

Influence des gaz de fission sur l'état mécanique des combustibles oxydes irradiés

Céline Cagna

▶ **To cite this version:**

Céline Cagna. Influence des gaz de fission sur l'état mécanique des combustibles oxydes irradiés. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2016. Français. NNT : 2016ENAM0033 . tel-01451191

HAL Id: tel-01451191
https://pastel.hal.science/tel-01451191

Submitted on 31 Jan 2017

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

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

2016-ENAM-0033



École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Céline CAGNA

le 12 octobre 2016

Influence des gaz de fission sur l'état mécanique des combustibles oxydes irradiés

Directeur de thèse : **Laurent BARRALLIER**

Co-encadrement de la thèse : **Isabelle ZACHARIE-AUBRUN, Philippe BIENVENU et Bruno MICHEL**

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Etudes de la Microstructure du Combustible Irradié (DEN/DEC/SA3C) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives du Centre Cadarache.

Jury

Mme Nathalie MONCOFFRE, Directeur de Recherche, Institut de Physique Nucléaire de Lyon	Président
M. Didier GAVILLET, Ingénieur de Recherche, Paul Scherrer Institut	Rapporteur
M. Roland FORTUNIER, Professeur, École Nationale Ingénieur de Saint-Étienne	Rapporteur
Mme Claire MAURICE, Chargé de Recherche, SMS, ENS des Mines de Saint-Étienne	Examinateur
M. Laurent BARRALLIER, Professeur, MSMP, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Bruno MICHEL, Ingénieur de Recherche, CEA Cadarache	Examinateur
M. Jérôme JONNET, Ingénieur de Recherche, Areva NP	Invité
M. Rodrigue LARGENTON, Ingénieur de Recherche, EDF R&D	Invité

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre d'Aix-en-Provence

MSMP - Laboratoire Mechanics, Surfaces and Materials Processing

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord au CEA, le Département d'Etudes des Combustibles, le Service d'Analyse et Caractérisation du Comportement des Combustibles, ainsi que Virginie Basini et le Laboratoire d'Etudes de la Microstructure du Combustible irradié dans son intégralité. Je remercie également le projet PERCOX et les partenaires industriels Areva et EDF pour le financement de cette thèse et leur intérêt envers ces travaux.
Je remercie mon jury de thèse : David Gavillet, Roland Fortunier, Claire Maurice, Laurent Barrallier, Bruno Michel ainsi que le président du jury Nathalie Moncoffre.
Je remercie l'Ecole des Arts et Métiers, l'école doctorale "Sciences des Métiers de l'Ingénieur" et mon directeur de thèse Laurent Barrallier. Je remercie spécialement trois acteurs incontournables de ces travaux de recherche : mes encadrants Isabelle Zacharie-Aubrun, Philippe Bienvenu et Bruno Michel. Je remercie leur immense engagement dans ce travail ainsi que leurs nombreux enseignements. Je remercie Hervé Palancher, pour nos discussions, ses nombreuses contributions mais aussi pour la logistique considérable concernant les expériences organisées sur la ligne BM32 de l'ESRF. Je remercie ensuite Jean Noirot, pour son intérêt soutenu envers ce travail et son écoute.
Je remercie sincèrement Claire Maurice du laboratoire SMS de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour son intérêt envers ces travaux, son accueil chaleureux et son aide considérable dans la problématique de mesure des déformations par EBSD ainsi qu'Emric Plancher pour sa participation dans le traitement et interprétation des données.

Je remercie également toutes les autres personnes qui ont pu contribuer aux réflexions menées dans cette thèse, dont Gaëlle Carlot du LLCC, Stéphane Vaudez, P.P. Malgouyres du LAMIR et Catherine Sabathier du LEMCI pour la fabrication et l'examen des échantillons de cérine implantés en xénon et L. Noirot et E. Castelier du LSC pour leur aide du côté de la modélisation. Je remercie Xavière Iltis, Hélène Rouquette et Nicolas Tarisien du LCU pour les tests de calibration de l'HR-EBSD sur silicium et UO_2. Je remercie Hélène Rouquette pour ses acquisitions de diagrammes DRX de qualité. Je remercie aussi Catherine Tanguy pour ses diverses interventions (préparation et transports d'échantillons). Au LEMCI, je tiens à remercie en particulier, Claudine Pozo pour la formation en profilométrie, Sandrine Schlutig pour le travail effectué sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, Karine Hanifi pour ses conseils, Ingrid Roure pour les examens SIMS, Thierry Blay pour les examens au MEB, Isabelle Felines pour les examens microsonde, Aurélien Moy pour son aide sur la simulation de la trajectoire des électrons et l'équipe de métallographie pour la préparation des échantillons. Merci à l'ensemble des membres du laboratoire MSMP pour leur accueil chaleureux. Je remercie Fabrice Guittonneau pour la mise en place des examens EBSD et Jean-François Mathieu pour la préparation des échantillons.

Je remercie mes proches, ma mère et mes grands-parents pour leurs encouragements, leur gentillesse et le réconfort qu'ils me procurent. Merci à Guillaume de m'avoir accompagné dans cette aventure et de son soutien inestimable. Je remercie Claire, mon acolyte irremplaçable depuis la prépa. Merci à l'ensemble des doctorants, Benjamin Guillot, Hadrien Weil, Clément Mauduit, Hazem Mubarak, Romain Pinquié, Guillaume Fallot pour leur bonne humeur. Enfin, une pensée à mes amis, Julie Nury, Marine Barrachin et Maxime Verger.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS **3**

TABLE DES MATIERES **5**

ABBREVIATIONS **10**

INTRODUCTION GENERALE **11**

CHAPITRE 1 : LA FORMATION DE BULLES DE GAZ DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE OXYDE **13**

1. LE CONTEXTE INDUSTRIEL **13**

1.1. Le fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) 13

1.2. Le combustible d'un REP 14

1.3. Le fonctionnement nominal d'un REP et situations incidentelles 16

1.3.1. Le fonctionnement nominal 16

1.3.2. Les transitoires incidentels et accidentels 17

1.3.2.1. Fonctionnement incidentel en suivi de charge 18

1.3.2.2. L'accident de réactivité (RIA) 18

1.3.2.3. L'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP) 19

1.4. La réaction de fission 20

2. LA FORMATION ET LE GROSSISSEMENT DES BULLES DE GAZ DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE IRRADIE **20**

2.1. Les produits de fission 20

2.1.1. Les gaz de fission 21

2.1.2. Les dégâts provenant des produits de fission 21

2.2. La diffusion des atomes de gaz 22

2.3. Le relâchement des gaz de fission 22

2.4. La germination des bulles de gaz de fission 23

2.5. Le grossissement des bulles de gaz de fission 23

2.5.1. Le grossissement par capture d'atomes et/ou de lacunes 23

2.5.2. Le grossissement des bulles par migration - coalescence 24

2.5.3. "Dislocation punching" 25

3. DESCRIPTION DES BULLES DE GAZ DANS DIVERSES SITUATIONS **26**

3.1. En fonctionnement nominal 26

3.1.1. Cas du combustible UO_2 26

3.1.2. Cas du combustible MOX 31

3.2. Effet d'un transitoire incidentel et accidentel 32

CHAPITRE 2 : DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION PAR LE COUPLAGE DES TECHNIQUES EPMA/MEB/SIMS 35

1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES - DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION 35

1.1. Etat thermodynamique des bulles de gaz de fission 35

1.1.1. Etat d'équilibre 35

1.1.2. Sur-pressurisation des bulles 36

1.2. Equations d'état 36

1.3. Résultats expérimentaux 38

1.3.1. A l'échelle des bulles nanométriques 38

1.3.2. A l'échelle des bulles micrométriques 39

1.3.3. Bilan des résultats expérimentaux 40

1.4. Résultats du modèle MARGARET 41

1.5. Résultats à partir du mécanisme de « dislocation punching » 44

1.6. Discussion 45

2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES 46

2.1. Combustible UO_2 fort taux de combustion 47

2.2. Combustible UO_2 rampé 48

3. METHODE GLOBALE 49

3.1. Mesure SIMS 49

3.1.1. Analyse et traitement des profils en profondeur SIMS 49

3.1.1.1. Normalisation de l'intensité 50

3.1.1.2. Traitement du profil SIMS 51

3.1.2. Détermination du RSF (Relative Sensitivity Factor) 53

3.1.3. Quantification des résultats de mesure SIMS 54

3.2. Acquisition MEB - Analyse d'images 55

3.3. Détermination de la pression dans les bulles 57

3.3.1. Pression moyenne des bulles (Approche 1) 58

3.3.2. Pression des bulles à partir d'histogrammes (Approche 2) 58

3.3.2.1. Traitements des profils en profondeur 59

3.3.2.2. Calcul de la pression des bulles 60

3.3.2.3. Difficultés rencontrées dans le cas du combustible UO_2 rampé 61

4. METHODE « MONOBULLE » 62

4.1. Méthodologie 62

4.2. Optimisation des paramètres d'acquisition SIMS 63

4.2.1. Choix de l'isotope du xénon 64

4.2.2. Choix du courant du faisceau SIMS 68

4.2.3. Observation des cratères SIMS par profilométrie 70

4.2.4. Répétabilité et reproductibilité de la mesure SIMS 71

4.2.4.1. Répétabilité de la mesure SIMS 71

4.2.4.2. Reproductibilité 72
4.2.5. Bilan 73
4.3. Optimisation de la mesure du volume des bulles 73
4.3.1. Données 2D 74
4.3.2. Données 3D 74
4.3.3. Choix entre les données 2D et 3D 75
4.4. Application de la méthode « monobulle » 77
4.3.1. Observation de la zone d'intérêt au MEB 77
4.3.2. Observation de la zone d'intérêt à la microsonde 78
4.3.3. Mesure SIMS 79
4.3.4. Microsonde et identification des bulles au MEB 80
4.3.4.1. Cartographies microsonde 80
4.3.4.2. Mesure du volume des bulles ouvertes - MEB 81
4.3.4.3. Association pic d'intensité et bulle 83
4.3.5. Calibration des mesures SIMS 84
4.3.6. Estimation de la pression dans les bulles 85

5. DISCUSSIONS 85
5.1. Choix de la méthode de détermination de la pression 85
5.2. Résultats des méthodes de détermination de la pression 86

6. CONCLUSION 88

CHAPITRE 3 : MESURE DES CHAMPS DE DEFORMATION PAR EBSD HAUTE RESOLUTION 91

1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES : EVALUATION DES DEFORMATIONS AU SEIN DU COMBUSTIBLE IRRADIE/IMPLANTE 91
1.1. A l'échelle macroscopique - mésoscopique 92
1.2. A l'échelle microscopique 96
1.2.1. Microdiffraction des rayons X en rayonnement synchrotron (Laue) 96
1.2.2. Spectroscopie Raman 97
1.2.3. La diffraction électronique en faisceau convergent 98
1.2.4. La microdiffraction Kossel 99
1.2.5. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) 99
1.2.5.1. Application au combustible nucléaire 100
1.2.5.2. Mesure des champs de déformation du réseau 102
1.3. Bilan comparatif des techniques 102

2. EVALUATION DES DEFORMATIONS ENGENDREES PAR LES BULLES DE GAZ DE FISSION - MODELE MECANIQUE PAR ELEMENTS FINIS 104
2.1. Description des modèles analytiques et éléments finis 104
2.1.1. Modèle analytique 104
2.1.2. Modèle par éléments finis 105

2.1.3. Equations constitutives 106
2.2. Résultats 108
2.2.1. Iso-valeurs des déformations et interaction 108
2.2.2. Evolution de la déformation avec la profondeur de la bulle par rapport à la surface d'un échantillon poli 110
2.2.3. Evolution de la déformation autour des bulles 111
2.3. Comparaison avec un modèle analytique 111
2.4. Conclusion 112

3. PRINCIPE DE LA MESURE DES DEFORMATIONS PAR HR-EBSD 113
3.1. Acquisition des diagrammes 113
3.2. Effet de la déformation du cristal sur les figures de diffraction 115
3.3. Exploitation des diagrammes de diffraction - Mesure relative du déplacement 116
3.4. Calcul du tenseur des déformations élastiques 118
3.4.1. Modèle géométrique 118
3.4.2. Correction du déplacement faisceau 122
3.5. Sensibilité et justesse de la mesure de déformation par HR-EBSD 123

4. CALIBRATION DE LA METHODE ET VALIDATION DU LOGICIEL 124
4.1. Calibration de la méthode de mesure avec le logiciel CrossCourt 124
4.1.1. Définition des paramètres d'acquisition et de traitement des diagrammes 124
4.1.1.1. Paramètres testés 124
4.1.1.2. Mode de déplacement faisceau ou platine 125
4.1.1.3. Limitation de la désorientation 127
4.1.2. Justesse des calculs 129
4.2. Application sur un essai de flexion 4 points 132
4.3. Bilan de la validation et calibration du logiciel CrossCourt3 134

5. APPLICATION A DES POLYCRISTAUX CERAMIQUES IMPLANTES EN XENON 134
5.1. Description des échantillons étudiés 134
5.2. Démarche de l'étude 137
5.3. Modèle mécanique pour les matériaux implantés en surface 137
5.4. Résultats de diffraction des rayons X (HR-DRX) 139
5.4.1. Résultats sur l'UO_2 implanté en hélium 60 keV 141
5.4.2. Résultats sur l'UO_2 implanté en xénon 390 keV 142
5.4.3. Discussion 144
5.5. Acquisition et résultats EBSD 144
5.5.1. Volume d'interaction 145
5.5.2. UO_2 implanté en hélium 60 keV 145
5.5.3. UO_2 implanté en xénon 390 keV 147
5.5.4. Reprise des calculs CrossCourt et prise en compte de la déformation libre 151
5.6. Comparaison des résultats EBSD et DRX 152
5.7. Conclusions 154

6. CONCLUSIONS 155

CONCLUSION GENERALE 159

ANNEXES 162

REFERENCES 203

LISTE DES FIGURES 213

LISTE DES TABLEAUX 218

ABBREVIATIONS

APRP : Accident de Perte de Réfrigérant Primaire
BSE : Back Scattered Electron
CC : CrossCourt
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
DCE : Diamètre du Cercle Equivalent
DFT : Discrete Fourier Transform
d.p.a. : Déplacements par atome
DRX : Diffraction des Rayons X
EBSD : Electron Back Scatter Diffraction
EBSP : Electron Back Scatter Diffraction Pattern
EDX : Energy Dispersive X-ray analysis
EPMA : Electron Probe Micro-Analysis
FIB : Focused Ion Beam
HBS : High Burn-up Structure
HR : High Resolution
IPNL : Institut de Physique Nucléaire de Lyon
KAM : Kernel Average Misorientation
LCU : Laboratoire des Combustibles Uranium
LECA : Laboratoire d'Examens des Combustibles Actifs
LEMCI : Laboratoire d'Etudes de la Microstructure des Combustibles Irradiés
LLCC : Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible
LOCA : Loss Of Coolant Accident
MARS : Multi Analyses on Radioactive Samples
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MET : Microscopie Electronique en Transmission
MOX : Mixed Oxide
MSMP : Laboratoire Mécanique, Surface, Matériaux et Procédés
PC : Pattern Center
PF : Produit de Fission
REP : Réacteur à Eau Pressurisée
RIA : Reactivity Initiated Accident
ROI : Region of Interest
SA3C : Service d'Analyse et de Caractérisation du Comportement des Combustibles
SAP : Spectroscopie d'annihilation de positons
SAX : Spectroscopie d'Absorption des rayons X
SC : StrainCorrelator
SE : Secondary Electron
SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry
SMS : Sciences des Matériaux et des Structures
SRIM : Stopping and Range of Ions in Matter
STAR : Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement
uma : Unité de masse atomique
VER : Volume Equivalent Représentatif
XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure

INTRODUCTION GENERALE

En France, environ 75 % de l'énergie électrique est d'origine nucléaire. Cette électricité est produite à partir de l'énergie libérée par la fission des atomes lourds des céramiques combustibles en réacteur. Les céramiques de type UO_2 (oxyde d'uranium) ou $(U,Pu)O_2$ (MOX) sont actuellement les combustibles nucléaires utilisés dans les centrales des filières à eau légère. En fonctionnement nominal ou lors de transitoires de puissance et de situations incidentelles, les gaz de fission produits pendant l'irradiation forment des bulles au sein du combustible. Sous l'effet de ces bulles, le combustible gonfle après plusieurs cycles d'irradiation en base, ou sous l'effet d'une température élevée, supérieure à 1000 °C. Lors d'un accident, l'augmentation de la température entraîne l'élévation des niveaux de pression dans les bulles et ainsi modifie le chargement mécanique de la pastille. Cela peut conduire à un relâchement massif du gaz des bulles, ayant pour conséquence l'augmentation de la pression dans l'ensemble du crayon. De plus, il est observé une décohésion des grains ou fissuration du combustible. Ainsi, la connaissance de l'état de ces bulles est importante pour améliorer la modélisation du comportement du combustible. Cela se traduit par une meilleure caractérisation des populations de bulles, géométrie, pression associée et état mécanique local, dès l'irradiation de base.

La problématique générale de ce travail de recherche est l'étude de l'effet des bulles de gaz de fission sur l'état mécanique du combustible irradié. Les objectifs principaux de la thèse sont :

- De déterminer expérimentalement la pression interne des bulles de gaz de fission par le développement d'une méthode basée sur le couplage de trois techniques : Electron Probe Micro Analysis (EPMA), Microscope Electronique à Balayage (MEB) et Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).
- D'évaluer l'état mécanique local autour des bulles, à l'aide de la technique d'Electron Back Scatter Diffraction (EBSD).

Ces données, en particulier les valeurs de pression des bulles de gaz de fission, participeront à l'apport de nouveaux points de validation dans le but d'améliorer le caractère prédictif des modèles dans les codes reproduisant le comportement du combustible en réacteur.

Après avoir expliqué le contexte de l'étude, le premier chapitre présente les mécanismes de formation des bulles de gaz de fission et une description des bulles en fonctionnement nominal et de leur évolution en situations incidentelle et accidentelle.

Le second chapitre présente une synthèse bibliographique des pressions des bulles du combustible irradié obtenues par diverses techniques expérimentales et calculées par des modèles. Cette synthèse définit les niveaux de pression attendus pour différents taux de combustion et différentes zones de la pastille et met en évidence les besoins en mesures complémentaires de pression. Une méthode globale de détermination de la pression dans les bulles de gaz de fission par le couplage EPMA/MEB/SIMS, sur combustible irradié, est présentée, portant sur un nombre important de bulles et établie depuis plusieurs années au LEMCI. Elle comprend deux approches suivant le traitement choisi, donnant accès, soit à une valeur de pression moyenne de la zone étudiée, soit à l'évolution de la pression en fonction de la taille de bulle. En complément, une nouvelle méthode, appelée « monobulle »

a été développée pendant ces travaux de thèse, permettant d'estimer la pression dans une bulle isolée préalablement localisée sous la surface. Ces deux méthodes sont appliquées sur deux combustibles irradiés, choisis en fonction de leur microstructure présentant une population de bulles intéressante pour l'étude. Les méthodes permettent d'apporter de nouveaux points de validation (pression des bulles) pour la modélisation.

Le dernier chapitre fait une synthèse des techniques expérimentales permettant la mesure des déformations élastiques. Il porte, ensuite, sur la détermination des champs de déformation élastiques induits par la présence des bulles de gaz de fission pressurisées dans le combustible irradié. La méthode de mesure des déformations est développée par EBSD, méthode récente et nouvellement mise en place au LECA du CEA Cadarache. Une première étape de modélisation a pour objectif d'estimer les niveaux de déformations engendrés par la présence de bulles dans le combustible irradié, permettant de dégager des domaines de microstructures exploitables par la méthode EBSD. Une seconde étape consiste en la calibration de la méthode sur des matériaux tels que le silicium monocristallin afin de déterminer les conditions d'acquisition et les paramètres de post-traitement nécessaires pour effectuer une mesure correcte sur combustible irradié. La méthode a ensuite été appliquée à des céramiques implantées en hélium et en xénon afin de se rapprocher davantage du combustible irradié et de vérifier ainsi la justesse des résultats en les confrontant à une analyse par diffraction des rayons X.

Pour conclure, le document dresse un bilan des résultats des deux axes d'étude et donne les perspectives des travaux de recherche.

CHAPITRE 1 : LA FORMATION DE BULLES DE GAZ DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE OXYDE

Ce chapitre présente, tout d'abord, le contexte de l'étude. Des notions générales liées à la réaction de fission nucléaire et au fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) sont mentionnées. Ensuite, les mécanismes de formation et grossissement des bulles de gaz de fission sont présentés. Enfin, une description des bulles observées est donnée, en fonctionnement nominal, lors de transitoires de puissance et en fonctionnement accidentel.

1. LE CONTEXTE INDUSTRIEL

1.1. Le fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Un réacteur nucléaire permet de produire une réaction de fission en chaîne et d'en contrôler l'intensité. Quatre constituants principaux sont nécessaires :

- un combustible dans lequel se produit la fission et qui est, dans le cas des REP, du dioxyde d'uranium ou de l'oxyde mixte uranium-plutonium (MOX) ;
- un fluide caloporteur (eau), qui transporte la chaleur hors du cœur du réacteur pour ensuite actionner une turbine (turboalternateur) permettant la production d'électricité ;
- un modérateur (eau) qui permet de ralentir les neutrons afin de favoriser la réaction en chaîne ;
- un moyen de contrôle de la réaction en chaîne. Il en existe trois types principaux :
  - des poisons neutroniques solides ajoutés à l'UO_2, comme le gadolinium ;
  - des barres de commande constituées de matériaux absorbant les neutrons (AIC, B_4C) que l'on fait plus ou moins rentrer dans le cœur du réacteur ;
  - des corps dissous dans l'eau dont on peut faire varier la concentration au cours du temps (par exemple du bore sous forme d'acide borique).

Le fonctionnement général d'une centrale est décrit par la Figure 1.

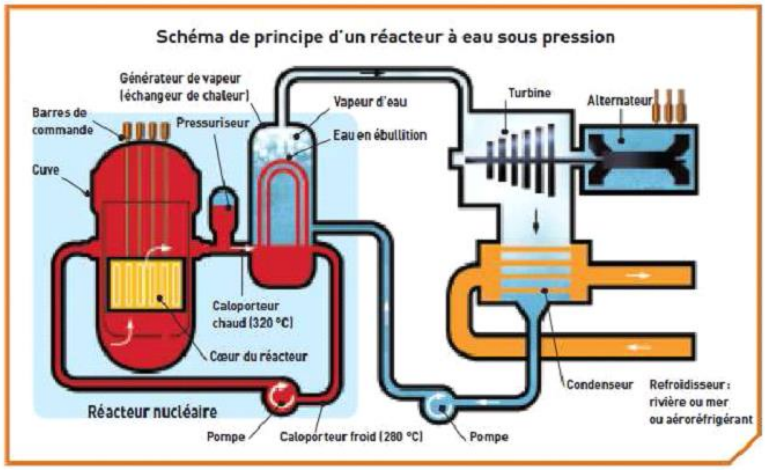


Figure 1 : Schéma de principe d'un réacteur à eau sous pression [1]

L'énergie libérée par les fissions dans le combustible est récupérée sous forme de chaleur, dans le cœur du réacteur. L'eau sous pression, qui joue le rôle de caloporteur, évacue cette chaleur à travers le circuit primaire vers les générateurs de vapeur (échangeurs), puis vers les turbines via un circuit secondaire. Les alternateurs couplés aux turbines produisent finalement l'électricité.

1.2. Le combustible d'un REP

Dans les REP, le combustible est soit le dioxyde d'uranium, soit l'oxyde mixte MOX (pour Mixed Oxides) $(U,Pu)O_2$.

Les pastilles d'UO_2 sont élaborées par métallurgie des poudres à partir d'une poudre d'oxyde d'uranium enrichi. La poudre a une surface spécifique d'environ 2 $m^2.g^{-1}$, suffisamment basse pour lui conférer une excellente stabilité (peu d'évolution dans le temps du rapport O/U), et assez élevée pour lui conférer une bonne frittabilité [2].

La structure cristallographique de l'UO_2 stoechiométrique est de type fluorite, de groupe d'espace Fm3m, (Figure 2).

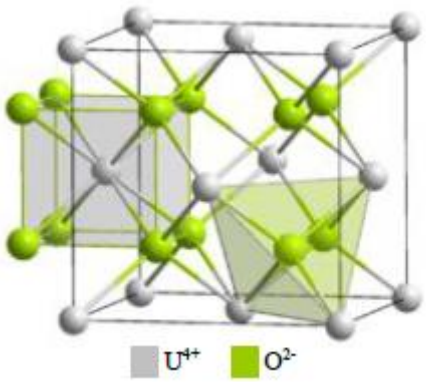


Figure 2 : Structure cristallographique type fluorine du dioxyde d'uranium.

La maille élémentaire d'UO_2 est une maille cubique face centrée d'uranium dans laquelle quatre atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques.

Les liaisons atomiques entre les atomes d'uranium U et d'oxygène O sont de natures partiellement covalentes et partiellement ioniques. D'après le critère d'ionicité basé sur la différence entre l'électronégativité des deux atomes (X_O = 3,5 et X_U = 1,5) [4], cette liaison serait plus précisément à 63 % ionique.
Pour l'UO_2 stoechiométrique, le paramètre de maille est de 5,470±0,001 [5] à température ambiante et sa température de fusion de 2847±30 °C [6].

Les pastilles de combustible MOX, dans le cadre du recyclage du plutonium récupéré au retraitement des pastilles UO_2 irradiées, sont constituées d'un mélange de dioxyde d'uranium et de dioxyde de plutonium (PuO_2) jusqu'à des teneurs moyennes en plutonium (pastille) de 12 % en masse. Ce combustible se nomme le combustible MOX (acronyme anglais : Mixed OXyde). Le

plutonium, dans ce type de combustible, provient du retraitement des pastilles UO_2, irradiées 3 à 4 cycles. Pour comprendre l'origine de ce plutonium (élément artificiel), il faut savoir que les pastilles de dioxyde d'uranium irradiées sont constituées en majorité par l'isotope $^{238}_{92}\mathrm{U}$ qui est fertile. Ainsi sous irradiation, par capture neutronique dans le domaine épithermique et décroissance $\beta-$, cet isotope de l'uranium se transforme en $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$, élément qui est fissile et donc source d'énergie nucléaire comme l'isotope $^{235}_{92}\mathrm{U}$. Ainsi, au terme des quatre cycles d'irradiation, dans les pastilles de dioxyde d'uranium, l'isotope $^{235}_{92}\mathrm{U}$ a été consommé en quasi-totalité, tandis que le $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ formé n'a été que partiellement consommé. Il est donc intéressant de retraiter ces pastilles de dioxyde d'uranium pour récupérer cet isotope du plutonium. D'autres isotopes du plutonium, créés sous irradiation, sont également intéressants, comme l'isotope $^{241}_{94}\mathrm{Pu}$ (isotope également fissile dans un REP).

