$

Les vecteurs unitaires \vec{e}_1 , \vec{e}_2 et \vec{e}_3 constituent la base de la maille élémentaire du cristal. Les coordonnées x_a , y_a et z_a sont réelles, alors que u , v et w sont entières. Cette décomposition est illustrée dans la figure 2.10.

L'amplitude diffusée par le cristal peut donc s'écrire avec la somme des amplitudes de toutes les mailles élémentaires [75] :

$$A_{cristal}(\vec{K}) = F(\vec{K}) \cdot L(\vec{K}), \quad (2.13a)$$

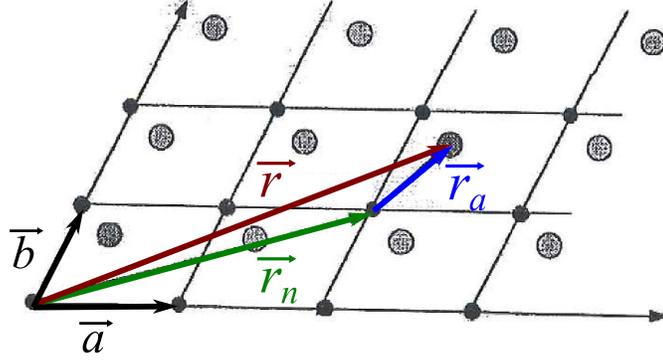


FIGURE 2.10 – Illustration de la décomposition de tout vecteur \vec{r} de l'espace direct. Ce vecteur se décompose en un vecteur \vec{r}_n , repérant la maille élémentaire, et en un vecteur \vec{r}_a repérant l'atome dans cette maille élémentaire.

avec les facteurs de structure $F(\vec{K})$ et de forme $L(\vec{K})$ qui se calculent par :

$$F(\vec{K}) = \int_{1 \text{ maille}} f(\vec{r}) \exp(i\vec{r}_a \cdot \vec{K}) d\vec{r}_a, \quad (2.13b)$$

$$\begin{aligned} L(\vec{K}) &= \sum_{\text{mailles}} \exp(i\vec{r}_n \cdot \vec{K}), \\ &= \sum_u \exp(iu\vec{e}_1 \cdot \vec{K}) \sum_v \exp(iv\vec{e}_2 \cdot \vec{K}) \sum_w \exp(iw\vec{e}_3 \cdot \vec{K}), \end{aligned} \quad (2.13c)$$

où $f(\vec{r})$ est le pouvoir diffusant en un point du cristal repéré par le vecteur \vec{r}_a . Le facteur de forme est non-nul si \vec{K} vérifie l'équation de Laue :

$$\vec{r}_n \cdot \vec{K} = hu + kv + lw \quad (2.14)$$

où h , k et l sont des entiers.

Pour que l'amplitude soit non-nulle, le vecteur \vec{K} doit donc être un vecteur de composantes h , k et l entières dans le réseau réciproque. Ce réseau réciproque est défini par les vecteurs de bases $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$ qui satisfont [75] :

$$\vec{e}_j \cdot \vec{e}_j^* = 1 \quad \text{et} \quad \vec{e}_j \cdot \vec{e}_m^* = 0 \quad \forall j, m \in [1, 3] \text{ avec } j \neq m \quad (2.15)$$

2.3.1.4 Conditions de diffraction

Distance interréticulaire : Le vecteur \vec{K} est normal à une série de plans (hkl) parallèles entre eux, où h , k et l sont les indices de Miller, entiers et premiers entre eux. La distance interréticulaire d_{hkl} est la distance entre deux plans (hkl) voisins. Dans un système cubique tel que l'UO₂, cette relation est [75] :

$$d_{hkl}(\text{\AA}) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.16)$$

où a est le paramètre de maille du cristal (en \AA), valant 5,47 \AA pour l'UO₂.

Le vecteur \vec{K} peut être repéré en n'importe quel point du réseau réciproque (cf. équation 2.14), il peut donc :

- prendre pour coordonnées $(h,k,l)^T$, et être associé à tous les plans de cette série (où T désigne la transposée),
- prendre pour coordonnées $(n \cdot h, n \cdot k, n \cdot l)^T$, et être associé à tous les plans de cette série séparés deux à deux par $n - 1$ autres plans. Le facteur n est appelé “ordre de diffraction”.

La loi de Bragg : Pour un rayon incident \vec{k}_{in} monochromatique, de longueur d’onde λ , un rayon \vec{k}_{out} est diffracté sur des plans (hkl) s’il satisfait la loi de Bragg [75].

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.17)$$

La loi de Bragg dépend de l’angle de diffraction θ , tel que 2θ soit l’angle entre les vecteurs \vec{k}_{out} et \vec{k}_{in} , définis par les équations 2.3 et 2.4 (cf. figure 2.9). Cette loi est illustrée dans la figure 2.11.

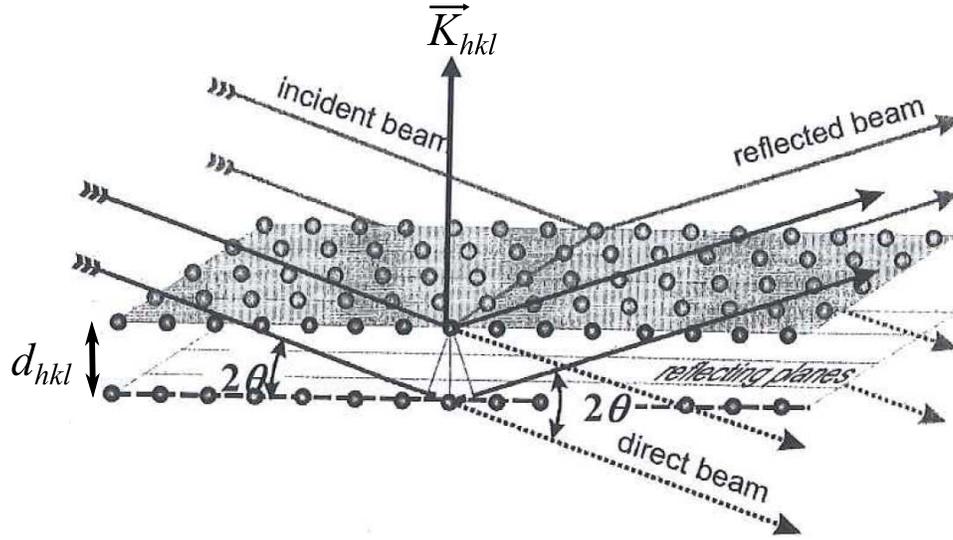


FIGURE 2.11 – Illustration de la loi de Bragg sur la diffraction des plans (hkl) .

Intensité de l’onde diffractée : L’intensité I_{hkl} de l’onde diffractée associée à des plans (hkl) est proportionnelle au carré de la norme du facteur de structure [75] :

$$I_{hkl} \propto \lambda^3 |F_{hkl}(\vec{K}_{hkl}, \lambda)|^2 \quad (2.18)$$

Ce facteur de structure, défini dans l’équation 2.13, s’exprime en fonction des facteurs de diffusion f_j , de la longueur d’onde λ , sur chaque élément j de la famille de plans (hkl) , dont les positions dans la maille élémentaire sont repérées par \vec{r}_j :

$$F_{hkl}(\vec{K}_{hkl}, \lambda) = \sum_j f_j(\vec{K}_{hkl}, \lambda) \cdot \exp(i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-B_j \|\vec{K}_{hkl}\|^2) \quad (2.19)$$

où B_j est le facteur de Debye-Waller associé au désordre structural [75]. Le facteur de structure est dépendant de la longueur d’onde λ de par le vecteur de diffusion \vec{K} (cf. équation 2.2).

Cette relation implique que la longueur d’onde λ et l’intensité I_{hkl} de l’onde diffractée doivent être connues pour déterminer la structure du cristal.

Extinctions systématiques : Bien que satisfaisant la loi de Bragg (équation 2.17), certaines diffractions sur des plans (hkl) ne sont pas mesurées à cause d'une amplitude du facteur de structure F_{hkl} trop faible ou nulle [75] (équation 2.19). Les diffractions (hkl) mesurables répondent à certaines conditions sur h , k et l , qui dépendent du groupe d'espace, et qui sont tabulées dans les tables internationales de cristallographie [79]. Par exemple, dans le cas du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de l' UO_2 , les conditions pour qu'une diffraction sur des plans (hkl) soit mesurable sont :

$$hkl : h + k, h + l, k + l = 2m,$$

$$0kl : k, l = 2m,$$

$$h0l : h, l = 2m,$$

$$hk0 : h, k = 2m,$$

$$hhl : h + l = 2m,$$

$$hkh : h + k = 2m,$$

$$hkk : h + k = 2m,$$

$$h00 : h = 2m,$$

$$0k0 : k = 2m,$$

$$00l : l = 2m,$$

$$0kk : k = 2m,$$

$$h0h : h = 2m,$$

$$hh0 : h = 2m,$$

où m est un entier.

2.3.2 La diffraction pour caractériser la matière

Afin de caractériser la structure des matériaux cristallins à partir des lois de diffraction (cf. section 2.3.1.4), deux modes de diffractions différents peuvent être choisis :

- un mode où la source est **monochromatique** (comporte qu'une seule longueur d'onde) : le faisceau incident comporte des rayons X de même vecteur d'onde (de norme unique).
- un mode où la source est **polychromatique** (comporte plusieurs longueurs d'onde) : le faisceau incident comporte des rayons X de différents vecteurs d'onde. Ces vecteurs d'onde sont de même direction, mais de norme différente.

2.3.2.1 Diffraction en mode monochromatique

En mode monochromatique, le rayon incident est monochromatique de vecteur d'onde \vec{k}_{in} et de longueur d'onde λ . Les différents plans atomiques $(h k l)$, qui diffractent sont ceux qui répondent à la condition énoncée par la loi de Bragg (équation 2.17). Cette condition peut être formulée de manière géométrique avec la sphère d'Ewald [75]. Cette sphère, de rayon $\|\vec{k}_{in}\|$,

est définie dans le réseau réciproque. Son centre est repéré par $-\vec{k}_{in}$ dans le repère du réseau réciproque. Tous les nœuds du réseau, représentant chacun une série $(h k l)$ d'ordre n , se trouvant sur la circonférence de cette sphère remplissent la loi de Bragg et diffractent. Cette sphère est représentée sur une coupe passant en son centre dans la figure 2.12a. Le vecteur \vec{k}_{out} du rayon diffusé est alors défini entre le centre de cette sphère et le nœud du réseau réciproque définissant ces plans $(h k l)$.

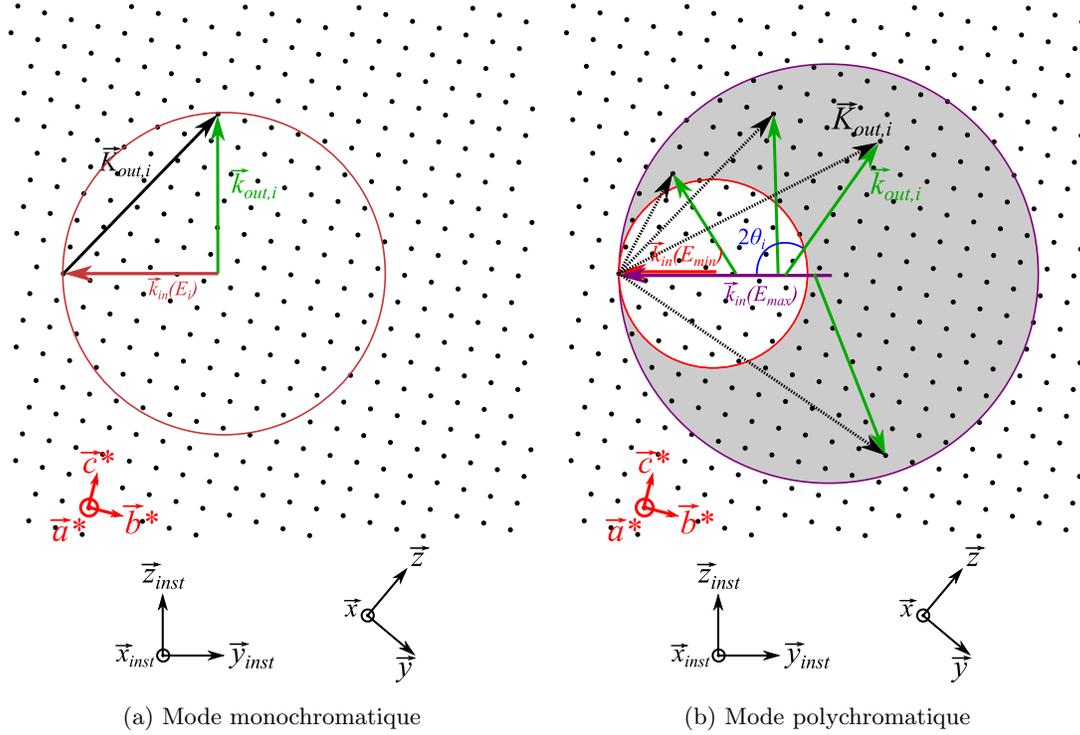


FIGURE 2.12 – Illustration avec les sphères d'Ewald de la diffraction en mode monochromatique (figure a) et en mode polychromatique (figure b) dans l'espace réciproque [75].

2.3.2.2 Diffraction en mode polychromatique (mode Laue)

En mode polychromatique, le rayon incident est polychromatique avec des longueurs d'onde comprises entre λ_{min} et λ_{max} , correspondant à des vecteurs d'onde $\vec{k}_{in}(\lambda_{min})$ et $\vec{k}_{in}(\lambda_{max})$. La représentation géométrique avec la sphère d'Ewald est également valable pour identifier les plans $(h k l)$ répondant à la loi de Bragg. Tous les nœuds du réseau réciproque compris entre la sphère d'Ewald de $\vec{k}_{in}(\lambda_{min})$ et celle de $\vec{k}_{in}(\lambda_{max})$ remplissent la condition de Bragg et diffractent. Cette représentation est également donnée sur une coupe dans la figure 2.12b.

2.4 Présentation des dispositifs utilisés

2.4.1 La diffraction des rayons X (DRX) de laboratoire

2.4.1.1 Présentation technique des dispositifs expérimentaux

Un diffractomètre de laboratoire est composé d'une source de rayons X (Cuivre), d'un détecteur linéaire rapide (*LynxEye*). Des moteurs permettent de les faire tourner autour de l'échantillon analysé. Une photographie et un schéma de ce dispositif sont donnés dans les figures 2.13 et 2.14.



FIGURE 2.13 – Photographie d'un diffractomètre de laboratoire [80].

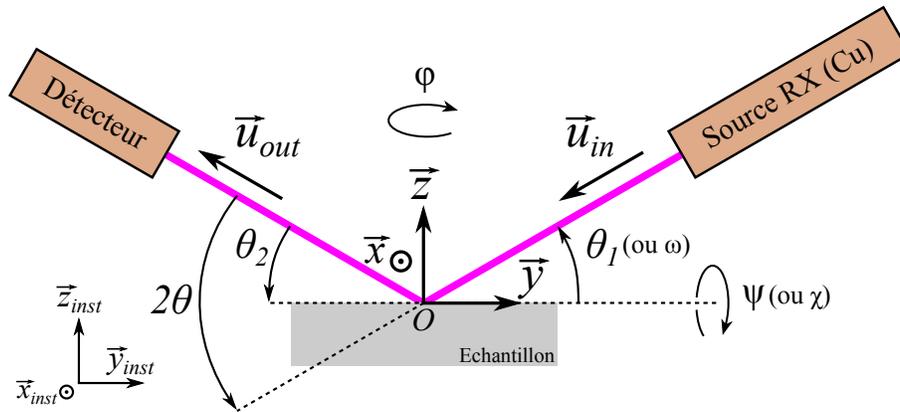


FIGURE 2.14 – Schéma d'un diffractomètre de laboratoire, avec les repères de l'échantillon $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et de l'instrument $(O, \vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$.

Les rayons X sont produits par un tube composé d'une cathode et d'une anode, entre lesquelles une haute tension est appliquée (généralement de 40 kV). Un courant d'électron entre ces électrodes excite les atomes de l'anode (en Cuivre dans cette thèse). La désexcitation des atomes de Cuivre produit des rayons X de différentes longueurs d'ondes. Après filtrage, seules les rayons avec les deux longueurs d'ondes suivantes sortent de la source : $\lambda_{K_{\alpha,1}}$ (1,5405 Å) et $\lambda_{K_{\alpha,2}}$ (1,5444 Å) du Cuivre (Cu) [81]. Le ratio de leur intensité ($K_{\alpha,2}/K_{\alpha,1}$) est de 51/100 [81]. Les rayons de la raie $K_{\alpha,2}$ ne sont pas filtrés, car cela impliquerait une forte baisse du flux de

photons. Ce faisceau est focalisé avec un diamètre de l'ordre de 0,5 à 1 cm dans une direction \vec{u}_{in} . Il intercepte l'échantillon au milieu de la surface implantée. Ce point d'intersection est appelé O et le repère de l'instrument est défini par $(O, \vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$, où \vec{x}_{inst} et \vec{y}_{inst} sont parallèles au sol et \vec{z}_{inst} perpendiculaire au sol. Le faisceau incident porté par le vecteur normé \vec{u}_{in} est inclus dans le plan $(O, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$.

Le 1^{er} moteur permet à la source de faire une rotation de centre O d'un angle $\pm\theta_1$ autour de l'axe \vec{x}_{inst} . Le détecteur ponctuel est placé de manière à recevoir tout photon provenant du point O avec une direction portée par le vecteur normé \vec{u}_{out} . Le 2^{ème} moteur permet à ce détecteur de faire une rotation de centre O d'un angle $\pm\theta_2$ autour de l'axe \vec{x}_{inst} . L'échantillon est posé sur le porte échantillon de manière à ce que la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ soit identique à $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$. Le 3^{ème} moteur permet à l'échantillon de faire une rotation de centre O d'un angle $\pm\phi$ autour de l'axe \vec{z} . Dans le cas d'un polycristal, la section du faisceau avec la surface de l'échantillon peut ne pas la recouvrir en totalité et ne pas être bien centrée. Or seuls les grains dans cette section diffractent. Si leur nombre est insuffisant, la statistique peut être augmentée en effectuant cette rotation ϕ pendant le temps de comptage du détecteur. Enfin, le 4^{ème} moteur permet de tourner le porte échantillon d'une rotation de centre O d'un angle de $\pm\psi$ autour de l'axe \vec{y}_{inst} .

Dans ces travaux, deux diffractomètres ont été utilisés :

- un diffractomètre *D8 Advance Bruker* disponible au DEC/SPUA/LCU à Cadarache, ne permettant pas les rotations $\pm\psi$ (ou $\pm\chi$),
- un diffractomètre *Seifert* disponible au l'institut Pprime de Poitiers, permettant les rotations $\pm\psi$ (ou $\pm\chi$).

Le premier a été utilisé pour réaliser des analyses en mode $\theta/2\theta$ (géométrie Bragg-Brentano). Le second a été utilisé pour réaliser des analyses à différentes valeurs de l'angle ψ (ou χ).

2.4.1.2 Présentation de l'analyse en mode $\theta/2\theta$ (ou mode Bragg-Brentano)

Principe du mode $\theta/2\theta$: Dans ce mode, les rotations autour de \vec{x}_{inst} de la source et du détecteur sont liées de manière à maintenir l'égalité $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, comme c'est le cas dans la figure 2.14 (géométrie Bragg-Brentano). Usuellement, la valeur de 2θ est utilisée plutôt que celle de θ pour définir leur valeur commune. Cet angle 2θ est libre et peut être modifié par l'opérateur.

Cette géométrie impose que les plans diffractant soient forcément parallèles à la surface. En effet, la direction du vecteur de diffusion \vec{K} est fixée selon l'axe \vec{z} de par la direction du faisceau incident (\vec{k}_{in}) et celle du faisceau diffusé, ou non, devant arriver sur le détecteur (\vec{k}_{out}) (cf. équation 2.2). Tout signal détecté proviendra de la diffraction des plans (hkl) , parallèles à la surface d'un monocristal orienté (hkl) ou de tous les grains orientés (hkl) dans le cas d'un polycristal, pour la valeur de 2θ permettant à ces plans d'être en condition de Bragg (cf.

équation 2.17). Cette géométrie est illustrée dans la figure 2.15 dans le cas d'un polycristal.

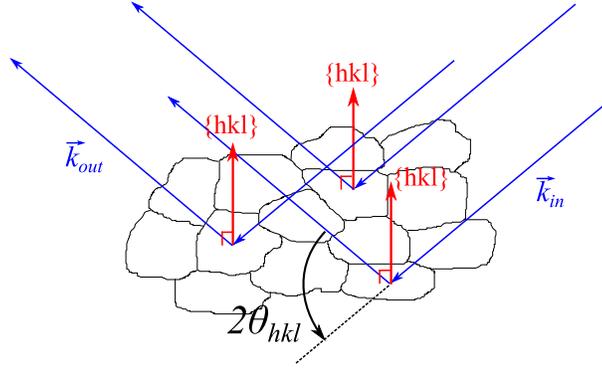


FIGURE 2.15 – Illustration des grains $\{hkl\}$ d'un polycristal diffractant en géométrie Bragg-Brentano pour un angle $2\theta_{hkl}$.

Diagramme de diffraction : Un diagramme de diffraction représente l'intensité mesurée par le détecteur en fonction de la valeur de 2θ (variant dans cette thèse de 20° à 130°). Un signal (raie ou pic de diffraction) apparaît sur ce diagramme aux positions 2θ , où la condition de Bragg est remplie pour les séries de plans parallèles à la surface d'un monocristal, ou des grains d'un polycristal.

Profil des raies de diffraction : Sur le diagramme de diffraction, les raies de diffraction ont été ajustées dans cette thèse par une fonction Pseudo-Voigt (f_{PV}) [82]. Cette fonction est la somme d'une fonction gaussienne (f_G) et d'une fonction lorentzienne (f_L) de même position, de même largeur et d'intensité normalisée. La proportion entre la contribution de ces deux fonctions est le facteur de Lorentz, noté η [83] :

$$f_{PV}(2\theta) = \eta f_L(2\theta) + (1 - \eta) f_G(2\theta) \quad (2.20)$$

où la fonction gaussienne f_G et la fonction lorentzienne f_L sont définies par :

$$f_G(2\theta) = \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (2\theta - 2\theta_c)^2}{H^2}\right) \quad (2.21)$$

et

$$f_L(2\theta) = \frac{1}{1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_c)^2} \quad (2.22)$$

où $2\theta_c$ est la valeur centrale de cette raie, correspondant à la valeur théorique permettant de remplir la condition de Bragg. H est la valeur de la largeur à mi-hauteur de cette raie. La fonction Pseudo-Voigt est illustrée pour plusieurs valeurs du facteur de Lorentz dans la figure 2.16.

Théoriquement, le signal devrait être un pic de Dirac à la position angulaire $2\theta_c$. L'élargissement de la largeur à mi-hauteur H de ces raies est dû à la somme de deux contributions [84] :

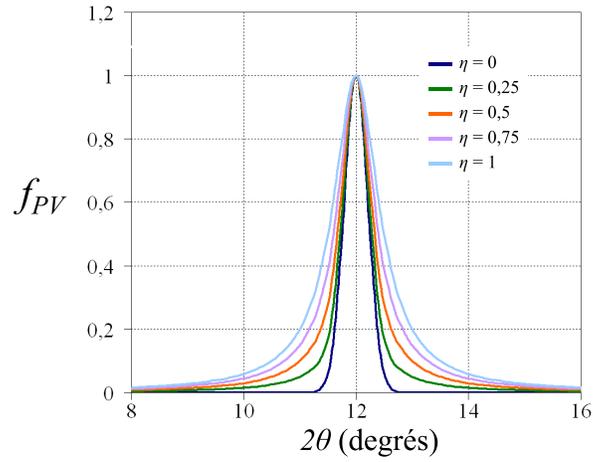


FIGURE 2.16 – Illustration de la fonction Pseudo-Voigt pour plusieurs valeurs du facteur de Lorentz η , autour d'une position 2θ arbitraire.

- une contribution due au matériau : elle dépend de la taille des domaines cohérents, souvent assimilée à la taille des grains (dépendance inversement proportionnelle) et des microdéformations dans le cristal imparfait (dépendance proportionnelle). Ces microdéformations représentent l'écart quadratique moyen des déformations locales et aléatoires qui existent à l'échelle nanométrique, par exemple autour d'impuretés dans un cristal non parfait (cf. annexe E).
- une contribution due à largeur instrumentale. Cette contribution peut être mesurée en fonction de 2θ sur un échantillon de référence (usuellement LaB₆).

En outre, ces pics sont dédoublés de par les deux longueurs d'onde émises par la source Cu ($\lambda_{K_{\alpha,1}}$ et $\lambda_{K_{\alpha,2}}$). Du fait de leur écart en énergie, les positions 2θ des deux pics produits par la diffraction de $K_{\alpha,1}$ et de $K_{\alpha,2}$ vont être sensiblement différentes. Selon la loi de Bragg (équation 2.17) cet écart angulaire sera de $\Delta 2\theta$:

$$\Delta 2\theta = 2 \left[\arcsin \left(\frac{n h c}{2 d E_{K_{\alpha,2}}} \right) - \arcsin \left(\frac{n h c}{2 d E_{K_{\alpha,1}}} \right) \right] \quad (2.23)$$

Cas du polycristal d'UO₂ : Dans le cas d'un polycristal d'UO₂ dont les grains seraient orientés aléatoirement, le diffractogramme $\theta/2\theta$ entre 20° et 130° comporte 16 raies de diffraction du fait des extinctions systématiques (cf. section 2.3.1.4). Quatre de ces raies ont la même position 2θ deux à deux ($\{5\ 1\ 1\}$ avec $\{3\ 3\ 3\}$ et $\{4\ 4\ 2\}$ avec $\{6\ 0\ 0\}$), car ces séries de plans ont la même distance interréticulaire (cf. équation 2.16). Ce diagramme de diffraction obtenu sur le polycristal d'UO₂ vierge *Poly_ref1* est donné dans la figure 2.17. Des zooms sur les raies de diffraction des plans orientés $\{2\ 0\ 0\}$, $\{3\ 3\ 1\}$ et $\{6\ 2\ 0\}$ sont disponibles dans la figure 2.18. Aucune différence significative n'est donc constatée sur la microstructure de l'UO₂ entre des polycristaux préparés avec un recuit de 1400°C/4h ou un recuit de 1700°C/24h (suivi d'un

polissage O.P.U.). En effet, les intensités entre leur diagramme se superposent.

Un affinement de structure par la méthode de Rietveld [82] a été réalisé sur le diagramme du polycristal d'UO₂ vierge *Poly_ref1*. Le résultat de l'affinement est également visible dans la figure 2.17. La structure de l'UO₂ est bien retrouvée, avec un paramètre de maille de 5,471(7) Å. Ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée dans la littérature [13] (cf. section 1.2.1.2) .

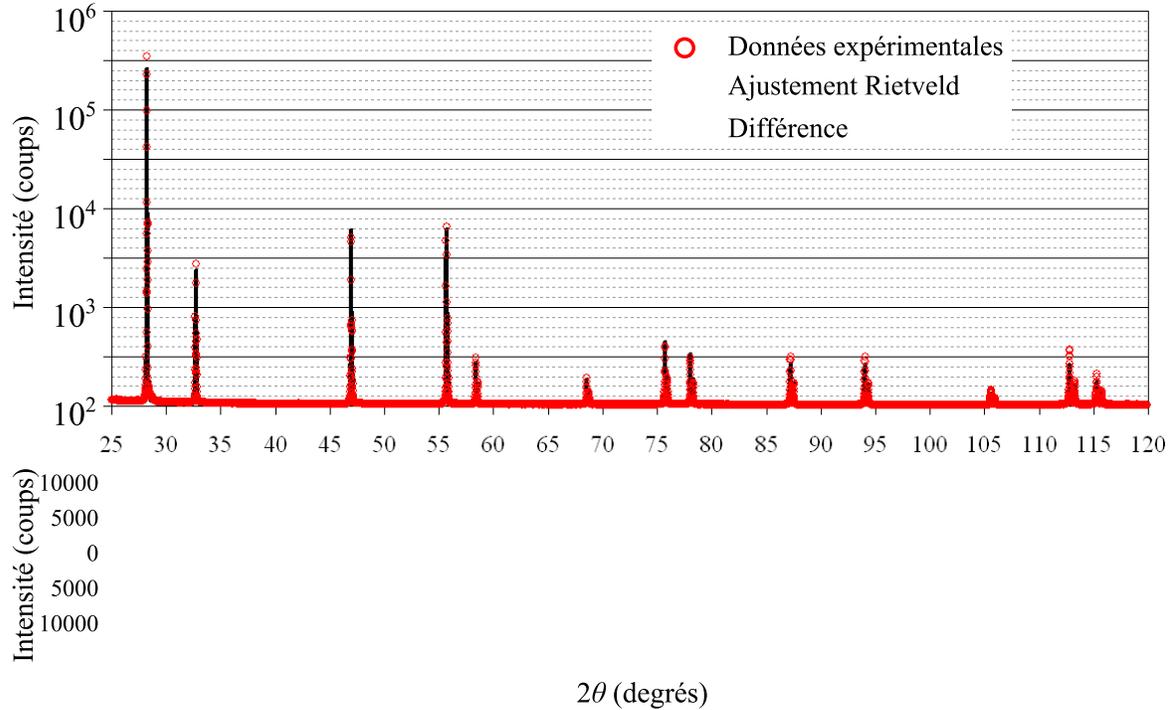


FIGURE 2.17 – Diffractogramme $\theta/2\theta$ obtenu sur le polycristal d'UO₂ vierge *Poly_ref1* (les données expérimentales sont en rouge). Le résultat de l'affinement de la structure de l'UO₂ avec la méthode de Rietveld est donné en noir. La différence entre l'intensité des données expérimentales et cet ajustement est en bleu sur une échelle à part.

Les valeurs 2θ de ces raies sont indiquées dans le tableau 2.5. Les orientations $\{h\ k\ l\}$ associées à ces raies sont également affichées dans la projection stéréographique dans la figure 2.19 (cf. annexe C).

Logiciel d'analyse : Dans cette thèse, le logiciel WinPLOTR2009 [85] a été utilisé pour ajuster les raies de diffraction avec la fonction Pseudo-Voigt (cf. équation 2.20). L'ajustement de la raie $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue sur le polycristal d'UO₂ vierge *Poly_ref1* est illustré dans la figure 2.20. Les largeurs à mi-hauteur et les valeurs du facteur de Lorentz η trouvées pour l'ajustement de chaque raie sont affichées dans les figures 2.21a et 2.21b. Elles sont comparées avec celles obtenues sur les raies de LaB₆. Les valeurs comparables entre l'UO₂ vierge et LaB₆, montrent que le polycristal d'UO₂ vierge *Poly_ref1* ne présente pas de microdéformations mesurables.

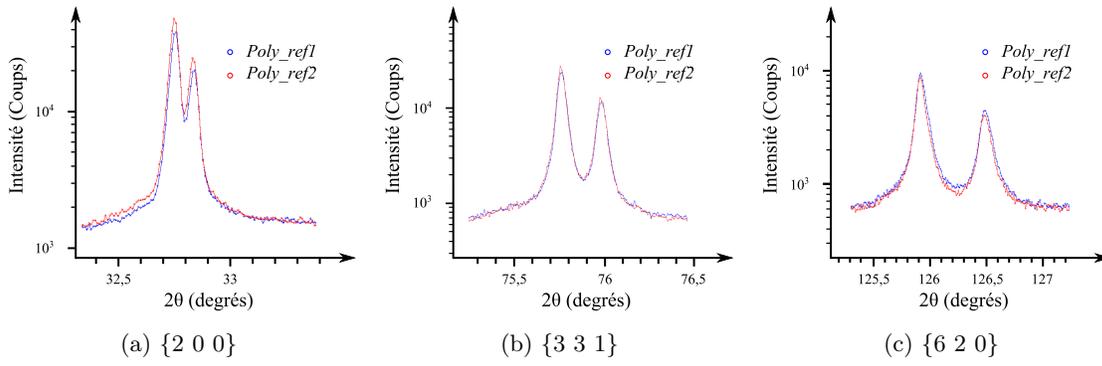


FIGURE 2.18 – Raies de diffraction $\{2\ 0\ 0\}$, $\{3\ 3\ 1\}$ et $\{6\ 2\ 0\}$ de l' UO_2 vierge obtenues par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur les polycristaux *Poly_ref1* (recuit de $1400^\circ/4\text{h}$) et *Poly_ref2* (recuit de $1700^\circ/24\text{h}$ suivi d'un polissage O.P.U.).

$\{h\ k\ l\}$	2θ (degré)
$\{1\ 1\ 1\}$	28,23
$\{2\ 0\ 0\}$	32,71
$\{2\ 2\ 0\}$	46,94
$\{3\ 1\ 1\}$	55,68
$\{2\ 2\ 2\}$	58,38
$\{4\ 0\ 0\}$	68,56
$\{3\ 3\ 1\}$	75,72
$\{4\ 2\ 0\}$	78,06
$\{4\ 2\ 2\}$	87,23
$\{5\ 1\ 1\}$	94,05
$\{3\ 3\ 3\}$	94,05
$\{4\ 4\ 0\}$	105,6
$\{5\ 3\ 1\}$	112,82
$\{4\ 4\ 2\}$	115,31
$\{6\ 0\ 0\}$	115,31
$\{6\ 2\ 0\}$	125,87

TABLE 2.5 – Raies de diffraction présentes sur un diagramme de diffraction acquis en mode $\theta/2\theta$ sur un polycristal d' UO_2 comportant des grains d'orientations uniformément réparties. Leurs positions angulaires sont également données, pour une longueur d'onde de $1,5405\ \text{\AA}$ ($\lambda_{K\alpha,1}$).

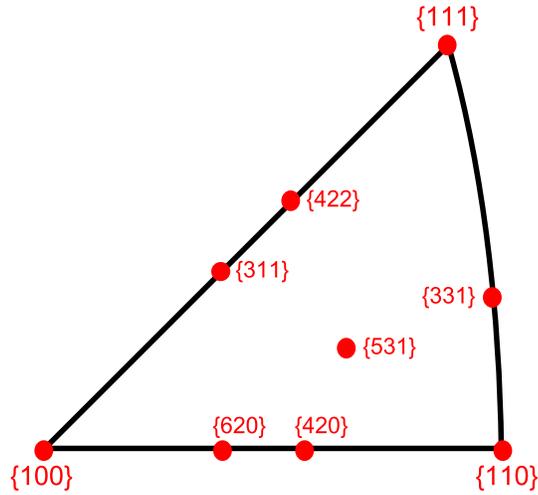


FIGURE 2.19 – Orientations dans la projection stéréographique des grains d'un polycristal d' UO_2 diffractant en mode $\theta/2\theta$.

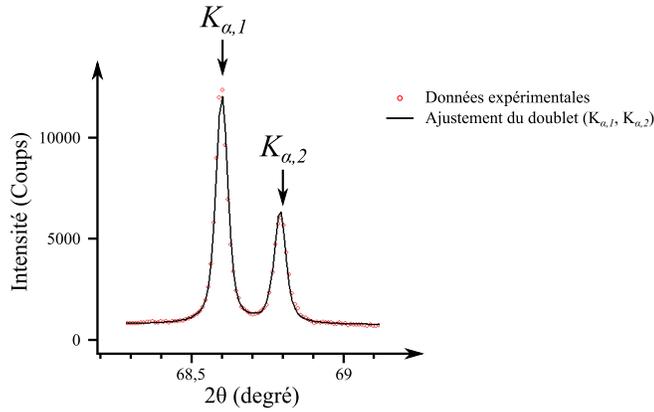


FIGURE 2.20 – Raie de diffraction $\{400\}$ de l' UO_2 obtenues par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur un polycristal vierge d'implantation (*Poly.ref1*). L'ajustement par une fonction Pseudo-Voigt obtenu par WinPLOTR2009 [85] est affiché en noir.

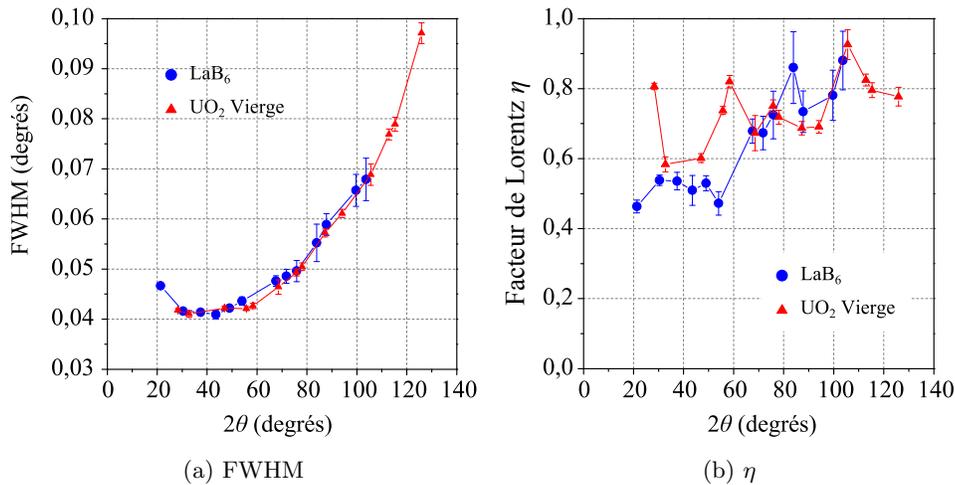


FIGURE 2.21 – Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et du facteur de Lorentz η des raies de diffractions d'un échantillon de référence LaB_6 et d'un polycristal d' UO_2 vierge *Poly.ref1* analysés par DRX de laboratoire en mode $\theta/2\theta$. Leurs valeurs ont été obtenues à l'aide de WinPLOTR2009 [85].

Profondeur atteinte par les rayons X pour chaque pic de diffraction : De par la pénétration L limitée des rayons X dans l'UO₂, seule une couche en surface est susceptible de diffracter. En effet, leur intensité décroît de manière exponentielle de par la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\alpha L_e) \quad (2.24)$$

où λ est la longueur d'onde, I l'intensité à la profondeur L_e et I_0 l'intensité incidente. L'intensité I est classiquement négligée lorsqu'elle est inférieure à 10% de l'intensité du rayon incident I_0 (*i.e.* une atténuation de 90%). Dans cette convention, la pénétration L_e des rayons X est notée L . Pour des rayons X de 8,0478 keV (énergie correspondant à la longueur d'onde de 1,5405 Å), L vaut 7,7 μm dans l'UO₂ [86]. La profondeur h de cette couche est calculable à partir de la pénétration L et de l'angle 2θ , comme illustré dans la figure 2.22 en géométrie Bragg-Brentano :

$$h = \frac{L}{2} \sin(\theta) \quad (2.25)$$

Ainsi, la profondeur de cette couche est différente en fonction du pic de diffraction considéré. Elles

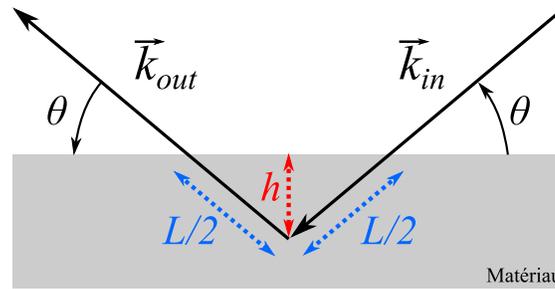


FIGURE 2.22 – Penetration L , et profondeur h , en mode $\theta/2\theta$.

ont été calculées pour tous les pics de diffraction du tableau 2.5 et affichées dans la figure 2.23. Ces valeurs sont inférieures au diamètre moyen des grains des polycristaux d'UO₂ étudiés dans cette thèse ($\sim 18 \mu\text{m}$). Statistiquement, seule une couche des grains en surface va diffracter. Si ces polycristaux sont implantés en He, il est notable que (cf. figure 2.23) :

- dans le cas à 60 keV, l'épaisseur de la couche diffractante est supérieure à celle de la couche implantée pour tous les pics.
- dans le cas à 500 keV, l'épaisseur de la couche diffractante est supérieure à celle de la couche implantée pour la grande majorité des pics (sauf $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 0\ 0\}$).
- dans le cas à 1500 keV, l'épaisseur de la couche diffractante est inférieure à celle de la couche implantée pour la grande majorité des pics (sauf $\{6\ 2\ 0\}$).

Ainsi, le substrat va également pouvoir être analysé (en tant que référence) par DRX de laboratoire dans le cas d'implantations en He à 60 et 500 keV dans l'UO₂. Pour l'implantation à 1500 keV, la comparaison entre la diffraction dans la couche endommagée et celle de l'UO₂ non endommagé, devra faire appel à l'analyse en parallèle d'un échantillon vierge d'implantation.

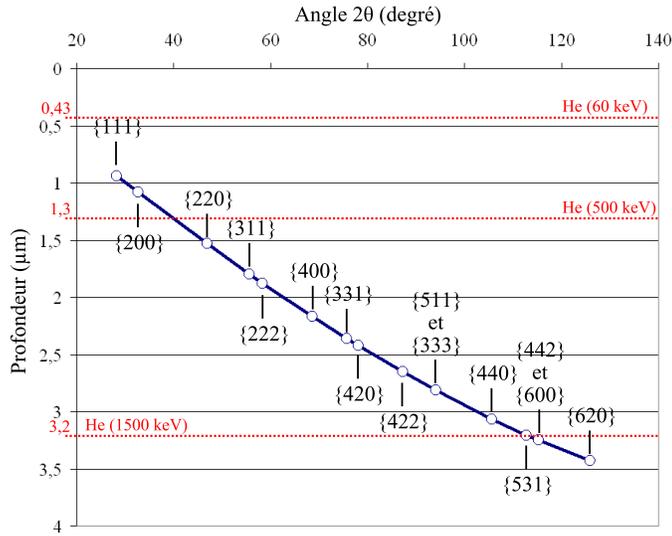


FIGURE 2.23 – Profondeurs sondées par DRX dans l’UO₂ en fonction de l’angle 2θ pour une énergie de 8,0478 keV, calculées avec une atténuation de 90% de l’intensité du rayon diffusé. Pour comparaison, les épaisseurs de la zone endommagée obtenues par calcul pour des implantations en He à 60, 500 et 1500 keV sont indiquées en rouge (cf. tableau 2.2).

2.4.2 Dispositif de microdiffraction (μ -DRX) sur synchrotron

2.4.2.1 Dispositif expérimental

La technique μ -DRX est disponible sur la ligne BM32 à l’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [73]. Ce dispositif expérimental est représenté dans la figure 2.24. Un faisceau de rayons X polychromatiques cohérents est généré par les *Bending Magnet Source* à partir des électrons tournant dans l’anneau de stockage du synchrotron (effet synchrotron), qui constituent alors la source primaire [87]. Ce faisceau est intercepté en début de ligne par un couple de miroirs entourant un monochromateur. Le premier miroir possède une couche d’Iridium déposée en surface, afin d’absorber une partie de l’énergie et de diminuer la puissance du faisceau qui ne serait pas supportée par les systèmes optiques de la ligne. Le deuxième miroir permet de refocaliser le faisceau vers des fentes micrométriques se trouvant à 32,6 m de la source primaire. Le monochromateur est, lui, composé d’un couple de cristaux qui permettent de régler l’énergie du faisceau, quand celui-ci est réglé en mode monochromatique. Dans ce cas, l’énergie est fixée avec une précision de $\Delta E/E$ de $1 \cdot 10^{-4}$ (*i.e.* à 1 eV à une énergie de 10 keV) [88]. Ce monochromateur peut toutefois être enlevé afin d’obtenir un faisceau polychromatique.

Ces fentes micrométriques constituent une source secondaire, dont les rayons sont refocalisés par deux derniers miroirs agencés en géométrie Kirkpatrick-Baez (miroirs KB), juste avant l’échantillon. A la surface de l’échantillon, le faisceau a alors une section elliptique de taille typique de $2 \times 1 \mu\text{m}$. Toutefois, le changement des miroirs KB permettra prochainement d’atteindre une taille typique de $0,5 \times 0,3 \mu\text{m}$.

Cet échantillon, disposé en bout de ligne, est incliné de 40° par rapport au faisceau incident. Les faisceaux diffractés peuvent alors être récupérés par une caméra CCD placée juste au dessus de l'échantillon. Lors de cette thèse, deux caméras CCD équivalentes de marques MAR et ROPER ont été utilisées. Cependant, la première dispose d'un temps d'acquisition (readout) de 4-5 secondes, la deuxième d'un temps d'acquisition d'environ 1 seconde. A la différence de la DRX de laboratoire, le détecteur n'est pas linéaire mais à deux dimensions. Il est circulaire avec un diamètre de 165 mm, et comporte des pixels carrés de $80,6 \mu\text{m}$ de côté. Le cliché obtenu est donc un disque de 2048 pixels de diamètre (cf. figure 2.28a). Un microscope optique placé entre la caméra et le faisceau permet d'observer la surface caractérisée sur l'échantillon. Il est principalement utilisé lors de la refocalisation du faisceau.



FIGURE 2.24 – Représentation schématique de la ligne BM32 à l'ESRF.

Les 3 bases du dispositif : Des bases orthonormées peuvent être définies pour l'instrument, l'échantillon et la caméra : respectivement $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$, $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$. La base instrumentale est définie de manière à ce que le faisceau incident arrive en $-\vec{y}_{inst}$ et que \vec{z}_{inst} soit normal au sol. Contrairement au dispositif de DRX classique (section 2.4.1.1), cette base n'est pas identique à celle de l'échantillon. En effet, $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ diffère de la base instrumentale d'une rotation de centre O définitivement fixée à $\omega = -40^\circ$ autour de \vec{x}_{inst} . Enfin, la base de la caméra diffère simplement de la base instrumentale d'une rotation de 180° autour de \vec{z}_{inst} . Elle est cependant libre de faire de faibles rotations centrées sur le point C_{cam} d'un angle β autour de l'axe \vec{x}_{inst} puis d'un angle γ autour de \vec{z}_{inst} . Le point C_{cam} est l'intersection entre le plan du détecteur et l'axe de direction z_{inst} passant par le point O . Le dispositif et les repères sont schématisés dans la figure 2.25.

Translation de l'échantillon : Afin de faire diffracter des zones différentes à la surface de l'échantillon, celui-ci peut être translaté latéralement en \vec{x} et en \vec{y} par rapport au faisceau incident fixe. Une translation en \vec{z} est également possible. Elle permet de garder la distance dd

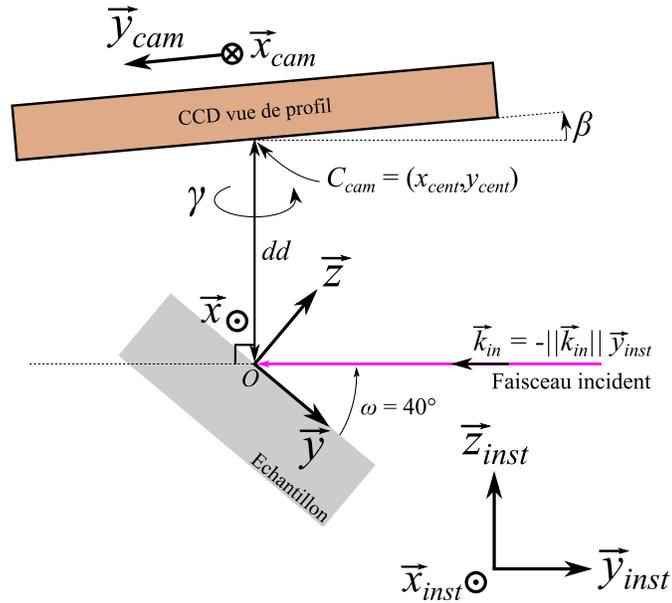


FIGURE 2.25 – Dispositif μ -DRX affecté des bases de l'instrument $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$, de l'échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et de la caméra $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$.

constante lors d'une translation latérale. Pour cela, garder la focalisation de l'image obtenue avec le microscope optique permet de corriger toute déviation d' $\sim 1 \mu\text{m}$ de dd .

Les paramètres de calibration : Lors de la mise en marche de l'expérience ou d'un changement d'échantillon, 5 paramètres sont susceptibles de s'écarter sensiblement de leurs valeurs moyennes :

- la distance dd entre les points O et C_{cam} , dont la valeur nominale est ~ 68 mm.
- les deux coordonnées (x_{cent}, y_{cent}) du point C_{cam} de la CCD, dont la valeur commune en pixel (px) est proche de (1024 px, 1024 px).
- les deux angles β et γ repérant la base $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$ de la caméra par rapport au faisceau incident, dont les valeurs nominales sont 0° .

Ces valeurs sont déterminées à partir d'un cliché de diffraction en mode polychromatique obtenu avec un échantillon de référence non contraint et de structure connue (cf. partie 2.4.2.2).

La taille du faisceau est mesurée à partir de bandes de Cuivre, aux bords francs, déposées en surface d'un autre échantillon en Silicium. Plus précisément, une translation du faisceau sur une bande est suivie par un détecteur de fluorescence (Rontec). L'évolution de l'intensité alors mesurée permet de remonter à la taille du faisceau, qui peut être corrigée en modifiant les angles des miroirs KB.

Deux modes d'utilisation : La technique μ -DRX se décline en deux modes différents :

- le mode Laue (polychromatique) : le faisceau incident est composé de rayons X d'une

gamme d'énergie $[E_{min}, E_{max}]$ pour faire diffracter un grand nombre de séries de plans atomiques $\{h\ k\ l\}$. Le but est de déterminer la direction des vecteurs de diffusion \vec{K}_{hkl} pour chaque plans $\{h\ k\ l\}$ à partir des tâches de diffraction produites par les rayons diffractés sur le cliché μ -DRX acquis avec la caméra CCD. Cependant, le large intervalle d'énergies ne permet pas de mesurer les longueurs d'ondes λ_{hkl} associées à chacune des tâches de diffractions obtenues. Les normes des vecteurs de diffusion associés $\|\vec{K}_{hkl}\|$ sont donc indéterminées. Remarquons que l'intensité I_{hkl} des tâches de diffraction ne permet pas non plus de déterminer $\|\vec{K}_{hkl}\|$ sans connaître λ_{hkl} (cf. équation 2.19).

- le mode monochromatique : le faisceau incident est composé de rayons X ayant une énergie fixée par l'utilisateur avec le monochromateur. Le but est de déterminer l'énergie des rayons diffractés produisant des tâches de diffractions sur le cliché acquis avec la caméra CCD.

2.4.2.2 Présentation de la μ -DRX en mode polychromatique (ou mode Laue)

Le μ -faisceau en mode polychromatique : Dans le mode polychromatique, le faisceau incident est composé de rayons X variant dans une gamme d'énergie de l'ordre du keV. Dans cette thèse, deux gammes ont été utilisées soit de 5 à 13 keV, soit de 5 à 22 keV (*i.e.* des longueurs d'onde de 0,953 à 2,479 Å ou de 0,563 à 2,479 Å respectivement). Ceci implique la diffraction de plusieurs séries différentes des plans atomiques (cf. section 2.3.2.2). Ces rayons diffracteront dans différentes directions mais pourront être mesurés simultanément par la caméra CCD à 2D (cf. figure 2.26a).

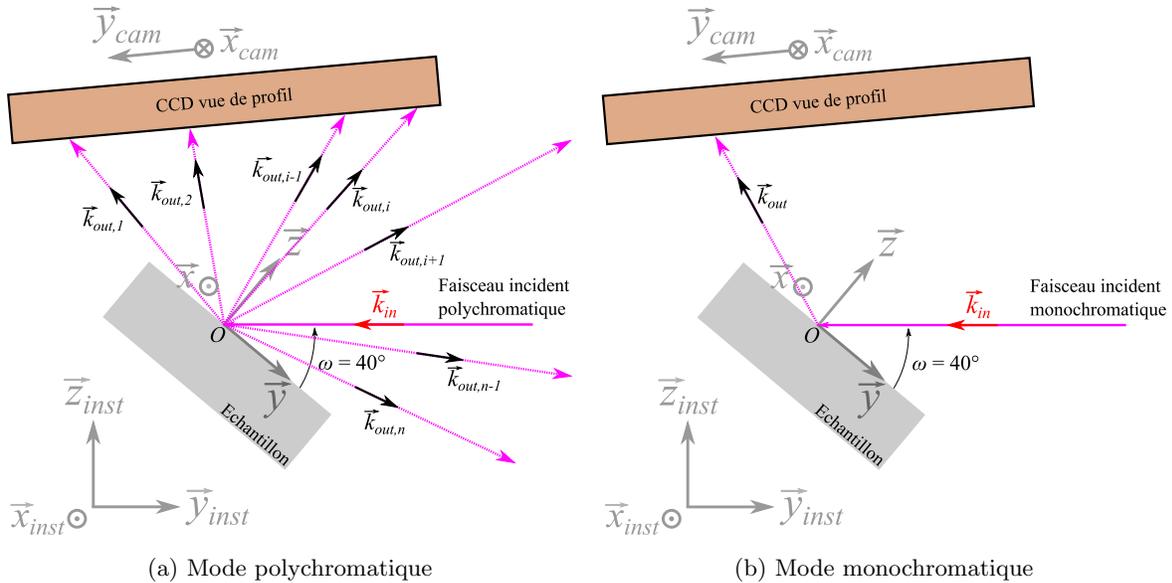


FIGURE 2.26 – Illustration du dispositif μ -DRX dans le mode polychromatique (figure a) et le mode monochromatique (figure b).

Le cliché μ -DRX obtenue en mode polychromatique : Le cliché μ -DRX obtenu par la caméra CCD est dans le plan $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam})$. Il affiche des pics d'intensité (ou tâches de diffraction) à l'intersection entre les faisceaux diffractés et le détecteur 2D. Le système de coordonnées du cliché adopté par la suite est celui du repère $(O_{cam}, \vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam})$, dont l'unité est le pixel. Le point $O_{cam} = (0 \text{ pixel}, 0 \text{ pixel})$ est défini dans la figure 2.27b.

Une tâche de diffraction peut également être repérée dans le système de coordonnées $(2\theta, \chi)$ repérant le faisceau diffracté produisant cette tâche sur la caméra CCD. Ce faisceau est repéré par rapport à l'axe \vec{z} ($2\theta = 0^\circ, \chi = 0^\circ$) avec une première rotation centrée en O de 2θ autour de $-x_{inst}$, puis de deuxième rotation centrée en O de χ autour du vecteur y_{inst} . Dans ce système de coordonnées, la caméra CCD se trouve dans un angle solide compris entre $\sim 50^\circ$ et $\sim 140^\circ$ pour 2θ et entre $\sim -50^\circ$ et $\sim 50^\circ$ pour χ . Par convention, si un point du cliché est repéré avec ce système de coordonnées, les angles 2θ et χ seront précisés avant leurs valeurs. Par exemple, le point C_{cam} se trouve en $(2\theta = 90^\circ, \chi = 0^\circ)$ par définition.

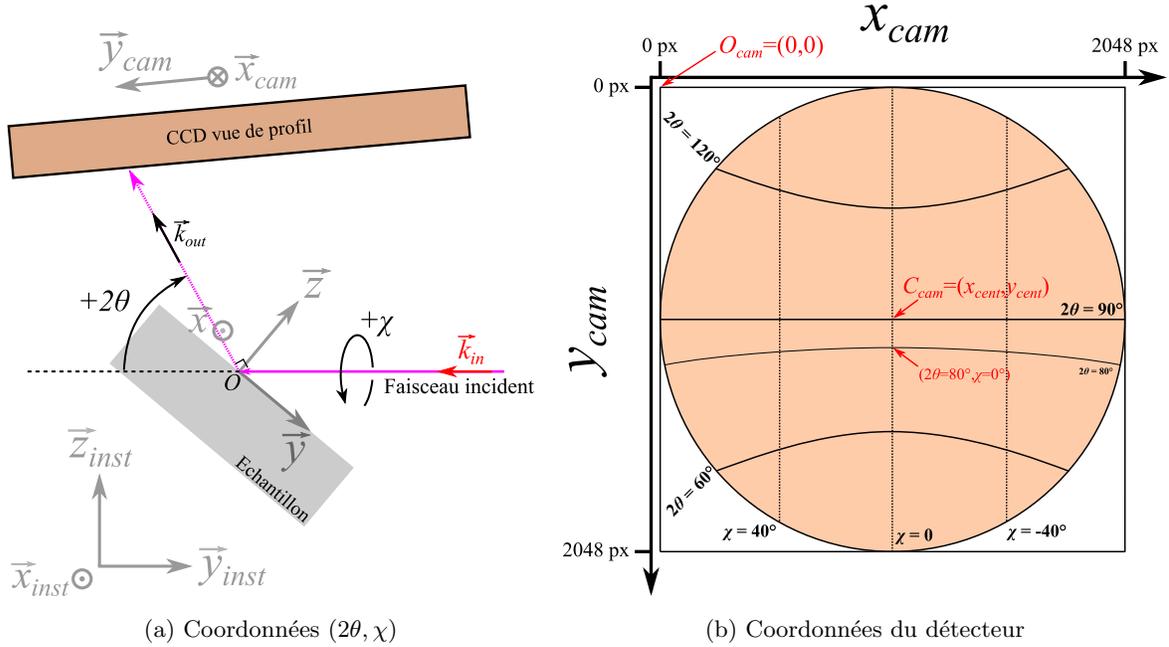


FIGURE 2.27 – Illustrations du système de coordonnées $(2\theta, \chi)$ (figure a) et de l'image μ -DRX (figure b).

Le cliché μ -DRX du monocristal d' UO_2 vierge *Mono_ref* est présenté dans la figure 2.28a. La forme des tâches de diffraction est elliptique et leurs intensités sont ajustables par une gaussienne 2D (cf. équation 2.26).

