

## APPLICATION A DES POLYCRISTAUX CERAMIQUES IMPLANTES EN XENON

Cette partie correspond à l'application de la méthode de mesure des déformations élastiques par HR-EBSD à des échantillons dits modèles du combustible irradié dans le but de valider la maîtrise de la méthode. Les résultats EBSD sont confrontés aux résultats de diffraction de rayons X en haute résolution angulaire sur grain unique par rayonnement synchrotron, HR-DRX.

### 5.1. Description des échantillons étudiés

Les échantillons étudiés sont des céramiques avec une structure cristalline et des propriétés mécaniques proches de l' $\text{UO}_2$  irradié. L'implantation aux ions, en particulier en xénon, a été choisie afin d'introduire un des gaz de fission majoritaire et créer une déformation dans la couche implantée. L'implantation consiste à accélérer des ions à une énergie et à un flux fixés. Ces ions sont focalisés et dirigés perpendiculairement sur un l'échantillon. Suivant le temps d'exposition, la fluence (usuellement exprimée en  $\text{at.cm}^{-2}$ ), c'est-à-dire, le nombre d'atomes implantés par unité de surface, est contrôlée. Nous avons à notre disposition les échantillons décrits dans le Tableau 23.

	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	(U,Gd)O <sub>2</sub>
<b>Condition d'implantation</b>	Xénon 390 keV 5.10 <sup>15</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	Hélium 60 keV 2.10 <sup>16</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	Xénon 220 keV 10 <sup>16</sup> ions.cm <sup>-2</sup>	Xénon 800 keV 10 <sup>17</sup> ions.cm <sup>-2</sup>
<b>Constantes d'élasticité (25 °C)</b> [119] [130]	C <sub>11</sub> = 396 GPa, C <sub>12</sub> = 121 GPa, C <sub>44</sub> = 64 GPa	C <sub>11</sub> = 396 GPa, C <sub>12</sub> = 121 GPa, C <sub>44</sub> = 64 GPa	C <sub>11</sub> = 403 GPa, C <sub>12</sub> = 150 GPa, C <sub>44</sub> = 60 GPa	C <sub>11</sub> = 396 GPa, C <sub>12</sub> = 121 GPa, C <sub>44</sub> = 64 GPa

Tableau 23 : Echantillons modèles disponibles pour l'application de la méthode HR-EBSD.

Les échantillons d'UO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> durant 24 heures à 1700 °C sous atmosphère Ar-5%H<sub>2</sub> [132] [133]. Elles présentent des grains d'un diamètre moyen de 18 µm et une densité de 10,74 g.cm<sup>-3</sup> (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 puis recuit. Ce recuit est opéré sous atmosphère Ar-5%H<sub>2</sub>, à 1400 °C durant 4 heures. Il diminue les défauts de polissage et creuse les joints de grains à la surface, sur une profondeur de l'ordre de la centaine de nanomètres [132]. Ces joints de grains sont visibles par microscopie électronique à balayage (Figure 91).

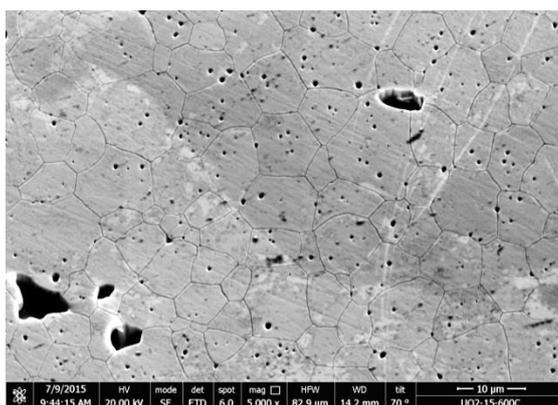


Figure 91 : Image MEB en SE de la surface d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> après polissage et recuit  
1400°C 4h sous Ar/5%H<sub>2</sub>.

L'implantation a eu lieu soit à l'implanteur IRMA de la plateforme JANNuS Orsay pour les ions Xe, soit sur l'accélérateur EATON NV 3206 à Poitiers pour l'implantation d'ions He.

#### Comportement du xénon et de l'hélium dans l'UO<sub>2</sub>

A température ambiante, la limite de solubilité de l'Hélium dans l'UO<sub>2</sub> est élevée et estimée entre 0.1 et 0.3 at% [134]. Les calculs théoriques suggèrent que l'incorporation se ferait préférentiellement en site octaédrique. Les conditions de précipitation de l'He dans l'UO<sub>2</sub> n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique couvrant de larges gammes de températures et de conditions d'implantations. Cependant une étude a été effectuée dans des conditions d'implantation proches (He de 7 keV entre 7 et 26.10<sup>15</sup> ions.cm<sup>-2</sup>) de celles étudiées ici et n'ont pas montré la présence de bulles : si celles-ci sont présentes leur diamètre est inférieur à 0.8 nm [135].

Par ailleurs, les énergies calculées en DFT+U [14] montrent une très faible solubilité du xénon dans l'UO<sub>2</sub> quel que soit le type de défaut dans lequel le Xe serait localisé. Le site le plus favorable pour leur incorporation est le défaut de Schottky avec une énergie d'incorporation du xénon dans le défaut de Schottky très faible de 1,18 eV. A des températures supérieures à 1000 °C, le xénon, précipite sous forme de bulles [16].

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 92. Les échantillons étant massifs, cette couche est endommagée et le substrat ne l'est pas.

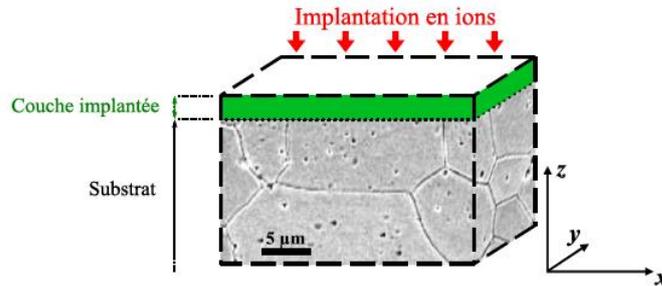


Figure 92 : Implantation d'ions en surface d'un polycristal d'UO<sub>2</sub> [86]

Les résultats obtenus sur l'ensemble des céramiques implantées en xénon du Tableau 23 sont similaires. Ainsi, seuls ceux sur l'UO<sub>2</sub> seront présentés dans les paragraphes suivants. Les résultats sur les autres échantillons sont donnés en annexe J. Le Tableau 24 présente les profils SRIM [136] des dommages créés par l'implantation et de la concentration en ions dans la profondeur. Dans le cas du xénon et dans les conditions d'implantation, les atomes de xénon sont présents jusqu'à 200 nm de profondeur et dans le cas de l'hélium, jusqu'à 400 nm de profondeur.

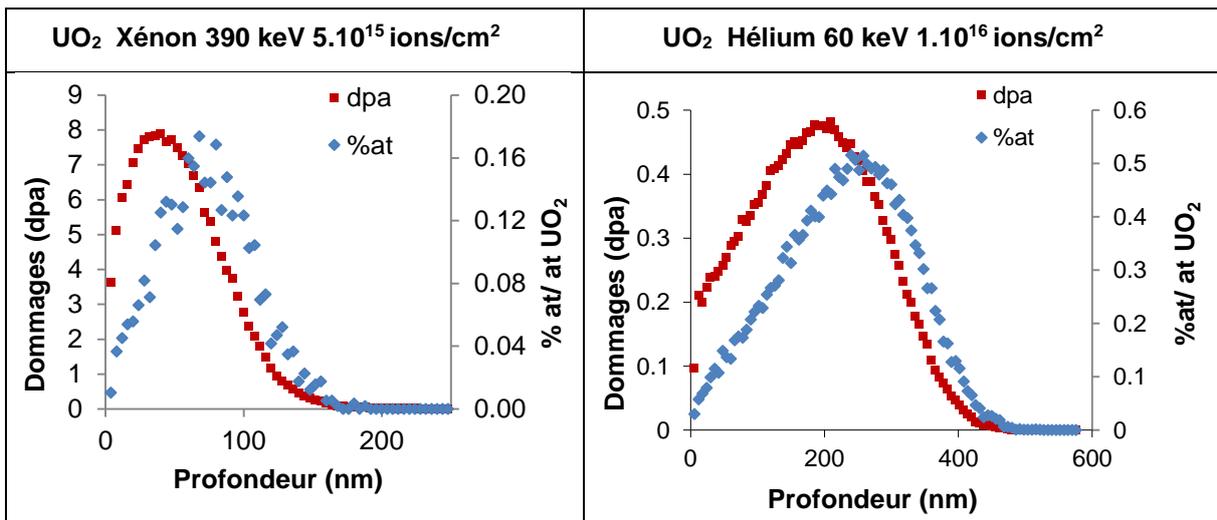


Tableau 24 : Conditions d'implantation et profils d'implantation SRIM (Xe et He) des échantillons d'UO<sub>2</sub> étudiés.

## 5.2. Démarche de l'étude

Le but de cette partie 5 est de montrer la validité et l'efficacité de la mesure de déformation par HR-EBSD, sur un système se rapprochant au mieux du combustible irradié. Le système choisi est un polycristal d'UO<sub>2</sub> implanté en Hélium ou en Xénon. Ce dernier est le gaz de fission majoritaire et a été étudié précédemment dans le chapitre 2.