Dans les deux cas (UO_2 et MOX), la poudre est pressée sous forme de pastilles. Les pastilles sont frittées (diamètre ~ 8,2 mm, hauteur ~ 13 mm : cf. Figure 3), avec un évidement hémisphérique à chaque extrémité, destiné à compenser l'excès de dilatation du centre de la pastille par rapport à la périphérie, sous irradiation.
On vise, pour les pastilles, une densité de 95 % de la densité théorique ; il faut, en effet, une valeur élevée pour garantir une bonne stabilité de la pastille (faible redensification en réacteur), mais on veut également garder quelques pourcents de porosité pour accommoder une partie du gonflement de la pastille sous irradiation. Les pastilles crues sont généralement frittées pendant 4 h à 1700 °C sous atmosphère réductrice (hydrogène) dans un four continu. Après frittage, les pastilles (qui forment un léger diabolo) sont rectifiées afin d'assurer leur cylindricité et d'obtenir le diamètre spécifié à une dizaine de micromètres près. Les pastilles sont aussi chanfreinées pour faciliter leur introduction dans la gaine.

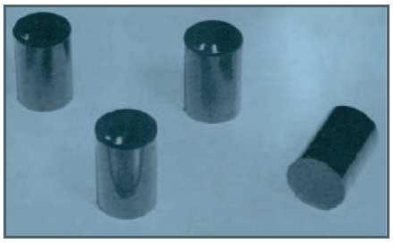


Figure 3 : Pastilles combustibles [6]

Les pastilles sont empilées dans une gaine métallique en alliage de zirconium destinée à confiner les produits de fission et à évacuer vers le fluide caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. L'ensemble, appelé « crayon combustible », a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre d'environ 9,5 mm (Figure 4). Les crayons sont regroupés en assemblages (chacun en comprenant 264, dans le cas des REP français).

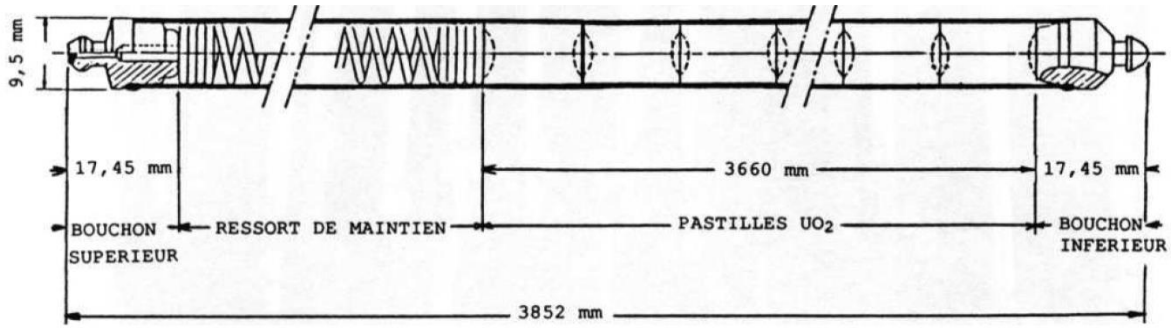


Figure 4 : Dimensions caractéristiques d'un crayon combustible utilisé dans les REP [6]

Les assemblages restent, en moyenne, entre trois et quatre ans dans un réacteur. Le renouvellement du combustible usé s'effectue par rechargement périodique (tous les 12 à 24 mois) d'une fraction du cœur du réacteur (entre 20 et 50 % du nombre total d'assemblages), selon le type de gestion et le niveau de performance du combustible.

1.3. Le fonctionnement nominal d'un REP et situations incidentelles

1.3.1. Le fonctionnement nominal

Les crayons combustibles fonctionnent, en régime nominal, à des puissances linéiques moyennes (flux thermique transféré par un crayon moyen du cœur par unité de longueur) comprises entre 150 et 250 $W.cm^{-1}$. Un exemple d'évolution de la puissance linéique moyenne d'un crayon UO_2 qui a subi une irradiation de 2 cycles à environ 220 $W.cm^{-1}$ est présenté sur la Figure 5. Sous l'effet de l'épuisement du combustible, la puissance moyenne tend à diminuer au cours du temps.

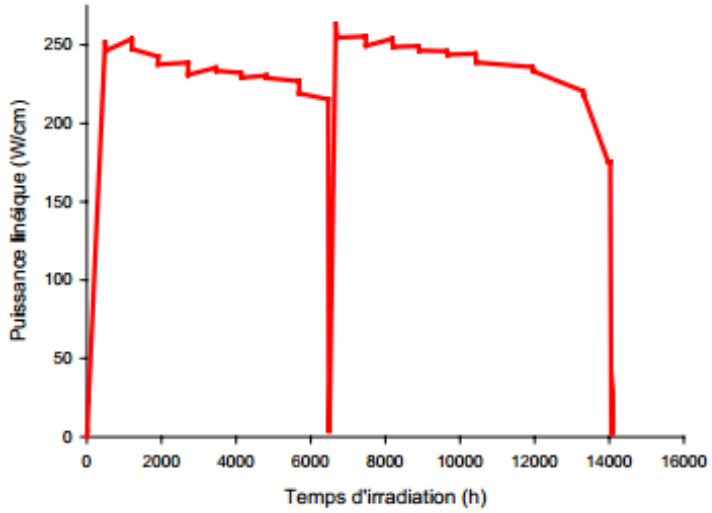


Figure 5 : Historique de puissance d'un crayon: deux cycles de base.

La période entre le chargement et le déchargement du combustible d'un réacteur est appelée un cycle. L'avancement de l'irradiation est évaluée par le taux de combustion du combustible, qui correspond au pourcentage d'atomes lourds ayant subi la fission (% FIMA ou at%). Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière fissile, il s'exprime aussi en mégawatts.jour par tonne de métal lourd initial (MWj/t_{ML} ou MWj/t_U pour l'UO_2).

Lors de la première montée en puissance, le centre de la pastille se dilate davantage, étant à une température plus élevée que la périphérie (Figure 6). La pastille combustible MOX ou UO_2 se fracture en 6 ou 8 fragments radiaux.

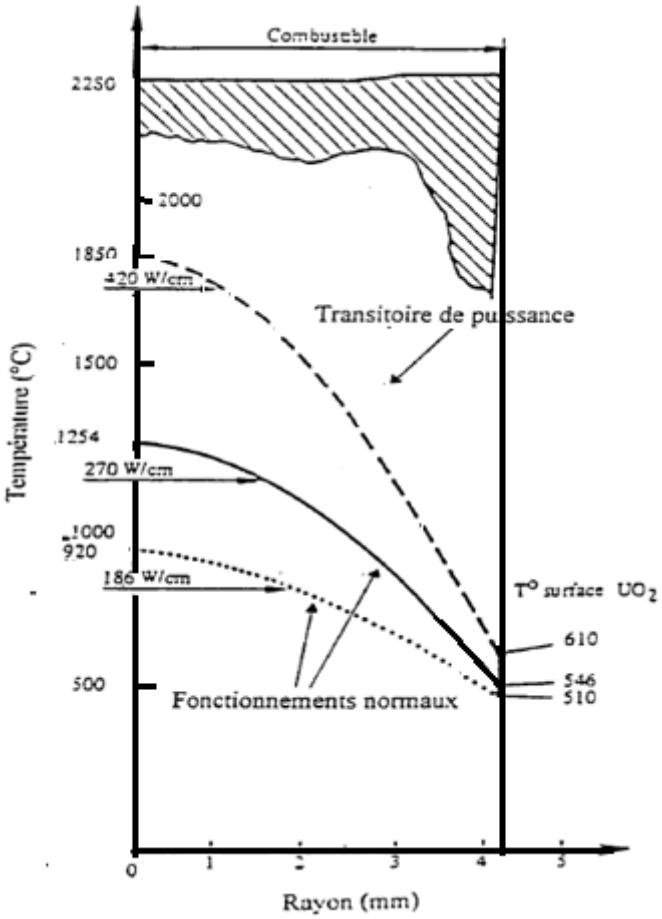


Figure 6 : Distribution radiale de la température dans une pastille combustible [7].

En fonctionnement nominal, la pastille a en son centre, une température voisine de 1000°C alors que sa périphérie est à une température de l'ordre de 500 °C.
Le centre de la pastille se retrouve sollicité en compression tandis que la périphérie est sollicitée en traction. La contrainte radiale est nulle en périphérie puisque la pastille est libre de se dilater (jusqu'à la fermeture du jeu entre la pastille et la gaine).

1.3.2. Les transitoires incidentels et accidentels

Un transitoire de puissance se traduit par une augmentation importante de la puissance et donc de la température de la pastille. Les transitoires les plus pénalisants pour le maintien de l'intégrité de la gaine sont les transitoires rapides.

1.3.2.1. Fonctionnement incidentel en suivi de charge

Lors d'essais expérimentaux, ce fonctionnement consiste en une augmentation plus ou moins rapide de la puissance. Cette hausse permet l'étude du comportement des pastilles en situation incidentelle et va impliquer une augmentation de la température moyenne de la pastille qui va donc se dilater. La Figure 7 montre une rampe jusqu'à 400 $W.cm^{-1}$ conduite en réacteur de recherche. Elle comprend un palier de conditionnement du crayon dont la puissance correspond à la puissance linéique en fin d'irradiation de base et un palier haut à 400 $W.cm^{-1}$ pendant 1 h. En cas de rupture de gaine, la rampe est interrompue.

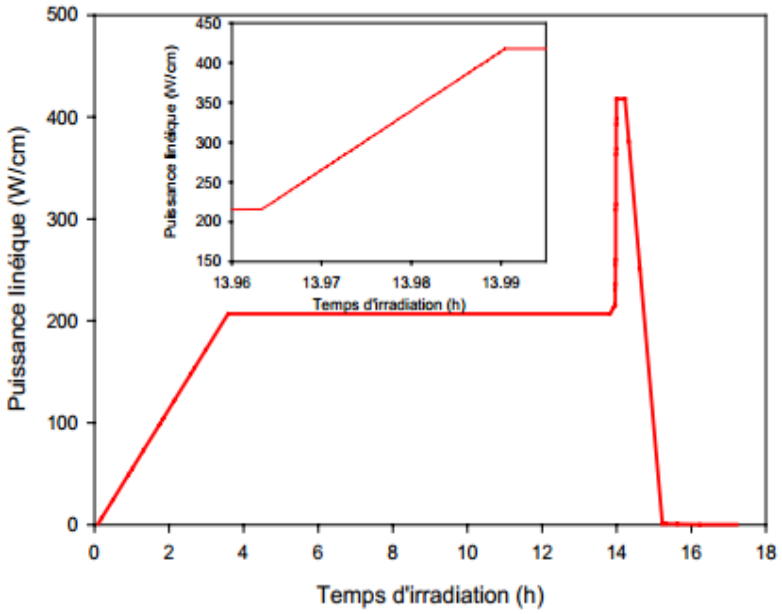


Figure 7 : Représentation schématique d'une rampe de puissance.

Cette augmentation rapide de la puissance influence le champ thermique dans la pastille, toujours refroidie en périphérie à travers la gaine par le fluide caloporteur. Ainsi sur la peau externe de la pastille, la température varie peu passant de 400 à 450 °C, alors que la température centrale du combustible peut passer de 950 à 1850 °C (Figure 6). Les températures élevées vont impliquer un fort relâchement des gaz de fission, qui va faire augmenter la pression interne du crayon.
Dans le but d'évaluer le seuil de rupture du crayon dans ces conditions, ils sont simulés dans des réacteurs expérimentaux, tels que le futur RJH sur le site de Cadarache.

1.3.2.2. L'accident de réactivité (RIA)

Dans un réacteur à eau pressurisée, l'accident de réactivité (RIA) est une évolution incontrôlée de la réaction nucléaire par l'éjection d'une grappe de commande du cœur du réacteur [8]. Sachant qu'une grappe est formée de crayons absorbants les neutrons qui participent à la maîtrise de la réaction nucléaire. L'éjection d'une grappe de commande sur un réacteur à eau sous pression induit un transitoire de puissance extrêmement rapide, avec un dépôt significatif d'énergie dans les crayons combustibles situés au voisinage de la grappe éjectée. L'emballement local de la réaction nucléaire

pendant quelques dizaines de millisecondes (pulse de puissance) provoque une augmentation très rapide de la température du combustible (Figure 8). Les contre-réactions neutroniques limitent alors le transitoire de puissance avant l'arrêt automatique du réacteur (chute des grappes de commande intactes) qui intervient dans un second temps.

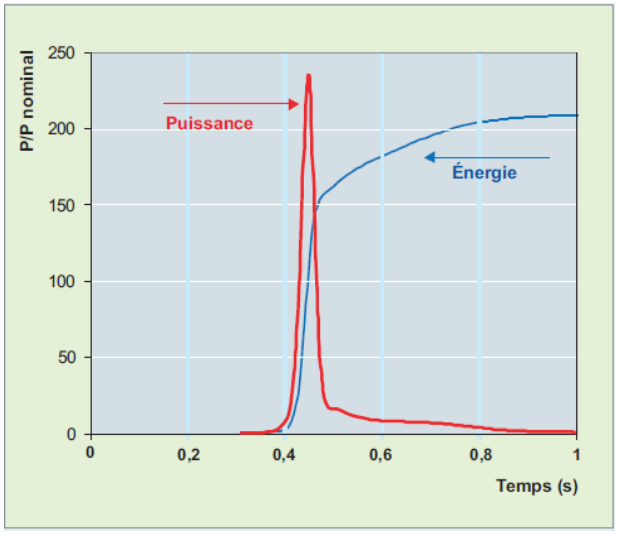


Figure 8 : Exemple de courbes de puissance et énergie lors d'un RIA.

De nombreux tests de simulation de RIA ont été entrepris dans le monde. Au CEA et à l'IRSN, un programme a été dédié à ce type de transitoire, effectué dans un réacteur expérimental, CABRI à Cadarache. La première phase de l'accident s'étend sur quelques dizaines de millisecondes et se caractérise par une forte interaction mécanique entre le combustible et la gaine. Cette interaction est due à l'expansion volumique de l'oxyde induite par l'échauffement quasi adiabatique, ainsi qu'à la pression exercée par les gaz de fission et à l'ouverture des joints de grains. En cas de rupture de gaine lors de cette phase initiale, une dispersion de combustible, sous forme de petits fragments, peut conduire à la vaporisation brutale de l'eau entourant le crayon, avec risque d'explosion vapeur.

La deuxième phase de l'accident, gouvernée par l'évolution thermique du système, s'étend sur quelques secondes jusqu'à une dizaine de secondes. Elle conduit à un fort accroissement de la température de la gaine, avec le risque d'atteindre la crise d'ébullition dans le canal d'eau qui l'entoure, et au maintien d'une forte pression interne du crayon pouvant, là encore, affecter l'intégrité de la gaine.

1.3.2.3. L'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP)

Pour les réacteurs à eau sous pression, l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP ou LOCA, en anglais : « Loss of Coolant Accident »), résulte de la rupture d'une canalisation principale du circuit primaire. Cette rupture entraîne la perte du refroidissement et donc une homogénéisation des températures. Dans ce schéma accidentel, la rupture d'une branche du circuit primaire, cause en quelques secondes la dépressurisation du circuit primaire avec arrêt immédiat de la réaction en chaine par chute des barres de sécurité. La puissance dégagée baisse immédiatement. Malgré l'arrêt des réactions de fission induit par le modérateur et la chute des barres de commande, le combustible

du cœur continue de chauffer sous l'action de la puissance résiduelle, due à l'accumulation des produits de fission. Il est alors impératif d'évacuer cette énergie par la mise en œuvre immédiate du système d'injection d'eau de secours.

1.4. La réaction de fission

La réaction de fission est le phénomène élémentaire à la base de la production d'électricité au sein d'un réacteur nucléaire. Elle consiste en la fragmentation de noyaux lourds dits fissiles comme les isotopes $^{235}_{92}$U et $^{239}_{92}$Pu. La fission est induite par l'instabilité d'un noyau fissile suite à l'absorption d'un neutron et s'accompagne de la création de deux produits de fission (ou fragments de fission), de l'émission de neutrons rapides et de photons :

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{A1}_{Z1}X_1 + {}^{A2}_{Z2}X_2 + (2\ ou\ 3){}^{1}_{0}n + \cdots + Energie$$

L'énergie libérée par la fission d'un noyau de $^{235}_{92}$U est de l'ordre de 200 MeV se répartissant entre énergie spontanée ou instantanée (93 % de l'énergie totale) et énergie différée (7% de l'énergie totale).

2. LA FORMATION ET LE GROSSISSEMENT DES BULLES DE GAZ DE FISSION DANS LE COMBUSTIBLE IRRADIE

2.1. Les produits de fission

La fission d'un atome s'accompagne d'un dégagement d'énergie de 200 MeV : 80 % de cette énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique des neutrons et des produits de fission, avec en moyenne 65 MeV pour les produits de fission lourds et 95 MeV pour les légers. Le reste est dissipé sous forme de particules α et de rayonnements γ.

La majorité des produits de fission créés sont des nucléides instables à période courte. Ces derniers donnent naissance à des isotopes stables ou quasi stables, par captures et désintégrations successives. La Figure 9 représente la courbe de rendement de fission en fonction du nombre de masse lors de la fission de l'uranium 235, 233 et du plutonium 239.

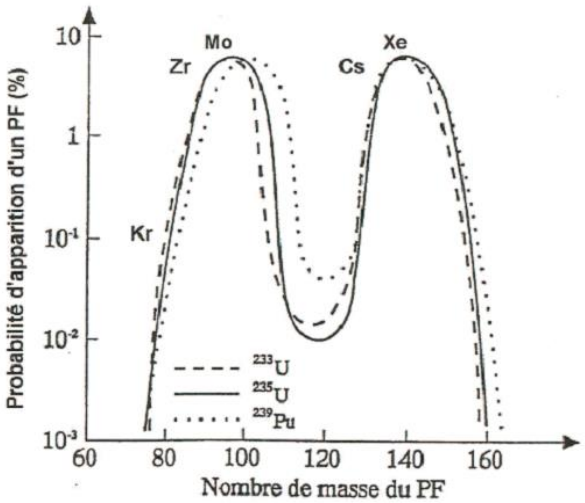


Figure 9 : Probabilité d'apparition des produits de fission issus des isotopes ^{235}U, ^{233}U et ^{239}Pu, en fonction de leur nombre de masse [6].

Sachant que 30% sont sous forme gazeuse ou volatile et le reste sous forme solide, dans les gammes de températures atteintes [9], les produits de fission sont classés en trois groupes :

- Les produits de fission gazeux : les gaz rares, xénon, krypton et hélium ;
- Les produits de fission volatils : césium, iode, tellure, rubidium ;
- Les produits de fission solides : éléments métalliques (palladium, technétium, ruthénium, rhodium et molybdène), les éléments formant des oxydes insolubles dans la matrice de UO_2 (baryum, strontium, zirconium), et ceux formant des oxydes dissous dans le réseau de UO_2 (yttrium, lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, europium, prométhium, samarium).

2.1.1. Les gaz de fission

Les gaz de fission sont essentiellement les gaz rares suivants :

- Le xénon : ^{129}Xe, ^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe et ^{136}Xe et d'autres isotopes à vie plus courte ;
- Le krypton : ^{83}Kr, ^{84}Kr, ^{85}Kr et ^{86}Kr ;
- L'hélium : ^{4}He et ^{3}He.

Les gaz ainsi formés, représentent des quantités relativement importantes. Par exemple, dans un combustible REP irradié à 60 GWj/t_U, sont occlus plus de 1,5 cm^3 de gaz par gramme d'oxyde [6].

2.1.2. Les dégâts provenant des produits de fission

Le combustible est soumis à plusieurs sources de rayonnements, neutrons, particules α et à la création de produits de fission solides ou gazeux. Lors du recul des produits de fission, ces derniers sont éjectés à grande vitesse et parcourent de par leur énergie cinétique environ 8 µm avant de s'arrêter. Les produits de fission génèrent le plus de défauts pendant leur déplacement. Les collisions inélastiques prédominent en début de trajectoire, conduisant à une excitation et une ionisation des atomes du réseau. Les produits de fission perdent graduellement leur énergie cinétique par collisions ou par interactions électroniques. A mesure que l'énergie de la particule décroît, les collisions

élastiques sur les noyaux cibles deviennent prépondérantes, engendrant nombre de déplacements atomiques. Au cours de la collision élastique, il y a un transfert direct d'énergie cinétique entre l'ion incident et un atome de la cible. L'UO_2 étant peu sensible aux excitations électroniques, c'est en fin de parcours des ions que se crée la majorité des défauts.

2.2. La diffusion des atomes de gaz

La diffusion des atomes de gaz [10] [11], ainsi que la migration des bulles intragranulaires, sont activées lorsque la température locale et/ou la densité de fission sont assez élevées. Les expériences en pile de Turnbull *et al.* [12] ont permis d'établir trois régimes de diffusion. Pour cela, le relâchement de produits de fission volatils et gazeux a été étudié. Il a été mis en évidence, sur des échantillons d'UO_2 monocristallins et polycristallins, un régime de diffusion athermique prédominant en dessous de 700 °C, un régime thermique à partir de 1400 °C et un régime intermédiaire mixte.

Il existe ainsi trois régimes de diffusion des atomes de gaz de fission qui prédominent suivant le domaine de température :

- La diffusion athermique provient des déplacements des atomes de gaz sous l'effet des pointes de fission ; elle est prépondérante lorsque la température est inférieure à 1000 °C,
- La diffusion thermique a lieu pour des températures plus élevées, supérieures à 1400 °C ; elle ne dépend que de cette température,
- La diffusion mixte se produit pour des températures intermédiaires ; elle dépend à la fois de la température et de la densité de fission. Les lacunes, actrices de la diffusion, sont principalement créées par les défauts d'irradiation mais leur migration est activée par la température.

2.3. Le relâchement des gaz de fission

Le relâchement des gaz de fission peut intervenir de diverses façons [9]. En conditions normales de fonctionnement, le relâchement n'est pas nul même s'il est faible. Les gaz de fission peuvent quitter le combustible par le recul correspondant à la sortie de l'atome lors de son parcours initial, ou par éjection des atomes aux surfaces libres par les cascades de déplacements causées par l'implantation d'un produit de fission. Au cours de l'irradiation, ce dernier mécanisme est en augmentation constante de par l'élévation de la teneur en produits de fission gazeux et reste prépondérant jusqu'à environ 30 GWj/t_U. Au-delà ou lors de transitoires de puissance (au-dessus de 1400 °C), il y a diffusion thermique et les atomes peuvent diffuser jusqu'aux joints de grains. Les gaz de fission se rassemblent et peuvent donner naissance à des bulles lenticulaires ou des canaux tridimensionnels au niveau des joints triples. Les bulles aux joints de grains forment des réseaux ouverts sur l'extérieur ou sur des fissures, et les atomes qui arrivent par diffusion aux joints de grains peuvent s'évacuer. La fraction de produits de fission relâchée hors du combustible se trouve alors dans les volumes libres du crayon (plenum, chanfrein, évidemment, fissures et porosités ouvertes…).

2.4. La germination des bulles de gaz de fission

Du fait de la très faible solubilité des gaz de fission dans le réseau cristallin, les atomes vont être à l'origine d'un certain nombre de phénomènes observés au cours de l'irradiation [13] [14]. Cette faible solubilité des gaz dans l'UO_2 vient de leur nature chimique qui empêche la formation de liaisons avec les atomes du réseau (sauf dans le cas de l'hélium, de petite dimension, pouvant trouver des sites favorables). Ces atomes de gaz diffusent dans les grains mais aussi précipitent sous forme de bulles intragranulaires sur les défauts de structure et sous forme de bulles intergranulaires aux joints de grains tel qu'illustré sur la Figure 10.

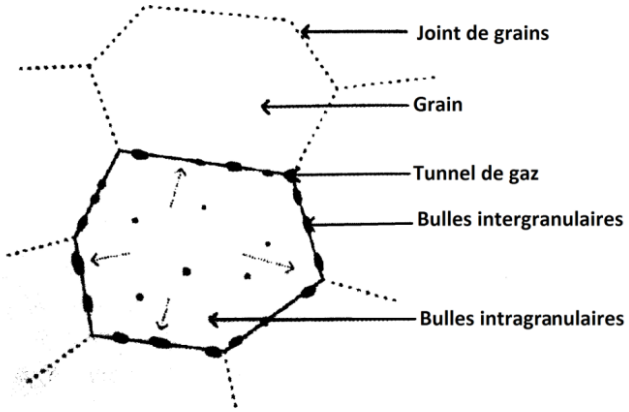


Figure 10 : Représentation schématique du comportement des gaz de fission dans un combustible [9].

2.5. Le grossissement des bulles de gaz de fission

Passé un seuil de combustion d'environ 20 GWj/t_U, il y a germination de bulles de gaz intragranulaires d'une taille variant de 10 à 100 nm suivant la température. Une bulle de gaz de fission est une cavité formée par l'agglomération de lacunes de la matrice et contenant des atomes de gaz de fission. Ces bulles croissent avec le taux de combustion. Toutefois, lorsqu'une fission se produit près d'une bulle, une partie des gaz peut être remise en solution sous l'effet des chocs élastiques avec les produits de fission. Une quantité importante de gaz est alors maintenue en sursaturation dans l'oxyde. Cette partie décrit les mécanismes de grossissement des bulles mis en évidence dans les combustibles irradiés.

2.5.1. Le grossissement par capture d'atomes et/ou de lacunes

Ce mécanisme a été observé par plusieurs auteurs. Cornell [13] avait à disposition des échantillons d'UO_2 irradiés à des doses comprises entre $3{,}2.10^{25}$ et $4{,}6.10^{26}$ fissions.m^{-3}, doses révélant toujours une concentration élevée de bulles intragranulaires de gaz de fission. Des bulles ont été observées au MET (Microscopie Electronique en Transmission) dans les zones atteignant des températures supérieures à 800 °C et il note la présence de bulles rassemblées au niveau des joints de grains. Il semble que le grossissement de ces bulles soit davantage contrôlé par le processus de diffusion

atomique des atomes de gaz à travers le réseau plutôt que par la migration et coalescence des bulles sous l'effet du gradient thermique. De plus, les bulles contiennent globalement une concentration en gaz constante, indépendante de la température et du taux de combustion. Cet effet peut provenir des fragments de fission qui remettent en solution les atomes de gaz.