Tâches de diffraction : Pour l' UO_2 vierge, la forme de ces tâches peut être approximée par une fonction gaussienne 2D f_{G2D} de centre (x_{cam}, y_{cam}) sur le cliché [90] :

$$f_{G2D}(x_{cam}, y_{cam}) = A_{G2D} \exp\left(-\frac{(x_{cam} - x_{cam,0})^2}{2\sigma_{x_{cam}}^2} - \frac{(y_{cam} - y_{cam,0})^2}{2\sigma_{y_{cam}}^2}\right) \quad (2.26)$$

où A_{G2D} est l'intensité maximale au centre $(x_{cam,0}, y_{cam,0})$ du pic.

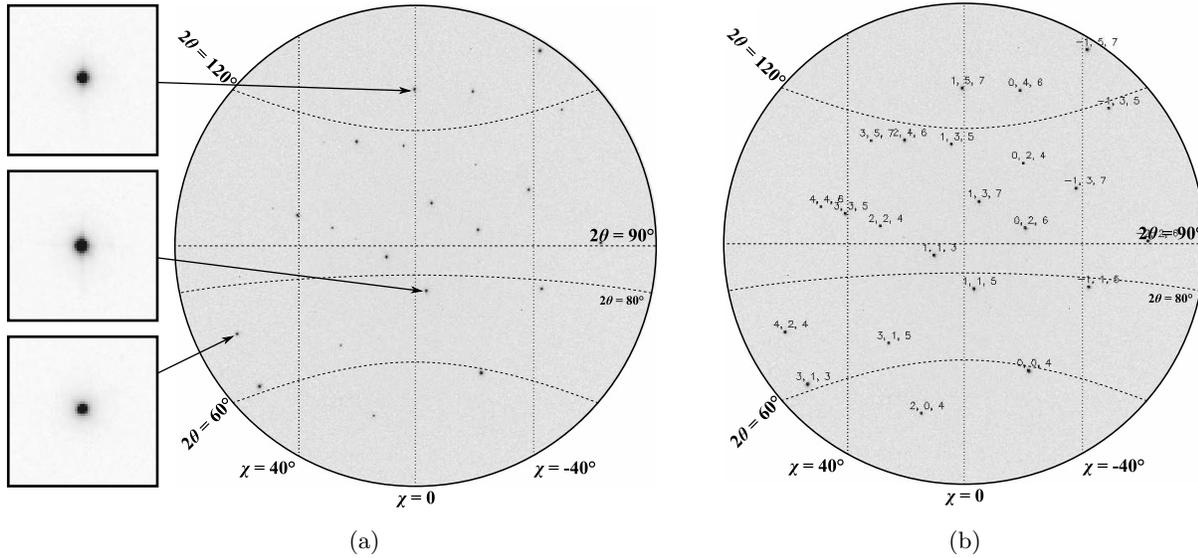


FIGURE 2.28 – Cliché obtenu par μ -DRX en mode polychromatique (avec une bande passante de 5 à 13 keV) sur le monocristal de l'UO₂ vierge *Mono.ref*. L'échelle d'intensité du nombre de coups reçus par chaque pixel est définie du blanc au noir. Ce cliché est présenté avec des zooms sur des tâches de diffraction de forme représentative à toutes les autres, sur la figure (a). Le cliché indexé par XMAS [89] est présenté dans la figure (b) : les coordonnées de chaque tâche sont données dans le repère du réseau réciproque.

Ces tâches de diffraction peuvent être détectées, puis ajustées par une fonction f_{G2D} à l'aide du logiciel XMAS [89, 90].

Indexation des tâches du cliché μ -DRX : Connaissant la géométrie du dispositif expérimental, la direction du vecteur de diffusion ($\vec{K}_i/||\vec{K}_i||$) associé à chaque tâche peut être déterminée (cf. annexe D). Les angles entre ces vecteurs de diffusion peuvent alors être comparés et identifiés à ceux entre les différentes raies de diffraction de l'UO₂ possibles dans la gamme d'énergie du faisceau incident (cf. sections 2.3.1.4 et 2.3.2.2). Chaque tâche est alors indexée (associée à une raie {h k l}). Cette étape s'appelle l'indexation des tâches d'un cliché μ -DRX. Une routine du logiciel XMAS permet d'effectuer cette indexation [89, 90].

Détermination de l'orientation du cristal : Connaissant la géométrie du dispositif, déterminer les directions de vecteurs de diffusion de différents plans atomiques à partir de tâches de diffraction (au moins 4) permet de déterminer la matrice d'orientation du cristal avec XMAS.

Calibration du dispositif expérimental : Les paramètres de calibration du dispositif expérimental dd , x_{cent} , y_{cent} , β et γ peuvent être affinés à partir d'un monocristal de germanium (Ge) non déformé d'orientation connue (cf. section 2.4.2.1). Cette affinement consiste d'abord à indexer un cliché μ -DRX acquis sur ce monocristal de Ge à partir des valeurs nominales approximatives de ces paramètres (données en section 2.4.2.1). La position de chaque tâche

indexée sur le cliché peut alors être comparée à la position simulée pour un monocristal de Ge non déformé. L'affinement des paramètres de calibration consiste à trouver leur valeur en minimisant l'écart moyen pour toutes les tâches entre ces deux positions. Une routine du logiciel XMAS permet également de réaliser cet affinement [89, 90].

Orientation des grains dans le polycristal d'UO₂ vierge : Dans le cas d'un polycristal, un cliché peut être acquis sur chaque grain d'un polycristal d'UO₂. En effet, leur diamètre moyen est de 18 μm , alors que la taille du faisceau incident est de $1 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Les clichés μ -DRX obtenus sur ces grains correspondent à ceux d'un monocristal de même orientation. Toutefois, des tâches provenant de la diffraction dans les grains voisins sont visibles de par un faible étalement du faisceau. Ces tâches, de faibles intensités, ne gênent pas l'indexation des tâches du grain principal (directement sous le faisceau incident),

Dans le polycristal *Poly_1ref*, 816 clichés ont été acquis sur différents grains (cf. tableau 2.8). L'orientation $\{h\ k\ l\}$ de chacun de ces grains est affichée dans la projection stéréographique dans la figure 2.29. La distribution de ces orientations est homogène sur toute la projection stéréogra-

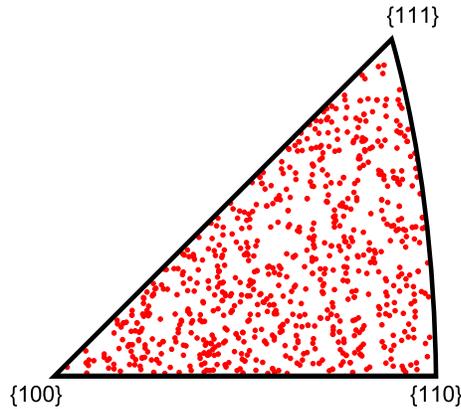


FIGURE 2.29 – Orientations $\{h\ k\ l\}$ des 816 clichés μ -DRX acquis sur le polycristal implanté *Poly_1ref*, affichées en projection stéréographique (points rouges).

phique. Les grains du polycristal *Poly_1ref* sont donc uniformément orientés. La préparation des pastilles d'UO₂ utilisées dans cette thèse n'induit donc pas d'orientation préférentielle des grains, comme suggéré dans d'autres d'études [19, 20].

2.4.2.3 Présentation de la μ -DRX en mode monochromatique

Si le mode polychromatique permet de faire diffracter simultanément plusieurs séries de plans atomiques, il ne permet cependant pas de mesurer à quelle énergie la diffraction se fait. L'objectif du mode monochromatique est précisément (à 1 eV près) de déterminer l'énergie de chaque pic de diffraction obtenu sur le cliché en mode polychromatique. Une fois le cristal orienté et les pics de diffraction indexés en mode polychromatique, l'énergie des photons associés à un pic peut

être mesurée avec ce mode monochromatique [88]. L'énergie du faisceau incident est alors fixée avec le monochromateur avec une incertitude de $\sim 3,75 \cdot 10^{-2}\%$ sur sa valeur (cf. figure 2.26b).

Le procédé pour mesurer l'énergie d'un pic de diffraction consiste à incrémenter l'énergie du faisceau incident dans un intervalle $[E_{min}, E_{max}]$. Cet intervalle peut être estimé en calculant l'énergie théorique de ce pic de diffraction dans le cristal parfait : à partir de la direction de son vecteur de diffusion \vec{K} et de la loi de Bragg. Pour chaque incrémentation en énergie, un cliché est acquis par la caméra CCD. Lorsque l'énergie incidente vaut celle permettant de remplir la condition de Bragg, l'intensité du pic sur le cliché atteint son maximum. Afin d'en déterminer le spectre, une fonction gaussienne 2D est ajustée sur l'ensemble de ces clichés à l'aide du logiciel MapCanvas, intégré dans la suite LaueTools [91]. La position de cette fonction gaussienne 2D est celle du pic étudié, précédemment déterminé sur un cliché pris en mode polychromatique. Toutefois des variations de cette position sont permises sur une zone de 40 pixels en x_{cam} et en y_{cam} , afin de prendre en compte une éventuelle dérive de cette position en fonction de l'énergie. Ce procédé est illustré dans la figure 2.30. Le spectre du pic donnant son intensité en fonction de l'énergie incidente est alors obtenu. Le spectre d'un pic de diffraction du monocristal d'UO₂ vierge présenté en figure 2.28 est donné dans la figure 2.31. L'intensité du pic est ajustée par une fonction gaussienne, comme illustré dans cette figure. Le centre de cette gaussienne donne l'énergie associée à ce pic de diffraction.

Lors du passage du mode polychromatique vers le mode monochromatique, le faisceau incident peut subir une légère déviation. Cette déviation peut être déterminée en refaisant la calibration du montage sur la somme de tous les clichés obtenus en mode monochromatique sur au moins 5 pics. Cette somme est en fait équivalente au cliché polychromatique dans un intervalle d'énergie comportant ces 5 pics.

Epaisseur de la couche diffractante en fonction de l'énergie et de la position sur le cliché du pic étudié : La profondeur $h(2\theta, \chi, E)$ atteinte dans l'UO₂ par les rayons X diffractés (cf. section 2.4.1.2), dépend de la position $(2\theta, \chi)$ de la tâche de diffraction sur le cliché μ -DRX. Cette dépendance est exprimée par la fonction $F(2\theta, \chi)$, donnée dans la figure 2.32. La pénétration $L(E)$ des rayons X dans l'UO₂ associés à cette raie de Bragg dépend de leur énergie E , comme affiché dans la figure 2.33. D'après la géométrie du dispositif (cf. figure 2.27a), la profondeur est maximale (h_{max}) pour des rayons produisant une tâche en $(\theta=130^\circ, \chi=0^\circ)$ sur le cliché et est nulle pour des rayons produisant une tâche en $(\theta=40^\circ, \chi=0^\circ)$. La profondeur $h(2\theta, \chi, E)$ est donc définie par :

$$h(2\theta, \chi, E) = L(E) \cdot F(2\theta, \chi) \quad (2.27)$$

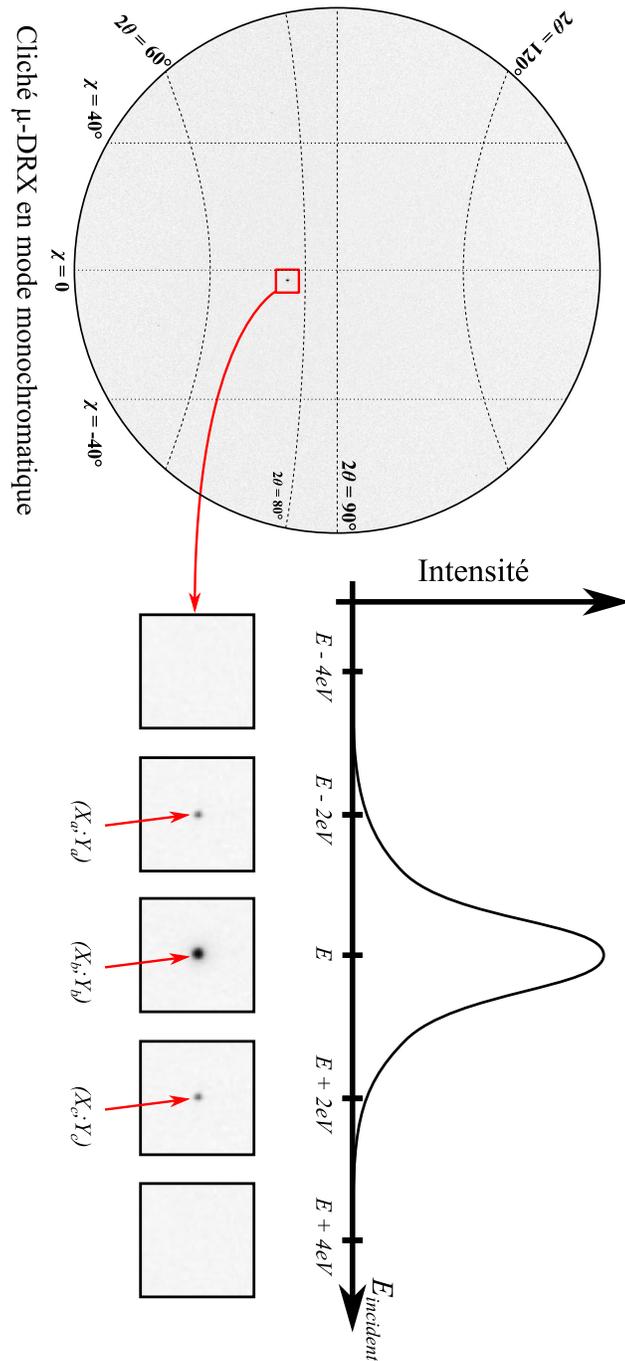


FIGURE 2.30 – Illustration du processus de détermination de l'énergie de diffraction d'un pic sur le cliché μ -DRX. L'énergie du faisceau incident est incrémentée. L'intensité augmente quand cette énergie approche celle satisfaisant le loi de Bragg pour ce pic.

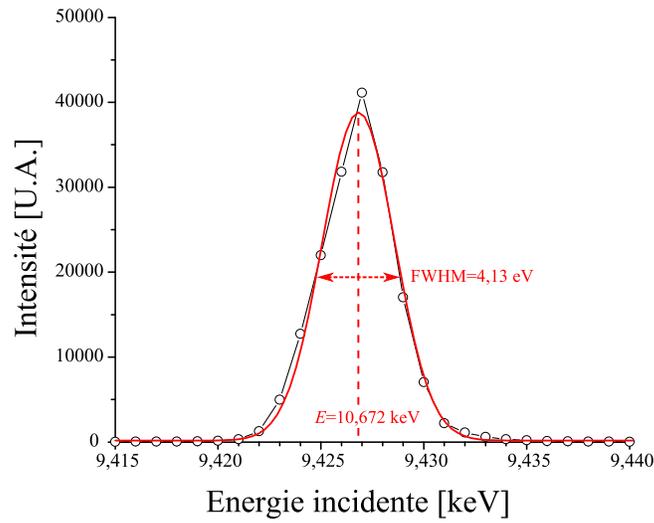


FIGURE 2.31 – Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur le pic $\{0\ 2\ 6\}$ du monocristal d' UO_2 vierge (cf. figure 2.28b). La fonction gaussienne ajustée sur ce spectre est indiquée en rouge.

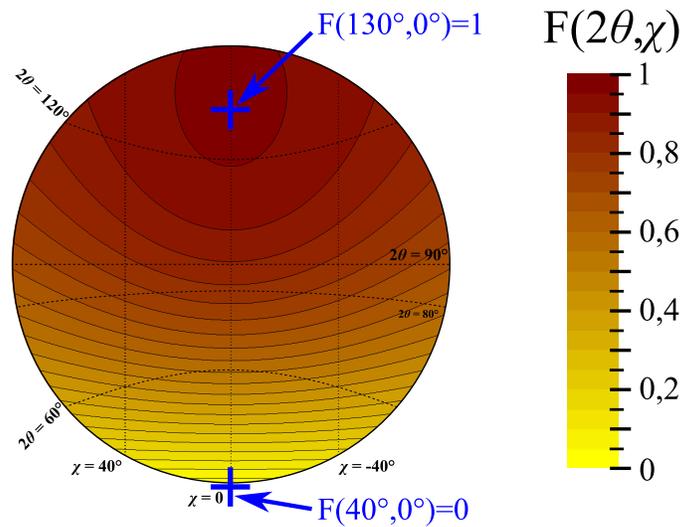


FIGURE 2.32 – Valeurs de la fonction $F(2\theta, \chi)$ en fonction de la position d'une tâche sur un cliché μ -DRX.

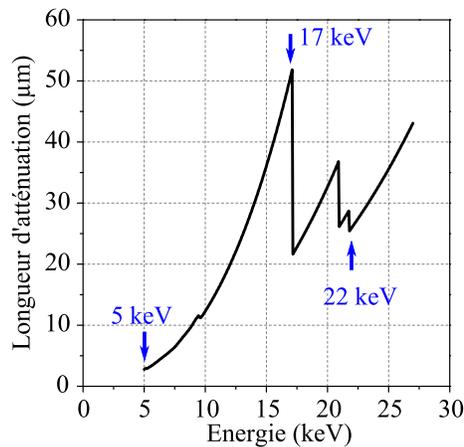


FIGURE 2.33 – Longueur d'atténuation de 10% de l'intensité des rayons X par rapport à l'intensité incidente dans l' UO_2 , en fonction de leur énergie.

Les valeurs de h_{max} sont données dans le tableau 2.6 pour différentes énergies : 5 keV (énergie minimale utilisée en μ -DRX en mode polychromatique), 22 keV (énergie maximale utilisée en μ -DRX en mode polychromatique) et 17 keV (énergie maximisant la pénétration des rayons X dans l'UO₂ entre 5 et 22 keV).

Energie (keV)	$L(E)$ (μ m)
5 keV	0,959
17 keV	17,8
22 keV	9,08

TABLE 2.6 – Profondeur maximale h_{max} atteinte par des rayons X diffractés et produisant une tâche sur un cliché μ -DRX.

2.5 Détermination des déformations par diffraction des rayons X

Dans cette thèse, ces différents dispositifs ont été utilisés dans le but de caractériser, aux échelles macroscopique et microscopique, les déformations dans la couche implantée en ions He de polycristaux d'UO₂.

2.5.1 Analyse des déformations dans une couche implantée en ions

2.5.1.1 Détermination de la déformation normale à la surface implantée (ε_{zz}) : en mode $\theta/2\theta$

Sur un monocristal ou un grain : Une déformation Δ_{hkl} normale à la surface implantée d'un monocristal ou d'un grain modifie la distance interréticulaire de la série de plans $\{h\ k\ l\}$ parallèles à la surface implantée. La relation entre Δ_{hkl} et les distances interréticulaires de ces plans avec et sans déformation (respectivement $d_{d,hkl}$ et $d_{0,hkl}$) est :

$$\Delta_{hkl} = \ln \left(\frac{d_{d,hkl}}{d_{0,hkl}} \right) \approx \frac{d_{d,hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} \quad (2.28)$$

Cette déformation étant dirigée selon la normale à surface implantée (cf. annexe A) :

$$\varepsilon_{zzhkl} = \Delta_{hkl} \quad (2.29)$$

La raie de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue sur le polycristal d'UO₂ implanté *Poly60_0* est représentée dans la figure 2.34. Un dédoublement de cette raie est observée traduisant la variation de la distance interréticulaire de ces plans entre la couche implantée et le substrat. Cette technique semble donc efficace pour mesurer la composante ε_{zzhkl} sur des échantillons implantés pour différents grains $\{h\ k\ l\}$.

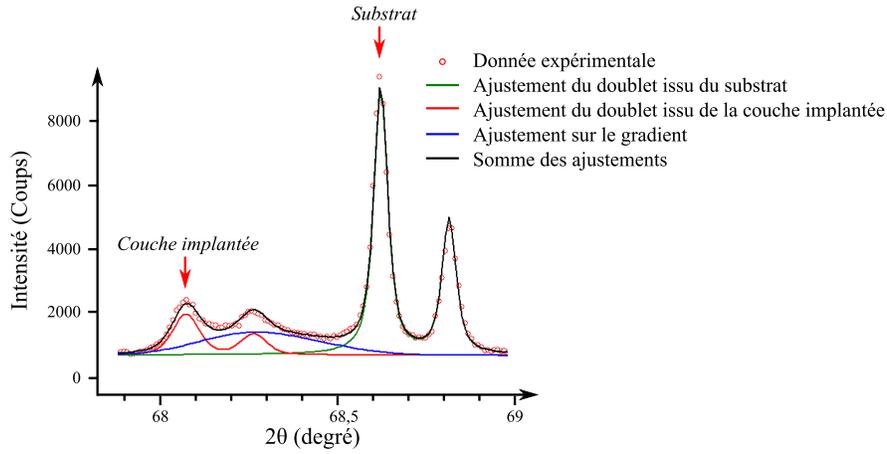


FIGURE 2.34 – Raie de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$ de l' UO_2 obtenue par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur le polycristal d' UO_2 implanté *Poly60_0*. Le fit des deux doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) par deux fonctions Pseudo-Voigt obtenus par WinPLOTR2009 [85] est également affichés. Une troisième fonction est ajoutée pour tenir compte du gradient de déformation.

Pour une série de plans $\{h\ k\ l\}$, la méthode consiste à mesurer la position angulaire du pic $K_{\alpha,1}$ de la couche implantée ($2\theta_{d,hkl}$) et celle du pic issu d'une référence ($2\theta_{0,hkl}$). Ces positions sont obtenues en ajustant chaque doublet avec WinPLOTR2009 [85], de la même manière que pour le polycristal vierge (cf. figure 2.20). A partir de ces positions $2\theta_{d,hkl}$ et $2\theta_{0,hkl}$, les distances interréticulaires sont déduites à partir de la loi de Bragg :

$$d_{0,hkl} = \frac{n \lambda_{K_{\alpha,1}}}{2 \sin(\theta_{0,hkl})} \quad \text{et} \quad d_{d,hkl} = \frac{n \lambda_{K_{\alpha,1}}}{2 \sin(\theta_{d,hkl})} \quad (2.30)$$

Pour certaines raies montrant un écart angulaire important entre le doublet ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) issu du substrat et celui issu de la couche endommagée, une intensité non nulle est observée. Elle provient certainement d'un gradient de déformation. Afin de permettre l'ajustement des deux doublets, ce gradient a également été ajusté dans ces cas, mais n'a pas été interprété (en bleu sur la figure 2.34).

Remarque pour les grains d'un polycristal : Le faisceau étant macroscopique, la valeur de la composante ε_{zzhkl} est moyennée pour tous les grains de même orientation $\{h\ k\ l\}$ diffractant dans les mêmes conditions. De plus, seules les orientations tabulées dans le tableau 2.5 sont disponibles.

2.5.1.2 Détermination des contraintes par la méthode des $\sin^2\psi$

La méthode des $\sin^2(\psi)$ est classiquement utilisée en diffraction des rayons X pour mesurer des contraintes résiduelles dans les matériaux [92, 93].

2.5.1.2.a Acquisition de diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ pour différentes valeurs de ψ

Des diagrammes $\theta/2\theta$ (cf. section 2.4.1.2) peuvent être acquis pour différentes valeurs de ψ . Pour cela, le diffractomètre doit disposer d'un moteur de rotation de l'échantillon selon ψ (cf. section 2.4.1.1).

Avec ces mesures, l'évolution de la position angulaire d'un pic de diffraction $\{h\ k\ l\}$ peut être suivie selon θ , mais également selon ψ et ϕ . La distance interréticulaire $d_{\phi,\psi,hkl}$ peut donc être déterminée pour des plans ayant un vecteur de diffusion \vec{K} (équation 2.2) suivant la direction donnée par le vecteur \vec{z}_{inst} illustré dans la figure 2.35.

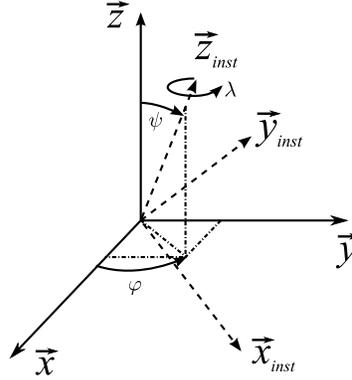


FIGURE 2.35 – Illustration des repères laboratoire $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$ et échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

Si cette distance est déterminée sur des échantillons avec déformation ($d_{\phi,\psi,hkl}$) ou sans déformation ($d_{0,\phi,\psi,hkl}$), la déformation dans la direction \vec{z}_{inst} peut être définie comme suit :

$$\varepsilon_3^L(\phi, \psi, hkl) = \ln \left(\frac{d_{\phi,\psi,hkl}}{d_{0,\phi,\psi,hkl}} \right) \approx \frac{d_{\phi,\psi,hkl} - d_{0,\phi,\psi,hkl}}{d_{0,\phi,\psi,hkl}} \quad (2.31)$$

La méthode des $\sin^2\psi$ s'appuie sur cette composante de déformation.

2.5.1.2.b Présentation de la méthode des $\sin^2\psi$

Lors d'un essai mécanique, un échantillon polycristallin est soumis à un chargement macroscopique $\bar{\sigma}$ [92–95]. Les déformations $\varepsilon_3^L(\phi, \psi, hkl)$ sont mesurées dans les cristaux par diffraction X pour un ou plusieurs pics de diffraction $\{h\ k\ l\}$.

Homogénéisation : Cette méthode s'appuie sur des modèles d'homogénéisation pour exprimer l'effet des contraintes macroscopiques subies par l'échantillon sur les déformations microscopiques à l'échelle des cristaux. Les modèles classiquement utilisés sont ceux de **Voigt**, de **Reuss** et de **Kröner**.

Le travail de cette thèse s'appuie sur le modèle de Kröner [27]. Pour en exposer les formules, il est utile de définir, pour les cristaux d'UO₂, le coefficient de compressibilité K et deux modules

de cisaillement G^a et G^b à partir des coefficients C_{ij} de la matrice d'élasticité (cf. équation 1.3) ou S_{ij} de la matrice de souplesse :

$$3K = C_{11} + 2C_{12} = \frac{1}{S_{11} + 2S_{12}}, \quad (2.32a)$$

$$2G^a = C_{11} - C_{12} = \frac{1}{S_{11} - S_{12}}, \quad (2.32b)$$

$$G^b = C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (2.32c)$$

Si les grains sont uniformément orientés, ce qui est le cas pour les échantillons étudiés dans cette thèse (cf. section 2.4.2.2), le polycristal est un matériau isotrope, caractérisé par des modules de compressibilité K^K et G^K suivants :

$$K^K = K, \quad (2.33a)$$

$$G^* = \frac{G^K (9K + 8G^K)}{6(K + 2G^K)}, \quad (2.33b)$$

$$G^K = \frac{5G^a G^b + (2G^a + 3G^b) G^*}{3G^a + 2G^b + 5G^*} \quad (2.33c)$$

Cette théorie fait apparaître un second module de cisaillement G^* . Chaque module de cisaillement dépend de l'autre. Pour en obtenir la valeur numérique, il faut soit résoudre une équation du troisième degré, soit utiliser une méthode itérative.

Déformations cristallines : La théorie de Kröner permet d'exprimer les déformations locales $\underline{\underline{\varepsilon}}$ dans chaque cristal en fonction des contraintes $\bar{\sigma}$ appliquées au matériau à l'échelle macroscopique [92, 94] :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{S}} : B : \bar{\sigma} \quad (2.34)$$

La matrice $\underline{\underline{S}} : B$ dans cette expression, bien que reliant des déformations à des contraintes, n'est pas une matrice de souplesse. Il s'agit de la combinaison de la matrice de souplesse $\underline{\underline{S}}$ du cristal, à une matrice de localisation B , qui permet de transférer les contraintes de l'échelle macroscopique dans le grain. Cependant, pour un matériau cubique, elle prend la forme d'une matrice de souplesse cubique :

$$\underline{\underline{S}} : B = \begin{pmatrix} S_{11}^B & S_{12}^B & S_{12}^B & 0 & 0 & 0 \\ S_{12}^B & S_{11}^B & S_{12}^B & 0 & 0 & 0 \\ S_{12}^B & S_{12}^B & S_{11}^B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}^B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}^B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}^B \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Pseudo-matrice de souplesse : Le modèle de Kröner permet d'en calculer les modules de cisaillement :

$$G^{Ba} = G^K \frac{G^a + G^\star}{G^K + G^\star}, \quad G^{Bb} = G^K \frac{G^b + G^\star}{G^K + G^\star}, \quad (2.36)$$

avec les modules définis précédemment (2.32) et (2.33), et d'en déduire les coefficients S_{ij}^B :

$$3 S_{11}^B = \frac{1}{G^{Ba}} + \frac{1}{3 K}, \quad (2.37)$$

$$3 S_{12}^B = \frac{1}{3 K} - \frac{1}{2 G^{Ba}}, \quad (2.38)$$

$$S_{44}^B = \frac{1}{G^{Bb}}. \quad (2.39)$$

Orientation cristalline : La relation (2.34), qui relie déformations microscopiques aux contraintes macroscopiques, a été formulée ici dans le cadre du modèle de Kröner. Elle demeure cependant une hypothèse fondamentale de la méthode des $\sin^2(\psi)$. Elle suppose que dans chaque grain les déformations sont homogènes et ne dépendent que de l'orientation du grain.

Diffraction : Dans le repère de laboratoire, l'axe \vec{z}_{inst} est orienté pour coïncider avec les directions des plans diffractant. Pour chaque raie de Bragg $\{h \ k \ l\}$, le détecteur enregistre les contributions de tous les grains dont la direction $[h \ k \ l]$ correspond avec l'axe \vec{z}_{inst} (cf. section 2.5.1.2.a). Si le matériau est non texturé, c'est-à-dire dont les cristaux sont uniformément orientés, cette prise de moyenne simplifie l'expression de la déformation :

$$\varepsilon_3^L = s_1(hkl) (\sigma_1^L + \sigma_2^L + \sigma_3^L) + \frac{s_2(hkl)}{2} \sigma_3^L \quad (2.40)$$

où les constantes radiocristallographiques s_1 et s_2 dépendent de la direction hkl à travers le facteur d'orientation :

$$r = \frac{k^2 l^2 + h^2 l^2 + h^2 k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (2.41)$$

et des coefficients de la matrice de pseudo souplesse $\underline{S} : B$:

$$s_1(hkl) = S_{12}^B + r s_0, \quad (2.42)$$

$$s_2(hkl) = 2 (S_{11}^B - S_{12}^B - 3 r s_0), \quad (2.43)$$

$$s_0 = S_{11}^B - S_{12}^B - \frac{S_{44}^B}{2} \quad (2.44)$$

Orientation de l'échantillon : L'orientation de l'échantillon par rapport au repère du laboratoire est caractérisée par deux angles, habituellement notés φ et ψ , représentés sur la figure 2.35. La méthode des $\sin^2(\psi)$ consiste à faire tourner l'échantillon en modifiant ces angles (cf. section 2.5.1.2.a).

La déformation ε_3^L mesurée par diffraction X (2.40) dépend des contraintes macroscopiques exprimées dans le repère de l'échantillon (exposant e) par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_3^L = & s_1 (\sigma_1^e + \sigma_2^e + \sigma_3^e) \\ & + \frac{s_2}{2} (\cos^2(\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_1^e + \sin^2(\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_2^e + \cos^2(\psi) \sigma_3^e) \\ & + \frac{s_2}{2} (\sin(2\psi) \sin(\varphi) \sigma_4^e + \sin(2\psi) \cos(\varphi) \sigma_5^e + \sin(2\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_6^e). \end{aligned} \quad (2.45)$$

2.5.1.2.c Application à des échantillons implantés

Des diagrammes $\theta/2\theta$ acquis pour différentes valeurs de ψ autour de la position angulaire de la raie de Bragg $\{4\ 2\ 2\}$ sur le polycristal *Poly60_3* sont disponibles dans la figure 2.36. Sur

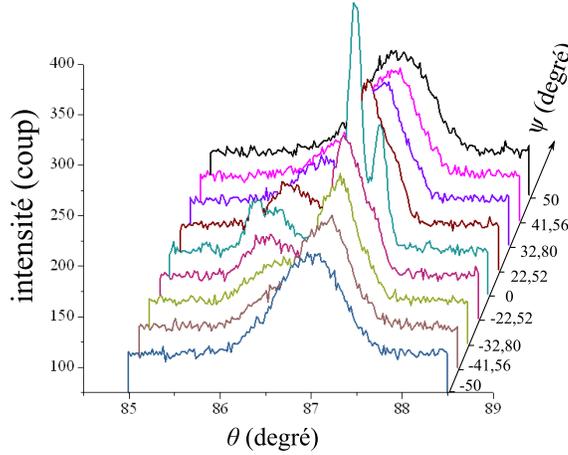


FIGURE 2.36 – Diagrammes $\theta/2\theta$ autour de la position angulaire de la raie de Bragg $\{4\ 2\ 2\}$ du polycristal *Poly60_3* pour différentes valeurs de ψ .

chaque diagramme, le pic issu de la couche implantée et celui issu du substrat apparaissent. Ils tendent à se superposer lorsque ψ s'éloigne de 0° . La distance interréticulaire peut donc être mesurée pour la raie de Bragg $\{4\ 2\ 2\}$ dans cette couche implantée et le substrat, ce qui permet de déterminer la déformation ε_3^L entre les deux.

Cette méthode semble donc applicable à des polycristaux implantés. L'application d'un modèle de couche mince déformée sur un substrat [16, 96, 97] permettra d'exploiter ces données dans le chapitre 4.

2.5.2 La déformation en μ -DRX : Obtention du tenseur G

Si un monocristal ou un grain dans un polycristal subit un gradient de déplacement G , tout vecteur de diffusion \vec{K} du réseau réciproque subit également une transformation de sa direction $\vec{K}/\|\vec{K}\|$ et de sa norme $\|\vec{K}\|$. Les vecteurs \vec{K} et \vec{K}' avec et sans déformation sont liés par la relation :

$$\vec{K}' = (I + G)^{-1T} \cdot \vec{K} \quad (2.46)$$

Avec cette relation, la technique μ -DRX permet de déterminer complètement le tenseur G en mesurant la direction (mode **polychromatique**) et la norme (mode **monochromatique**) des vecteurs de diffusion \vec{K} et \vec{K}' avant et après déformation.

2.5.2.1 *Le mode polychromatique*

Principe de la détermination du tenseur gradient de déplacement G en mode polychromatique : Le cliché en mode polychromatique d'un monocristal avec ou sans déformation et/ou rotation va permettre de déterminer le tenseur gradient de déplacement G caractérisant ce changement. Cependant l'énergie et donc la norme des vecteurs de diffusion $||\vec{K}'||$, ne sont pas accessibles dans le mode polychromatique. La partie isotrope du tenseur G ne peut donc être déterminée qu'à une constante inconnue p près. Ainsi le gradient G^* déterminé dans le mode polychromatique prend la forme :

$$G^* = G + p \cdot I = \begin{pmatrix} g_{xx} + p & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} + p & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} + p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{xx}^* & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy}^* & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz}^* \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Le tenseur G^* peut être déterminé en l'ajustant avec l'équation 2.46 sur l'évolution d'au moins 4 vecteurs de diffraction \vec{K}_i en \vec{K}'_i (où i est un numéro attribué à une série de plans parallèles diffractant). Cependant, la constante p doit être fixée avant de faire cet ajustement, selon une convention arbitraire. Deux conventions équivalentes existent.

Convention déviatorique : L'annulation de la trace de G est généralement utilisée afin d'identifier p à la dilatation isotrope $\Delta/3 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/3$ [69]. Ainsi G^* devient :

$$G^* = \begin{pmatrix} g_{xx} - \Delta/3 & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} - \Delta/3 & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} - \Delta/3 \end{pmatrix}, \quad (2.48)$$

Convention de la première composante nulle : L'annulation de g_{xx}^* peut aussi être utilisée [98]. Dans ce cas, la constante p est fixée à $-g_{xx}$. Ainsi G^* devient :

$$G^* = \begin{pmatrix} 0 & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} - g_{xx} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} - g_{xx} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

C'est cette convention qui est adoptée dans cette thèse, en regard du modèle mécanique présenté au chapitre 4.

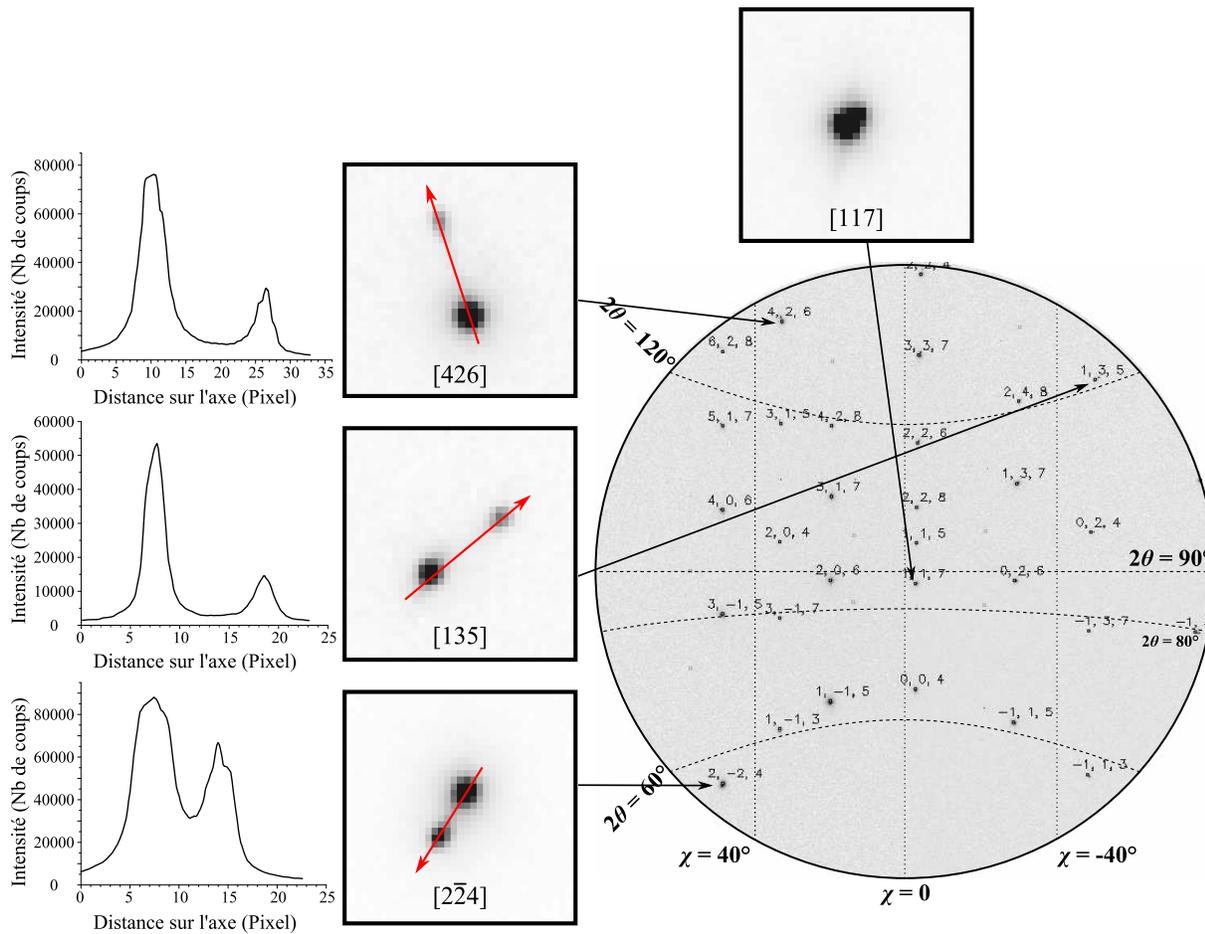


FIGURE 2.37 – Cliché de μ -DRX obtenu en mode polychromatique (5 à 13 keV) au milieu de la surface implantée d'un monocristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Mono60_0*). Des zooms sont faits sur des tâches de diffraction au centre et en périphérie du cliché. Un profil d'intensité est donné selon un axe (en rouge) passant par les deux pics de chaque tâche dédoublée.

Cas d'un monocristal d'UO₂ implanté en He : Le cliché d'un monocristal d'UO₂ implanté en He à 60 keV est donné en figure 2.37. Les tâches de diffraction sont quasiment toutes dédoublées. La disposition relative des deux pics composant chaque tâche dépend de la position de celle-ci sur le cliché. En effet, deux particularités récurrentes sont remarquées :

- Si la tâche se trouve en périphérie du cliché, cet écart est grand, entre 10 et 20 pixels. Si la tâche se trouve proche de la position ($2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ$), l'écart est nul (recouvrement des deux pics).
- Le pic le plus intense de chaque tâche dédoublée est toujours plus proche de la position ($2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ$) par rapport au pic moins intense. Plus précisément, l'axe entre ces deux pics est quasiment radial sur le cliché et passe par une zone proche de ($2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ$).

Ce dédoublement provient de la diffraction dans la couche implantée et dans le substrat. Les pics de diffraction issus du substrat vont servir de référence (non déformée), ceux issus de la couche implantée vont permettre de déterminer G^* sur un même cliché. La technique μ -DRX en mode polychromatique semble donc adaptée à la détermination des déformations dans la couche endommagée de l'UO₂ implanté en ions He à 60 keV.

2.5.2.2 *Le mode monochromatique*

Principe de la détermination de la dilatation isotrope en mode monochromatique :

Le mode monochromatique permet de mesurer l'énergie d'un pic de diffraction de l'échantillon avec et sans une déformation caractérisée par un tenseur G : respectivement nommées E et E' . Toutefois, l'état avant déformation n'est pas toujours accessible. Dans ce cas, l'énergie E est calculée dans le cas d'un cristal parfait à partir de la direction du vecteur \vec{K} du pic en utilisant la loi de Bragg. La relation entre E et E' peut être exprimée par (cf. équation 2.4) :

$$\frac{E'}{E} = \frac{\|\vec{k}'_{in}\|}{\|\vec{k}_{in}\|} \quad (2.50)$$

or (cf. équation 2.2) :

$$\|\vec{k}_{in}\|^2 = \|\vec{K}\|^2 + \|\vec{k}_{in}\|^2 + 2(\vec{K} \cdot \vec{u}_{in})(\vec{k}_{in} \cdot \vec{u}_{in}) \quad (2.51)$$

où \vec{u}_{in} est la direction du vecteur incident (cf. équation 2.3). Donc :

$$\|\vec{k}_{in}\| = -\frac{\|\vec{K}\|^2}{2\vec{K} \cdot \vec{u}_{in}} \vec{u}_{in} \quad (2.52)$$

Ainsi, l'équation 2.50 devient :

$$\frac{E'}{E} = \frac{\frac{\vec{K}}{\|\vec{K}\|} \cdot \vec{u}_{in}}{\frac{\vec{K}'}{\|\vec{K}'\|} \cdot \vec{u}_{in}} \quad (2.53)$$

En faisant intervenir le tenseur G^* (équations 2.46 et 2.47), la relation entre E et E' devient :

$$E' = E \frac{\|(I + (G^* - p \cdot I))^{-1T} \vec{K}\|}{\|\vec{K}\|} \frac{\vec{K} \cdot \vec{u}_{in}}{\vec{K}'(I + (G^* - p \cdot I))^{-1} \cdot \vec{u}_{in}} \quad (2.54)$$

Le tenseur G^* et les directions $\vec{K}/\|\vec{K}\|$ de la tâche de diffraction avant déformation sont préalablement déterminés en mode polychromatique. Cette relation permet donc de trouver la constante p à partir de la mesure de l'énergie d'un seul pic de diffraction sans et avec déformation.

Cas d'un échantillon d'UO₂ implanté en He : Le spectre d'une tâche de diffraction d'un échantillon d'UO₂ implanté en He est donné dans la figure 2.38. Le pic de diffraction

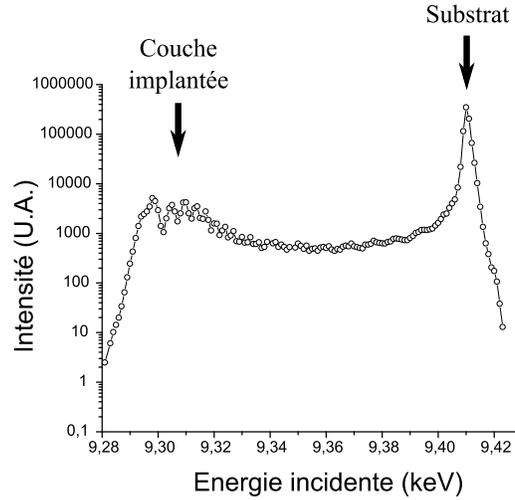


FIGURE 2.38 – Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur le pic [2 2 4] d'un grain orienté [4 5 9] du polycristal d'UO₂ implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Poly60.0*).

subit également un dédoublement sur le spectre. Ce dédoublement provient de la diffraction dans la couche implantée et dans le substrat. Alors que le substrat permet de mesurer E , la diffraction dans la couche implantée va permettre de déterminer E' sur un même spectre. La technique μ -DRX en mode monochromatique semble donc également adaptée à la détermination des déformations dans la couche endommagée de l'UO₂ implanté en ions He à 60 keV.

Alternative macroscopique au mode monochromatique : Chaque point de mesure sur le spectre d'une seule tâche de diffraction demande l'acquisition d'un cliché. Pour un seul grain, l'obtention des spectres de plusieurs tâches demande donc un temps relativement long (~ 2 heures) par rapport à l'analyse en mode polychromatique (un seul cliché nécessaire, ~ 5 secondes). Une alternative plus rapide pour déterminer la constante p existe. Elle consiste à comparer la valeur de g_{zz}^* mesurée par μ -DRX avec celle de g_{zz} mesurée par DRX de laboratoire pour le même monocristal ou des grains de même orientation. Cette méthode fait intervenir une technique macroscopique mais est beaucoup plus rapide. Cette rapidité peut être un avantage dans la gestion du temps lors d'une expérience sur synchrotron, où le temps de faisceau est limité.

2.5.2.3 Caractérisation du tenseur G dans la couche implantée de polycristaux d' UO_2

La taille du faisceau de rayons X incident sur l'échantillon ($1 \times 2 \mu\text{m}^2$) est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à la taille des grains dans les polycristaux d' UO_2 ($\sim 18 \mu\text{m}$). Le cliché d'un grain est donc semblable à celui d'un monocristal de même orientation. Toutefois, des tâches de diffraction de faible intensité des grains voisins peuvent apparaître du fait du faible étalement du faisceau. Ceci n'empêche cependant pas le succès de l'indexation par le logiciel XMAS du grain sondé.

Le cliché μ -DRX pris dans un grain d'un polycristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV est présenté dans la figure 2.39. Le même dédoublement des tâches de diffraction est observé. Ainsi, la détermination du tenseur G dans la couche implantée d'un grain va se faire de la même manière que pour un monocristal implanté.

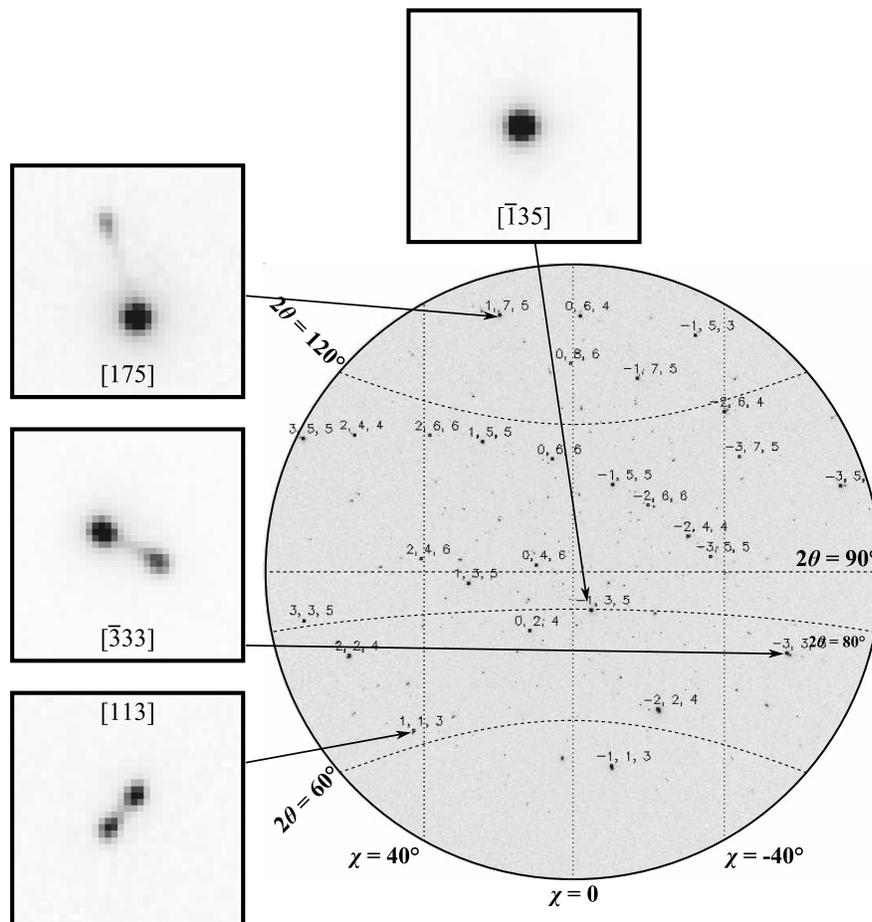


FIGURE 2.39 – Cliché de μ -DRX obtenue en mode polychromatique sur un grain en surface du polycristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (*Poly60_0*). Des zooms sont faits sur des tâches de diffraction au centre et en périphérie du cliché.

2.6 Récapitulatif des caractérisations effectuées

Les différentes caractérisations à l'échelle macroscopique de échantillons présentés dans la section 2.2.1 sont :

- la caractérisation “ $\theta/2\theta$ ” (mode Bragg-Brentano) : acquisition de diagrammes $\theta/2\theta$ par DRX de laboratoire (*Bruker D8 advance*). Tous les polycristaux du tableau 2.1 ont été caractérisés. Les valeurs du pas en 2θ est de $0,009^\circ$ et du temps de comptage de 1 seconde en chaque pas. La vitesse de rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface implantée (ϕ) est de $10^\circ/\text{seconde}$.
- la caractérisation “ $\sin^2\psi$ ” : acquisition de diagrammes $\theta/2\theta$ pour plusieurs valeurs de ψ par DRX de laboratoire (*Seifert*). Les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4* ont été caractérisés. Pour chaque, les différentes valeurs ψ pour lesquelles un diagramme $\theta/2\theta$ a été acquis sont données dans le tableau 2.7. Ces diagrammes ont plus précisément été acquis sur des zones d'intérêt en 2θ centrées sur plusieurs raies de diffraction $\{h\ k\ l\}$, également indiquées dans ce tableau. Le pas en 2θ , le temps de comptage en chaque pas, la vitesse de rotation en ϕ pour chaque raie sont également donnés.

Les différentes caractérisations à l'échelle microscopique des échantillons présentés dans la section 2.2.1 sont :

- des cartographies “larges” μ -DRX en mode polychromatique : des clichés μ -DRX ont été acquis sur une surface de $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$, avec un pas de $10\ \mu\text{m}$ en \vec{x} et de $30\ \mu\text{m}$ en \vec{y} . Tous les échantillons caractérisés sont référencés dans le tableau 2.8. Les différents paramètres expérimentaux y sont détaillés comme la bande passante du faisceau incident et le temps de comptage par cliché.
- des cartographies “serrées” μ -DRX en mode polychromatique : des clichés μ -DRX ont été acquis sur une surface de $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ ou $75 \times 100\ \mu\text{m}^2$, avec un pas de $1,5\ \mu\text{m}$ en \vec{x} et de $2\ \mu\text{m}$ en \vec{y} . Les 3 polycristaux sur lesquels une cartographie serrée a été faite sont référencés dans le tableau 2.8. Les différents paramètres expérimentaux y sont détaillés comme la bande passante du faisceau incident et le temps de comptage par cliché. L'orientation déterminée en chacun de ces clichés, permet de reconnaître la forme des grains à la surface de l'échantillon (cartographie d'orientation). Tous les clichés présentant une même orientation avec une tolérance de $0,5^\circ$ sont considérés comme provenant d'un grain. Les cartographies d'orientation de ces 3 polycristaux sont données dans les figures 2.40, 2.41 et 2.42.
- Spectre μ -DRX en mode monochromatique : Les échantillons sur lesquels des spectres ont été mesurés sont donnés dans le tableau 2.9. Les tâches $\{h\ k\ l\}$ de diffraction sur lesquelles

Polycristal	ψ ($^{\circ}$)	{h k l}	Pas en 2θ ($^{\circ}$)	$t_{2\theta}$ (s)	ω_{ϕ} en ϕ ($^{\circ}$ /s)
<i>Poly60_1</i>	[-30; -25,66; -20,71; -14,48; 0; 14,48; 20,71; 25,66; 30]	{4 2 2}	0,01	21,6	50
	<i>idem</i>	{5 1 1}	0,02	21,6	50
<i>Poly60_2</i>	[-50; -41,56; -32,80; -22,52; 0; 22,52; 32,80; 41,56; 50]	{4 2 2}	0,02	21,6	50
	<i>idem</i>	{5 1 1}	0,02	21,6	50
<i>Poly60_3</i>	[-50; -41,56; -32,80; -22,52; 0; 22,52; 32,80; 41,56; 50]	{2 2 0}	0,01	7,2	50
	<i>idem</i>	{3 1 1}	0,01	7,2	50
	<i>idem</i>	{4 2 2}	0,02	14,4	50
	<i>idem</i>	{5 1 1}	0,02	14,4	50
<i>Poly60_4</i>	[-40; -33,83; -27,03; -18,75; 0; 18,75; 27,03; 33,83; 40]	{4 2 2}	0,02	21,6	50
	<i>idem</i>	{5 1 1}	0,02	21,6	50

TABLE 2.7 – Détails des caractérisations “ $\sin^2\psi$ ” menées sur les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*. Pour chaque, les pics de diffraction {h k l} analysés en $\theta/2\theta$ pour 9 valeurs différentes de ψ sont indiquées. Ces 9 valeurs de ψ données. Le pas en 2θ , le temps de comptage $t_{2\theta}$ et la vitesse de rotation en ϕ (notée ω_{ϕ} dans ce tableau) de l’échantillon pour chaque pas sont également donnés.

ces spectres ont été acquis sont indiquées. Pour les échantillons implantés, deux spectres ont été collectés par tâche respectivement sur un domaine en énergie long (incluant les pics issus du substrat et de la couche implantée) et un court (incluant le pic issu du substrat uniquement). L'intervalle et le pas en énergie, ainsi que le temps de comptage par cliché sont également donnés.

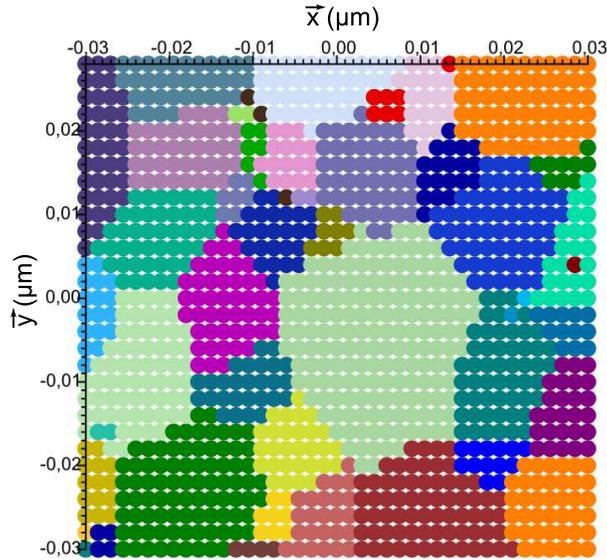


FIGURE 2.40 – Cartographie serrée d'orientation du polycristal *Poly60_4*. Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes.

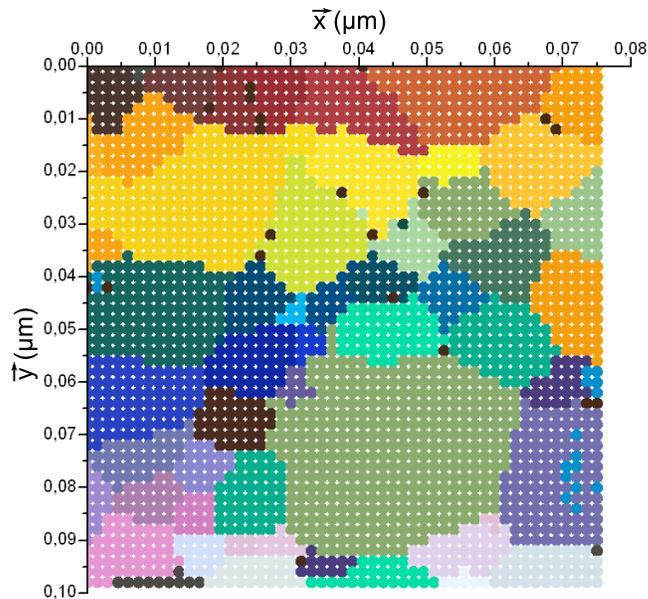


FIGURE 2.41 – Cartographie serrée d'orientation du polycristal *Poly500_4*. Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes.