Le comportement mécanique à température ambiante de polycristaux d'UO<sub>2</sub> implantés en He a fait l'objet d'une étude détaillée (caractérisation par micro-DRX Laue) [83, 84, 85, 86]. Ce travail a permis la définition d'un modèle mécanique (annexe K) dont la validité pour des implantations en xénon a été étudiée dans ce document.

En parallèle à ce travail des études ont été menées par une équipe du département pour caractériser le profil de déformation normale à la surface, dans des polycristaux implantés en ions He [87]. Cette étude a été réalisée par HR-DRX. Il est apparu qu'au-delà d'une certaine dose (qui varie d'un ion à l'autre), ce profil de déformation n'est plus uniforme dans la couche implantée. De plus ces mesures indiquaient la présence d'une zone en forte compression à la surface de ces grains : ce résultat, inattendu, n'a pas pu être confirmé par une autre technique et semble très difficilement interprétable sur la base unique des effets d'implantation. En conclusion, les études HR-DRX ont montré que le comportement mécanique en surface (qui est caractérisé par EBSD) des systèmes d'intérêt n'était pas celui envisagé au début de ce travail.

Il a donc été décidé d'effectuer :

1. Une étude HR-EBSD sur un polycristal UO<sub>2</sub> implanté en He préalablement caractérisé par HR-DRX,
2. Une étude croisée HR-EBSD/HR-DRX sur un polycristal UO<sub>2</sub> implanté en Xe.

Une conclusion est finalement donnée sur la fiabilité du post-traitement des données par la méthode HR-EBSD.

## 5.3. Modèle mécanique pour les matériaux implantés en surface

Les analyses par micro-DRX Laue sur UO<sub>2</sub> implanté en hélium ont permis de développer un modèle mécanique [83, 84, 85, 86] de la couche implantée. Ce modèle suppose initialement un gonflement homogène en profondeur, dans la couche implantée. Le modèle et calculs sont décrits en annexe K. Les résultats de micro-DRX (Laue) en modes polychromatique et monochromatique sur l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en hélium ont permis de déterminer la forme du tenseur du gradient de déplacement à partir duquel est défini le tenseur de déformation élastique.

Le tenseur du gradient de déplacement,  $\xi$ , est de la forme (équation (47)) :

$$\xi = gradU = \begin{pmatrix} \frac{\partial U_x}{\partial x} & \frac{\partial U_x}{\partial y} & \frac{\partial U_x}{\partial z} \\ \frac{\partial U_y}{\partial x} & \frac{\partial U_y}{\partial y} & \frac{\partial U_y}{\partial z} \\ \frac{\partial U_z}{\partial x} & \frac{\partial U_z}{\partial y} & \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_x}{\partial z} \\ \approx 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_y}{\partial z} \\ \approx 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (47)$$

Avec le déplacement  $U = (U_x, U_y, U_z)$ .

De plus, le modèle mécanique d'un matériau implanté utilise la loi de comportement, équation (48).

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_s) \quad (48)$$

Avec  $\underline{\underline{\sigma}}$  le tenseur des contraintes,  $\underline{\underline{C}}$  le tenseur de rigidité d'ordre 4,  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  la déformation mesurée et  $\underline{\underline{\varepsilon}}_s$  la déformation libre ou gonflement isotrope qui correspond au chargement mécanique induit par l'implantation [85]. La déformation libre correspond donc aussi à un changement de volume de la maille cristalline de la matrice, que ce soit un gonflement (positif) ou un rétreint (négatif).

### Application du modèle mécanique dans le cas de la DRX

Une déformation  $\Delta_{hkl}$  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  $\Delta_{hkl}$  et les distances interréticulaires de ces plans avec et sans déformation (respectivement  $d_{d,hkl}$  et  $d_{0,hkl}$ ) est, équation (49) :

$$\Delta_{hkl} = \frac{d_{d,hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} \quad (49)$$

Cette déformation est égale à la déformation perpendiculaire à la surface,  $\varepsilon_{zz,hkl}$  [84] pour des mesures en géométrie symétrique.

Pour une série de plans {h k l}, la méthode consiste à mesurer la position angulaire du pic de la couche implantée ( $2\theta_{d,hkl}$ ) et celle du pic issu d'une référence ( $2\theta_{0,hkl}$ ) (Figure 93). Ces positions sont obtenues en ajustant chaque doublet avec FULLPROF. A partir de ces positions  $2\theta_{d,hkl}$  et  $2\theta_{0,hkl}$  et des caractéristiques du diffractomètre utilisé, les distances interréticulaires sont déduites à partir de la loi de Bragg, équation (50) :

$$d_{0,hkl} = \frac{n\lambda_{K\alpha,1}}{2 \sin(\theta_{0,hkl})} \quad \text{et} \quad d_{d,hkl} = \frac{n\lambda_{K\alpha,1}}{2 \sin(\theta_{d,hkl})} \quad (50)$$

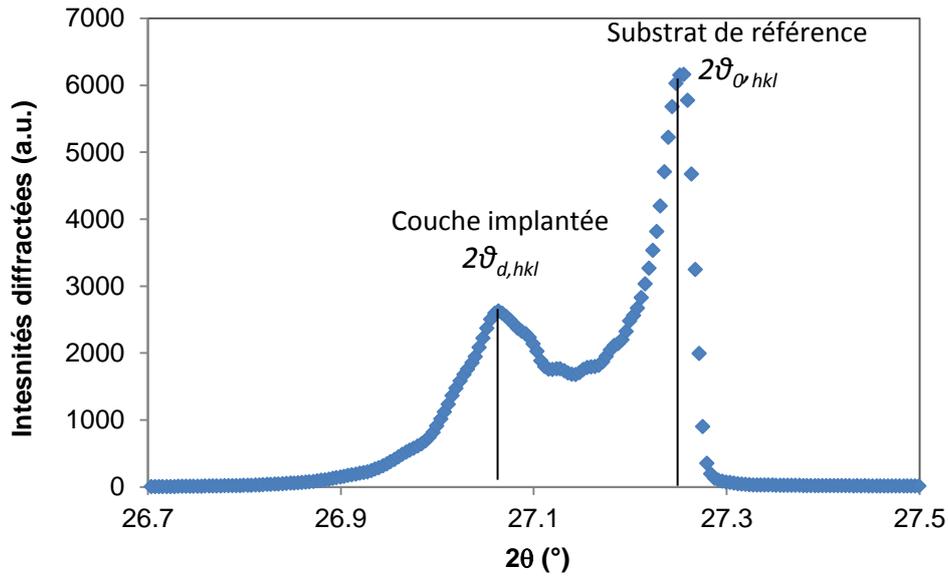


Figure 93 : Exemple de diffractogramme HR-DRX en  $\theta/2\theta$ .

Sur la base de ces mesures, la couche implantée semble être en pure traction dans la direction normale à la surface (la raie de Bragg associée à la zone implantée apparaissant à plus bas angle de diffraction que celle associée au substrat non implanté).

#### Application du modèle mécanique dans le cas de l'EBS

Dans les calculs implémentés dans le logiciel CrossCourt3 et détaillés dans le paragraphe 3.4, la loi de comportement ne prend pas en compte le gonflement dû à l'implantation (voir équation (40)).

Afin de pouvoir envisager de comparer convenablement les résultats de HR-EBS avec le modèle DRX, certaines modifications sont à apporter aux calculs initiaux de CrossCourt3, permettant d'introduire la notion de déformation libre, c'est-à-dire les déformations sphériques et ainsi de retrouver la forme attendue du gradient de déplacement. La relation (43) est modifiée afin de prendre en compte les déformations libres,  $\underline{\underline{\varepsilon}}_s$ , équation (51).

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{el} = \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_s \quad (51)$$

#### 5.4. Résultats de diffraction des rayons X (HR-DRX)

Ce paragraphe donne la démarche et les résultats de l'analyse par HR-DRX sur synchrotron des échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés en hélium et en xénon.