Nogita et Une [15] ont, quant à eux, étudié l'effet de la taille de grain sur les changements microstructuraux à partir d'échantillons d'UO_2, de 16 et 43 µm de taille de grains, irradiés à un taux de combustion de 23 GWj/t_U. Après des recuits entre 1450 et 1800 °C pendant 5 h, les observations au MET ont mis en évidence un grossissement des bulles et une diminution de la densité. De plus, il a été constaté que dans l'échantillon aux gros grains, les bulles ont une taille moins élevée. Ceci est attribué à une surface de joints de grains qui est plus faible que dans le cas de l'échantillon à petits grains. Ainsi, la diffusion de lacunes provenant des joints de grains semble jouer un rôle important dans le phénomène de grossissement des bulles à haute température.

Dans sa thèse, A. Michel [16] a étudié les mécanismes de grossissement des bulles de gaz de fission, à travers des expériences à effets séparés sur des échantillons d'UO_2 implantés en xénon et krypton et recuits entre 600 et 1500 °C. Les échantillons de UO_2 ont été caractérisés par deux techniques : MET et SAX (Spectroscopie d'Absorption des rayons X - voir chapitre 2). Leur couplage a permis de mettre en évidence les mécanismes prépondérants de grossissement des bulles selon leur taille. Les observations MET montrent une densité de bulles nanométriques constante et une augmentation du diamètre moyen avec la température. De plus, une population de plus grosses bulles (de la dizaine de nanomètres) apparaît à 1400 °C. Ces dernières ne constituent qu'une faible fraction de la population de bulles et les observations montrent qu'elles se situent sur un réseau enchevêtré de dislocations et au voisinage des joints de grains et de la surface. Les caractérisations XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) donnant des informations sur les agrégats de petite taille indiquent un grossissement en température (600 à 1400 °C) avec une évolution de diamètre 0,7 à 1,9 nm et une augmentation de pression de 1 à 4 GPa.
Ainsi les petits agrégats sont alimentés et grossissent par l'apport d'atomes dissous. Les bulles d'une dizaine de nanomètres grossissent par l'apport de lacunes situées à proximité des zones riches en défauts lacunaires donc proches des joints de grain et des dislocations.

2.5.2. Le grossissement des bulles par migration - coalescence

Ce mécanisme consiste en la migration des bulles sous l'effet d'un gradient thermique puis à leur coalescence qui a pour conséquence une augmentation du rayon moyen des bulles. La migration se produit soit par diffusion en surface, atomes ou lacunes de la bulle se déplaçant en un mouvement commun, soit par diffusion en volume, atomes ou lacunes diffusant dans la matrice pour venir rejoindre la bulle [17]. La diffusivité des bulles dans le combustible irradié peut être ralentie par la présence d'impuretés à la surface de la bulle [18] [19], sa morphologie [20] ou encore sa sur-pressurisation [21] [22].

Une étude réalisée par White [23] s'intéresse à la croissance des bulles intergranulaires. Par analyse d'images, White a mesuré le volume et l'élongation d'un large panel de bulles. Il a mis en évidence

que plus le taux de couverture du joint de grain est élevé, plus le nombre des bulles intergranulaires diminue. De plus, les bulles prennent une forme allongée et la proportion de bulles connectées à un joint triple augmente. Ainsi, l'accumulation des bulles aux joints de grains entraîne leur croissance par coalescence ainsi que leur allongement.
Barker *et al.* [24] ont examiné les bulles intergranulaires par analyse d'images de combustibles irradiés après rampe ou traitement thermique. Les échantillons sont fracturés et l'observation des bulles sur les faces intergranulaires des grains montre que le grossissement des bulles est accompagné de la diminution de leur densité, expliquée par leur coalescence. L'interconnexion éventuelle des bulles sous forme lenticulaire tend à retenir davantage les gaz et à amplifier le gonflement contrairement à la coalescence sous forme vermiculaire.

2.5.3. "Dislocation punching"

Dans le stade très précoce de la croissance de la bulle, les forces de tension de surface sont si fortes que le gaz est retenu. Les bulles ont besoin pour leur croissance initiale de la rencontre d'atomes de gaz de fission et leurs lacunes associées. Lorsque les bulles sont petites par rapport à leur espacement, le champ de contrainte créé par la pression du gaz est localisé autour de chaque bulle. Une déformation plastique peut alors se produire par le système des sources Frank-Read à proximité de la bulle. En effet, cela peut être relié à une source de dislocations fixées au niveau de leurs extrémités. Les contraintes externes induisent la flexion de la ligne de dislocation jusqu'à la formation d'une boucle.
Pour activer une source de Frank-Read, la contrainte nécessaire, (équation (1)), est :

$$\sigma = \frac{\mu b}{l} \qquad (1)$$

où μ est le module de cisaillement, b la longueur du vecteur de Burgers (0,39 nm pour l'UO_2 [25]) et l la longueur de la source de dislocations.

Les sources les plus facilement activées sont celles avec $l \sim r_0$, où r_0 est le rayon de la bulle [26]. Pour que la formation d'une boucle de dislocation soit possible, le niveau de pression doit être tel que (équation (2)) :

$$P > (2\gamma + \mu b) / r_0 \qquad (2)$$

où P est la pression de la bulle, γ est l'énergie de surface.

Ainsi, si la pression dans les bulles est assez grande, la contrainte dans la matrice aux alentours peut atteindre un niveau tel qu'une source de dislocation peut être activée, résultant de la croissance des bulles par la poussée des boucles de dislocations (Figure 11). Des traces de telles dislocations ont été observées autour de bulles [23].

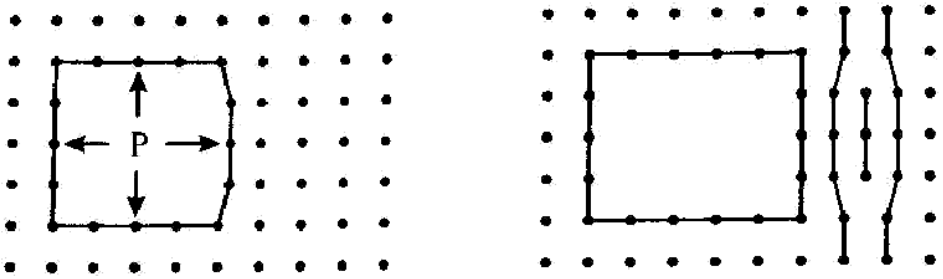


Figure 11 : Schéma illustrant la croissance des bulles par "dislocation punching" [27].

Le mécanisme de « Dislocation punching » implique des températures qui permettent une déformation plastique. La justification des auteurs pour l'utilisation de ce mécanisme n'est pas souvent explicitée (les résultats sont rapportés dans le chapitre 2).

3. DESCRIPTION DES BULLES DE GAZ DANS DIVERSES SITUATIONS

3.1. En fonctionnement nominal

Suivant la température et la puissance linéique durant les différents cycles d'irradiation, des microstructures différentes se dessinent selon le rayon d'une pastille.

3.1.1. Cas du combustible UO_2

La précipitation des gaz rares dans le dioxyde d'uranium a été observée expérimentalement au travers de caractérisations MET et MEB [15, 28-36]. Les images obtenues grâce à ces techniques permettent de décrire l'évolution de populations de bulles (taille, densité) en fonction des paramètres expérimentaux tels que la température. Les paragraphes qui suivent décrivent les populations de bulles observées sur combustible irradié suivant leur localisation et le taux de combustion. Les observations ont montré une taille de bulle qui varie du nanomètre au micromètre.
Dans un premier temps, les bulles nanométriques observées au MET sont présentées, suivies par les études au MEB, des bulles submicro à micrométriques, en fonction du taux de combustion.

A faible taux de combustion, Cornell et Turnbull [28] ont tout d'abord travaillé sur des disques de dioxyde d'uranium irradiés à 1000 °C entre 3 et 43 MWj/t_U. Les caractérisations MET n'ont pas révélé la présence de bulles sauf près de pores où elles font 2,5 à 3 nm de diamètre

Nogita et Une [15], ont analysé par DRX et par MET deux échantillons d'UO_2 irradiés à un taux de combustion de 23 GWj/t_U de tailles de grains initiales différentes : 16 µm et 43 µm. Des bulles intragranulaires de gaz de fission de diamètre compris entre 6 et 8 nm avec un diamètre moyen de 6,2 nm et une densité $6{,}9.10^{22}$ m^{-3} pour le combustible standard et 7,5 nm et $5{,}3.10^{22} m^{-3}$ pour le combustible à plus gros grains, ont été observées. A un taux de combustion semblable de 23 GWj/t_U, Kashibe *et al.* [29] ont observé une population monomodale de bulles de diamètre 2,2 nm et de densité 9.10^{23} m^{-3}.

Nogita et Une [30] ont caractérisé, la population de bulles à un taux de combustion de 30 GWj/t_U [31] [32]. La population de bulles est monomodale de diamètre moyen 1 nm en périphérie de pastille, où la température atteint 600°C.

Dans le cas des observations au MEB, Noirot *et al*. [33] ont effectué des examens sur un combustible UO_2 irradié 1 cycle (16,5 GWj/t_U). Au centre, les bulles sont globalement réparties entre 0,1 et 1 µm. En périphérie, la plupart des bulles possèdent des diamètres compris entre 0,1 et 0,7 µm.

A plus fort taux de combustion, Kashibe *et al*. [29] ont travaillé sur des échantillons prélevés en périphérie de pastilles d'UO_2 ayant été irradiés en réacteur expérimental. A 44 GWj/t_U, le diamètre de bulle augmente et passe à 3,9 nm tandis que la densité diminue jusqu'à 7.10^{23} m^{-3}. A partir de ce taux de combustion, une deuxième population de bulles de diamètre plus élevé, entre 20 et 30 nm, apparaît également. Cette population de plus grosses bulles se situe préférentiellement à proximité des joints de grains. Enfin, au burnup élevé de 83 GWj/t_U, la population de petites bulles a un diamètre moyen de 4,7 nm et celle de grandes bulles subsiste. La densité pour les petites bulles est de 4.10^{23} m^{-3} tandis que la densité des grosses bulles est plus faible, de 1.10^{23} m^{-3}.

Ray *et al*. [34] ont caractérisé par MET le comportement des produits de fission solides et gazeux sous de nombreuses conditions à partir d'échantillons d'UO_2 vierges et irradiés à un taux de combustion de 45 GWj/t_U. Le matériau non irradié possède une faible densité de pores facettés intragranulaires de taille comprise entre 50 et 100 nm avec une distribution hétérogène. L'échantillon irradié présente une forte densité de petites bulles de gaz de fission liées à des précipités de produits de fission solides avec une distribution en taille resserrée autour d'un diamètre de 8 nm. La distribution en densité est homogène avec une densité moyenne de $1,2.10^{22}$ m^{-3} en périphérie de pastille et $1,9.10^{22}$ m^{-3} au centre. De plus grosses bulles de diamètre compris entre 10 et 30 nm sont également présentes mais en plus faible densité. D'après l'auteur, ces dernières sont sans doute des pores présents initialement dans le combustible vierge et qui se sontt remplis de gaz de fission.

Nogita et Une [30] ont caractérisé la population de bulles en périphérie de pastille irradiée en moyenne à 49 GWj/t_U et localement à 100 GWj/t_U.. Le diamètre moyen des bulles est de 7 nm et leur densité de $5,4.10^{22}$ m^{-3}.

Cornell et Turnbull [28] ont irradié d'autres disques à 1200 °C. A partir de 60 MWj/t_U, les premières bulles sont observées. A 115 MWj/t_U, la population de bulles a été caractérisée, le diamètre moyen est de 2,5 nm et la densité de 3.10^{23} m^{-3}.

Dans le cas des observations au MEB, Desgranges *et al.* [35] ont observé au MEB un combustible UO_2 irradié 5 cycles (56 GWj/t_U). La porosité globale peut atteindre 4 µm de diamètre. Au centre, les bulles sont majoritairement comprises entre 0,1 et 0,5 µm de diamètre. En périphérie, leur diamètre est compris entre 0,5 et 0,8 µm.
Dans le cas d'un UO_2 irradié 6 cycles (67,5 GWj/t_U) étudié par Noirot *et al.* [36], l'analyse de la porosité globale met en évidence des bulles de diamètre atteignant les 4 µm. Une population de

bulles intragranulaires se trouve majoritairement entre 0 R et 0,3 R (R : rayon de la pastille) (densité 3.10^{18} - 2.10^{18} m^{-3}) et en périphérie de la pastille avec pour la plupart un diamètre compris entre 0,2 et 0,4 µm pouvant atteindre les 2 µm. Des bulles intergranulaires sont observées sur l'ensemble du rayon avec pour la majorité un diamètre compris entre 0,4 et 1 µm et au niveau de la périphérie, des bulles de diamètres compris entre 0,5-0,8 µm. Après une rampe de puissance (407 $W.cm^{-1}$), il est observé qu'à partir de 0,669 R, une forte précipitation gazeuse intragranulaire et intergranulaire est présente dans l'échantillon. Au centre, les bulles intragranulaires sont extrêmement rares et de larges cavités intergranulaires sont présentes atteignant 3-4 µm de diamètre.

La synthèse des résultats précédents concernant les populations de bulles en fonction du taux de combustion est rassemblée sur la Figure 12.

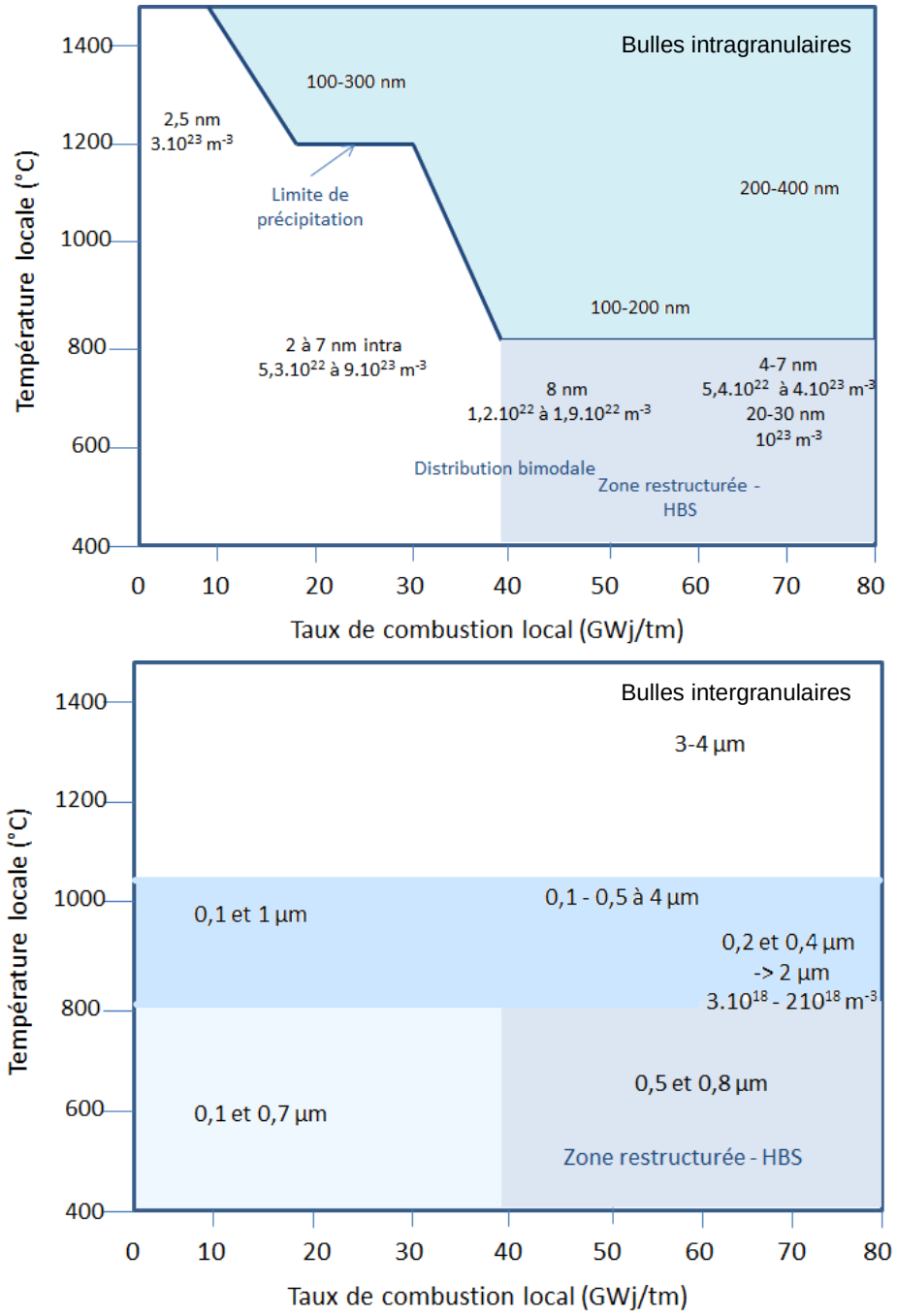


Figure 12 : Caractéristiques des bulles intragranulaires intergranulaires en fonction de la température et du taux de combustion dans des combustibles UO_2 de REP [37].

En conclusion, au cours de l'irradiation, la taille des bulles intra et intergranulaires dans le combustible, augmente avec le taux de combustion et la température. En effet, à partir d'une température entre 600 et 800 °C, la population de bulles, monomodale aux faibles taux de combustion devient bimodale aux taux élevés avec des bulles de l'ordre de la centaine de nanomètre et une population de bulles micrométriques.

La microstructure d'un combustible UO_2 après un fonctionnement nominal est décrite sur la Figure 13. Le combustible illustré possède un taux de combustion supérieur à 40 GWj/t_U.

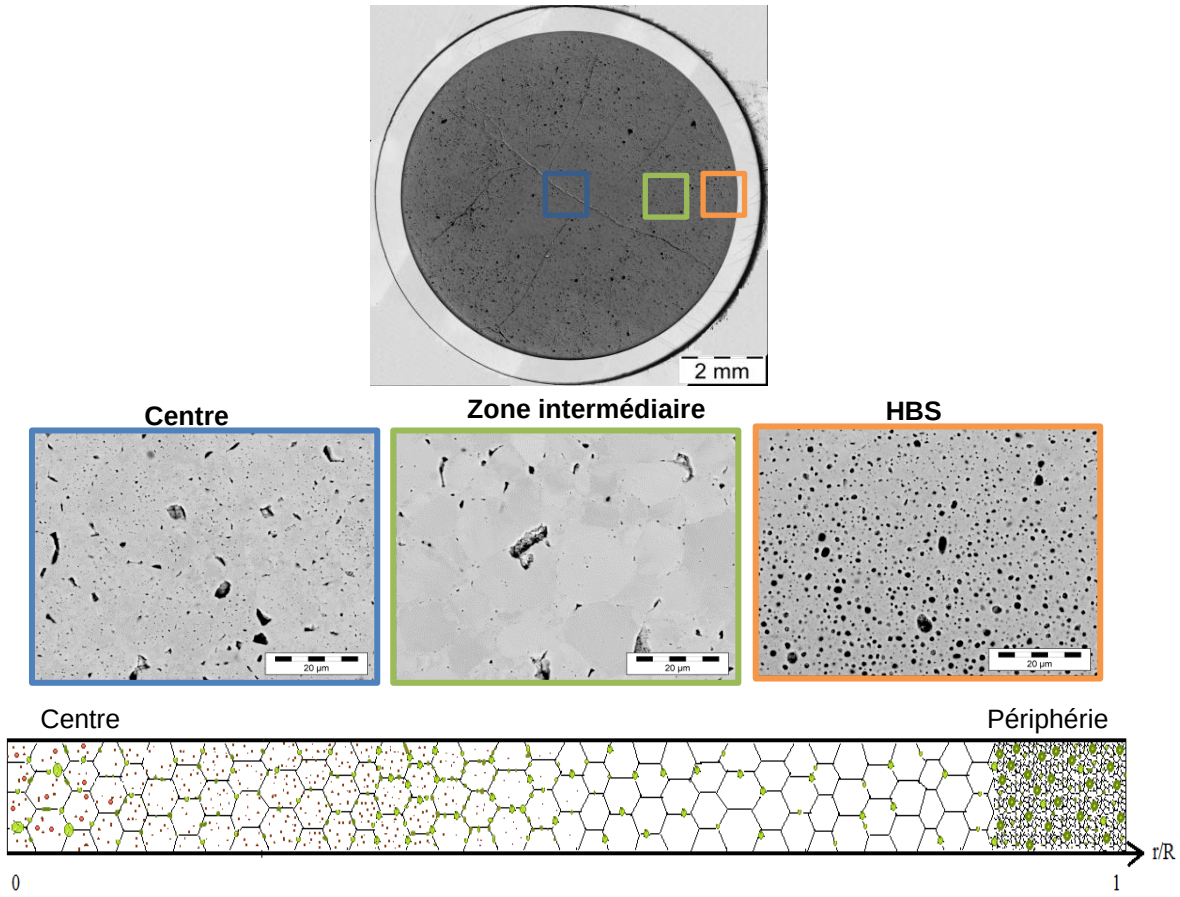


Figure 13 : Images au microscope optique et MEB d'un combustible irradié fort taux et illustration schématique de la distribution des bulles le long du rayon d'une pastille (vert : bulles intergranulaires ; rouge : bulles intragranulaires).

Trois zones sont distinguables entre le centre et la périphérie de la pastille :

- La périphérie est caractérisée par un effet de peau appelé RIM ou High Burn-up Structure (HBS), [38]. Cette zone est observée pour les combustibles REP ayant fonctionné avec des taux de combustion supérieurs ou égaux à 40 GWj/t_U. Du fait de la présence de l'eau caloporteuse autour de la gaine du crayon, la vitesse de certains neutrons est ralentie. Ces neutrons épithermiques ont une forte probabilité d'être absorbés par l'isotope ^{238}U dès leur entrée dans le combustible. L'isotope ^{238}U se transmute alors en ^{239}Pu fissile et la teneur en plutonium peut devenir très élevée (3 % au bout de 50 GWj/t_U). Ainsi le taux de combustion augmente localement en périphérie. La conséquence est la formation d'une forte concentration en produits de fission ainsi qu'un endommagement important. Avec une température faible comprise entre 300 et 500 °C, la restauration des défauts est faible et la microstructure va complètement se modifier. Comme le montre la Figure 14, l'essentiel du gaz précipite en bulles d'environ 0,8 µm de diamètre. La porosité augmente significativement et peut atteindre jusqu'à 15 % volumique. De plus, les grains se subdivisent, formant des grains de taille comprise entre 0,2 et 0,8 µm.

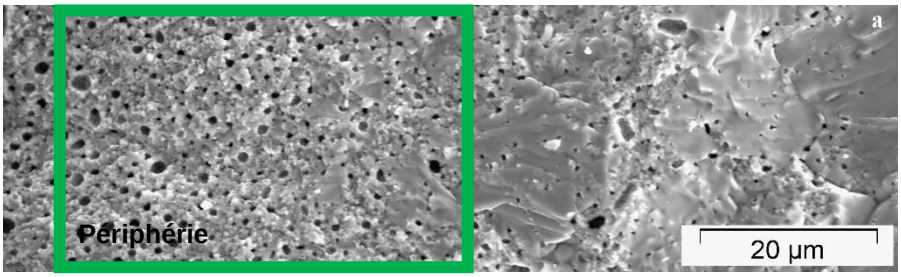


Figure 14 : Image MEB d'une fractographie illustrant une zone HBS d'un combustible UO_2, 78 GWj/t_U [38].

- La zone intermédiaire présente peu de modifications et préserve une microstructure proche de celle du combustible initial. La microscopie optique et le MEB ne permettent pas d'observer de précipitation des gaz de fission dans cette zone pour un taux de combustion inférieur à 50 GWj/t_u.

- La zone centrale présente une précipitation intergranulaire de bulles de taille micrométrique et une précipitation de bulles intragranulaires plus petites de l'ordre du dixième de micromètre, observables au MEB et au microscope optique. Les phénomènes décrits précédemment sont accentués au centre avec l'augmentation de la température. Les bulles intragranulaires peuvent atteindre une taille de l'ordre du micromètre.

3.1.2. Cas du combustible MOX

Cette partie présente la microstructure d'un combustible MOX de type MIMAS (procédé de fabrication « micronized masterblend ») après un fonctionnement nominal en réacteur.
Dans ce type de combustible, trois phases sont présentes correspondant à des teneurs massiques en plutonium différentes : une phase riche en Pu, sous forme d'amas (« amas Pu »), une phase pauvre en Pu, aussi sous forme d'amas (« amas U »), et une phase à teneur intermédiaire qui enrobe les deux autres phases. La fraction de produits de fission est plus élevée dans les amas riches en Pu que dans le reste de la pastille. Ainsi, sur la périphérie du combustible (0,5 à 1 R), ces amas se restructurent sous irradiation de manière « similaire » à ce qui est observé en périphérie des pastilles UO_2 avec la formation d'une zone de HBS.
Selon la température et donc la position radiale, il est constaté une augmentation de la taille des bulles et des sous-grains dans l'HBS des amas de Pu [38] [39]. Au centre, la structure des amas Pu change, en même temps que ceux de la périphérie, mais les grains restent d'une taille proche de leur taille initiale. La Figure 15 montre cette évolution le long du rayon de la pastille pour un combustible MOX MIMAS, 45 GWj/t_M :

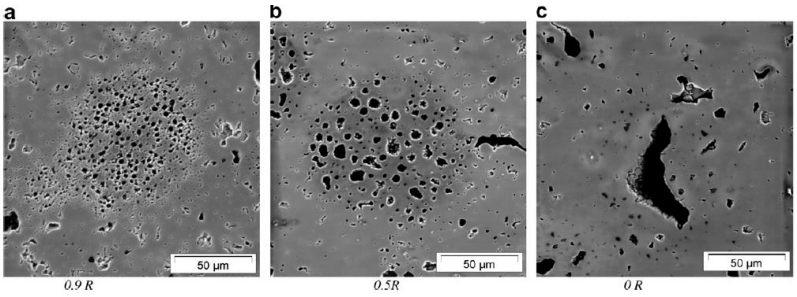


Figure 15 : Evolution radiale des bulles dans les amas Pu - HBS pour un combustible MOX 45 GWj/t_M (0,9R - 0,5R - centre) [38].

De plus, dans les zones HBS des amas riches en Pu, la taille de bulles augmente aussi avec le taux de combustion : les bulles coalescent et forment de plus grosses bulles.

Lorsque des amas riches en plutonium se situent en périphérie de la pastille, un gonflement élevé dans ces amas est observé, sans dispersion du combustible dans l'espace pastille-gaine. Un tel gonflement a pour conséquence la déformation de la surface libre de la pastille et éventuellement le premier contact de la pastille sur la gaine.
L'image en microscopie optique d'une coupe longitudinale, présentée Figure 16, illustre ce phénomène pour un combustible avec un taux de combustion moyen de 52 GWj/t_M et localement à environ 50 µm du bord, un taux de 180 GWj/t_M dans les amas. Cet amas est en surface du combustible, sur un chanfrein.