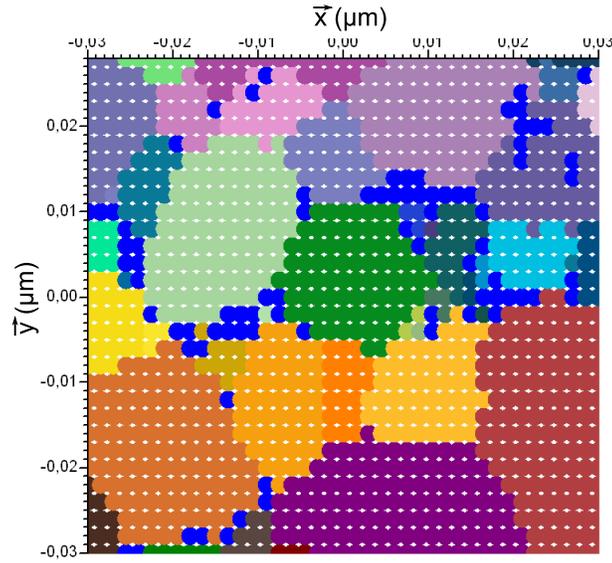


FIGURE 2.42 – Cartographie serrée d’orientation du polycristal *Poly1500_4*. Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes.

Polycristal	Taille (μm)	Pas en \vec{x} (μm)	Pas en \vec{y} (μm)	Bande passante (keV)	t (s)	Nombre de clichés
Cartographie large						
<i>Poly1ref</i>	500×500	10	31	5-22	0,5	816
<i>Poly60_0</i>	500×500	12,8	16,7	5-13	0,5	1241
<i>Poly60_1</i>	500×500	10	41	5-13	0,5	612
<i>Poly60_2</i>	500×500	10	41	5-13	0,5	612
<i>Poly60_3</i>	500×500	10	31	5-13	0,5	816
<i>Poly60_4</i>	500×500	10	31	5-13	0,5	816
<i>Poly60_5</i>	500×500	10	14	5-13	0,5	918
<i>Poly60_6</i>	500×500	10	14	5-13	0,5	1785
<i>Poly500_4</i>	500×500	10	12,5	5-22	0,1	2050
<i>Poly1500_4</i>	400×750	10	20	5-22	0,1	1476
Cartographie serrée						
<i>Poly60_4</i>	60×60	1,5	2	5-22	0,1	1230
<i>Poly500_4</i>	75×100	1,5	2	5-22	0,1	2550
<i>Poly1500_4</i>	60×60	1,5	2	5-22	0,1	1230

TABLE 2.8 – Liste des cartographies μ -DRX larges et serrées collectées sur différents polycristaux. Leur taille, ainsi que le pas en \vec{x} et en \vec{y} entre chaque cliché sont données. La bande passante du faisceau incident, le temps de comptage pour chaque cliché, et le nombre de clichés acquis par cartographie sont également indiqués.

{h k l}	E_{min} (keV)	E_{min} (keV)	Pas en Energie (keV)	t (s)
<i>Mono60_0</i>				
{228}	11,61	11,75	1	1
	11,7	11,75	1	0,1
{1 $\bar{1}$ 5}	11,21	11,35	1	1
	11,315	11,365	1	0,1
{ $\bar{1}$ 15}	11,34	11,48	1	1
	11,43	11,48	1	0,1
{ $\bar{2}$ 28}	11,705	11,845	1	1
	11,795	11,845	1	0,1
{ $\bar{2}$ 48}	11,28	11,425	1	1
	11,375	11,425	1	0,1
<i>Poly60_0</i>				
{135}	9.714	9.85	1	3
	9.817	9.857	1	0,3
{224}	9.45	9.65	1	3
	9.55	9.59	1	0,3
{353}	8.635	8.8	1	3
	9.755	8.8	1	0,3
{264}	9.28	9.44	1	3
	9.401	9.423	1	0,3
{ $\bar{1}$ 55}	9.58	9.65	1	3
	9.66	9.688	1	0,3
<i>Poly_ref1</i>				
{046}	9,025	9,045	1	0,3
{ $\bar{1}$ 15}	8,826	8,857	1	0,3
{026}	9,415	9,445	1	0,3
{ $\bar{1}$ 64}	10,406	10,436	1	0,3
{353}	10,755	10,780	1	0,3

TABLE 2.9 – Liste des spectres μ -DRX collectés sur différents échantillons. Les tâches de diffraction analysées, le domaine énergétique et le pas de ces spectres, ainsi que le temps de comptage pas cliché sont indiqués.

2.7 Conclusions

Les échantillons d'UO₂ étudiés dans cette thèse sont majoritairement des polycristaux implantés en ions He à trois énergies différentes (60, 500 et 1500 keV) et à différentes fluences (*i.e.* différentes valeurs d'endommagement). Les profils d'endommagement en profondeur dans la couche implantée varient selon ces trois énergies d'implantations. En particulier, l'implantation en He à 60 keV induit un profil plus simple et plus uniforme que ceux induits par les implantations à 500 et 1500 keV.

Les techniques de diffraction des rayons X ont été appliquées pour caractériser les déformations induites par ces implantations à l'échelle macroscopique (DRX de laboratoire), comme à l'échelle microscopique (μ -DRX). La μ -DRX qui sonde la surface d'un polycristal implanté avec faisceau d'une taille de $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ est particulièrement bien adaptée pour mesurer ces déformations à l'intérieur des grains.

Chapitre 3

Détermination des déformations dans la couche implantée en ions He à 60 keV d'un polycristal d' UO_2

3.1 Introduction

Ce chapitre se concentre d'abord sur les déformations d'un polycristal d' UO_2 vierge d'implantation (*Poly_1ref*, cf. tableau 2.1), puis sur celles d'un polycristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Poly60_0*, cf. tableau 2.1). La couche implantée de ce polycristal *Poly60_0* présente un endommagement d'environ $0,77 \pm 0,17$ dpa, relativement uniforme jusqu'à $0,43 \mu\text{m}$ et un pic en concentration en He de 1,04 %.at. Cet endommagement correspond à celui produit dans les pastilles d' UO_2 usées au bout d'environ 1000 ans de stockage. Il devrait donc correspondre à des déformations en mode élastique, selon des études similaires de monocristaux d' UO_2 implantés en He à 60 keV [16], ce qui sera confirmé dans la section 5.2.1.

La détermination grain par grain du tenseur G du gradient de déplacement dans la couche implantée du polycristal est faite en 2 étapes [99] :

- la détermination du tenseur G^* par μ -DRX en mode polychromatique (cf. équation 2.49) sur un grand nombre de grains (1241 grains).
- la détermination de l'incertitude sur la dilatation isotrope par μ -DRX en mode monochromatique sur 1 grain. Cette étude monochromatique est complétée à l'échelle macroscopique sur un plus grand nombre de grains par DRX de laboratoire.

Les résultats et la méthodologie de l'analyse sont présentés, commentés et comparés avec les résultats obtenus sur un monocristal {3 1 17} d' UO_2 implanté dans les mêmes conditions, nommé *Mono60_0*.

3.2 Etude des déformations dans un échantillon d' UO_2 vierge

Les 816 clichés μ -DRX de la cartographie large acquis en mode polychromatique à la surface du polycristal vierge *Poly_1ref*, correspondent pour la majorité à des grains différents (cf. tableau 2.8). En effet, les intervalles en \vec{x} et en \vec{y} entre les différents clichés ont été choisis assez grands pour que la plupart soient collectés dans des grains différents (de diamètre moyen de $18 \mu\text{m}$ (cf. section 2.4.2.2)).

Indexation des clichés et détermination des déformations : Sur chaque cliché acquis sur le polycristal d' UO_2 vierge *Poly_1ref*, les pics sont détectés et indexés par XMAS (cf. section 2.4.2.2). XMAS permet alors de déterminer un tenseur de déformation à partir des écarts angulaires entre les vecteurs de diffusion déterminés à partir des tâches sur le cliché et ceux simulés pour un cristal d' UO_2 théorique non déformé (cf. section 2.5.2.1). La norme des vecteurs de diffusion n'étant pas connue en mode polychromatique, ce tenseur de déformation $\underline{\varepsilon}_{vierge}^*$ correspond à la partie déformation du tenseur G_{vierge}^* d'un grain vierge d'implantation

(cf. annexe A) :

$$\underline{\varepsilon}_{vierge}^* = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy}^* & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz}^* \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

où dans la convention adoptée dans cette thèse (cf. équation 2.49) :

$$\varepsilon_{xx}^* = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xx} = 0 \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{yy}^* = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{zz}^* = \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} \quad (3.4)$$

Les valeurs de ces composantes pour chaque cliché sont données sur la figure 3.1. Leur valeur

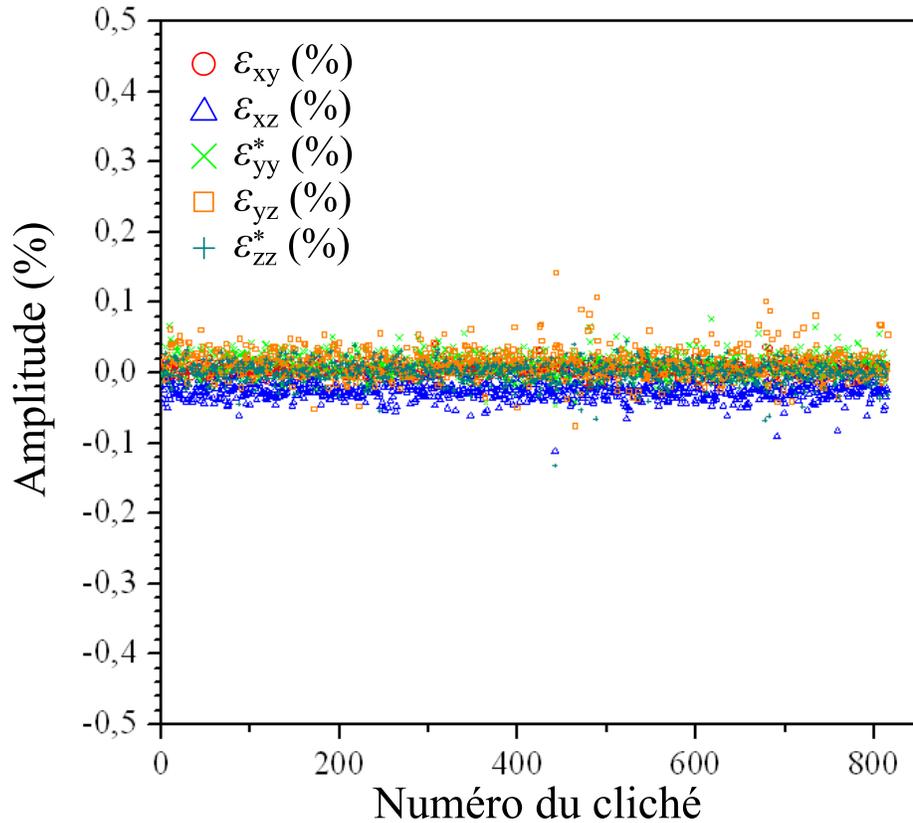


FIGURE 3.1 – Composantes du tenseur déformation $\underline{\varepsilon}_{vierge}^*$ pour les 816 clichés obtenus par μ -DRX en mode polychromatique sur le polycristal implanté *Poly_1ref*. Les numéros des clichés sont attribués selon leur ordre d’acquisition. Elles ont été obtenues par XMAS [89] et sont exprimées en % dans le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

moyenne est de 0,001%, avec un écart type de 0,02%. Ces valeurs sont bien inférieures à la valeur de la composante ε_{zz} mesurée à 0,7% dans la couche endommagée à 0,7 dpa d’un monocristal $\{1\ 0\ 0\}$ d’ UO_2 implanté à 20 keV en He dans l’étude de Debelle *et al.* [16]. Le tenseur $\underline{\varepsilon}_{vierge}^*$ peut donc être considéré comme négligeable pour ces 816 clichés.

En outre, le paramètre de maille de l’ UO_2 déterminé avec les pics de diffraction obtenus sur l’échantillon *Poly_1ref* par DRX macroscopique (figure 2.20) correspond à celui de l’ UO_2

théorique (5,470 Å [13]) à moins de 0,1% près. Autrement dit, la composante ε_{zz} est nulle pour *Poly_1ref*. Donc $\underline{\varepsilon}_{vierge}^* = \underline{\varepsilon}_{vierge}$ (cf. équation 2.49). Les déformations dans le polycristal d'UO₂ vierge *Poly_1ref* peuvent donc être considérées comme négligeables.

3.3 Etude des déformations dans un échantillon d'UO₂ implanté

Cette section présente la détermination des déformations grain par grain dans un polycristal d'UO₂ *Poly60_0* implanté en ions He à 60 keV par μ -DRX. Après avoir justifié le choix porté sur le polycristal *Poly60_0* pour présenter la méthode, les caractérisations des déformations dans le substrat et dans la couche implantée sont présentées.

3.3.1 Choix d'un échantillon dans le domaine des déformations élastiques

La méthode est présentée sur le polycristal *Poly60_0* implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm², qui présente l'avantage :

- de présenter un profil quasi homogène d'endommagement dans la couche déformée (cf. section 2.2.2).
- d'avoir un endommagement de 0,77 dpa. Cette valeur est inférieure à ~ 1 -2 dpa, à partir de laquelle des déformations non élastiques sont observées dans d'autres études [16] et dans ces travaux (cf. section 5.2.1). En outre, cette valeur est assez forte pour exacerber ces déformations. Le contraste entre la diffraction dans le substrat et dans la couche implantée est donc augmenté sur les clichés μ -DRX.

Les 1241 clichés μ -DRX de la cartographie large acquis en mode polychromatique à la surface du polycristal implanté *Poly60_0*, correspondent pour la majorité à un grain différent (cf. tableau 2.8). En effet, comme dans le cas du polycristal vierge (cf. section 3.2), les intervalles en \vec{x} et en \vec{y} entre les différents clichés ont été choisis assez grands pour que la plupart soient collectés dans des grains différents (de diamètre moyen de 18 μ m). Ces clichés vont donc permettre de déterminer le tenseur G^* dans un grand nombre de grains.

3.3.2 Etude des déformations dans le substrat

La diffraction dans le substrat étant observée sur les clichés μ -DRX acquis en mode polychromatique, sa déformation peut être caractérisée.

3.3.2.1 Détermination du tenseur G^*

Forme des pics dédoublés : Sur le cliché de chaque grain, les tâches “*i*” de diffraction dédoublées (cf. section 2.5.2.3) présentent toutes un pic \vec{p}_i intense d'une largeur (FWHM)

moyenne de 1 pixel et un pic \vec{p}'_i moins intense d'une largeur moyenne moindre. Ces vecteurs ont pour coordonnées celles, (x_{cam}, y_{cam}) , du pic qu'ils repèrent sur le cliché. Pour rappel, la forme des tâches sur le cliché μ -DRX est la suivante (cf. section 2.5.2.1 et figure 2.37) :

- La tâche n'est pas dédoublée si elle se trouve à proximité de la position $(2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ)$. Plus la tâche "i" est loin de cette position, plus l'écart entre les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i s'accroît (jusqu'à ~ 20 pixels).
- Le pic \vec{p}'_i est toujours plus proche de la position $(2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ)$ par rapport au pic \vec{p}_i . L'axe entre ces deux pics est quasiment radial sur le cliché et passe par une zone proche de $(2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ)$.

La figure 2.39 présente les profils d'intensité à l'échelle linéaire sur l'axe passant par les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i pour plusieurs tâches. L'un de ces profils est présenté à l'échelle logarithmique dans la figure 3.2. En particulier, un signal supérieur au bruit de fond du cliché est observé entre ces deux pics.

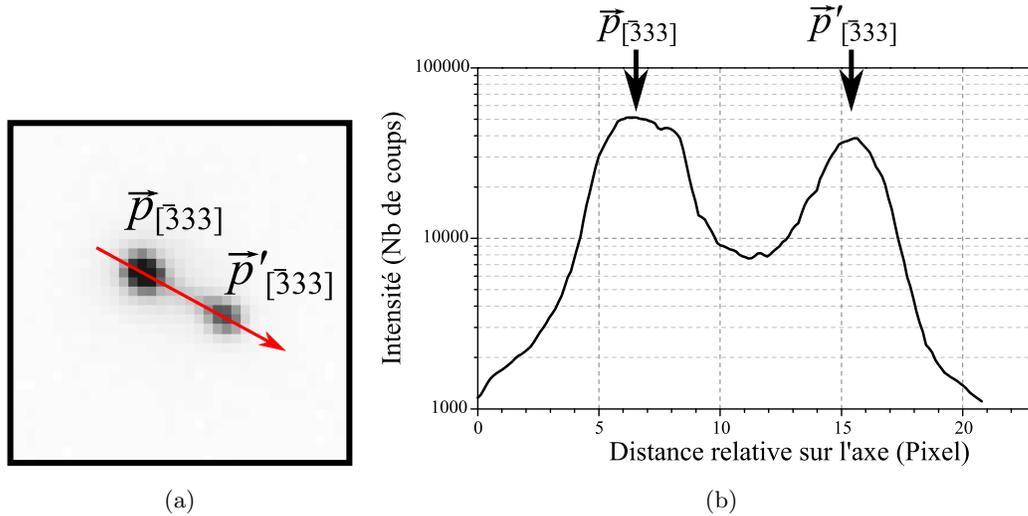


FIGURE 3.2 – Zoom sur la tâche $\{3\bar{3}3\}$ présente sur le cliché μ -DRX d'un grain du polycristal *Poly60_0* (figure a), disponible dans la figure 3.2. Le profil d'intensité à l'échelle logarithmique est donné sur l'axe (en rouge) passant par les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i (figure b).

Indexation des grains : Sur chaque cliché obtenu sur le polycristal d' UO_2 implanté *Poly60_0*, les pics intenses \vec{p}_i issus du substrat sont détectés et indexés par XMAS. Comme pour l'échantillon vierge *Poly_1ref* (cf. section 3.2), XMAS détermine un tenseur de déformation par rapport à l' UO_2 théorique. Ce tenseur de déformation $\underline{\varepsilon}_0^*$ associé aux pics \vec{p}_i correspond à la partie déformation du tenseur G_0^* caractérisant le substrat (cf. annexe A), avec une incertitude sur la dilatation isotrope. Les valeurs de ses composantes pour chaque cliché sont données sur les figures 3.3. Leur valeur moyenne est de 0,004%, avec un écart type de 0,02%. Les résultats sur le monocristal implanté *Mono60_0* sont similaires. Le tenseur $\underline{\varepsilon}_0^*$ peut donc être considéré comme

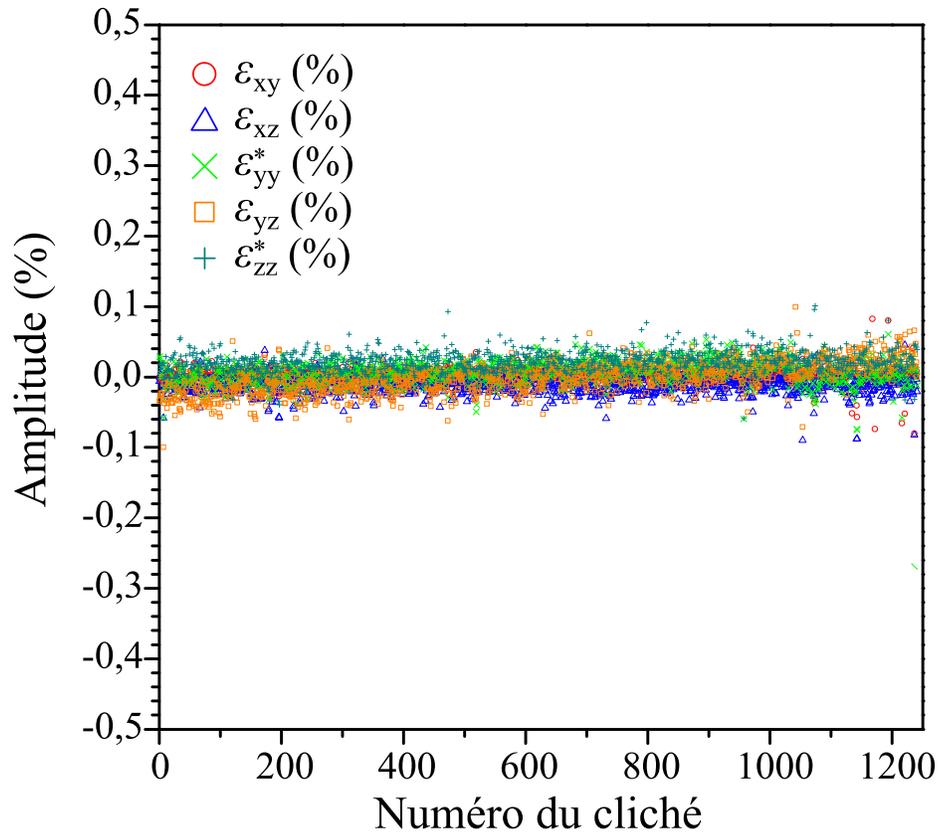


FIGURE 3.3 – Composantes du tenseur déformation ε_0^* associé aux pics intenses \vec{p}_i pour les 1241 clichés obtenus par μ -DRX en mode polychromatique sur le polycristal implanté *Poly60_0*. Les numéros des clichés sont attribués selon leur ordre d’acquisition. Ces composantes ont été obtenues par XMAS [89] et sont exprimées en % dans le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

négligeable pour ces 1241 clichés, à l’instar du résultat obtenu sur le polycristal vierge *Poly_1ref*.

En outre, le paramètre de maille de l’UO₂ peut également être déterminé dans le substrat de l’échantillon *Poly60_0* par DRX de laboratoire. Il est ajusté sur le doublet (K_{α,1},K_{α,2}) le plus intense (cf. figure 2.34). Sa valeur correspond à celui de l’UO₂ théorique (5,470 Å [13]) à moins de 0,1% près, comme dans le cas du polycristal vierge *Poly_1ref*. Autrement dit, la composante ε_{zz} est nulle dans le substrat et ε₀^{*} = ε₀. Les déformations dans le substrat du polycristal d’UO₂ implanté *Poly60_0* peuvent donc être considérées comme négligeables.

3.3.2.2 Détermination de la composante g_{xx}

Dans la convention adoptée dans cette thèse (cf. équation 2.49), l’incertitude sur la dilatation isotrope est reportée sur la composante g_{xx}. Elle peut être levée à l’échelle microscopique par μ-DRX en mode monochromatique.

Le principe : La première étape consiste à prendre un cliché μ-DRX en mode polychromatique au centre d’un grain. Ce cliché est indexé et 6 tâches de diffraction sont choisies. Le spectre pour chacune est obtenu selon la procédure décrite dans la section 2.5.2.2.

Les spectres de chacune des tâches de diffraction présentent 2 pics : un pic de forte intensité et un massif de plus faible intensité à plus faible énergie. Pour chaque tâche “i” étudiée, l’énergie E_i du rayon diffusé dans le substrat est déterminée en ajustant le pic intense avec une fonction gaussienne. L’énergie E’_i du rayon diffusé dans la couche implantée est déterminée sur le massif. Celui-ci étant composé de plusieurs pics, l’énergie E’_i est choisie au centre du pic de plus faible énergie, qui est également le plus intense de ce massif. Ce choix est justifié par la position (x_{cam},y_{cam}) du pic ajusté sur le cliché μ-DRX acquis en mode monochromatique à cette énergie : elle correspond à celle du pic \vec{p}'_i ajusté sur le cliché μ-DRX acquis en mode polychromatique. Cette énergie est indiquée pour chaque raie de la figure 3.4.

Les positions sur le cliché des pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i de cette tâche “i” sont récupérées à partir de l’ajustement gaussien, qui a été fait sur les deux clichés obtenus en mode monochromatique pour les énergies E_i et E’_i. A partir de la position des 6 couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) obtenus sur les 6 tâches analysées, la matrice d’orientation du grain et le tenseur G* dans sa couche implantée sont déterminés de la même manière que dans le mode polychromatique. Ces positions correspondent à celles déterminées préalablement sur le cliché polychromatique. Cependant, de légères variations peuvent être dues à de légères désorientations du faisceau incident lors du passage du mode polychromatique vers le mode monochromatique [88].

La matrice d’orientation cristalline (cf. annexe A) permet de calculer les valeurs théoriques de E_i pour chaque tâche “i” pour un cristal d’UO₂ non déformé à partir de la loi de Bragg. Si la composante ε_{xx} du tenseur ε₀ de déformation dans le substrat est négligeable, alors cette

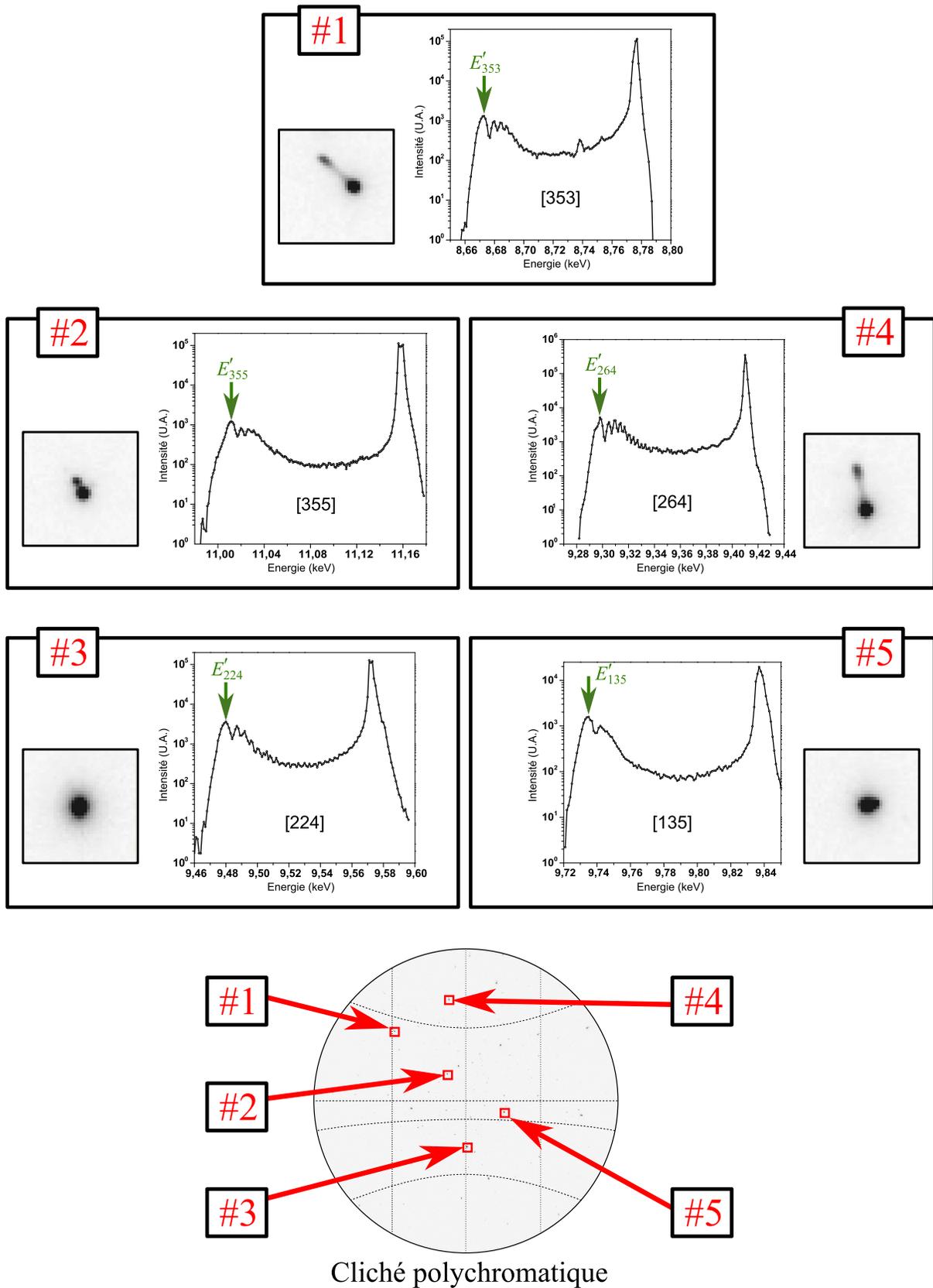


FIGURE 3.4 – Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur les 6 tâches analysées du grain orienté [9 5 4] du polycristal *Poly60_0*. L'énergie E'_i est indiquée pour chaque raie.

valeur calculée de E_i est égale à celle mesurée sur le spectre de la tâche. Pour rappel, le tenseur de déformation du substrat $\underline{\varepsilon}_0^*$ a été mesuré comme négligeable en mode polychromatique (cf. section 3.3.2).

Détermination de ε_{xx} dans le substrat : Cette procédure a été appliquée au centre du monocristal *Mono60_0* et au centre d'un grain orienté {9 5 4} du polycristal *Poly60_0*. Le tableau 3.1 donne la moyenne et l'écart type sur la différence entre les énergies E_i calculées et mesurées sur les spectres des 6 tâches analysées pour chacun de ces deux cas. Ces pics ont été choisis de manière à ce que leurs énergies soient comprises entre 8,5 et 12 keV. Dans le cas du

	ΔE_i (eV)		ε_{xx} (%)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Monocristal <i>Mono60_0</i>	-3,49	0,95	0,031	0,009
Grain du polycristal <i>Poly60_0</i>	-0,52	1,42	0,006	0,014

TABLE 3.1 – Moyenne et écart type, sur les 6 tâches analysées, de la différence entre les valeurs calculées et mesurées de l'énergie de diffraction dans le substrat ($\Delta E_i = E_{i_{mesure}} - E_{i_{calcul}}$). La valeur moyenne et l'écart type de la composante ε_{xx} résultant de ces différences sont également donnés.

grain du polycristal, l'écart moyen entre l'énergie mesurée et celle calculée dans le substrat ne dépasse pas 1 eV. Celui sur le monocristal est plus élevé mais reste négligeable compte tenu de la résolution de l'analyse. Cette résolution a été déterminée à 3 eV à 10 keV sur l'UO₂ vierge [88]. En outre, ces écarts correspondent à des valeurs de ε_{xx} ne dépassant pas 0,04%, ce qui est du même ordre que l'écart type observé sur les composantes du tenseur ε_0^* . Ainsi, le substrat est bien non déformé.

3.3.3 Etude des déformations dans la couche implantée

Le tenseur de déformation de la couche implantée va pouvoir être déterminé pour chaque grain à partir des pics \vec{p}'_i , que génèrent la diffraction dans cette couche sur chaque cliché μ -DRX.

3.3.3.1 Détermination du tenseur G^* par μ -DRX en mode polychromatique

3.3.3.1.a Présentation de la procédure automatique de détermination du tenseur G^*

Influence du gradient G^* sur la position des pics de diffraction sur un cliché : Pour chaque tâche “ i ”, la direction $\vec{K}_i/|\vec{K}_i|$ du vecteur de diffusion dans le substrat est liée à la position

\vec{p}_i par une fonction f dépendant de la géométrie du dispositif μ -DRX (cf. annexe D) :

$$\frac{\vec{K}_i}{|\vec{K}_i|} = f(\vec{p}_i) \quad \text{et} \quad \vec{p}_i = f^{-1} \left(\frac{\vec{K}_i}{|\vec{K}_i|} \right) \quad (3.5)$$

De même, la direction $\vec{K}'_i/|\vec{K}'_i|$ est liée à la position \vec{p}'_i par la même fonction f :

$$\frac{\vec{K}'_i}{|\vec{K}'_i|} = f(\vec{p}'_i) \quad \text{et} \quad \vec{p}'_i = f^{-1} \left(\frac{\vec{K}'_i}{|\vec{K}'_i|} \right) \quad (3.6)$$

Sachant que le vecteur de diffusion \vec{K}_i peut être relié au vecteur de diffusion \vec{K}'_i par l'intermédiaire du tenseur G (équation 2.46), le pic \vec{p}'_i peut également s'exprimer en fonction du vecteur \vec{K} :

$$\vec{p}'_i = f^{-1} \left(\frac{(I + G)^{-1T} \cdot \vec{K}_i}{|(I + G)^{-1T} \cdot \vec{K}_i|} \right) = f^{-1} \left(\frac{(I + G)^{-1T} \cdot f(\vec{x}_i)}{|(I + G)^{-1T} \cdot f(\vec{x}_i)|} \right) \quad (3.7)$$

$$= g(\vec{p}_i, G) \quad (3.8)$$

où g est une fonction dépendant du tenseur G , de \vec{p}_i et de la géométrie du dispositif μ -DRX (à travers la fonction f). La dilatation isotrope change la norme mais pas la direction des vecteurs de diffusion. Elle ne change donc pas la position des pics sur le cliché μ -DRX. Ainsi, l'équation 3.8 reliant la position d'un pic \vec{x}'_i à un pic \vec{x}_i devient :

$$\vec{p}'_i = g(\vec{p}_i, G^*) \quad (3.9)$$

Méthode de détermination de G^* : Sur un cliché μ -DRX en mode polychromatique, le tenseur G^* de la couche implantée va pouvoir être déterminé grâce à l'équation 3.9 pour plusieurs tâches "i", c'est-à-dire pour plusieurs couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) ou (\vec{K}_i, \vec{K}'_i) . Pour le cliché d'un grain, la méthode d'analyse se décompose en 3 étapes :

- Etape (1) : L'orientation initiale de la couche endommagée du grain avant implantation est obtenue en déterminant celle du substrat du grain. Cette étape fait l'objet de la section précédente 3.3.2 : pour cela, les pics \vec{p}_i sont d'abord détectés sur le cliché. Ensuite, les N pics détectés sont indexés avec le logiciel XMAS [89].
- Etape (2) : Pour chaque pic \vec{p}_i indexé, un pic \vec{p}'_i est cherché à moins de 30 pixels de distance. Toutefois, le pic \vec{p}'_i n'est pas toujours détectable, par exemple à proximité de la position $(2\theta = 80^\circ, \chi = 0^\circ)$ du cliché, où il se superpose avec le pic \vec{p}_i . Ainsi, un nombre N_0 inférieur à N de pics \vec{p}'_i sont trouvés. Cette étape utilise une macro faite en Visual Basic [100] et le logiciel Fit2D [101].
- Etape (3) : L'ajustement du tenseur G est fait par moindre carré avec le code Tools4Laue [98] en minimisant la fonction de coût $J(G^*)$. Cette fonction est définie à partir de la

distance entre les positions des pics \vec{p}'_i mesurées dans l'étape (2) et calculées à partir du pic \vec{p}_i et du vecteur G^* (équation 3.9). Ainsi, la fonction de coût $J(G^*)$ prend la forme :

$$J(G^*) = \sum_{1 < i < N_0, i \notin W} \left| g(\vec{p}_i, G^*) - \vec{p}'_i \right|^2 \quad (3.10)$$

où W est l'ensemble des pics \vec{p}_i pour lesquels aucun pic \vec{p}'_i n'a été trouvé lors de l'étape (2).

Afin de déterminer le tenseur G^* sur chacun de 1241 clichés obtenus sur le polycristal implanté *Poly60_0*, cette méthode doit être implémentée dans une procédure automatisée.

La procédure automatique : Cette procédure automatique se décompose selon les 3 étapes de la méthode décrite précédemment.

Premièrement (Etape (1)), une procédure de détection avec une fonction gaussienne 2D (cf. équation 2.26) et d'indexation des pics \vec{p}_i est exécutée en série sur les 1241 clichés avec le logiciel XMAS. Pour chaque cliché, un fichier ASCII appelé *fichier d'indexation* est créé. Il donne les informations suivantes :

- les coordonnées (x_{cam}, y_{cam}) des pics \vec{p}_i sur le cliché.
- les coordonnées $\{h\ k\ l\}$ des vecteurs de diffusion \vec{K}_i associés à chacun de ces pics, dans la base $(\vec{e}^*_1, \vec{e}^*_2, \vec{e}^*_3)$ du réseau réciproque.
- la matrice d'orientation (de la base $(\vec{e}^*_1, \vec{e}^*_2, \vec{e}^*_3)$ réciproque du cristal vers la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ de l'échantillon) et son inverse (cf. annexe A).

Ensuite (Etape (2)), une procédure en série utilisant le langage *Visual Basic* (*VBA*, utilisé avec *Excel* [100, 102]) ainsi que le logiciel Fit2D [101] est exécutée sur l'ensemble de ces clichés. Pour chaque cliché, le code en *VBA* lit le *fichier d'indexation* et écrit une routine directement exécutable par Fit2D. Cette routine commande à Fit2D de concevoir des zooms de 61×61 pixels autour de chaque pic \vec{p}_i indexé sur le cliché (cf. figure 3.5a). Dans chacun de ces zooms, tous les pics voisinant le pic \vec{p}_i sont détectés et ajustés par une fonction gaussienne 2D (cf. équation 2.26), dont le pic \vec{p}_i (cf. figure 3.5b). Les valeurs de l'intensité moyenne reliant le pic \vec{p}_i et chacun de ces pics avoisinants sont déterminées. Cette intensité moyenne est déterminée dans une boîte centrée entre le pic \vec{p}_i et chaque pic détecté. La largeur de cette boîte est de 2 pixels, sa longueur est de 40% l'écart entre ces deux pics (cf. figure 3.5c). Le pic avoisinant présentant le plus grand ratio entre cette intensité moyenne et le bruit du zoom de 61×61 pixels est retenu comme étant le pic \vec{p}'_i (cf. figure 3.5d).

Ces routines sont également exécutées en série sur tous les clichés. Elles créent pour chaque cliché un fichier ASCII, appelé *fichier comparaison*, qui repète les coordonnées (x_{cam}, y_{cam}) de

chaque pic \vec{p}_i (mais ajusté par Fit2D) et en indique les écarts en x_{cam} et en y_{cam} sur l'image par rapport au pic \vec{p}'_i associé. Si aucun pic autre que \vec{p}_i n'a été trouvé dans le zoom, le pic \vec{p}'_i n'est pas trouvé et l'écart entre les deux est indiqué comme étant nul. Il est notable que des écarts de position pouvant aller jusqu'à 1 pixel ont été notés entre les positions de pics \vec{p}_i ajustés par la procédure d'XMAS et celle de Fit2D. Ce point légitime la re-détection des positions des pics \vec{p}_i par Fit2D pour en calculer les écarts avec leurs pics \vec{p}'_i respectifs.

A la fin de cette étape (2), une dernière procédure codée en VBA élimine une grande partie des pics \vec{p}'_i aberrants. Celle-ci est également exécutée en série, avec *Excel*, sur l'ensemble des *fichiers comparaisons* créés. Un pic \vec{p}'_i est considéré comme aberrant s'il ne correspond pas à un rayon X diffusé dans la couche implantée du grain indexé dans l'étape (1). Une grande partie de ceux-ci sont éliminés par cette macro lorsqu'ils répondent à deux critères observés sur l'ensemble des clichés (cf. section 2.5.2.1) :

- le pic \vec{p}'_i est parasite s'il est plus proche de la position ($2 = 80^\circ, \chi = 0^\circ$) que le pic \vec{p}_i .
- le pic \vec{p}'_i est parasite si le pic \vec{p}_i se trouve à moins de 70 pixels de la position ($2 = 80^\circ, \chi = 0^\circ$).

Ces pics parasites proviennent de la diffraction dans les grains voisins, comme observé sur le polycristal vierge *Poly_1ref* (cf. section 3.2). La légitimité de cette dernière procédure de l'étape (2) est montrée avec les résultats, dans la section 3.3.3.1.b.

Enfin (Etape (3)), la suite Tools4Laue [98] codée en C++ détermine les composantes du tenseur G^* en deux temps pour chaque cliché. D'abord, une première solution du tenseur G^* est donnée en minimisant l'équation 3.10 par la méthode des moindres carrées sur l'ensemble des couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) détectés sur le cliché. Pour chaque tache "i", la position du pic \vec{p}'_i est calculée à partir du tenseur G^* ajusté et la position du pic \vec{p}_i . Si l'écart entre la position détectée et celle calculée est supérieur à $\sqrt{5}$, alors le pic est rejeté. Dans un deuxième temps, le tenseur G^* est ajusté une nouvelle fois sur tous les couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) à l'exception de ceux dont le pic \vec{p}'_i a été rejeté.

La minimisation par la méthode des moindres carrées peut ne pas converger. Les principales causes de non-convergence sont :

- un nombre trop faible de pics \vec{p}'_i ont été trouvés sur le cliché. Un minimum de 4 couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) à des positions uniformément réparties sur le cliché est nécessaire. Toutefois cette limite est fixée à 10 pics minimum afin d'avoir une statistique satisfaisante. Ce nombre de 10 est justifié dans la section 3.3.3.1.b suivante.
- un nombre trop élevé des pics \vec{p}'_i détectés sont des pics parasites, non filtrés dans l'étape (2).

L'exécution de ce code en série sur l'ensemble des 1241 clichés crée un unique fichier ASCII

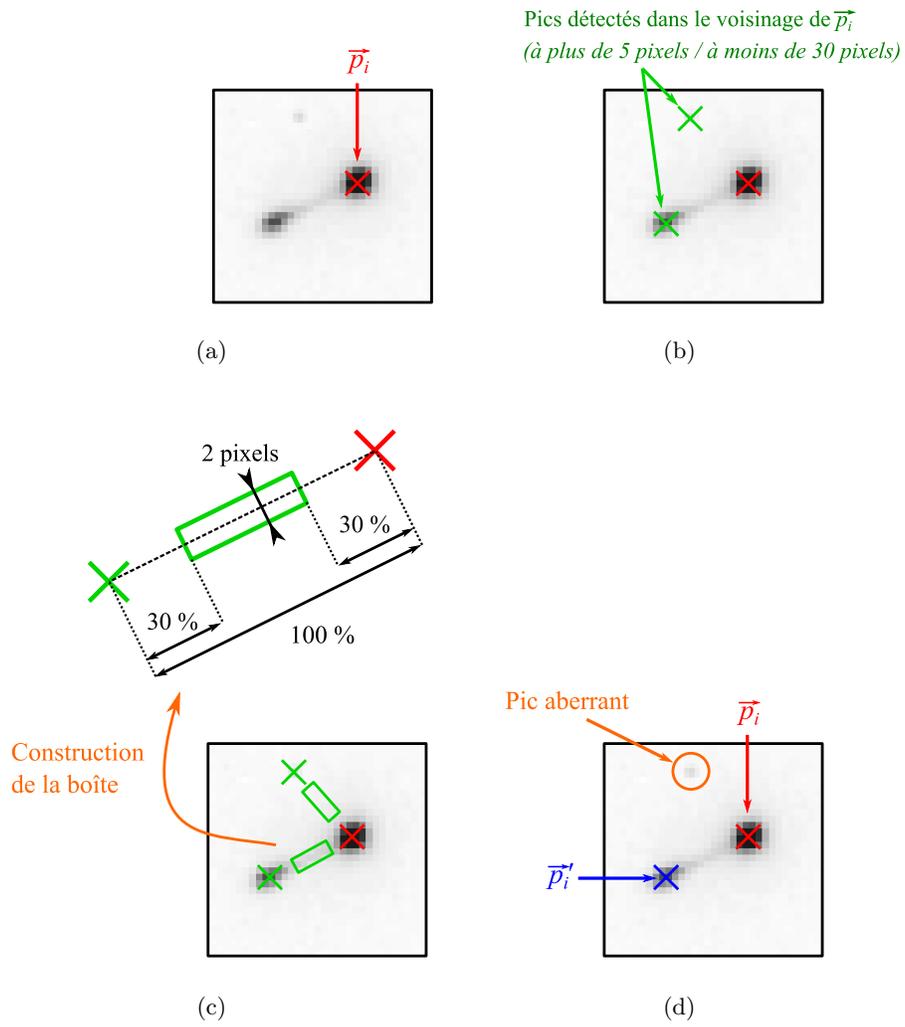


FIGURE 3.5 – Illustration de la procédure de détection du pic \vec{p}'_i issu de la couche implantée autour du pic \vec{p}_i issu du substrat.

(appelé *fichier résultat*). Pour chacun des clichés où la minimisation est réussie, une ligne de ce fichier renseigne les informations suivantes :

- le numéro de l’image,
- les 9 composantes de la matrice d’orientation, déterminées dans l’étape (1),
- les 8 composantes ajustées du tenseur G^* (la valeur de ε_{xx}^* étant fixée à 0 (cf. équation 2.49)).

Cette procédure est illustrée dans le diagramme 3.6.

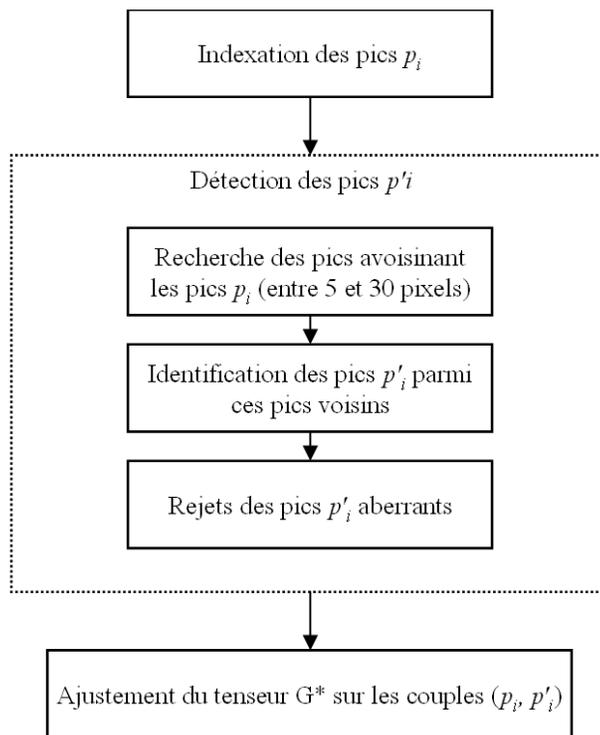


FIGURE 3.6 – Diagramme illustrant la procédure automatique de détermination des tenseurs G^* à partir d’une série de clichés μ -DRX.

3.3.3.1.b Discussion sur l’efficacité de l’analyse automatique

Détections des pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i : Sur chaque cliché, le nombre N_p de pics indexés \vec{p}_i (obtenus dans l’étape 1) peut être comparé au nombre $N_{p'}$ de pics \vec{p}'_i détectés (obtenus dans l’étape 2). Afin de faire cette comparaison sur les 1241 clichés, les histogrammes comptant le nombre de clichés pour chaque valeur de N_p et de $N_{p'}$ sont donnés dans les figures 3.7a et 3.7b.

Les nombres N_p et $N_{p'}$ moyens sont respectivement de 37 et 19. Autrement dit, un pic \vec{p}'_i n’est trouvé que sur la moitié des pics indexés \vec{p}_i . Si la statistique en est réduite, le nombre $N_{p'}$ reste supérieur à 10 sur la quasi-totalité des clichés (1025 sur 1241). Il est donc largement supérieur au minimum de 4 couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) nécessaires pour ajuster les composantes du tenseur G^* [69]. Cet ajustement peut donc être fait avec une très bonne statistique sur ces clichés.

Par ailleurs, les valeurs de N_p et $N_{p'}$ sont affichées en fonction de l’orientation du grain indexé

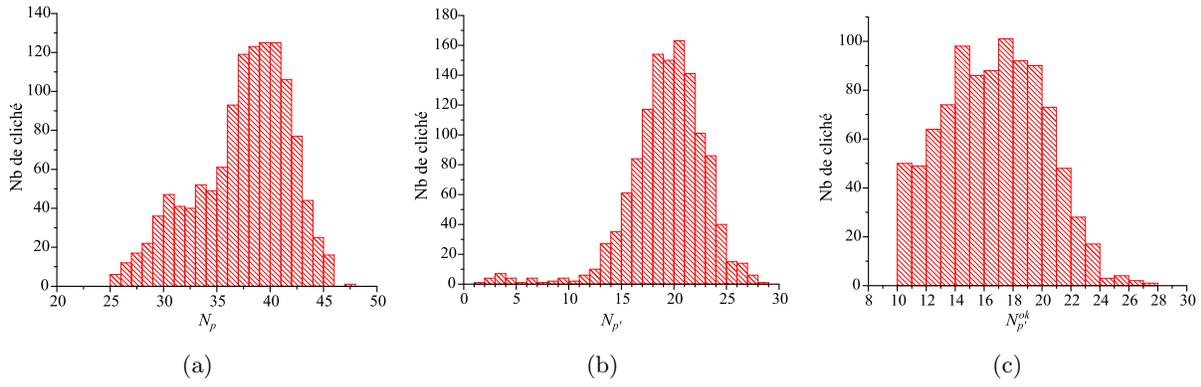


FIGURE 3.7 – Histogrammes comptant le nombre de clichés μ -DRX possédant un nombre N_p de pics \vec{p}_i indexés (figure a), un nombre $N_{p'}$ de pics \vec{p}'_i détectés (figure b) et un nombre $N_{p'}^{ok}$ de pics \vec{p}'_i acceptés lors de l’ajustement du tenseur G^* (figure c). Ces 1241 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté *Poly60_0*.

dans chaque cliché dans les figures 3.8a et 3.8b. Aucune dépendance vis-à-vis de l’orientation n’est remarquée.

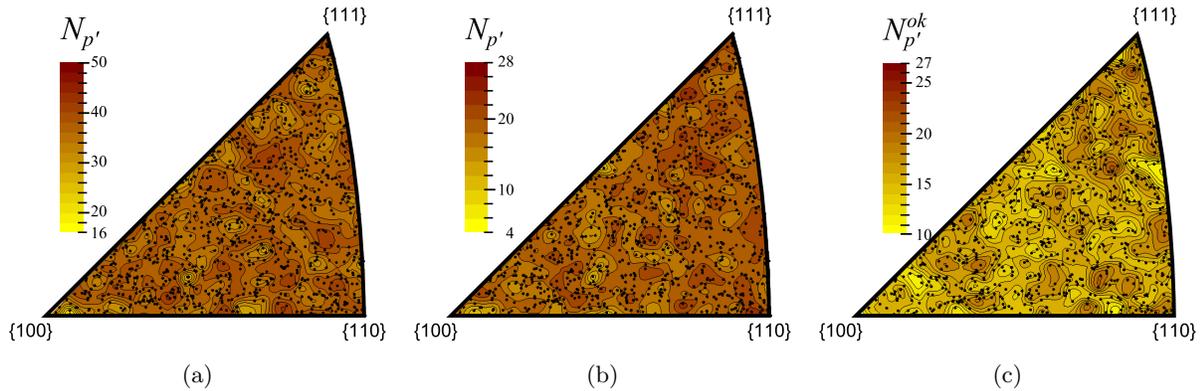


FIGURE 3.8 – Valeurs des nombres N_p de pics \vec{p}_i indexés (figure a), $N_{p'}$ pics \vec{p}'_i détectés (figure b) et $N_{p'}^{ok}$ pics \vec{p}'_i acceptés lors de l’ajustement du tenseur G^* (figure c) en fonction de l’orientation du grain indexé sur chacun de clichés μ -DRX. Ces 1241 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté *Poly60_0*. Une procédure de lissage des valeurs (Krigage) a été appliquée sur chaque projection stéréographique de manière identique avec *Origin* [103].

Nombres de pics pour ajuster le tenseur G^* : Si les composantes du tenseur G^* sont ajustées sur un grand nombre $N_{p'}$ de couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) pour chaque cliché, une partie des pics \vec{p}'_i peuvent être aberrants. Comme détaillé dans la section 3.3.3.1.a précédente (étape 3), les pics \vec{p}'_i montrant un écart de position trop important par rapport aux calculs à partir du tenseur G^* ajusté sont considérés comme aberrants et rejetés. Toutefois, cette méthode de tri est d’autant plus efficace que le tenseur G^* a été ajusté avec confiance, *i.e.* sur un grand nombre de couple (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) par rapport aux nombres de pics rejetés. Le nombre de pics \vec{p}'_i alors non rejetés est appelé $N_{p'}^{ok}$. L’histogramme comptant le nombre de clichés pour chaque valeur de $N_{p'}^{ok}$ est donné dans la figure 3.7c. Sa valeur moyenne sur les 1241 clichés est de 15. Autrement dit, il y a en

moyenne 4 pics considérés comme aberrants et rejetés sur les 19 pics \vec{p}'_i détectés, soit 21%. La technique de détection est donc relativement efficace.

En outre, le nombre $N_{p'}^{ok}$ est bien supérieur à la valeur minimale des 4 couples nécessaires pour l'ajustement du tenseur G^* [69]. Toutefois, afin d'augmenter la statistique et donc la confiance sur l'ajustement du tenseur G^* , la valeur minimale de $N_{p'}^{ok}$ est augmentée à 10. Ce nombre représente plus du double du nombre moyen des pics rejetés. En dessous de cette valeur, l'ajustement du tenseur G^* n'est pas accepté.

Nombres de clichés pour lesquels le tenseur G^* a été déterminé : Sur les 1241 clichés, 216 possèdent un nombre $N_{p'}^{ok}$ inférieur à 10, comme énoncé dans le premier paragraphe de cette section. En outre, 57 clichés n'ont pas permis de faire converger l'ajustement du tenseur G^* : soit le nombre $N_{p'}^{ok}$ était inférieur à 4, soit les tâches de diffraction n'étaient pas assez espacées sur le cliché. Un total de 968 clichés a donc été analysé avec succès. Ce nombre est d'autant plus élevé si un maximum de pics \vec{p}'_i aberrants sont éliminés avant l'ajustement du tenseur G^* . En effet, si la procédure à la fin de l'étape 2 de l'analyse automatique, permettant d'en éliminer une bonne partie n'est pas exécutée, ce nombre descend à 522 clichés.

Estimation de la qualité de l'ajustement du tenseur G^* : La qualité de l'ajustement du tenseur G^* pour chacun des 968 clichés réussis peut être quantifiée par : la distance moyenne entre les positions des pics \vec{p}'_i détectées et celles calculées à partir du tenseur G^* ajusté. Cette distance moyenne, moyennée sur les 968 clichés, est de 3 px avec un écart type de 1,3 px. Cet écart provient probablement de l'incertitude provoquée par l'ajustement par une fonction gaussienne 2D des différents pics pour mesurer leur position sur les clichés. Cet ajustement n'est potentiellement pas le plus adapté, notamment en regard de l'intensité non nulle qui existe entre les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i (cf. figure 3.2b). Toutefois, cette valeur reste relativement correcte par rapport à la FWHM des pics \vec{p}_i indexés (1 px avec un écart type de 0,4 px). En outre, cette valeur est indépendante de l'orientation des grains comme le montre la figure 3.9.

Ainsi le tenseur G^* a été déterminé, avec une bonne statistique, sur 968 des 1241 clichés μ -DRX, soit 78%. Ce ratio montre la bonne efficacité de cette procédure automatique.

3.3.3.1.c Résultats de l'analyse et forme du tenseur G^*

Valeurs des composantes du tenseur G^* : Les valeurs des composantes du tenseur G^* de la couche implantée ajustées pour chacun de 968 clichés sont données dans les figures 3.10a, 3.10b et 3.10c. La très bonne statistique qu'offre ce grand nombre de clichés analysés permet d'observer trois tendances différentes sur les valeurs de ces composantes :

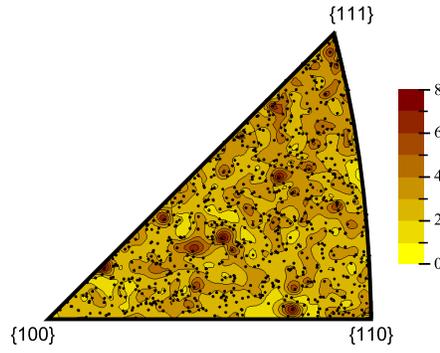


FIGURE 3.9 – Valeur de la distance moyenne entre les positions des pics \vec{p}_i détectées et celles calculées à partir du tenseur G^* ajusté, affichée en fonction de l’orientation du grain indexé sur chaque cliché μ -XRD dans une projection stéréographique. Ces 968 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté *Poly60_0*. Une procédure de lissage des valeurs (Krigage) a été appliquée sur ces valeurs avec *Origin* [103].

- une valeur moyenne relativement haute (0,95%) avec un fort écart type (0,18%). C’est le cas de la composante g_{zz}^* normale à la surface de l’échantillon (cf. figure 3.10a).
- une valeur moyenne nulle avec un fort écart type (0,37%). C’est le cas des composantes g_{yz} et g_{xz} représentant les cisaillements parallèles à la surface de l’échantillon (cf. figure 3.10b). En effet, leurs valeurs peuvent aller jusqu’à 0,5%.
- une valeur moyenne nulle avec un écart type négligeable par rapport aux autres valeurs (0,06%). C’est le cas des composantes g_{xy} , g_{yx} , g_{zx} , g_{zy} et g_{yy}^* (cf. figure 3.10c).

Une étude similaire a été réalisée sur le monocristal. Son tenseur G^* déterminé dans la couche déformée donne :

$$G^* = \begin{pmatrix} 0 & 0,010 & 0,384 \\ 0,007 & 0,002 & 0,167 \\ 0,007 & 0,006 & 0,822 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Ces résultats sur le monocristal implanté donnent des résultats en accord avec les observations faites sur les grains du polycristal implanté.

Forme générale du tenseur G^* : En conclusion, la forme générale du tenseur G^* dans la couche implantée en He à 60 keV dans le polycristal *Poly60_0* est la suivante :

$$G^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & g_{xz} \\ 0 & 0 & g_{yz} \\ 0 & 0 & g_{zz}^* \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Le nombre de clichés analysés est suffisant pour avoir une bonne statistique. Les écarts types observés sur les composantes g_{zz}^* , g_{yz} et g_{xz} ne sont donc pas seulement dus à l’influence de points aberrants. Ils sont donc probablement provoqués par un phénomène physique, identifié dans la section 3.4.1 suivante.