La profondeur de pénétration des rayons X pour chaque pic de diffraction est une donnée importante pour la suite de l'étude (Figure 94). Elle peut être déterminée par la loi de Beer Lambert. La profondeur  $h$  de cette couche est calculable à partir de la pénétration  $L$  et de l'angle  $2\theta$ , équation (52). Pour des rayons X de 8 keV (énergie correspondant à la longueur d'onde de 0,15498 nm),  $L$  vaut 7,7  $\mu\text{m}$  dans l' $\text{UO}_2$  [137].

$$h = \frac{L}{2} \sin(\theta) \quad (52)$$

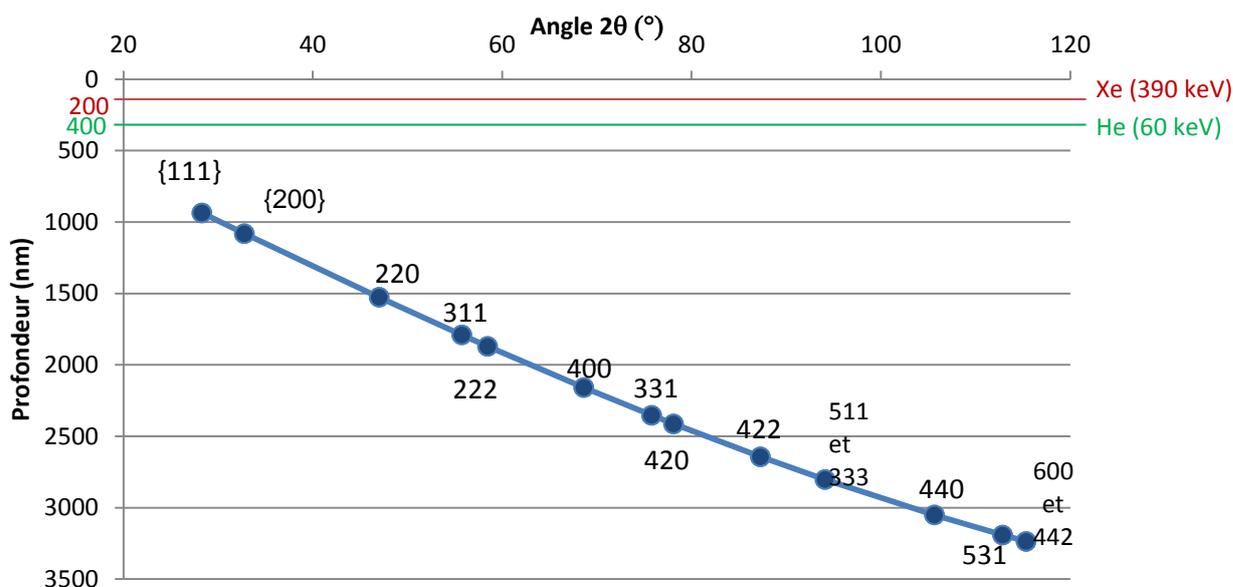


Figure 94 : Profondeurs sondées par DRX dans l'UO<sub>2</sub> en fonction de l'angle  $2\theta$  pour une énergie de 8 keV, calculées avec une atténuation de 90% de l'intensité du rayon diffusé. Cas d'une mesure en géométrie symétrique.

Pour les deux échantillons d'UO<sub>2</sub> implantés en xénon et en hélium, à ces énergies d'implantation, l'épaisseur de la couche diffractante est supérieure à celle de la couche implantée pour tous les pics.

La technique HR-DRX est disponible sur la ligne BM32/D2AM à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [138]. Les diffractogrammes ont été collectés avec un faisceau monochromatique d'une énergie de 8 keV, quasi parallèle et de dimensions d'environ 1 x 0,3 mm<sup>2</sup> (horizontal x vertical). Les données sont enregistrées par un détecteur XPAD3 2D (560x120 pixels avec une taille de pixel de 130  $\mu$ m) monté sur le bras delta du diffractomètre kappa, situé à 1 m de l'échantillon. Cette configuration permet d'isoler les tâches de Bragg provenant d'un seul grain, la résolution angulaire du montage étant plus élevée que la désorientation intergranulaire.

Il a été montré [83] qu'une analyse par macro DRX de laboratoire est suffisante pour déterminer la déformation,  $\varepsilon_{zz,hkl}$ , dans la couche implantée et le gonflement associé à l'implantation. Les résultats sont présentés en annexe L sur les échantillons UO<sub>2</sub> implantés xénon et hélium. Cependant, nous nous intéressons, dans notre cas à une hétérogénéité de surface qui n'est visible que sur les diffractogrammes de haute résolution de la HR-DRX.

A partir d'un diffractogramme obtenu par HR-DRX, dans les conditions décrites précédemment, il est possible de déterminer le profil en profondeur de la déformation normale à la surface, par simulation du diffractogramme. Cette simulation utilise une procédure développée initialement sur des monocristaux implantés en ions [139]. Rapidement, la méthodologie est basée sur la théorie dynamique de la diffraction, utilise la fonction B-spline pour modéliser le profil de déformation et un algorithme de recuit simulé comme procédure d'optimisation.

5.4.1. Résultats sur l'UO<sub>2</sub> implanté en hélium 60 keV

La Figure 95 présente les diffractogrammes de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> vierge, sans implantation, de l'UO<sub>2</sub>, décrit précédemment, implanté hélium avec une fluence de 10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup> et l'UO<sub>2</sub> implanté hélium avec une fluence de 4.10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. Ce dernier échantillon est ajouté pour assurer la comparaison par analogie avec l'échantillon implanté xénon.

Les données de DRX sont tracées en fonction du rapport  $\Delta d/d_0$  défini de la relation (49).

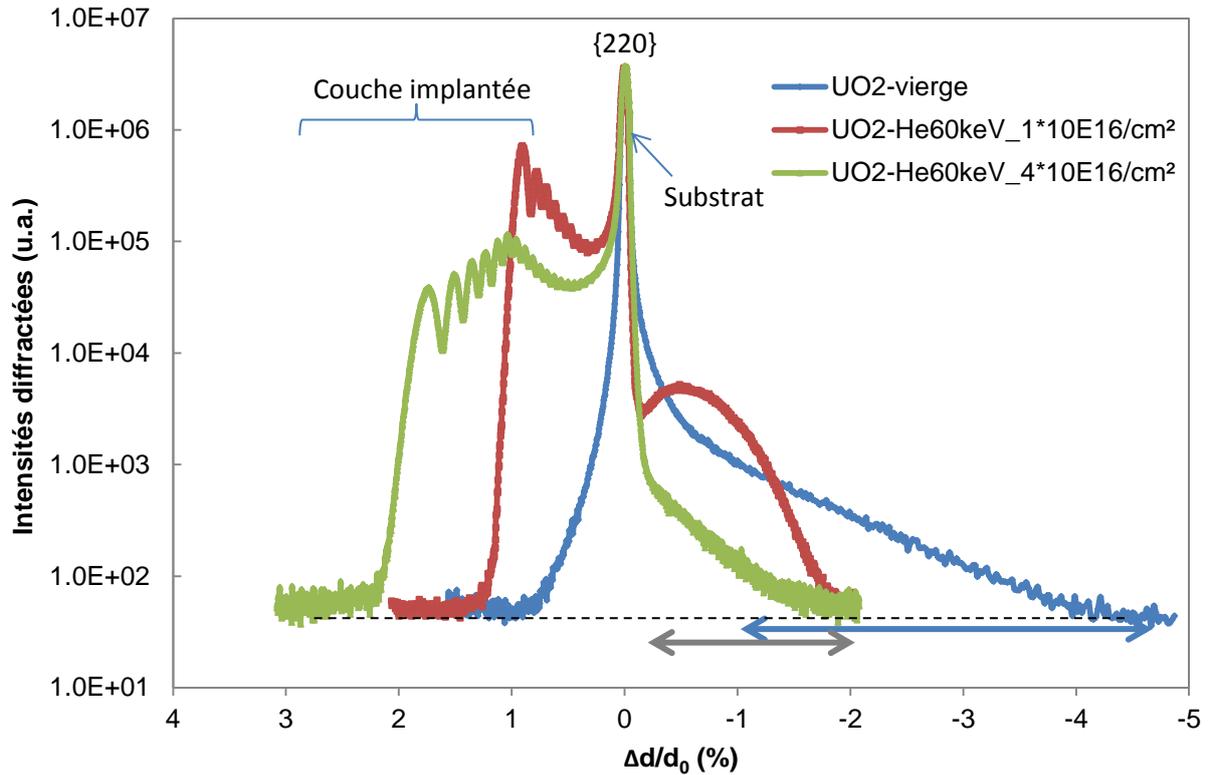


Figure 95 : Diffractogrammes du pic {2 2 0} des échantillons d'UO<sub>2</sub> avant et après implantation en hélium pour deux fluences (diagrammes normalisés par rapport à l'intensité maximale du substrat pour la comparaison).

Pour les deux fluences présentées, la raie de diffraction {2 2 0} obtenue sur les polycristaux d'UO<sub>2</sub> implantés en hélium montre, tout d'abord, un dédoublement, vers les  $\Delta d/d_0$  positifs, traduisant la variation de la distance interréticulaire de ces plans entre la couche implantée et le substrat. Les diffractogrammes présentent de fortes oscillations provenant d'interférences entre les régions de même niveau de déformation [87].

De plus, le pied de pic du substrat de chacun des diffractogrammes ne rejoint pas directement la ligne de base mais présente un pic très étalé du côté des  $\Delta d/d_0$  négatifs. Dans le cas de l'échantillon de référence, ce pic s'étend jusqu'à -4 % de déformation. Lorsque l'échantillon est implanté, ce large pic se déplace vers le pic du substrat, son intensité semble augmenter et il atteint des niveaux de déformation de l'ordre de -2 %. Finalement, avec l'augmentation de la fluence, son intensité chute.

La Figure 96 présente les profils de la déformation  $\varepsilon_{zz,220}$ , en fonction de la profondeur, pour les échantillons UO<sub>2</sub> implanté hélium, 60 keV, aux fluences de 10<sup>16</sup> et 4.10<sup>16</sup> ions.cm<sup>-2</sup>.