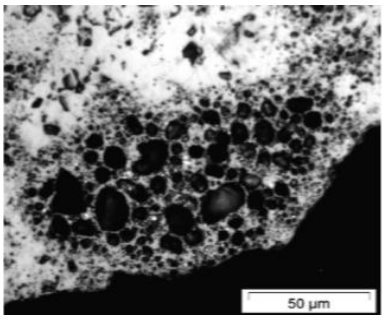


Figure 16 : Céramographie d'un combustible MOX,52 GWj/t_U, visualisation du gonflement dans un amas en surface de chanfrein [38].

Dans le cas général, sans l'effet de la surface à proximité, le gonflement engendré par la formation de ces bulles peut être relié à leur pression interne, dont certaines évaluations ont montré qu'elle est élevée [38].

3.2. Effet d'un transitoire incidentel et accidentel

Cette partie décrit les conséquences d'un transitoire thermique ou de puissance sur la microstructure du combustible, la rapidité du phénomène pouvant entraîner la sur-pressurisation des bulles de gaz de fission.

Dans un premier temps, lors d'une rampe de puissance, sous l'effet de la température, les bulles de gaz, formées lors de l'irradiation, grossissent, migrent aux joints de grains et vont s'interconnecter (Figure 17). L'interconnexion se produit soit, par un effet de transport, où deux bulles vont migrer vers le même point, soit par un effet de coalescence, où deux bulles proches l'une de l'autre vont gonfler jusqu'à fusionner. Lorsque les bulles de gaz intergranulaires continuent de grossir et de s'interconnecter, elles forment alors des tunnels de gaz le long des joints de grains [23]. Quand un tunnel atteint une fissure ou une surface libre, le gaz est alors relâché en dehors de la céramique.

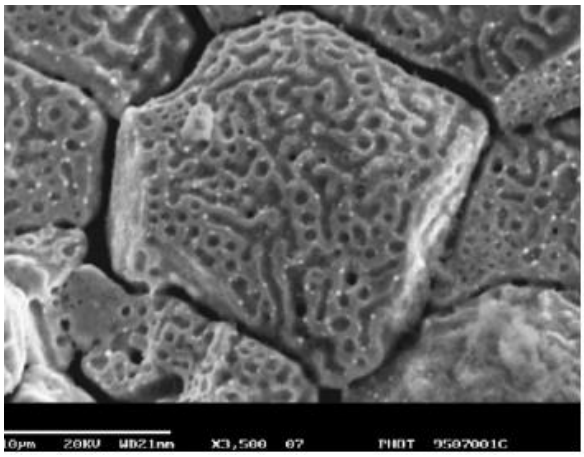


Figure 17 : Image MEB de la coalescence de bulles intergranulaires d'un combustible avec un taux de combustion de 21 GWj/t_U, après une rampe et maintenu à 1800°C pendant 30min [23].

Les bulles de gaz de fission créées lors du fonctionnement nominal, voient leur pression augmenter sous l'effet de la température. Il a été observé une décohésion intergranulaire et de la fissuration, servant de voies d'accès au gaz vers le volume libre.
Différentes études en situation accidentelle hypothétique ont été menées sur des combustibles à fort taux de combustion. Une partie des études menées au CEA portent sur l'étude du relâchement des gaz de fission lors de ce type de transitoire. Classiquement des transitoires thermiques représentatifs de situations incidentelles ou accidentelles de type APRP ou RIA sont appliqués sur l'installation de traitement thermique MERARG [40] [41].
Par exemple, un traitement thermique de type APRP à 1200 °C a été effectué sur un combustible UO_2 à fort taux de combustion (57,4 GWj/t_U). Deux pics de relâchement mesurés à environ 430 °C et 1330 °C sont expliqués par des bouffées de relâchement des gaz contenus dans des porosités fermées. La caractérisation de ces deux bouffées par un relâchement intense s'appuie sur les observations microstructurales où il est constaté une fracturation de l'échantillon en petits fragments de l'ordre de 50 µm.

Le programme analytique « GASPARD » [42] a permis d'effectuer des tests sur des échantillons de MOX et UO_2 irradiés. L'ensemble des traitements thermiques est réalisé dans un four à induction qui permet la mesure en ligne des gaz émis. Le cycle thermique appliqué est une séquence du type suivant : une rampe de 10 à 20 °C/s et un palier à 1000, 1100 ou 1200 °C pendant 10 min.
Dans un combustible MOX 3 cycles et un UO_2, 6 cycles, il a été observé une forte décohésion intergranulaire en périphérie, formant un réseau très dense de fissuration.

Le programme expérimental, nommé CABRI REP-Na, a été lancé dès 1992 par EdF et l'IRSN afin d'étendre les critères de tenue des crayons de combustible de type REP 17×17 fortement irradiés lors d'un accident d'injection de réactivité de type RIA. Dans ce cadre, huit essais avec combustible UO_2 et quatre essais avec du combustible MOX ont été réalisés dans la boucle CABRI, refroidie au sodium, à partir de crayons industriels reconditionnés. Une synthèse de ces essais proposée par J. Papin [43] et D.Lespiaux [44] décrit le comportement de 4 combustibles REP du même programme. Des fissures radiales et circonférentielles sont observées. Dans la majorité des tests, elles sont accompagnées de fragments inférieurs à 50 µm (Figure 18).

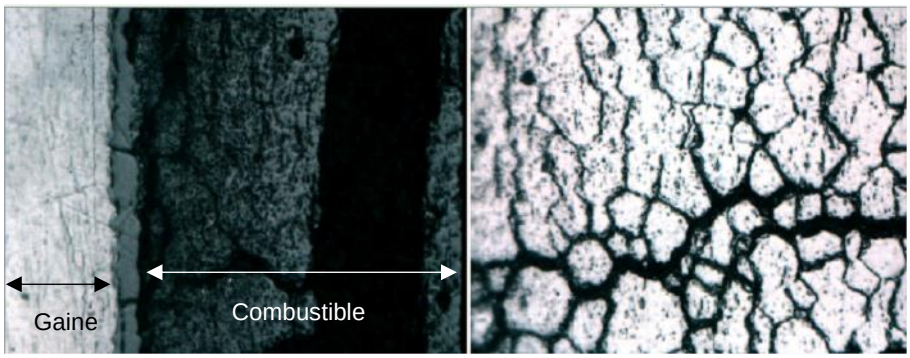


Figure 18 : Phénomènes de décohésion des grains et de fragmentation du combustible.

L'examen de la microstructure du combustible montre une forte décohésion des grains dans la zone externe des pastilles d'UO_2 alors qu'elle apparaît au niveau des agglomérats de Pu dans les combustibles MOX.

CHAPITRE 2 : DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION PAR LE COUPLAGE DES TECHNIQUES EPMA/MEB/SIMS

Une méthode de mesure de la pression des bulles de gaz de fission du combustible irradié a été développée depuis plusieurs années au CEA [45]. Dans le cadre de ces travaux de recherche, cette méthode, basée sur un grand nombre de bulles, a été reprise afin d'être améliorée et complétée par l'analyse d'une bulle unique, isolée sous la surface. Ces deux méthodes sont qualifiées respectivement de « globale » et de « monobulle ». Dans une première partie, des éléments bibliographiques sont donnés sur les notions d'état thermodynamique des bulles et le choix des équations d'état pour le calcul des pressions. Une synthèse des valeurs de pression des bulles obtenues par des techniques expérimentales et par modélisation, sur combustible irradié, est ensuite présentée. Cette synthèse permet de mettre en évidence les niveaux de pression attendus et les zones des pastilles de combustible nécessitant davantage de données expérimentales. Dans une deuxième partie, les caractéristiques des deux combustibles étudiés, choisis dans le but de répondre aux besoins identifiés au préalable et les données expérimentales acquises au SIMS, à l'EPMA et au MEB sont données. La méthode globale de mesure de la pression, avec ses deux approches et la nouvelle méthode « monobulle » sont décrites et appliquées sur les deux cas de combustibles irradiés. Leurs limites et domaines d'application sont explicités.

1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES - DETERMINATION DE LA PRESSION INTERNE DES BULLES DE GAZ DE FISSION

1.1. Etat thermodynamique des bulles de gaz de fission

1.1.1. Etat d'équilibre

Lorsqu'un atome de gaz de fission arrive dans la bulle, cette dernière augmente de taille et retrouve l'équilibre par absorption de lacunes. L'équilibre de la bulle est donc étroitement lié au gradient de concentration en lacunes et à leur mobilité.

A l'équilibre, les bulles obéissent à l'équation (3), avec la pression interne P, la pression hydrostatique P_0, le rayon r et l'énergie de surface γ :

$$P = \frac{2\gamma}{r} + P_0 \qquad (3)$$

La valeur de l'énergie de surface moyenne de l'UO_2, γ, est de 0,834 $J.m^{-2}$ [46]. Elle a été établie par des calculs de DFT (Density Functionnal Theory) pour les différentes faces [111], [110] et [100] de l'UO_2.

1.1.2. Sur-pressurisation des bulles

L'état thermodynamique des bulles a été étudié [32] [47] sur des combustibles irradiés. Lorsque la densité en gaz est élevée, la loi des gaz parfaits ne peut s'appliquer. En effet, dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres. Pour expliquer les propriétés des fluides réels et prendre en compte les densités élevées, il faut prendre en compte ces forces intermoléculaires. Il a été constaté notamment que les bulles nanométriques possèdent une densité en gaz élevée, (1,6-3,6 $g.cm^{-3}$) et que pour les plus pressurisées, leur densité peut être proche de la densité du xénon solide (3,8 $g.cm^{-3}$). Le paragraphe suivant présente différentes équations d'état du xénon et en particulier celles les plus adaptées, sélectionnées pour le calcul de la pression des bulles de gaz de fission du combustible irradié.

1.2. Equations d'état

Diverses équations d'état permettent de lier la pression au volume molaire. Elles sont données en annexe A. Afin de sélectionner les équations adaptées au xénon, les différentes valeurs déduites des équations d'état ont été comparées à des valeurs expérimentales en appliquant la méthodologie employée dans la thèse de Muller-Casanova [48].
Les valeurs tabulées de Ronchi [49], ainsi que les valeurs expérimentales des autres auteurs [50] [51] [52] sont utilisées pour l'analyse des équations. Pour les domaines de haute pression et température, les résultats ont été extrapolés à partir de modèles théoriques. La Figure 19 permet de comparer l'ensemble des données avec les courbes théoriques déduites des équations d'état. Les données sont représentées sous forme de points et les équations d'état sous la forme de lignes.

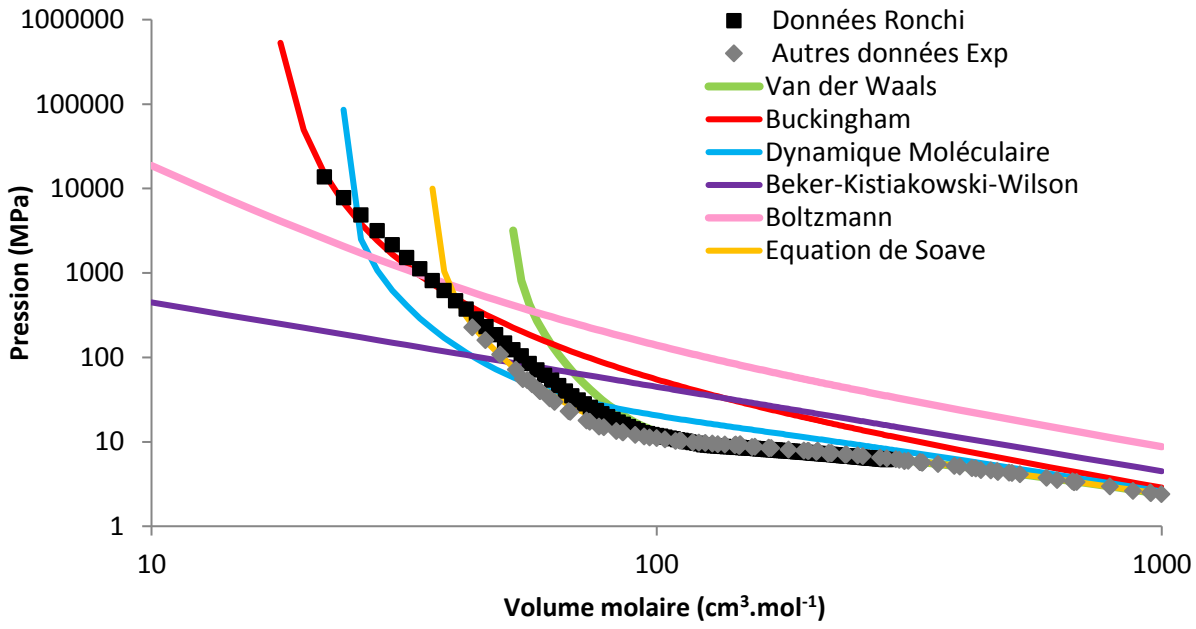


Figure 19 : Comparaison des courbes représentatives des équations d'état du xénon avec les données expérimentales [49, 50, 51, 52] pour l'isotherme 323 K.

Des différences très importantes des valeurs de pression sont constatées, selon le volume molaire et suivant l'équation d'état employée. Une bonne correspondance est observée entre les données expérimentales et l'équation de Buckingham pour les faibles volumes molaires et avec celle de Soave pour les volumes molaires élevés, cela pour différentes températures (annexe A).

Nous retiendrons pour les volumes molaires **inférieurs à 40 $cm^3.mol^{-1}$**, l'équation des sphères dures avec le potentiel modifié de **Buckingham** (cas des bulles nanométriques) (équation (4)). A plus haute densité, les molécules sont plus proches, leurs interactions plus nombreuses et l'interpénétration des sphères rigides devient possible. La théorie des perturbations est alors utilisée accompagnée d'un potentiel répulsif assimilé à une perturbation du potentiel de sphères rigides [53].

$$P_g = (\frac{RT}{V_m}).\frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} \qquad (4)$$

avec P_g : Pression du gaz (Pa)
R : Constante des gaz parfait = 8,314 $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$
T : Température (K)
V_m : Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)
y : Densité réduite du gaz = $(\pi A_v d^3)/(6V_m)$,
Av : Nombre d'Avogadro
d : Diamètre de la sphère dure = $\sigma(0,8542 - 0,03996\ln(kT/\varepsilon))$ avec σ = 4,45.10^{-10} m et ε/k = 231,2 K

Pour les volumes molaires **supérieurs à 40 $cm^3.mol^{-1}$**, l'équation d'état de **Soave** est utilisée (cas des bulles micrométriques) (équation (5)). Elle s'inspire de l'équation d'état de Van der Waals [54] en la modifiant en une équation à deux paramètres dépendant de la température, permettant de bien correspondre aux données expérimentales dans de nombreuses situations [55].

$$P_g = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{(V_m{}^2 + cbV_m + db^2)} \qquad (5)$$

avec P_g : Pression du gaz (Pa)
R : Constante des gaz parfait = 8,314 $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$
T : Température (K)
V_m : Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)
$a = \frac{a_0 R^2 T_C{}^2}{P_C}$ et $a_0 = 0,42748(1+f(1-(\frac{T}{T_C})^{1/2}))^2$
et $b = b_0 R\frac{T_C}{P_C}$, b_0 = 0,08664 ; c = 1 ; d = 0 ; la température critique, T_0 = 289,7 K ; la pression critique, P_c = 5,84.10^6 Pa et f = 0,49258 à la température critique.

1.3. Résultats expérimentaux

Ce paragraphe porte sur les techniques utilisées, jusqu'à présent, pour la détermination de la pression des bulles de gaz de fission : leurs principes, leurs atouts et leurs limites. Expérimentalement, la pression interne des bulles dans un combustible irradié ou implanté est accessible via trois techniques : l'EDX (Electron Diffraction X-ray spectrometry) en MET (Microscopie Electronique en Transmission), la SAX (Spectroscopie d'Absorption des rayons X) et la combinaison de l'EPMA/SIMS/MEB. Ces techniques donnent accès aux pressions des bulles à des échelles différentes.

1.3.1. A l'échelle des bulles nanométriques

Méthode par EDX

La densité en xénon de bulles nanométriques peut être évaluée par microscopie électronique à transmission, équipé d'un EDX. En effet, pour des échantillons assez minces, une relation provenant de la méthode Cliff-Lorimer [56] existe, (équation (6)), entre les intensités EDX mesurées (I), les densités (ρ) et les épaisseurs (t). Elle permet de remonter à la pression dans la bulle (Figure 20).

$$\frac{\rho_{Xe}}{\rho_{UO_2}} = k_{Xe-U} \frac{I_{Xe}}{I_U} \frac{t_{UO_2}}{t_{Xe}} \qquad (6)$$

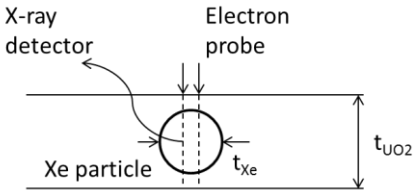


Figure 20 : Schéma d'analyse de la densité en xénon dans les bulles.

Le facteur k_{Xe-U} dépend de la raie considérée : par exemple, pour la raie Lα, k_{Xe-U} vaut 0,524. L'épaisseur de l'échantillon est obtenue par stéréoscopie et celle de la bulle par évaluation de son diamètre au MET.

Plusieurs auteurs [57] [32] montrent par cette méthode que pour des bulles nanométriques, entre 2 et 60 nm, la densité en xénon est de l'ordre 1,6-3,6 g.cm^{-3} (proche de l'état solide du xénon). La pression associée s'élève à des niveaux entre 1 et 10 GPa. Dans le cas des travaux de Thomas et al. [57], les mesures ont été obtenues sur combustible UO_2 avec un taux de combustion de 30-40 GWj/t$_U$ et une température de 1000 °C caractéristique du centre de la pastille. Nogita & Une [32] ont travaillé, quant à eux, sur un combustible UO_2 avec des taux de combustion de 49 et 83 GWj/t$_U$ et une température de 427 °C.

A la température d'irradiation, ces résultats montrent que la pression des bulles est supérieure à l'équilibre (équation (3)). Dans le cas des bulles inférieures à 50 nm, aucune variation notable n'est observée avec le rayon et le taux de combustion. Il se pourrait que lors d'une irradiation de base, les bulles nanométriques présentent une densité en xénon proche de la valeur à l'état solide et donc

que la pression reste quasi constante avec le taux de combustion. Les résultats obtenus par analyse EDX sont représentés, à 300 K, sur la Figure 21.

Méthode par SAX

La méthode de spectroscopie d'absorption X (SAX) consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivie de l'éjection d'un électron cœur de l'atome absorbant. Cette technique permet de déterminer l'environnement local des atomes et ainsi leur évolution en fonction du traitement appliqué sur l'échantillon (traitement thermique ou irradiation aux ions). Les résultats sont donnés dans le cas de travaux effectués au synchrotron (ESRF).

Martin *et al.* [58] ont utilisé la technique de caractérisation SAX, sur des échantillons d'UO_2 implantés en xénon (Xe K-edge (34561 eV)). Lors de la formation de bulles et en se plaçant à assez basse température (4-11 K), la distance Xe-Xe et les nombres de coordination sont estimés. En comparant avec le paramètre de maille du xénon CFC (0,613 nm à 5 K), il est possible de remonter à la pression interne de la bulle en utilisant l'équation d'état, Birch–Murnaghan, pour le xénon solide à 0 K déterminée par Asaumi [59]. Pour un échantillon d'UO_2 implanté avec une fluence de 10^{17} at(Xe).cm^{-2} à 800 keV et des tailles de bulles comprises entre 1 et 10 nm, la pression a été estimée à 2,8 ± 0,3 GPa.

Dans sa thèse, Michel [16] a travaillé avec cette technique sur des échantillons UO_2 implantés avec du krypton, puis recuits à 600 °C-12h, 1000 °C-12h et 1400 °C-4h. Les spectres expérimentaux ont été modélisés à l'aide d'une combinaison de trois environnements locaux susceptibles d'être présents : l'élément agrégat (distance Kr-Kr), les éléments « Kr entouré U » et « Kr entouré O ». Pour les agrégats, la distance Kr-Kr a été déterminée. L'équation d'état à 0 K obtenue par Anderson et Swenson [60] donne les pressions suivantes : 1,1 ± 0,9 GPa pour une taille de bulle d'environ 0,8 nm (pression d'équilibre de 2,5 GPa) et 4,1 ± 1,3 GPa pour une taille de bulle de 2 nm (pression d'équilibre de 1 GPa). Les bulles de 0,8 nm sont sous-pressurisées et les bulles de 2 nm sur-pressurisées.

Cette technique n'a pas été appliquée sur combustible irradié car la ligne MARS du synchrotron SOLEIL n'est pas encore en service. Les mesures de pression réalisées sur matériaux implantés en gaz et non irradiés, ne figurent pas sur la Figure 21 de comparaison qui se restreint aux résultats sur combustibles irradiés.

1.3.2. A l'échelle des bulles micrométriques

Cette méthode a été mise au point sur combustible irradié pour la caractérisation de l'inventaire total de xénon le long du rayon d'une pastille [61]. Elle s'appuie sur le couplage des trois techniques de micro-analyse : l'EPMA, le SIMS et le MEB. Le principe des techniques est donné en annexe B et la méthodologie est décrite en détails dans la partie 3 de ce chapitre. Le MEB est utilisé pour déterminer le volume total des bulles et leur distribution en tailles. Le SIMS permet d'obtenir la quantité de gaz

présente dans les bulles et en solution dans la matrice. La microsonde est utile pour la calibration des mesures SIMS du xénon afin d'obtenir des données quantitatives. Le couplage des résultats de ces trois techniques permet la quantification de la concentration totale en xénon et ainsi de la pression dans les bulles à travers les équations d'état données dans le paragraphe 1.2. La méthode est appliquée majoritairement à des bulles de la zone HBS (16 points sur 20), et à des zones centrale et intermédiaire comprenant des bulles inter et intragranulaires.

C. Valot [62] et J. Noirot [38] ont appliqué cette méthode au combustible irradié à un taux de combustion de 67 GWj/t_U. Dans une zone d'extrême périphérie du combustible avec une structure HBS, les deux auteurs estiment, pour des bulles de taille d'environ 0,8 µm, la pression entre 6 et 11 MPa, à température ambiante, soit environ 90 MPa à 500 °C.
Pour un taux de combustion de 65 GWj/t_U et à partir d'une analyse SIMS similaire en périphérie (HBS), Walker [63] a obtenu une pression de 45 MPa, pour des bulles de taille 0,76 µm et une température de 400 °C.
En ce qui concerne le centre de la pastille, sur le même combustible que précédemment et avec la même méthode, C. Valot [62] a obtenu, une pression de 20 MPa à 530 °C, pour des bulles d'une taille moyenne de 0,6 µm.
Cette méthode s'appuie sur des résultats obtenus à partir d'un grand nombre de bulles. Les résultats sont donnés sur la Figure 21.

1.3.3. Bilan des résultats expérimentaux

La Figure 21 résume les données expérimentales de pression des bulles de gaz de fission sur combustible irradié, à 300 K. Le choix de cette température s'explique par le fait que les mesures menées sur combustible irradié, dans la suite de ces travaux de recherche, sont effectuées à température ambiante. Les données calculées à la température d'irradiation sont données en annexe C.

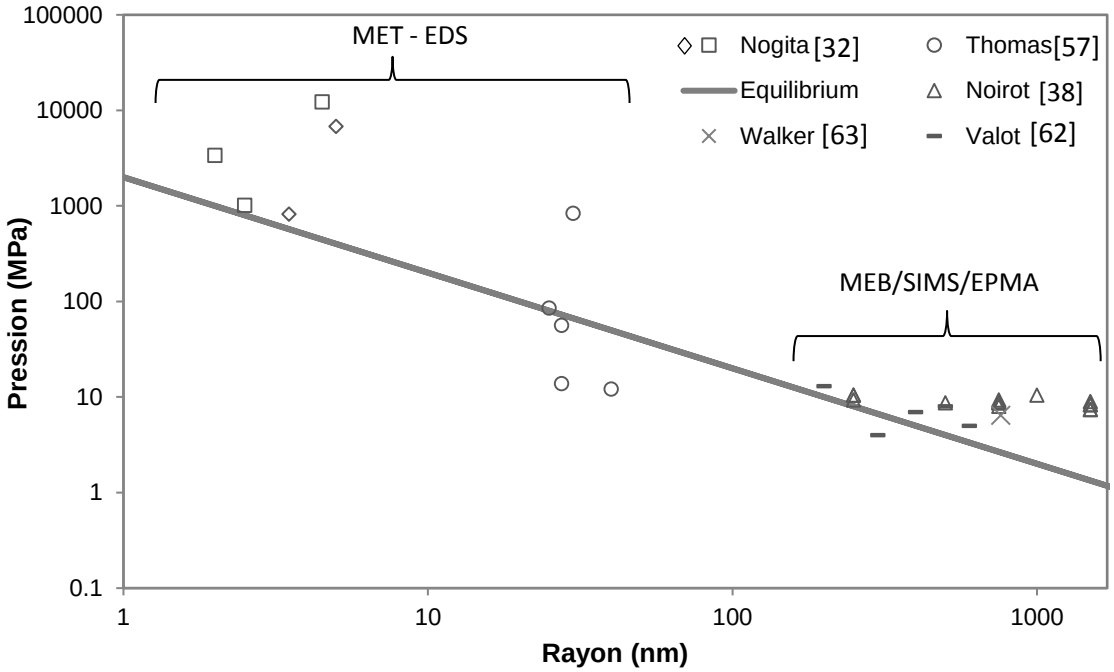


Figure 21 : Evolution de la pression des bulles de gaz de fission obtenues par diverses techniques expérimentales en fonction du rayon des bulles, à 300 K.

Les valeurs de pression des bulles de gaz de fission sont regroupées à la température de mesure, de l'ordre de 300 K et obtenues par les techniques décrites précédemment. Ces dernières permettent de parcourir un spectre large de tailles de bulles, de 2 à 1500 nm de rayon. Les techniques employées sur les bulles nanométriques, donnent une information sur une bulle bien définie. Quant aux techniques employées sur les bulles micrométriques, la pression, moyenne, porte sur un spectre de bulles. A 300 K, les pressions sont globalement proches de l'équilibre ou légèrement sur-pressurisées, avec quelques points sous-pressurisés vers 40 nm. Une grande dispersion des valeurs de pression est observée avec la taille de bulle : une pression supérieure à 1 GPa pour les plus petites bulles et une pression entre 5 et 50 MPa pour les plus grosses bulles.