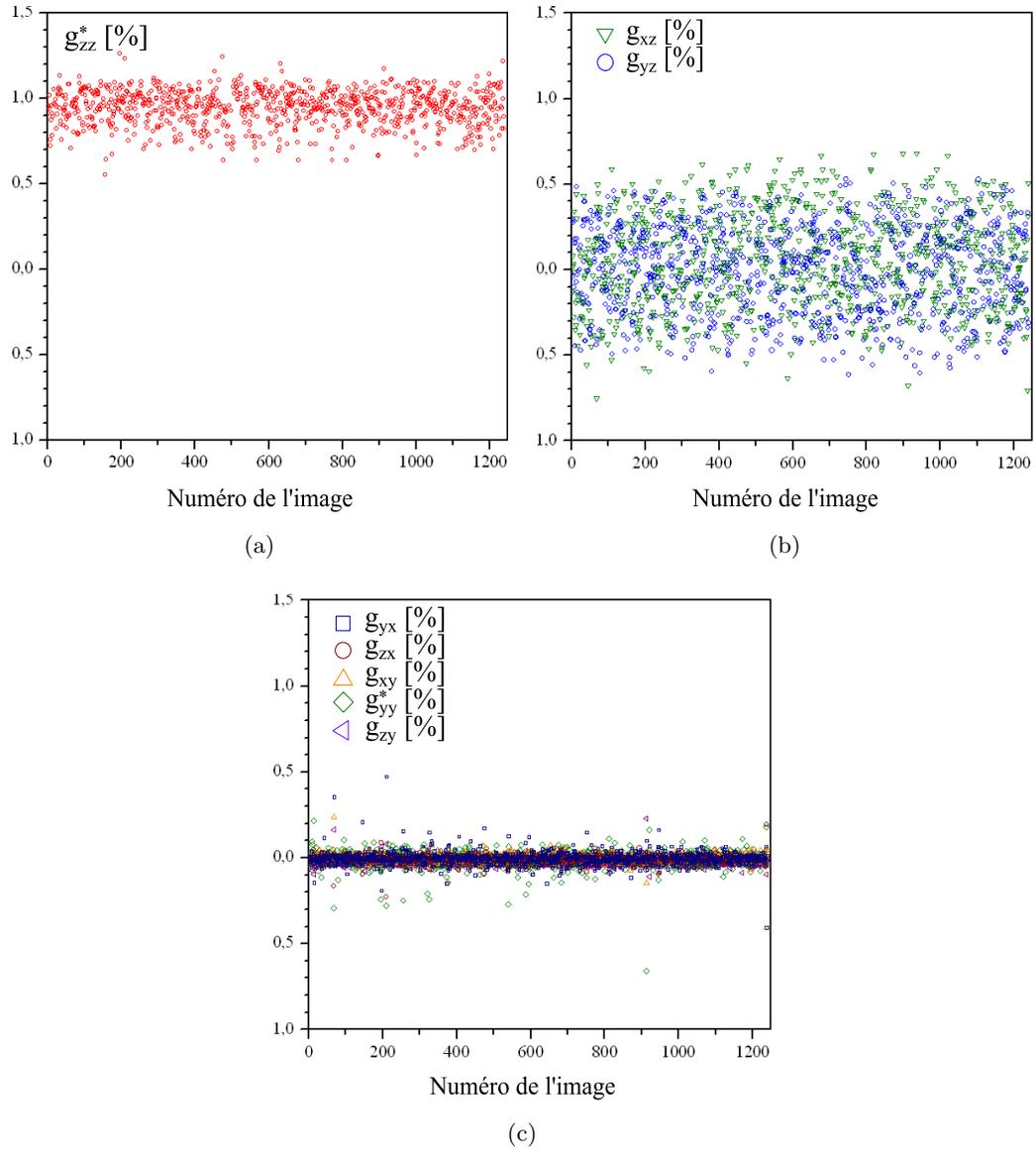


FIGURE 3.10 – Composantes du tenseur G^* mesurées dans la couche implantée dans chaque grain sondé par chacun de 968 clichés μ -DRX analysés avec succès dans le polycristal implanté *Poly60_0* : la composante normale à la surface (g_{zz}^*) en (a), les composantes de cisaillement parallèles à la surface (g_{yz} et g_{xz}) en (b) et les autres composantes (g_{yx} , g_{zx} , g_{zy} et g_{yy}^*) en (c). Le numéro attribué à chacun de ces 968 clichés est attribué selon leur ordre d'acquisition de 0 à 1240.

3.3.3.2 Détermination de l'incertitude sur la composante g_{xx}

Dans la convention adoptée dans cette thèse (cf. équation 2.49), l'incertitude sur la dilatation isotrope est reportée sur la composante g_{xx} . Elle peut être levée à l'échelle microscopique par μ -DRX en mode monochromatique, et également à l'échelle macroscopique par DRX macroscopique.

3.3.3.2.a Détermination à l'échelle microscopique pour un grain par μ -DRX en mode monochromatique

Le principe : Le tenseur G^* permet de calculer les valeurs théoriques de E'_i pour chaque tâche “ i ” dans le cas où la composante g_{xx} serait nulle ($G=G^*$), à partir de la valeur mesurée de E_i (cf. section 3.3.2.2) et de l'équation 2.54. Si la composante g_{xx} est nulle, alors cette valeur calculée de E'_i est égale à celle mesurée sur le spectre de la tâche.

Détermination de ε_{xx} dans la couche implantée : La tableau 3.2 donne la moyenne et l'écart type de la différence entre les énergies E_i calculées et mesurées sur les spectres des 6 tâches analysées pour chacun de ces deux cas. S'agissant des mêmes tâches que dans le paragraphe précédent, leurs énergies sont également comprises entre 8,5 et 12 keV.

	$\Delta E'_i$ (eV)	
	Moyenne	Ecart type
Monocristal <i>Mono60_0</i>	-2,13	2,01
Grain du polycristal <i>Poly60_0</i>	-0,48	3,51

TABLE 3.2 – Moyenne et écart type sur les 6 tâches analysées de la différence entre les valeurs calculées et mesurées de l'énergie de diffraction dans la couche implantée ($\Delta E'_i = E'_{i\text{mesure}} - E'_{i\text{calcul}}$).

Dans le cas du grain du polycristal, l'écart moyen entre l'énergie mesurée et celle calculée dans le substrat ne dépasse pas 1 eV. L'écart type est légèrement plus important que pour l'analyse monochromatique dans le substrat (section précédente). Celui sur le monocristal est plus élevé mais reste négligeable compte tenu de la résolution de l'analyse, tout comme pour le substrat. En outre, ces écarts correspondent à des valeurs de g_{xx} inférieures à 0,1%, ce qui reste négligeable comparé à la valeur de ε_3 .

Ainsi, la composante g_{xx} est négligeable dans le monocristal *Mono60_0* et dans l'un des grains du polycristal d'UO₂ implanté *Poly60_0*. Toutefois, bien qu'efficace, l'analyse d'un seul grain en mode monochromatique est bien plus couteuse en temps que celle en mode polychromatique (cf. section 2.5.2.2). Le résultat sur le polycristal manque donc de statistique et nécessiterait

l'analyse d'un plus grand nombre de grains afin de pouvoir conclure. Il est donc proposé de compléter ce résultat à l'échelle macroscopique avec la DRX de laboratoire.

3.3.3.2.b Détermination à l'échelle macroscopique sur un grand nombre de grains par DRX macroscopique

Le principe : La DRX de laboratoire permet de mesurer la déformation normale à la surface implantée $g_{zz_{hkl}}$ ($= \varepsilon_{zz_{hkl}}$) sur 12 pics de diffraction $\{h\ k\ l\}$, respectivement associés à des grains d'orientation $\{h\ k\ l\}$. Les pics ayant la même position angulaire n'ont pas été analysés (cf. section 2.5.1). Le tableau 3.3 donne la valeur de cette composante calculée par l'équation 2.28 pour chaque $\{h\ k\ l\}$. Ces valeurs de g_{zz} peuvent être comparées à celle de g_{zz}^* déterminées par

$\{h\ k\ l\}$	g_{zz} (%)	$g_{zz}^* = g_{zz} - g_{xx}$ (%)	g_{xx} (%)
{1 1 1}	0,92	1,05 ± 0,07 <i>std</i>	-0,012
{2 2 2}	1,02	1,05 ± 0,07 <i>std</i>	-0,03
{2 0 0}	0,66	0,68 ± 0,02 <i>std</i>	-0,02
{4 0 0}	0,70	0,68 ± 0,02 <i>std</i>	0,02
{2 2 0}	0,90	0,89 ± 0,06 <i>std</i>	0,01
{4 4 0}	0,93	0,89 ± 0,06 <i>std</i>	0,04
{3 1 1}	0,98	0,94 ± 0,06 <i>std</i>	0,04
{3 3 1}	1,07	1,00 ± 0,04 <i>std</i>	0,07
{4 2 0}	0,98	0,89 ± 0,03 <i>std</i>	0,09
{4 2 2}	1,03	1,00 ± 0,08 <i>std</i>	0,03
{5 3 1}	1,05	0,95 ± 0,04 <i>std</i>	0,10

TABLE 3.3 – Composante g_{zz} mesurée sur le polycristal d'UO₂ implanté *Poly60_0* à l'échelle macroscopique par DRX de laboratoire. Les valeurs sont données pour des grains orientés $\{h\ k\ l\}$ correspondant à chaque pic de diffraction disponible en mode $\theta/2\theta$. Les valeurs de g_{zz}^* mesurées par μ -DRX en mode polychromatique sont également indiquées pour ces orientations. Celles-ci sont obtenues en moyennant la valeur obtenue sur tous les grains de même orientation $\{h\ k\ l\}$ avec une tolérance de 4° sur celle-ci. Les écarts types associés à ces moyennes sont également donnés (*std*). Les valeurs de g_{xx} déduites de la comparaison entre les valeurs de g_{zz} et de g_{zz}^* sont également indiquées.

μ -DRX en mode polychromatique dans la section 3.3.3.1.c. Les valeurs de g_{zz}^* sont moyennées sur tous les grains de mêmes orientations que celles analysées par DRX de laboratoire, avec une tolérance sur l'orientation de 4° (cf. figure 3.12b) La valeur moyenne g_{xx} déduite est de 0,02%, avec un écart type de 0,06%. Ces deux valeurs sont du même ordre que celles trouvées par μ -DRX en mode polychromatique sur les composantes nulles (g_{yx} , g_{zx} , g_{zy} et g_{yy}^*) du tenseur

G^* (cf. section 3.3.3.1.c).

Le bon accord entre g_{zz} et g_{zz}^* observé pour chaque orientation confirme le résultat obtenu à l'échelle microscopique par μ -DRX en mode monochromatique : la valeur de la composante g_{xx} est nulle pour tous les grains analysés.

3.3.4 Conclusions sur la forme des déformations dans la couche implantée :

Ainsi, le tenseur G prend la forme générale suivante dans la couche implantée d'un grain du polycristal *Poly60_0* et dans celle du monocristal *Mono60_0* :

$$G = G^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & g_{xz} \\ 0 & 0 & g_{yz} \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_5 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

où ε_3 , ε_4 et ε_5 sont les composantes du tenseur de déformation $\underline{\varepsilon}$ dans la notation de Voigt. Ces déformations sont illustrées dans la figure 3.11.

FIGURE 3.11 – Représentation des déformations dans un grain du polycristal d'UO₂ implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Poly60_0*). Cette représentation est également valable pour le monocristal implanté dans les mêmes conditions (*Mono60_0*).

3.4 Influence de l'orientation sur les déformations

3.4.1 Valeurs des composantes ε_3 , ε_4 et ε_5 en fonction de l'orientation

Dépendance des composantes de G envers l'orientation des grains : L'anisotropie élastique de l'UO₂ encourage à étudier l'évolution de la valeur des composantes du tenseur G dans

la couche implantée en fonction de l'orientation des grains. A cette fin, la valeur de la composante ε_3 est affichée pour le polycristal *Poly60_0* dans la projection stéréographique donnée dans la figure 3.12a. Les composantes ε_4 et ε_5 ne pouvant pas être affichées en projection stéréographique séparément (cf. annexe C), c'est la norme du cisaillement total ε_{45} ($\sqrt{\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2}$) qui est affichée en fonction de l'orientation des grains dans la figure 3.13a. Cette norme, représentée dans la figure 3.11, est définie de la manière suivante :

$$\varepsilon_{45} = \sqrt{\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2} \quad (3.14)$$

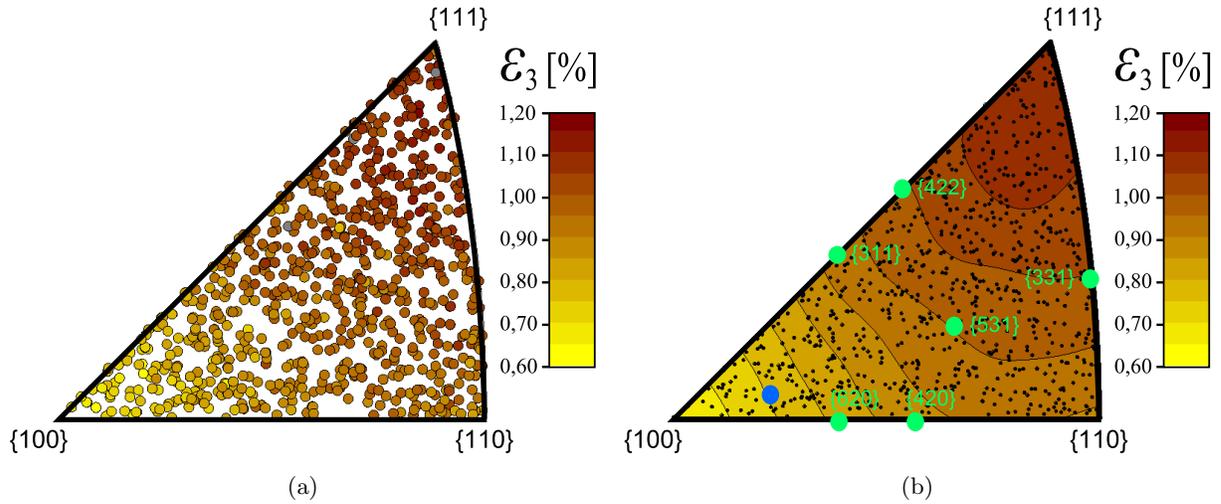


FIGURE 3.12 – Valeur de la composante ε_3 du tenseur G dans la couche implantée de chaque grain analysé du polycristal *Poly60_0*, affichée en projection stéréographique. La figure (a) représente les valeurs, grain par grain. La figure (b) représente les mêmes valeurs mais lissées par Krigeage à l'aide du logiciel *Origin* [103], où l'orientation de chaque grain est représentée par des points noirs. Les 6 orientations disponibles en DRX classique en plus des orientations $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ sont indiquées par des points verts. L'orientation du monocristal *Mono60_0* est indiquée par un point bleu.

La déformation ε_3 normale à la surface de l'échantillon, ainsi que le cisaillement ε_{45} parallèle à cette surface, montrent une forte dépendance de leur valeur en fonction de l'orientation des grains. Afin de mieux visualiser cette dépendance, un lissage a été fait sur ces deux figures à l'aide du logiciel *Origin* [103]. Les figures obtenues sont données en 3.12b et 3.13b.

La valeur de la composante ε_3 est maximale (1,1%) pour les grains orientés selon $\{1\ 1\ 1\}$ et diminue jusqu'à son minimum (0,65%) pour les grains orientés selon $\{1\ 0\ 0\}$. Bien que la valeur moyennée sur tous les grains de ε_4 et de ε_5 soit nulle (mais avec un fort écart-type), la norme du cisaillement témoigne d'un maximum relativement important (0,7%) pour les grains d'orientations proches de $\{2\ 2\ 7\}$. Elle s'annule cependant pour les orientations $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ (cf. figure 3.13b).

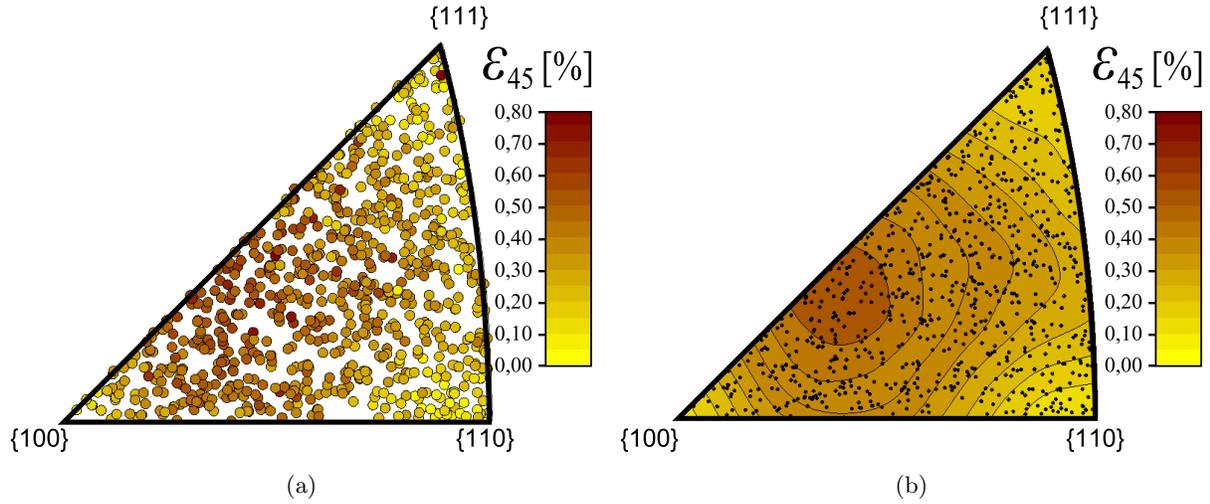


FIGURE 3.13 – Valeur de la composante ε_{45} du tenseur G dans la couche implantée de chaque grain analysé du polycristal *Poly60_0*, affichée en projection stéréographique. La figure (a) représente les valeurs, grain par grain. La figure (b) représente les mêmes valeurs mais lissées par Krigage à l’aide du logiciel *Origin* [103], où l’orientation de chaque grain est représentée par des points noirs.

3.4.2 Importance du cisaillement dans le plan parallèle à la surface implantée (ε_4 et ε_5)

Le cisaillement dans le plan parallèle à la surface implantée n’a jamais été observé auparavant. Il convient donc d’apporter des éléments justifiant les valeurs importantes trouvées pour cette composante ε_{45} . Pour cela, ces résultats ont été comparés avec ceux d’une analyse ne permettant qu’une déformation normale à la surface dans la couche implantée du polycristal *Poly60_0*. Dans ce cas, la valeur des autres composantes du tenseur gradient de déplacement G^{s*} a été fixée à 0 lors de l’ajustement sur les couples (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) de chaque cliché μ -DRX obtenu en mode polychromatique (étape 3 de la procédure automatique) :

$$G^{s*} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3^{s*} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Le résultat est donné en fonction de l’orientation des grains dans la figure 3.14a.

Tout d’abord, le tenseur G^{s*} a pu être déterminé sur une majorité des clichés : 1213 clichés contre 968 dans l’ajustement du tenseur G^* . En effet, l’ajustement de la seule composante ε_3^{s*} du tenseur G^{s*} ne nécessite au minimum qu’un seul couple (\vec{p}_i, \vec{p}'_i) par cliché, contrairement à l’ajustement des 8 composantes du tenseur G^* qui en nécessite 4.

Cependant la qualité de l’ajustement est considérablement dégradée. En effet, la distance moyenne entre les positions des pics \vec{p}'_i mesurée et calculée à partir du tenseur G^{s*} , est de 16 pixels sur ces 1213 clichés avec un écart type de 4 pixels. Pour rappel, ces valeurs sont respectivement de 3 pixels et 1,3 pixel sur l’ajustement des 8 composantes du tenseur G^* . En

outre, cette forte distance moyenne diminue considérablement le nombre $N_{p'}^{ok}$ de pics \vec{p}'_i acceptés lors de l'ajustement. La diminution est fortement dépendante de l'orientation (cf. figure 3.15). Un maximum de pics \vec{p}'_i ont été rejetés pour les clichés de grains dont l'orientation maximiserait la composante ε_{45} (en pointillés bleus sur la figure). En effet, comme illustré sur la figure 3.15 sur un grain orienté $\{2\ 2\ 7\}$, les positions des pics \vec{p}'_i calculées avec le tenseur G^{s*} pour ces orientations, ne se superposent pas parfaitement à celles mesurées, contrairement aux calculs avec le tenseur G^* .

Ce résultat montre que l'ajustement de la seule composante ε_3^{s*} n'est pas suffisant pour décrire les dédoublements des tâches sur les clichés μ -DRX. L'annulation des cisaillements ε_4 et ε_5 engendre une erreur accrue pour les grains où ces 2 composantes ont été mesurées comme non négligeables dans l'analyse précédente.

Par ailleurs, cette erreur se propage sur la détermination de ε_3^{s*} : ne pas prendre en compte le cisaillement ε_{45} peut entrainer des écarts allant jusqu'à 0,3% sur la composante ε_3^{s*} . Cette erreur est également maximisée pour les orientations où d'importantes valeurs de ε_4 et ε_5 ont été mesurées. Cette erreur accrue pour ces orientations est visible à la fois sur l'écart entre ε_3^{s*} et ε_3 mesurée précédemment (cf. figure 3.14a) et à la fois sur le fort écart type sur la valeur de ε_3^{s*} qui peut être observé entre les différents points dans la figure 3.14b.

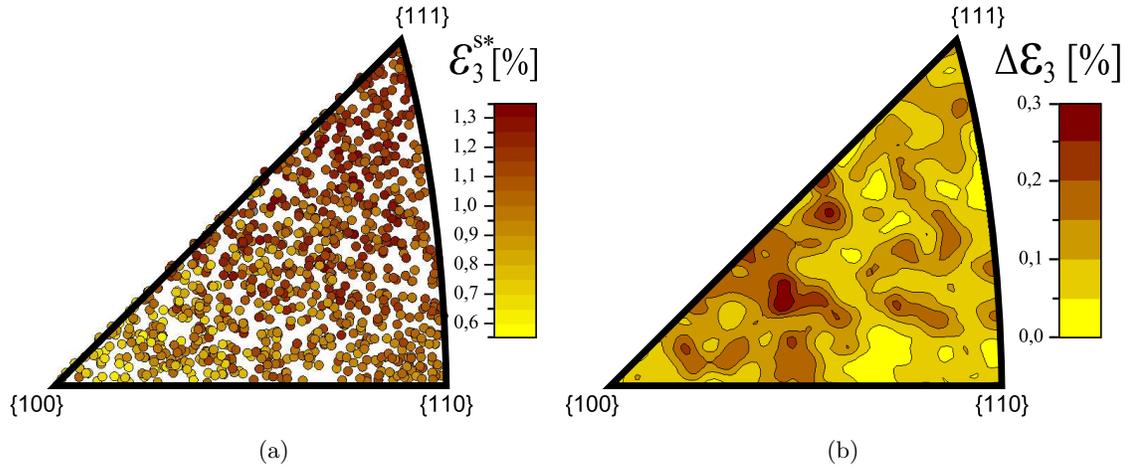


FIGURE 3.14 – Valeur de la composante ε_3^{s*} du tenseur G^{s*} dans la couche implantée de chaque grain analysé (points noirs) du polycristal *Poly60_0*, affichée en projection stéréographique (figure a). Les valeurs des autres composantes de ce tenseur ont été forcées à 0. La figure (b) donne l'écart (valeur absolue) $\Delta\varepsilon_3 = \varepsilon_3^{s*} - \varepsilon_3$, où ε_3 a été mesuré précédemment avec l'ajustement des 8 composantes un tenseur G^* . Les valeurs $\Delta\varepsilon_3$ ont été lissées par Krigeage à l'aide du logiciel *Origin* [103].

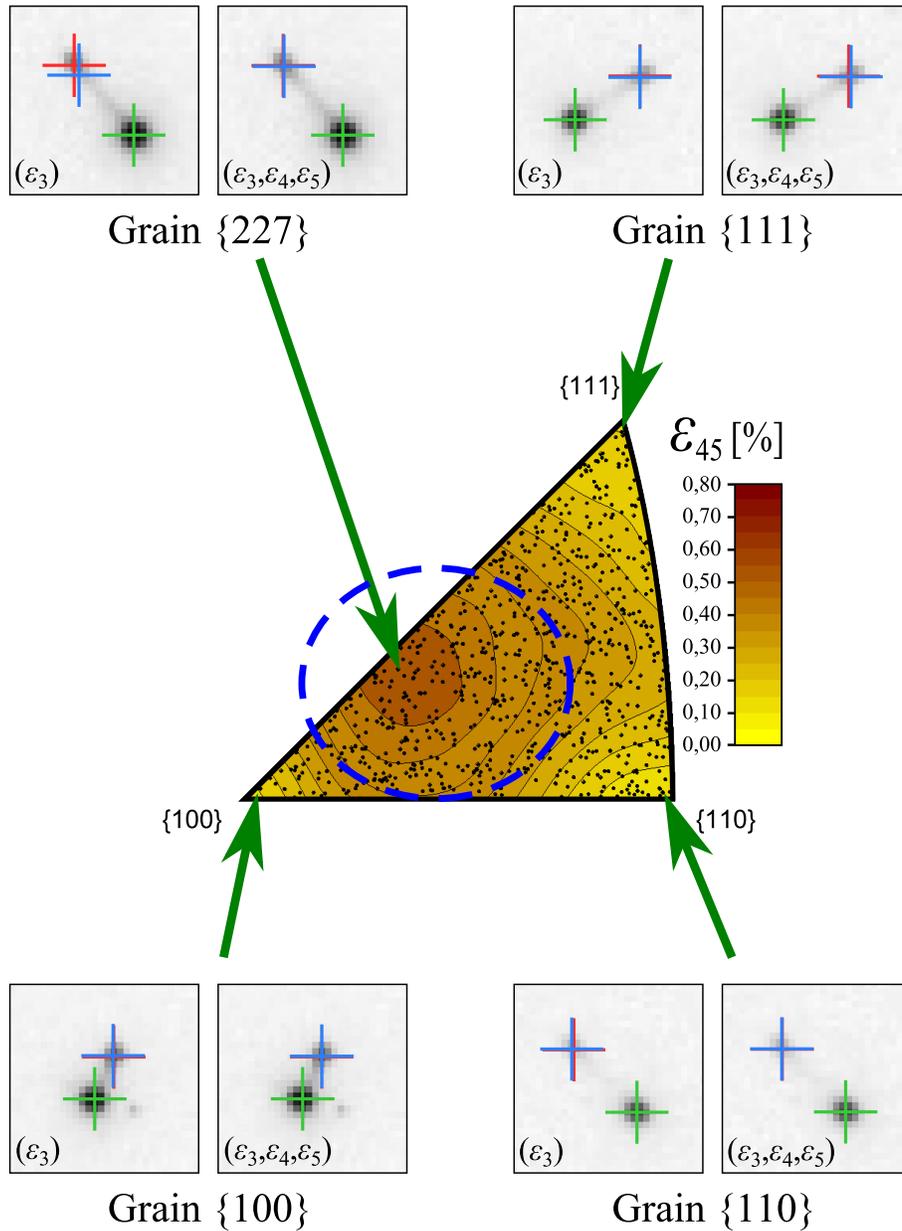


FIGURE 3.15 – Zooms sur des tâches de clichés obtenus sur des grains orientés $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 2\ 7\}$. Ces orientations sont pointées sur la projection stéréographique où les valeurs mesurées de ε_{45} sont affichées (Figure 3.13b). Les pointillés bleus entourent les orientations où les plus fortes valeurs de cisaillement ε_{45} ont été trouvées. Sur ces zooms, les positions mesurées des pics \vec{p}_i et \vec{p}_i^* sont indiquées respectivement avec des croix vertes et rouges. Les positions des pics \vec{p}_i^* calculées sont indiquées avec des croix bleues. Ce calcul effectué avec le tenseur G^{s*} ajusté et celui effectué avec le tenseur G ajusté dans la section précédente sont donnés sur deux zooms différents d’une même tâche pour chaque grain (respectivement noté “ ε_3 ” et “ $\varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5$ ”).

3.4.3 Comportement mécanique des grains : des monocristaux indépendants les uns de autres

Les valeurs des composantes ε_3 et ε_{45} du tenseur G dans la couche implantée ont respectivement été déterminées par μ -DRX à 0,82% et 0,42% sur le monocristal *Mono60_0*. Les valeurs moyennes de ces composantes pour les grains du polycristal *Poly60_0* se situant à moins de 4° de son orientation sont de 0,76% avec un écart type de 0,06% pour ε_3 et de 0,30% avec un écart type de 0,14% pour ε_{45} . Cette orientation est indiquée en bleu sur la figure 3.12b.

Un bon accord est donc observé entre le tenseur G déterminé dans la couche implantée du monocristal et dans les grains de même orientation du polycristal *Poly60_0*. Ce résultat suggère donc que les grains se comportent globalement comme des monocristaux indépendants les uns des autres.

Toutefois, le polycristal est un milieu continu avec des grains cohésifs. Les différentes valeurs entre les grains de la composante normale à la surface ε_3 et surtout de celle du cisaillement dans le plan ε_{45} doivent donc s'accommoder à leurs joints. Cette accommodation produit des hétérogénéités de déformations. Si les grains se comportent globalement comme des monocristaux, cela suggère que ces zones d'hétérogénéité sont localisées à proximité des joints de grains et ont une influence négligeable au centre de ceux-ci pour l'implantation en ions He à 60 keV.

Dans la cartographie μ -DRX effectuée en mode polychromatique à la surface du polycristal *Poly60_0*, les grains sont sondés aléatoirement en leur centre ou à proximité de leurs joints. Ces hétérogénéités peuvent donc potentiellement induire une dispersion sur les mesures des composantes du tenseur G . L'écart type dû à cette dispersion peut être majoré par l'écart type des valeurs des composantes ε_3 et de ε_{45} sur tous les clichés. Il est toutefois important de calculer ces derniers en faisant abstraction de la forte dépendance de ces composantes envers l'orientation des grains. Pour cela, elles sont calculées avec la méthode du variogramme [98, 104, 105]. Leurs valeurs sont respectivement de 0,05% et de 0,09% pour ε_3 et de ε_{45} , soit 5% et 13% de leur valeur maximale. Cette influence semble donc être du second ordre dans le cas du polycristal *Poly60_0*. Elle est abordée plus en détail dans le chapitre suivant.

3.5 Conclusions

Les composantes du tenseur gradient de déplacement G ont été mesurées dans des grains à la surface d'un polycristal d' UO_2 vierge (*Poly_1ref*, cf. tableau 2.1) et dans des grains à la surface d'un polycristal d' UO_2 implantée en ions He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Poly60_0*, cf. tableau 2.1). Ces mesures ont été faites à l'échelle microscopique par μ -DRX et à l'échelle macroscopique par DRX de laboratoire.

Dans le cas du polycristal vierge, les déformations ont été mesurées comme étant négligeables. Dans le cas du polycristal implanté, celles dans le substrat sont également négligeables. Cependant, dans la couche implantée, trois composantes de G ont été mesurées à des valeurs relativement importantes :

- ε_3 de valeur positive, qui traduit une expansion de la structure selon la normale à la surface implantée,
- ε_4 et ε_5 , qui traduisent un cisaillement dans le plan parallèle à cette surface implantée.

Il a également été montré que la valeur de ces composantes sont fortement dépendantes de l'orientation du grain considéré. Afin de comprendre ces déformations, un modèle mécanique de la couche implantée est détaillé dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Modélisation mécanique des déformations dans un polycristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV

4.1 Introduction

La compréhension des résultats expérimentaux rapportés dans le chapitre précédent nécessite le développement d'un modèle mécanique [98, 99]. Des modèles de couches minces contraintes par un substrat existent et semblent adaptables à ce problème [49–52, 106]. Cependant, ils présentent d'importantes limitations :

- ils n'ont été développés que pour certaines orientations,
- ils ne permettent pas de rendre compte des cisaillements ε_4 et ε_5 .

Pour rendre compte des déformations de la couche implantée dans chacun des grains du polycristal, ce modèle doit être valable pour toute orientation cristalline. Autrement dit, il doit rendre compte de la dépendance entre celle-ci et la valeur des déformations ε_3 , ε_4 et ε_5 , observée dans le chapitre précédent.

Après avoir présenté le modèle développé pour décrire la déformation d'un grain implanté en ions hélium à faible énergie (60 keV), un ajustement de ce modèle sur les mesures du tenseur G dans chaque grain est effectué. Finalement, les grandeurs ajustées sont comparées à celles de la littérature. Dans ce chapitre, comme dans le précédent, la méthode est illustrée par l'étude du polycristal *Poly60_0* (cf. tableau 2.1).

4.2 Présentation du modèle mécanique d'un polycristal implanté en ions He à 60 keV

4.2.1 Cas général

Description du modèle : Le modèle propose de décrire la déformation mécanique dans les polycristaux implantés comme suit [98, 99] : l'implantation induit un gonflement libre ($\underline{\varepsilon}_s$) dans la couche implantée. Les déformations mesurées ($\underline{\varepsilon}$) dans cette couche pour un grain sont induites par ce gonflement libre, contraint par le substrat non atteint par l'implantation. Ces contraintes ($\bar{\sigma}$) sont donc reliées à la différence entre $\underline{\varepsilon}_s$ et $\underline{\varepsilon}$, par l'intermédiaire d'une fonction h :

$$\bar{\sigma}(\underline{\varepsilon}, \underline{\varepsilon}_s) = h(\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_s) \quad (4.1)$$

où $\bar{\sigma}$ et $\underline{\varepsilon}$, $\underline{\varepsilon}_s$ sont des tenseurs de second ordre, notés par convention avec une seule barre. En outre, le polycristal est au repos et ne subit aucune force à ses extrémités.

Approximations du modèle : Une série d'approximations est faite afin de résoudre ce modèle :

- (i) : La surface implantée étant libre, les composantes du tenseur de contrainte $\bar{\sigma}$ selon la normale à la surface du polycristal (\vec{z}) sont nulles. Ce tenseur s'exprime donc en notation de Voigt comme suit :

$$\bar{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, 0, 0, 0, \sigma_6)^T \quad (4.2)$$

- (ii) : L'implantation est supposée homogène selon les directions \vec{x} et \vec{y} parallèles à la surface implantée. L'intensité des grandeurs responsables des déformations (endommagement) ne varie que selon la profondeur z selon \vec{z} . Le gonflement libre $\underline{\varepsilon}_s(z)$ induit par l'implantation ne dépend donc que de z .

En outre, le polycristal est considéré infini dans les directions \vec{x} et \vec{y} et semi-infini dans la direction \vec{z} , ainsi les déplacements $u_x(z)$, $u_y(z)$ et $u_z(z)$ résultant dans la couche implantée ne dépendent également que de z . Autrement dit, le tenseur $\underline{\varepsilon}(z)$ ne dépend que de z et peut s'écrire en notation de Voigt de la façon suivante :

$$\underline{\varepsilon}(z) = (0, 0, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, 0)^T \quad (4.3)$$

Si les tenseurs $\underline{\varepsilon}_s(z)$ et $\underline{\varepsilon}(z)$ ne dépendent que de z , il en est de même pour le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}(z)$.

- (iii) : Dans le cas d'un polycristal, chaque grain est assimilé à un monocristal indépendant des autres. Le modèle peut donc se résoudre dans chaque grain de manière indépendante.

Comparaison entre le modèle et les mesures : Ainsi, le tenseur G modélisé dans la couche implantée peut s'écrire (cf. éq. 4.3) :

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & g_{xz} \\ 0 & 0 & g_{yz} \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

soit en notation de Voigt (cf. annexe A) :

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_5 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Ce modèle est donc en très bon accord avec la forme mesurée du tenseur G (cf. section 3.3.4 et figure 3.11).

Equilibre mécanique et résolution du modèle : Les équations 4.1, 4.2 et 4.3 peuvent être résolues pour chaque profondeur z . En effet, le problème comporte 6 équations (équations 4.1)

et 6 inconnues ($\varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \sigma_1, \sigma_2$ et σ_6). Les solutions proposées vérifient l'équation de l'équilibre mécanique ($\vec{\text{div}}(\vec{\sigma}) = \vec{0}$) et peuvent donc être solutions du modèle de l'implantation. En effet :

$$\vec{\text{div}}(\vec{\sigma}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_6}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_5}{\partial z} \\ \frac{\partial \sigma_6}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_2}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_4}{\partial z} \\ \frac{\partial \sigma_5}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_4}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_3}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1(z)}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_6(z)}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_6(z)}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_2(z)}{\partial y} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Il est remarquable que ce modèle ne fasse aucune hypothèse sur l'orientation du grain ou du monocristal étudié. Une solution peut donc être trouvée pour n'importe quelle orientation.

4.2.2 Implantation en ions He à 60 keV : Justification des hypothèses du modèle

4.2.2.1 Contraintes au bord du polycristal

L'hypothèse de déplacements $u(z)$ ne dépendant que de la profondeur z n'est pas vérifiée au bord de la circonférence du polycristal. En effet, les composantes σ_1 et σ_2 du tenseur des contraintes s'annulent. Il convient donc d'estimer une distance d'éloignement du bord, à partir de laquelle cette hypothèse est valable.

Cas d'une force appliquée à la circonférence : Afin d'estimer cette valeur, le polycristal est ici modélisé relativement simplement par un disque de rayon R et d'épaisseur h . L'épaisseur de la couche implantée en surface est nommée δh . Le milieu est supposé homogène avec une rigidité uniforme. Ce milieu isotrope est obtenu par homogénéisation sur tous les grains du polycristal d'UO₂ (cf. section 1.2.1.3). Il en résulte un tenseur de contrainte tel que :

$$\sigma_1(z) = \sigma_2(z) = \sigma_H^0(z) \quad \text{et} \quad \sigma_6(z) = 0 \quad (4.7)$$

où σ_H^0 désigne la contrainte isotrope dans le plan. L'approximation est indiquée par un exposant "0" sur ces composantes. Dans le cadre de ce modèle, l'approximation est valide si une force correctrice $-\sigma_H^0 \cdot \vec{e}_r$ est appliquée sur l'épaisseur δh de la couche implantée sur la circonférence du polycristal. En effet, cette force permet de contrebalancer l'effet du bord libre, qui annule les contraintes. Ce disque est affecté d'un repère cylindrique (r, θ, z) avec un vecteur radial \vec{e}_r .

Evolution de cette force à la surface du polycristal : Cette force va induire une force radiale $\delta \sigma_r \cdot \vec{e}_r$ maximisée à la surface [98]. Au bord, cette force vaut donc : $\delta \sigma_{r=R} = -\sigma_H^0$. Un polycristal vierge subissant une telle force correctrice est schématisé dans la figure 4.1. La distance au bord où la valeur de $\delta \sigma_r$ devient négligeable revient à estimer la distance à partir de laquelle l'approximation devient bonne. Le profil radial de la force $\delta \sigma_r \cdot \vec{e}_r$ est calculé numériquement par éléments finis, en fonction des ratios h/R et $\delta h/h$. Les profils sont donnés dans la figure 4.2

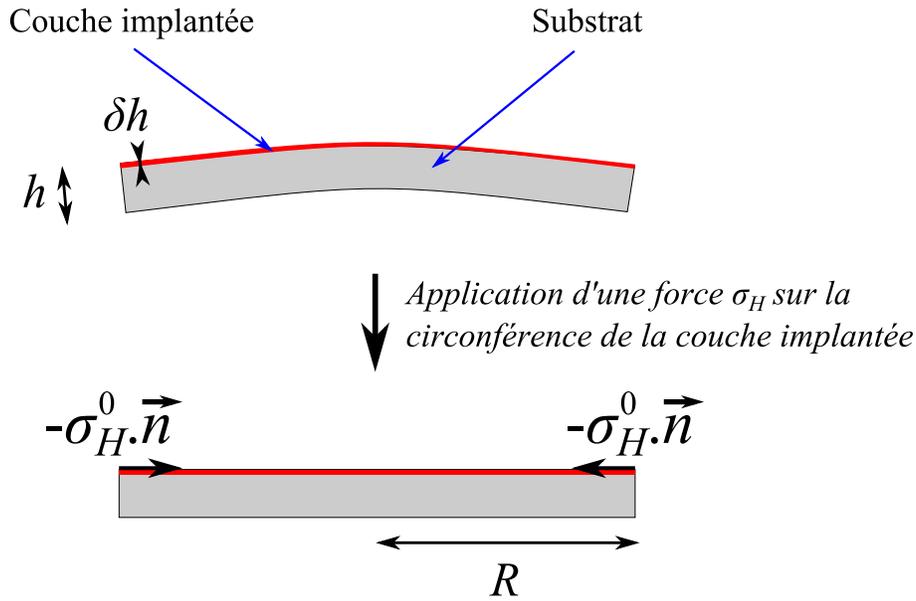


FIGURE 4.1 – Représentation d’un polycristal vu de profil. La force corrective $-\sigma_H^0$ appliquée à sa circonférence est indiquée.

dans le cas de pastilles de $R = 8$ mm implantées en He à 60 keV sur une épaisseur d’environ $\delta h = 0,42 \mu\text{m}$ (cf. sections 2.2.2 et 2.2.1). Ils sont normalisés par la valeur de la contrainte σ_H^0 . Ces résultats montrent que cette force :

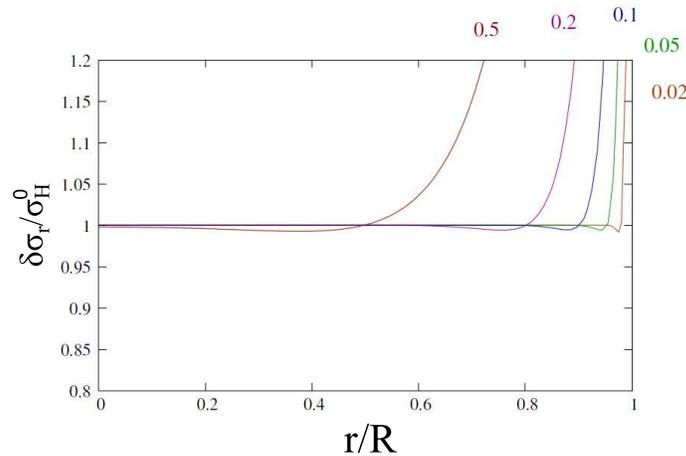


FIGURE 4.2 – Evolution de la valeur de la force $\delta\sigma_r \cdot \vec{e}_r$ en fonction de r (distance au milieu du polycristal). Ce calcul par éléments finis a été fait pour cinq ratios h/R .

- est négligeable au centre par rapport à σ_H^0 (de l’ordre de 0,3% de σ_H^0),
- reste négligeable jusqu’à un éloignement des bords de l’ordre de l’épaisseur h du polycristal.

Cas de l’étude des polycristaux implantés en He à 60 keV : Les polycristaux étudiés dans cette thèse ont une épaisseur moyenne de $\sim 500 \mu\text{m}$ (cf. section 2.2.1). Les analyses μ -DRX ont été faites au milieu de la surface des polycristaux avec une incertitude de 1 mm. La dimension des cartographies effectuées étant au maximum de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, les mesures ont été faites avec

un éloignement minimum des bords de $2,5 \mu\text{m}$. Ces dimensions justifient donc l'approximation du modèle sur les déplacements $u(z)$.

4.2.2.2 *Influence des interactions entre grains : Approche calculatoire*

Il a été observé dans le chapitre 3 que la valeur des déformations dans un grain dépend de son orientation. Les différentes valeurs des composantes de déformation (en particulier ε_4 et ε_5) entre grains voisins d'orientations différentes, va donc générer des forces intergranulaires à proximité de leurs joints. Ces forces intergranulaires peuvent nuire à la fiabilité des hypothèses suivantes :

- des déplacements $u(z)$ ne dépendant que de la profondeur z ,
- des grains assimilables à des monocristaux indépendants les uns des autres.

Estimation de la qualité de cette hypothèse par le calcul par éléments finis : Afin d'estimer la qualité de cette hypothèse, un calcul par éléments finis a été réalisé. Son maillage contient plusieurs grains juxtaposés, d'orientations et de formes différentes. L'effet de l'implantation est introduit par un gonflement isotrope ε_g dans une couche d'épaisseur δh correspondant à l'implantation en He à 60 keV ($0,42 \mu\text{m}$). En dessous, la partie du maillage qui ne subit pas de déformation possède une épaisseur de $h = 10 \mu\text{m}$. Le groupement de grains modélisé est entouré d'une matrice répondant de manière isotrope à la déformation : avec des modules de Young et de cisaillement obtenus par homogénéisation du polycristal (cf. section 1.2.1.3). Les formes en surface et les orientations de ces grains ont été choisies identiques à celles déterminées sur la cartographie $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, discuté dans le paragraphe suivant. N'ayant pas d'information expérimentale caractérisant la profondeur, les joints de grains ont été projetés verticalement dans le maillage, *i.e.* selon \vec{z} .

Le maillage a été construit avec une distance entre chaque nœud :

- de $0,5 \mu\text{m}$ dans les plans (\mathbf{x}, \mathbf{y}) à l'intérieur des grains,
- jusqu'à $5 \mu\text{m}$ dans les plans (\mathbf{x}, \mathbf{y}) aux faces extérieures $X0, X1, Y0$ et $Y1$ de la matrice isotrope,
- de $0,15 \times \delta h$ selon \mathbf{z} dans la couche implantée (soit tous les $0,06 \mu\text{m}$),
- jusqu'à $0,15 \times h$ selon \mathbf{z} dans le substrat.

Afin de périodiser spatialement le calcul, les déformations au niveau des plans de bordure sont égalisées ($X0$ avec $X1$ et $Y0$ avec $Y1$). La simulation donne chacune des composantes de G résultant du comportement du matériaux calculé avec un gonflement isotrope ε_g dans la couche implantée.

Les évolutions des valeurs des composantes g_{zz}, g_{yz}, g_{xz} et g_{xx} du tenseur G à la surface des grains (face $Z0$) sont données dans les figures 4.4. Celles des composantes $g_{xy}, g_{yx}, g_{yy}, g_{zx}$

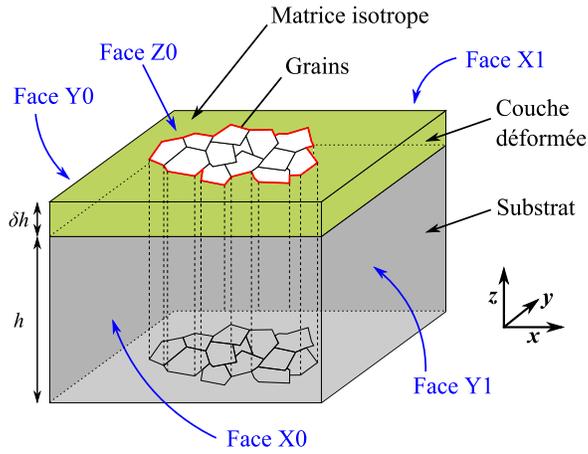


FIGURE 4.3 – Schématisation d'un maillage d'éléments finis d'une cartographie serrée.

et g_{zy} sont semblables à celle de g_{xx} , et ne sont donc pas incluses. Ces calculs suggèrent qu'il y a effectivement des zones d'hétérogénéité à proximité des joints de grains, où le modèle peut être mis en défaut (notamment l'approximation des déformations dépendant uniquement de z). Cependant, ces zones sont réduites dans les conditions d'implantation en He à 60 keV. Elles correspondent à un éloignement maximum d'environ $1 \mu\text{m}$ des joints de grains. Ce qui conforte l'approximation faite dans le modèle.

4.2.2.3 Influence des interactions entre grains : Approches expérimentales

Afin de s'assurer de la bonne qualité de cette approximation, suggérée par le calcul par éléments finis, deux analyses expérimentales ont été faites : la comparaison entre un grain et un monocristal, et la mesure directe de l'hétérogénéité des déformations à la surface des grains.

Comparaison entre un monocristal et un grain : L'influence de ces forces intergranulaires sur les déformations peut être estimée en comparant :

- la déformation dans des monocristaux d'orientation $\{h k l\}$ implantés en He à 60 keV,
- celle dans des grains de même orientation $\{h k l\}$ dans un polycristal également implanté en He à 60 keV.

Cette comparaison a été faite entre le monocristal $\{3 1 17\}$ *Mono60_0* et des grains $\{3 1 17\}$ du polycristal *Poly60_0* dans la section 3.4.3. Le bon accord observé suggère une équivalence entre monocristaux et grains de même orientation. Autrement dit les forces intergranulaires sont négligeables pour une implantation en He à 60 keV.

Une meilleure statistique est néanmoins requise pour conclure définitivement.

Mesure de l'hétérogénéité des déformations à la surface des grains : Afin de mesurer directement l'influence des forces intergranulaires, les variations des composantes de G^* selon

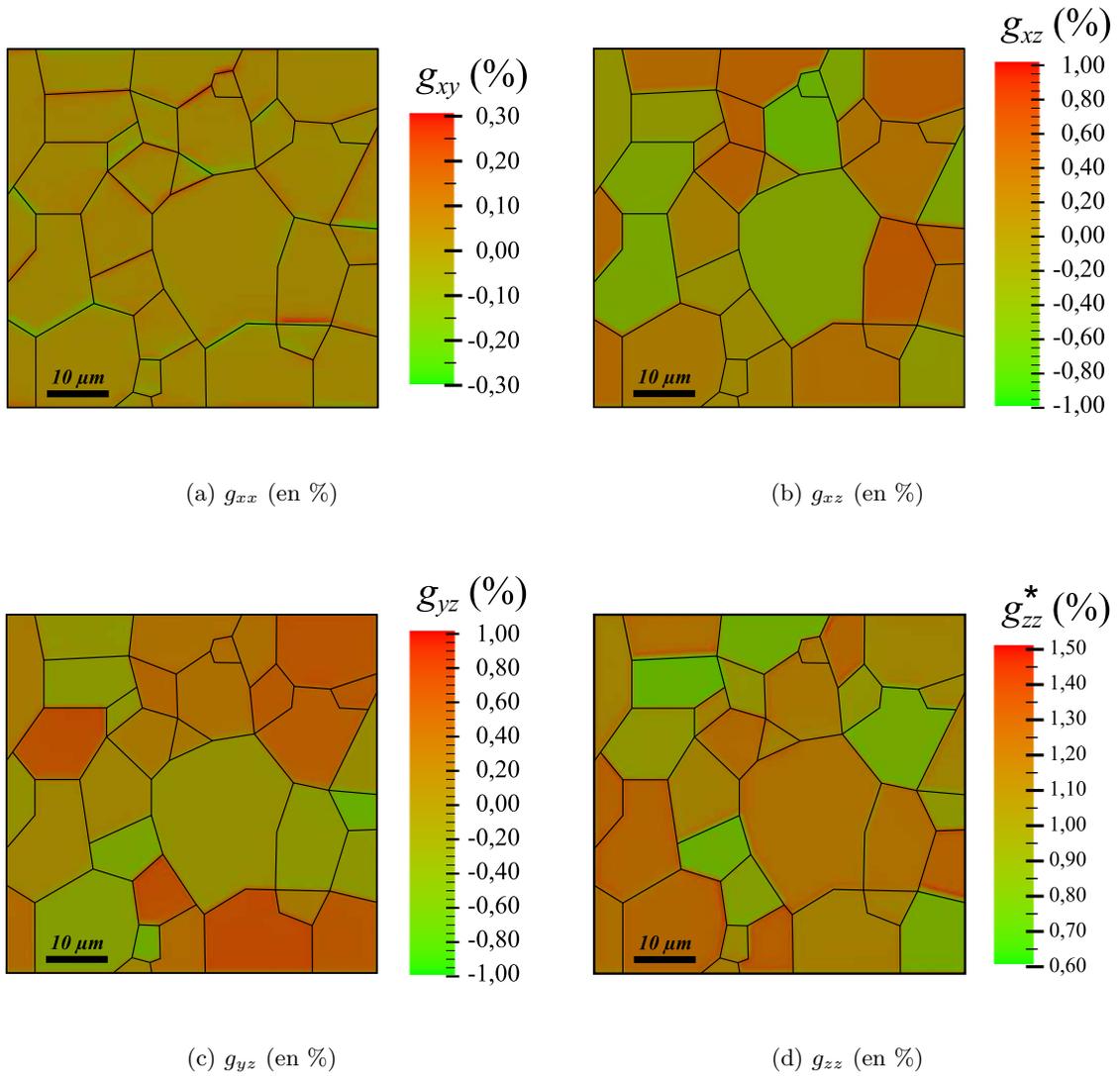


FIGURE 4.4 – Variations des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz} calculées par la méthode des éléments finis à la surface des grains de la cartographie serrée du polycristal *Poly60_4*, implanté en He à 60 keV.

les directions \vec{x} et \vec{y} ont été mesurées pour différents grains de la cartographie serrée obtenue sur le polycristal *Poly60_4* (cf. tableau 2.8). La figure 4.5 représente les composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* du tenseur G^* à la surface des trois plus gros grains.

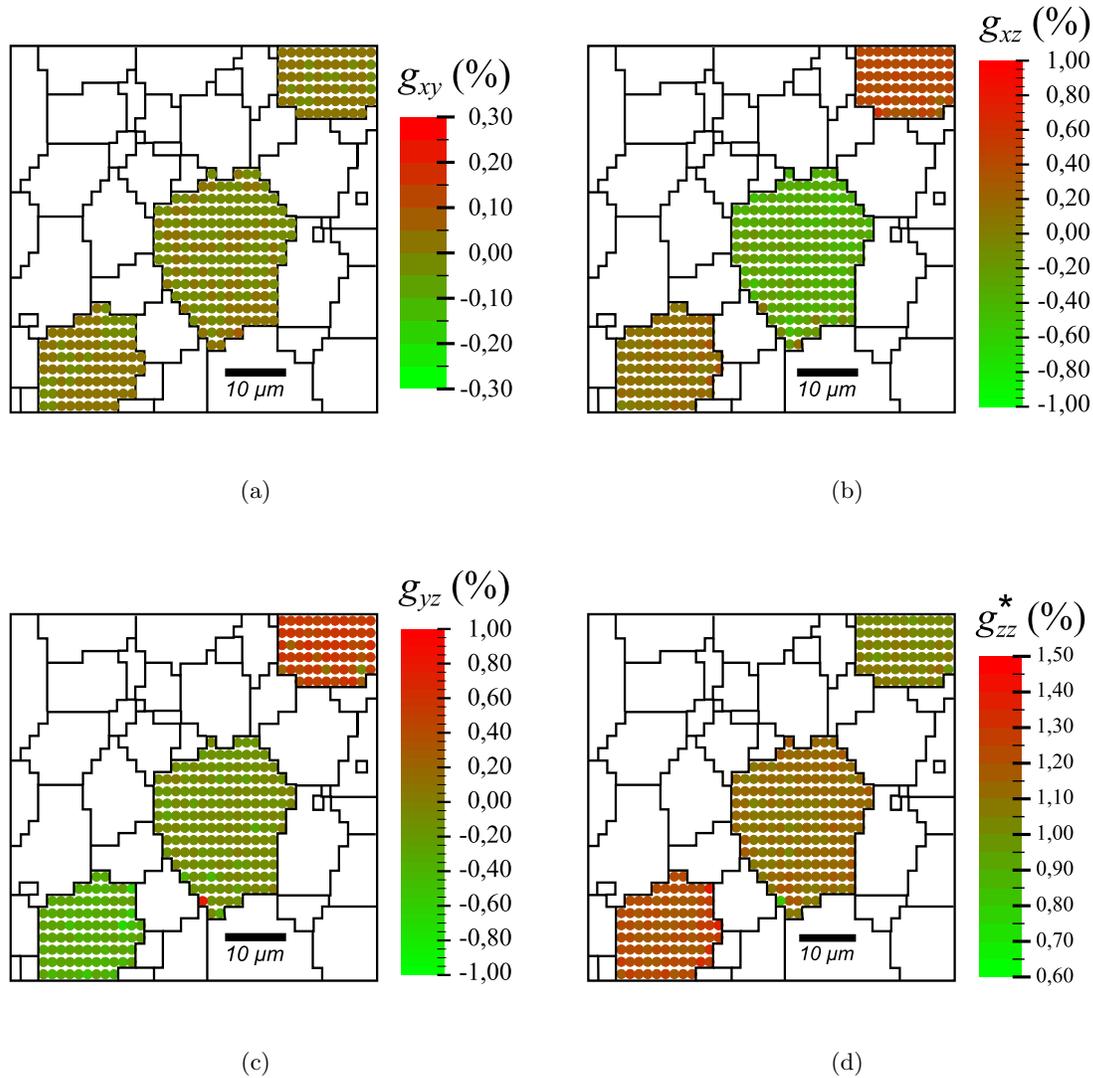


FIGURE 4.5 – Valeurs des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* déterminées dans la couche implantée des trois plus gros grains de la cartographie serrée du polycristal *Poly60_4*, implanté en He à 60 keV.

Une valeur constante des composantes du tenseur G^* est observée à la surface des grains, avec des fluctuations ne dépassant pas 0,1% au cœur du grain. Comme le laissait suggérer les calculs par éléments finis, des hétérogénéités sont cependant observées jusqu'à 1,5-2 μm des joints de grains (mieux visible sur la figure 4.6). L'approximation est donc de très bonne qualité sur une majorité de la surface des grains.