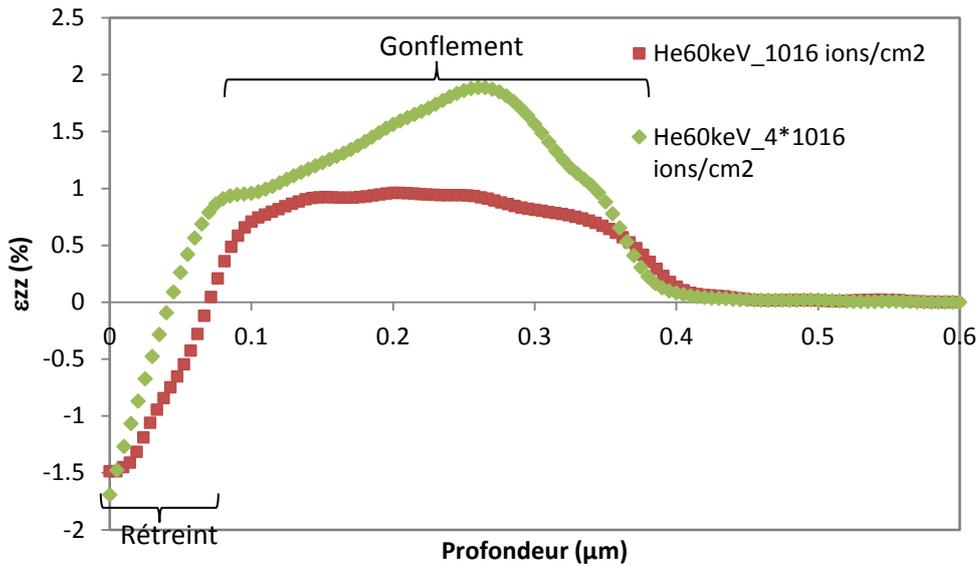


Figure 96 : Profils en profondeur de la déformation  $\epsilon_{zz}$  pour les échantillons  $\text{UO}_2$  implantés hélium,  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $4 \cdot 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> sur un grain orienté  $\{2\ 2\ 0\}$ .

Le profil commence par des valeurs de déformation négatives en extrême surface (-1,5 %) et une augmentation rapide jusqu'à environ 0,8 %, correspondant à un plateau pour la fluence la plus faible. Cette couche avec des valeurs négatives de déformation correspond, sur la Figure 95, à la zone des  $\Delta d/d_0$  négatifs. Elle représente une zone de rétreint, c'est-à-dire qu'elle a subi un changement de volume négatif et s'étend sur une profondeur d'environ 50 nm.

Entre 0,1 et 0,4  $\mu\text{m}$  de profondeur, la déformation reste constante proche de 0,8 % dans le cas de la fluence la plus faible, avant de diminuer vers une valeur nulle. Dans le cas de la fluence la plus élevée, la déformation continue d'augmenter jusqu'à environ 2 % à 0,27  $\mu\text{m}$  de profondeur et diminue vers zéro. Cette seconde partie, provient du pic du côté des  $\Delta d/d_0$  positifs, c'est-à-dire, de la couche ayant subi le gonflement dû à l'implantation. Les profondeurs calculées sont en accord avec celles du profil SRIM, Tableau 24.

#### 5.4.2. Résultats sur l' $\text{UO}_2$ implanté en xénon 390 keV

L'étude de l'échantillon implanté en xénon est menée par analogie avec l'échantillon implanté hélium à plus forte fluence ( $4 \cdot 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>), du fait de l'aspect similaire observé entre leur diffractogramme. La Figure 97 présente le diffractogramme de la raie  $\{1\ 1\ 1\}$  provenant d'un seul grain de l'échantillon d' $\text{UO}_2$  implanté en xénon (pas d'acquisition  $0,004^\circ$ ).

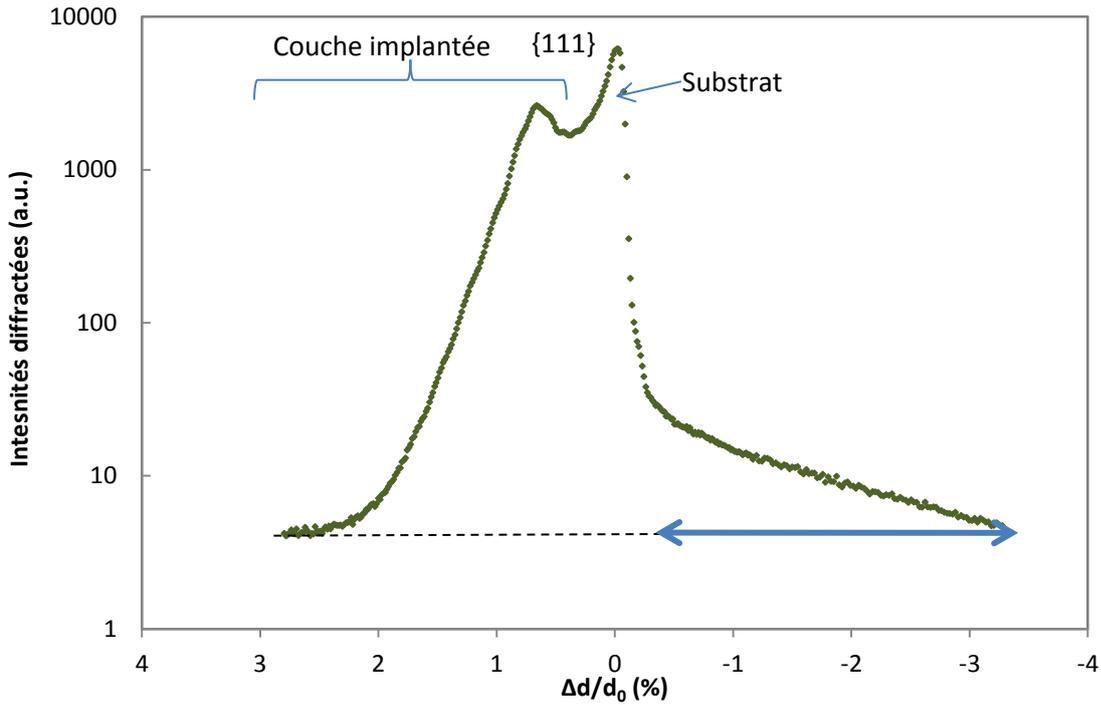


Figure 97 : Diffractogramme du pic  $\{1\ 1\ 1\}$  obtenu sur l'UO<sub>2</sub> implanté en xénon par  $\mu$ -DRX.

Nous retrouvons le pic provenant de la couche implantée ( $\Delta d/d_0$  positif) ainsi que le pic du substrat. De même, nous notons la présence d'un pic étalé, au niveau du pied du pic de référence, du côté des  $\Delta d/d_0$  négatifs. L'intensité retrouve la ligne de base vers **-3 %** de déformation.

Les oscillations provenant de la couche implantée ne sont pas assez marquées pour envisager d'obtenir un profil de la déformation en profondeur précis.

Nous présentons, tout de même, un profil déterminé qualitativement, à partir des résultats précédemment obtenus sur l'UO<sub>2</sub> implanté en hélium 60 keV avec une fluence de  $4 \cdot 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup> (Figure 98). Une amélioration de l'analyse de ce profil nécessite une nouvelle mesure synchrotron. Ce temps synchrotron n'a pas pu être obtenu avant la fin de ce travail.

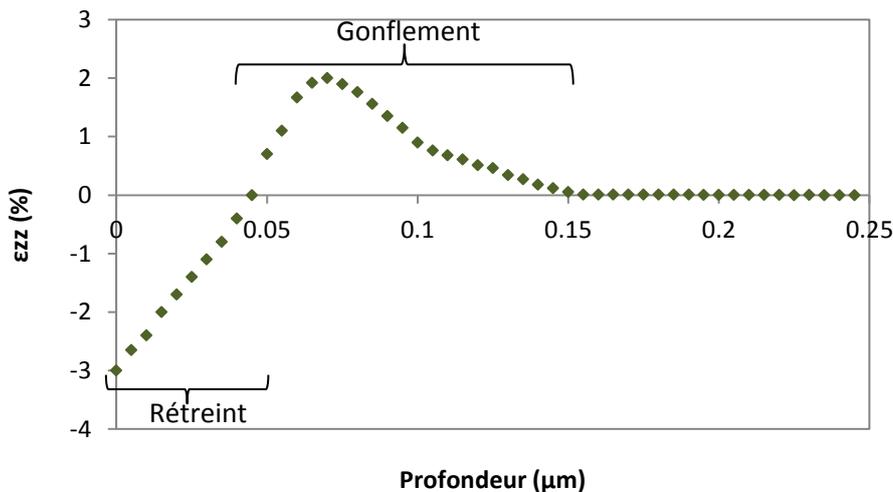


Figure 98 : Profil en profondeur de la déformation  $\varepsilon_{zz}$  pour l'échantillon UO<sub>2</sub> implanté xénon,  $5 \cdot 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> (qualitatif) sur un grain orienté  $\{1\ 1\ 1\}$ .

La zone de rétreint avec des niveaux de déformation négatifs, commençant à -3 % de déformation, est placée en surface sur environ 50 nm de profondeur. Le reste de la couche implantée a subi un gonflement jusqu'à une déformation de l'ordre de 2 %. La déformation atteint une valeur nulle vers 0,16  $\mu\text{m}$  de profondeur, proche de la profondeur obtenue sur le profil SRIM, Tableau 24.

#### 5.4.3. Discussion

Les résultats obtenus par HR-DRX nous permettent de mettre en évidence, tout d'abord, que les échantillons d' $\text{UO}_2$ , avant implantation, possèdent en surface une fine couche de « pollution ».