Cette première synthèse montre qu'il existe peu de données expérimentales de la pression des bulles sur combustible irradié, excepté pour les bulles de la zone HBS. La synthèse indique donc un besoin d'acquérir de nouvelles données expérimentales dans les autres zones de la pastille.

1.4. Résultats du modèle MARGARET

Le code de calcul MARGARET [64] est un modèle qui décrit le comportement des gaz de fission dans les combustibles nucléaires et vise à rassembler les phénomènes prépondérants. Il ne se contente pas de décrire le transfert des gaz. Il permet aussi de calculer une évolution de la microstructure du combustible sous irradiation. Il part d'un état vierge d'irradiation et peut traiter les cycles d'irradiation ainsi que les rampes de puissance. Il tient compte de quatre types de cavités : les pores de fabrication intra et intergranulaires et les bulles de gaz de fission intra et intergranulaires créées lors de l'irradiation. Les équations constitutives permettent de décrire l'évolution de la concentration en gaz de fission dissous, piégés dans les bulles et dans les pores ainsi que l'évolution

de la densité des bulles. Suivant la température, ce modèle adapte les mécanismes de grossissement des bulles intra ou intergranulaires et sélectionne ceux qui sont prépondérants (diffusion, migration et coalescence ou capture d'atomes et/ou lacunes).
Un certain nombre de données d'entrée sont nécessaires pour décrire la microstructure initiale, telles que la taille de grains, une fraction volumique de pores de fabrication inter et intragranulaires.
Les résultats de calcul sont validés par des données expérimentales telles que le relâchement des gaz, le gonflement du combustible par la mesure du diamètre de la gaine et de la densité du combustible, la répartition du gaz mesurée par microsonde et SIMS et la distribution en taille de la porosité obtenue par analyse des images MEB.

Concernant l'évolution des bulles, MARGARET considère, tout d'abord, une population décrite par une taille de bulles intragranulaires moyenne et une taille de bulles intergranulaires. Une seconde population de bulles intragranulaires apparaît avec un rayon de 10 nm et un volume atomique identique aux autres bulles intragranulaires, afin de décrire une distribution de bulles bimodale, à partir d'un certain taux de combustion et température. Les bulles évoluent ensuite selon les équations du modèles. La remise en solution étant plus difficile pour des bulles plus grosses, ces dernières sont avantagées, gardent plus de gaz et finissent par concentrer une part importante du gaz.

MARGARET permet ainsi de calculer les valeurs de volume atomique et donc de pression de la population de bulles après une irradiation de base ou une rampe de puissance en fonction de la taille des bulles et cela pour différentes positions radiales dans la pastille.

Des calculs ont été faits en irradiation de base, Figure 22a, puis en rampe de puissance, Figure 22b, pour divers combustibles. En fin de calcul, les pressions des bulles sont déterminées à la température de 300 K. L'évolution du volume atomique en fonction de la taille de bulle et celle de la pression à haute température sont données en annexe C.

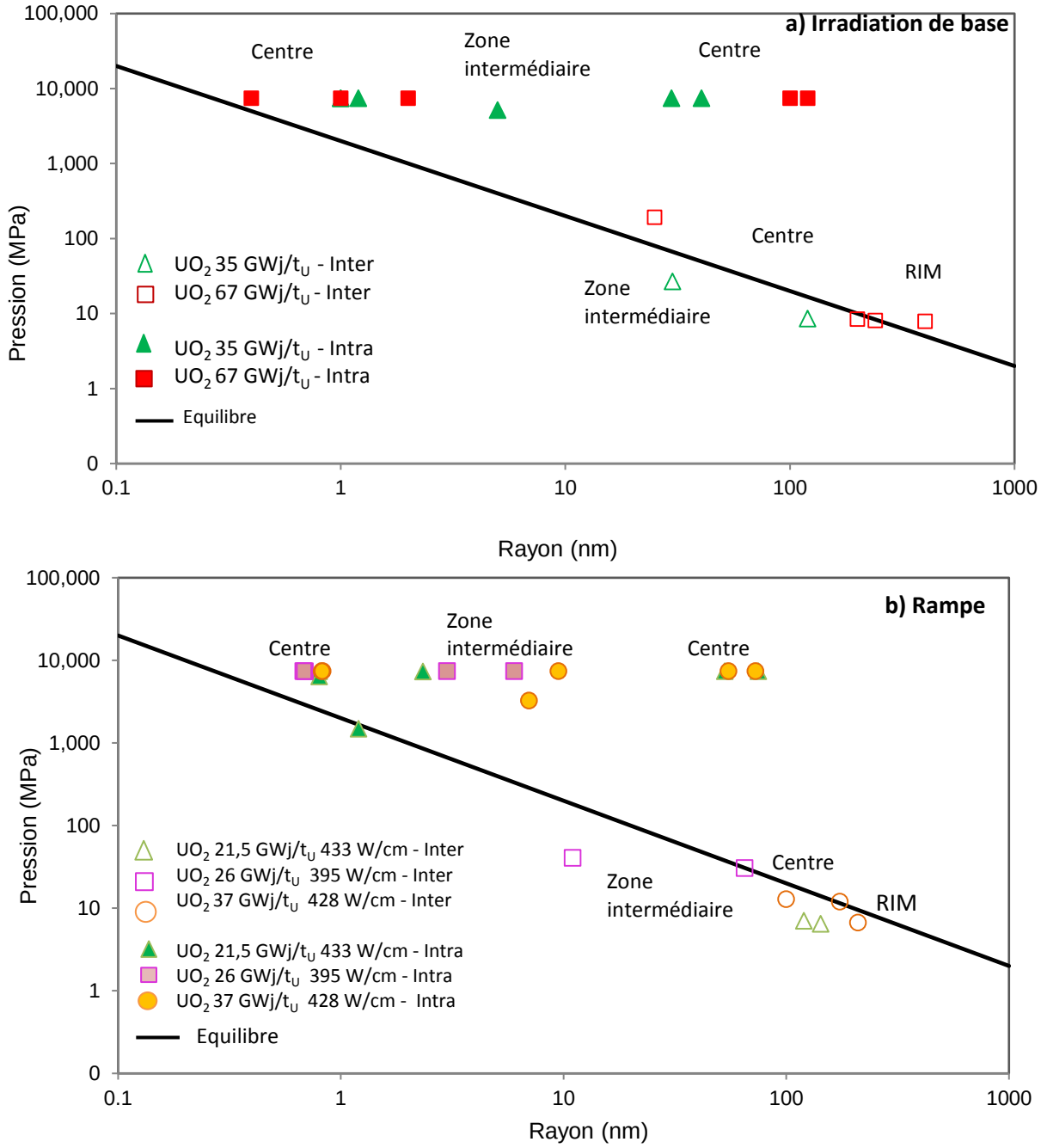


Figure 22 : Evolution de la pression des bulles (a) Irradiation de base b) Rampe, calculée par MARGARET à 300 K en fonction du rayon des bulles pour divers combustibles irradiés.

Les pressions ont été déduites des volumes atomiques à partir des équations d'état décrites dans le paragraphe 1.2.

La Figure 22 montre tout d'abord que les pressions des bulles de gaz de fission calculées après rampe sont du même ordre de grandeur que les pressions obtenues après une irradiation de base, et cela pour différents taux de combustion.

Des bulles intergranulaires sont présentes à partir d'une taille de 10 nm jusqu'à 500 nm de rayon, sur l'ensemble de la pastille (centre, zone intermédiaire et périphérie (HBS)). A 300 K, ces bulles

sont proches de l'équilibre et sous-pressurisées, entre 7 et 200 MPa. Il faut noter que des bulles de rayon de l'ordre du micromètre ont déjà été observées expérimentalement [33] [35] [36]. Or MARGARET qui calcule une taille de bulle moyenne, ne permet pas de couvrir le spectre de taille de bulles au-delà d'environ 500 nm.

Des bulles intragranulaires sont présentes au centre et en zone intermédiaire des pastilles. Elles sont globalement sur-pressurisées, entre 1 et 10 GPa, en particulier dans le cas de la seconde population du centre de 30 à 100 nm de rayon. Les hautes pressions des bulles intragranulaires sont liées à la diffusion des atomes de xénon dans un volume libre donné par un défaut de Schottky. La bulle revient à l'équilibre lorsqu'elle absorbe des lacunes. Cela nécessite que les lacunes soient suffisamment mobiles pour atteindre la bulle. Cette diffusion est plus efficace pour les bulles intergranulaires que pour les bulles intragranulaires. Cependant, la référence [65] suggère que pas seulement une mais deux lacunes se déplacent avec un atome de xénon. Cette nouvelle hypothèse diminuerait davantage les niveaux de pression.

1.5. Résultats à partir du mécanisme de « dislocation punching »

D'autres auteurs ont cherché à calculer la pression des bulles, en particulier celles en périphérie du combustible, dans la structure HBS. Dans certains modèles, la croissance de bulles moyennes de 0,5 µm entre 400 et 500 °C, est expliquée par un mécanisme de «dislocation punching» [17] [66], lequel sous-entend que la pression est supérieure à la pression d'équilibre (équation (3)).

Le Tableau 1 récapitule les résultats de pression des bulles obtenus à partir de ce mécanisme.

Auteurs	**Taille moy. de bulle (µm)**	**Température – Burn up**	**Pression (MPa)**	**Mécanisme**
Nogita [30]	0,5 – 2	400 °C - 23 GWj/tu	48 - 194	Dislocation punching – $P_{excès} = \mu b/r$
Koo [67]	0,5	~500 °C - 67 GWj/tu	477	Dislocation punching – Van der Waals $P_{excès}$= C/r avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Liu [66]	0,5	~500 °C - 72 GWj/tu	94	Dislocation punching – Van der Waals $P_{excès}$= C/r avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Une [68]	0,5	~500 °C - 80 GWj/tu	90-210	Dislocation punching – Ronchi $P_{excès}$= C/r avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.
Gao [69]	0,5	~500 °C - >90 GWj/tu	110	Dislocation punching – Ronchi $P_{excès}$= C/r avec C une constante à déterminer en fonction de la température et du taux de combustion.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des calculs de pression des bulles de gaz de fission de la zone HBS et mécanismes associés.

Ainsi, pour des bulles de taille moyenne de 0,5 µm, la pression est évaluée entre 50 et 200 MPa, à la température caractéristique de la zone HBS, de 500 °C. Une exception est observée pour Koo qui a évalué la pression à environ 500 MPa, valeur surévaluée par une erreur dans la distribution des bulles considérée. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les bulles d'HBS de diamètre supérieur à 100 nm avec le modèle MARGARET.

1.6. Discussion

Les données expérimentales et de modélisation sont comparées et analysées sur la Figure 23. Elle montre l'évolution de la pression des bulles en fonction de leur rayon pour les résultats présentés précédemment, à 300 K. Les données calculées à la température d'irradiation sont présentées en annexe C.

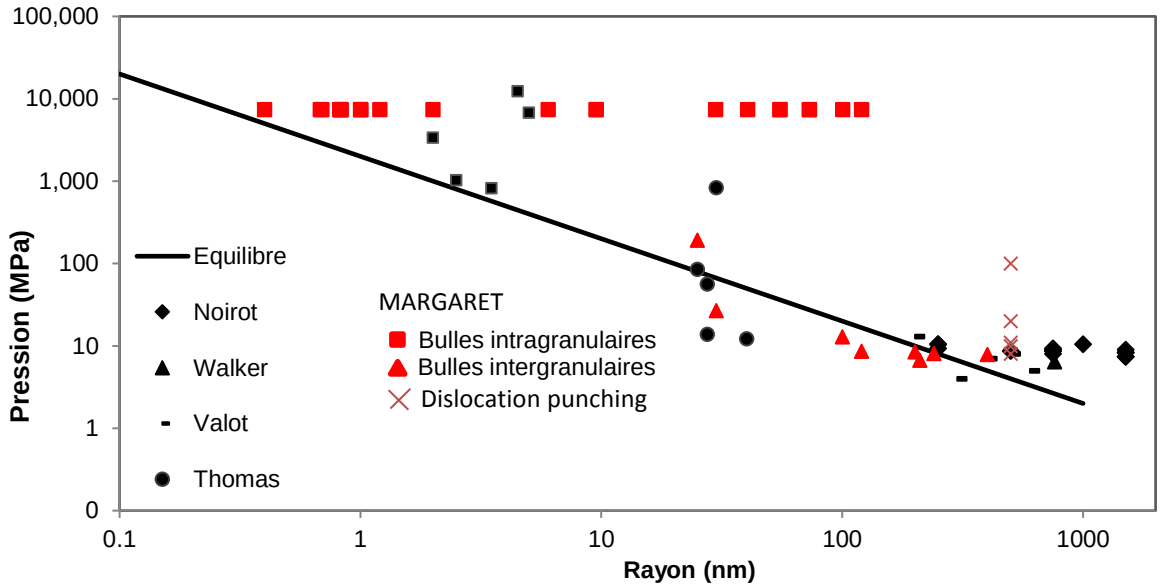


Figure 23 : Pression en fonction du rayon des bulles : comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation, à 300 K.

La comparaison de l'ensemble des données expérimentales (symboles noirs) et de modélisation (symboles rouges) montre que les valeurs de pression obtenues en fonction de la taille de bulles sont globalement en accord. La distinction entre les bulles inter ou intragranulaires est claire dans le cas des valeurs de MARGARET et pour les bulles provenant d'une zone HBS. Pour les mesures expérimentales, les bulles de rayon inférieur à 100 nm sont intragranulaires, pour les autres, aucune distinction n'est faite.

La principale différence porte sur les bulles intragranulaires de la zone centrale de la pastille. En effet, MARGARET introduit une seconde population de bulles avec une taille entre 10 et 100 nm, sur-pressurisées à 300 K. Cependant, dans ce domaine de taille de bulle, les données expérimentales sont manquantes. Seuls les résultats de Thomas [57] sont disponibles et montrent, pour des bulles intragranulaires, des valeurs de pressions dispersées, autour de l'équilibre à température ambiante.

De plus, les tailles de bulles données par MARGARET ne dépassent pas environ 500 nm de rayon pour les bulles intergranulaires et environ 150 nm pour les bulles intragranulaires, même dans le cas des bulles intragranulaires du centre des pastilles avec des taux de combustion supérieurs à 50 GWj/t_U.

Il sera intéressant d'investiguer ce domaine de **bulles intragranulaires de taille supérieure à 10 nm du centre des pastilles**.

2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES

La synthèse bibliographique a montré qu'il serait intéressant d'apporter des mesures de pression complémentaires, dans le cas de bulles intragranulaires, de rayon supérieur à 10 nm, situées au centre de la pastille, que ce soit sur un combustible en irradiation nominale ou rampé. Ce domaine a été peu étudié expérimentalement et la modélisation prévoit des pressions très élevées. Les deux cas d'étude sont présentés dans les paragraphes suivants.

2.1. Combustible UO_2 fort taux de combustion

Ce combustible UO_2 irradié 6 cycles avec un taux de combustion de 72,7 GWj/t_U, présente une taille de grain moyenne de 8 µm avec la méthode des intercepts, dans sa zone centrale. Un examen métallographique est disponible dans la référence [36]. La macrographie de l'échantillon est présentée sur la Figure 24 avec deux détails, de la zone intermédiaire et du centre.

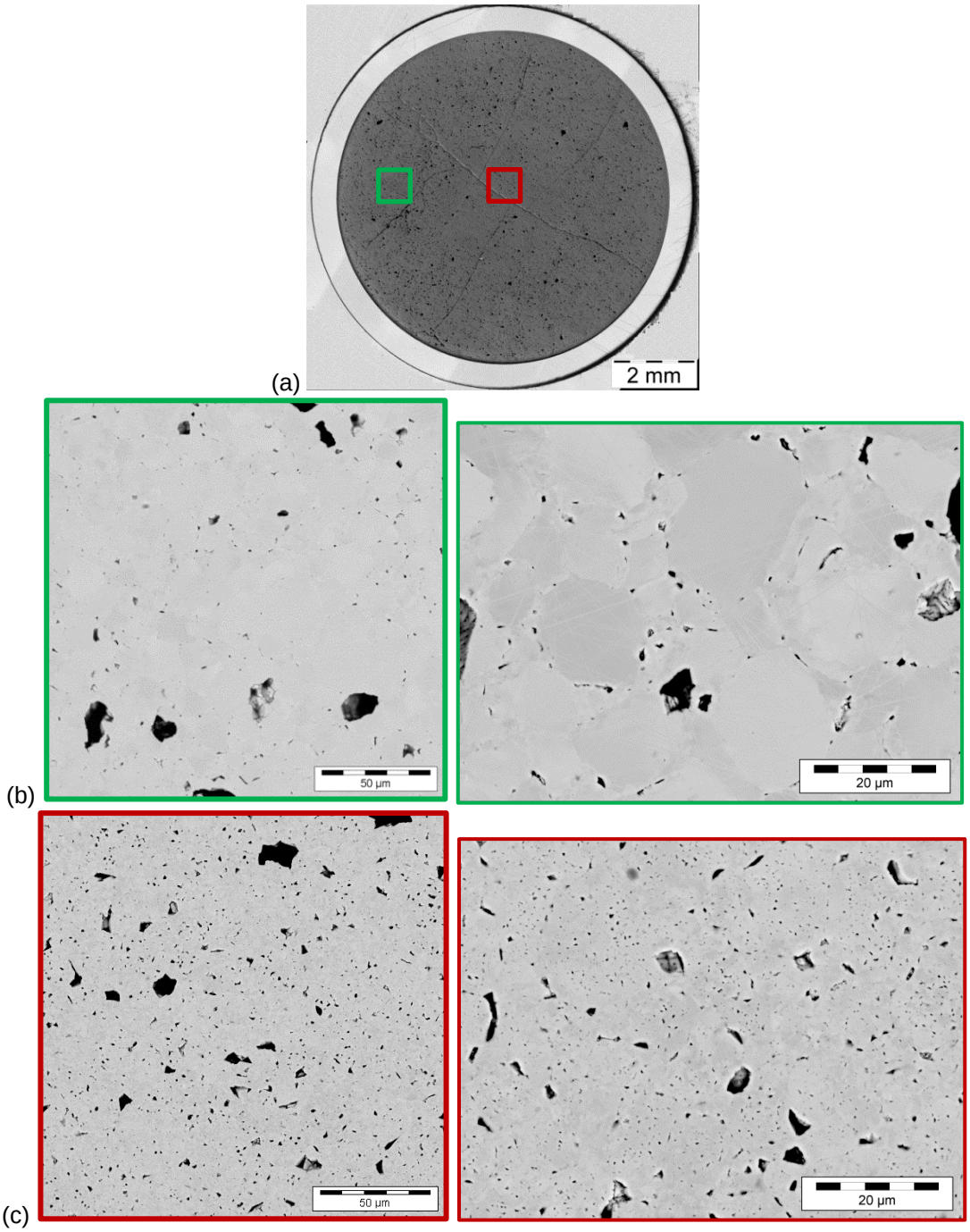


Figure 24 : (a) Macrographie otique de l'échantillon à fort taux, (b) Image MEB BSE de la zone avant précipitation et zoom associé (c) Image MEB BSE du centre et zoom associé,

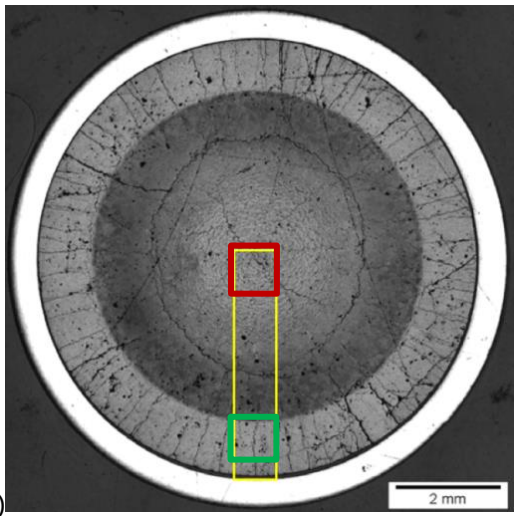
La zone intermédiaire, Figure 24(b), montre des bulles intergranulaires de forme lenticulaire visibles aux joints de grains. Cette porosité dessine le contour des grains. Aucune porosité intragranulaire n'est observée.

Le cliché Figure 24(c), du centre de la pastille, met en évidence une importante porosité. Des bulles intergranualires sont présentes, de forme lenticulaire. Quelques joints de grain se distinguent mais le contour des grains n'est pas facile à déterminer sans attaque chimique. La taille moyenne des porosités est estimée à environ 1 µm. Des bulles intragranulaires sont aussi observées, majoritairement non sphériques. Leur diamètre moyen est de 400 nm.

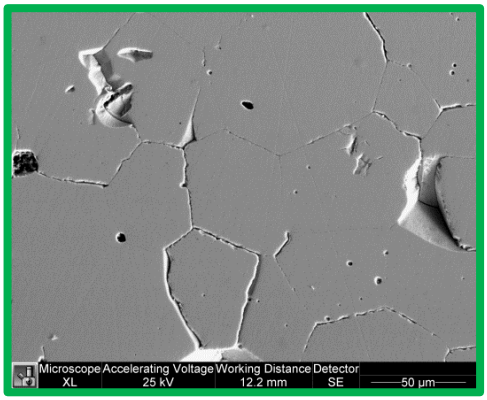
2.2. Combustible UO_2 rampé

Le second échantillon provient d'un combustible avec un taux de combustion moyen de 38,8 GWj/t_U, rampé à une puissance de 470 W.cm^{-1} pendant 12 h. La taille de grain moyenne est de 64 µm. Un examen métallographique est disponible dans la référence [70]. La Figure 25 présente la macrographie de la coupe radiale après attaque chimique et deux images MEB de la zone intermédiaire et de la zone centrale. Cette attaque chimique permet de révéler la fine précipitation des bulles (zone sombre).

(a)



(b)



(c)

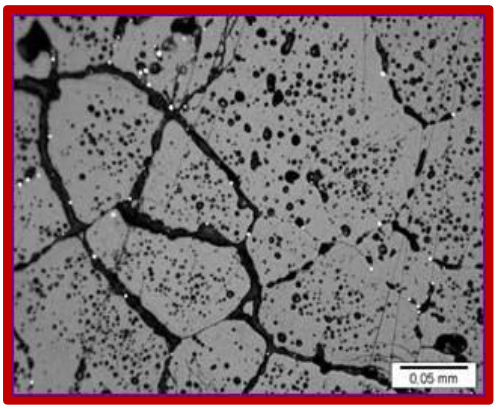


Figure 25 : (a) Macrographie de la coupe radiale de l'échantillon rampé après attaque chimique, (b) Image MEB de grains en zone intermédiaire, (c) Image MEB au centre - répartition hétérogène des bulles intra-granulaires.

Plusieurs zones sont mises en évidence, avec R le rayon de la pastille :

- entre 1 R et 0,75 R, peu de bulles observées,
- à 0,75 R, une limite de précipitation des gaz de fission,
- de 0,75 à 0 R, une évolution radiale de la microstructure avec, à partir de 0,53 R, des bulles intergranulaires décorant les joints de grains. Les bulles intragranulaires se sont accumulées d'un côté du grain, le côté le plus chaud. Leur diamètre moyen est de 1,5 µm.

Les méthodes de mesure de la pression sont ainsi appliquées sur ces différents cas, au niveau de la zone centrale.

3. METHODE GLOBALE

Les références [45] et [62] présentent la méthode utilisée afin de déterminer de manière quantitative la concentration en gaz de fission dans le combustible à partir des mesures couplées EPMA, SIMS et MEB. Les paragraphes qui suivent expliquent le principe des deux approches (pression moyenne et pression en fonction de la taille de bulle) suivant le traitement utilisé, dans le cas de bulles au centre de la pastille de l'échantillon UO_2 fort taux. Les résultats obtenus sur l'échantillon UO_2 rampé sont en annexe D.

3.1. Mesure SIMS

L'objectif de cette partie est de déterminer la quantité de gaz de fission présente dans les bulles. Le principe des mesures SIMS est donné ainsi que le traitement des données et leur calibration.

3.1.1. Analyse et traitement des profils en profondeur SIMS

Sur combustibles irradiés, le SIMS permet de mesurer, entre autres, les gaz de fission dont le xénon. Le principe de la technique est donné en annexe B.
Pour chaque point de mesure, c'est-à-dire pour chaque abrasion SIMS, une partie du xénon est collectée en fonction du temps de pulvérisation, ce qui permet d'obtenir un profil en ^{132}Xe.
Sur le profil du ^{132}Xe acquis lors de la pulvérisation au SIMS du combustible, de nombreux pics plus ou moins intenses sont repérés (Figure 26). Ils correspondent au perçage de bulles de gaz de fission. Ces pics se superposent à une ligne de base associée au ^{132}Xe dissous ou nano-précipité dans le combustible.

Le profil brut de l'acquisition donne une intensité en fonction du temps, $i(t)$, en $c.s^{-1}$. Dans la suite, afin d'appliquer un traitement statistique, les intensités $i(t)$, sont transformées en intensités, $I(t)$ exprimées en coups, c'est-à-dire multipliées par le temps d'acquisition, t_{acq}, tel que $t_{acq} = 0{,}2\ s$.

La Figure 26 présente, à titre d'exemple, les profils ^{132}Xe en fonction du temps, sur les deux combustibles UO_2 fort taux et rampé, au centre des pastilles.