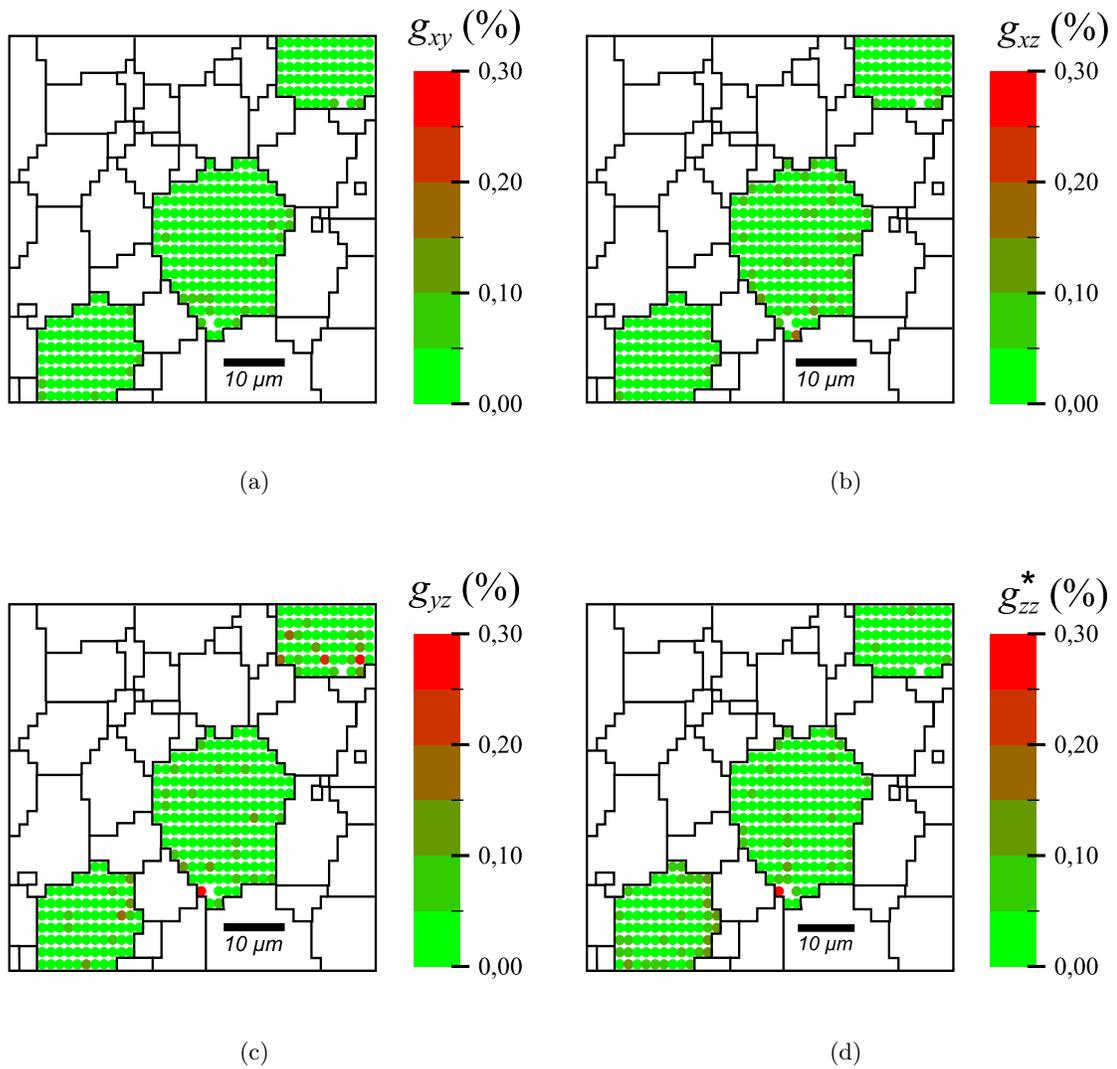


FIGURE 4.6 – Variation par rapport au centre des valeurs des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* déterminées dans la couche implantée des trois plus gros grains de la cartographie serrée du polycristal *Poly60_4*, implanté en He à 60 keV.

4.2.3 Loi de comportement élastique

Jusqu'à présent aucune hypothèse n'a été faite sur le mode des déformations. Le modèle se place maintenant dans l'hypothèse d'un cas élastique. La loi de comportement élastique adoptée est la suivante :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_s) \quad (4.8)$$

Le tenseur \bar{C} d'ordre 4 est la matrice d'élasticité dans le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, exprimée en notation de Voigt. Elle est obtenue à partir de la matrice d'élasticité \bar{C}_0 définie dans le repère cristallin (cf. équation 1.3), par un changement de repère :

$$\bar{C} = N^T : \bar{C}_0 : N \quad \text{et} \quad \bar{C}_0 = M^T : \bar{C} : M \quad \text{avec} \quad N = M^{-1} \quad (4.9)$$

où N est la matrice de passage du repère cristallin $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ vers le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et M celle du repère échantillon vers le repère cristallin. La matrice M est également la matrice d'orientation du monocristal ou du grain du polycristal implanté, comme définie dans l'annexe A. C'est cette matrice que détermine le logiciel XMAS (cf. section 3.3.2)

Dans le cas de l'UO₂ de structure cubique, le gonflement libre $\underline{\varepsilon}_s$ est isotrope et ne dépend pas de l'orientation cristalline :

$$\varepsilon_s = \frac{s}{3}(1, 1, 1, 0, 0, 0)^T \quad (4.10)$$

Ainsi, le modèle ne dépend que du gonflement libre $s/3$ et des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces 4 paramètres sont constants pour tous les grains d'un même polycristal implanté.

4.2.4 Conclusions

Un modèle a été développé pour comprendre le comportement mécanique d'une couche mince déformée par implantation en ions He. La qualité de ces hypothèses a été soigneusement vérifiée par le calcul ainsi que par l'expérience. Ce modèle robuste permet de relier les paramètres macroscopique du polycristal *Poly60_0* et de l'implantation, à la déformation dans chacun des grains, quelle que soit leur orientation.

4.3 Ajustement du modèle sur les déformations mesurées : Détermination du gonflement libre isotrope dans la couche implantée

Le gonflement libre dans la couche implantée peut être déterminé en ajustant le modèle sur les mesures. Cet ajustement peut être fait soit à l'échelle microscopique, soit à l'échelle macroscopique.

4.3.1 A l'échelle microscopique : à partir des mesures μ -DRX

La détermination du gonflement libre $s/3$ et des constantes C_{12} , C_{44} se décompose en deux étapes.

Etape 1 : Mesure de $\underline{\varepsilon}$ sur un grand nombre de grains : Un grand nombre N_g de grains du polycristal implanté sont caractérisés par μ -DRX. Cette première étape expérimentale fait l'objet du chapitre 3 précédent. Dans le cas du polycristal implanté *Poly60_0*, 968 grains ont été analysés. Pour chaque grain n ($n \in [1, N_g]$), cette caractérisation mesure :

- sa matrice orientation M_n ,
- la valeur des composantes $\varepsilon_3^{\text{exp}}$, $\varepsilon_4^{\text{exp}}$ et $\varepsilon_5^{\text{exp}}$ du tenseur $\underline{\varepsilon}_n^{\text{exp}}$, caractérisant la déformation dans la couche implantée.

Etape 2 : Détermination du gonflement libre $s/3$ et des constantes C_{12} , C_{44} par minimisation entre la mesure et le modèle : A partir de sa matrice d'orientation M_n mesurée dans l'étape 1, la composante $\varepsilon_3^{n,\text{calc}}$ peut également être calculée à partir du modèle pour un grain n (équations 4.2, 4.3, 4.8, 4.9 et 4.10). Elle peut s'exprimer sous la forme $\varepsilon_3^{n,\text{calc}}(C_{11}, C_{12}, C_{44}, s, M_n)$.

La minimisation est faite entre $\varepsilon_3^{n,\text{exp}}$ et $\varepsilon_3^{n,\text{calc}}$ par moindres carrés sur chacun des N_g grains analysés. Pour cela, la fonction de coût J est définie de la manière suivante :

$$J(C_{11}, C_{12}, C_{44}, s) = \sum_{n=1}^{N_g} (\varepsilon_3^{n,\text{calc}}(C_{11}, C_{12}, C_{44}, s, M_n) - \varepsilon_3^{n,\text{exp}})^2 \quad (4.11)$$

Les paramètres ajustables sont C_{11} , C_{12} , C_{44} et $s/3$ qui sont les mêmes pour tous les grains du polycristal.

Les contraintes σ_1 , σ_2 et σ_6 n'étant pas mesurées, seules trois équations de l'équation tensorielle 4.8 peuvent être utilisées. Elles sont réduites dans le système 3×3 suivant :

$$\begin{pmatrix} C_{33} & C_{34} & C_{35} \\ C_{43} & C_{44} & C_{45} \\ C_{53} & C_{54} & C_{55} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K s \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

où K est le module de compression du matériau. Quant au terme de droite de l'équation 4.12, il est simplifié en sachant qu'un tenseur isotrope est insensible à un changement de base :

$$\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s = N^T : \overline{\overline{C}}_0 : N : \underline{\varepsilon}_s = N^T : \overline{\overline{C}}_0 : \underline{\varepsilon}_s = 3 K N^T : \underline{\varepsilon}_s = 3 K \underline{\varepsilon}_s \quad (4.13)$$

Les différents paramètres sont initialisés à des valeurs raisonnables :

- le gonflement $s/3$ est initialisé à 1%, qui correspond à l'ordre de grandeur de la composante ε_3 .

- les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} (de la matrice $\overline{\overline{C}}_0$ définie dans l'équation 1.3) sont initialisées à leurs valeurs dans l'UO₂ vierge [14, 15] (cf. tableau 1.1).

La minimisation de la fonction de coût J permet d'ajuster 3 paramètres à partir de l'équation 4.12.

Dans cette thèse, les paramètres ajustés sont s , C_{12} et C_{44} . La valeur de C_{11} est fixée à la valeur dans l'UO₂ vierge [14, 15]. Plus précisément pour les constantes C_{12} et C_{44} , ce sont les rapports C_{12}/C_{11} et C_{44}/C_{11} qui sont ajustés. Le coefficient d'anisotropie A est donc ajusté de manière absolue, car (équation 1.4) :

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.14)$$

$$= \frac{2 \frac{C_{44}}{C_{11}}}{1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}} \quad (4.15)$$

Ainsi, si la discussion des valeurs ajustées de 2 des 3 constantes élastiques semble arbitraire en ayant fixée l'une d'elles, la discussion sur la valeur déduite de l'anisotropie A a, elle, un véritable sens.

4.3.2 A l'échelle macroscopique : à partir des mesures DRX ($\theta/2\theta$)

Selon les mesures faites par μ -DRX à l'échelle microscopique, les grains orientés selon $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ ne développent pas de cisaillement dans le plan de la surface implantée (cf. section 3.4.1). Leur tenseur de déformation peut donc s'écrire sous la forme :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (0, 0, \varepsilon_3, 0, 0, 0)^T \quad (4.16)$$

La DRX en mode $\theta/2\theta$ permet de déterminer la valeur de la composante ε_3 pour des grains d'orientations $\{h\ k\ l\}$ listées dans le tableau 2.5 (cf. section 2.5.1.1). Ainsi, elle permet donc déterminer entièrement le tenseur G pour les grains d'orientations $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$. Toutefois, cette mesure étant faite par DRX macroscopique, elle est donc moyennée sur un grand nombre de grains (de même orientation).

La minimisation de J (cf. équation 4.11) peut donc également être faite à l'échelle macroscopique à partir du tenseur de déformation mesuré par DRX pour des grains d'orientation $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$. Cependant, par manque de statistique sur l'orientation, seule la valeur du gonflement $s/3$ est ajustée.

4.3.3 A l'échelle macroscopique : à partir des mesures DRX ($\sin^2\psi$)

La méthode des $\sin^2(\psi)$ (cf. section 2.5.1.2) peut être adaptée à l'implantation de surface grâce à l'approximation du milieu homogène isotrope [95–97].

L'implantation est modélisée par une déformation libre ε_g isotrope, qui modifie les équations de l'élasticité en :

$$\varepsilon = \varepsilon_g + \underline{\underline{S}} : \bar{\sigma} \quad (4.17)$$

donc l'équation 2.45 devient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_3^L &= \frac{g}{3} + s_1 (\sigma_1^e + \sigma_2^e + \sigma_3^e) \\ &+ \frac{s_2}{2} (\cos^2(\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_1^e + \sin^2(\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_2^e + \cos^2(\psi) \sigma_3^e) \\ &+ \frac{s_2}{2} (\sin(2\psi) \sin(\varphi) \sigma_4^e + \sin(2\psi) \cos(\varphi) \sigma_5^e + \sin(2\varphi) \sin^2(\psi) \sigma_6^e) \end{aligned} \quad (4.18)$$

où g désigne le gonflement volumique de la déformation libre.

Matériau isotrope : Dans la couche implantée d'un milieu isotrope, les composantes du tenseur des déformations sont toutes nulles sauf dans la direction normale à la surface :

$$\varepsilon_3^e = \frac{K g}{C_{11}} \quad (4.19)$$

De plus, les contraintes sont également nulles sauf dans le plan de la surface implantée :

$$\sigma_1^e = \sigma_2^e = -\frac{E}{3(1-\nu)} g \quad (4.20)$$

Il s'agit d'une approximation valable loin des bords du polycristal lorsque la couche implantée est de faible épaisseur.

En assimilant le polycristal à un milieu homogène, calculé avec le modèle de Kröner (cf. section 2.5.1.2.b), l'expression 4.18 devient, avec l'équation 4.20 :

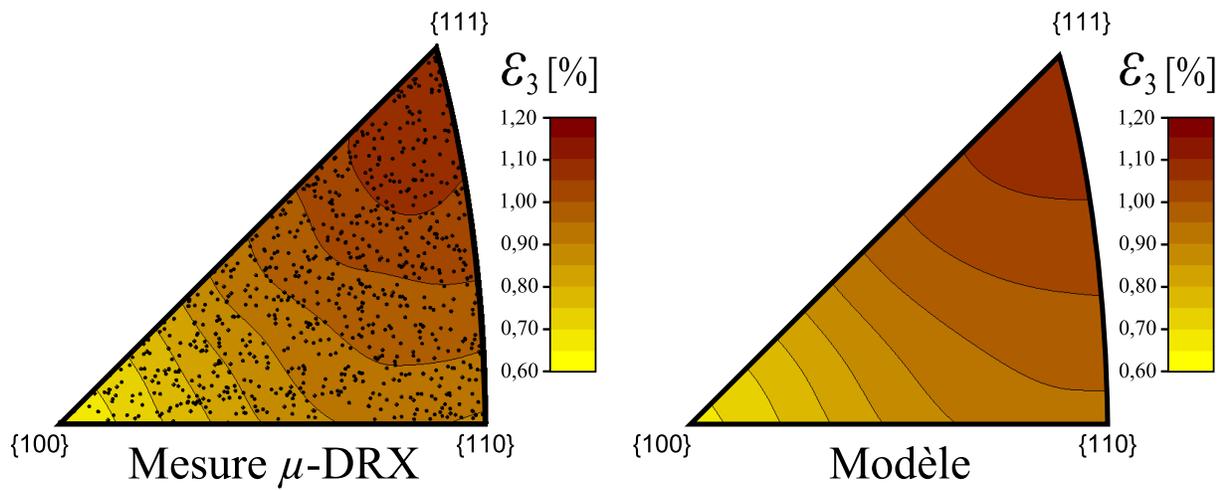
$$\varepsilon_3^L = \frac{g}{3} \left(1 - \frac{E}{(1-\nu)} \left[2s_1 + \frac{s_2}{2} \sin^2(\psi) \right] \right) \quad (4.21)$$

4.4 Résultats et validation du modèle sur le polycristal *Poly60_0* implanté en He 60 keV

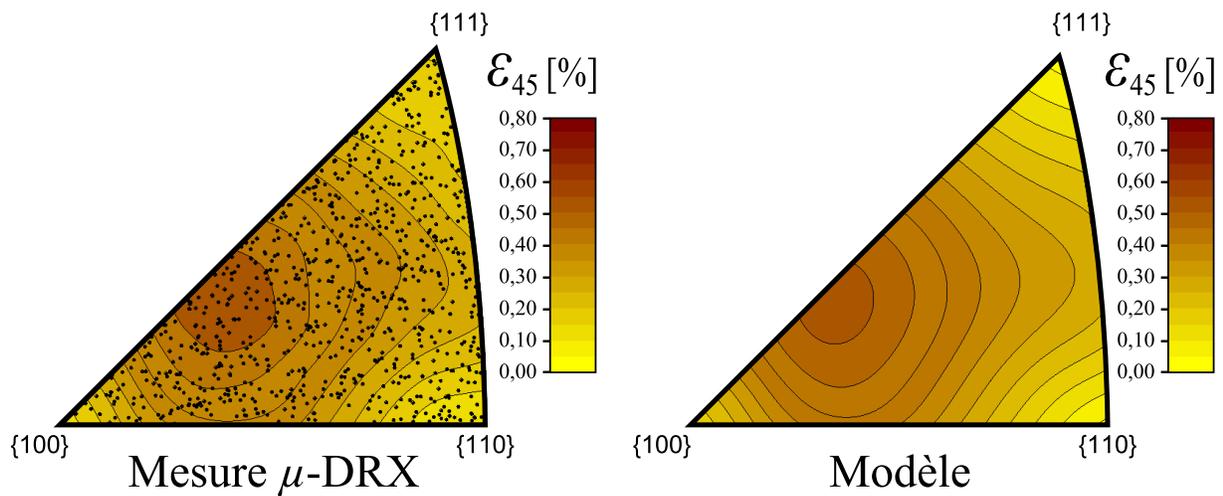
Le modèle a été ajusté sur le polycristal *Poly60_0*, étudié par μ -DRX dans le chapitre 3 à l'échelle microscopique.

4.4.1 Evaluation du tenseur de déformation en fonction de l'orientation des grains

A partir des seules valeurs du gonflement libre $s/3$ et des constantes élastiques C_{12} et C_{44} ajustées (discutées dans la section 4.4.3), la valeur des composantes $\varepsilon_3^{\text{calc}}$, $\varepsilon_4^{\text{calc}}$ et $\varepsilon_5^{\text{calc}}$ peuvent être calculées avec le modèle pour toute orientation M_n d'un grain (cf. section 4.3.1). Les valeurs



(a) ε_3



(b) ε_{45}

FIGURE 4.7 – Valeurs mesurées et calculées des composantes ε_3 (figure a) et ε_{45} (figure b) en fonction de l'orientation de grains pour le polycristal *Poly60_0*.

ainsi calculées de $\varepsilon_3^{\text{calc}}$ et $\varepsilon_{45}^{\text{calc}}$ sont comparées avec celles mesurées dans le chapitre précédent dans la figure 4.7. Un très bon accord est observé entre la mesure et le calcul, ce qui montre l'efficacité du modèle à reproduire le comportement des composantes ε_3 et ε_{45} en fonction de l'orientation des grains. Ce modèle mécanique de la couche implantée est donc validé pour le polycristal d'UO₂ *Poly60_0* implanté en He à 60 keV.

Ceci traduit :

- l'efficacité du modèle pour prendre en compte l'influence importante de l'anisotropie élastique de l'UO₂ sur les valeurs des déformations dans la couche implantée,
- l'existence d'un gonflement isotrope (indépendant de l'orientation du grain analysé) et qui n'est dû qu'aux conditions d'implantation.

4.4.2 Contraintes imposées par le substrat sur la couche déformée

Dans le cas d'une implantation en ions He à 60 keV, la couche implantée peut être considérée comme uniformément endommagée en première approximation. La différence majeure entre l'implantation et l'auto-irradiation est donc d'ordre mécanique : le substrat applique des contraintes sur la couche implantée qui voudrait gonfler de manière isotrope. Ces contraintes peuvent être calculées à partir du modèle (équation 4.8). En particulier, les valeurs des contraintes σ_1^{calc} et σ_2^{calc} dans le plan parallèle à la surface implantée peuvent être étudiées en fonction de l'orientation des grains. La valeur de σ_1^{calc} ou de σ_2^{calc} n'étant cependant pas affichable uniquement en fonction de l'orientation vectorielle {h k l} des grains (cf. annexe C), c'est l'évolution de la contrainte σ_H^{calc} qui est montrée :

$$\sigma_H^{\text{calc}} = \frac{\sigma_1^{\text{calc}} + \sigma_2^{\text{calc}}}{2} \quad (4.22)$$

Le résultat sur le polycristal *Poly60_0* est affiché dans la figure 4.8.

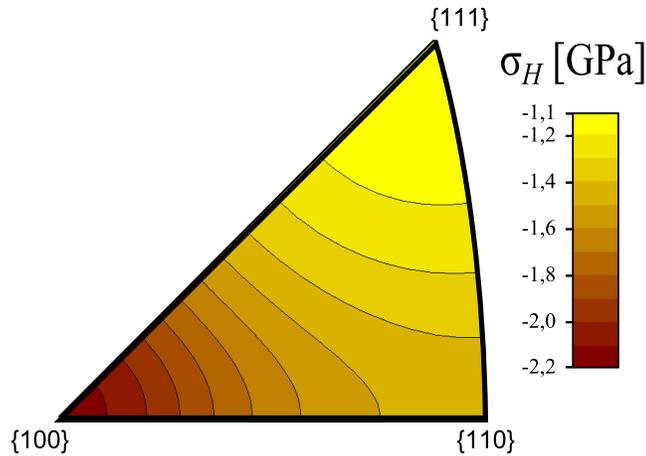


FIGURE 4.8 – Evolution de la valeur de la contrainte σ_H^{calc} , calculée avec le modèle, en fonction de l'orientation des grains.

La contrainte moyenne σ_H^{calc} dans le plan est une contrainte en compression. Cette compression est maximale à 2,15 GPa pour les grains $\{1\ 0\ 0\}$ et minimale à 1,1 GPa pour les grains $\{1\ 1\ 1\}$. Cette valeur est tout à fait en accord avec la contrainte estimée dans le plan par une étude sur des monocristaux d'UO₂ orientés $\{1\ 0\ 0\}$ implantés en He à 20 keV [16]. Dans cette étude, une compression de 2 GPa est effectivement observée dans la couche implantée pour un endommagement correspondant à 0,77 dpa.

4.4.3 Détermination du gonflement libre $s/3$ et des constantes élastiques C_{12} et C_{44}

Le gonflement libre $s/3$ et les constantes C_{12} et C_{44} obtenus en ajustant le modèle sur les mesures de ε_3 sont présentés dans cette section. Le coefficient C_{11} a été fixé à la valeur mesurée par Fritz [15] (cf. tableau 1.1). Les résultats sont donnés dans le tableau 4.1.

$s/3$ (%)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	A
0,49	79,9	51,0	0,33

TABLE 4.1 – Valeurs du gonflement libre $s/3$, des constantes élastiques C_{12} et C_{44} , et du coefficient d'anisotropie A déterminés dans la couche implantée du polycristal *Poly60_0*.

Un écart important est observé pour C_{12} et C_{44} avec la valeur mesurée sur le vierge. En particulier C_{12} diminue jusqu'à 2/3 de sa valeur initiale. La constante C_{11} n'étant pas ajustée, une discussion qualitative ne peut être menée indépendamment sur chacune de ces constantes. Cependant ce résultat suggère une dépendance des constantes élastiques vis-à-vis de l'irradiation.

Plus particulièrement, cette évolution des constantes C_{12} et C_{44} correspond à une baisse du coefficient d'anisotropie mécanique A : de 0,33 contre 0,44-0,47 dans l'UO₂ vierge (cf. tableau 1.1). Autrement dit, l'anisotropie mécanique de l'UO₂ est plus forte dans la couche endommagée que dans l'UO₂ vierge.

Comparaison avec la méthode des $\sin^2\psi$: Cette méthode (cf. section 4.3.3) a été appliquée aux polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4* (cf. tableau 2.7). Pour le polycristal *Poly60_4*, qui présente les mêmes conditions d'implantation que *Poly60_0*, la valeur $s/3$ du gonflement ε_s a été déterminée à 0,51%. L'écart avec la valeur de 0,49% trouvée pour le polycristal *Poly60_0* à partir de mesures μ -DRX, est potentiellement dû aux incertitudes sur le comptage des charges liées aux deux implantateurs utilisés pour *Poly60_0* et *Poly60_4*. Afin de conclure, la comparaison entre les deux méthodes est menée sur de mêmes polycristaux dans la

section 5.2.2.3 du chapitre suivant.

4.4.4 Comparaison entre les gonflements isotropes induits par implantation et par auto-irradiation

Sans les contraintes imposées par le substrat (cf. section 4.4.2), la couche implantée pourrait se déformer librement avec un gonflement libre isotrope $\underline{\varepsilon}_s$. Celui-ci serait donc comparable au gonflement volumique de la structure cristalline d'une pastille auto-irradiée. La valeur de cette dilatation pour un endommagement correspondant à celui de la couche implantée du polycristal *Poly60_0* (de $0,77 \pm 0,17$ dpa) est donnée dans le tableau 4.2 (cf. section 2.2.2). La valeur $s/3$ du gonflement libre déterminée pour le polycristal *Poly60_0* est également affichée dans ce tableau pour comparaison.

Endommagement (dpa)	$s/3$ (implantation) (%)	$s/3$ (auto-irradiation) [37] (%)
0,77	0,49	0,51

TABLE 4.2 – Gonflement libre déterminé dans le polycristal *Poly60_0* et gonflement d'une pastille auto-irradiée [37].

La comparaison est excellente. Le gonflement libre de la couche déformée du polycristal *Poly60_0* est équivalent au gonflement de la pastille auto-irradiée présentant un même endommagement.

4.4.5 Conclusions

L'ajustement du modèle mécanique sur les déformations mesurées dans la chapitre précédent sur un grand nombre de grains du polycristal *Poly60_0* a permis de déterminer le gonflement libre et l'anisotropie dans la couche implantée. Le très bon accord observé entre les déformations mesurées et calculées valide ce modèle. Celui-ci offre une démarche alternative à l'auto-irradiation pour déterminer le gonflement d'une pastille auto-irradiée (cf. section 1.2.3.3) : (1) mesurer les déformations dans des grains d'orientations différentes, (2) déterminer le gonflement libre isotrope $s/3$. Cette démarche valable pour le polycristal *Poly60_0* doit cependant être validée pour d'autres valeurs d'endommagement. Cette démarche est illustrée dans la figure 4.9.

Ce modèle donne également la possibilité d'étudier l'anisotropie de l' UO_2 dans la couche endommagée. Les résultats sur le polycristal *Poly60_0* montrent que l'anisotropie est plus forte que pour l' UO_2 vierge (le coefficient d'anisotropie A est plus proche de 0).

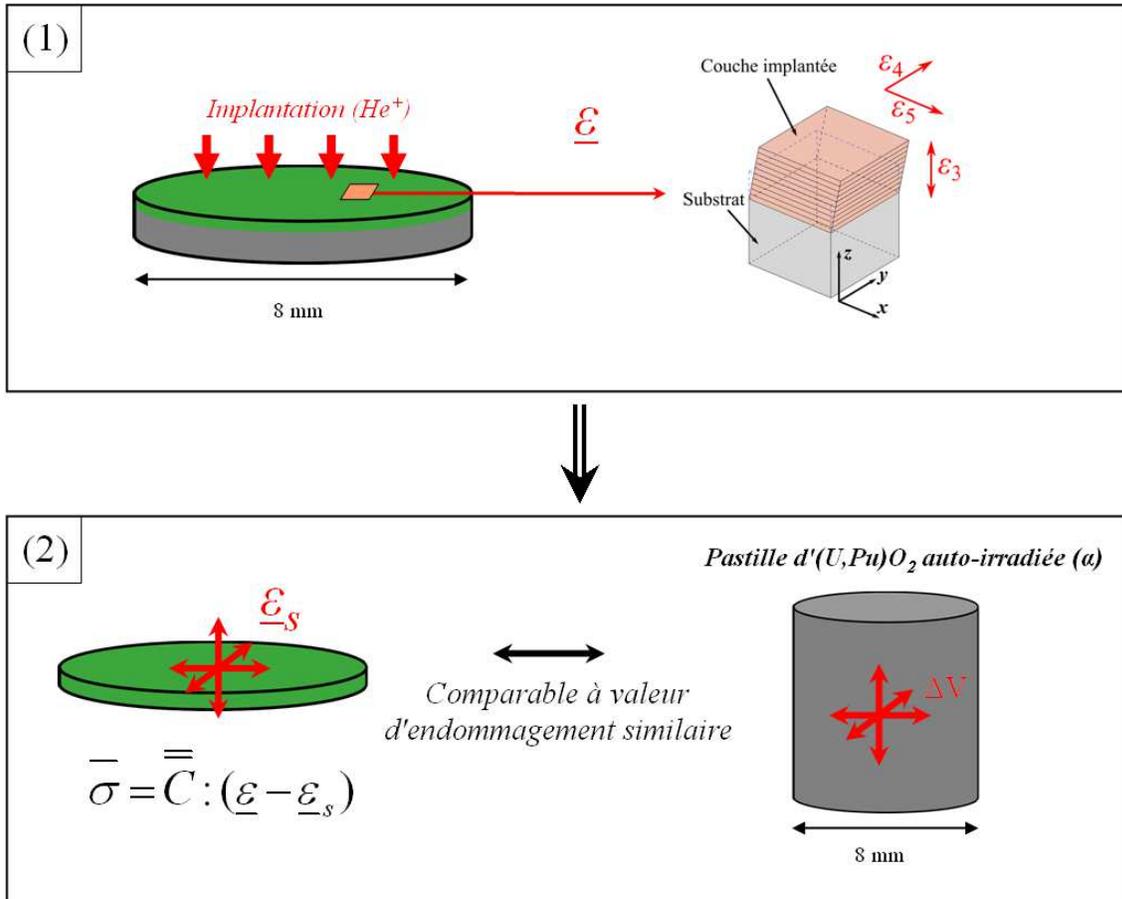


FIGURE 4.9 – Démarche alternative à l'auto-irradiation pour déterminer la dilatation d'une pastille auto-irradiée à partir d'un polycristal implanté.

4.5 Conclusions

L'ajustement du modèle a été fait sur le polycristal implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² (*Poly60_0*). Ce modèle reproduit remarquablement bien le tenseur de déformation dans la couche implantée, grain par grain. Le gonflement libre déterminé dans la couche implantée montre un accord remarquable avec le gonflement d'une pastille auto-irradiée avec un même niveau d'endommagement, offrant une alternative à la dilatation de pastilles en conditions de stockage définitif. Cette démarche présente de sérieux avantages. Premièrement, les polycristaux implantés ne sont pas radiotoxiques et donc plus facilement manipulables. Ensuite, atteindre un certain niveau d'endommagement dans une pastille auto-irradiée impose une attente de plusieurs mois voire plusieurs années. Dans cette démarche, il est choisi directement par l'utilisateur par le biais de la fluence et de l'énergie d'implantation. En outre, cette démarche offre aussi la possibilité d'étudier l'anisotropie dans la couche implantée.

Chapitre 5

Influence de l'énergie et de la fluence
d'implantation sur le comportement
mécanique de la couche implantée en
ions He

5.1 Introduction

Le chapitre 4 a présenté le modèle mécanique de la couche implantée à 60 keV en ions He dans le polycristal d'UO₂ *Poly60_0*. Ce chapitre propose d'appliquer la démarche utilisant ce modèle (cf. figure 4.9) à d'autres fluences et énergies d'implantation.

L'étude en fluence va permettre de déterminer l'évolution du gonflement libre dans un intervalle représentatif d'endommagement produit par radioactivité α lors d'un stockage allant jusqu'à 100 à 10 000 ans (respectivement pour les combustibles MOX et UOX). Cette évolution sera comparée à celle du gonflement mesuré au cours du vieillissement de pastilles UO₂ dopées en émetteurs α .

Enfin, l'étude des déformations dans la couche implantée à de plus hautes énergies permettra de comprendre l'évolution du comportement mécanique sur des cas moins surfaciques. Un regard particulier est porté sur la variation de l'endommagement en profondeur et sur l'influence des interactions intergranulaires.

5.2 Evolution du comportement mécanique de la couche implantée en fonction de l'endommagement

Dans cette section, le comportement mécanique de la couche implantée est étudié par μ -DRX et par DRX macroscopique sur des polycristaux implantés à 60 keV en He de $1 \cdot 10^{12}$ à $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² (soit de $4 \cdot 10^{-5}$ à 2,31 dpa).

5.2.1 Identification de deux comportements mécaniques

5.2.1.1 Caractérisation à l'échelle macroscopique :

Le comportement élastique des déformations peut être identifié à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction obtenus par DRX, sur tous les polycristaux implantés en He à 60 keV à des endommagements de $4 \cdot 10^{-5}$ à 2,31 dpa (soit à des fluences de $1 \cdot 10^{12}$ à $60 \cdot 10^{15}$ at/cm²). A cette fin, la superposition de la raie de Bragg $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue sur ces différents polycristaux est disponible dans la figure 5.1 (de $4 \cdot 10^{-5}$ à 0,04 dpa) et dans la figure 5.2 (de 0,04 à 2,31 dpa).

L'évolution de largeur à mi-hauteur de pics de diffraction de la couche implantée en fonction de l'endommagement, est illustrée pour 3 raies de Bragg différentes dans la figure 5.3a. Dans cette figure, les largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction dans la couche implantée sont normées par celle du pic du substrat pour chaque raie. Les valeurs mesurées des largeurs des pics du substrat sont identiques à celles mesurées sur l'UO₂ vierge (cf. figure 2.21a). Cette évolution

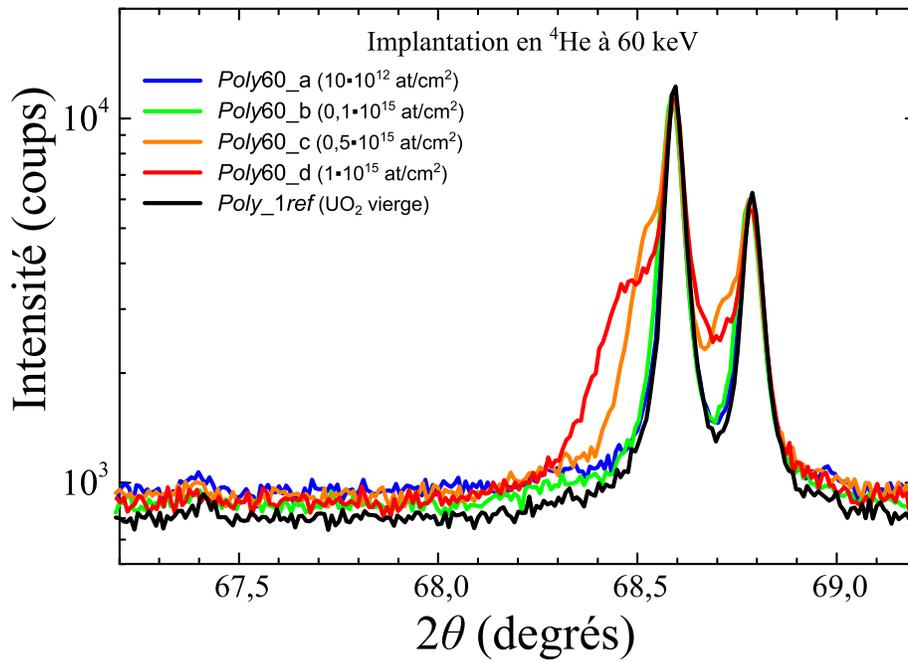


FIGURE 5.1 – Evolution du pic $\{4\ 0\ 0\}$ obtenu par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 60 keV de $1 \cdot 10^{12}$ à $1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : *Poly60_a*, *Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d*.

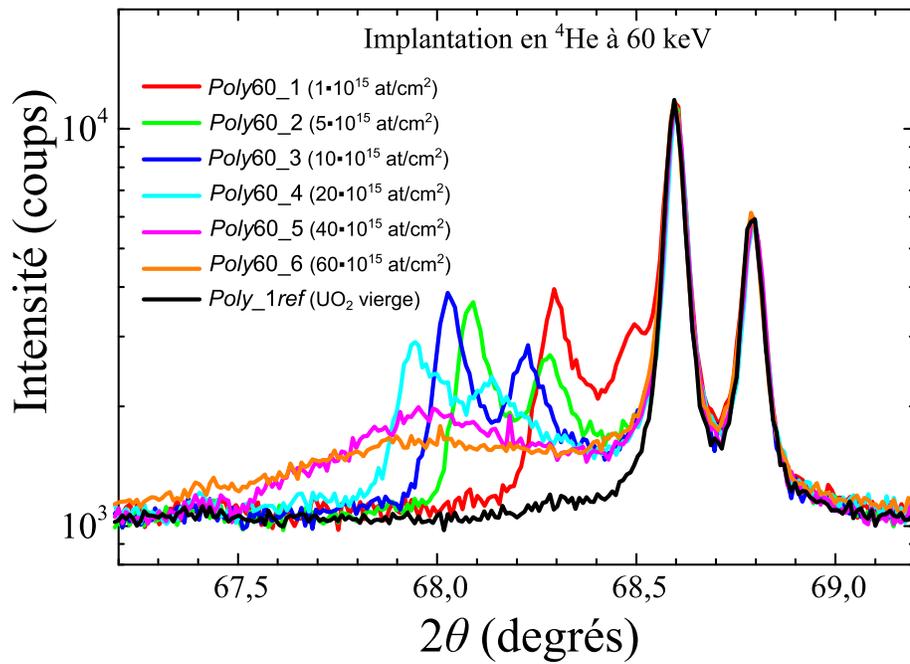


FIGURE 5.2 – Evolution du pic $\{4\ 0\ 0\}$ obtenu par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 60 keV de $1 \cdot 10^{15}$ à $60 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_4*, *Poly60_5* et *Poly60_6*.

peut également s'exprimer en terme de microdéformations [84], grâce à la méthode de Warren-Averbach présentée dans l'annexe E. Elle est illustrée dans la figure 5.3b.

Deux comportements différents sont observés sur la forme de ces pics :

- aux faibles endommagements ($\leq 0,77$ dpa, soit $20 \cdot 10^{15}$ at/cm²) : bien que déformée macroscopiquement (cf. chapitre 3), la structure cristalline de la couche implantée reste comparable à celle du substrat. En effet, pour chaque raie, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la couche implantée et du substrat sont équivalentes. Le rapport entre ces deux largeurs est cependant légèrement supérieur à 1, ce qui traduit des microdéformations de l'ordre de 0,1% dans la couche implantée.
- aux forts endommagements ($> 0,77$ dpa, soit $20 \cdot 10^{15}$ at/cm²) : les pics de diffractions de la couche implantée s'effondrent (visible sur la figure 5.2) et leur largeur à mi-hauteur augmente considérablement (jusqu'à 30 fois celle du pic du substrat). Les microdéformations déduites sont d'environ 0,9% et montrent donc une forte augmentation par rapport aux faibles endommagements (0,1%).

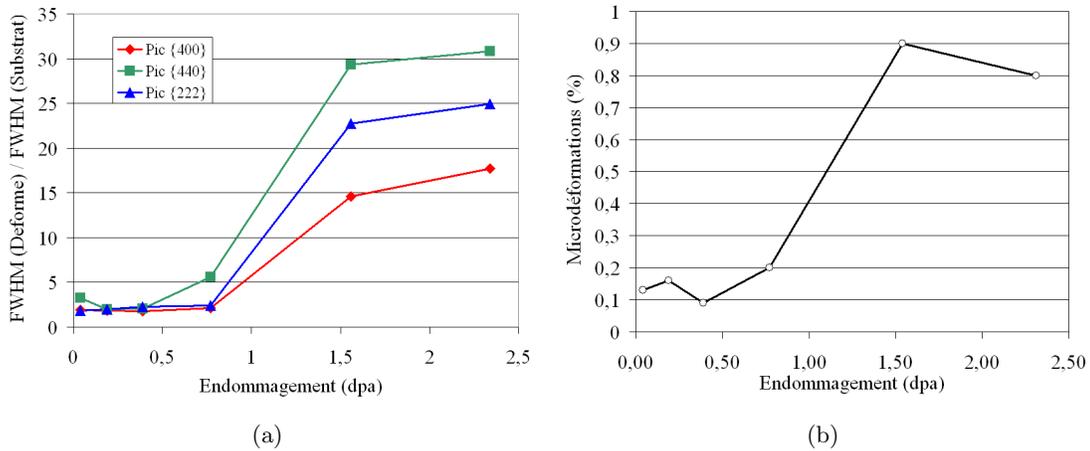


FIGURE 5.3 – Evolution en fonction de l'endommagement de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction $\{2\ 2\ 2\}$, $\{4\ 4\ 0\}$ et $\{4\ 0\ 0\}$ issues de la couche implantée obtenues par DRX macroscopique (figure a). L'évolution des microdéformations en fonction de l'endommagement est donnée en figure b.

Aux faibles endommagements : Les faibles microdéformations (0,1%) pourraient être attribuées à la légère variation de l'endommagement en profondeur, due à la forme quasi-gaussienne de son profil (cf. section 2.2.2.2). En effet, de faibles variations des déformations en profondeur, pour ces implantations à 60 keV, augmenteraient la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la couche implantée par rapport à celui du substrat.

Aux forts endommagements : L'augmentation des microdéformations pourrait être due à un changement de nature des défauts cristallins ou bien à l'interaction de déformations dif-

férentes entre grains voisins du polycristal implanté. Un comportement non-élastique à fort endommagement a également été observé par DRX macroscopique dans une autre étude [16] sur un monocristal d'UO₂ implanté en He à 20 keV. Cette étude suggère donc plutôt qu'un changement de nature des défauts en serait la cause. Ces auteurs assimilent même cette étape à une étape de réorganisation des défauts ponctuels en défauts étendus, pour relaxer de manière plastique les contraintes induites par le substrat.

Résumé : Ainsi, le comportement mécanique de la couche implantée en ions He à 60 keV à de faibles endommagements est identifié comme étant élastique. Le comportement mécanique du polycristal implanté étudié dans le chapitre 3 (*Poly60_0*), est justement dans ce cas. Le comportement mécanique aux forts endommagements est identifié comme étant plus complexe et non-élastique.

5.2.1.2 Caractérisation à l'échelle microscopique :

Cette constatation est également confirmée par μ -DRX. La figure 5.4 montre l'évolution des tâches de diffraction dans des grains de même orientation provenant des mêmes polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_4*, *Poly60_5* et *Poly60_6*. La tâche de diffraction provenant de la couche implantée s'effondre et s'étale également à partir de 0,77 dpa (*i.e.* pour les polycristaux *Poly60_5* et *Poly60_6*).

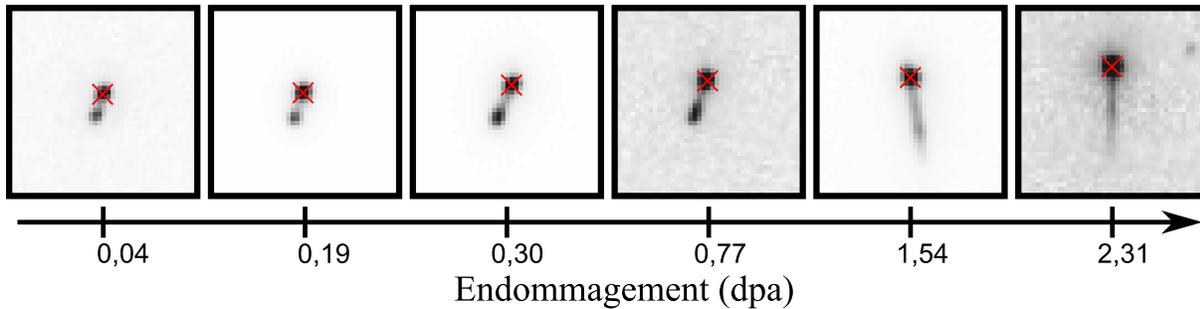


FIGURE 5.4 – Evolution en fonction de l'endommagement de tâches extraites des clichés μ -DRX collectés dans des grains $\{1\ 1\ 1\}$ des polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_4*, *Poly60_5* et *Poly60_6*. Pour chaque tâche, la position du pic substrat est marquée d'une croix rouge.

5.2.1.3 Conclusions :

L'augmentation des microdéformations et l'effondrement des pics de diffraction indiquent deux régimes mécaniques distincts :

- jusqu'à 0,77 dpa ($20 \cdot 10^{15}$ at/cm²) : régime élastique. Dans ce cas, la détermination des déformations et l'application du modèle peuvent être menées, à l'instar de ce qui a été fait pour le polycristal *Poly60_0* dans les chapitres 3 et 4.

- après 0,77 dpa : régime non-élastique témoignant d'un désordre cristallin important. Une autre étude [16] associe cette étape à une étape de relaxation des contraintes de manière plastique, par une réorganisation des défauts en défauts étendus. Une étude par microscopie électronique en transmission permettrait de conclure définitivement sur ce point.

5.2.2 Comportement élastique aux faibles endommagements (de 10^{-5} à 0,77 dpa)

Cette section s'intéresse aux polycristaux implantés en He à 60 keV aux faibles endommagements ($\leq 0,77$ dpa, soit $20 \cdot 10^{15}$ at/cm²). L'objectif est d'abord de déterminer si le comportement mécanique de leur couche implantée est semblable au cas du polycristal *Poly60_0* étudié dans les chapitres 3 et 4. A cette fin, les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_4* (cf. tableau 2.1) ont été analysés à l'échelle microscopique par μ -DRX (cf. tableau 2.8). Le tenseur G^* a ainsi pu être déterminé pour un grand nombre de grains à leur surface. La composante g_{xx} permettant d'obtenir G a été déterminée par DRX macroscopique (cf. section 2.5.2.1), de la même manière que pour *Poly60_0* (cf. section 3.3.3.2.b). L'ajustement du modèle a ensuite permis de déterminer le gonflement libre et le coefficient d'anisotropie dans la couche implantée.

Ce gonflement libre a également été déterminé à partir d'analyses macroscopiques : par DRX en mode $\theta/2\theta$ (cf. section 4.3.2) et par la méthode $\sin^2\psi$ (cf. section 4.3.3). La comparaison faite avec les valeurs obtenues par μ -DRX est également exposée dans cette section. Enfin, une de ces méthodes est choisie pour comparer le gonflement libre de la couche implantée avec le gonflement d'une pastille auto-irradiée dopée en ²³⁸Pu [37], pour différentes valeurs d'endommagement.

5.2.2.1 Détermination du gonflement libre à l'échelle microscopique (μ -DRX)

Qualité de l'analyse des données obtenues par μ -DRX en mode polychromatique :

Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode d'analyse des données μ -DRX, le nombre de clichés sur lesquels l'ajustement du tenseur G^* a été réussi, est comparé au nombre de clichés acquis (cf. section 3.3.3.1.b et tableau 5.1). Plus la fluence est faible, plus le nombre de clichés permettant l'ajustement du tenseur diminue. Il atteint 2% du nombre de clichés acquis pour 0,04 dpa (polycristal *Poly60_1*). En effet, la procédure automatique impose une limite inférieure de 5 pixels pour l'écart de position sur le cliché entre les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i de chaque tâche de diffraction (cf. section 3.3.3.1.a). Pour la fluence la plus faible étudiée dans cette section (10^{15} at/cm², 0,04 dpa), l'écart entre ces pics est quasi systématiquement inférieur à 5 pixels.

Ainsi, pour des implantations en He à 60 keV en dessous 10^{15} at/cm² (0,04 dpa), la méthode de traitement actuelle des clichés μ -DRX ne permet pas d'obtenir une statistique suffisante (*i.e.* un nombre suffisant de grains où le tenseur G^* peut être obtenu).

Polycristal	<i>Poly60_1</i>	<i>Poly60_2</i>	<i>Poly60_3</i>	<i>Poly60_4</i>
Endommagement (dpa)	0,04±0,01	0,19±0,04	0,39±0,09	0,77±0,17
Fluence (at/cm ²)	1 · 10 ¹⁵	5 · 10 ¹⁵	10 · 10 ¹⁵	20 · 10 ¹⁵
Nombre de clichés acquis	612	612	816	816
Nombre de clichés analysés	14	367	647	663
Ratio	2%	60%	79%	81%

TABLE 5.1 – Nombre de clichés μ -DRX acquis et le nombre de clichés μ -DRX analysés (permettant l’ajustement du tenseur G_s) pour chacun des polycristaux.

Forme du tenseur G : Comme pour le polycristal *Poly60_0* (cf. section 3.3.3.1.c), l’analyse des clichés μ -DRX révèle que seules les composantes g_{zz}^* , g_{zy} et g_{zx} du tenseur G^* sont non nulles. Les autres sont en moyenne nulles avec un écart type de 0,05% déterminé sur l’ensemble des clichés de chaque polycristal. De la même manière que dans la section 3.3.3.2.b, la composante g_{zz}^* a été comparée avec g_{zz} (ε_3) mesurée par DRX macroscopique. La valeur moyenne et l’écart type de la composante g_{xx} ainsi déterminée ne dépassent pas 0,05% (sur l’ensemble des orientations disponibles en DRX) pour chacun des polycristaux. Pour tous les polycristaux, le tenseur G caractérisant la couche implantée est donc de la forme :

$$G = G^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_5 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Aux faibles endommagements ($< 0,77$ dpa), la forme du tenseur G dans la couche implantée en He à 60 keV est donc la même que celle déterminée dans le cas du polycristal *Poly60_0* (cf. section 3.3.4).

Dépendance envers l’orientation des grains : Pour chacun des polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*, l’évolution de ε_3 et ε_{45} ($\sqrt{\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2}$) en fonction de l’orientation des grains est présentée respectivement dans les figures 5.6 et 5.7 (de la même manière que dans la section 3.4.1). La faible statistique pour le polycristal *Poly60_1* (cf. 1^{er} paragraphe de cette section), empêche de lisser ces valeurs dans son cas, contrairement aux polycristaux *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*. La valeur de ces composantes montre la même dépendance envers l’orientation des grains que pour le polycristal *Poly60_0* (cf. section 3.4.1). L’intensité des déformations est toutefois différente.

Concernant les polycristaux *Poly60_a*, *Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d*, implantés à d’encore plus faibles valeurs d’endommagement ($4 \cdot 10^{-5}$ - 0,04 dpa), la procédure actuelle d’analyse des

clichés μ -DRX ne permet plus de déterminer les déformations de la couche implantée. Cependant, la composante ε_3 peut encore être mesurée pour des grains de différentes orientations par DRX macroscopique (valeur de ε_3 moyennée sur tous les grains de même orientation, se trouvant sur le faisceau incident), sauf pour *Poly60_a* pour lequel les pics de diffraction de la couche implantée ne sont plus décorrélables de ceux du substrat. La valeur de ε_3 est donnée pour différentes orientations ($\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$) dans les figures 5.5a, 5.5b et 5.5c pour ces trois polycristaux (*Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d*). La même dépendance que pour les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_3* et *Poly60_0* est observée en fonction de l'orientation. Bien qu'il n'y ait pas d'information sur ε_4 , ε_5 et les autres composantes de déformation, cette dépendance suggère que le comportement mécanique de la couche implantée des polycristaux *Poly60_a*, *Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d* est aussi en accord avec le modèle développé sur *Poly60_0*, dans le chapitre 4.

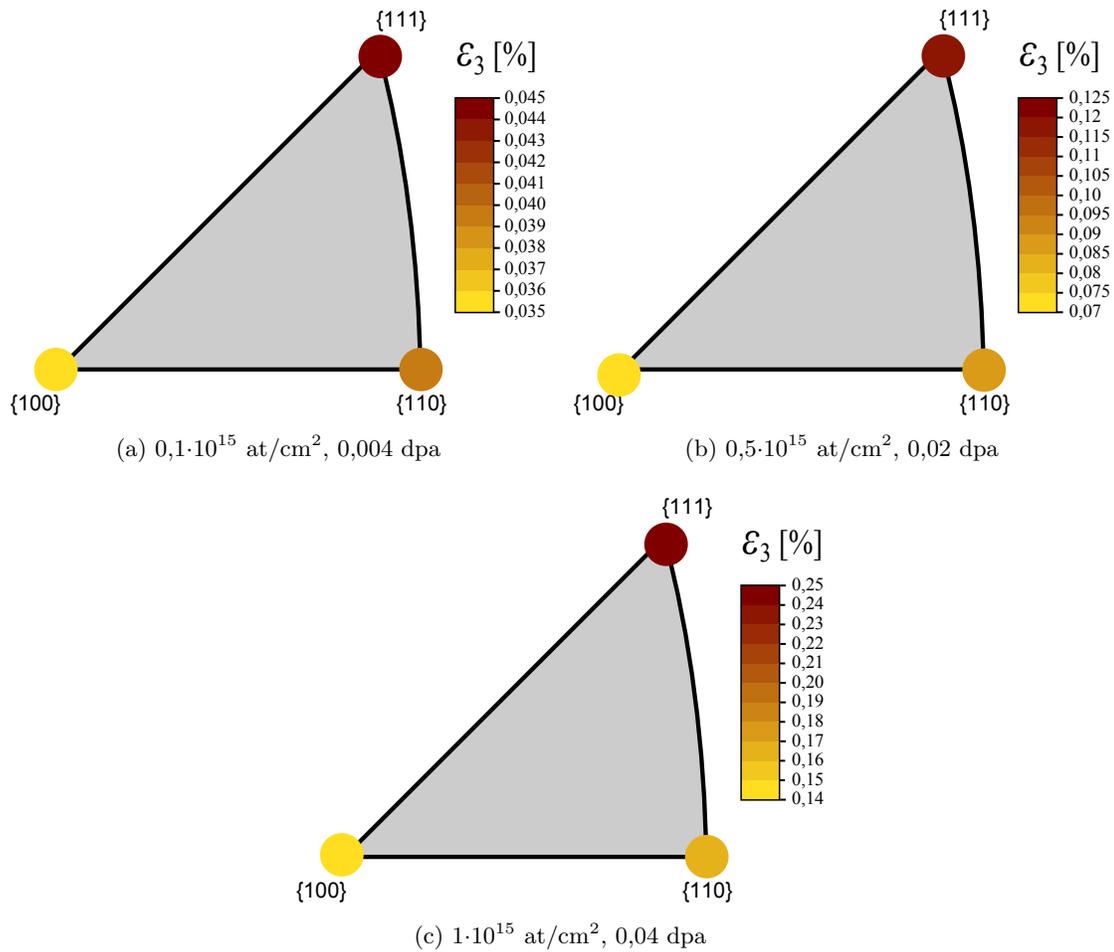


FIGURE 5.5 – Evolution de ε_3 mesurée par DRX à l'échelle macroscopique en fonction de l'orientation des grains ($\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$), pour les polycristaux *Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d* implantés en He à 60 keV.

Le comportement mécanique de la couche implantée est donc le même, à des intensités de déformation différentes, pour tous les polycristaux implantés en He à 60 keV à de faibles

endommagements. Le modèle développé précédemment peut donc être ajusté sur ces différents échantillons (cf. section 4.3).

Ajustement du modèle : Le modèle a été ajusté sur ces 4 polycristaux à partir des clichés μ -DRX (cf. section 4.3.1). Toutefois, pour le polycristal *Poly60_1* (0,04 dpa), seul le gonflement $s/3$ a été ajusté du fait du faible nombre de clichés pour lesquels G^* a pu être déterminé : les constantes C_{12} et C_{44} sont fixées aux valeurs mesurées dans l' UO_2 vierge [15]. Les composantes ε_3 , ε_{45} calculées par le modèle sont données dans les figures 5.6 et 5.7.

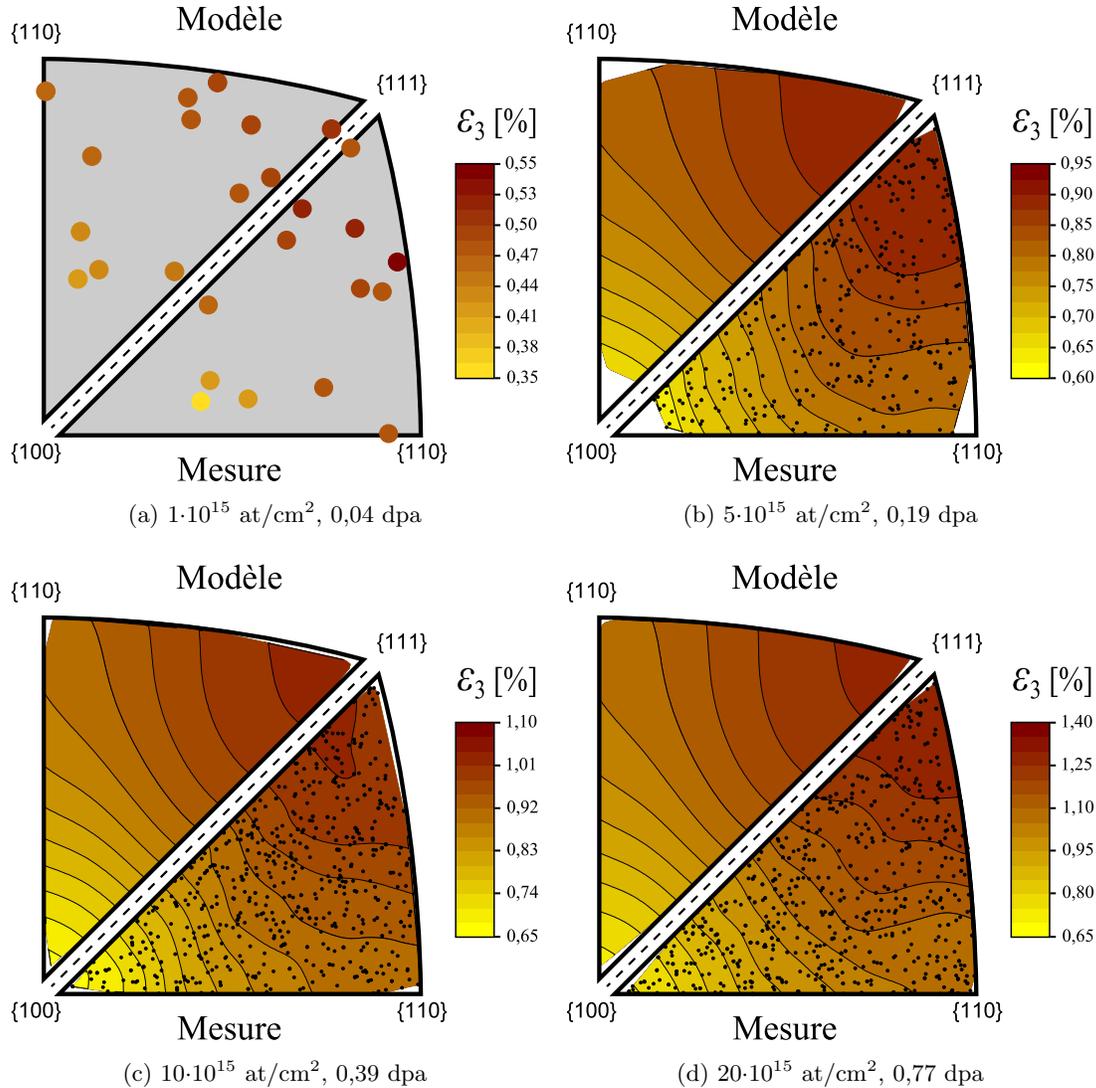


FIGURE 5.6 – Evolution de ε_3 mesurée par μ -DRX en fonction de l’orientation des grains, pour les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4* implantés en He à 60 keV. Pour chaque polycristal, les résultats mesurés et calculés sont affichés dans deux projections stéréographiques séparées. Celle comportant les valeurs calculées par le modèle a été retournée pour être mise en vis-à-vis de celle comportant les valeurs expérimentales. Sur cette dernière, les points noirs représentent l’orientation de chacun des grains analysés avec succès. La valeur de ε_3 a été lissée à l’aide de Origin [103], sauf pour le polycristal *Poly60_1* où les grains analysés avec succès ne sont pas assez nombreux.