Cette zone polluée semble posséder la même structure que l' $\text{UO}_2$  et un paramètre de maille inférieur, d'environ 3 %. Il est donc difficile de définir sur la base de ces uniques mesures, la nature de cette pollution ; l'hypothèse aujourd'hui privilégiée repose sur une oxydation de la matrice  $\text{UO}_2$  résultants de défauts de polissage non éliminés par le recuit, en accord avec les mesures de spectroscopie d'annihilation de positron (SAP) effectuées sur ce système non implanté. En comparant l'intensité diffusée par cette couche à celle diffractée par la zone  $\text{UO}_2$  sondée par rayons X, l'épaisseur de cette zone est estimée entre 5 et 10 nm [140].

Ensuite, l'implantation d'ions, hélium ou xénon, semble amplifier l'épaisseur de cette couche suroxydée. En effet, sur la base de nos premières simulations, l'épaisseur impactée par la couche polluée, peut atteindre les 50 nm. Une telle contamination de la surface d'échantillons implantés a été rapportée dans la littérature, principalement sur du silicium [141, 142].

Lors de l'implantation, la structure de cette couche est aussi impactée. En effet, un déplacement du « pic » est observé, correspondant à une expansion due à l'implantation. En outre, l'augmentation de la fluence, dans le cas de l'implantation hélium, a pour effet l'effondrement de l'intensité du pic de la couche d'extrême surface. Une évolution similaire est observée pour l'intensité du pic de la couche implantée aux profondeurs plus élevées. Cet effondrement est attribué à une forte augmentation du désordre structural [87].

L'extrême surface des échantillons est ainsi sévèrement perturbée. Un gradient est observé sur les 50 nm de profondeur calculés. Dans le cas de l'implantation en hélium, le niveau de déformation,  $\varepsilon_{zz,hkl}$ , peut atteindre -1,5 % et -1,7 %, pour les fluences de  $10^{16}$  et  $4 \cdot 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , respectivement. Dans le cas de l'implantation xénon à une fluence de  $5 \cdot 10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , le niveau de déformation atteint -3 % en surface.

**Cependant, nous ne possédons pas, à ce jour, assez d'information permettant de déterminer la nature de cette couche d'extrême surface.**

#### 5.5. Acquisition et résultats EBSD

Cette partie porte sur l'étude par HR-EBSD des échantillons  $\text{UO}_2$  implantés en hélium et en xénon.

### 5.5.1. Volume d'interaction

Dans le cas de l'EBSD, pour une tension d'accélération de 20 kV, la résolution spatiale est de 50 à 100 nm avec un échantillon incliné à 70° et une profondeur sondée d'environ 20-30 nm sur UO<sub>2</sub> (Casino [77]).

Ainsi, l'EBSD est sensible à l'extrême surface des échantillons d'UO<sub>2</sub>. D'après les résultats précédents, la profondeur sondée par EBSD est 2 à 3 fois supérieure à celle de la couche de « pollution » initiale sur l'échantillon de référence. Ainsi cette couche ne devrait pas impacter fortement les mesures EBSD. Au contraire, sur échantillons implantés, la profondeur sondée par EBSD est contenue dans celle de la couche de « pollution », puisque son épaisseur a été estimée à environ 50 nm.

### 5.5.2. UO<sub>2</sub> implanté en hélium 60 keV

L'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en hélium a été examiné par le MEB Zeiss (Augira), équipé d'un détecteur EBSD avec une caméra Nordlys, Oxford (1344x1024 pixels), avec une taille de pixel de 23,4 µm, connectée au logiciel d'acquisition AZTechHKL, du Laboratoire d'étude de la microstructure du combustible irradié (LEMCI).

Le microscope est équipé d'une sonde ionique focalisée ou Focused ion beam (FIB) utilisant un faisceau de gallium pour du micro-usinage ou dépôt d'ions.

L'échantillon choisi est implanté sur toute sa surface, c'est-à-dire qu'aucune zone de référence n'est présente en surface. Ainsi, une zone référence a été créée par abrasion au FIB. Cette étape permet d'accéder à une zone non implantée en profondeur. Pour se faire, une étape d'optimisation du faisceau d'ions sur un échantillon de silicium a été nécessaire afin de s'assurer que l'abrasion n'introduise pas une implantation supplémentaire d'ions. Les conditions choisies sont 1 kV et 250 pA sur une profondeur de l'ordre de 200 nm afin d'atteindre le substrat de référence (Figure 99).

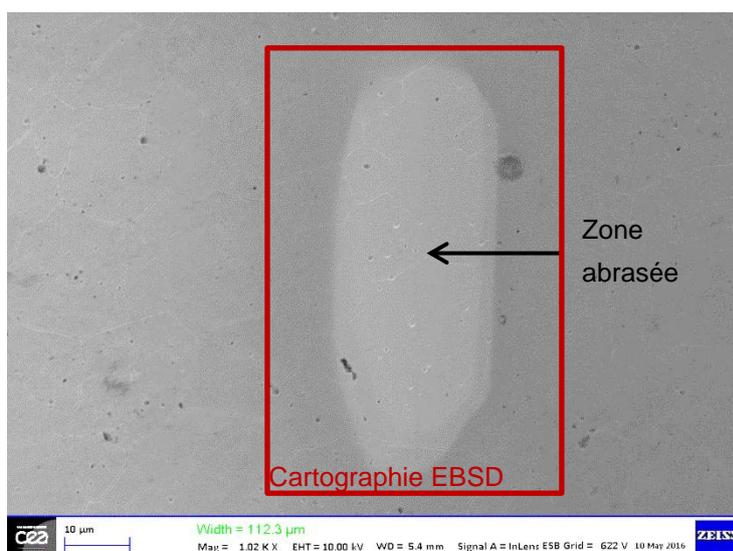


Figure 99 : Image MEB de la zone abrasée au FIB sur l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en hélium.

L'acquisition EBSD est effectuée sur les grains situés autour de la zone abrasée possédant la zone implantée et la référence. Les dimensions de la cartographie sont 42 x 52  $\mu\text{m}$ . La Figure 100 donne les premiers résultats basés sur le traitement des désorientations par les logiciels Channel 5 et CrossCourt.

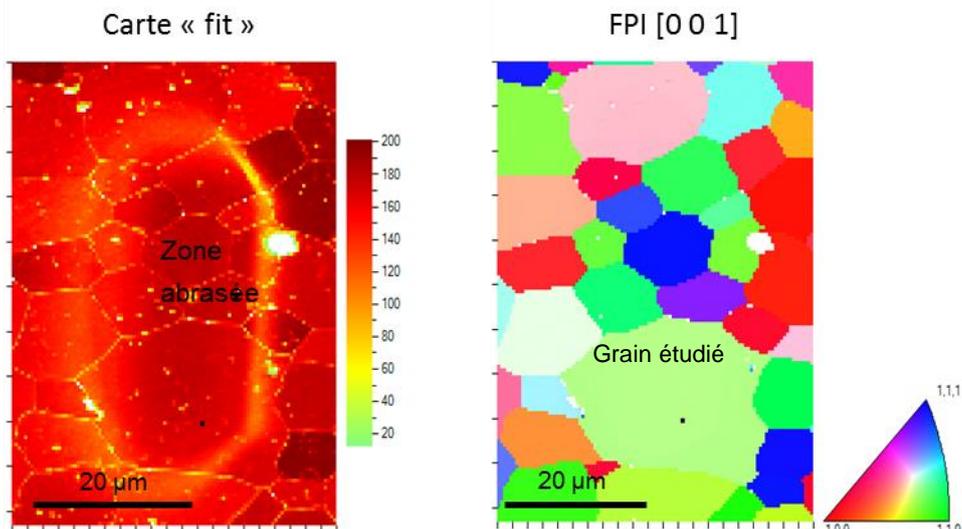


Figure 100 : Cartographies de la zone abrasée - Fit et Figure de pôle inverse de la normale à la surface de l'échantillon  $\text{UO}_2$  implanté en hélium.

La cartographie « fit » est un critère proche du Kernel Average Misorientation (KAM) fournissant des informations sur le positionnement des bandes de Kikuchi par rapport à la théorie. En effet, le KAM compare les bandes détectées sur l'échantillon aux bandes théoriques proposées pour le même matériau au même angle. Ce critère permet alors de déterminer l'écart existant entre les bandes théoriques pour l'orientation choisie et les bandes obtenues réellement. Ce critère fait apparaître la partie abrasée au centre, la zone de référence et une marche. Pour cette dernière la valeur devient très faible, étant donné que la surface n'est pas plane.

La figure de pôle permet de vérifier la désorientation intragranulaire ainsi que l'effet de l'abrasion. La désorientation, dans les grains au centre de la zone abrasée, est de l'ordre de  $0,6^\circ$  proche de celle observée dans une vraie zone de référence (c'est-à-dire non implantée). Les conditions d'application de la méthode HR-EBSD déterminées au paragraphe 4.3. sont remplies.

Les données sont ensuite traitées par CrossCourt, sur un grain, indiqué sur la Figure 100, avec une orientation proche de la direction  $[1\ 1\ 0]$  et un point de référence choisi de la cartographie du KAM. De par la difficulté d'obtenir dans un grain une transition nette entre la zone abrasée et la zone implantée (la marche peut s'étendre sur une grande partie des grains, surtout à faible tension, comme c'est le cas dans cette étude), un seul grain a été traité jusqu'à la détermination du tenseur de déformation élastique. Le grain sélectionné possède une orientation proche de  $\{1\ 1\ 0\}$ , orientation qui correspond à celle étudiée précédemment par HR-DRX.