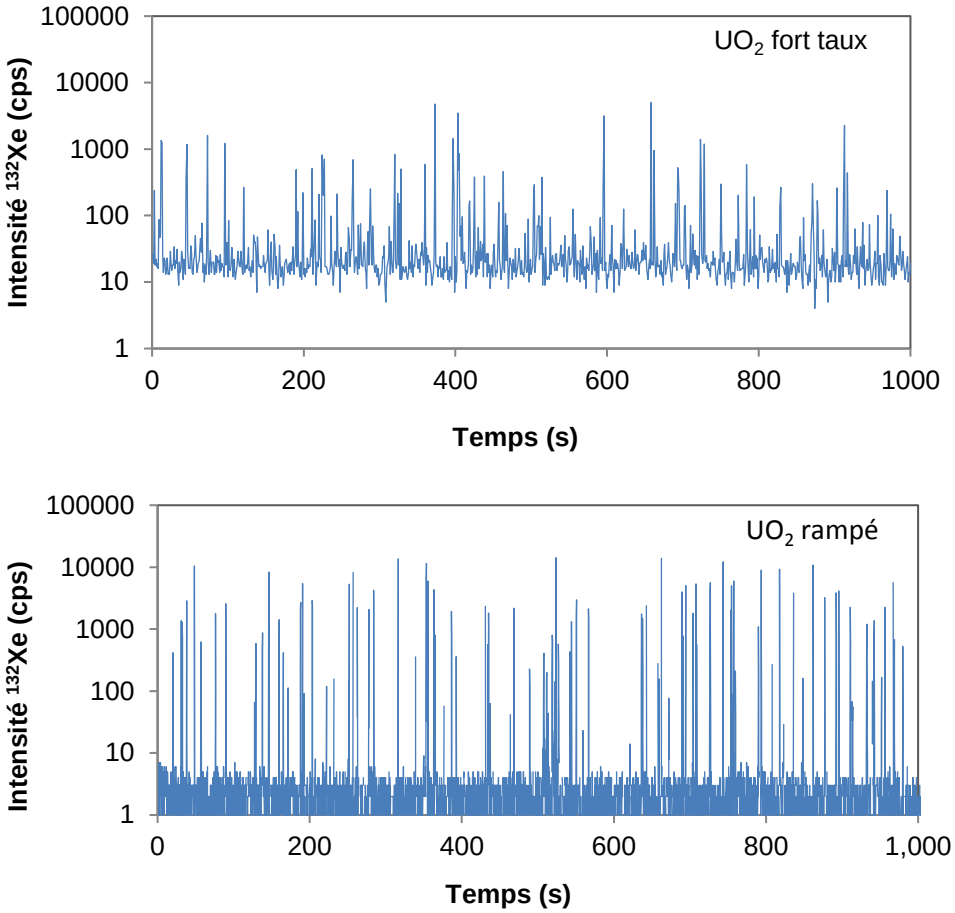


Figure 26 : Profils en profondeur du xénon 132 mesuré sur l'échantillon UO_2 fort taux et l'UO_2 rampé.

Nous constatons que dans le cas de l'échantillon UO_2 fort taux, la ligne de base est à 20 coups et que les pics ont des intensités comprises pour l'essentiel entre 100 et 1000 coups. Dans le cas de l'échantillon UO_2 rampé, la ligne de base est faible (< 10 cps) et les pics sont situés entre 100 et 10000 coups.

La pulvérisation de l'échantillon conduit à la formation d'un cratère. La mesure de son volume est décrite par la suite.

3.1.1.1. Normalisation de l'intensité

Le courant primaire et le volume des cratères peuvent varier d'un cratère à un autre lors d'une même série de mesures. En effet, la quantité de gaz rendue disponible pour l'analyse locale, en plus de dépendre de la concentration locale, dépend du volume pulvérisé. D'autre part, l'ionisation du xénon a lieu par interaction avec le faisceau d'ions primaire. Pour tenir compte de ces variations, l'intensité du signal est normalisée par rapport au courant primaire et par rapport à la quantité de matière pulvérisée, soit le volume des cratères (équation (7)).

$$I(t)_{Norm} = I(t)\left(\frac{I_{p,moy}}{I_{p,cratère}}\right)\left(\frac{V_{moy}}{V_{cratère}}\right) \quad (7)$$

avec $I(t)$, l'intensité brute en xénon 132 du point considéré (coups), $I_{p,moy}$, l'intensité moyenne du courant primaire entre le début et la fin de l'analyse (nA), $I_{p,cratère}$, l'intensité du courant primaire du point considéré (nA), $V_{moy}V_{moy}$, la moyenne des volumes des différents points et $V_{cratère}$, le volume du cratère du point considéré (m^3).

La quantité de matière pulvérisée peut être estimée à partir d'une mesure par profilométrie des volumes des cratères formés. En l'absence de telles mesures, ce volume est considéré comme dépendant linéairement du courant primaire et est fonction de la vitesse de pulvérisation de l'UO_2 dans les conditions opératoires mises en œuvre pour les analyses SIMS (équation (8)) [71].

$$V_{cratère} = t_p V_p \frac{I_{p,Début} + I_{p,Fin}}{2\rho_{combustible}} 1000 \quad (8)$$

avec V_p le taux de pulvérisation ($1{,}4.10^{-12}$ $g.nA^{-1}.s^{-1}$) obtenu sur plusieurs mesures sur UO_2, t_p le temps de pulvérisation (s), $I_{p,Début}$ et $I_{p,Fin}$, les courants primaires au début et à la fin de l'analyse (nA), respectivement et $\rho_{combustible}$ la masse volumique du combustible ($g.m^{-3}$).

3.1.1.2. Traitement du profil SIMS

Le profil SIMS obtenu est traité selon les étapes suivantes :

1. Dans un premier temps, l'inventaire total en ^{132}Xe mesuré (Xe précipité et Xe dissous) est calculé en moyennant les intensités mesurées sur l'ensemble du profil normalisé suivant les étapes précédemment décrites, (équation (9)).

$$I_{Moy,norm} = \frac{\sum_{t=0}^{t=t_{fin}} I(t)_{Norm}}{n} \text{ en coups} \quad (9)$$

   avec n le nombre de points mesurés (~5000).
2. Un histogramme est créé à partir des points expérimentaux, en fonction de classes d'intensité.
3. Le signal correspondant à la « ligne de base » (Xe dissous) est déterminé à partir d'un traitement statistique des données qui consiste à ajuster la distribution des intensités mesurées à une loi gaussienne. On en déduit l'intensité moyenne de la ligne de base.
4. Le signal moyen dû aux bulles est extrait en retirant la valeur moyenne de la ligne de base à la valeur moyenne du signal total.

Un exemple de traitement des résultats obtenus pour l'échantillon UO_2 fort taux est présenté sur la Figure 27 et dans le Tableau 2. Les résultats sur l'UO_2 rampé sont en annexe D.

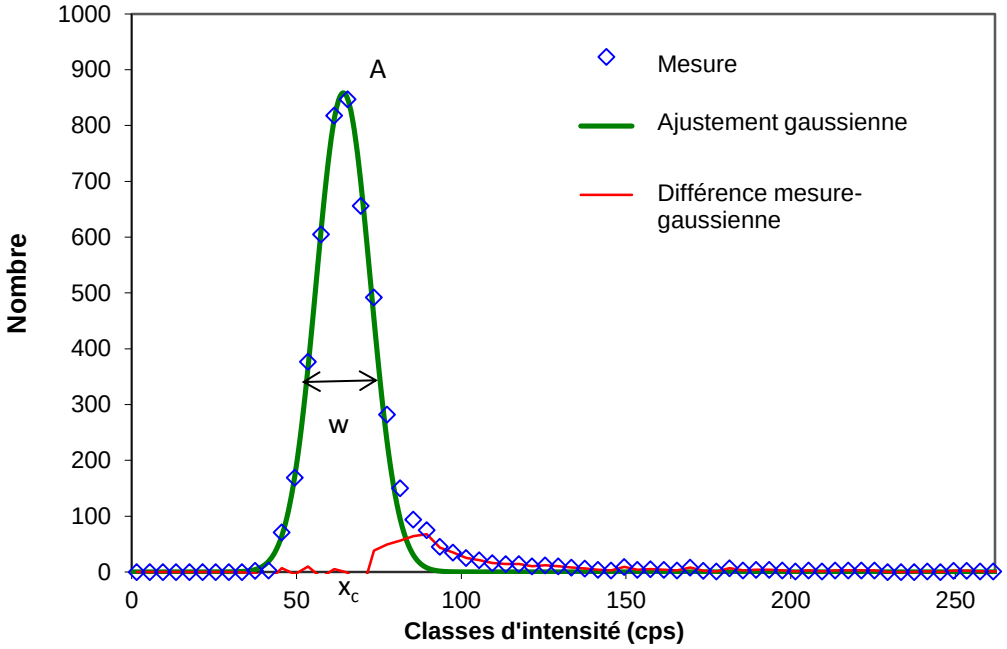


Figure 27 : Histogramme des intensités ^{132}Xe mesurées (UO_2 fort taux).

La distribution des valeurs expérimentales (mesure) en fonction des classes d'intensité est donnée par les symboles bleus. Un ajustement par une fonction gaussienne (équation (10)) est appliqué afin de déterminer l'intensité de la ligne de base (Xe dissous) et l'intensité correspondant à des pics significatifs, par rapport à cette ligne de base, associés au Xe précipité dans les bulles. Cet ajustement est affiné en considérant que la ligne de base suit une loi de Poisson dont l'espérance et la variance sont toutes deux égales à X_c, la largeur à mi-hauteur est W et l'amplitude est A.

$$y = Ae^{-\frac{1}{2}(\frac{x-X_c}{W})^2} \qquad (10)$$

La gaussienne verte est ainsi la représentation de la ligne de base. L'abscisse du maximum de la gaussienne correspond à l'intensité moyenne de la ligne de base.

La courbe rouge est la différence entre les valeurs mesurées et la ligne de base. Elle correspond au xénon présent dans les bulles (pics du profil).

Ainsi, après ajustement de la gaussienne, nous obtenons les paramètres du Tableau 2 pour le profil de la Figure 27.

Gaussienne verte	Xc, abscisse de A - ligne de base (en cps)	64
	W, largeur à mi-hauteur (en cps)	16
Courbe rouge	Nombre de bulles mesurées	553
	Intensité totale $I_{Total,norm}$ (en cps)	2,1E5

Tableau 2 : Résultats obtenus après ajustement de la gaussienne pour le cas de l'UO_2 fort taux.

3.1.2. Détermination du RSF (Relative Sensitivity Factor)

Il s'agit de calibrer la mesure SIMS du ^{132}Xe pour la rendre quantitative et obtenir une concentration en xénon total. Dans le cadre de la méthode utilisée, seul l'isotope 132 est analysé au SIMS et seule une partie, ionisée au-dessus de la surface, est détectée. Une évaluation quantitative de la concentration de xénon dans un échantillon de combustible irradié est possible en utilisant les résultats expérimentaux obtenus à la microsonde [45]. En effet, la microsonde permet d'obtenir la concentration en xénon le long du rayon de la pastille par l'utilisation d'un étalon. Le principe de la technique est donné en annexe B.

Cette calibration est optimale dans des zones où l'inventaire total en xénon est mesurable par les deux techniques, c'est-à-dire sous forme dissoute ou dans de très petites bulles (<0,01 µm) détectables à la microsonde. Dans le cas de la coupe radiale du crayon UO_2 fort taux, les points utilisés sont ceux situés entre **0,5 R et 0,7 R** (0 R est le centre et 1 R est la périphérie). La microsonde y mesure tout le xénon créé comme le montre la Figure 28. Le profil de création du xénon est estimé à partir du profil de Nd étant un élément de référence, conservant un taux constant et du rapport Xe/Nd estimé par un code de calcul d'évolution neutronique du combustible.

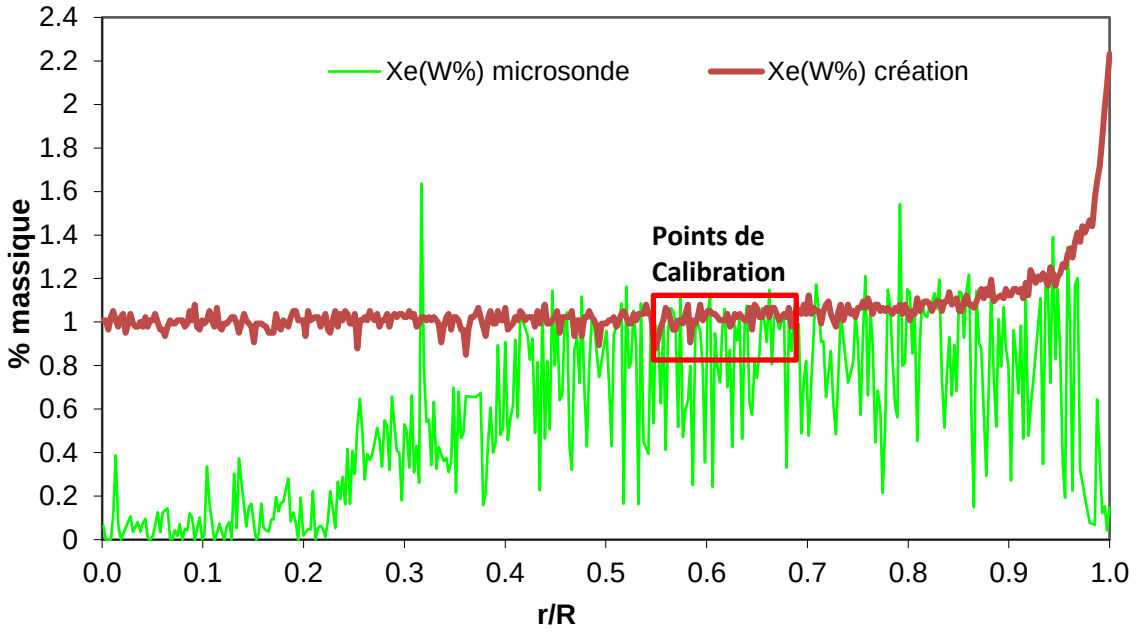


Figure 28 : Evolution radiale de la teneur en Xe créé et de la teneur en Xe mesurée par microsonde sur le combustible UO_2 fort taux (R le rayon de la pastille).

Dans le cas de l'UO_2 rampé, les points utilisés sont ceux situés entre **0,8 R et 0,9 R** (annexe D). Dans ces zones, il n'y a pas de bulle donc la microsonde mesure bien tout le xénon créé. Les profils en profondeur ne révèlent d'ailleurs pas de pic significatif, confirmant l'absence de bulle. Pour avoir une meilleure statistique de mesure, plusieurs profils sont acquis.

Les intensités totales de chaque profil sont données dans le Tableau 3, après normalisation ainsi que le volume des cratères.

	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Moyenne UO_2 fort taux
$I(^{132}Xe)_{Total,norm}$ (c)	3,0.10^5	3,1.10^5	3,1.10^5	3,1.10^5
$V_{cratère}$ (µm^3)	5097	5034	5027	5053

Tableau 3 : Valeurs des intensités totales après normalisation pour les 3 points en zone intermédiaire (zone de calibration) et les volumes associés.

Dans la même zone, la concentration moyenne en xénon, $\langle w\%(Xe)_{\mu sonde} \rangle$, mesurée à la microsonde est de 0,90 w% dans le cas du combustible fort taux (Figure 28) et de 0,55 w% pour le cas du combustible rampé (annexe D).

La constante de recalage notée $RSF_{molaire}$ (en mol.c^{-1}), entre la mesure microsonde (en pourcentage massique) et l'intensité totale de la mesure au SIMS, s'exprime selon l'équation (11). Cette constante permet de faire le lien entre le résultat microsonde et le résultat SIMS. Elle est à déterminer à chaque nouvel échantillon étant donné qu'elle dépend des conditions d'analyse SIMS. Dans le cas du combustible UO_2 fort taux :

$$RSF_{molaire} = \frac{\langle w\%(Xe)_{\mu sonde} \rangle}{\langle I_{Total,norm} \rangle .100} \frac{V_{moy} \rho_{UO_2}}{M_{Xe}} = 1{,}1.\ 10^{-17}\ \text{mol.c}^{-1} \qquad (11)$$

avec $\langle I_{Total,norm} \rangle$, l'intensité totale moyennée sur les 3 points dans la zone où il n'y a que peu de bulles de gaz détectées au SIMS, soit 3,1.10^5 coups.

$\langle w\%(Xe)_{\mu sonde} \rangle$, le pourcentage massique moyen de xénon mesuré à la microsonde dans la même zone d'analyse.

V_{moy}, le volume moyen des cratères des 3 points (m^3), ρ_{UO2}, la masse volumique de l'UO_2 (10,36.10^6 g.m^{-3}) et M_{Xe}, la masse molaire du xénon (132 g.mol^{-1}).

Dans le cas du combustible UO_2 rampé, $\langle I_{Total,norm} \rangle$, l'intensité totale moyennée sur les 3 points dans la zone où il n'y a que peu de bulles de gaz détectées au SIMS, est de 3,7.10^5 coups.
Le $RSF_{molaire}$ = 9,5.10^{-18} mol.c^{-1}.

3.1.3. Quantification des résultats de mesure SIMS

La quantité en xénon n_{Xe} (mol) est obtenue avec la relation, (équation (12)).

$$n_{Xe} = I_{norm} RSF_{molaire} \qquad (12)$$

avec I_{norm} l'intensité normalisée du pic au point considéré (coups), les valeurs obtenues sont $n_{Xe} = 2{,}3.10^{-12}$ mol (pour $I_{Total,norm}$ = 2,1.10^5 coups) dans le cas de l'UO_2 fort taux et n_{Xe} = 2,8.10^{-12} mol (pour $I_{Total,norm}$ = 3,0.10^5 coups) dans le cas de l'UO_2 rampé.

3.2. Acquisition MEB - Analyse d'images

L'objectif de cette partie est de déterminer le volume global occupé par les bulles de gaz de fission. Pour cela, plusieurs images MEB sont acquises dans la zone d'intérêt choisie au centre du combustible.

Afin de déterminer la distribution de porosité par analyse d'images, le choix des conditions d'observation au MEB est important. La Figure 29 donne plusieurs clichés MEB pris à différentes tensions avec les deux détecteurs BSE et SE. Le principe de la technique est donné en annexe B.

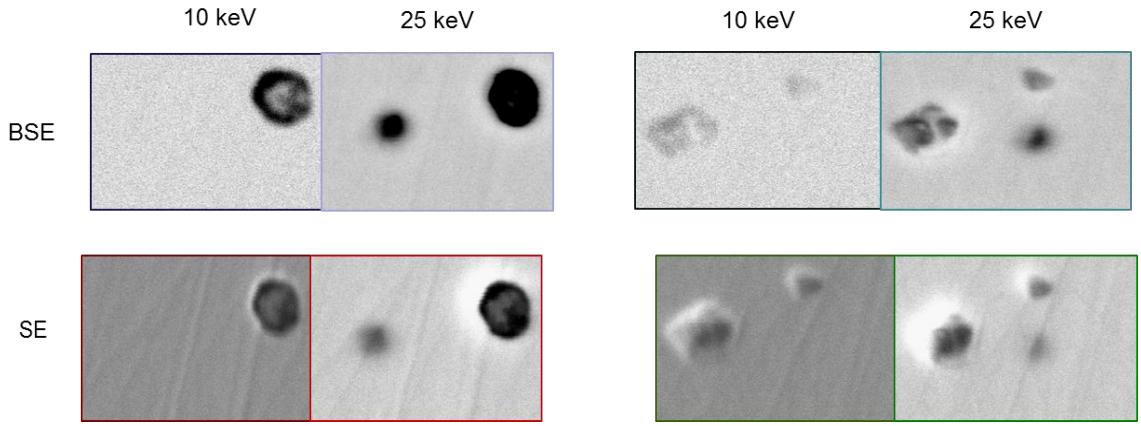


Figure 29 : Images MEB (10-25 kV) avec les détecteurs SE et BSE pour deux bulles ouvertes et sous la surface.

Nous observons qu'une tension d'accélération de 25 kV révèle des bulles sous la surface. Par contre à 10 kV, ces bulles ne sont plus visualisées. De plus, le détecteur BSE permet d'obtenir un meilleur contraste et une meilleure définition des bulles.

Pour mesurer la porosité dans le plan d'examen donc une porosité ouverte, il est donc préférable d'acquérir des images MEB, telles que sur la Figure 30, avec le **détecteur BSE et une faible tension de 10 kV.**

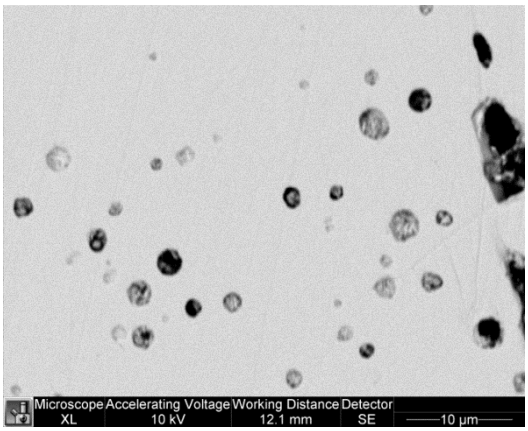


Figure 30 : Image MEB - BSE (10 kV) utilisée pour l'analyse d'image.

Les images sont traitées par le logiciel AnalySIS. Cela consiste à seuiller les images en niveaux de gris et à les binariser (Figure 31) afin de transformer les bulles en objets que le logiciel est capable d'analyser : comptage, mesure du DCE (diamètre circulaire équivalent), de l'aire et de la forme.

Il est alors possible de déterminer la fraction surfacique, f_s, des bulles. De même, des histogrammes en nombre de bulles par unité de surface et en pourcentage surfacique en fonction de la taille des bulles sont obtenus. Les histogrammes 2D sont transformés par l'outil présenté dans la note [72] vers une information volumique (histogrammes en nombre par unité de volume et pourcentage volumique en fonction du diamètre équivalent).

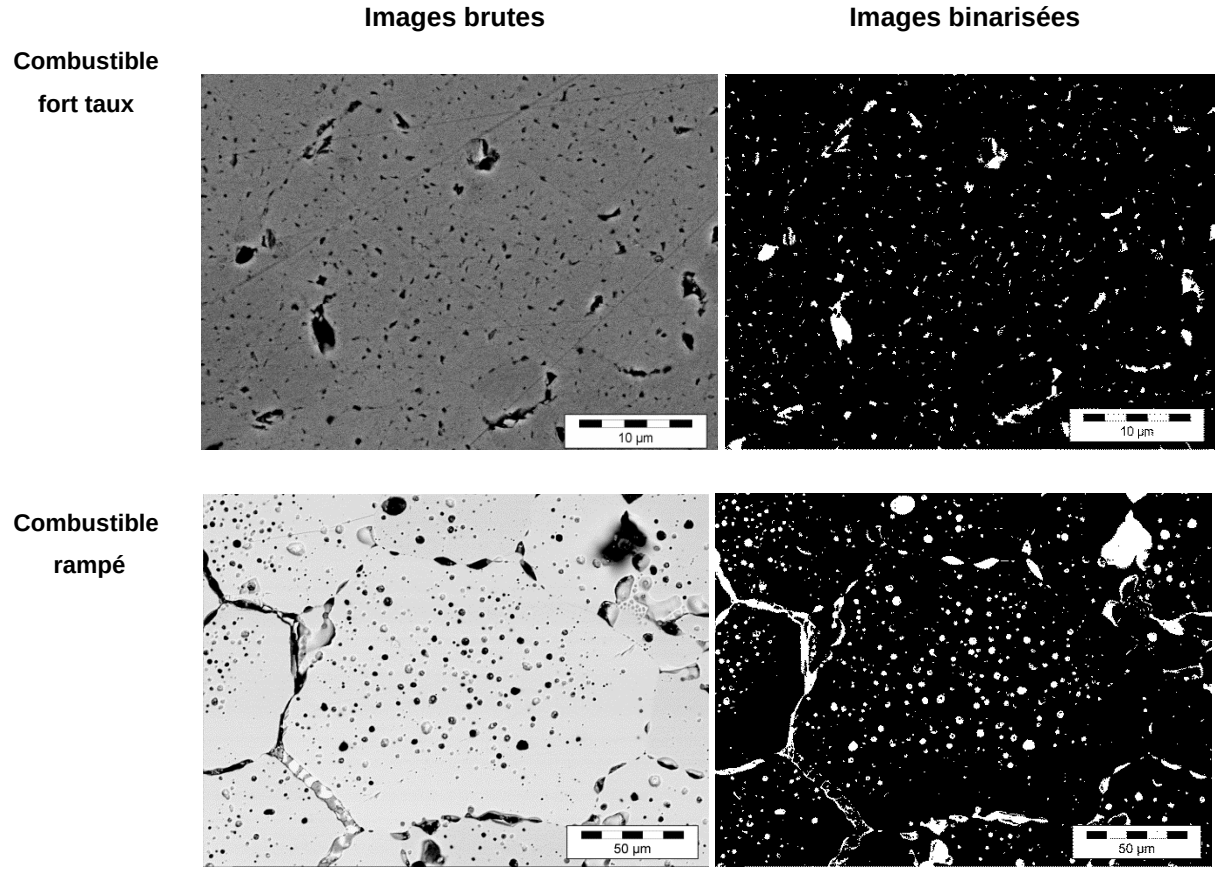


Figure 31 : Analyse d'images : Images MEB brutes et images seuillées et binarisées pour les deux combustibles fort taux et rampé.

Pour l'UO_2 fort taux, les grosses bulles de diamètre supérieur à 3,5 µm ne sont pas prises en compte, étant donné qu'il est peu probable qu'elles participent à la mesure SIMS de par leur taille. Pour l'UO_2 rampé, seule la fraction surfacique des bulles intragranulaires est prise en compte car les bulles intergranulaires sont très interconnectées et que le gaz des bulles est probablement déjà parti à la préparation et donc ne participe pas à l'inventaire des gaz lors de la pulvérisation SIMS.
La fraction surfacique est de 2,5 % pour les deux échantillons UO_2 fort taux et rampé. Ces valeurs sont en accord avec des mesures réalisées par ailleurs et référencées dans les notes [36] et [70]. Sachant que $f_s=f_v=S_{bulles}/S_{image}$ [7], alors la fraction volumique, f_v, est de même égale à 2,5 %.
Le nombre de bulles par unité de surface et la fraction surfacique sont aussi extraits des images. Du traitement statistique, les histogrammes de la fraction volumique des bulles et du nombre de bulles par unité de volume en fonction de la taille de bulles sont déterminés [72] (Figure 32).