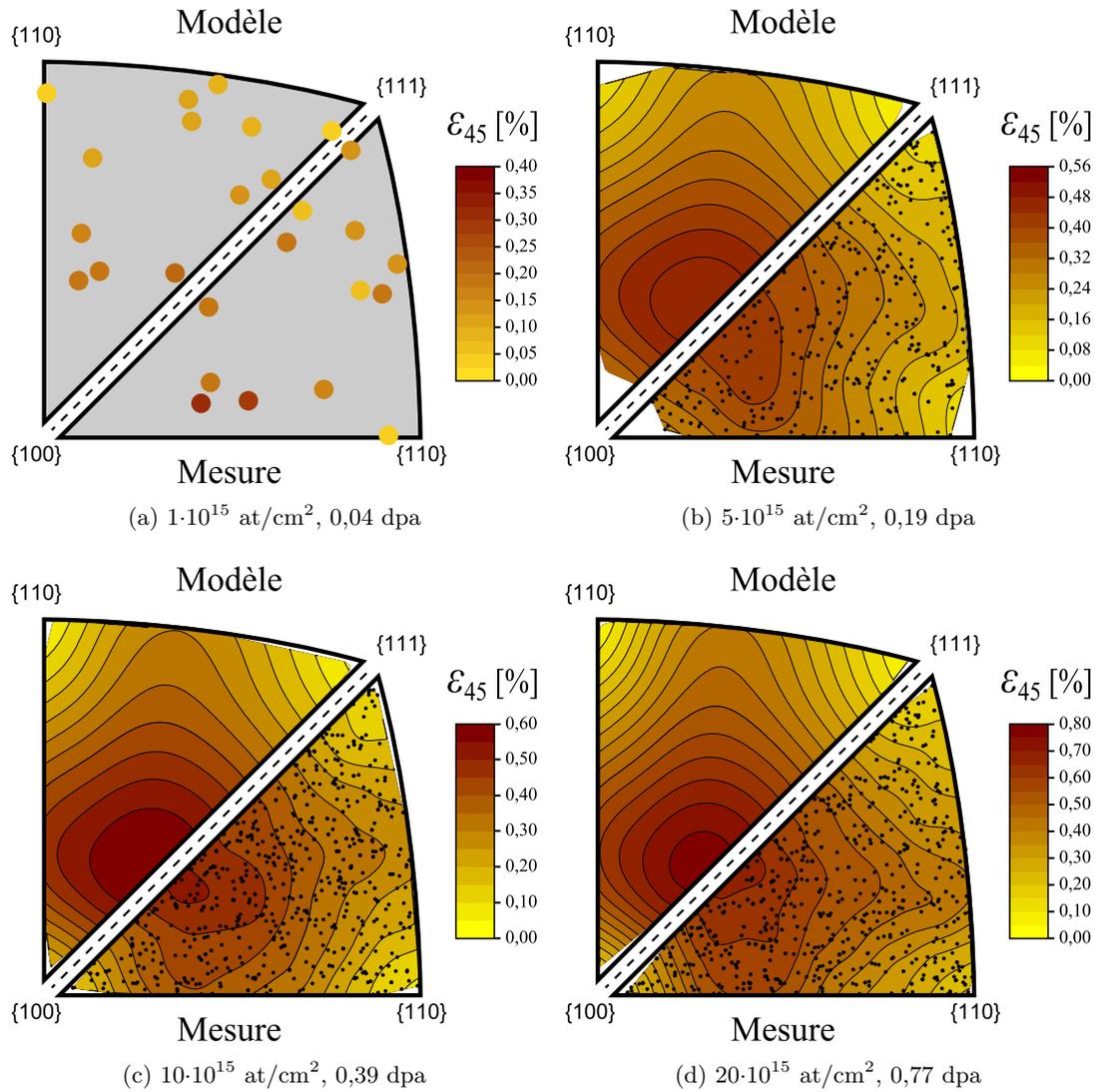


FIGURE 5.7 – Evolution de ε_{45} mesurée par μ -DRX en fonction de l'orientation des grains, pour les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4* implantés en He à 60 keV. La description est identique à celle de la figure 5.6.

Comme pour le polycristal *Poly60_0* (cf. section 4.4.1), le très bon accord entre les déformations mesurées dans la couche implantée et celles calculées valide le modèle pour les polycristaux implantés en He à 60 keV jusqu'à 0,77 dpa.

5.2.2.2 Détermination du gonflement libre à l'échelle macroscopique

Le modèle a également été ajusté sur ces 4 polycristaux à partir des mesures DRX :

- à partir d'analyses en mode $\theta/2\theta$ (cf. section 4.3.2) : les raies de diffraction $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 2\ 0\}$, $\{2\ 2\ 2\}$, $\{4\ 0\ 0\}$ et $\{4\ 4\ 0\}$ ont été utilisées pour cet ajustement.
- à partir de la méthode des $\sin^2\psi$ (cf. section 4.3.3) : les raies de diffraction $\{5\ 1\ 1\}$ et $\{4\ 2\ 2\}$ ont été analysées et utilisées pour cet ajustement pour les polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*. Les raies de diffraction $\{2\ 2\ 0\}$, $\{3\ 1\ 1\}$ ont également été analysées et utilisées pour le polycristal *Poly60_4* (cf. tableau 2.7).

Le gonflement déterminé avec ces deux méthodes macroscopiques est confronté à ceux déterminés à l'échelle microscopique dans le paragraphe 5.2.2.1 pour ces 4 polycristaux *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4* dans la figure 5.8. Un très bon accord est observé entre les trois

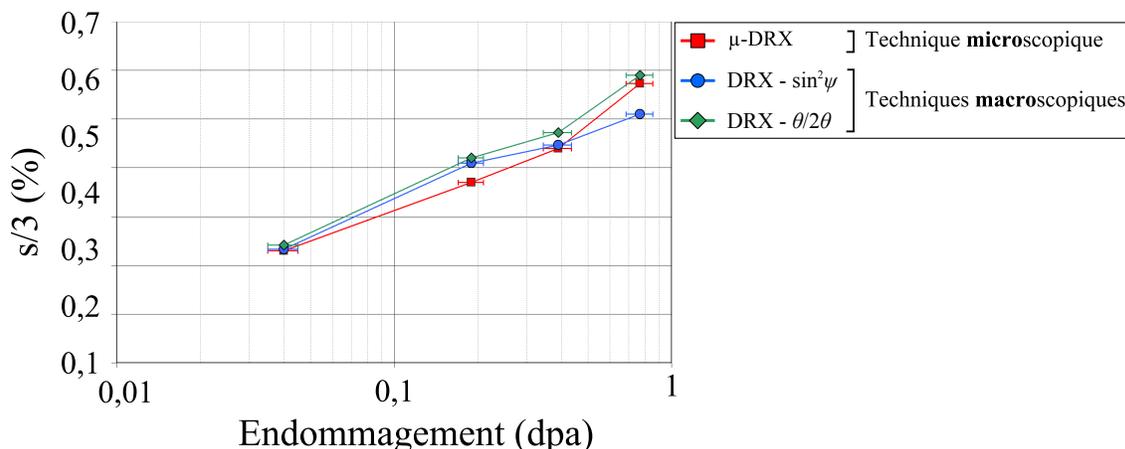


FIGURE 5.8 – Evolution du gonflement libre $s/3$ dans des polycristaux implantés à 60 keV *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*, calculé à partir de mesures DRX aux échelles macroscopique ($\theta/2\theta$ et méthode des $\sin^2\psi$) et microscopique.

méthodes.

Trois aspects différencient les méthodes macroscopiques et la méthode microscopique :

- la statistique est plus faible pour les méthodes macroscopiques : seules quelques orientations $\{h\ k\ l\}$ de grains sont utilisées (associées aux pics de diffraction $\{h\ k\ l\}$), contrairement à la méthode microscopique où plusieurs centaines d'orientations sont utilisées.
- les méthodes macroscopiques moyennent plusieurs grains par orientation $\{h\ k\ l\}$, contrairement à la méthode microscopique qui détermine la déformation dans chaque grain de manière indépendante.

Cependant, les méthodes macroscopiques sont plus facilement accessibles qu'une méthode synchrotron telle que la μ -DRX.

5.2.2.3 *Comparaison du gonflement sur échantillons implantés et dopés en émetteurs α*

Précisions sur la comparaison : La comparaison va être faite entre le gonflement libre dans la couche surfacique implantée en He d'échantillons d' UO_2 et le gonflement isotrope et homogène de pastilles d' UO_2 auto-irradiées dopées en émetteurs α .

Les échantillons implantés étudiés dans cette comparaison, sont les polycristaux d' UO_2 de cette thèse, implantés en He à 60 keV à faible endommagement ($< 0,77$ dpa). L'analyse DRX en mode $\theta/2\theta$ ayant été réalisée sur la totalité de ces polycristaux (listés dans le tableau 2.1), c'est le gonflement libre déterminé par cette méthode qui est utilisé par la suite (cf. sections 4.3.2 et 5.2.2.2). Le gonflement libre de monocristaux implantés à 20 keV déterminé à partir de mesures par DRX macroscopique dans une autre étude [16] et du modèle explicité dans la section 1.3.2.2 est également utilisé pour cette comparaison.

Deux études de pastilles d' UO_2 auto-irradiées, dopées soit en ^{238}Pu [37] soit en ^{241}Am [47], peuvent être utilisées (cf. section 1.2.3.3). Cependant, seule l'étude avec le dopant ^{238}Pu est comparée ici. En effet, elle utilise la même technique que celle utilisée à l'échelle macroscopique dans cette thèse (DRX macroscopique). Le gonflement mesuré dans ces pastilles auto-irradiées est donc celui de la structure cristalline endommagée. En revanche, l'étude avec le dopant ^{241}Am utilise une autre technique, qui mesure également la contribution au gonflement des pores pressurisés en He. La comparaison est donc moins évidente avec les résultats de cette thèse, et ne sera pas abordée ici.

La comparaison est faite entre le gonflement libre de la couche implantée et le gonflement des pastilles auto-irradiées à de mêmes valeurs d'endommagement. Ces valeurs ont été déterminées de la manière suivante :

- Pour les polycristaux implantés en He à 60 keV (cette thèse) : le calcul des valeurs d'endommagement de la couche implantée et leur incertitude est détaillé dans la section 2.2.2.2.
- Pour les monocristaux implantés en He à 20 keV [16] : les valeurs données par les auteurs de cette étude ont été reprises. Elles ont été calculées par SRIM et en utilisant très probablement la méthode détaillée dans la section 1.2.2.2. Il est également probable que ce soit la valeur maximale sur le profil en profondeur de l'endommagement qui ait été choisie.
- Pour les pastilles auto-irradiées dopées en ^{238}Pu [37] : les valeurs sont calculées par les auteurs de cette étude de la manière décrite dans la section 1.2.2.2.

Comparaison : La comparaison entre le gonflement libre des polycristaux implantés en ions He à 60 keV et à 20 keV et le gonflement des pastilles auto-irradiées dopées en ^{238}Pu est affichée dans la figure 5.9.

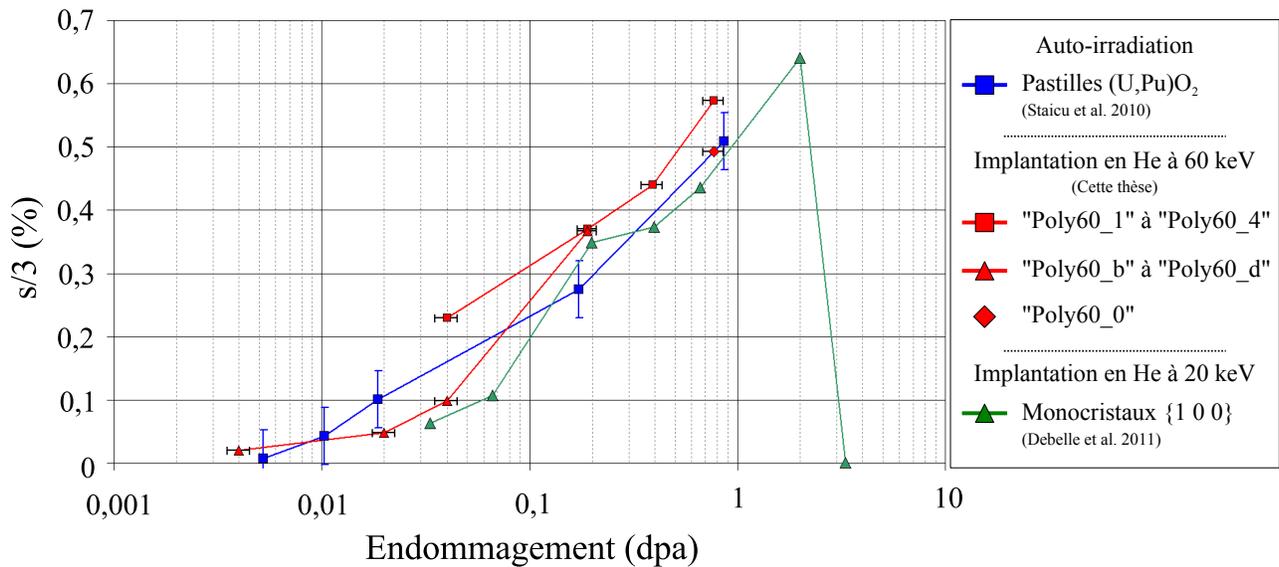


FIGURE 5.9 – Evolution du gonflement libre $s/3$ dans des polycristaux implantés à 60 keV : *Poly60_0*, *Poly60_1*, *Poly60_2*, *Poly60_3*, *Poly60_4*, *Poly60_b*, *Poly60_c* et *Poly60_d* analysés par DRX. La comparaison est faite avec le gonflement obtenu à partir des mesures de l'étude de Debelle *et al.* [16]. L'évolution du gonflement dans les pastilles d'(U,Pu)O₂ auto-irradiées est également donné [37].

D'abord, des différences peuvent être notées dans le gonflement mesuré sur des polycristaux implantés dans des conditions identiques, mais sur des instruments différents. C'est le cas pour les polycristaux *Poly60_1* et *Poly60_d* d'une part (0,04 dpa) et *Poly60_0* et *Poly60_4* d'autre part (0,77 dpa). Ces différences peuvent potentiellement être attribuées à l'incertitude sur le comptage des charges de ces différents instruments.

Ensuite, le bon accord observé avec l'étude [16] montre que le gonflement libre ε_s n'est pas influencé par la microstructure mono/polycristal de l'échantillon (ce qui confirme une précédente observation faite au paragraphe 3.4.3).

Finalement, la comparaison entre le gonflement libre de la couche implantée et le gonflement de pastilles auto-irradiées montre un très bon accord pour différentes valeurs d'endommagement. Les différents écarts peuvent être attribués à l'incertitude liée au calcul de l'endommagement à l'aide de SRIM [35] dans l'étude [37]. Cependant, ce bon accord global suggère que les dégâts créés par l'implantation en He et ceux créés par auto-irradiation (atomes de recul et particules α) sont de même nature.

5.2.2.4 Augmentation de l'anisotropie mécanique de l'UO₂ avec l'endommagement

Les constantes C_{12} et C_{44} ont été ajustées avec le modèle sur les polycristaux analysés par μ -DRX sur un nombre suffisant de grains d'orientations différentes (*Poly60_2*, *Poly60_3* et *Poly60_4*). Leur évolution en fonction de l'endommagement est affichée dans la figure 5.10a. Une forte diminution de C_{12} est observée. La valeur de C_{44} reste relativement constante.

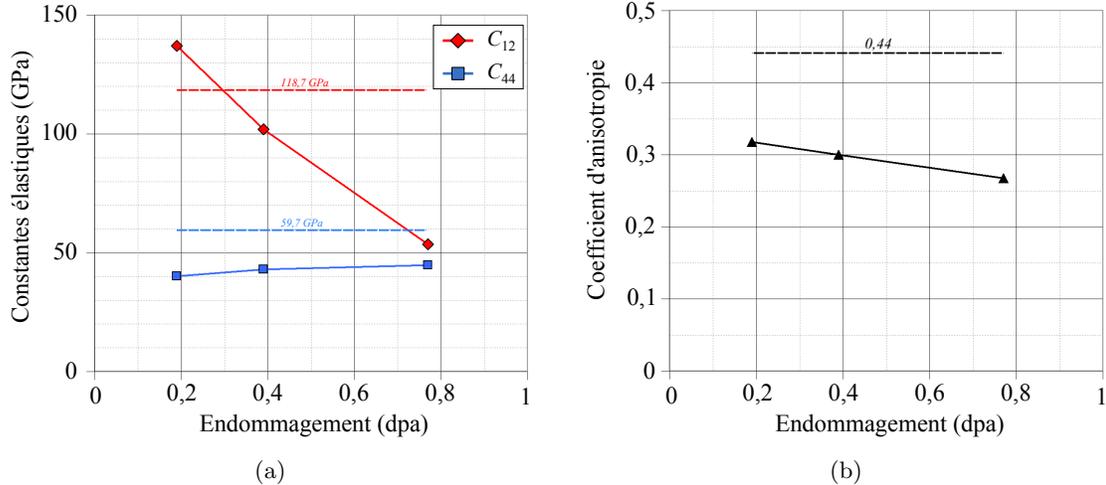


FIGURE 5.10 – Evolution des constantes C_{12} et C_{44} (figure a) et du coefficient d'anisotropie mécanique A (figure b) en fonction de l'endommagement. Les valeurs des constantes C_{12} et C_{44} et du coefficient d'anisotropie dans l'UO₂ vierge sont indiquées en pointillés.

Ces évolutions se répercutent sur le coefficient d'anisotropie mécanique A dans la couche implantée des polycristaux d'UO₂ (équation 1.4), affiché dans la figure 5.10b. L'étude de ce coefficient est d'autant plus intéressante, que l'ajustement du modèle sur les résultats obtenus par μ -DRX permet de le déterminer de manière absolue (cf. section 4.3.1). Dans ce domaine d'endommagement (0,19 à 0,77 dpa), le coefficient d'anisotropie mécanique A de l'UO₂ dans la couche implantée est plus faible que dans l'UO₂ vierge (0,44) et diminue avec l'endommagement. Autrement dit, l'anisotropie mécanique est plus forte pour l'UO₂ endommagé que pour l'UO₂ vierge et augmente avec l'endommagement (entre 0,19 et 0,77 dpa).

5.2.3 Comportement non-élastique aux forts endommagements (0,77 à 2,31 dpa)

Dans cette section, une étude préliminaire des déformations dans la couche déformée des polycristaux implantés en He à 60 keV à de forts endommagements (*Poly60_5* à 1,54 dpa et *Poly60_6* à 2,31 dpa) est faite à l'échelle microscopique par μ -DRX (cf. section 5.2.1).

Sur les clichés μ -DRX, ces trainées diffuses ont une configuration proche de celle des pics \vec{p}_i sur les clichés μ -DRX des polycristaux implantés à des endommagements inférieurs à 0,77 dpa (cf. section 3.3.2) :

- au centre de l'image μ -DRX : il n'y a pas de trainée diffuse.

- en périphérie de l'image μ -DRX : les trainées diffuses s'étalent de manière radiale, vers l'extérieur du cliché par rapport au pic \vec{p}_i .

A ce jour, aucune procédure n'existe pour traiter ces clichés de manière automatique. En effet, la forme de ces trainées diffuses n'est pas adaptée au fit d'une fonction gaussienne 2D (cf. équation 2.26). Un tel fit donne un unique pic \vec{p}'_i par trainée diffuse, ce qui revient à déterminer un unique tenseur G^* pour la couche implantée. Or, ces trainées diffuses témoignent clairement d'une augmentation des microdéformations, témoignant de gradients des déformations importants.

Toutefois, afin d'avoir une première interprétation sur les déformations à fort endommagement, le tenseur G^* a été déterminé à partir de pics \vec{p}'_i positionnés manuellement à l'endroit où les trainées diffuses atteignent 10% de l'intensité du bruit (déterminée sur la totalité du cliché μ -DRX). Cette analyse a été faite pour des clichés μ -DRX collectés en mode polychromatique sur des grains $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 2\ 7\}$ sur les polycristaux *Poly60_5* et *Poly60_6*. Les valeurs des composantes de G^* sont affichées dans le tableau 5.2 pour ces différents grains.

Ces valeurs montrent que le comportement du tenseur G^* est globalement le même que celui sur les implantations à 60 keV à plus faibles endommagements (cf. équation 3.12) :

$$G^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & g_{xz} \\ 0 & 0 & g_{yz} \\ 0 & 0 & g_{zz}^* \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

En outre, ces valeurs baissent avec l'endommagement (entre *Poly60_5* et *Poly60_6*), ce qui corrobore l'hypothèse d'une relaxation des déformations [16].

Toutefois :

- des valeurs non négligeables du cisaillement ε_{45} sont observées pour des grains $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$, ce qui n'est pas le cas pour les plus faibles endommagements (cf. figures 5.7a, 5.7b, 5.7c et 5.7d).
- l'écart type sur les composantes g_{xy} , g_{yx} , g_{yy} , g_{zx} et g_{zy} , négligeable aux faibles endommagements, peut atteindre de l'ordre de 0,2% (notamment pour le polycristal *Poly60_5*).

Ces différences sont donc difficilement interprétables à ce jour.

5.2.4 Conclusions

Le tenseur gradient de déplacement G induit par une implantation en ions He de 60 keV a été caractérisé pour 9 valeurs de la fluence, produisant des endommagements allant de $4 \cdot 10^{-5}$ à 2,31 dpa. Il a été montré que pour l'ensemble de ces fluences, le tenseur G conserve la même expression. Cependant, deux régions doivent être distinguées.

Orientation du grain	g_{zz}^* (ε_3) (%)	$\sqrt{g_{xz}^2 + g_{yz}^2}$ (ε_{45}) (%)	Moyenne des autres composantes (%)
<i>Poly60_5</i> : Implantation à 1,54 dpa (en He à 60 keV à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm ²)			
{1 0 0}	0,87	0,38	0,01±0,03std
{1 1 0}	1,07	0,32	0,03±0,20std
{1 1 1}	1,29	0,64	-0,01±0,18std
{2 2 7}	0,91	0,43	0,02±0,08std
<i>Poly60_6</i> : Implantation à 2,31 dpa (en He à 60 keV à $60 \cdot 10^{15}$ at/cm ²)			
{1 0 0}	0,65	0,14	-0,01±0,11std
{1 1 0}	1,03	0,28	0,01±0,04std
{1 1 1}	1,05	0,09	0,01±0,01std
{2 2 7}	0,93	0,67	-0,01±0,04std

TABLE 5.2 – Déformation g_{zz}^* (ε_3) selon la normale à la surface implantée et cisaillements $\sqrt{g_{xz}^2 + g_{yz}^2}$ (ε_{45}) parallèles à cette surface pour des grains {1 0 0}, {1 1 0}, {1 1 1} et {2 2 7} des polycristaux implantés *Poly60_5* et *Poly60_6*. La moyenne et l'écart type (*std*) des composantes g_{xy} , g_{yx} , g_{yy}^* , g_{zx} et g_{zy} sont également mentionnés. L'ensemble des données indiquées dans ce tableau proviennent de mesures μ -DRX.

Pour un endommagement inférieur à 0,77 dpa, une loi de comportement élastique peut être considérée. Ce résultat a été démontré grâce à l'analyse quantitative des mesures DRX ($\theta/2\theta$), $\sin^2\psi$ et μ -DRX, collectées sur les 4 mêmes disques (pour des endommagements compris entre 0,04 et 0,77 dpa). Dans ce domaine d'endommagement, les valeurs du gonflement isotrope, de même que les constantes élastiques C_{12} et C_{44} peuvent être obtenues. Un excellent accord entre les valeurs données par chaque méthode est à souligner. Pour des endommagements plus faibles ($5 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-2}$ dpa), seules les données $\theta/2\theta$ étaient disponibles. Dans ces cas, il a été vérifié que les variations de ε_3 en fonction de l'orientation présentaient le même comportement que pour des endommagements supérieurs (0,04 à 0,77 dpa) : en d'autres mots, l'anisotropie élastique de l'UO₂ (et donc en régime élastique) reste vérifiée. Dans ce cas, un gonflement isotrope a donc aussi pu être déterminé, au contraire des constantes élastiques. Pour ces endommagements inférieurs à 0,77 dpa, l'ajustement du modèle mécanique sur les données μ -DRX suggère que l'anisotropie élastique de l'UO₂ augmente avec l'endommagement. Ce dernier résultat particulièrement intéressant devra être conforté par des mesures complémentaires.

Pour des niveaux d'endommagement supérieurs (0,77–2,31 dpa), il n'est plus possible de considérer que la couche implantée suit une loi de comportement élastique. Les données μ -DRX et DRX ($\theta/2\theta$) démontrent cette affirmation. Le taux de microdistorsions apparaît nettement

supérieur à ces niveaux d'endommagement que précédemment. Ce comportement est en accord avec celui des monocristaux d' UO_2 implantés en hélium 20 keV [16] : les auteurs assimilent ce stade à une relaxation plastique des contraintes. Dans ce cas aussi, des études supplémentaires devront permettre d'étayer cette hypothèse.

5.3 Augmentation de l'énergie d'implantation : Etude de la variation des déformations en profondeur

Les fortes variations de l'endommagement en profondeur induites par les implantations à 500 et 1500 keV (cf. section 2.2.2) suggèrent que le comportement mécanique de leur couche implantée pourrait être plus complexe que celle d'un polycristal implanté à 60 keV. Une première étude des déformations selon la profondeur est donc faite dans cette partie.

5.3.1 Observation de deux déformations d'intensités différentes dans la couche implantée

5.3.1.1 Mode de déformation de la couche implantée

Les polycristaux implantés en ions He à 500 keV (*Poly500_1*, *Poly500_2*, *Poly500_3* et *Poly500_4*, cf. tableau 2.1) et à 1500 keV ont été analysés par DRX de laboratoire (*Poly1500_1*, *Poly1500_2*, *Poly1500_3* et *Poly1500_4*). La raie de Bragg $\{4\ 0\ 0\}$ est montrée pour les implantations à 500 keV dans la figure 5.11 et à 1500 keV dans la figure 5.12. Il est notable que pour les implantations à 1500 keV, les pics de diffraction issus du substrat sont relativement peu intenses du fait d'une pénétration des rayons X inférieure à la profondeur d'implantation (cf. figure 2.23). C'est pourquoi le doublet ($K_{\alpha,1}$, $K_{\alpha,2}$) ne se voit quasiment plus pour les polycristaux implantés à 1500 keV.

Pour ces deux énergies d'implantation, aucun effondrement des pics caractérisant la couche implantée n'est observé. Ceci suggère que le régime des déformations serait toujours en mode élastique pour les fluences étudiées (de 1,5 à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm² pour 500 keV et de 2 à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm² pour 1500 keV).

5.3.1.2 Identification de deux états de déformation dans la couche implantée

Implantation à 500 keV : L'ajustement des pics de diffraction du polycristal *Poly500_4* montre la présence d'un signal (doublet ($K_{\alpha,1}$, $K_{\alpha,2}$)) provenant du substrat et deux autres signaux à des positions angulaires inférieures. Ceci est illustré pour la raie de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$ dans la figure 5.13a.

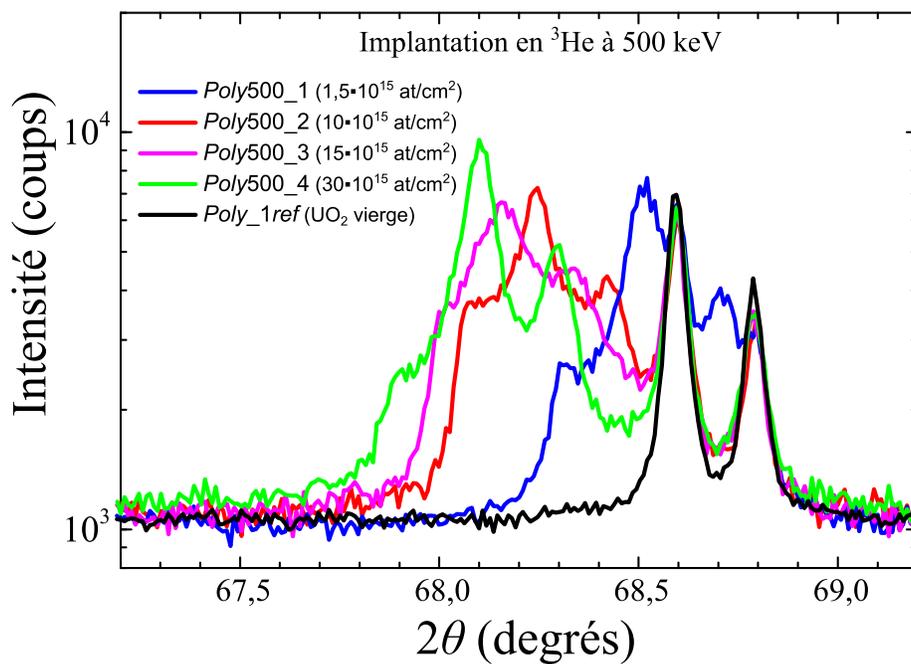


FIGURE 5.11 – Evolution de la raie $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 500 keV de $1,5 \cdot 10^{15}$ à $30 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : *Poly500_1*, *Poly500_2*, *Poly500_3* et *Poly500_4*. Celle du polycristal vierge *Poly_ref1* est également affichée en noir.

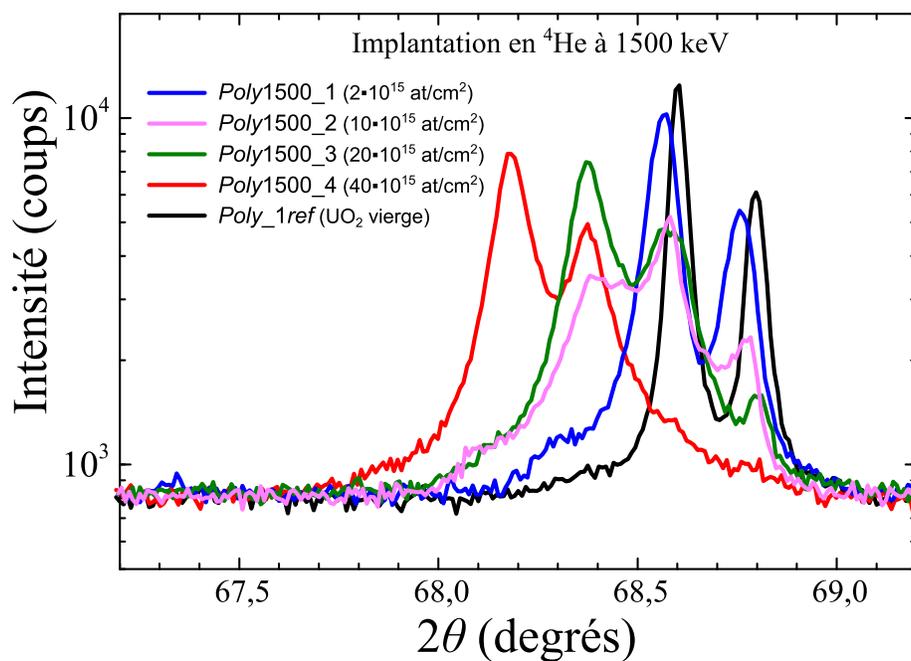


FIGURE 5.12 – Evolution de la raie $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 1500 keV de $2 \cdot 10^{15}$ à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : *Poly1500_1*, *Poly1500_2*, *Poly1500_3* et *Poly1500_4*. Celle du polycristal vierge *Poly_ref1* est également affichée en noir.

La couche implantée est donc à l'origine de deux doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) de diffraction A et B témoignant de deux états mécaniques différents, contrairement aux implantations à 60 keV qui ne montrent qu'un seul doublet en plus de celui du substrat (cf. figure 5.2). Chacun de ces deux états est associé à une source différente (respectivement A et B) de rayons X diffusés sur le chemin du faisceau incident dans la couche implantée :

- l'état A est associé à l'état mécanique de la source A du doublet A intense.
- l'état B est associé à l'état mécanique de la source B du doublet B moins intense et à une position angulaire 2θ inférieure à celle du doublet A .

La différence de position angulaire 2θ implique que les états A et B témoignent de déformations d'intensités différentes (plus grande pour l'état B , d'après les équations 2.28 et 2.30).

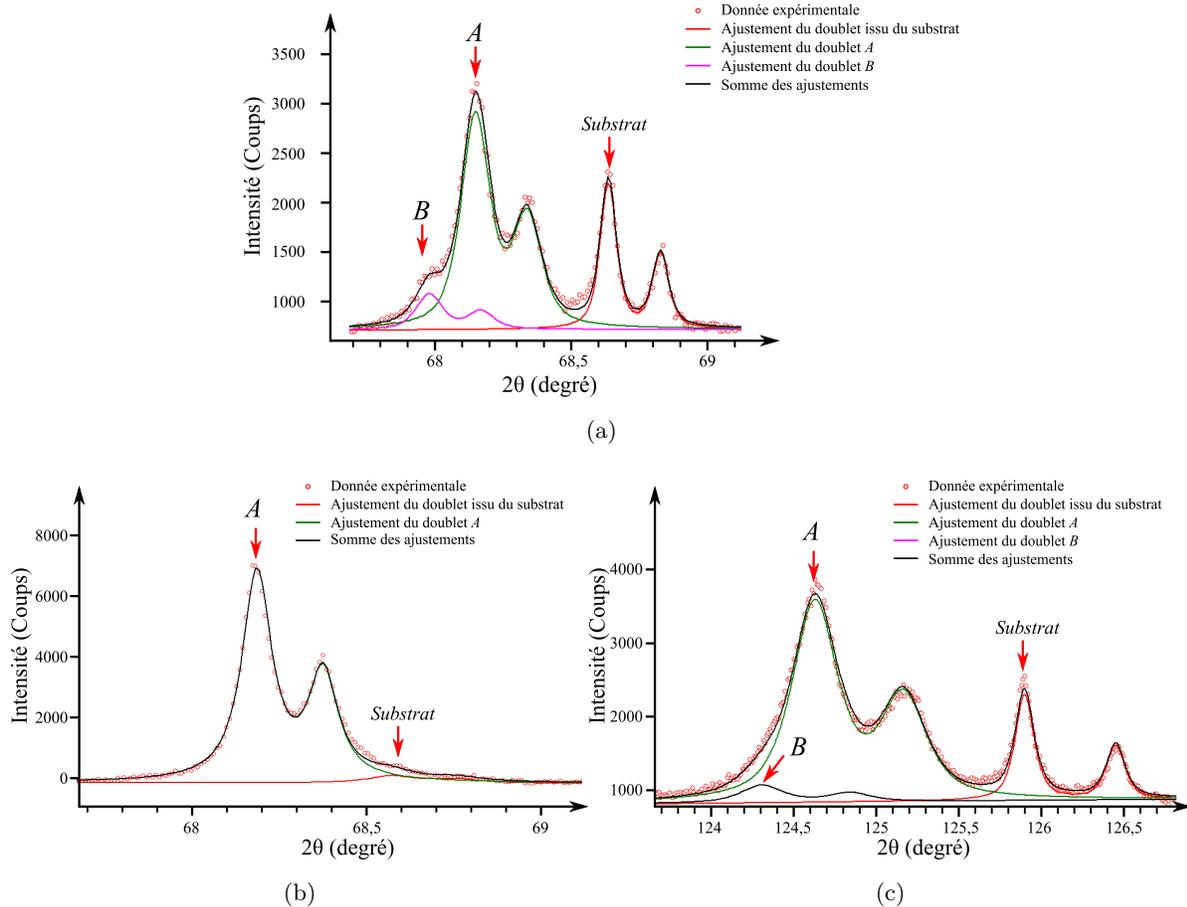


FIGURE 5.13 – Ajustement des doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) sur les raies $\{4\ 0\ 0\}$ du polycristal *Poly500_4* (figure a) et du polycristal *Poly1500_4* (figure b). L'ajustement à plus hauts angles (raie $\{6\ 2\ 0\}$) est donné pour le polycristal *Poly1500_4* (figure c).

Implantation à 1500 keV : L'ajustement de la raie de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue sur le polycristal *Poly1500_4* est donné dans la figure 5.13b. Les pics du substrat n'étant pas assez intenses, la raie de diffraction $\{6\ 2\ 0\}$ est également montrée dans la figure 5.13c.

Ces raies montrent plusieurs doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) : un doublet associé au substrat et un dou-

blet associé à un état de déformation A . Pour les raies à des positions angulaires 2θ supérieures, comme la $\{6\ 2\ 0\}$, le doublet du substrat devient plus intense car la pénétration des rayons X est accrue à ces positions (cf. figure 2.23). En outre, un doublet témoignant d'un autre état de déformation (B) apparaît également avec l'augmentation de cette profondeur de pénétration.

Tout comme l'implantation à 500 keV, deux états mécaniques différents sont présents dans la couche implantée à 1500 keV :

- un état A associé au doublet A ,
- un état B associé au doublet B , témoignant de déformations plus intenses (le doublet de diffraction est à une plus faible position angulaire 2θ par rapport à celui de l'état A).

Il y a cependant une information supplémentaire par rapport à l'étude de l'implantation à 500 keV. En effet, le doublet B apparaît pour les raies de diffraction ayant une pénétration des rayons X assez grande. Ceci suggère que la source B (subissant l'état de déformation B) serait plus en profondeur que la source A (subissant l'état de déformation A). Cependant, la taille ($\sim 0,5$ cm) du faisceau incident en DRX macroscopique, ne permet pas vraiment de conclure quant à la nature de ces deux sources. En effet, elle pourrait également provenir de variations des déformations en surface de l'échantillon (selon \vec{x} et \vec{y}).

5.3.1.3 *Confirmation à l'échelle microscopique par μ -DRX : effet de variation des déformations en profondeur*

Les polycristaux *Poly500_4* et *Poly1500_4* implantés respectivement en He à 500 et 1500 keV ont également été analysés par μ -DRX. Les zooms sur une des tâches de diffraction d'un cliché μ -DRX acquis au centre d'un grain à la surface de chacun de ces polycristaux sont présentés dans les figures 5.14a (*Poly500_4*) et 5.14b (*Poly1500_4*). Le profil d'intensité de ces tâches en fonction de la position sur le cliché indique 3 pics pour ces deux échantillons :

- un pic intense provenant du substrat,
- un pic A provenant de la couche implantée qui subit une déformation,
- un épaulement B qui témoigne d'une déformation différente dans la couche implantée.

Ainsi, les observations faites à l'échelle macroscopique dans la section 5.3.1.2 sont également valables à l'échelle microscopique.

Ces deux états de déformations sont observés par μ -DRX sur une zone en surface d'environ $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ (taille du faisceau incident). La pénétration des rayons X pour les deux tâches illustrées dans les figures 5.14a et 5.14b est supérieure à $5 \mu\text{m}$. Ces faibles dimensions selon \vec{x} et \vec{y} suggèrent que ces deux états A et B ne seraient pas dus à des variations des déformations à la surface mais selon la profondeur (selon \vec{z}).

La couche implantée est donc composée de deux couches A et B , déformées de manière différente. De plus, l'analyse par DRX macroscopique du polycristal implanté à 1500 keV suggère que la couche B est en dessous de la couche A (cf. section 5.3.1.2).

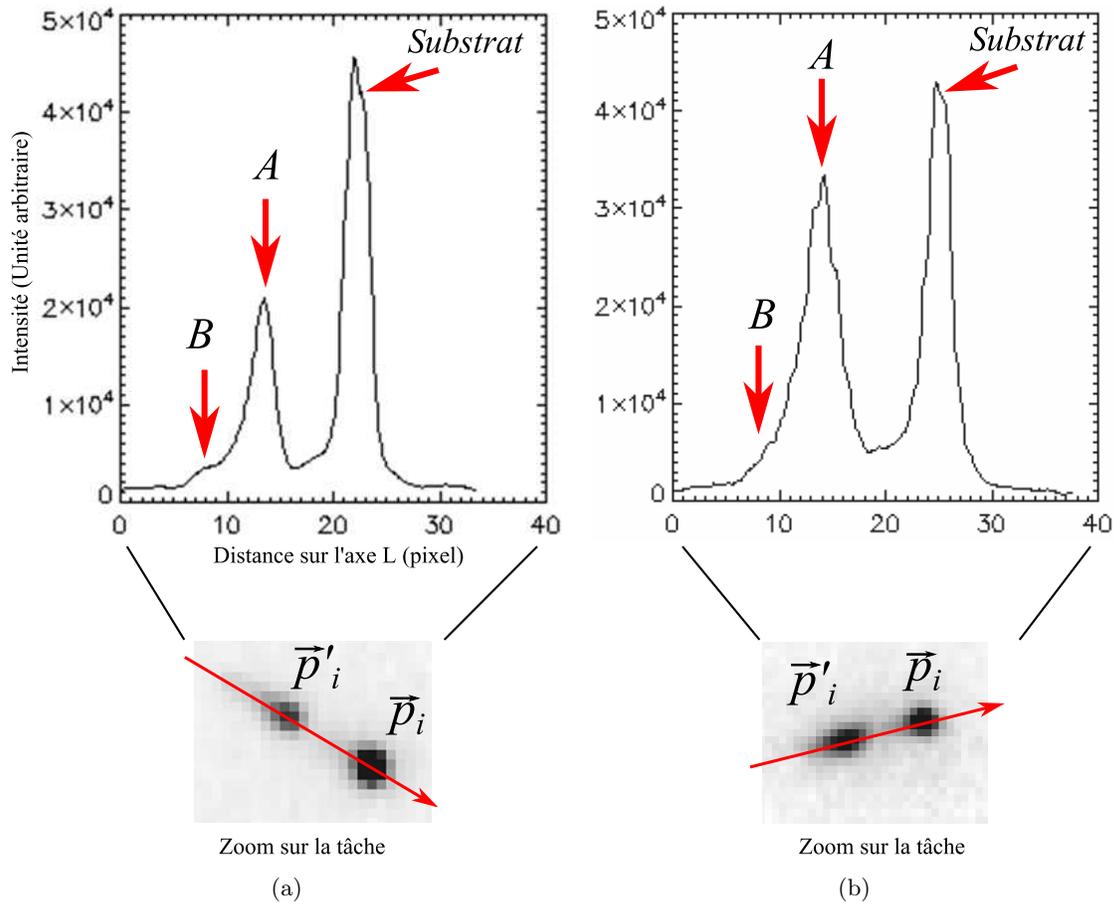


FIGURE 5.14 – Zooms autour d'une tâche de diffraction sur un cliché μ -DRX obtenu sur le polycristal *Poly500_4* (figure a) et *Poly1500_4* (figure b). Le profil d'intensité est également donné sur l'axe (en rouge) reliant les pics \vec{p}_i et les pics \vec{p}'_i .

5.3.1.4 Conclusions

Le profil d'endommagement selon la profondeur est beaucoup plus complexe pour les implantations de polycristaux d' UO_2 en ions He à 500 et 1500 keV, que pour celles à 60 keV. Cette discussion a été menée dans la section 2.2.2.2. Il a été conclu que la couche implantée à 500 et 1500 keV peut globalement être représentée par deux couches superposées ayant des endommagements distincts :

- une couche faiblement endommagée en surface,
- une couche fortement endommagée en dessous.

Ces couches sont elles-mêmes sur le substrat non implanté. Cette géométrie est illustrée dans la figure 2.7.

Dans cette section, il a été montré qu'une couche implantée à 500 et 1500 keV est composée de deux couches superposées déformées différemment :

- une couche A en surface,
- une couche B en dessous, des déformations plus intenses.

Il y a donc une très bonne corrélation de l'évolution en profondeur des déformations avec le profil d'endommagement : le faible endommagement de la couche A induit de plus faibles déformations, le plus fort endommagement de la couche B en induit de plus fortes. L'ordre de superposition des couches A et B , observée par DRX de laboratoire sur l'échantillon à 1500 keV, pourrait toutefois être confirmé par une étude DRX à incidence fixe. A la différence du mode $\theta/2\theta$, l'angle du faisceau incident est fixé et le diagramme de diffraction est acquis en faisant varier l'angle du détecteur seulement. Acquérir des diagrammes de diffraction pour des valeurs croissantes de l'angle du faisceau incident permettrait d'augmenter la profondeur de pénétration des rayons X et donc de faire apparaître les pics de diffraction issus des couches en profondeur.

5.3.2 Détermination des gonflements dans les deux couches A et B

Dans cette section, la nature des déformations des couches A et B est étudiée (*i.e.* les composantes du tenseur G dans ces deux couches).

5.3.2.1 Détermination des déformations dans la couche A

Les mesures des composantes du tenseur G^* dans différents grains des polycristaux $Poly500_4$ et $Poly1500_4$ par μ -DRX sont présentées dans les figures 5.15 et 5.16. Dans le cas du polycristal $Poly1500_4$ implanté à 1500 keV, les mesures présentées ont été prises au centre des grains, sur une cartographie faite sur une surface de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ (cf. tableau 2.8). En effet, de fortes hétérogénéités des déformations sont observées sur la cartographie $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, où les mesures sont faites à des positions aléatoires à la surface des grains.

Dans la procédure automatique le pic le plus intense (état A) a été assimilé au pic \vec{p}'_i autour de chaque pic \vec{p}_i (cf. section 3.3.3.1.a). L'épaule correspondant à l'état B n'a pu être analysé par cette procédure. Ces résultats correspondent donc au comportement mécanique de la couche A en surface. Son comportement correspond à celui du modèle, où seules les composantes ε_3 , ε_4 et ε_5 ne sont pas nulles. La même dépendance de ces composantes envers l'orientation des grains est également observée. En effet, après ajustement du modèle, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées de composantes ε_3 vaut en moyenne 0,07% et 0,06% pour $Poly500_4$ et $Poly1500_4$.

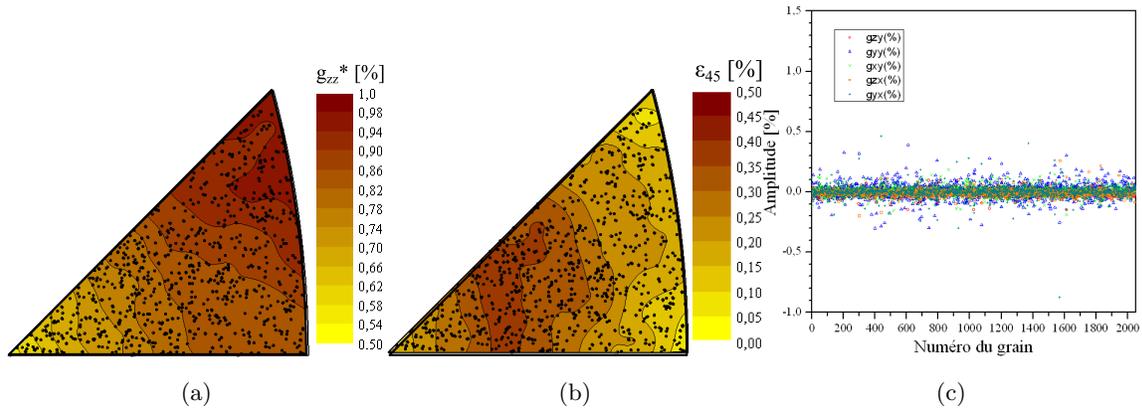


FIGURE 5.15 – ε_3 déterminée au centre des gros grains de la cartographie $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ sur le polycristal *Poly500_4* (figure (a)). ε_{45} est également donnée dans la figure (b). Le graphique (c) donne les valeurs de composantes g_{yx} , g_{zx} , g_{xy} , g_{yy}^* et g_{zy} en fonction du numéro du grain attribué selon l'ordre d'acquisition.

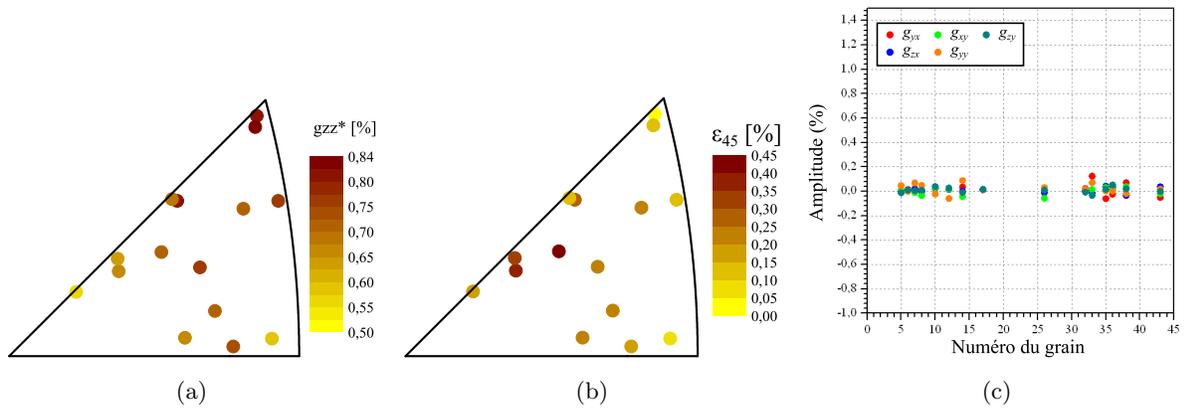


FIGURE 5.16 – ε_3 déterminée au centre des gros grains de la cartographie $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ sur le polycristal *Poly1500_4* (figure (a)). ε_{45} est également donnée dans la figure (b). Le graphique (c) donne les valeurs de composantes g_{yx} , g_{zx} , g_{xy} , g_{yy}^* et g_{zy} en fonction du numéro du grain attribué selon l'ordre d'acquisition.

5.3.2.2 Détermination des déformations dans la couche B

La détermination des déformations dans la couche B est rendue plus difficile, du fait de la faible intensité des pics de diffraction qu'elle produit et de leur proximité avec ceux produits par la couche A . Toutefois, la composante ε_3 a pu être déterminée par DRX de laboratoire en mode $\theta/2\theta$ pour les implantations à 500 keV, car le doublet ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) associé à la couche B est ajustable. Les valeurs de ε_3 déterminées pour différentes raies de Bragg sur le polycristal *Poly500_4* sont disponibles dans le tableau 5.3.

Raie de Bragg	ε_3 (%) dans la couche A	ε_3 (%) dans la couche B
{4 0 0}	0,61	0,86
{4 4 0}	0,80	1,2
{2 2 2}	0,90	1,4

TABLE 5.3 – Valeurs de ε_3 dans la couche A et la couche B déterminées par DRX macroscopique pour différentes raies de Bragg pour le polycristal *Poly500_4*.

Pour des grains de même orientation, les valeurs de ε_3 sont effectivement plus fortes pour la couche B que celles de la couche A déterminées par μ -DRX (cf. section 5.3.2.1) et confirmées par DRX classique (également affichées dans le tableau 5.3).

En outre, la dépendance de ε_3 envers l'orientation des grains est en accord avec le comportement de la couche A ou d'une couche implantée à 60 keV : sa valeur est petite pour des grains {1 0 0}, intermédiaire pour des grains {1 1 0} et grande pour des grains {1 1 1}. Ce résultat suggère que le modèle peut également être ajusté sur les déformations de la couche B . Cependant, des mesures complémentaires permettant de déterminer les autres composantes de G à l'échelle microscopique permettraient de conclure.

5.3.2.3 Détermination du gonflement et comparaison avec l'implantation à 60 keV et l'auto-irradiation

L'ajustement du modèle à partir des mesures DRX en mode $\theta/2\theta$ (cf. section 4.3.2) a permis de déterminer le gonflement libre ε_s :

- de la couche A et de la couche B des polycristaux implantés en He à 500 keV (*Poly500_1*, *Poly500_2*, *Poly500_3* et *Poly500_4*),
- de la couche A des polycristaux implantés en He à 1500 keV (*Poly1500_1*, *Poly1500_2*, *Poly1500_3* et *Poly1500_4*).

La valeur $s/3$ du gonflement libre est donnée dans la figure 5.17 pour la couche A (500 et 1500 keV) et la couche B (500 keV) en fonction de l'endommagement. La valeur de l'endomma-

gement de ces deux couches a été calculée selon les méthodes exposées dans la section 2.2.2.2, et sont disponibles dans le tableau 2.4.

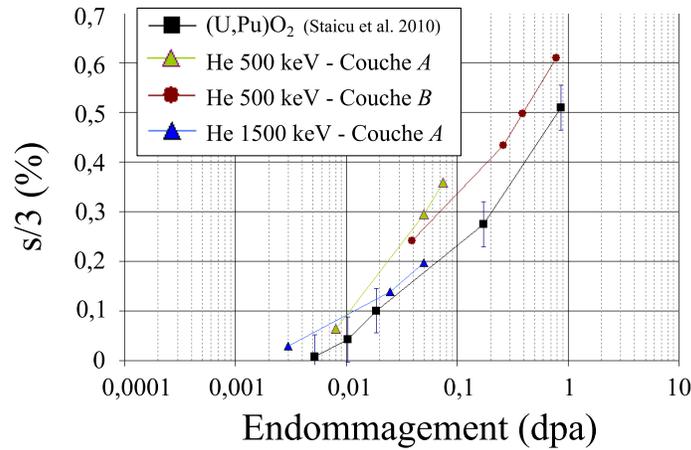


FIGURE 5.17 – Gonflement $s/3$ des couches A et B des polycristaux d' UO_2 implantés en ions He à 500 keV et de la couche A de ceux implantés à 1500 keV, déterminé à partir de mesures par DRX macroscopique. Les gonflements déterminés sur des pastilles de $(U,Pu)O_2$ [37] y sont ajoutés pour comparaison.

Les valeurs du gonflement libre sont semblables en fonction de l'endommagement entre les couches A et B . Ce résultat suggère que ces deux couches se comportent de manière indépendante et que la valeur de leur gonflement libre dépend au premier ordre de la valeur de leur endommagement.

Implications sur la nature des défauts : Le bon accord observé à 500 keV entre le gonflement des couches A et B à même endommagement est riche d'informations sur la nature des défauts cristallins, qui sont responsables de ces déformations. En effet, le freinage des ions He implantés dans la couche A est majoritairement électronique et celui dans la couche B est majoritairement nucléaire (cf. figure 2.2b). Or, l'endommagement de la couche A est calculé comme celui de la couche B , *i.e.* en ne considérant que les défauts créés par freinage nucléaire des ions He. Le bon accord sur le gonflement des deux couches suggère donc que les défauts induisant le gonflement à ces valeurs d'endommagement sont principalement causés par freinage nucléaire.

Ensuite, un bon accord est également observé entre la valeur du gonflement de ces couches implantées (de 0,003 à 0,9 dpa), avec celui d'une pastille auto-irradiée dopée en émetteurs α et donc également celui d'une couche implantée en He à 60 keV à faible endommagement (cf. figure 5.9). Ce résultat suggère donc que les défauts induisant le gonflement sont de même nature pour un endommagement inférieur ou égal à 0,9 dpa (et 0,77 dpa pour l'implantation à 60 keV).

5.3.3 Conclusions

Les comportements mécaniques des couches *A* et *B* des polycristaux implantés en He à 500 et 1500 keV sont en accord avec le modèle développé pour la couche implantée à 60 keV (cf. chapitre 4). Des mesures complémentaires sont toutefois nécessaires pour conclure au sujet de la couche *B*.

Au premier ordre, le gonflement libre de l'une de ces deux couches semble indépendant des déformations de l'autre couche. En effet, la valeur du gonflement libre d'une couche dépendrait principalement de la valeur de son endommagement, calculé dans la section 1.2.2.2 à partir du freinage nucléaire des ions He implantés. Compte tenu des différents modes de freinage des ions He dans ces deux couches (électronique pour la couche *A*, nucléaire pour la couche *B*), ce résultat apporte donc également une information importante sur la nature des défauts responsables de ces gonflements : ils sont principalement créés par freinage nucléaire des ions He. Cette conclusion est également valable pour une pastille auto-irradiée dopée en émetteurs α ou une couche implantée en He à 60 keV à faible endommagement. En effet, leur gonflement sont également comparables à celui des couches *A* (500 et 1500 keV) et *B* (500 keV) à même endommagement (au moins jusqu'à 1 dpa).

De plus, les défauts responsables du gonflement dans ces deux couches semblent être de même nature les défauts créés par une implantation à 60 keV (cf. section 5.2.2.3) ou bien par auto-irradiation à de faibles endommagements. En effet, la valeur de leur gonflement libre sont comparables pour de mêmes valeurs d'endommagement.