Sur les diagrammes obtenus, sont positionnés 20 ROI (256x256 pixels) au centre des Kikuchi. La correction du déplacement faisceau est activée.

La Figure 101 présente les composantes normales  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{zz}$  du tenseur de déformation élastique.

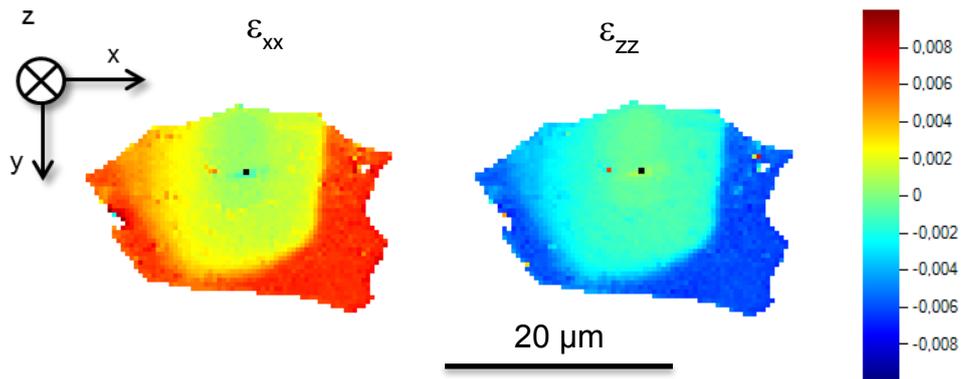


Figure 101 : Cartographies des composantes  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{zz}$  du tenseur de déformation élastique de l'échantillon  $\text{UO}_2$  implanté hélium sur un grain avec une orientation proche de  $\{1\ 1\ 0\}$ .

Les niveaux de déformations obtenus dans le cas des composantes de cisaillement sont inférieurs à  $1.10^{-3}$ . Les composantes normales,  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont positives de l'ordre de  $6,5.10^{-3}$  et  $\epsilon_{zz}$  est négative avec une valeur moyenne de  $-5,5.10^{-3}$ . Le tenseur des contraintes donne ainsi des composantes de cisaillement faibles, inférieures à 400 MPa et des composantes normales en traction de l'ordre de 2 GPa.

### 5.5.3. $\text{UO}_2$ implanté en xénon 390 keV

L'échantillon d' $\text{UO}_2$  implanté en xénon a été examiné par le MEB FEI (Nova NanoSEM 450), équipé d'un détecteur EBSD avec une caméra Nano II Nordlys, Oxford (1344x1024 pixels) avec une taille de pixel de  $23,4\ \mu\text{m}$ , connectée au logiciel d'acquisition AZTechHKL, du Laboratoire du Combustible  $\text{UO}_2$  (LCU). Une tension de 20 kV est utilisée, aucun binning (regroupement de pixels), une distance de travail de 17 mm et un pas de  $0,3\ \mu\text{m}$ . Le bruit de fond est acquis en défocalisant le faisceau.

Le disque présente l'avantage de posséder une couronne non implantée en périphérie (Figure 102). Ceci signifie qu'une abrasion FIB n'est pas nécessaire dans ce cas. De plus, nous avons vu, précédemment par HR-DRX, qu'une couche superficielle de pollution existe avant implantation, mais d'une épaisseur très fine, inférieure à la résolution en profondeur de l'EBS, permettant, pour la méthode HR-EBS, d'être utilisée comme référence.

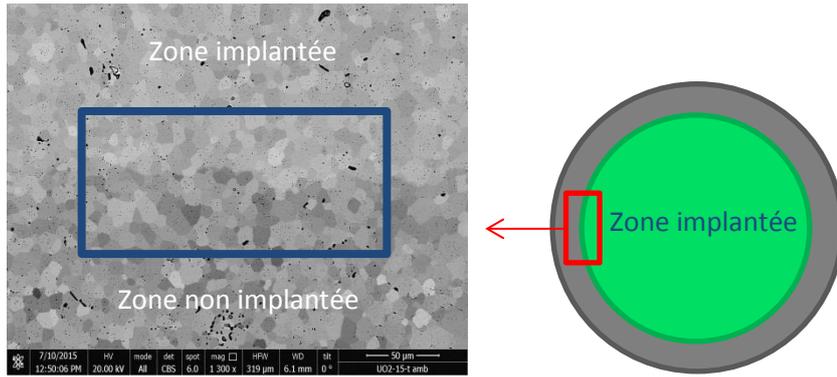


Figure 102 : Image MEB de la limite entre zone implantée et non implantée et schéma de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté xénon

L'acquisition EBSD est effectuée en déplaçant le faisceau, sur des grains situés au niveau de cette limite, afin de disposer, à la fois, de la zone implantée et de la référence. Les dimensions de la cartographie sont 34,8 x 16,5  $\mu\text{m}$ . Les Figure 103 et Figure 104 donnent les premiers résultats basés sur le traitement des désorientations par le logiciel Channel 5.

L'outil **Qualité** ou constraste de bandes permet de détecter les variations du gradient d'intensité lumineuse des différentes bandes. Ainsi, elle permet une bonne délimitation de celles-ci. Plus le gradient est fort et donc le diagramme de meilleure qualité plus la valeur affichée sur la cartographie est élevée (vers le gris foncé).

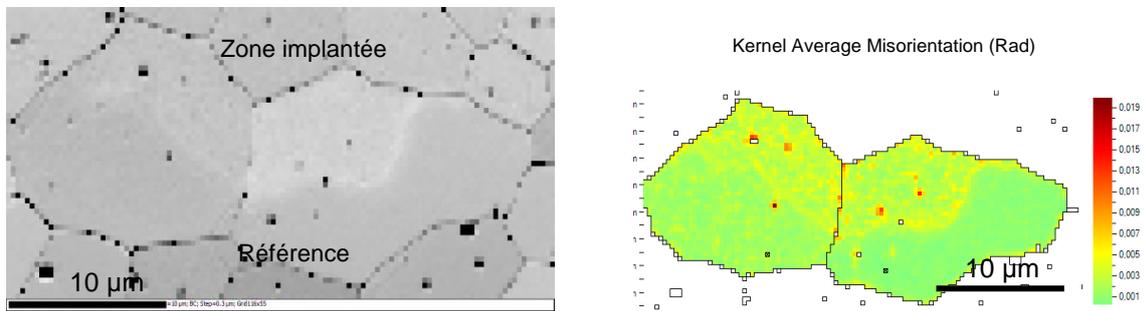


Figure 103 : Contraste des bandes et désorientation Kernel des deux grains sélectionnés.

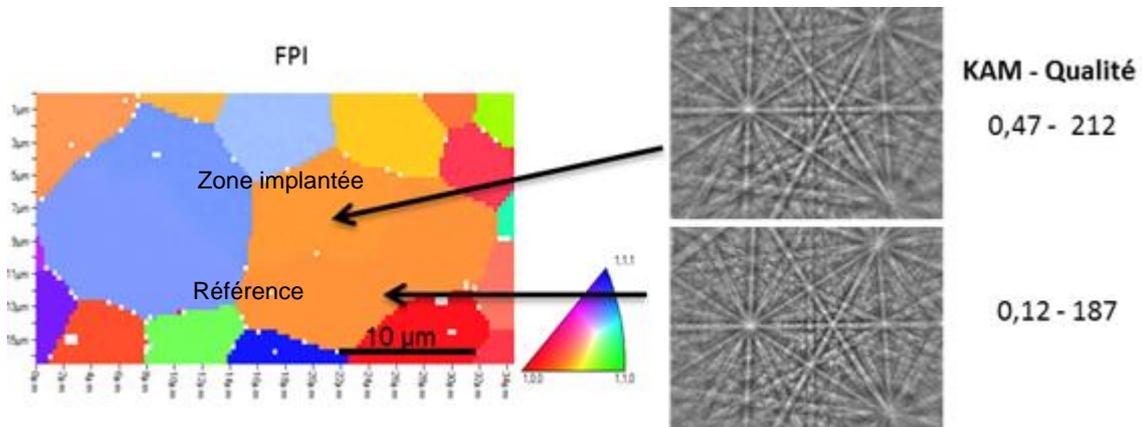


Figure 104 : Figure de pôle inverse de la direction normale à la surface et illustration de l'évolution du KAM et qualité des Kikuchi de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en xénon.

Les cartographies de contraste de bande et de KAM fournissent ainsi des informations sur la qualité et sur le positionnement des bandes de Kikuchi. Ces critères font apparaître distinctement la partie supérieure des grains, implantée, constituée de diagrammes avec une qualité et une valeur de KAM détériorées (valeurs supérieures) par rapport à la partie inférieure de référence. De plus, la mesure de la désorientation intragranulaire montre qu'elle reste inférieure à 2°. Les conditions d'application de la méthode HR-EBSD déterminées au paragraphe 4.2 sont remplies.

Les données sont ensuite traitées par CrossCourt3 avec un point de référence choisi pour chaque grain à partir de la cartographie du KAM (valeur la plus faible). Sur ces diagrammes sont positionnés 20 ROI (256 x 256 pixels) au centre des Kikuchi. La correction du déplacement faisceau est activée.

Nous nous intéressons au tenseur des déformations élastiques (Figure 105).