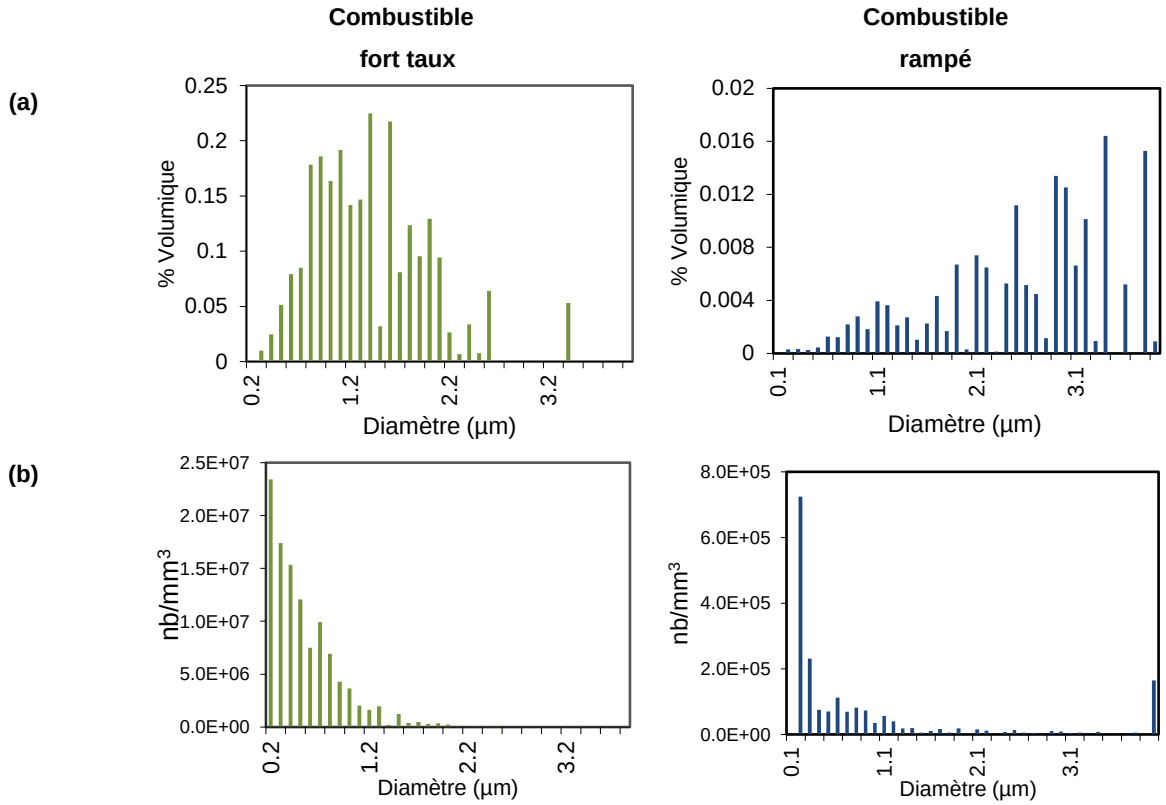


Figure 32 : Histogrammes de la fraction volumique en bulles (a) et du nombre de bulles par mm^3 (b) pour la zone centrale des combustibles UO_2 fort taux et rampé, en fonction du diamètre.

Le traitement statistique considère que les bulles sont quasi sphériques. Toutefois, il faut noter que les observations montrent des bulles non sphériques pour l'échantillon d'UO_2 fort taux.

3.3. Détermination de la pression dans les bulles

Dans cette partie, deux méthodes de calcul de la pression dans les bulles sont présentées. La première donne la pression moyenne de l'ensemble des bulles percées au SIMS. La seconde donne

la pression des différentes bulles ouvertes en fonction de leur diamètre à partir de traitement d'histogrammes de quantité de gaz et de taille de bulle.

3.3.1. Pression moyenne des bulles (Approche 1)

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de gaz provenant des bulles dans le volume pulvérisé et à l'associer à la fraction volumique de bulles dans ce même cratère afin d'obtenir une pression moyenne.
Le volume molaire est obtenu par l'équation (13).

$$V_m = \frac{f_V * V_C}{n_b} \qquad (13)$$

avec f_v, la fraction volumique des bulles (%), Vc, le volume du cratère (m^3) et n_b la quantité de gaz dans les bulles (mol).
Le xénon n'est pas le seul élément présent sous forme de gaz à température ambiante [9]. En effet, le krypton doit être aussi pris en compte dans le calcul de la pression. Un rapport, a, est utilisé entre le Xe et le Kr obtenu à partir de calculs neutroniques CESAR [73] pour chacun des combustibles, soit environ 9, en supposant le même comportement pour les deux gaz, soit l'équation (14).

$$n_b = n_{Xe}(1+\frac{1}{a}) \qquad (14)$$

- Au SIMS, le profil SIMS obtenu au centre est traité comme décrit précédemment. L'abrasion SIMS forme un cratère de volume $V_{cratère}$ (5054 μm^3 pour l'UO_2 fort taux et 8177 μm^3 pour l'échantillon UO_2 rampé).
- La quantité, n_b, de xénon et krypton dans la totalité des bulles est obtenue par la relation (14) et vaut $2{,}3.10^{-12}$ mol pour l'échantillon UO_2 fort taux et $2{,}8.10^{-12}$ mol pour le combustible UO_2 rampé.
- L'analyse d'image du centre permet d'obtenir la même fraction volumique (f_V = 2,5 % pour l'échantillon UO_2 fort taux et pour l'UO_2 rampé).
- Ainsi, d'après l'équation (13), le volume molaire vaut $5{,}0.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$ (soit un volume atomique de $8{,}4.10^{-29}$ m^3) pour l'échantillon UO_2 fort taux et $6{,}4.10^{-5}$ $m^3.mol^{-1}$ (soit un volume atomique de $1{,}1.10^{-28}$ m^3) pour le combustible UO_2 rampé.
- La pression est obtenue grâce à une équation d'état adaptée (voir paragraphe 1.2.). Le volume molaire étant supérieur à 40 $cm^3.mol^{-1}$, l'équation d'état à utiliser est celle de Soave. **La pression moyenne des bulles ainsi calculée vaut 68 MPa pour l'UO_2 fort taux et 24 MPa pour le combustible UO_2 rampé à 300 K.**

3.3.2. Pression des bulles à partir d'histogrammes (Approche 2)

Cette approche permet d'obtenir l'évolution de la pression dans les bulles en fonction de leur taille. La méthode est décrite et appliquée dans le cas du combustible fort taux, au centre de la pastille.
Cette méthode consiste à comparer :

- L'histogramme du nombre de bulles par unité de volume en fonction des classes d'intensité (coups), provenant du traitement des données SIMS,
- L'histogramme du nombre de bulles par unité de volume suivant leur taille, obtenu par analyse d'images MEB.

Cette méthode n'est pas totalement aboutie et a été simplement appliquée lors de ces travaux de recherche.

3.3.2.1. Traitements des profils en profondeur

Comme cela a été décrit dans le paragraphe 3.1., lors du traitement des mesures du xénon au SIMS, pour chaque point de mesure, un histogramme des nombres de coups mesurés est établi (Figure 27). A partir de cet histogramme, le niveau de la ligne de base est déterminé par l'ajustement d'une gaussienne.

Une étape supplémentaire proposée par cette approche est de corriger l'histogramme afin de tenir compte de l'empilement de bulles (annexe E).

Tout d'abord, plusieurs bulles peuvent être ouvertes pendant la même période de mesure. La méthode décrite dans l'annexe E permet de corriger le nombre total de bulles. Cette étape entraîne une faible diminution du nombre de grosses bulles et une augmentation plus nette du nombre de petites bulles qui sont les plus nombreuses et qui vont, par empilement, former ce qui dans les mesures est pris comme de plus grosses bulles.

Ensuite, il faut créer un histogramme qui tient compte des bulles supplémentaires et qui soit en accord avec l'histogramme initial mesuré au SIMS. Dans un premier temps, en tenant compte du nombre total de bulles corrigé par la prise en compte de l'empilement, un histogramme réel est créé (courbe verte). Dans un second temps, plusieurs profils en profondeur SIMS sont simulés, c'est-à-dire ligne de base et pics des bulles, à partir de cet histogramme et des paramètres de la gaussienne, par une méthode de Monte-Carlo. Ainsi, de nouveaux histogrammes sont obtenus à partir de ces profils. La moyenne des histogrammes simulés (courbe rouge) est comparée à l'histogramme mesuré (courbe bleue). L'histogramme réel créé initialement est modifié jusqu'à superposition des courbes rouges et bleues. La Figure 33 rassemble les trois histogrammes.

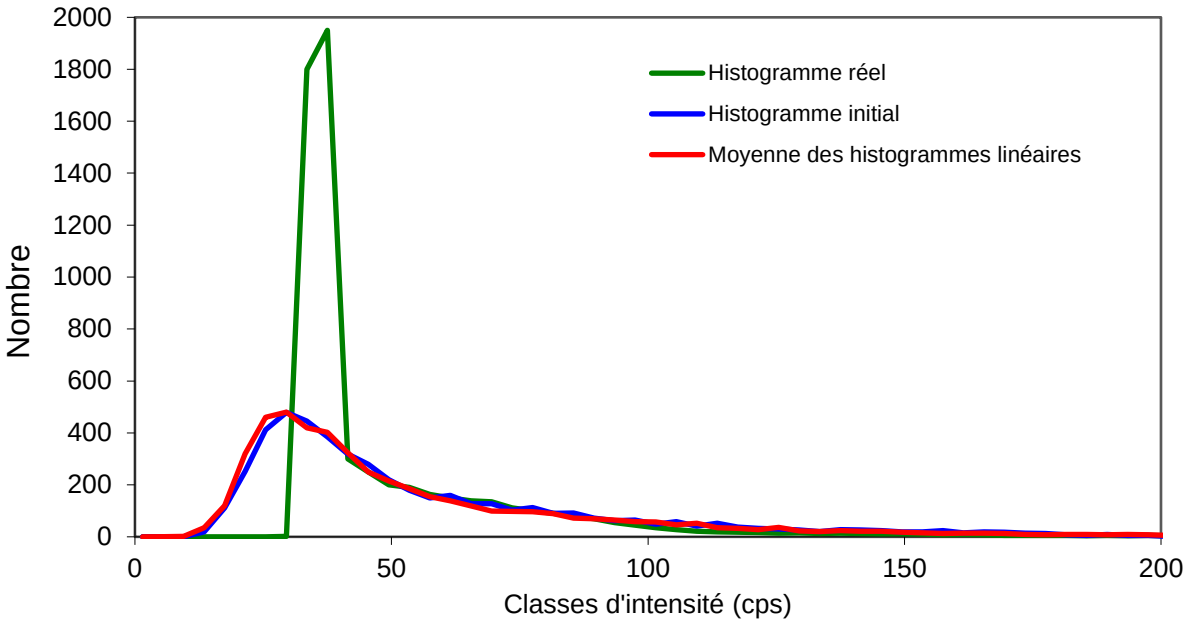


Figure 33 : Histogramme réel des bulles (en vert) et la moyenne de 5 histogrammes issus d'un tirage aléatoire utilisant l'histogramme des bulles (en rouge) et histogramme mesuré (en bleu).

Des améliorations deviennent nécessaires pour déterminer, d'une part, un critère de comparaison entre l'histogramme mesuré et l'histogramme moyen et d'autre part, pour mettre en place une méthode automatisée d'amélioration de l'histogramme réel initial.

3.3.2.2. Calcul de la pression des bulles

L'évaluation de la pression consiste à comparer les histogrammes provenant du SIMS et de l'analyse d'images. Pour cela, les histogrammes sont considérés comme équivalents, permettant d'associer, pour chaque limite de classes, les nombres de coups dans une bulle (et donc les quantités de gaz) et les tailles de ces bulles. De plus, on considère que les plus grosses bulles correspondent aux classes de contenu de gaz les plus élevées.
Pour faire se correspondre les histogrammes SIMS et MEB, il est nécessaire de vérifier que les valeurs de nombre de bulles par unité de volume, obtenues par les deux techniques, soient proches. Dans le cas du combustible fort taux, le nombre de bulles par mm^3 obtenu par les données SIMS est de 1.10^9 bulles.mm^{-3} et celui obtenu par l'analyse d'images est de $9,7.10^8$ bulles.mm^{-3}. L'écart de 3 % entre les deux mesures du nombre de bulles est raisonnable et la comparaison est commencée du côté des grosses bulles. La quantité de gaz est associée à la taille de bulle, de façon décroissante, jusqu'aux plus petites bulles.

Ainsi, il est possible de calculer le volume molaire en fonction du diamètre des bulles. La pression est obtenue à partir de l'équation d'état de Soave (paragraphe 1.2.). La Figure 34 donne l'évolution du volume atomique et de la pression en fonction du rayon des bulles du combustible UO_2 fort taux à 300 K.

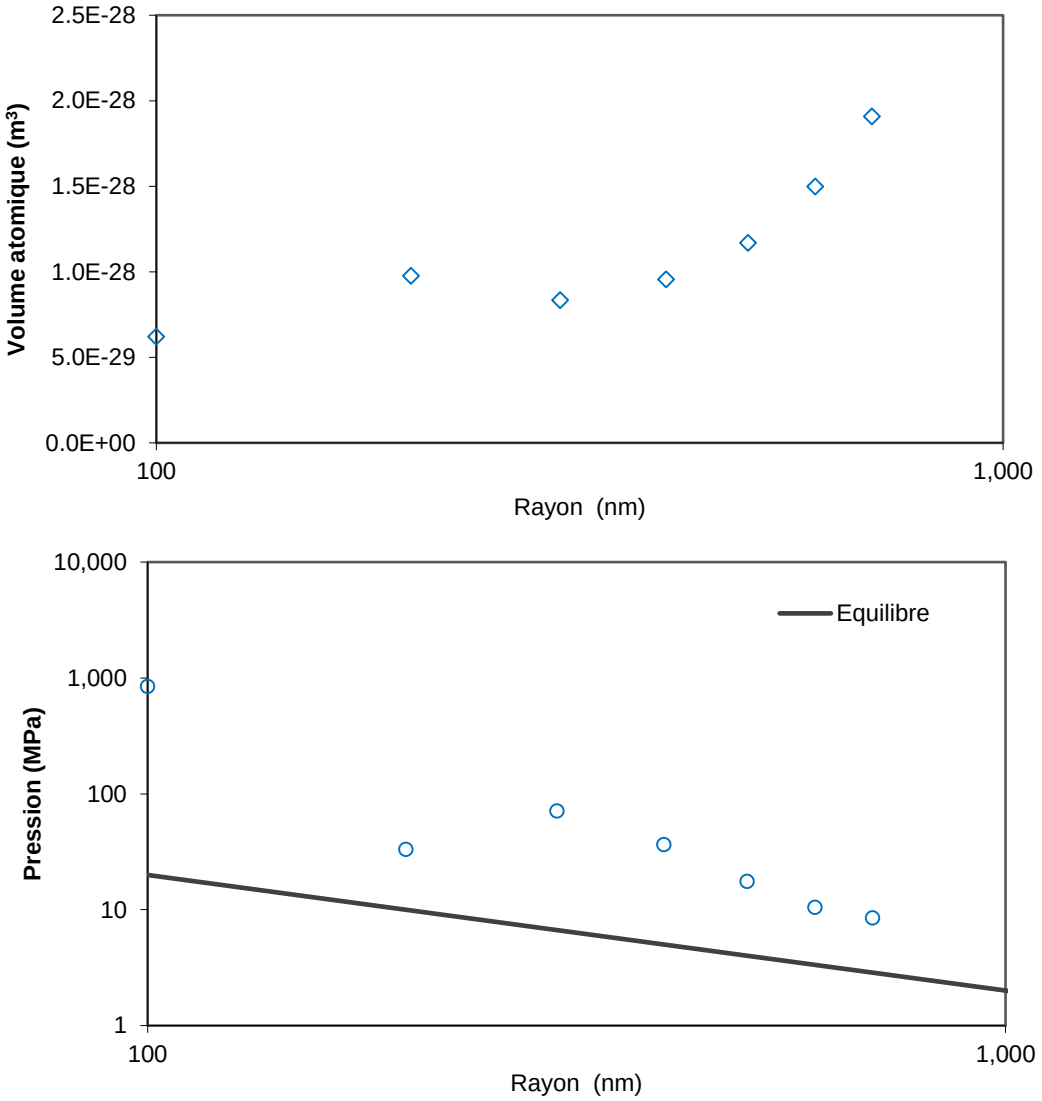


Figure 34 : Evolution du volume atomique et de la pression des bulles en fonction du rayon, cas du combustible UO_2 fort taux - méthode globale par comparaison d'histogrammes à 300 K.

Nous constatons que la pression a tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille de bulle et reste au-dessus de la droite d'équilibre même à 300 K.

Il faut noter le fait que les bulles du combustible UO_2 fort taux ne sont pas sphériques, ce qui introduit un biais dans l'histogramme des tailles de bulles obtenu au MEB.

3.3.2.3. Difficultés rencontrées dans le cas du combustible UO_2 rampé

Plusieurs difficultés ont été mises en évidence, empêchant l'application de cette méthode sur le combustible UO_2 rampé :

- Le niveau de la ligne de base est trop faible (~1 coup par période de comptage dans notre cas). En effet, la zone centrale présente très peu de gaz dissous. Les tirages à 0 coup rendent le calcul des histogrammes simulés plus complexe,
- Le combustible rampé possède une répartition hétérogène des bulles au centre : des bulles intragranulaires se concentrent au centre ou d'un côté des grains laissant des zones sans bulles proches des joints de grains (Figure 24b). Une taille de sonde SIMS plus importante serait nécessaire afin d'augmenter la statistique.
- Enfin, il y a certainement une différence de limite de détection des bulles au MEB et au SIMS (le SIMS détecte des bulles plus petites par rapport à la résolution spatiale du MEB). Ainsi, une différence de nombre de bulles totale entre l'analyse d'image et le SIMS est observée (5.10^7 et 1.10^8).

Dans tous les cas, il faut garder en mémoire que cette comparaison d'histogrammes ne peut être parfaite. En effet, les bulles de grandes tailles étant peu nombreuses, leur densité (en nombre par unité de volume) est déterminée avec une forte incertitude, pour les deux techniques. De plus, la mesure au SIMS ne donne pas accès aux plus grosses bulles. Enfin, l'impossibilité pour le SIMS de distinguer les plus petites bulles de la ligne de base (si de telles petites bulles existent) et l'impossibilité de voir et surtout de bien mesurer les plus petites bulles au MEB (< 200 nm) rendent aussi la comparaison difficile.

4. METHODE « MONOBULLE »

Les paragraphes suivants décrivent les principes de la méthode « monobulle » développée dans le cadre de ce travail de recherche. Elle a pour objectif de compléter les méthodes globales par la mesure du gaz provenant d'une bulle, unique, isolée sous la surface. Il ne s'agit plus de déterminer la pression des bulles d'un cratère mais d'une seule bulle ouverte par le SIMS. Après une phase d'optimisation des paramètres d'acquisition du SIMS, chaque étape de la méthodologie est donnée et appliquée aux deux échantillons étudiés.

4.1. Méthodologie

Le schéma, Figure 35, présente la méthodologie établie pour la méthode « monobulle ».

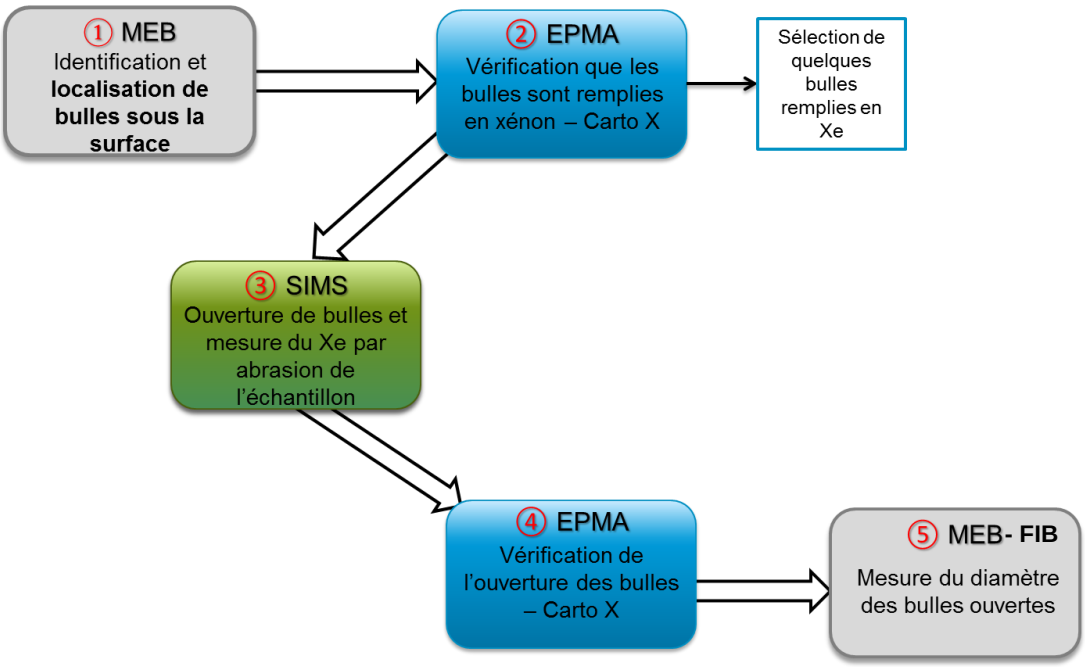


Figure 35 : Méthodologie pour l'analyse « monobulle ».

Le premier passage au MEB et à la microsonde a pour but de caractériser l'état initial et de sélectionner les grains d'intérêt sur lesquels l'ensemble des examens vont s'effectuer. Des images au MEB de ces grains permettent de localiser les bulles sous la surface. L'examen à la microsonde permet de visualiser les bulles remplies en xénon. Une abrasion au SIMS permet d'ouvrir quelques bulles, les plus proches de la surface et de mesurer le gaz présent. Le second passage à la microsonde permet de déterminer les bulles qui se sont ouvertes lors de l'examen au SIMS et de les repérer pour la mesure de leur diamètre par le MEB (en 2D ou en 3D).

De plus, des mesures SIMS et EPMA sont réalisées dans une zone sans bulle afin de réaliser la calibration, comme décrit dans le paragraphe 3.1.3.

4.2. Optimisation des paramètres d'acquisition SIMS

La méthode standard développée au LEMCI sur combustibles irradiés pour l'étude du xénon utilise les conditions présentées dans le Tableau 4.

Source	HT primaire (kV)	HT secondaire (kV)	Ip (nA)	Fente en énergie (eV)	Offset (V)	Temps d'acquisition (s)
O_2^+	+15	+5	60	25	+50	0,2

Tableau 4 : Conditions standards d'analyse du ^{132}Xe sur combustible.

Il est important d'optimiser le faisceau SIMS afin de réduire la taille de la sonde et donc la zone analysée. En effet, il est intéressant de travailler à des courants primaires (Ip) inférieurs à 60 nA et de vérifier que l'analyse du signal du xénon est encore possible.

L'étude consiste à choisir l'isotope du xénon le plus favorable (abondant sans interférence) et à sélectionner un courant primaire qui permet de diminuer la taille de sonde tout en ionisant le xénon. Cette étude est effectuée sur le combustible UO_2 fort taux.

4.2.1. Choix de l'isotope du xénon

Le SIMS peut mesurer la plupart des isotopes du xénon. L'abondance des principaux isotopes formés par fission est donnée dans le Tableau 5, à partir du calcul CESAR [73] sur un combustible UOx avec un taux de combustion de 72 GWj/t_U.

Isotopes	**Abondance en at/tMLi**	**Abondance relative en %**	**Interférences potentielles**
^{131}Xe	3,1E+24	6	$^{99}Tc^{16}O_2$
^{132}Xe	1,2E+25	23	$^{100}Mo^{16}O_2$
^{134}Xe	1,4E+25	27	^{134}Cs, ^{134}Ba
^{136}Xe	2,2E+25	43	^{136}Ba

Tableau 5 : Isotopes majeurs du xénon dans le combustible irradié : abondances théoriques (Calcul César) et interférences potentielles.

L'isotope mesuré jusqu'à présent est le ^{132}Xe. Cependant, nous constatons, dans le Tableau 5, que l'isotope le plus abondant est le ^{136}Xe et que chaque isotope peut être affecté par des interférences potentielles liées à d'autres produits de fission ou molécules.

La Figure 36 présente un spectre de masse obtenu entre les masses 130 et 139. Il met en évidence les principaux pics qui apparaissent dans le domaine de masse des isotopes du xénon.

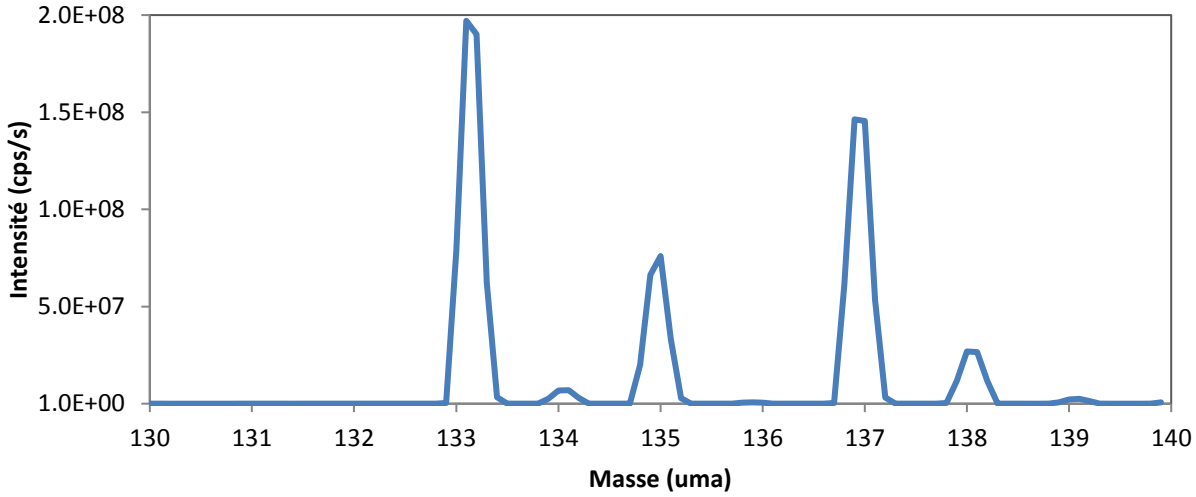


Figure 36 : Spectre de masse enregistré entre les masses 130 et 139.

Nous constatons que les principaux pics sont situés aux masses 133, 134, 135, 137 et 138 correspondant aux isotopes du césium et baryum.

Détection du xénon :

Le xénon est ionisé en partie au-dessus de la surface, alors que les autres éléments sont majoritairement ionisés lors de leur pulvérisation à la surface. En modifiant la tension de polarisation de l'échantillon, il est possible de privilégier la détection des espèces ionisées au-dessus de la surface. Pour cela, leur passage est favorisé au centre de la fenêtre en énergie du spectromètre. Dans le cas du xénon, un offset de + 50 V est appliqué et les ions, détectés dans une fenêtre en énergie de 50 ± 25 eV, sont sélectionnés [74].
L'effet de l'offset est montré sur les Figure 37 et Figure 38.

La Figure 37 présente les spectres en énergie enregistrés pour les masses correspondant aux isotopes majoritaires du xénon (131, 132, 134 et 136) avec l'emplacement de la fenêtre en énergie (offset + 50 V).