5.4 Augmentation de l'énergie d'implantation : Mesure de l'effet des forces intergranulaires sur les déformations

Cette section traite de l'influence de la profondeur d'implantation sur l'hétérogénéité des déformations à la surface d'un grain, et plus particulièrement entre son centre et ses joints avec les grains voisins. Les mesures de ces hétérogénéités sont exposées et commentées sur un grain d'un polycristal implanté en He à 500 keV (*Poly500_0*) et sur celui d'un polycristal implanté à 1500 keV (*Poly1500_0*).

5.4.1 Etude de l'influence de la profondeur d'implantation sur l'effet des forces intergranulaires par calculs par éléments finis

L'impact de l'augmentation de la profondeur de la couche déformée sur l'hétérogénéité des déformations à la surface des grains a été étudié avec des calculs par éléments finis. Pour cela, le cas simple d'un grain cylindrique d'élasticité isotrope a été utilisé (cf. figure 5.18). Il est affecté du

module de Young et du coefficient de Poisson de l'UO₂ calculés dans le cadre isotrope du modèle de Kröner (resp. 220 GPa et 0,32) (cf. section 1.2.1.3). Une contrainte constante radiale, *i.e.* normale au joint de grain circulaire, est appliquée sur une épaisseur δh en surface, représentant la couche implantée. Cette contrainte représente un différentiel de contrainte $\delta\sigma(R)$ entre les grains voisins et le grain étudié. Celle-ci peut être engendrée par des déplacements dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) des polycristaux, qui peuvent varier d'un grain à l'autre selon leur orientation (comme ε_4 et ε_5) [98]. Le calcul permet de suivre l'évolution de $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ dans la couche implantée en

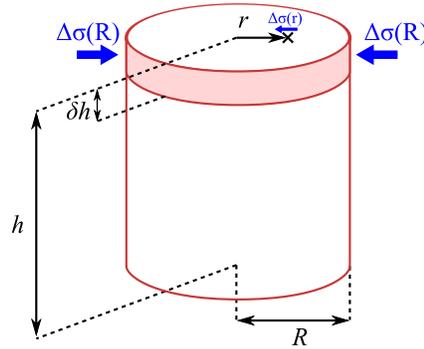


FIGURE 5.18 – Schématisation du grain cylindrique isotrope subissant une contrainte radiale $\delta\sigma(R)$ sur une épaisseur δh de la totalité de la circonférence de son joint de grain circulaire.

fonction de la distance radiale au centre du grain r . Les paramètres dimensionnels entrant en jeu sont le rayon R du grain, l'épaisseur δh de la couche subissant le différentiel de contrainte radiale $\delta\sigma(R)$, ainsi que l'épaisseur totale du grain cylindrique h .

La figure 5.19 montre l'évolution de $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ pour les trois implantations où h est fixé à $9 \mu\text{m}$. L'augmentation de l'épaisseur de la couche implantée à rayon de grain constant provoque

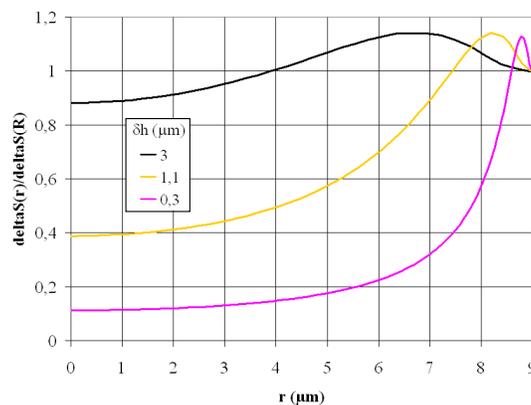


FIGURE 5.19 – Evolution de $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ pour différentes implantations (δh). Le rayon R est fixé à $9 \mu\text{m}$ et h à $9 \mu\text{m}$.

dans le grain étudié :

- une augmentation de l'influence de la contrainte des grains voisins propagée au centre du grain. En effet, $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ augmente de 0,1 à 0,9 à $r=0 \mu\text{m}$ pour une épaisseur de couche

implantée de $0,3 \mu\text{m}$ (60 keV) à $3 \mu\text{m}$ (1500 keV).

- un accroissement de la zone voisine aux joints de grains dans le grain étudié, où l'influence des grains voisins est significative. En effet, le pic de $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ à proximité du joint de grain ($r=9 \mu\text{m}$) s'étale jusqu'à $1-2 \mu\text{m}$ du centre du grain pour 60 keV, $3-4 \mu\text{m}$ pour 500 keV et $6-7 \mu\text{m}$ pour 1500 keV.

Au delà des tendances globales, ce calcul approximatif ne permet pas de discuter plus en avant les valeurs obtenues. En effet, beaucoup de paramètres ayant vraisemblablement une influence sur les déformations ne sont pas pris en compte : la contrainte est uniquement radiale, une géométrie des joints de grains simple est adoptée, l'orientation des grains n'est pas considérée, la variation en profondeur des déformations n'est pas prise en compte. Il permet néanmoins de conclure sur le fait qu'une augmentation de l'énergie d'implantation, et donc de la profondeur de la couche déformée, accroît l'influence des grains voisins sur la déformation d'un grain. Cette influence se situe à la fois à la proximité des joints et à plus faible mesure au cœur du grain.

Ainsi, si les forces intergranulaires sont négligeables pour l'implantation à 60 keV, elles risquent d'augmenter leur influence sur les déformations pour les implantations à 500 et 1500 keV. Cette influence devrait se manifester par des hétérogénéités des déformations à proximité des joints de grains.

5.4.2 Mesure de l'hétérogénéité des déformations à proximité des joints de grains dans des polycristaux implantés à 500 et 1500 keV

Des mesures μ -DRX ont été faites sur de petites surfaces de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ à la surface des polycristaux *Poly500_4* et *Poly1500_4* (cf. tableau 2.8). Les clichés obtenus ont été analysés afin d'obtenir la valeur des composantes du tenseur G^* à chacun des endroits sondés. Cette analyse a été faite à la surface d'un grain de chacun de ces deux polycristaux. Les évolutions des valeurs des composantes g_{xz} (ε_5), g_{yz} (ε_4), g_{zz}^* (ε_3^*) et g_{xy} sont données pour ces deux grains dans les figures 5.20 et 5.21.

Implantation à 500 keV : Pour l'implantation à 500 keV, des hétérogénéités supérieures à 0,1% sont observées. Par exemple :

- des variations de g_{yz} allant jusqu'à 0,2-0,3% sont observées sur la totalité de la surface du grain (figure 5.21c).
- des variations localisées de g_{xz} allant jusqu'à 0,1-0,2% sont observées à $\sim 2 \mu\text{m}$ de distance des joints de grains (figure 5.21b).
- des variations localisées de g_{xy} allant jusqu'à 0,1-0,2% sont observées à 2-4 μm de distance d'un des joints de grains (cf. flèche bleue de la figure 5.21a).

- des variations localisées de g_{zz}^* allant jusqu'à 0,3% sont observées à 6-7 μm de distance d'un des joints de grains (cf. flèche et accolade bleues de la figure 5.21d).

Ces hétérogénéités sont supérieures à celles observées sur le polycristal *Poly60_0* implanté à 60 keV (cf. figure 4.6). Elles semblent également localisées à proximité des joints de grains, ce qui suggère que l'influence des forces intergranulaires devient non négligeable sur les déformations des grains.

Implantation à 1500 keV : Pour l'implantation à 1500 keV, de fortes hétérogénéités sont également observées à proximité des joints de grains. Des variations des composantes pouvant atteindre 0,3% sont mesurées jusqu'à $\sim 5 \mu\text{m}$ des joints grains. En outre, les pics de diffraction issus de la couche implantée se scindent en deux jusqu'à $\sim 6 \mu\text{m}$ d'un des joints de grains (en bleu dans la figure 5.22). Ce phénomène traduit la présence de deux états de déformations distincts dans la couche implantée, ce qui n'a pas été observé sur le grain implanté à 500 keV. Les hétérogénéités de déformation semblent donc plus importantes que pour l'implantation à 500 keV, et localisées à proximité des joints de grains.

Discussion : Ces mesures sont faites sur un seul grain pour 500 et pour 1500 keV. La statistique est donc faible, cependant les hétérogénéités des déformations croissantes avec l'énergie d'implantation corroborent les calculs par éléments finis (cf. section 5.4.1) : l'influence de forces intergranulaires sur les déformations augmente avec la profondeur d'implantation (et donc l'énergie d'implantation).

5.4.3 Conclusions

La couche déformée des polycristaux d' UO_2 implantés en ions He à 500 et 1500 keV est composée de deux couches superposées (cf. section 5.3.2). Ces deux couches subissent des déformations d'intensités différentes mais qui sont globalement compatibles avec le modèle développé sur des polycristaux implantés à 60 keV à de faibles endommagements (cf. chapitre 4).

Cependant, cette section montre que les zones d'hétérogénéités des déformations à proximité des joints de grains sont plus importantes que pour des implantations à 60 keV (cf. section 4.2.2.3). Les mesures menant à ce résultat sont corroborées par des calculs par éléments finis, qui prédisent une augmentation de l'influence des forces intergranulaires avec l'énergie d'implantation (*i.e.* la profondeur d'implantation).

L'hétérogénéité des déformations produites au voisinage des joints de grains par les interactions intergranulaires est ici étudiée sur quelques grains uniquement. Une compréhension complète de ces hétérogénéités nécessite d'une part d'augmenter la statistique en réalisant des mesures sur un plus grand nombre de grains et d'autre part de réaliser des calculs par éléments finis

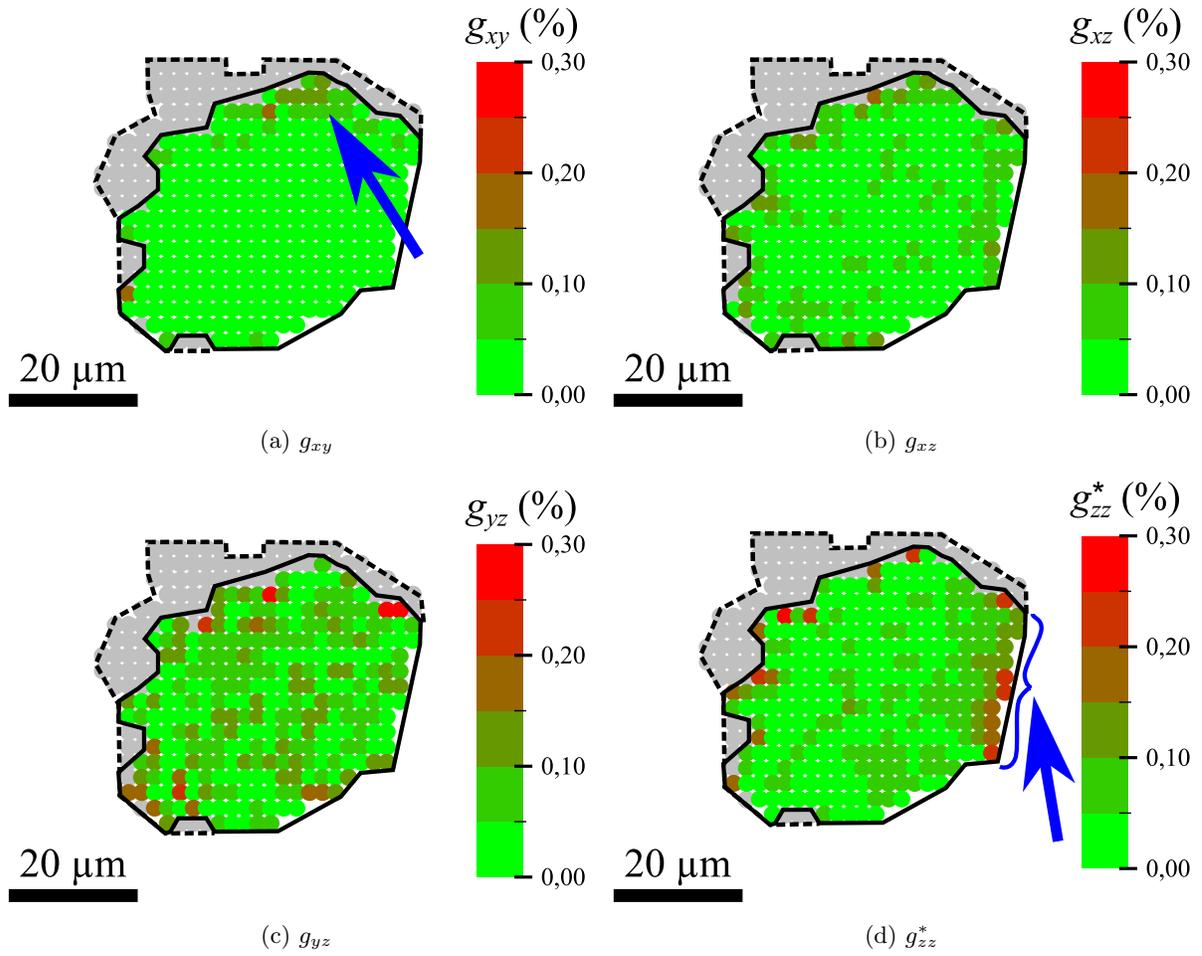


FIGURE 5.20 – Hétérogénéité des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* du tenseur G^* à la surface d'un grain du polycristal *Poly500_4*. La zone en gris n'a pas été caractérisée car un autre grain fin se trouve au dessus du grain étudié et subit la majorité de l'implantation.

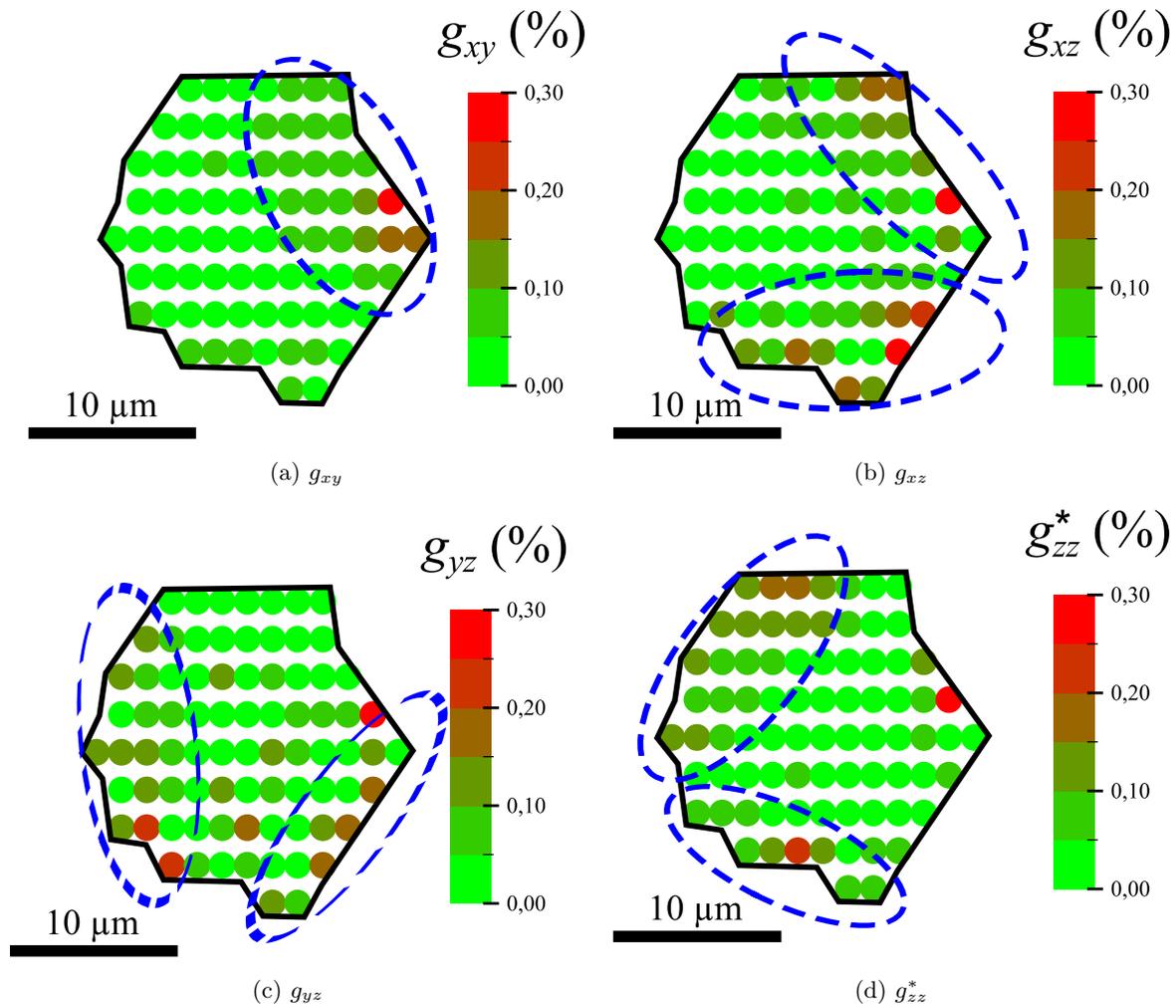


FIGURE 5.21 – Hétérogénéité des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* du tenseur G^* à la surface d'un grain du polycristal *Poly1500_4*.

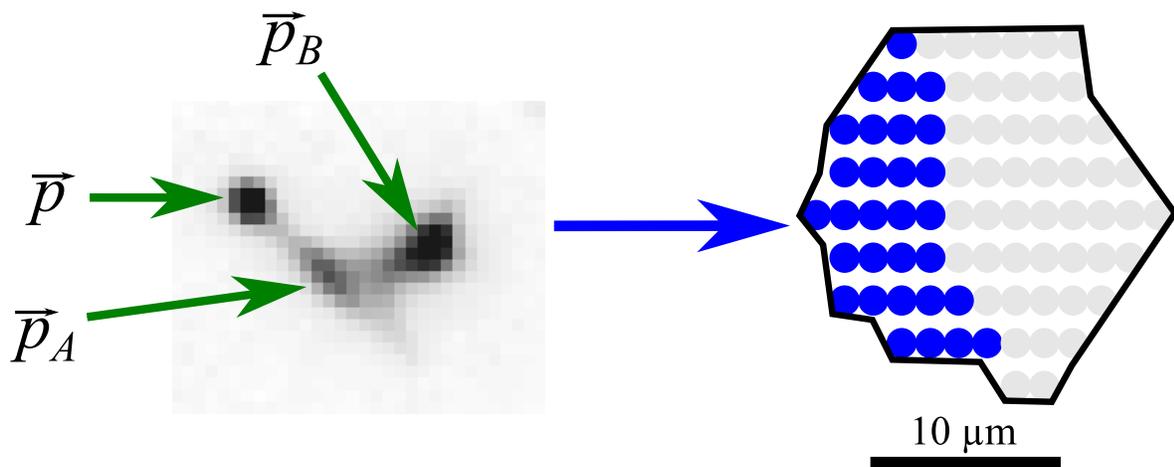


FIGURE 5.22 – Zoom sur une tâche du cliché μ -DRX pris sur la partie gauche de la surface du grain du polycristal *Poly1500_4*. Les deux pics distincts (\vec{p}_A et \vec{p}_B) en plus du pic du substrat (\vec{p}) témoignent de deux états de déformations différents dans la couche implantée.

plus élaborés. Pour ces calculs, la connaissance de la géométrie des joints de grains en profondeur est nécessaire. Pour des grains d'une taille de $18 \mu\text{m}$, cette géométrie n'est pas caractérisable avec les méthodes présentées dans cette thèse et requiert une méthode de caractérisation à 3 dimensions.

5.5 Conclusions

Dans les chapitres 3 et 4, le comportement mécanique d'un polycristal d' UO_2 (*Poly60_0*) a été étudié et modélisé pour un cas relativement simple d'une implantation en ions He surfacique (à 60 keV) et à un endommagement induisant des déformations élastiques intenses (à 0,77 dpa). Fort de ces analyses expérimentales et de cette modélisation, le comportement mécanique de la couche implantée a été étudié dans ce chapitre pour d'autres implantations en He :

- à 60 keV à d'autres fluences d'implantation, afin de voir l'influence de l'endommagement de la couche implantée sur les déformations.
- à 500 et 1500 keV à différentes fluences, afin de voir l'influence de la profondeur d'implantation sur les déformations.

Influence de l'endommagement (à 60 keV) : Pour les implantations à 60 keV, la couche implantée adopte deux comportements mécaniques différents en fonction de l'endommagement. Pour des valeurs de 0,77 dpa ou inférieures, le comportement élastique est comparable à celui du polycristal *Poly60_0* étudié précédemment, bien que la valeur du gonflement libre soit croissante avec l'endommagement. En outre, cette valeur est comparable au gonflement isotrope d'une pastille dopée en ^{238}Pu auto-irradiée en particules α . Ceci suggère que les défauts créés, responsables des déformations, seraient de même nature entre les deux techniques (implantation & auto-irradiation par dopage en émetteurs α). Tout comme le dopage en émetteurs α , l'implantation en ions He à 60 keV semble donc offrir un moyen d'étudier le comportement mécanique de pastilles usées lors d'un stockage d'environ 10 et 1 000 (dans le cas de combustibles MOX et UOX respectivement), *i.e.* pour un endommagement inférieur à 0,77 dpa (cf. figure 1.7).

L'implantation offre également la possibilité d'étudier l'évolution de l'anisotropie élastique de l' UO_2 en fonction de l'endommagement jusqu'à 0,77 dpa. Elle montre une augmentation de cette anisotropie (baisse du coefficient d'anisotropie) avec l'endommagement, ce qui n'avait jamais été observé à ce jour à notre connaissance.

Pour de plus faibles endommagements ($< 0,04$ dpa), la procédure de traitement des clichés μ -DRX limite l'analyse des déformations à l'échelle microscopique. L'amélioration de cette procédure pourrait vraisemblablement permettre de repousser cette limite à de plus faibles endommagements encore et donc permettre d'étendre cette étude. L'une des pistes consisterait à

trouver une alternative au logiciel d'ajustement (Fit2D) des pics de diffractions, qui impose une distance minimum relativement importante sur le cliché entre les pics ajustés.

Pour les plus forts endommagements étudiés ($> 0,77$ dpa), la couche implantée subit une augmentation des microdéformations. La déformation normale à la surface implantée (ε_3) semble toujours majoritaire, mais décroît avec l'endommagement. Cette relaxation des déformations est observée aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique dans chaque grain. Une autre étude a également observé cette relaxation à l'échelle macroscopique à des valeurs proches ($\sim 1-2$ dpa) sur des monocristaux d' UO_2 implantés en He à 20 keV [16]. Les auteurs suggèrent que le réarrangement des défauts ponctuels en défauts étendus pourraient en être la cause. Toutefois, afin de conclure sur le comportement mécanique des polycristaux lors de cette transition, ces microdéformations doivent être analysées de manière rigoureuse à l'échelle des grains. La procédure de traitement automatique des clichés μ -DRX, efficace pour des implantations de faibles endommagements, n'est cependant pas efficace dans ces cas de forts endommagements. La réalisation d'une autre procédure est donc nécessaire.

Influence de la profondeur d'implantation : Dans les cas moins surfaciques des implantations à 500 et 1500 keV étudiées dans cette thèse, la couche implantée est composée de deux couches superposées. Ces deux couches semblent avoir un comportement mécanique similaire à celui d'une couche implantée à 60 keV à de faibles endommagements. Cependant, la valeur du gonflement libre diffère entre ces deux couches :

- la couche *A* en surface, faiblement endommagée, subit un gonflement libre relativement faible,
- la couche *B*, plus en profondeur et fortement endommagée, subit un gonflement libre relativement fort.

Ramené à de mêmes valeurs d'endommagement, le gonflement libre de ces deux couches est comparable. Au premier ordre, ceci suggère qu'elles se comportent de manière indépendante l'une de l'autre, et que le gonflement libre d'une couche dépend de son endommagement. D'autre part, le bon accord observé avec le gonflement de pastilles auto-irradiées et le gonflement libre d'une couche implantée à 60 keV à de faibles endommagements, suggère que les défauts créés dans ces deux couches sont également de même nature. Toutefois, ces conclusions sont faites au premier ordre. Afin de pouvoir conclure, d'autres analyses sont donc nécessaires, surtout pour mieux comprendre le comportement de la couche *B*. En effet, la diffraction dans cette couche produit des pics de faibles intensités et avec des positions angulaires proches de ceux de la couche *A*, aussi bien en DRX de laboratoire qu'en μ -DRX, ce qui limite sa caractérisation.

En outre, l'augmentation de la profondeur d'implantation accroît la taille des zones d'hétérogénéités des déformations à proximité des joints de grains, alors qu'elle est négligeable pour

l'implantation à 60 keV à faible endommagement. Cette observation rajoute à la complexité du comportement mécanique d'une couche implantée en He à 500 ou 1500 keV. Afin de comprendre ces hétérogénéités, d'autres caractérisations des déformations doivent être réalisées sur un plus grand nombre de grains. La caractérisation des joints de grains en profondeur est également nécessaire, afin d'obtenir la géométrie 3D des grains analysés. En effet, en plus de l'orientation des grains dont les déformations dépendent, leur géométrie en profondeur est probablement un paramètre clé pour comprendre ces hétérogénéités. Ces caractérisations permettraient de réaliser des calculs pas éléments finis élaborés, tenant compte de la géométrie complète des grains. Ces calculs permettraient alors de mieux comprendre l'origine mécanique (interactions intergranulaires) de ces hétérogénéités.

La variation des déformations en profondeur et en surface des grains complique considérablement leur caractérisation dans des couches implantées en He à 500 et 1500 keV. Le comportement mécanique d'une couche implantée de manière plus surfacique (à 60 keV par exemple) est plus simple et semble donc plus adaptée à une étude des déformations des polycristaux d' UO_2 en fonction de l'endommagement.

Conclusion générale

Ce travail a été entrepris dans le cadre du stockage à long terme des combustibles usés, pour étudier les effets de l'endommagement induit par la désintégration α , sur la stabilité mécanique des pastilles de combustible. La désintégration α a été simulée par l'implantation d'ions hélium dans une fine couche en surface d'échantillons d'UO₂. Deux points particuliers ont été regardés : le gonflement de la couche implantée, qui a été comparé au gonflement d'une pastille de combustible auto-irradiée ; et les hétérogénéités de déformation à proximité des joints de grains comme préalable à une future étude de leur stabilité mécanique en conditions de stockage à sec.

Les déformations dans la couche mince implantée en surface ont été mesurées par micro-diffraction des rayons X en mode Laue. Cette technique non destructive permet de mesurer les différentes composantes des déformations à l'échelle du micromètre, c'est-à-dire dans chaque grain, et même de mesurer les variations spatiales de déformations à l'intérieur d'un grain.

Dans le cas d'une implantation peu profonde par des ions à 60 keV, les déformations sont quasiment homogènes (en profondeur), et cette méthode s'avère très efficace. Les déformations se limitent à trois composantes : une composante $\varepsilon_3(\varepsilon_{zz})$ selon la normale à la surface implantée, et deux composantes de cisaillement $\varepsilon_4(\varepsilon_{yz})$ et $\varepsilon_5(\varepsilon_{xz})$ parallèlement à cette surface. Les valeurs mesurées de la composante ε_{zz} confirment et complètent des mesures antérieures. En revanche, la mesure de composantes ε_4 et ε_5 non nulles est une originalité de ce travail. Finalement, il a été montré que ces trois composantes dépendent fortement de l'orientation des grains.

Une modélisation du comportement mécanique de la couche implantée a été établie, qui reproduit avec précision les mesures dans les différents grains. Elle est basée sur :

- la géométrie du polycristal implanté : une couche mince déformée sur un substrat épais,
- l'anisotropie mécanique de l'UO₂,
- un gonflement libre isotrope, uniforme dans tous les grains de la couche implantée.

Ce modèle permet d'interpréter les mesures de déformations pour évaluer deux caractéristiques mécaniques de la couche implantée, le gonflement et le facteur d'anisotropie élastique :

- L'évolution du gonflement en fonction de la dose implantée, pour des dommages d'irradiation allant jusqu'à 0,77 dpa, est très comparable à la dilatation d'une pastille de combustible auto-irradiée par dopage. L'implantation aux ions hélium constitue ainsi une

alternative à l'auto-irradiation pour étudier les déformations dans les combustibles usés en conditions de stockage définitif, jusqu'à des endommagements représentatifs de 10 ans de stockage pour le combustible MOX, ou 1000 ans pour le combustible UOX.

La méthodologie développée dépasse le cadre de l'entreposage et pourrait être appliquée à l'étude du gonflement cristallin dans des combustibles (U,Am)O₂ sous irradiation. Ces combustibles (couvertures chargées en actinides mineurs) sont envisagés dans le cadre de la transmutation dans des réacteurs à neutrons rapides [107].

La microdiffraction permet une analyse fine des déformations dans la couche implantée à l'intérieur des grains, mais cette méthodologie nécessite un rayonnement synchrotron. Une méthode complémentaire, basée sur des mesures macroscopiques de laboratoire, a été développée, puis utilisée afin d'évaluer le gonflement libre isotrope.

- Le modèle mécanique permet également de mesurer le facteur d'anisotropie élastique de la couche implantée, qui augmente avec les dommages d'irradiation.

La modélisation mécanique a permis, par éléments finis, de calculer l'influence des grains les uns sur les autres, notamment à proximité des joints de grains. Cette influence augmente avec la profondeur de la couche implantée, c'est-à-dire avec l'énergie d'implantation des ions. La mesure des champs de déformations à l'intérieur de quelques grains, pour des implantations à plusieurs profondeurs, confirme les conclusions des calculs : l'hétérogénéité du champ de contrainte à l'intérieur d'un grain est négligeable pour les faibles implantations (60 keV). Pour une implantation plus profonde (500 keV), une zone hétérogène d'environ 3-4 μm autour des joints peut être mesurée. Pour l'implantation la plus profonde (1500 keV), la zone perturbée par les grains voisins s'étend sur une distance encore plus élevée, jusqu'à concerner le coeur du grain.

Perspectives Plusieurs axes peuvent être envisagés pour la poursuite de ce travail.

1. La procédure d'analyse des clichés peut être encore améliorée :

La procédure actuelle ne permet pas d'interpréter de manière automatique des clichés pour de très faibles fluences (0,04 dpa pour He 60 keV), car pour chaque tâche de diffraction le satellite apparaît trop proche de la tâche principale. L'étude de ces faibles fluences est pourtant intéressante pour mesurer les constantes d'élasticité aux faibles endommagements, et par extrapolation, pouvoir les comparer aux valeurs de la littérature mesurées dans des polycristaux d'UO₂ vierge. La microdiffraction pourrait ainsi offrir une alternative aux méthodes de mesures usuelles (ultrasons par exemple).

L'autre limite de la procédure actuelle concerne les fortes fluences ($> 0,77$ dpa). Dans ce cas, le comportement mécanique n'est plus élastique, les clichés sont plus difficiles à interpréter, et la modélisation mécanique doit être étendue à un comportement non élastique.

Ces études à fortes fluences permettraient d'étudier des durées de stockage supérieures à 10 ans pour les combustibles MOX et 1000 ans pour les UOX. Un problème d'interprétation équivalent se pose pour les implantations en produits de fission (Xénon, Krypton), qui simulent l'irradiation en réacteur. Ainsi, la microdiffraction pourrait être un moyen d'appréhender le comportement mécanique du combustible sous irradiation.

2. Dans les études sur les hétérogénéités de déformation à proximité des joints de grains, la géométrie 3D des grains doit être prise en compte. Pour cela, des techniques synchrotron existent et pourraient être appliquées sur des polycristaux d' UO_2 (3D-XRD [108, 109], DAXM (Differential Aperture X Ray Microscopy [70])).
3. Ces travaux ont été menés à température ambiante. Cependant, les températures impliquées dans le stockage du combustible usé sont de l'ordre de 200-300° C et diminuent avec le temps. Dans ces conditions, les défauts cristallins pourraient potentiellement se recombiner, impliquant une relaxation des déformations. Il paraît essentiel de pouvoir examiner ce point, et de réaliser pour cela des mesures par DRX en température [110].

Annexe A

Compléments mécaniques

A.1 Eléments de géométrie

Notations cristallographiques : Un vecteur de coordonnées (h,k,l) se note avec des crochets $[hkl]$. L'ensemble des vecteurs similaires à celui-ci (permutations et changements de signe permis sur les coordonnées de h , k et l) est noté avec des chevrons : $\langle hkl \rangle$.

Un plan est caractérisé par son vecteur normale de coordonnées (h,k,l) . Ce plan est donc noté (hkl) . L'ensemble de plans similaires à celui-ci (permutations et changements de signe permis sur les coordonnées de h , k et l) est noté avec des accolades : $\{hkl\}$.

Définition du repère échantillon : L'échantillon est affecté d'une base orthonormée macroscopique $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, dont l'unité sera généralement le micron (μm) (cf. figure A.1b). Le vecteur \vec{z} est normal à la surface implantée et s'oppose au sens du faisceau d'ions He de l'implantation. Les vecteurs \vec{x} et \vec{y} sont dans le plan de la surface de l'échantillon. Ils sont arbitrairement définis par rapport à la base $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$ propre à l'instrument d'analyse.

Définition des repères cristallin et réciproque : Pour un monocristal d'UO₂, la base orthonormée directe $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ est définie par rapport aux axes de la maille élémentaire cubique de l'UO₂ (cf. figure A.1a). Généralement, l'unité de base dans le référentiel cristallin direct est le nombre de paramètre de maille du matériau. La base du réseau réciproque associé est $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$, qui est reliée à la base directe par le théorème de Bloch :

$$B^T \cdot A = 2\pi I \quad (\text{A.1})$$

où :

$$A = \begin{pmatrix} e_{1x} & e_{2x} & e_{3x} \\ e_{1y} & e_{2y} & e_{3y} \\ e_{1z} & e_{2z} & e_{3z} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad B = \begin{pmatrix} e_{1x}^* & e_{2x}^* & e_{3x}^* \\ e_{1y}^* & e_{2y}^* & e_{3y}^* \\ e_{1z}^* & e_{2z}^* & e_{3z}^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

L'UO₂ étant de symétrie cubique, cette base est également orthonormée.

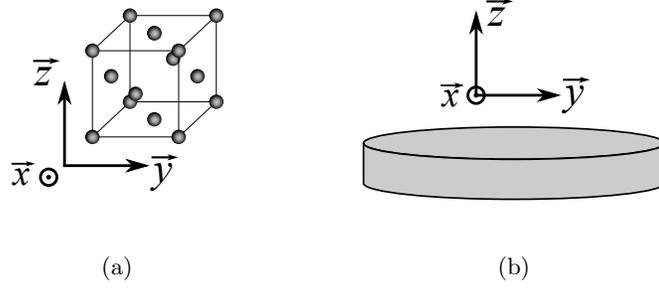


FIGURE A.1 – Illustration de la base cristalline $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ (figure a) et de la base macroscopique $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (figure b).

Matrices de passage et Orientation cristalline : La base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ peut être liée à la base macroscopique $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ par une matrice de passage M_P . Cette matrice est également appelée matrice d'orientation du réseau cristallin. Les transformations des coordonnées d'un vecteur \vec{a} exprimées dans la base cristalline vers celles exprimées dans la base macroscopique et inversement sont exprimées dans les équations A.3 :

$$\vec{a}|_{(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)} = P \cdot \vec{a}|_{(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})} \quad \text{et} \quad \vec{a}|_{(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})} = P^{-1} \cdot \vec{a}|_{(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)} \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$M_P = \frac{1}{l} \cdot \begin{pmatrix} e_{1x} & e_{1y} & e_{1z} \\ e_{2x} & e_{2y} & e_{2z} \\ e_{3x} & e_{3y} & e_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

où l est le paramètre de maille du matériau (en μm). L'orientation du réseau réciproque peut également être définie par la matrice d'orientation M_Q :

$$M_Q = l \cdot \begin{pmatrix} e_{1x}^* & e_{1y}^* & e_{1z}^* \\ e_{2x}^* & e_{2y}^* & e_{2z}^* \\ e_{3x}^* & e_{3y}^* & e_{3z}^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Etant reliée par la relation de dualité du théorème de Bloch, l'orientation du cristal par rapport au réseau direct ou celle par rapport au réseau réciproque sont redondantes.

Dans un polycristal, chaque grain possède une base directe $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ et une base réciproque $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$ qui lui sont propres. Tous les grains d'un polycristal possèdent donc chacun une matrice M_P (direct) ou M_Q (réciproque) permettant de définir leurs orientations respectives par rapport à la base macroscopique.

Orientation réduite (ou vectorielle) : D'autre part, une notation réduite de l'orientation existe. Elle consiste à orienter la base $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$ par rapport au seul vecteur \vec{z} de la base macroscopique. Dans ce cas l'orientation n'est plus une matrice mais un vecteur dont les coordonnées sont celles du vecteur normé \vec{z} dans la base réciproque : $(e_{1z}^*, e_{2z}^*, e_{3z}^*)$. Par exemple, un cristal orienté $[1\ 0\ 0]$ est un cristal dont \vec{z} a pour coordonnées $(1,0,0)$ dans le repère $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$. Cependant, l'information fixant la rotation de $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ autour de \vec{z} par rapport à $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$ est perdue et nécessite l'utilisation de la matrice M_Q .

Orientation exprimée avec les 3 angles d'Euler : Le passage d'un repère à l'autre peut également se décomposer en la succession de 3 rotations. Par convention, le repère d'origine est d'abord tourné avec un angle de précession ψ_E autour de l'axe \vec{z} , puis d'un angle de nutation θ_E autour de l'axe \vec{x} , enfin d'un angle de rotation propre φ_E autour de l'axe \vec{z} . Ces trois angles sont appelés les angles d'Euler [111]. La matrice de passage M_Q de cette combinaison se décompose donc en :

$$M_Q = R_z(\varphi_E) \cdot R_x(\theta_E) \cdot R_z(\psi_E) \quad (\text{A.6})$$

où $R_z(\psi_E)$, $R_x(\theta_E)$ et $R_z(\varphi_E)$ sont les matrices de rotation de la précession, de la nutation et de la rotation propre respectivement. Ainsi, la matrice M_Q s'exprime de la manière suivante :

$$M_Q = \begin{bmatrix} c_\psi c_\varphi - c_\theta s_\psi s_\varphi & -c_\psi s_\varphi - c_\theta c_\varphi s_\psi & s_\psi s_\theta \\ c_\psi c_\theta s_\varphi + c_\varphi s_\psi & c_\psi c_\theta c_\varphi - s_\psi s_\varphi & -c_\psi s_\theta \\ s_\theta s_\varphi & c_\varphi s_\theta & c_\theta \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Avec :

$$c_\psi = \cos(\psi_E), \quad s_\psi = \sin(\psi_E), \quad c_\varphi = \cos(\varphi_E), \quad s_\varphi = \sin(\varphi_E), \quad c_\theta = \cos(\theta_E) \quad \text{et} \quad s_\theta = \sin(\theta_E)$$

A.2 Eléments de mécanique

Gradient de déplacement : En mécanique, la déformation d'un milieu est caractérisée par un champ de déplacement \vec{u} qui déplace chaque point matériel repéré par \vec{a} en un point $\vec{a} + \vec{u}$ [98]. Ainsi, pour de petites déformations, caractériser le comportement mécanique signifie déterminer le tenseur G gradient du champ de déplacement. Il s'exprime dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

Ce tenseur se décompose en la somme de deux termes : un tenseur symétrique de déformation $\underline{\varepsilon}$ et un tenseur antisymétrique de rotation R :

$$G = \underline{\varepsilon} + R = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\alpha_z & \alpha_y \\ \alpha_z & 0 & -\alpha_x \\ -\alpha_y & \alpha_x & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Le tenseur $\underline{\varepsilon}$ peut lui même se décomposer en la somme de deux termes : un tenseur de déformation hydrostatique diagonal $\underline{\varepsilon}_{iso}$ et un tenseur de cisaillement symétrique de diagonale nulle $\underline{\varepsilon}_{cis}$:

$$\underline{\varepsilon} = \underline{\varepsilon}_{iso} + \underline{\varepsilon}_{cis} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & 0 & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Notation de Voigt : Les tenseurs de déformation $\underline{\varepsilon}$ et de contrainte $\bar{\sigma}$ peuvent être écrits en notation de Voigt, c'est-à-dire comme des vecteurs de dimension 6 :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_4 = 2\varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_5 = 2\varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_6 = 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 = \sigma^{xx} \\ \sigma_2 = \sigma^{yy} \\ \sigma_3 = \sigma^{zz} \\ \sigma_4 = \sigma^{yz} \\ \sigma_5 = \sigma^{xz} \\ \sigma_6 = \sigma^{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

et sont reliés par la loi de Hooke, en faisant intervenir la matrice d'élasticité $\bar{\bar{C}}$:

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{C}} : \underline{\varepsilon} \quad (\text{A.12})$$

Composante et orientation : Dans ces travaux, les composantes ε_3 , ε_4 , ε_5 , σ_1 et σ_2 ont une importance particulière. L'influence de la précession ψ_E sur ces composantes est importante pour savoir si leurs valeurs peuvent être affichées en projection stéréographique sans perte d'information (cf. annexe C).

La matrice de transformation $M_z(\psi_E)$, correspondant à la précession $R_z(\psi_E)$ pour passer l'expression des déformations en notation de Voigt du repère échantillon vers le repère réciproque

s'écrit de la manière suivante [98] :

$$M_z(\psi) = \begin{bmatrix} c^2 & s^2 & 0 & 0 & 0 & -cs \\ s^2 & c^2 & 0 & 0 & 0 & cs \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s & c & 0 \\ 2cs & -2cs & 0 & 0 & 0 & c^2 - s^2 \end{bmatrix}, \quad \begin{aligned} c &= \cos(\psi_E), \\ s &= \sin(\psi_E). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, l'influence de la précession ψ_E sur les composantes $\varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5$ est :

$$\varepsilon_3(\psi_E) = \varepsilon_3(0), \quad (\text{A.14})$$

$$\varepsilon_4(\psi_E) = \cos(\psi_E) \varepsilon_4(0) + \sin(\psi_E) \varepsilon_5(0) = \varepsilon_{45} \cos(\psi_{E0} - \psi_E), \quad (\text{A.15})$$

$$\varepsilon_5(\psi_E) = -\sin(\psi_E) \varepsilon_4(0) + \cos(\psi_E) \varepsilon_5(0) = \varepsilon_{45} \sin(\psi_{E0} - \psi_E) \quad (\text{A.16})$$

avec :

$$\varepsilon_{45} = \sqrt{\varepsilon_4^2(0) + \varepsilon_5^2(0)}, \quad \psi_{E0} = \tan^{-1}(\varepsilon_4(0), \varepsilon_5(0)) \quad (\text{A.17})$$

Les termes $\varepsilon_3, \varepsilon_{45} = \sqrt{\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2}$ ne dépendent donc pas de la précession, contrairement à ε_4 et ε_5 .

La matrice de transformation $N_z(\psi_E)$, correspondant à la précession $R_z(\psi_E)$ pour passer l'expression des contraintes en notation de Voigt du repère échantillon vers le repère réciproque s'écrit de la manière suivante [98] :

$$N_3^T(\psi) = \begin{bmatrix} c^2 & s^2 & 0 & 0 & 0 & -2cs \\ s^2 & c^2 & 0 & 0 & 0 & 2cs \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s & c & 0 \\ cs & -cs & 0 & 0 & 0 & c^2 - s^2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, l'influence de la précession ψ_E sur les composantes σ_1 et σ_2 est :

$$\sigma_1(\psi) = \cos^2(\psi) \sigma_1(0) + \sin^2(\psi) \sigma_2(0) - 2 \cos(\psi) \sin(\psi) \sigma_6(0), \quad (\text{A.19})$$

$$\sigma_2(\psi) = \sin^2(\psi) \sigma_1(0) + \cos^2(\psi) \sigma_2(0) + 2 \cos(\psi) \sin(\psi) \sigma_6(0), \quad (\text{A.20})$$

$$\sigma_6(\psi) = \cos(\psi) \sin(\psi) (\sigma_1(0) - \sigma_2(0)) + (\cos^2(\psi) - \sin^2(\psi)) \sigma_6(0) \quad (\text{A.21})$$

Le terme $(\sigma_1 + \sigma_2)$ ne dépend donc pas de la précession, contrairement à σ_1 et σ_2 .

Annexe B

Compléments sur le relâchement des gaz

Le relâchement d'un gaz présent dans l'UO₂ peut être calculé à partir de sa diffusion D dans ce matériau avec le modèle de Booth [57, 112]. Ce modèle considère le combustible comme un ensemble de cristallites sphériques de rayon a . L'ensemble de ces cristallites possède donc une surface spécifique S/V reliée à a par la relation :

$$S/V = \frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} = \frac{3}{a} \quad (\text{B.1})$$

La résolution de l'équation de diffusion du gaz dans ces cristallites pour des temps assez courts par rapport à la diffusion D du gaz, montre que la fraction f de gaz relâché est proportionnelle à S/V par la relation :

$$f = 6\sqrt{\frac{Dt}{\pi a^2}} \quad (\text{B.2})$$

Annexe C

Compléments sur la projection stéréographique

La projection stéréographique permet d'exprimer une direction d'un vecteur \vec{r} d'une sphère à 3 dimensions (3D) dans un espace à 2 dimensions (2D) tout en conservant les angles. Ceci permet de repérer les orientations vectorielles $\{h\ k\ l\}$ de monocristaux ou de grains de polycristaux par rapport à ces axes sur un espace à 2D.

Du vecteur 3D à la projection stéréographique : Soit $(O, \vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z)$ le repère de l'espace à 3 dimensions, tel que dans ce repère les coordonnées de \vec{r} soient :

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

Soit S une sphère unité de centre O dans cet espace. La projection stéréographique de \vec{r} est définie sur le plan $(O, \vec{a}_x, \vec{a}_y)$, équatorial à cette sphère. La projection stéréographique de \vec{r} sur cette sphère est repérée par le vecteur $\vec{o}\vec{s}$, dont les coordonnées dans $(O, \vec{a}_x, \vec{a}_y)$ sont :

$$\vec{o}\vec{s} = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

Ces notations sont illustrées dans la figure C.1.

La 1^{ère} étape consiste à normaliser \vec{r} , afin d'avoir son intersection P avec la sphère unité, repérée par $\vec{o}\vec{p}$:

$$\vec{o}\vec{p} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

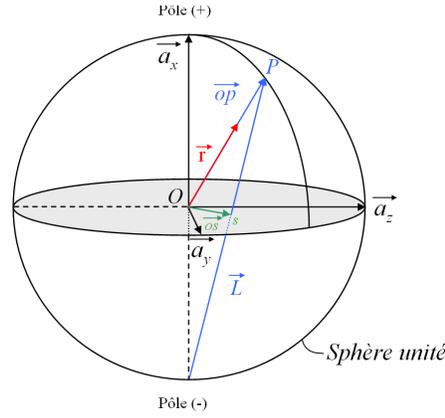


FIGURE C.1 – Illustration de la projection stéréographique.

Le point S , repéré par \vec{os} , est l'intersection entre le vecteur $-\vec{L}$ reliant P au pôle de l'hémisphère opposé : le pôle (-) si P est dans l'hémisphère contenant le pôle (+), et inversement. Ce vecteur $-\vec{L}$ est donc défini de la manière suivante :

- Si $\vec{op} \cdot \vec{a}_x > 0$, alors le pôle opposé est le pôle (-) et :

$$\vec{L} = \vec{op} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

- Si $\vec{op} \cdot \vec{a}_x < 0$, alors le pôle opposé est le pôle (+) et :

$$\vec{L} = \vec{op} - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

Ainsi, les coordonnées de la projection stéréographique \vec{os} , repérant ce point S sont :

$$s_1 = \frac{1}{1+m} \vec{L} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad s_2 = \frac{1}{1+m} \vec{L} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

avec :

$$m = \left| \vec{op} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right| \quad (\text{C.7})$$

Les projections stéréographiques des vecteurs repérant les arêtes d'un cube sont montrées dans les figures C.2a et C.2b.

Repliement de la projection stéréographique, dans le cas cubique de l'UO₂ : De par ses nombreuses symétries, la maille cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de l'UO₂ permet de

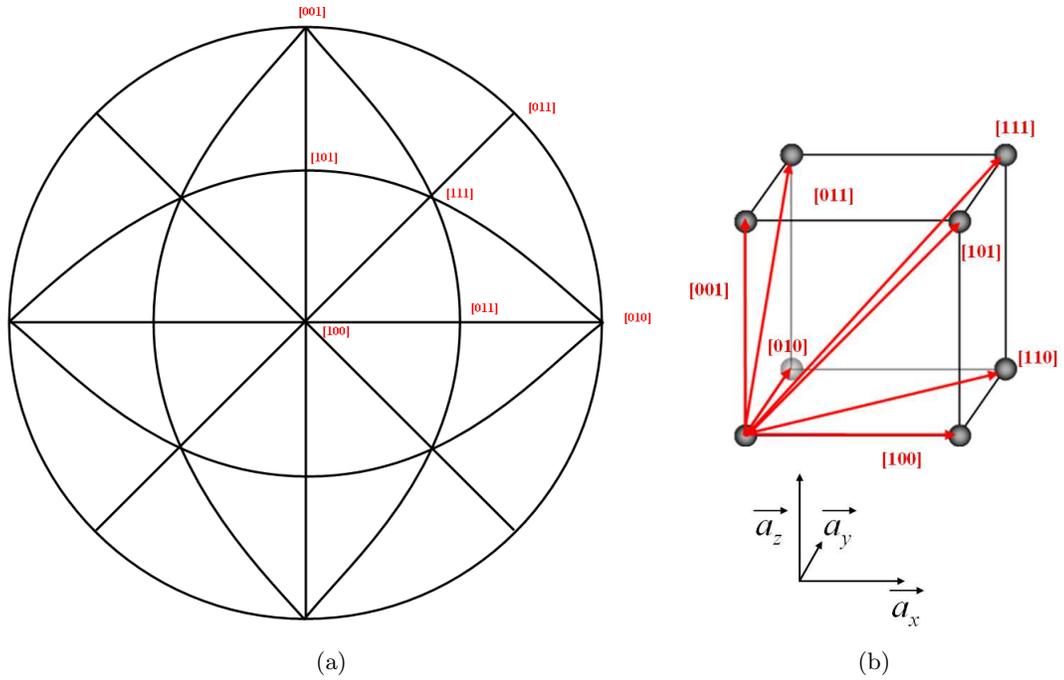


FIGURE C.2 – Projections stéréographiques (figure a) sur le plan équatorial (O, \vec{a}_x, \vec{a}_y) des vecteurs repérant les arêtes d'un cube unité (en rouge sur la figure b).

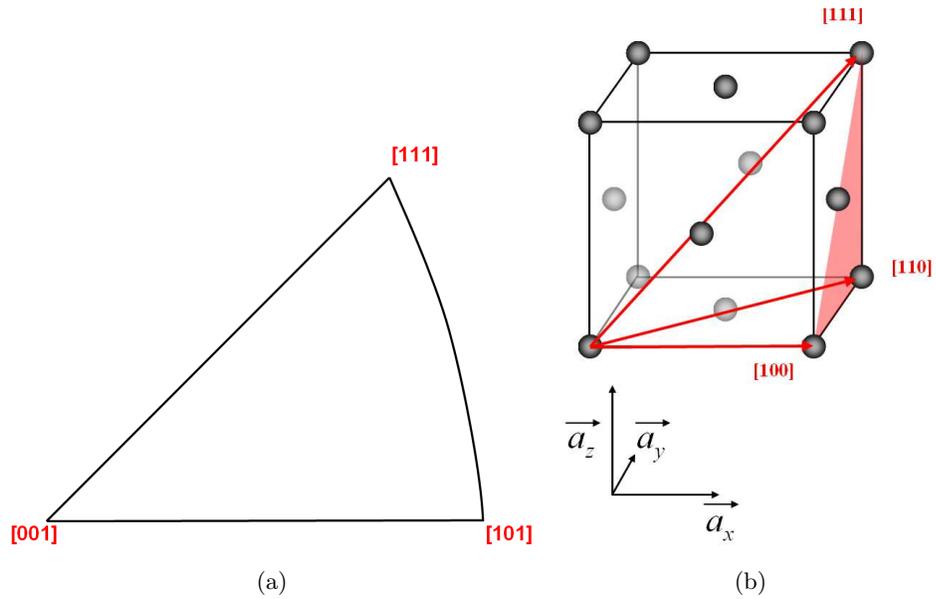


FIGURE C.3 – Le “triangle” $[100]$ - $[110]$ - $[111]$ (en rouge) illustré dans la projection stéréographique (figure a) et dans l'espace 3D (figure b).

ramener tout vecteur d'orientation $[h\ k\ l]$ à une partie de l'espace 3D : un vecteur $[h\ k\ l]$ est équivalent à tout vecteur $\{h\ k\ l\}$ (cf. annexe A). Il en résulte que les projections stéréographiques des vecteurs $\{h\ k\ l\}$ peuvent être ramenées à une portion du plan $(O, \vec{a}_x, \vec{a}_y)$. Dans le cas de l' UO_2 , tous les “triangles” des figures C.3a et C.3b sont équivalents. Par convention, la projection stéréographique sera toujours ramenée au “triangle” $[100]$ - $[110]$ - $[111]$ (en rouge sur les figures C.3a et C.3b).

Affichage de valeurs en projection stéréographique : Il est intéressant d'illustrer la dépendance de la valeur d'une grandeur dépendant de l'orientation dans une projection stéréographique. Ces valeurs sont alors exprimées avec une gamme de couleurs (par exemple). Dans cette thèse, une telle utilisation est faite pour les composantes des tenseurs de déformation $\underline{\varepsilon}$ et de contrainte $\bar{\sigma}$. Cependant, certaines de ces composantes dépendent de la matrice d'orientation totale (les trois angles d'Euler ψ_E , θ_E et ϕ_E), et non de l'orientation vectorielle seulement (les deux 1^{er} angles d'Euler ψ_E et θ_E). Dans ces cas, leurs valeurs ne peuvent être affichées en projection stéréographique sans perdre de l'information. Ainsi, d'après l'annexe A, les valeurs des composantes ε_3 , ε_{45} et σ_H peuvent être affichées en projection stéréographique, contrairement à celles de ε_4 , ε_5 , σ_1 et σ_2 .

Annexe D

Compléments sur le dispositif de μ -DRX

Cette annexe détaille le calcul pour déterminer les coordonnées d'un vecteur de diffusion \vec{K} d'un rayon diffracté à partir de la position du pic qu'il crée sur un cliché μ -DRX [98].

Repères : Les bases $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$ sont respectivement les repères de l'échantillon et de la caméra CCD (cf. figure 2.25). Le point O est le point d'impact du faisceau des rayons X incidents à la surface de l'échantillon. Le point C est défini au milieu de la caméra CCD et a pour coordonnées (x_{cent}, y_{cent}) sur le cliché μ -DRX (en pixel).

Changement de repère : La matrice de passage entre ces deux repères permet d'exprimer les coordonnées (x, y, z) d'un vecteur dans le repère échantillon, vers celles dans le repère de la caméra CCD $(x_{cam}, y_{cam}, z_{cam})$.

$$\begin{pmatrix} x_{cam} \\ y_{cam} \\ z_{cam} \end{pmatrix} = R_z(-\gamma) \cdot R_x(-\beta - \omega) \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) \cos(\beta + \omega) & \sin(\beta + \omega) \sin(\gamma) \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) \cos(\beta + \omega) & \sin(\beta + \omega) \cos(\gamma) \\ 0 & -\sin(\beta + \omega) & \cos(\beta + \omega) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{D.2})$$

où $R_x(-\beta - \omega)$ est la matrice de rotation centrée sur le point O d'un angle $-\beta - \omega$, et $R_z(-\gamma)$ la matrice de rotation centrée sur le point O d'un angle γ .

Du vecteur diffusé vers un point sur la caméra : Le point d'impact d'un rayon sur la caméra CCD, est repéré par un vecteur de coordonnées $(x_{cam}^o, y_{cam}^o, z_{cam}^o)$ dans le référentiel $(O, \vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$. Ce vecteur est proportionnel au vecteur d'onde \vec{k}_{out} de ce rayon diffusé :

$$x_{cam}^o = dd^* \frac{\vec{k}_{out} \cdot \vec{x}_{cam}}{\vec{k}_{out} \cdot \vec{z}_{cam}}, \quad y_{cam}^o = dd^* \frac{\vec{k}_{out} \cdot \vec{y}_{cam}}{\vec{k}_{out} \cdot \vec{z}_{cam}}, \quad \text{avec} \quad z_{cam}^o = dd^* \quad (\text{D.3})$$

où dd^* est la distance minimale entre la caméra CCD en millimètre (cf. figure D.1). Cette

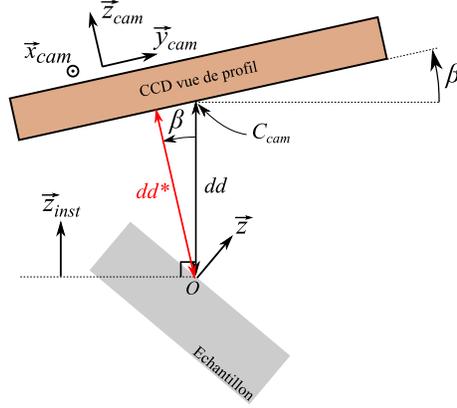


FIGURE D.1 – Relation entre les distances dd^* et dd .

distance dd^* s'exprime en fonction du paramètre de calibration dd de la manière suivante (cf. section 2.4.2.1) :

$$dd^* = dd \cos(\beta) \quad (\text{D.4})$$

Ainsi, dans le référentiel $(C_{cam}, \vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam})$ du cliché μ -DRX, ce point a pour coordonnées (x_{cam}, y_{cam}) (en pixel) :

$$x_{cam}^o = x_{cam} \frac{Lp}{Lm} - x_{cent}, \quad y_{cam}^o = y_{cam} \frac{Lp}{Lm} - y_{cent}, \quad (\text{D.5})$$

où Lp et Lm sont respectivement la largeur de la caméra CCD en pixel et celle en millimètre ($Lp = 2048 \text{ pixels}$ et $Lm = 165 \text{ mm}$).