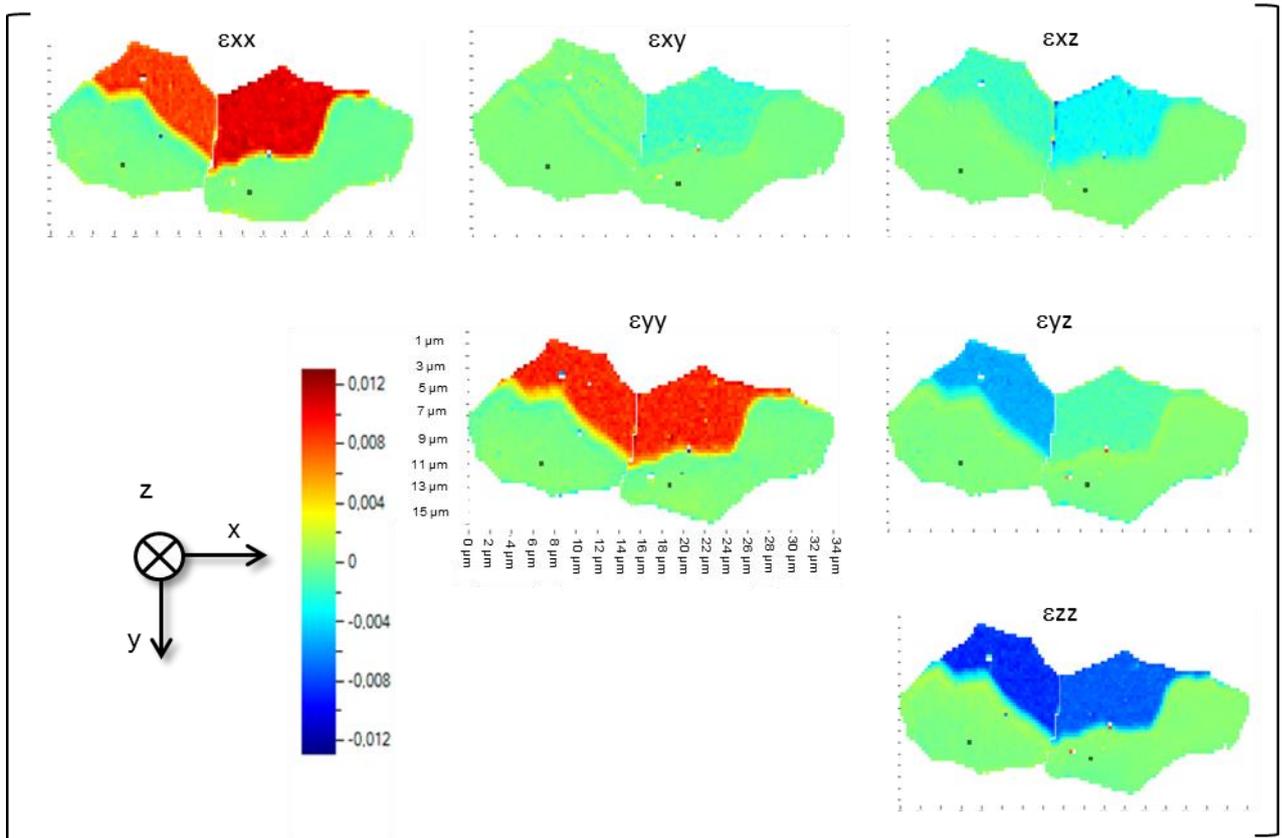


Figure 105 : Tenseur de déformation élastique de l'UO<sub>2</sub> implanté en xénon.

La zone de référence conserve des valeurs proches de zéro. Dans la partie supérieure, implantée, les composantes de cisaillement,  $\epsilon_{xy}$ ,  $\epsilon_{xz}$  et  $\epsilon_{yz}$  présentent des valeurs qui varient entre 0 et  $-5 \cdot 10^{-3}$ . En ce qui concerne les composantes normales,  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  et  $\epsilon_{zz}$ , les histogrammes, Figure 106, permettent une meilleure lecture des cartographies (les composantes  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont semblables ainsi seul un histogramme est donné) pour le grain de droite.

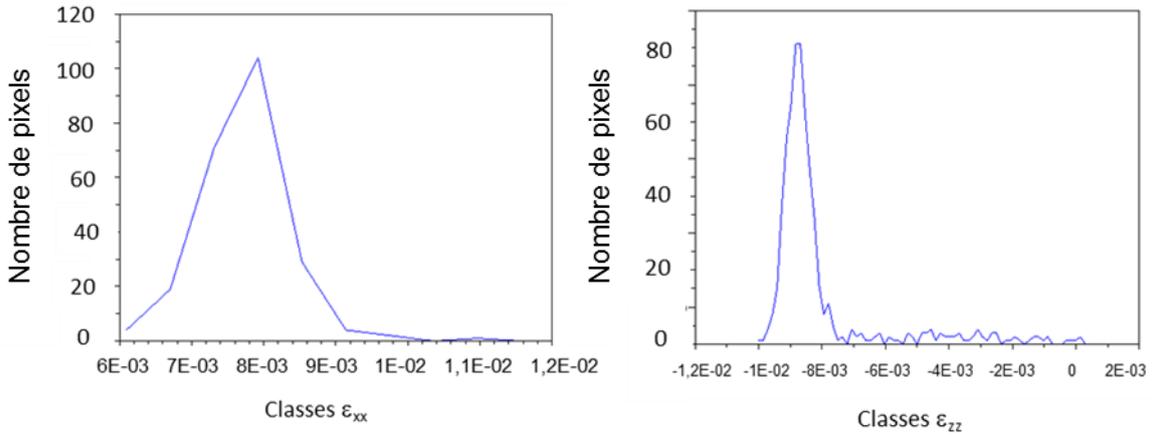


Figure 106 : Histogrammes des valeurs de déformation des composantes  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{zz}$  de l'échantillon d' $\text{UO}_2$  implanté xénon

Les composantes  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont positives et les valeurs estimées avec une fréquence maximale à  $8.10^{-3}$ . La composante  $\epsilon_{zz}$  est négative avec une fréquence maximale à  $-9.10^{-3}$ .

La Figure 107 représente le tenseur des contraintes, exprimées en GPa. La composante  $\sigma_{zz}$  est nulle du fait de la condition limite de surface libre imposée.

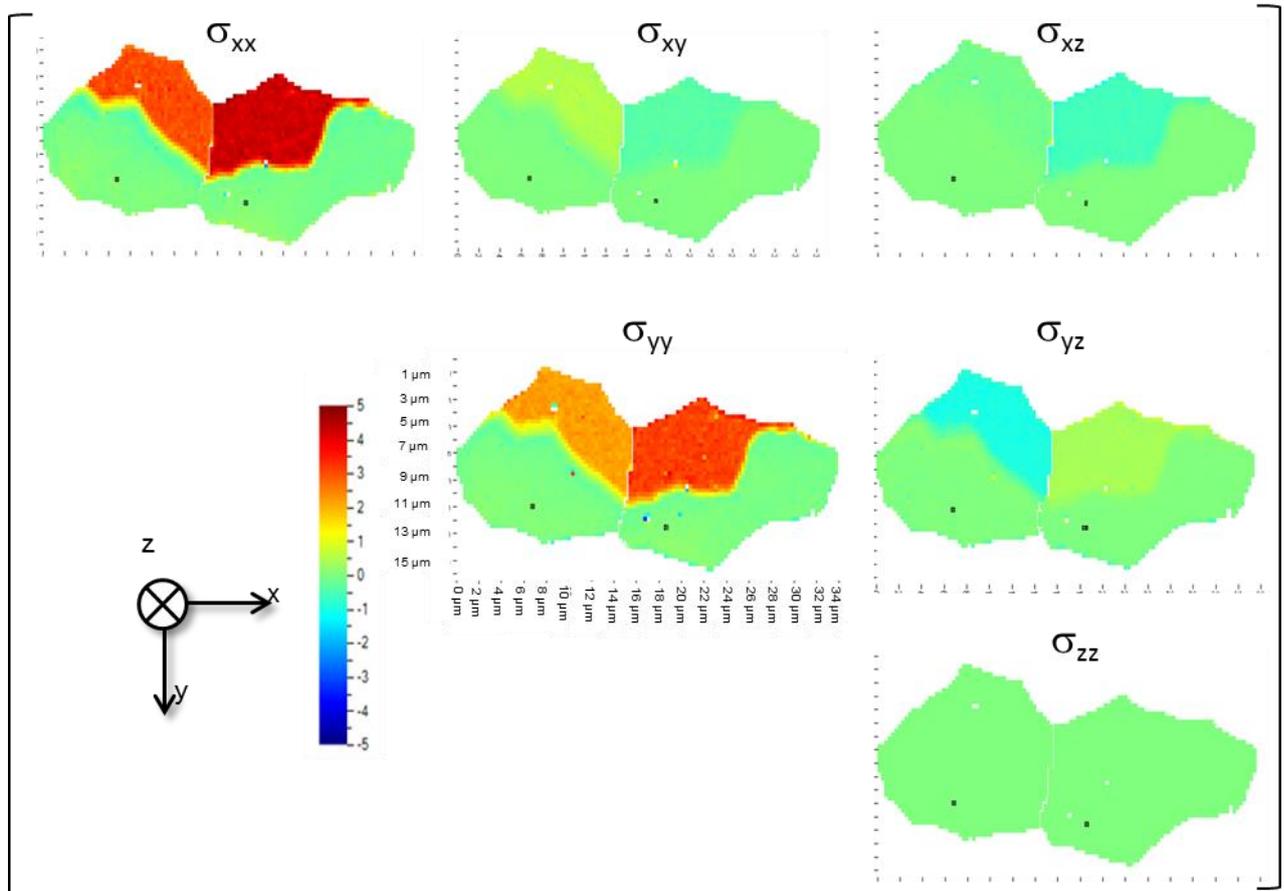


Figure 107 : Tenseur des contraintes de l' $\text{UO}_2$  implanté en xénon (unité : GPa)

Les composantes de cisaillement présentent des valeurs inférieures à  $\pm 1$  GPa. Les composantes  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$  devraient être nulles pour être conforme avec la condition aux limites imposées par la surface libre. Ces résultats ne sont pas cohérents avec ce qui est attendu pour ces composantes contrairement à ce qui a été obtenu dans la couche implantée par les mesures microLaue [85]. Ces écarts peuvent avoir plusieurs origines, notamment la précision de la mesure de l'orientation des grains ou la modification des directions d'orthotropie du fait de la suroxydation en surface. Une analyse complémentaire serait nécessaire pour trancher sur ce point

Les composantes normales sont positives, soit en traction, comprises entre 2 et 4 GPa.

Nous constatons des niveaux de déformation similaires sur l'ensemble des échantillons étudiés du Tableau 23 (Annexe J). Dans le volume sondé par EBSD, aucun effet de la nature de l'ion (He/Xe) implanté est constaté.

#### 5.5.4. Reprise des calculs CrossCourt et prise en compte de la déformation libre

Nous rappelons que la méthode par HR-EBSD, n'est pas sensible aux phénomènes de dilatation qui engendrent un déplacement normal à la surface de l'échantillon. Ainsi elle n'a accès qu'à seulement 8 des composantes du tenseur du gradient de déplacement. Afin de résoudre cette indétermination, la méthode HR-EBSD, applique la condition limite de surface libre (paragraphe 3.4.). Cette étape consiste ainsi à déterminer la 9<sup>ème</sup> composante à une constante près. Une modification est ainsi apportée à ce stade des calculs (relations (48) et (51) du paragraphe 5.3), afin de déterminer le changement de volume,  $\frac{\Delta V}{V}$ , à introduire pour retrouver la forme du gradient de déplacement compatible avec le modèle mécanique.

Nous nous intéressons, plus particulièrement, aux grains orientés selon  $\{1\ 1\ 1\}$ , afin d'assurer une comparaison plus directe avec les résultats de la HR-DRX. Les composantes  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{yy}$  sont proches et de l'ordre de  $8.10^{-3}$  -  $9.10^{-3}$  (Figure 105). Ces composantes sont ainsi soustraites, afin de les rapprocher d'une valeur nulle (équation (47)). Nous obtenons un tenseur de déformation, désormais, comparable au modèle mécanique DRX.

**La variation de volume introduite est d'environ -3 %. La déformation  $\varepsilon_{zz}$  finale reste négative et de l'ordre de -2 %.**

Dans le cas de l'échantillon implanté hélium ( $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>), la reprise des résultats obtenus par la méthode HR-EBSD, avec un raisonnement similaire, montre une **variation de volume introduite de l'ordre de -1,9 %. La déformation  $\varepsilon_{zz}$  finale reste négative et de l'ordre de -1,2 %.**

**Résultats obtenus sur divers grains et effet de l'orientation** (Les résultats sont donnés pour le cas de l'UO<sub>2</sub> implanté en xénon.)

Plusieurs grains ont été analysés par HR-EBSD et pour chacun, les calculs ont été modifiés pour prendre en compte le changement de volume de la maille cristalline. Les résultats sont reportés sur

la Figure 108 qui représente la figure de pôle inverse de l'axe z, normal à la surface de l'échantillon, pour l'ensemble des grains étudiés et avec la valeur de la déformation,  $\epsilon_{zz}$ , associée obtenue après prise en compte de la déformation libre.

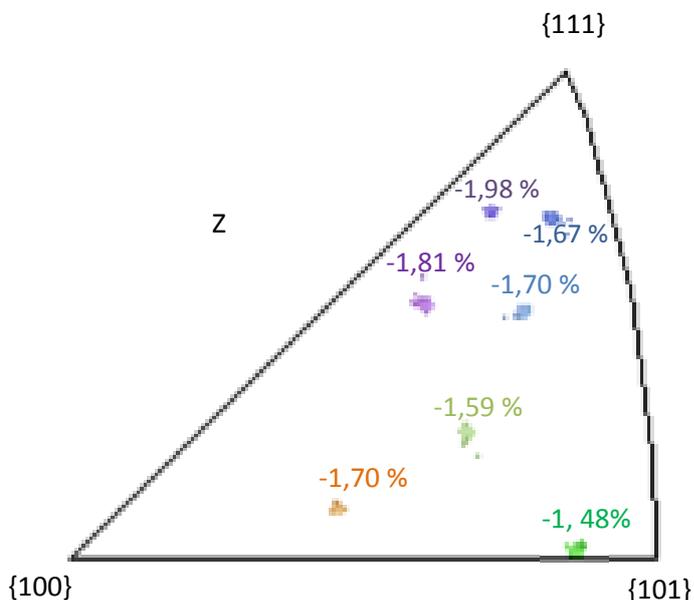


Figure 108 : Figure de pôle inverse par rapport à l'axe z, normal à la surface de l'échantillon, pour divers grains et valeurs de la déformation  $\epsilon_{zz}$  associées, corrigées. Cas du polycristal implanté en Xe 390 keV.

Suivant l'orientation du grain, les valeurs de la déformation,  $\epsilon_{zz}$ , varient dû à l'anisotropie élastique de l' $\text{UO}_2$ . Cette dépendance à l'orientation du grain a été étudiée sur les échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés en hélium dans la référence [85]. Une tendance se dessine avec des déformations élevées, proche de -2 %, pour les grains orientés selon {1 1 1} et une déformation plus faible, de l'ordre de -1,5 % pour des grains orientés selon {1 0 1}.

### 5.6. Comparaison des résultats EBSD et DRX

Les résultats des deux techniques sont rassemblés dans le Tableau 25.

Echantillons	Déformation $\epsilon_{zz}$ brutes HR-EBSD	Déformation $\epsilon_{zz}$ après correction pour être en accord avec le modèle mécanique	Déformation $\epsilon_{zz}$ HR-DRX en surface	Changement de volume de la maille cristalline dû au rétreint en extrême surface
$\text{UO}_2$ implanté en hélium 60 keV (grain orienté {1 1 0})	-0,5 %	-1,2 %	-1,5 %	-1,9 %
$\text{UO}_2$ implanté en xénon 390 keV (grain orienté {1 1 1})	-1 %	-2 %	-3 %	-3 %

Tableau 25 : Résultats de l'analyse des échantillons  $\text{UO}_2$  implantés en hélium et xénon par HR-EBSD et HR-DRX.

L'étude par HR-DRX de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en hélium, a montré, que dans les trente premiers nanomètres (profondeur pénétration EBSD), la déformation,  $\varepsilon_{zz}$ , est négative. **Un gradient est observé avec une valeur de la déformation, en extrême surface, de l'ordre de -1,5 %.**

L'analyse par HR-EBSD, du même échantillon, montre une déformation, normale à la surface, négative. Sur des grains orientés convenablement par rapport aux résultats de la HR-DRX, **la déformation,  $\varepsilon_{zz}$ , moyenne dans le volume sondé est de l'ordre de -1,2 %.**

Par analogie avec l'UO<sub>2</sub> implanté en hélium, dans le cas de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté en xénon, les résultats de HR-DRX ont montré **un gradient de déformation en extrême surface avec une valeur pouvant atteindre -3 %.**

L'analyse par HR-EBSD montre une déformation, normale à la surface, négative. Sur des grains orientés convenablement par rapport aux résultats de la HR-DRX, **la déformation,  $\varepsilon_{zz}$ , moyenne dans le volume sondé est de l'ordre de -2 %.**

Les deux techniques voient ainsi une surface extrêmement déformée. Un accord satisfaisant, à ce stade semi-quantitatif, est constaté entre les deux techniques que ce soit après une implantation en hélium ou en xénon.

La présence de la couche polluée en surface est prise en compte dans le modèle mécanique pour un matériau implanté. Pour cela, un modèle par éléments finis a été développé afin d'appliquer le modèle mécanique au cas d'un grain d'UO<sub>2</sub> de 10  $\mu\text{m}$  de longueur, implanté pour moitié, tel que observé sur les échantillons étudiés par EBSD. Une variation de volume de l'ordre de -3 % (rétreint) est introduite sur l'extrême surface, soit une épaisseur de 50 nm et un gonflement de 0,9 % (voir annexe L) dans le reste de la couche implantée (~100 nm). Le déplacement est fixé sur le plan du bas, correspondant au contact avec le substrat et aux frontières latérales, afin de prendre en compte la présence d'autres grains autour (polycristal).

La Figure 109, donne les niveaux atteints par la composante  $\varepsilon_{zz}$ , sur l'ensemble du grain.