Inversement, la direction du vecteur diffusé \vec{k}' peut être exprimée de la manière suivante :

$$\vec{k}' \propto \begin{pmatrix} \frac{x}{dd^*} \\ \frac{y}{dd^*} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{D.6})$$

Vecteur de diffusion : Le vecteur de diffusion \vec{K} associé à ce rayon peut s'exprimer à partir des équations 2.2 et 2.4 :

$$\vec{K} = \vec{k}_{out} - \|\vec{k}_{out}\| \cdot \vec{y} \quad (\text{D.7})$$

où \vec{y} est le vecteur portant le faisceau incident, de vecteur d'onde \vec{k}_{in} :

$$\vec{k}_{in} = \|\vec{k}_{in}\| \cdot \vec{y} = \|\vec{k}_{out}\| \cdot \vec{y} \quad (\text{D.8})$$

Donc, à partir de l'équation D.6 :

$$\vec{K} \propto \begin{pmatrix} \frac{x}{dd^*} \\ \frac{y}{dd^*} \\ 1 \end{pmatrix} - \sqrt{\frac{x^2}{dd^{*2}} + \frac{y^2}{dd^{*2}} + 1} \vec{y} \quad (\text{D.9})$$

Indétermination sur la norme de \vec{K} : Le détail du calcul de \vec{K} à partir d'un pic de diffraction sur un cliché μ -DRX en mode polychromatique montre bien qu'on n'obtient que sa direction et non sa norme.

Annexe E

Compléments sur la mesure des microdéformations par la méthode de Warren-Averbach

Un rayon diffracté par une famille de plans cristallins n'est pas ponctuel mais possède une certaine largeur angulaire de par la précision de l'instrument qui ne peut être absolument parfaite, mais également de par des microdéformations. Contrairement aux déformations étudiées à l'échelle macroscopique ou microscopique, elles déforment le cristal très localement et leur moyenne s'annule à plus grande échelle. Rigoureusement, les microdéformations sont l'écart quadratique moyen des déformations à l'échelle nanoscopique. Elles proviennent des contraintes développées au voisinage proche des défauts ponctuels, impuretés, dislocations, joints de grains et surfaces [84]. Cette annexe développe la méthode de la largeur intégrale qui est une variante simplifiée de la méthode de Warren-Averbach [84]. Cette dernière méthode exploite l'intégration du pic étudié, en introduisant b (rad/Å) tel que :

$$b_{exp}(s) = \frac{\int_{pic\ hkl} I(s) ds}{I_{max}} = \frac{\sum_{pic\ hkl} I(s) \Delta s}{I_{max}} \quad (E.1)$$

où I et I_{max} sont l'intensité et l'intensité maximale du pic de diffraction $\{h\ k\ l\}$. Le vecteur \vec{s} de l'espace réciproque est défini par sa norme telle que :

$$s = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (E.2)$$

Ainsi :

$$b_{exp}(\theta_{hkl}) = \frac{\cos(\theta_{hkl}) \sum_{pic\ hkl} I(\theta) d2\theta}{\lambda I_{max}} \quad (E.3)$$

Une partie de l'élargissement des pics de diffraction est due à la précision du dispositif expérimental, il faut donc tenir compte de cette contribution. En envisageant un effet de type

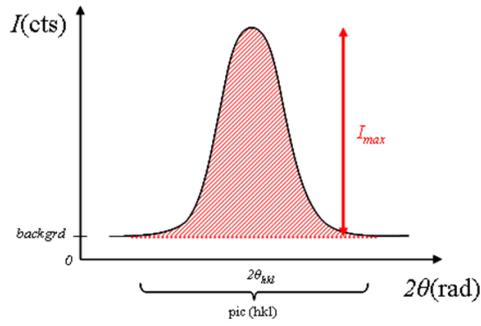


FIGURE E.1 – Illustration de la méthode de la largeur intégrale.

gaussien de la taille des grains et des microdéformations sur l'élargissement des pics, on obtient :

$$b_{corrigé}^2(\theta_{hkl}) = b_{exp}^2(\theta_{hkl}) - b_{dispositif}^2(\theta_{hkl}) \quad (E.4)$$

Dans le cas de microdéformations engendrées par les dégâts d'une implantation la valeur de $b_{dispositif}$ peut être déterminée par une référence non implantée. On obtient alors la relation directement utilisable :

$$b_{corrigé}^2(s) = \frac{1}{D^2} + 2\pi \varepsilon^{*2} s^2 \quad (E.5)$$

En calculant la valeur de $b_{corrigé}$ pour plusieurs pics de diffraction d'un échantillon, on déduit une droite qui nous permet d'obtenir le diamètre moyen des grains D avec l'ordonnée à l'origine et les microdéformations ε^* avec la pente de cette droite.

Table des figures

1.1	Pastilles d'UO ₂ , unités élémentaires du combustible d'un REP [9].	16
1.2	Structure cristalline $Fm\bar{3}m$ de l'UO ₂ décrite à partir du sous réseau d'uranium (figure a) et à partir du sous réseau d'oxygène (figure b).	16
1.3	Cœur d'une dislocation coin de type $\{100\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ dans l'UO ₂ [10].	20
1.4	Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire calculés par SRIM [35] d'un atome ^4_2He à 5,5 MeV (Figure a) et d'un atome $^{234}_{92}\text{U}$ à 90 keV (Figure b) dans l'UO ₂ à 10,74 g/cm ³	21
1.5	Illustration d'une cascade induite par une collision élastique d'un projectile sur les atomes de la matière [8].	22
1.6	Activités massiques α des radioéléments dominants calculées en fonction du temps de stockage, pour un combustible UOX préalablement irradié à 47,5 GWj/tU. Les activités massiques sont données en Tera Becquerel par tonne de Métaux lourds initiaux (Uranium pour l'UOX) [43].	25
1.7	Calcul de la quantité de dommages intégrée tout au long du stockage pour un combustible UOX irradié à 60 GWj/t et un combustible MOX irradié à 47,5 GWj/t. Ce calcul a été fait en considérant 1500 déplacements par désintégration α [41].	26
1.8	Quantité d'He cumulée produite dans les combustibles UOX et MOX (irradiés à 47,5 GWj/t) calculée en fonction du temps de stockage [41].	27
1.9	Désintégration d'une pastille de PuO ₂ après 40 ans de stockage sous atmosphère inerte (N ₂), observée par microscopie électronique à balayage (MEB) [46].	27
1.10	Evolution du gonflement isotrope en fonction de l'endommagement dans des pastilles frittées auto-irradiées : mesuré par DRX sur une pastille dense à 94% de la densité théorique dopée en ^{238}Pu [37], mesuré par métrologie laser sur une pastille dense à 94% de la densité théorique dopée en ^{241}Am et sur une pastille avec un réseau de porosités ouvertes interconnectées, dopée en ^{241}Am [47].	29
1.11	Représentation de la section d'un polycristal d'UO ₂ implanté en ions. La base de l'échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ y est également représentée. La direction de \vec{z} est normale à la surface implantée.	31
1.12	Evolution de la composante ε_3 en fonction de l'endommagement pour un polycristal et un monocristal $\{1\ 1\ 1\}$ d'UO ₂ irradiés en particules α par une source $^{238}\text{PuO}_2$ externe [38, 53].	33

1.13	Evolution de la composante ε_3 en fonction de l'endommagement pour un monocristal $\{1\ 0\ 0\}$ d' UO_2 implanté en He à 20 keV [16].	34
1.14	Relâchement accéléré de l'hélium à proximité des joints de grains, sur un polycristal implanté en $^3\text{He}^+$ à 500 keV à $5 \cdot 10^{15}$ at/cm ² , puis recuit à 800°C durant 4 heures [3, 5]. Ce relâchement accéléré est visible par comparaison entre une image obtenue par microscopie électronique (SEM) (figure a) et une cartographie de la concentration d'hélium faite par μ -NRA (figure b) sur la même zone de ce polycristal d' UO_2	35
1.15	Représentation de la variation spatiale du coefficient de diffusion de l'hélium en fonction de l'éloignement r par rapport au centre du grain, à partir de 800°C, pour un polycristal d' UO_2 implanté en ^3He [3, 4, 61].	36
2.1	Image MEB (Electrons Secondaires) de la surface polie d'un polycristal d' UO_2 vierge recuit à 1400° durant 4H, prise avec un angle d'incidence de 0° (figure a) et d'un polycristal d' UO_2 vierge recuit à 1700° durant 24H suivi d'un polissage O.P.U., prise avec un angle d'incidence de 70° (figure b) [3]. Dans la figure b, l'angle de 70° permet de faire apparaître les joints de grains, qui seraient difficilement visibles avec un angle de 0°.	44
2.2	Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire calculés par SRIM [35] pour un atome ^4He à 60 keV, un atome ^3He à 500 keV et un atome ^4He à 1500 keV dans l' UO_2 à 98% de la densité théorique.	48
2.3	Profils de la concentration en He (%.at) en profondeur obtenus par SRIM [35] dans l' UO_2 de densité 10,74 g/cm ³ implanté en ^4He à 60 keV à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm ² , en ^3He à 500 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm ² et en ^4He à 1500 keV à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm ²	48
2.4	Profils de l'endommagement (dpa) en profondeur obtenus par SRIM [35] dans l' UO_2 de densité 10,74 g/cm ³ implanté en ^4He à 60 keV à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm ² , en ^3He à 500 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm ² et en ^4He à 1500 keV à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm ² . La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum, ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'endommagement sont indiquées pour l'implantation à 1500 keV.	49
2.5	Illustration de la superposition d'une couche déformée sur un substrat non déformé dans le cas d'une implantation en ions He à 60 keV à $10 \cdot 10^{15}$ at/cm ²	50
2.6	Définition de la valeur moyenne de l'endommagement et de l'incertitude associée, pour le cas d'un échantillon d' UO_2 implanté à 60 keV.	51
2.7	Illustration de la superposition de deux couches déformées A et B sur un substrat non déformé dans le cas d'une implantation en ions He à 1500 keV à $40 \cdot 10^{15}$ at/cm ²	52
2.8	Définition des couches A et B , des valeurs moyennes de l'endommagement et de l'incertitude associées, pour le cas d'un échantillon d' UO_2 implanté à 500 et 1500 keV (illustrée sur le cas à 1500 keV).	53

2.9	Illustration de la diffusion d'un rayon monochromatique par deux volumes élémentaires A et B dans cristal.	55
2.10	Illustration de la décomposition de tout vecteur \vec{r} de l'espace direct. Ce vecteur se décompose en un vecteur \vec{r}_n , repérant la maille élémentaire, et en un vecteur \vec{r}_a repérant l'atome dans cette maille élémentaire.	57
2.11	Illustration de la loi de Bragg sur la diffraction des plans (hkl)	58
2.12	Illustration avec les sphères d'Ewald de la diffraction en mode monochromatique (figure a) et en mode polychromatique (figure b) dans l'espace réciproque [75].	60
2.13	Photographie d'un diffractomètre de laboratoire [80].	61
2.14	Schéma d'un diffractomètre de laboratoire, avec les repères de l'échantillon $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et de l'instrument $(O, \vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$	61
2.15	Illustration des grains $\{hkl\}$ d'un polycristal diffractant en géométrie Bragg-Brentano pour un angle $2\theta_{hkl}$	63
2.16	Illustration de la fonction Pseudo-Voigt pour plusieurs valeurs du facteur de Lorentz η , autour d'une position 2θ arbitraire.	64
2.17	Diffractogramme $\theta/2\theta$ obtenu sur le polycristal d'UO ₂ vierge <i>Poly_ref1</i> (les données expérimentales sont en rouge). Le résultat de l'affinement de la structure de l'UO ₂ avec la méthode de Rietveld est donné en noir. La différence entre l'intensité des données expérimentales et cet ajustement est en bleu sur une échelle à part.	65
2.18	Raies de diffraction $\{2\ 0\ 0\}$, $\{3\ 3\ 1\}$ et $\{6\ 2\ 0\}$ de l'UO ₂ vierge obtenues par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur les polycristaux <i>Poly_ref1</i> (recuit de 1400°/4h) et <i>Poly_ref2</i> (recuit de 1700°/24h suivi d'un polissage O.P.U.).	66
2.19	Orientations dans la projection stéréographique des grains d'un polycristal d'UO ₂ diffractant en mode $\theta/2\theta$	67
2.20	Raie de diffraction $\{4\ 0\ 0\}$ de l'UO ₂ obtenues par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur un polycristal vierge d'implantation (<i>Poly_ref1</i>). L'ajustement par une fonction Pseudo-Voigt obtenu par WinPLOTTR2009 [85] est affiché en noir.	67
2.21	Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et du facteur de Lorentz η des raies de diffractions d'un échantillon de référence LaB ₆ et d'un polycristal d'UO ₂ vierge <i>Poly_ref1</i> analysés par DRX de laboratoire en mode $\theta/2\theta$. Leurs valeurs ont été obtenues à l'aide de WinPLOTTR2009 [85].	67
2.22	Penetration L , et profondeur h , en mode $\theta/2\theta$	68
2.23	Profondeurs sondées par DRX dans l'UO ₂ en fonction de l'angle 2θ pour une énergie de 8,0478 keV, calculées avec une atténuation de 90% de l'intensité du rayon diffusé. Pour comparaison, les épaisseurs de la zone endommagée obtenues par calcul pour des implantations en He à 60, 500 et 1500 keV sont indiquées en rouge (cf. tableau 2.2).	69

2.24	Représentation schématique de la ligne BM32 à l'ESRF.	70
2.25	Dispositif μ -DRX affecté des bases de l'instrument $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$, de l'échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et de la caméra $(\vec{x}_{cam}, \vec{y}_{cam}, \vec{z}_{cam})$	71
2.26	Illustration du dispositif μ -DRX dans le mode polychromatique (figure a) et le mode monochromatique (figure b).	72
2.27	Illustrations du système de coordonnées $(2\theta, \chi)$ (figure a) et de l'image μ -DRX (figure b). . . .	73
2.28	Cliché obtenu par μ -DRX en mode polychromatique (avec une bande passante de 5 à 13 keV) sur le monocristal de l'UO ₂ vierge <i>Mono_ref</i> . L'échelle d'intensité du nombre de coups reçus par chaque pixel est définie du blanc au noir. Ce cliché est présenté avec des zooms sur des tâches de diffraction de forme représentative à toutes les autres, sur la figure (a). Le cliché indexé par XMAS [89] est présenté dans la figure (b) : les coordonnées de chaque tâche sont données dans le repère du réseau réciproque.	74
2.29	Orientations {h k l} des 816 clichés μ -DRX acquis sur le polycristal implanté <i>Poly_1ref</i> , affichées en projection stéréographique (points rouges).	75
2.30	Illustration du processus de détermination de l'énergie de diffraction d'un pic sur le cliché μ -DRX. L'énergie du faisceau incident est incrémentée. L'intensité augmente quand cette énergie approche celle satisfaisant le loi de Bragg pour ce pic.	77
2.31	Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur le pic {0 2 6} du monocristal d'UO ₂ vierge (cf. figure 2.28b). La fonction gaussienne ajustée sur ce spectre est indiquée en rouge. . . .	78
2.32	Valeurs de la fonction $F(2\theta, \chi)$ en fonction de la position d'une tâche sur un cliché μ -DRX	78
2.33	Longueur d'atténuation de 10% de l'intensité des rayons X par rapport à l'intensité incidente dans l'UO ₂ , en fonction de leur énergie.	78
2.34	Raie de diffraction {4 0 0} de l'UO ₂ obtenue par DRX en mode $\theta/2\theta$ sur le polycristal d'UO ₂ implanté <i>Poly60_0</i> . Le fit des deux doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) par deux fonctions Pseudo-Voigt obtenus par WinPLOTR2009 [85] est également affichés. Une troisième fonction est ajoutée pour tenir compte du gradient de déformation.	80
2.35	Illustration des repères laboratoire $(\vec{x}_{inst}, \vec{y}_{inst}, \vec{z}_{inst})$ et échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$	81
2.36	Diagrammes $\theta/2\theta$ autour de la position angulaire de la raie de Bragg {4 2 2} du polycristal <i>Poly60_3</i> pour différentes valeurs de ψ	84
2.37	Cliché de μ -DRX obtenu en mode polychromatique (5 à 13 keV) au milieu de la surface implantée d'un monocristal d'UO ₂ implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm ² (<i>Mono60_0</i>). Des zooms sont faits sur des tâches de diffraction au centre et en périphérie du cliché. Un profil d'intensité est donné selon un axe (en rouge) passant par les deux pics de chaque tâche dédoublée.	86
2.38	Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur le pic [2 2 4] d'un grain orienté [4 5 9] du polycristal d'UO ₂ implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm ² (<i>Poly60_0</i>).	88

2.39	Cliché de μ -DRX obtenue en mode polychromatique sur un grain en surface du polycristal d'UO ₂ implanté en He à 60 keV à 20·10 ¹⁵ at/cm ² (<i>Poly60_0</i>). Des zooms sont faits sur des tâches de diffraction au centre et en périphérie du cliché.	89
2.40	Cartographie serrée d'orientation du polycristal <i>Poly60_4</i> . Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes. . .	92
2.41	Cartographie serrée d'orientation du polycristal <i>Poly500_4</i> . Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes. . .	92
2.42	Cartographie serrée d'orientation du polycristal <i>Poly1500_4</i> . Les différents grains, discriminés par leur orientation, sont représentés par des couleurs différentes. . .	93
3.1	Composantes du tenseur déformation $\underline{\varepsilon}_{vierge}^*$ pour les 816 clichés obtenus par μ -DRX en mode polychromatique sur le polycristal implanté <i>Poly_1ref</i> . Les numéros des clichés sont attribués selon leur ordre d'acquisition. Elles ont été obtenues par XMAS [89] et sont exprimées en % dans le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$	100
3.2	Zoom sur la tâche $\{3\bar{3}3\}$ présente sur le cliché μ -DRX d'un grain du polycristal <i>Poly60_0</i> (figure a), disponible dans la figure 3.2. Le profil d'intensité à l'échelle logarithmique est donné sur l'axe (en rouge) passant par les pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i (figure b).	102
3.3	Composantes du tenseur déformation $\underline{\varepsilon}_0^*$ associé aux pics intenses \vec{p}_i pour les 1241 clichés obtenus par μ -DRX en mode polychromatique sur le polycristal implanté <i>Poly60_0</i> . Les numéros des clichés sont attribués selon leur ordre d'acquisition. Ces composantes ont été obtenues par XMAS [89] et sont exprimées en % dans le repère échantillon $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$	103
3.4	Spectre obtenu par μ -DRX en mode monochromatique sur les 6 tâches analysées du grain orienté $[9\ 5\ 4]$ du polycristal <i>Poly60_0</i> . L'énergie E'_i est indiquée pour chaque raie.	105
3.5	Illustration de la procédure de détection du pic \vec{p}'_i issu de la couche implantée autour du pic \vec{p}_i issu du substrat.	110
3.6	Diagramme illustrant la procédure automatique de détermination des tenseurs G^* à partir d'une série de clichés μ -DRX.	111
3.7	Histogrammes comptant le nombre de clichés μ -DRX possédant un nombre N_p de pics \vec{p}_i indexés (figure a), un nombre $N_{p'}$ de pics \vec{p}'_i détectés (figure b) et un nombre $N_{p'}^{ok}$ de pics \vec{p}'_i acceptés lors de l'ajustement du tenseur G^* (figure c). Ces 1241 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté <i>Poly60_0</i>	112
3.8	Valeurs des nombres N_p de pics \vec{p}_i indexés (figure a), $N_{p'}$ pics \vec{p}'_i détectés (figure b) et $N_{p'}^{ok}$ pics \vec{p}'_i acceptés lors de l'ajustement du tenseur G^* (figure c) en fonction de l'orientation du grain indexé sur chacun de clichés μ -DRX. Ces 1241 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté <i>Poly60_0</i> . Une procédure de lissage des valeurs (Krigage) a été appliquée sur chaque projection stéréographique de manière identique avec <i>Origin</i> [103].	112

3.9	Valeur de la distance moyenne entre les positions des pics \vec{p}_i détectées et celles calculées à partir du tenseur G^* ajusté, affichée en fonction de l'orientation du grain indexé sur chaque cliché μ -XRD dans une projection stéréographique. Ces 968 clichés ont été acquis sur le polycristal implanté <i>Poly60_0</i> . Une procédure de lissage des valeurs (Krigeage) a été appliquée sur ces valeurs avec <i>Origin</i> [103].	114
3.10	Composantes du tenseur G^* mesurées dans la couche implantée dans chaque grain sondé par chacun de 968 clichés μ -DRX analysés avec succès dans le polycristal implanté <i>Poly60_0</i> : la composante normale à la surface (g_{zz}^*) en (a), les composantes de cisaillement parallèles à la surface (g_{yz} et g_{xz}) en (b) et les autres composantes (g_{yx} , g_{zx} , g_{zy} et g_{yy}^*) en (c). Le numéro attribué à chacun de ces 968 clichés est attribué selon leur ordre d'acquisition de 0 à 1240. . . .	115
3.11	Représentation des déformations dans un grain du polycristal d' UO_2 implanté en He à 60 keV à $20 \cdot 10^{15}$ at/cm ² (<i>Poly60_0</i>). Cette représentation est également valable pour le monocristal implanté dans les mêmes conditions (<i>Mono60_0</i>).	118
3.12	Valeur de la composante ε_3 du tenseur G dans la couche implantée de chaque grain analysé du polycristal <i>Poly60_0</i> , affichée en projection stéréographique. La figure (a) représente les valeurs, grain par grain. La figure (b) représente les mêmes valeurs mais lissées par Krigeage à l'aide du logiciel <i>Origin</i> [103], où l'orientation de chaque grain est représentée par des points noirs. Les 6 orientations disponibles en DRX classique en plus des orientations $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ sont indiquées par des points verts. L'orientation du monocristal <i>Mono60_0</i> est indiquée par un point bleu.	119
3.13	Valeur de la composante ε_{45} du tenseur G dans la couche implantée de chaque grain analysé du polycristal <i>Poly60_0</i> , affichée en projection stéréographique. La figure (a) représente les valeurs, grain par grain. La figure (b) représente les mêmes valeurs mais lissées par Krigeage à l'aide du logiciel <i>Origin</i> [103], où l'orientation de chaque grain est représentée par des points noirs. . . .	120
3.14	Valeur de la composante ε_3^{s*} du tenseur G^{s*} dans la couche implantée de chaque grain analysé (points noirs) du polycristal <i>Poly60_0</i> , affichée en projection stéréographique (figure a). Les valeurs des autres composantes de ce tenseur ont été forcées à 0. La figure (b) donne l'écart (valeur absolue) $\Delta\varepsilon_3 = \varepsilon_3^{s*} - \varepsilon_3$, où ε_3 a été mesuré précédemment avec l'ajustement des 8 composantes un tenseur G^* . Les valeurs $\Delta\varepsilon_3$ ont été lissées par Krigeage à l'aide du logiciel <i>Origin</i> [103]. . .	121

3.15	Zooms sur des tâches de clichés obtenus sur des grains orientés $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 2\ 7\}$. Ces orientations sont pointées sur la projection stéréographique où les valeurs mesurées de ε_{45} sont affichées (Figure 3.13b). Les pointillés bleus entourent les orientations où les plus fortes valeurs de cisaillement ε_{45} ont été trouvées. Sur ces zooms, les positions mesurées des pics \vec{p}_i et \vec{p}'_i sont indiquées respectivement avec des croix vertes et rouges. Les positions des pics \vec{p}'_i calculées sont indiquées avec des croix bleues. Ce calcul effectué avec le tenseur G^{s*} ajusté et celui effectué avec le tenseur G ajusté dans la section précédente sont donnés sur deux zooms différents d'une même tâche pour chaque grain (respectivement noté " ε_3 " et " $\varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5$ ").	122
4.1	Représentation d'un polycristal vu de profil. La force correctrice $-\sigma_H^0$ appliquée à sa circonférence est indiquée.	130
4.2	Evolution de la valeur de la force $\delta\sigma_r \cdot \vec{e}_r$ en fonction de r (distance au milieu du polycristal). Ce calcul par éléments finis a été fait pour cinq ratios h/R	130
4.3	Schématisation d'un maillage d'éléments finis d'une cartographie serrée.	132
4.4	Variations des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz} calculées par la méthode des éléments finis à la surface des grains de la cartographie serrée du polycristal <i>Poly60_4</i> , implanté en He à 60 keV.	133
4.5	Valeurs des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* déterminées dans la couche implantée des trois plus gros grains de la cartographie serrée du polycristal <i>Poly60_4</i> , implanté en He à 60 keV.	134
4.6	Variation par rapport au centre des valeurs des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* déterminées dans la couche implantée des trois plus gros grains de la cartographie serrée du polycristal <i>Poly60_4</i> , implanté en He à 60 keV.	135
4.7	Valeurs mesurées et calculées des composantes ε_3 (figure a) et ε_{45} (figure b) en fonction de l'orientation de grains pour le polycristal <i>Poly60_0</i>	140
4.8	Evolution de la valeur de la contrainte σ_H^{calc} , calculée avec le modèle, en fonction de l'orientation des grains.	141
4.9	Démarche alternative à l'auto-irradiation pour déterminer la dilatation d'une pastille auto-irradiée à partir d'un polycristal implanté.	144
5.1	Evolution du pic $\{4\ 0\ 0\}$ obtenu par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 60 keV de $1 \cdot 10^{12}$ à $1 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : <i>Poly60_a</i> , <i>Poly60_b</i> , <i>Poly60_c</i> et <i>Poly60_d</i>	150
5.2	Evolution du pic $\{4\ 0\ 0\}$ obtenu par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 60 keV de $1 \cdot 10^{15}$ à $60 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 : <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> , <i>Poly60_4</i> , <i>Poly60_5</i> et <i>Poly60_6</i>	150
5.3	Evolution en fonction de l'endommagement de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction $\{2\ 2\ 2\}$, $\{4\ 4\ 0\}$ et $\{4\ 0\ 0\}$ issues de la couche implantée obtenues par DRX macroscopique (figure a). L'évolution des microdéformations en fonction de l'endommagement est donnée en figure b.	151

5.4	Evolution en fonction de l'endommagement de tâches extraites des clichés μ -DRX collectés dans des grains $\{1\ 1\ 1\}$ des polycristaux <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> , <i>Poly60_4</i> , <i>Poly60_5</i> et <i>Poly60_6</i> . Pour chaque tâche, la position du pic substrat est marquée d'une croix rouge. . . .	152
5.5	Evolution de ε_3 mesurée par DRX à l'échelle macroscopique en fonction de l'orientation des grains ($\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$), pour les polycristaux <i>Poly60_b</i> , <i>Poly60_c</i> et <i>Poly60_d</i> implantés en He à 60 keV.	155
5.6	Evolution de ε_3 mesurée par μ -DRX fonction de l'orientation des grains, pour les polycristaux <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> et <i>Poly60_4</i> implantés en He à 60 keV. Pour chaque polycristal, les résultats mesurés et calculés sont affichés dans deux projections stéréographiques séparées. Celle comportant les valeurs calculées par le modèle a été retournée pour être mise en vis-à-vis de celle comportant les valeurs expérimentales. Sur cette dernière, les points noirs représentent l'orientation de chacun des grains analysés avec succès. La valeur de ε_3 a été lissée à l'aide de Origin [103], sauf pour le polycristal <i>Poly60_1</i> où les grains analysés avec succès ne sont pas assez nombreux.	156
5.7	Evolution de ε_{45} mesurée par μ -DRX fonction de l'orientation des grains, pour les polycristaux <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> et <i>Poly60_4</i> implantés en He à 60 keV. La description est identique à celle de la figure 5.6.	157
5.8	Evolution du gonflement libre $s/3$ dans des polycristaux implantés à 60 keV <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> et <i>Poly60_4</i> , calculé à partir de mesures DRX aux échelles macroscopique ($\theta/2\theta$ et méthode des $\sin^2\psi$) et microscopique.	158
5.9	Evolution du gonflement libre $s/3$ dans des polycristaux implantés à 60 keV : <i>Poly60_0</i> , <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> , <i>Poly60_4</i> , <i>Poly60_b</i> , <i>Poly60_c</i> et <i>Poly60_d</i> analysés par DRX. La comparaison est faite avec le gonflement obtenu à partir des mesures de l'étude de DeBelle <i>et al.</i> [16]. L'évolution du gonflement dans les pastilles d'(U,Pu)O ₂ auto-irradiées est également donné [37].	160
5.10	Evolution des constantes C_{12} et C_{44} (figure a) et du coefficient d'anisotropie mécanique A (figure b) en fonction de l'endommagement. Les valeurs des constantes C_{12} et C_{44} et du coefficient d'anisotropie dans l'UO ₂ vierge sont indiquées en pointillés.	161
5.11	Evolution de la raie $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 500 keV de $1,5 \cdot 10^{15}$ à $30 \cdot 10^{15}$ <i>at/cm</i> ² : <i>Poly500_1</i> , <i>Poly500_2</i> , <i>Poly500_3</i> et <i>Poly500_4</i> . Celle du polycristal vierge <i>Poly_ref1</i> est également affichée en noir.	165
5.12	Evolution de la raie $\{4\ 0\ 0\}$ obtenue par DRX macroscopique pour les polycristaux implantés en He à 1500 keV de $2 \cdot 10^{15}$ à $40 \cdot 10^{15}$ <i>at/cm</i> ² : <i>Poly1500_1</i> , <i>Poly1500_2</i> , <i>Poly1500_3</i> et <i>Poly1500_4</i> . Celle du polycristal vierge <i>Poly_ref1</i> est également affichée en noir.	165

5.13	Ajustement des doublets ($K_{\alpha,1}, K_{\alpha,2}$) sur les raies $\{4\ 0\ 0\}$ du polycristal <i>Poly500_4</i> (figure a) et du polycristal <i>Poly1500_4</i> (figure b). L'ajustement à plus hauts angles (raie $\{6\ 2\ 0\}$) est donné pour le polycristal <i>Poly1500_4</i> (figure c).	166
5.14	Zooms autour d'une tâche de diffraction sur un cliché μ -DRX obtenu sur le polycristal <i>Poly500_4</i> (figure a) et <i>Poly1500_4</i> (figure b). Le profil d'intensité est également donné sur l'axe (en rouge) reliant les pics \vec{p}_i et les pics \vec{p}'_i	168
5.15	ε_3 déterminée au centre des gros grains de la cartographie $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ sur le polycristal <i>Poly500_4</i> (figure (a)). ε_{45} est également donnée dans la figure (b). Le graphique (c) donne les valeurs de composantes g_{yx} , g_{zx} , g_{xy} , g_{yy}^* et g_{zy} en fonction du numéro du grain attribué selon l'ordre d'acquisition.	170
5.16	ε_3 déterminée au centre des gros grains de la cartographie $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ sur le polycristal <i>Poly1500_4</i> (figure (a)). ε_{45} est également donnée dans la figure (b). Le graphique (c) donne les valeurs de composantes g_{yx} , g_{zx} , g_{xy} , g_{yy}^* et g_{zy} en fonction du numéro du grain attribué selon l'ordre d'acquisition.	170
5.17	Gonflement $s/3$ des couches <i>A</i> et <i>B</i> des polycristaux d' UO_2 implantés en ions He à 500 keV et de la couche <i>A</i> de ceux implantés à 1500 keV, déterminé à partir de mesures par DRX macroscopique. Les gonflements déterminés sur des pastilles de (U,Pu) O_2 [37] y sont ajoutés pour comparaison.	172
5.18	Schématisation du grain cylindrique isotrope subissant une contrainte radiale $\delta\sigma(R)$ sur une épaisseur δh de la totalité de la circonférence de son joint de grain circulaire.	174
5.19	Evolution de $\delta\sigma(r)/\delta\sigma(R)$ pour différentes implantations (δh). Le rayon R est fixé à $9\ \mu\text{m}$ et h à $9\ \mu\text{m}$	174
5.20	Hétérogénéité des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* du tenseur G^* à la surface d'un grain du polycristal <i>Poly500_4</i> . La zone en gris n'a pas été caractérisée car un autre grain fin se trouve au dessus du grain étudié et subit la majorité de l'implantation.	177
5.21	Hétérogénéité des composantes g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} et g_{zz}^* du tenseur G^* à la surface d'un grain du polycristal <i>Poly1500_4</i>	178
5.22	Zoom sur une tâche du cliché μ -DRX pris sur la partie gauche de la surface du grain du polycristal <i>Poly1500_4</i> . Les deux pics distincts (\vec{p}'_A et \vec{p}'_B) en plus du pic du substrat (\vec{p}) témoignent de deux états de déformations différents dans la couche implantée.	178
A.1	Illustration de la base cristalline ($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$) (figure a) et de la base macroscopique ($\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$) (figure b).	188
C.1	Illustration de la projection stéréographique.	196

C.2	Projections stéréographiques (figure a) sur le plan équatorial (O, \vec{a}_x, \vec{a}_y) des vecteurs repérant les arêtes d'un cube unité (en rouge sur la figure b).	197
C.3	Le "triangle" [100]-[110]-[111] (en rouge) illustré dans la projection stéréographique (figure a) et dans l'espace 3D (figure b).	197
D.1	Relation entre les distances dd^* et dd	200
E.1	Illustration de la méthode de la largeur intégrale.	204

Liste des tableaux

1.1	Valeurs des constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} déterminées expérimentalement à température ambiante sur des monocristaux d'UO ₂ stœchiométriques et de densité égale à la densité théorique. Le facteur d'anisotropie A est calculé pour chaque étude.	17
1.2	Valeurs des modules de Young E et de cisaillement G dans l'UO ₂ stœchiométrique pour différentes valeurs de densité (95% et 98%), à température ambiante. La valeur à 100% a été extrapolée par la loi de Maxwell [21].	18
1.3	Valeurs des modules de Young E_K et de cisaillement G_K calculées avec le modèle auto-cohérent de Kröner [27, 28] à partir des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} mesurées dans les études [14, 15]. . .	19
1.4	Caractéristiques des désintégrations α des principaux radionucléides mis-en-jeu dans le stockage à long terme. Le temps de demi-vie ($T_{1/2}$), l'énergie de la particule α (E_α), le noyau de recul ainsi que son énergie (E_{recul}) sont renseignés pour chacun [42].	24
2.1	Récapitulatif des échantillons utilisés dans cette thèse. La concentration maximale en Hélium au pic d'implantation est donnée pour chaque implantation ([He]). L'endommagement, considérant aucune recombinaison ou recouvrement, est également donné en tant que valeur représentative d'une couche uniformément endommagée pour les implantations à 60 keV (cf. section 2.2.2). Les valeurs d'endommagement (*) pour les implantations à 500 et 1500 keV sont données dans le tableau 2.4.	47
2.2	La valeur maximale, la profondeur correspondant à ce maximum (centre) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics présents sur les profils d'endommagement et de concentration en He sont données pour des énergies d'implantation de 60, 500 et 1500 keV en ions He. La valeur maximale, dépendant de la fluence d'implantation (cf. section 1.2.2.2), est ici donnée pour des fluences choisies arbitrairement.	50
2.3	Délimitations en profondeur des différentes couches observées sur les profils d'endommagement pour des implantations à 60, 500 et 1500 keV. Pour l'implantation à 60 keV, la géométrie est modélisée par une seule couche. Pour les implantations à 500 et 1500 keV, la géométrie est modélisée par deux couches superposées A et B	52
2.4	Les valeurs d'endommagement des couches A et B pour les implantations à 500 et 1500 keV. . .	53

2.5	Raies de diffraction présentes sur un diagramme de diffraction acquis en mode $\theta/2\theta$ sur un polycristal d'UO ₂ comportant des grains d'orientations uniformément réparties. Leurs positions angulaires sont également données, pour une longueur d'onde de 1,5405 Å ($\lambda_{K\alpha,1}$).	66
2.6	Profondeur maximale h_{max} atteinte par des rayons X diffractés et produisant une tâche sur un cliché μ -DRX	79
2.7	Détails des caractérisations “ $\sin^2\psi$ ” menées sur les polycristaux <i>Poly60_1</i> , <i>Poly60_2</i> , <i>Poly60_3</i> et <i>Poly60_4</i> . Pour chaque, les pics de diffraction {h k l} analysés en $\theta/2\theta$ pour 9 valeurs différentes de ψ sont indiquées. Ces 9 valeurs de ψ données. Le pas en 2θ , le temps de comptage $t_{2\theta}$ et la vitesse de rotation en ϕ (notée ω_ϕ dans ce tableau) de l'échantillon pour chaque pas sont également donnés.	91
2.8	Liste des cartographies μ -DRX larges et serrées collectées sur différents polycristaux. Leur taille, ainsi que le pas en \vec{x} et en \vec{y} entre chaque cliché sont données. La bande passante du faisceau incident, le temps de comptage pour chaque cliché, et le nombre de clichés acquis par cartographie sont également indiqués.	93
2.9	Liste des spectres μ -DRX collectés sur différents échantillons. Les tâches de diffraction analysées, le domaine énergétique et le pas de ces spectres, ainsi que le temps de comptage pas cliché sont indiqués.	94
3.1	Moyenne et écart type, sur les 6 tâches analysées, de la différence entre les valeurs calculées et mesurées de l'énergie de diffraction dans le substrat ($\Delta E_i = E_{i\text{mesure}} - E_{i\text{calcul}}$). La valeur moyenne et l'écart type de la composante ε_{xx} résultant de ces différences sont également donnés.	106
3.2	Moyenne et écart type sur les 6 tâches analysées de la différence entre les valeurs calculées et mesurées de l'énergie de diffraction dans la couche implantée ($\Delta E'_i = E'_{i\text{mesure}} - E'_{i\text{calcul}}$). . .	116
3.3	Composante g_{zz} mesurée sur le polycristal d'UO ₂ implanté <i>Poly60_0</i> à l'échelle macroscopique par DRX de laboratoire. Les valeurs sont données pour des grains orientés {h k l} correspondant à chaque pic de diffraction disponible en mode $\theta/2\theta$. Les valeurs de g_{zz}^* mesurées par μ -DRX en mode polychromatique sont également indiquées pour ces orientations. Celles-ci sont obtenues en moyennant la valeur obtenue sur tous les grains de même orientation {h k l} avec une tolérance de 4° sur celle-ci. Les écarts types associés à ces moyennes sont également donnés (<i>std</i>). Les valeurs de g_{xx} déduites de la comparaison entre les valeurs de g_{zz} et de g_{zz}^* sont également indiquées.	117
4.1	Valeurs du gonflement libre $s/3$, des constantes élastiques C_{12} et C_{44} , et du coefficient d'anisotropie A déterminés dans la couche implantée du polycristal <i>Poly60_0</i>	142
4.2	Gonflement libre déterminé dans le polycristal <i>Poly60_0</i> et gonflement d'une pastille auto-irradiée [37].	143

5.1	Nombre de clichés μ -DRX acquis et le nombre de clichés μ -DRX analysés (permettant l'ajustement du tenseur G_s) pour chacun des polycristaux.	154
5.2	Déformation g_{zz}^* (ε_3) selon la normale à la surface implantée et cisaillements $\sqrt{g_{xz}^2 + g_{yz}^2}$ (ε_{45}) parallèles à cette surface pour des grains $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{1\ 1\ 1\}$ et $\{2\ 2\ 7\}$ des polycristaux implantés <i>Poly60_5</i> et <i>Poly60_6</i> . La moyenne et l'écart type (<i>std</i>) des composantes g_{xy} , g_{yx} , g_{yy}^* , g_{zx} et g_{zy} sont également mentionnés. L'ensemble des données indiquées dans ce tableau proviennent de mesures μ -DRX	163
5.3	Valeurs de ε_3 dans la couche <i>A</i> et la couche <i>B</i> déterminées par DRX macroscopique pour différentes raies de Bragg pour le polycristal <i>Poly500_4</i>	171

Bibliographie

- [1] S. Guilbert, T. Sauvage, H. Erramli, M.-F. Barthe, P. Desgardin, G. Blondiaux, C. Corbel, J.-P. Piron, Helium behavior in UO₂ polycrystalline disks, *J. Nucl. Mater.* 321 [2-3] (2003) 121–128.
- [2] D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jegou, S. Peugeot, J.-M. Bart, Helium thermal diffusion in a uranium dioxide matrix, *J. Nucl. Mater.* 325 [2-3] (2004) 148–158.
- [3] G. Martin, Etude et Modélisation du comportement sous irradiation de l'Hélium dans le dioxyde d'Uranium, Thèse de l'Université d'Orléans, 2007.
- [4] P. Garcia, G. Martin, P. Desgardin, G. Carlot, T. Sauvage, C. Sabathier, E. Castellier, H. Khodja, M.-F. Barthe, A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 430 (2012) 156–165.
- [5] G. Martin, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, C. Raepsaet, T. Sauvage, H. Khodja, P. Garcia, Irradiation damage effects on helium migration in sintered uranium dioxide, *Nucl. Inst. Meth. B* 273 (2012) 122–126.
- [6] F. Garrido, L. Nowicki, G. Sattonnay, T. Sauvage, L. Thomé, Lattice location of helium in uranium dioxide single crystals, *Nucl. Inst. Meth. B* 219-220 (2004) 196–199.
- [7] C. Sabathier, *et al.*, Communication personnelle, CEA/CAD/DEN/DEC/SESC/LLCC .
- [8] H. Bailly, D. Menessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides - conception et comportement, Editions Eyrolles, 1996.
- [9] R. Delorme, J. D. Rold, Communication personnelle, 2012.
- [10] P. Sawbridge, E. Sykes, Electrostatic charges on dislocations in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 35 (1970) 122–125.

- [11] F. Dherbey, Déformation à chaud du dioxyde d'uranium polycristallin : des mécanismes microscopiques au comportement macroscopique, Ph.D. thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 2000.
- [12] H. Blank, Lattice defects and atomic radii in UO_2 and PuO_2 , *J. Nucl. Mater.* 51 (1974) 269–270.
- [13] B. Belbéoch, Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène, Nouveau traité de chimie minérale, Editions Masson et Cie, 1961.
- [14] J. Wachtman, M. Wheat, H. Anderson, J. Bates, Elastic Constants of Single Crystal UO_2 at 25°C , *J. Nucl. Mater.* 16 (1965) 39–41.
- [15] I. Fritz, Elastic Properties of UO_2 at High Pressure, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4353.
- [16] A. Debelle, A. Boule, F. Garrido, L. Thomé, Strain and stress build-up in He-implanted UO_2 single crystals : an X-ray diffraction study, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4683–4689.
- [17] B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide, *Eur. Phys. J. B* 69 (2009) 203–209.
- [18] B. Dorado, Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations, Thèse de l'Université Aix-Marseille II, 2010.
- [19] M. Gamaleri, Rapport de Stage CEA : DEN/DEC/SESC/LLCC, sous la direction de H. Palancher .
- [20] E. Pizzi, P. Garcia, G. Carlot, H. Palancher, S. Maillard, B. Pasquet, I. Roure, C. Pozo, C. Maurice, Iodine volume diffusion measurements in uranium dioxide, *Defect and Diffusion Forum Vols. 323-325* (2012) 197–202.
- [21] R. Forlano, Elasticity and anelasticity of Uranium Oxides, University of Illinois, Ph.D., 1966.
- [22] M. Marlowe, High Temperature Isothermal Elastic Moduli of UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 33 (1969) 242–244.
- [23] M. Marlowe, A. Kaznoff, Proceedings of the International Symposium on Ceramic Nuclear Fuels, American Ceramic Society, Washington D.C. (1969) 90.
- [24] D. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley .

- [25] R. Forlano, A. Allen, R. Beals, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1967) 93.
- [26] M. Pujol, M. Idiri, L. Havela, S. Heathman, J. Spino, Bulk and Young's modulus of doped UO_2 by synchrotron diffraction under high pressure and Knoop indentation, *J. Nucl. Mater.* 324 (2004) 189–197.
- [27] E. Kröner, Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, *Zeitschrift für Physik* 151 (1958) 504–518.
- [28] E. Kröner, Elastic moduli of perfectly disordered composite materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 15 (1967) 319–329.
- [29] A. Evans, R. Davidge, The strength and fracture of stoichiometric polycrystalline UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 33 (1969) 249–260.
- [30] K. Radford, G. Terwilliger, Compressive deformation of polycrystalline UO_2 , *J. Amer. Ceram. Soc.* 48 [7-8] (1975) 274–278.
- [31] E. Rapperport, A. Huntress, Deformation modes of single crystal uranium dioxide from 700°C to 1900°C, *Nuclear Metals (USA) Report NMI-1242*.
- [32] K. Ashbee, Stacking faults in Uranium Dioxyde, *Proc. R. Soc. Lond. A* 280 (1964) 37–46.
- [33] P. Sawbridge, E. Sykes, Dislocation glide in UO_2 single crystals at 1600°K, *Phil. Mag.* 24 [187] (1971) 33.
- [34] J. Ziegler, The stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter, *J. Appl. Phys./Rev. Appl. Phys.* 85 (1999) 1249–1272.
- [35] J. Ziegler, J. Biersack, M. Ziegler, SRIM the stopping and range of ions in matter, Disponible sur : <http://www.srim.org>, 1985.
- [36] A. Michel, Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles, Thèse de l'Université de Caen, 2011.
- [37] D. Staicu, T. Wiss, V. Rondinella, J.-P. Hiernaut, R. Konings, C. Ronchi, Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels, *J. Nucl. Mater.* 397 (2010) 8–18.
- [38] W. Weber, Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated UO_2 single crystals, *J. Nucl. Mater.* 98 (1981) 206–215.

- [39] S. Peugeot, N. Morelon, Le dommage d'irradiation de la matrice UO_2 en situation d'entreposage / stockage, Note technique CEA : DIEC/SCDV/02/04, 2002.
- [40] B. Sicard, A. Zaetta, Gestion du plutonium civil, Référence BN 3245, Techniques de l'Ingénieur, disponible sur <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 2004.
- [41] C. Ferry, C. Poinssot, V. Broudic, C. Cappelaere, L. Desgranges, P. Garcia, C. Jegou, P. M. P. Lovera, C. Corbel, F. Miserque, J.-P. Piron, A. Poulesquen, D. Roudil, Référentiel scientifique sur l'évolution à long terme des combustibles usés, Note Technique CEA : RT DPC/SECR 04-032 Indice A, 2004.
- [42] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition 1981-1982, 1981-1982.
- [43] J.-P. Piron, M. Pelletier, L'Hélium dans le combustible UOX et MOX - Première Analyse, Note technique CEA : 12/99 SESC NT 99-004, 1999.
- [44] J. Soullard, Contribution à l'étude des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium, Ph.D. thesis, Université de Poitiers, 1976.
- [45] J. Soullard, High voltage electron microscope observations of UO_2 , J. Nucl. Mater. 135 (1985) 190–196.
- [46] C. Ronchi, J. Hiernaut, Helium diffusion in uranium and plutonium oxides, J. Nucl. Mater. 325 [1] (2004) 1–12.
- [47] D. Prieur, Elaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'americium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux, 2011.
- [48] E. Maugeri, T. Wiss, J.-P. Hiernaut, K. Desai, C. Thiriet, V. Rondinella, J.-Y. Colle, R. Konings, Helium solubility and behaviour in uranium dioxide, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 461–466.
- [49] N. Sousbie, L. Capello, J. Eymery, F. Rieutord, C. Lagache, X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon, J. Appl. Phys. 99 (2006) 103509.
- [50] U. Laudahn, S. Fähler, H. Krebs, A. Pundt, M. Bicker, U. Hülsen, U. Geyer, R. Kirchheim, Determination of elastic constants in thin films using hydrogen loading, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 647.
- [51] J. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, L. Pichon, Swelling of 316L austenitic stainless steel induced by plasma nitriding, J. Mater. Sci. 46 (2011) 5503–5511.

- [52] J. Villanova, C. Maurice, J.-S. Micha, P. Bleuet, O. Sicardy, R. Fortunier, Multiscale measurements of residual strains in a stabilized zirconia layer, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 926–935.
- [53] W. Weber, Alpha-irradiation damage in CeO₂, UO₂ and PuO₂, *Radiation Effects* 83 (1984) 145–156.
- [54] J. Stinville, Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue, Thèse de l'Université de Poitiers, 2010.
- [55] F. Ruffeh, D. Olander, T. Pigford, Solubility of helium in uranium dioxide, *Nuclear science and engineering* 23 (1965) 335.
- [56] P. Sung, Equilibrium solubility and diffusivity of helium in single-crystal uranium dioxide, Ph.D., University of Washington, USA, 1967.
- [57] G. Carlot, P. Garcia, Etude bibliographique et proposition d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - premiers résultats de caractérisation., Note technique CEA : SESC/LLCC 03-010 Indice 0, 2003.
- [58] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels, *J. Nucl. Mater.* 352 (2006) 144–150.
- [59] G. Sattonnay, F. Garrido, L. Thomé, Behaviour of helium in UO₂ single crystals : a transmission electron microscopy investigation, *Phil. Mag. Lett.* 84 [2] (2004) 109–115.
- [60] G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido, L. Thomé, Xenon versus helium behavior in UO₂ single crystals : A TEM investigation, *J. Nucl. Mater.* 355 (2006) 131–13.
- [61] P. Garcia, G. Martin, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Carlot, C. Sabathier, H. Khodja, C. Raepsaet, E. Castellier, Etude par réactions nucléaires de la mobilité de l'hélium dans le dioxyde d'uranium, Note Technique CEA : SESC/LLCC 08-03 Indice 0, 2008.
- [62] M. Fraczkiwicz, Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : Modifications physiques induites, Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [63] L. Margulies, G. Winther, H. Poulsen, In situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals, *Science* 291 (2001) 2392– 2394.
- [64] H. Poulsen, L. Margulies, S. Schmidt, G. Winther, Lattice rotations of individual bulk grains Part I : 3D X-ray characterization, *Acta Materialia* 51 (2003) 3821–3830.

- [65] J. Oddershede, S. Schmidt, H. Poulsen, L. Margulies, J. Wright, M. Moscicki, W. Reimers, G. Winther, Grain-resolved elastic strains in deformed copper measured by three-dimensional X-ray diffraction, *Mater. Charact.* 62 (2011) 651–660.
- [66] T. Gries, L. Vandenbulcke, P. Simon, A. Canizares, Stresses in textured and polycrystalline cubic films by Raman spectroscopy : Application to diamond, *J.Appl.Phys.* 102 (2007) 083519.
- [67] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M. Ammar, P. Simon, Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He^{2+} irradiated UO_2 , *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 251914.
- [68] S. Villert, C. Maurice, C. Wyon, R. Fortunier, Accuracy assessment of elastic strain measurement by EBSD, *Journal of Microscopy* 233 (2009) 290–301.
- [69] J.-S. Chung, G. Ice, Automated indexing for texture and strain measurement with broadbandpass x-ray microbeams, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5249.
- [70] J. Budai, W. Yang, N. Tamura, J.-S. Chung, J. Tischler, B. Larson, G. Ice, C. Park, D. Norton, X-ray microdiffraction study of growth modes and crystallographic tilts in oxide films on metal substrates, *Nature Materials* 2 (2003) 487–492.
- [71] G. Ice, J. Pang, B. Larson, J. Budai, J. Tischler, J.-Y. Choi, W. Liu, C. Liu, L. Assoufid, D. Shu, A. Khounsary, At the limit of polychromatic microdiffraction, *Materials Science and Engineering : A* 524 (2009) 3–9.
- [72] G. Ice, J. Pang, Tutorial on X-ray microLaue diffraction, *Mater. Charact.* 60 (2009) 1191–1201.
- [73] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O. Geaymond, P. Gergaud, J. S. Micha, O. Robach, F. Rieutord, A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 033908.
- [74] A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, O. Kaitasov, S. Bouffard, P. Garcia, C. Valot, An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO_2 , *Nucl. Inst. Meth. B* 272 (2012) 218–221.
- [75] D. Schwarzenback, *Cristallographie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Ré-édition 1996.
- [76] J. Langford, D. Louër, Powder diffraction, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 131.

- [77] J. Pannetier, Powder diffraction studies, Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies- Vol.I : Theory, instruments and methods- cours Hercules, Edité par J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard et C. Schlenker, EDP Sciences-Springer Verlag, 1993.
- [78] G. McIntyre, Single crystal diffractometry with monochromatic X-ray and neutrons, Edité par J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard et C. Schlenker, EDP Sciences-Springer Verlag, 1993.
- [79] T. H. (editor), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Groupe Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (3^e édition), 1992.
- [80] Bruker Corporation,, <http://www.bruker.com>, D8 Advance, X-ray diffractometer for powder XRD applications.
- [81] X-Ray Data Booklet, Edited by the Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Disponible sur <http://xdb.lbl.gov>, Third edition, September 2009.
- [82] The Rietveld Method, Edited by R.A. Young, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1993.
- [83] J. Hastings, W. Thomlimson, D. Cox, Synchrotron X-ray powder diffraction, *J.Appl.Cryst.* 17 (1984) 85–89.
- [84] N. Durand, L. Bimbault, K. Badawi, P. Goudeau, Mesure par diffraction des rayons X des microdéformations dans les films minces texturés d’Au, *J. Phys. III France* 4 (1994) 1025–1032.
- [85] WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction, URL <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr>, Version 2009.
- [86] X-Ray Attenuation Length, URL http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html, 2012.
- [87] Site web de l’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), URL <http://www.esrf.eu/>, 2012.
- [88] O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, P. Gergaud, Full local elastic strain tensor from Laue microdiffraction : simultaneous Laue pattern and spot energy measurement, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 688–696.

- [89] N. Tamura, A. MacDowell, R. Spolenak, B. Valek, J. Bravman, W. Brown, R. Celestre, H. Padmore, B. Batterman, J. Patel, *Journal of Synchrotron Radiation* 10 (2003) 137.
- [90] S. Polvino, B. Valek, N. Tamura, O. Robach, XMAS Tutorial v.A, disponible sur : http://xraysweb.lbl.gov/microdif/user_resources.htm, 2006.
- [91] J.-S. Micha, *et al.*, LaueTools, code open source développé sur la ligne BM32 de l'ESRF, URL <http://sourceforge.net/projects/lauetools>, 2012.
- [92] D. Faurie, O. Castelnau, R. Brenner, P.-O. Renault, E. L. Bourhis, P. Goudeau, In situ diffraction strain analysis of elastically deformed polycrystalline thin films, and micromechanical interpretation, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 1073–1084.
- [93] V. Hauk, H. Behnken (Eds.), *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods : Evaluation, Application, Assessment*, Elsevier, 1997.
- [94] L. Castex, J. Lebrun, G. Maeder, J. Sprauel, *Mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X*, Formation Continue. E.N.S.A.M., 75 640 Paris, 1981.
- [95] E. Castelier, *Méthode des $\sin^2\psi$* , Note technique CEA : en cours d'écriture, 2012/13.
- [96] N. Durand, K. Badawi, P. Goudeau, A. Naudon, Evolution des contraintes résiduelles dans des films minces de tungstène en fonction de l'irradiation, *J. Phys. III France* 4 (1994) 25–34.
- [97] A. Debelle, A. Declémy, XRD investigation of the strain/stress state of ion-irradiated crystals, *Nucl. Inst. Meth. B* 268 (2010) 1460–1465.
- [98] E. Castelier, A. Richard, H. Palancher, *Mesure des déformations induites par implantation de surface à partir de clichés de microdiffraction de rayons X en mode Laue*, Note technique CEA : DEC/SESC/LSC 12-007 Indice 0, 2012.
- [99] A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J.-S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. Piron, P. Garcia, Strains in light-ion-implanted polycrystals : influence of grain orientation, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 826–833.
- [100] *Visual Basic for Applications (VBA)*, URL <http://msdn.microsoft.com/fr-fr/vbasic/>, 2003.
- [101] A. Hammersley, *Fit2D*, 1997.
- [102] *Microsoft Excel, Suite Office*, 2003.
- [103] *Origin v8.1.10.8*, URL <http://www.OriginLab.com>, 2012.

- [104] G. Matheron, Une application de la Théorie des fonctions aléatoires au Sciences de la Nature, Masson, Paris, 1965.
- [105] G. Matheron, La théorie des variables régionalisées et ses applications, Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, École des Mines de Paris, 1971.
- [106] P. Withers, M. Preuss, A. Steuwer, J. Pang, Methods for obtaining the strain-free lattice parameter when using diffraction to determine residual stress, *J. Appl. Phys.* 40 (2007) 891–904.
- [107] F. Lebreton, R. Belin, D. Prieur, T. Delahaye, P. Blanchart, In Situ Study of the Solid-State Formation of $U_{1-x}Am_xO_{2\pm\delta}$ Solid Solution, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9369–9375.
- [108] A. King, G. Johnson, D. Engelberg, W. Ludwig, J. Marrow, Observations of Intergranular Stress Corrosion Cracking in a Grain-Mapped Polycrystal, *Science* 321 (2008) 382.
- [109] A. King, W. Ludwig, M. Herbig, J.-Y. Buffière, A. Khan, N. Stevens, T. Marrow, Three-dimensional in situ observations of short fatigue crack growth in magnesium, *Acta Materialia* 59 (2011) 6761–6771.
- [110] E. D’Agata, P. R. Hania, S. Bejaoui, C. Sciolla, T. Wyatt, M. H. C. Hannink, N. Herlet, A. Jankowiak, F. C. Klaassen, J. M. Bonnerot, MARIOS : Irradiation of UO_2 containing 15% americium at well defined temperature, *Nuclear Engineering and Design* 242 (2012) 413–419.
- [111] H. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science : Mathematical Methods*, Cuvillier Verlag, 1993.
- [112] A. Booth, AECL Report No. 496 .