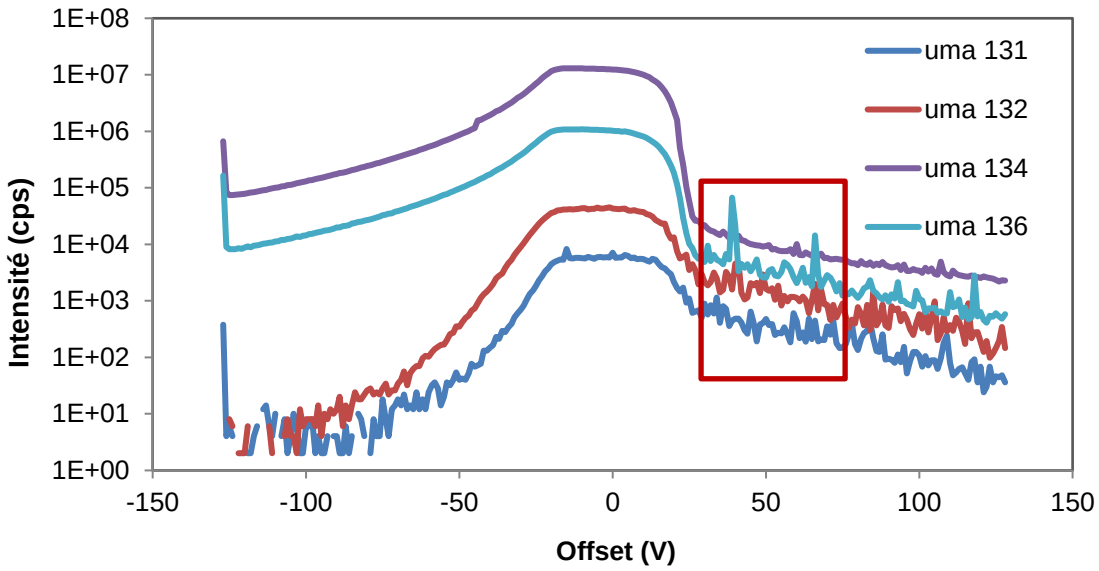


Figure 37 : Spectres en énergie à 100 nA pour les masses 131, 132, 134 et 136 et fenêtre en énergie (offset + 50 V).

En l'absence d'offset (0 V), des signaux très intenses sont observés et correspondent principalement à des éléments ionisés à la surface de l'échantillon. Pour les masses considérées ici, il s'agit principalement du Ba (^{134}Ba, ^{136}Ba), du Cs (^{134}Cs) dans une moindre mesure, mais aussi d'espèces polyatomiques telles que $^{99}Tc^{16}O_2$ à la masse 131 et $^{100}Mo^{16}O_2$ à la masse 132.
Pour un offset positif de 50 V, les niveaux d'intensités sont nettement plus faibles et de petits pics sont observés, qui correspondent aux bulles de xénon qui sont ouvertes au cours de l'analyse. Dans ces conditions, nous pouvons ainsi détecter le xénon, ionisé au-dessus de la surface, et limiter des interférences par les autres éléments.
Ainsi, compte des interférences à la masse 134 et du faible niveau d'intensité mesuré à la masse 131, l**e choix est à faire entre les isotopes 136 et 132, isotopes intermédiaires pour lesquels des bulles sont observées de façon très nette**.

Afin de déterminer, entre l'isotope 136 et 132, lequel est le plus adapté, nous avons étudié, plus en détails, la présence d'interférences. Pour cela, la Figure 38 représente les spectres de masses entre

130 et 140 avec et sans offset. Une échelle logarithmique est utilisée pour comparer les deux spectres.

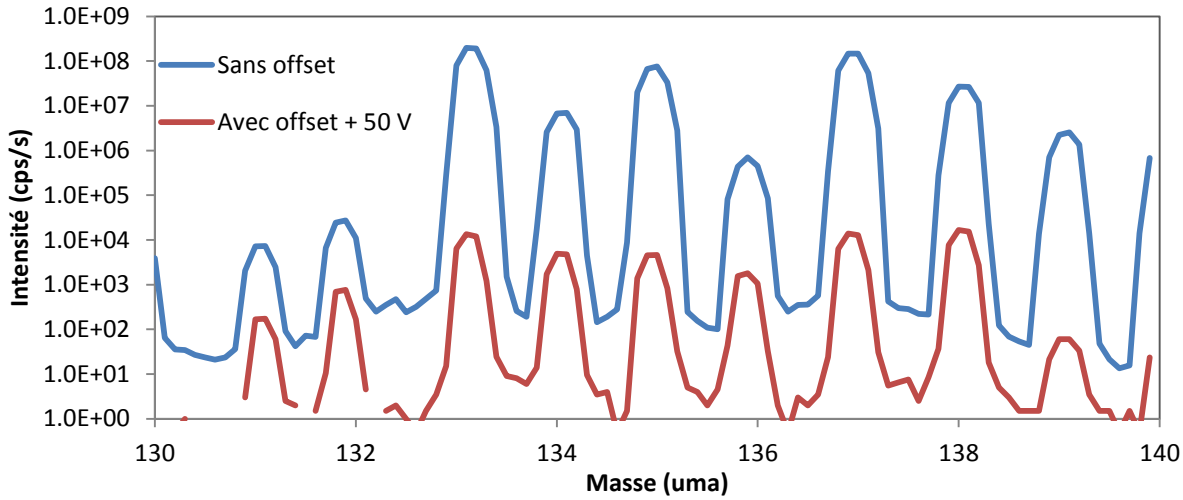


Figure 38 : Spectres de masse enregistrés entre les masses 130 et 140 uma avec et sans offset.

L'application de l'offset (50 V) entraine une diminution des pics liée à la déviation des ions produits en surface de l'échantillon hors du centre de la fenêtre en énergie. Des pics significatifs apparaissent cependant encore pour toutes les masses. Afin de vérifier si l'offset permet néanmoins de corriger efficacement les interférences qui affectent la mesure des isotopes du Xe, il peut être intéressant de s'appuyer sur les données fournies par les codes de calcul concernant les quantités de produits de fission formés dans les combustibles irradiés. Ainsi, Tableau 6 compare les rapports de concentrations des isotopes du Xe estimés à partir du code CESAR [73] pour le combustible fort taux considéré ici avec les rapports mesurés au SIMS, avec et sans offset.

	CESAR	**Sans Offset**	**Avec offset (+ 50 V)**		
	Rthq	Rmes	Rmes	Rcor Cs	Rcor Cs + Ba
131/132Xe	0,26	0,28	0,24		
134/132Xe	1,17	265	7,13	7,11	1,21
136/132Xe	1,86	22	2,24		1,56

Tableau 6 : Rapports isotopiques, théoriques et mesurés et corrigés (* Cs+Ba, **Ba)

En l'absence d'offset, le rapport mesuré 131/132 est assez proche du rapport théorique alors que les rapports 134/132 et 136/132 sont nettement supérieurs. Avec l'offset, le rapport 131/132 diminue légèrement, tout en restant cohérent avec la valeur théorique, tandis que les deux autres rapports diminuent très fortement. Pour les isotopes ^{131}Xe et ^{132}Xe, l'homogénéité des rapports mesurés avec et sans offset peut s'expliquer par le fait que leurs interférents majeurs, respectivement $^{99}TcO_2$ et $^{100}MoO_2$, sont liés à des isotopes présents en quantité assez proches dans le combustible irradié et que ces espèces polyatomiques sont éliminées dans la même proportion par l'offset. Pour les rapports impliquant les isotopes ^{134}Xe et ^{136}Xe, les valeurs obtenues avec offset restent plus élevées que les valeurs estimées par le code, ce qui signifie que l'application de l'offset ne semble pas

suffisante pour éliminer totalement les interférences par les isotopes du Cs et du Ba en particulier. Pour essayer d'aller plus loin dans ce raisonnement, il est possible d'appliquer des corrections mathématiques pour soustraire la contribution des interférents identifiés sur les intensités mesurées aux masses 134 et 136 notamment, en s'appuyant sur les données du code CESAR et sur les résultats de mesure (équation (16)).

$$I(136)_{mes} = I(136Xe)_{mes} + I(136Ba)_{mes} \quad (15)$$

$$\text{et } I(136Ba)_{thq} = I(138Ba)_{mes} \cdot \frac{N(138Ba)_{thq}}{N(136Ba)_{thq}} \quad (16)$$

avec N, le nombre d'atomes et le rapport N(138 Ba)/N(136 Ba) donné par le code CESAR [73].

Les résultats des calculs après correction (Tableau 6) montrent que cette approche permet d'obtenir une valeur du rapport 134/132 en très bon accord avec la valeur théorique, l'écart observé finalement n'étant que de 4%. Pour le rapport 136/132, le résultat s'avère significativement plus faible que la valeur théorique, de l'ordre de 20 % ; ce qui signifie que la correction apportée n'est pas vraiment satisfaisante.

Cette méthode de correction, classique en spectrométrie de masse, reste cependant assez délicate dans le cas présent puisque la détection des différents isotopes sur le SIMS utilisé n'est pas simultanée et que des bulles de gaz contenant du Xe peuvent être ouvertes ponctuellement pendant la durée d'enregistrement du spectre de masse (~ 200 s pour l'exemple présenté ici). Ainsi, le signal d'un isotope du Xe provenant d'une bulle peut apparaître au moment de sa mesure à un instant t alors que les autres isotopes du Xe détectés à des instants différents sont issus de la matrice ou d'une autre bulle éventuellement. De même, la mesure des isotopes d'autres éléments susceptibles de provoquer des interférences, Cs et Ba en l'occurrence, est décalée dans le temps par rapport à celle des isotopes du Xe, ce qui ne permet pas là encore une correction rigoureuse des interférences si une partie du Xe est issue d'une bulle ouverte pendant l'acquisition du spectre.

Compte tenu de ces observations, nous avons conclu que l'application d'un offset permet effectivement de privilégier la détection du Xe ionisé au-dessus de la surface de l'échantillon au détriment des autres éléments et espèces ionisés en surface mais que ce procédé n'est pas suffisant pour éliminer totalement les interférences isobariques induites par des isotopes du Cs et du Ba en particulier, présents en quantités relativement élevées dans les combustibles irradiés. Le recours à des corrections mathématiques n'est pas vraiment adapté pour ce type d'examen et les résultats ainsi obtenus pour estimer la valeur en 136Xe se sont d'ailleurs avérés insatisfaisants. **En définitive, nous avons conclu que le ^{132}Xe reste l'isotope de choix pour les mesures du Xe par SIMS dans les combustibles irradiés** et nous avons donc poursuivi l'étude en ne considérant que cet isotope.

4.2.2. Choix du courant du faisceau SIMS

Afin d'obtenir un faisceau SIMS le plus fin possible, et ainsi travailler sur un nombre le plus restreint possible de bulles, le courant primaire doit être diminué. Cependant, étant donné que l'intensité du signal du xénon dépend en partie du courant primaire, un compromis est nécessaire entre la taille du faisceau et le courant. Nous avons acquis des profils en profondeur pour l'isotope 132 à faible courant, 1, 10 et 20 nA, afin de déterminer à partir de quelle valeur le signal Xe devient mesurable et le profil peut être post-traité. La Figure 39 représente les profils obtenus au centre de la pastille avec un zoom sur la ligne de base.

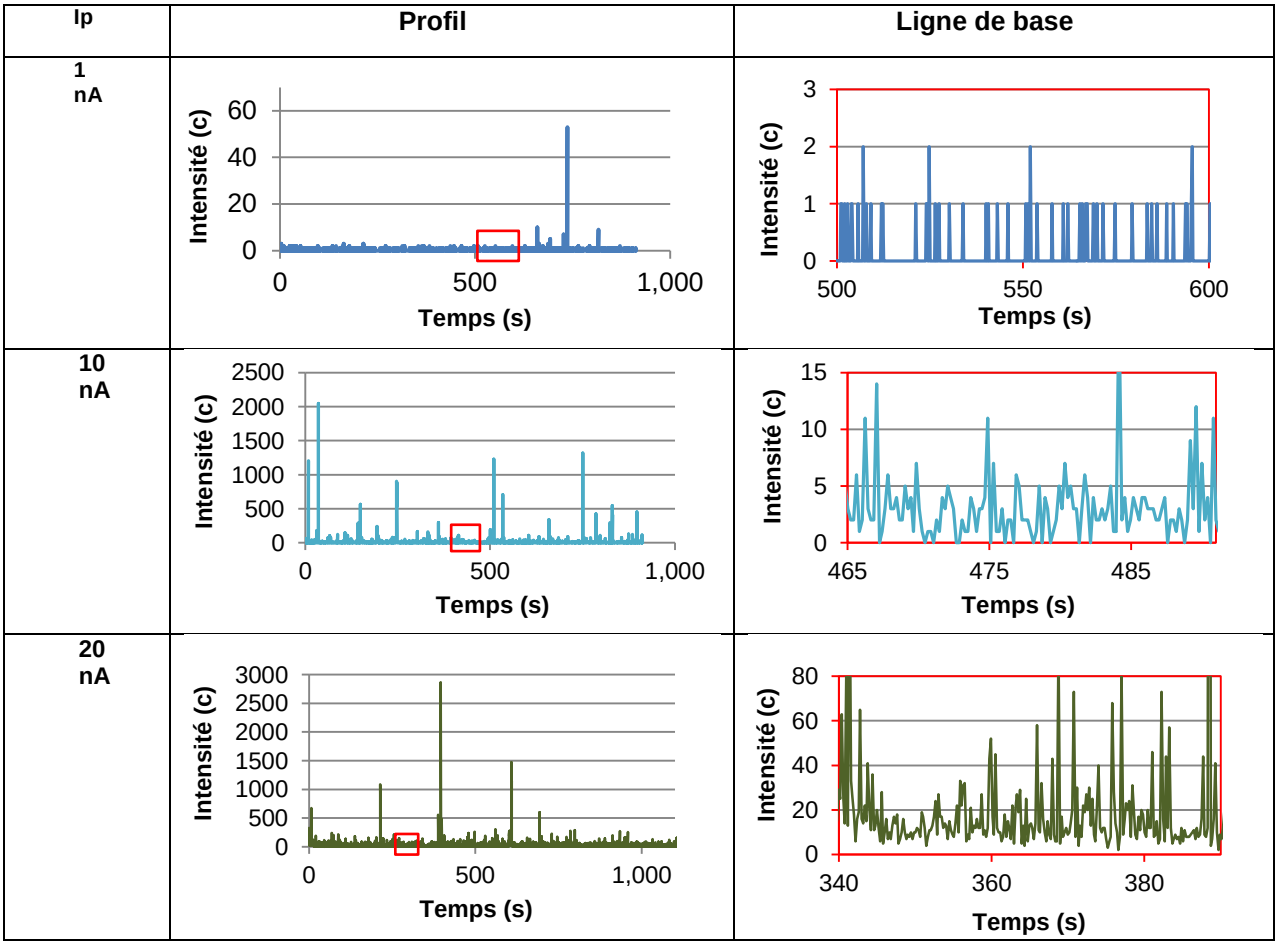


Figure 39 : Profils du ^{132}Xe pour les courants primaires 1, 10 et 20 nA obtenus au centre de la pastille avec un zoom de la ligne de base (zone encadrée en rouge).

Tout d'abord, nous constatons qu'à faible courant (1 nA), l'ionisation du xénon est possible : des pics sont visibles. Cependant, les intensités des pics deviennent très faibles et la ligne de base possède une majorité de points entre 1 et 0 coups, ce qui rend les profils inexploitables. De même à 10 nA, même si les plus grands pics sont intéressants, l'intensité de la ligne de base reste trop faible (~ 5 coups). Le traitement des profils n'est pas satisfaisant. A 20 nA, les pics présentent des intensités jusqu'à 3000 coups et une ligne de base mesurable autour de 10 coups. A ce courant, l'exploitation des profils est possible.

Dans un second temps, nous avons fait varier le courant entre 20 et 100 nA pour deux positions, le centre et à mi-rayon de la pastille. Les profils d'acquisition SIMS sont traités afin d'étudier l'évolution de l'intensité totale en fonction du courant.

Les Figure 40 et Figure 41 donnent l'évolution de l'intensité totale en xénon en fonction du courant primaire au carré, d'une zone en mi-rayon et de la zone centrale, respectivement.

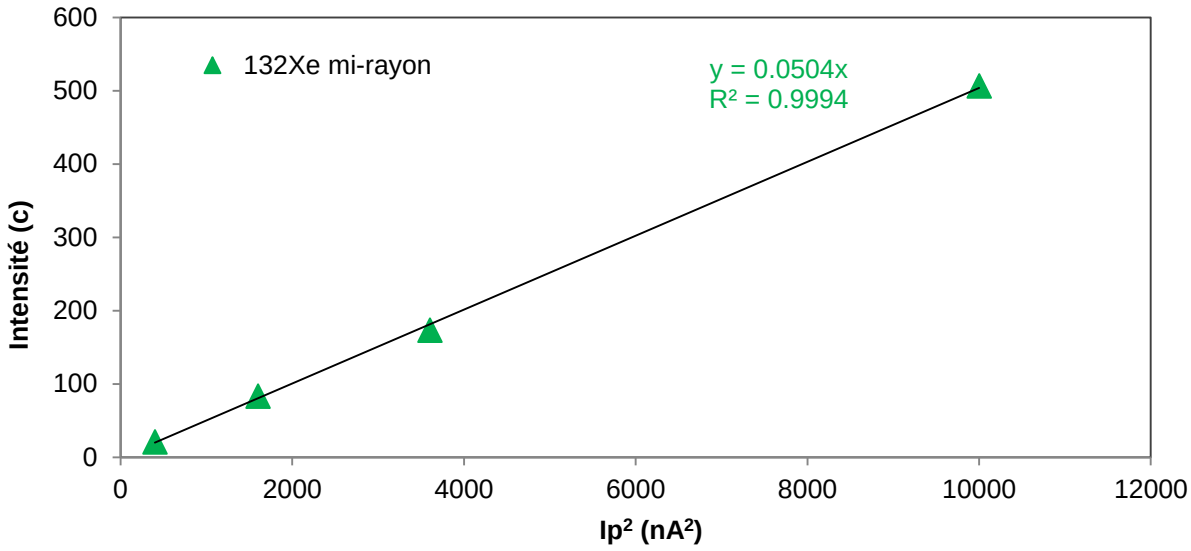


Figure 40 : Intensités totales en fonction du courant primaire au carré, à mi-rayon de la pastille.

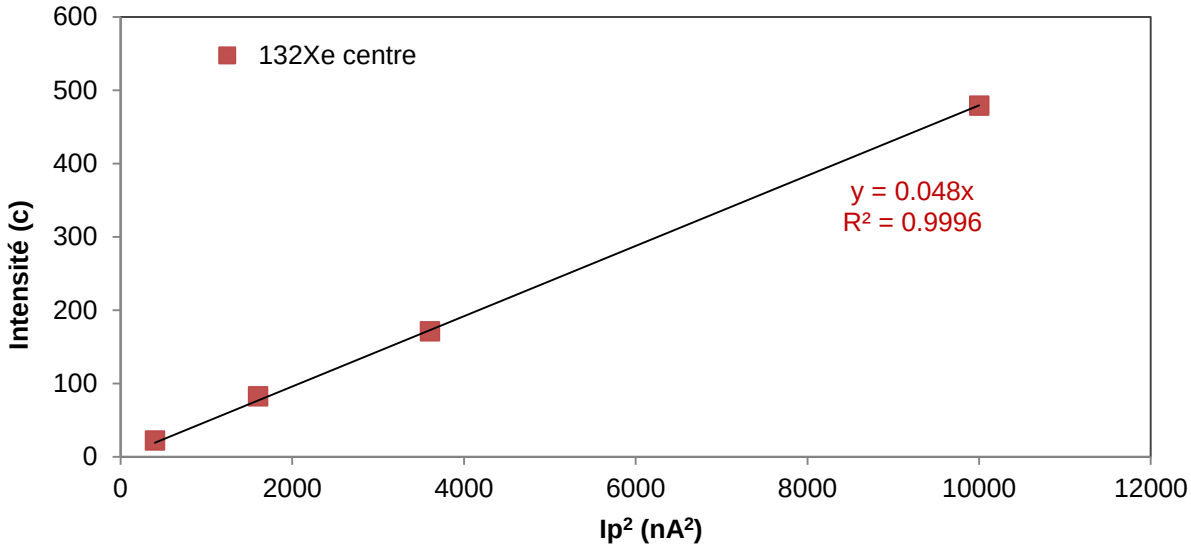


Figure 41 : Intensités totales en fonction du courant primaire au carré, au centre de la pastille

Dans les deux cas, on constate que l'intensité mesurée augmente suivant une loi de la forme $I = a.I_p^2$ avec un excellent coefficient de corrélation. Il est intéressant de remarquer en outre que la pente des droites est quasiment identique au centre et à mi-rayon, ce qui montre que cette relation est valide indépendamment de la forme du Xe (dissous ou précipité).

Les Figure 40 et Figure 41 mettent ainsi en évidence la dépendance de l'intensité du ^{132}Xe au courant primaire au carré. Ce type de relation a déjà été décrit dans la littérature pour d'autres gaz rares, en particulier par Ray *et al.* [75] qui l'ont expliqué par un mécanisme selon lequel le xénon serait extrait de l'échantillon sous forme d'atomes neutres, puis ionisé par des collisions inélastiques dans la phase gaz. Ainsi la relation parabolique observée s'expliquerait par le fait que ce sont des ions primaires différents qui provoqueraient la pulvérisation de l'échantillon et l'ionisation des atomes de Xe.

Par rapport à l'objectif visé dans cette étude, en l'occurrence diminuer la taille de la sonde en diminuant le courant primaire, ce point est intéressant car il montre que la mesure du Xe à des valeurs de 20 nA, voire même plus basses, obéit aux mêmes phénomènes de pulvérisation et d'ionisation du Xe que dans les conditions habituelles d'analyse effectuées à plus fort courant.

4.2.3. Observation des cratères SIMS par profilométrie

Les cratères formés au SIMS, avec les différents courants primaires, ont été mesurés par profilométrie. Pour ce faire, un profilomètre STIL est utilisé avec un crayon optique de 130 µm, un pas d'acquisition de 1 µm et une vitesse d'acquisition de 100 Hz.

La Figure 42 montre les images des cratères SIMS, en mode focalisé, obtenues au profilomètre et les images MEB associées.

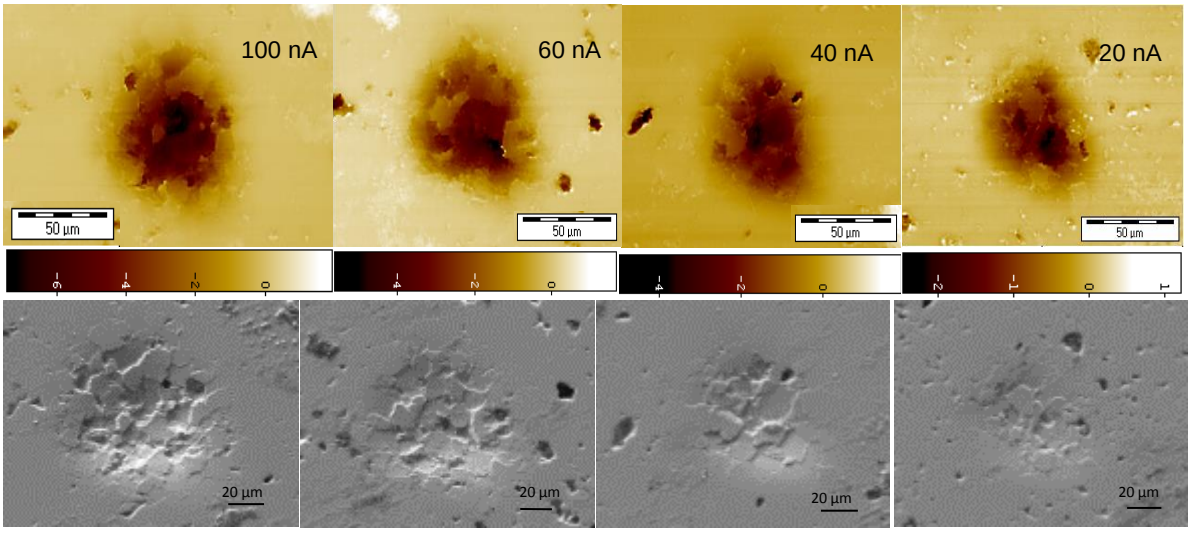


Figure 42 **:** Profilométrie et images MEB des cratères SIMS obtenus pour des courants primaires entre 20 et 100 nA pour une abrasion de 1000 s.

Les cratères présentent, en surface, une forme relativement arrondie et nous constatons que le taux d'abrasion est différent suivant l'orientation des grains. Une information utile pour la méthodologie « monobulle » est le diamètre du faisceau. Sur la Figure 42, le faisceau est focalisé et le diamètre maximal des cratères passe d'environ 80 µm pour 100 nA à 40 µm pour 20 nA. Lorsque le faisceau est parallèle, à 20 nA, le diamètre maximal passe à 75 µm. La Figure 43 compare les vues 3D de cratères obtenus à 20 nA avec un faisceau en mode focalisé et en mode parallèle.

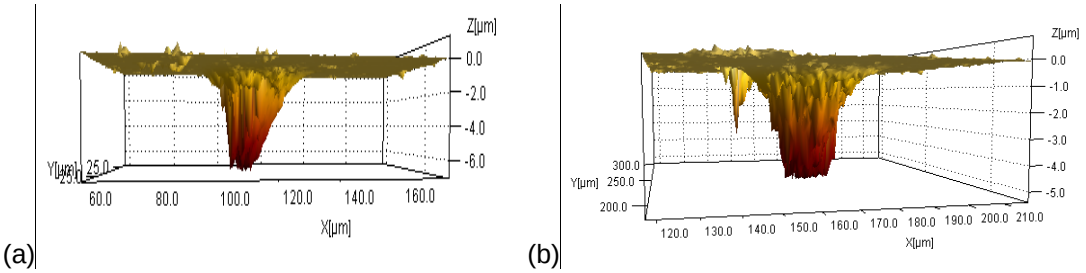


Figure 43 : Vues 3D des cratères SIMS à mi-rayon obtenus à 20 nA avec un faisceau focalisé (a) et faisceau parallèle (b).

La forme des cratères est modifiée et passe d'une forme pyramidale en faisceau focalisé à une forme cylindrique en faisceau parallèle. Ainsi, l'avantage du mode focalisé est, qu'initialement, le diamètre du faisceau est plus fin, évalué à environ 25 µm pour un courant de 20 nA. Etant donné que lors de l'application de la méthode « monobulle », les temps d'abrasion sont faibles, ce mode est donc privilégié.

4.2.4. Répétabilité et reproductibilité de la mesure SIMS

Nous nous sommes intéressés à la répétabilité et à la reproductibilité des mesures SIMS.

4.2.4.1. Répétabilité de la mesure SIMS

La répétabilité de la mesure SIMS est vérifiée par l'acquisition de 5 profils en profondeur dans 2 zones différentes du combustible UO_2 fort taux : au centre et en zone intermédiaire, dans les conditions définies pour la méthode « monobulle ». La Figure 44 présente l'intensité moyenne et l'intensité de la ligne de base selon la position radiale, pour chaque profil.

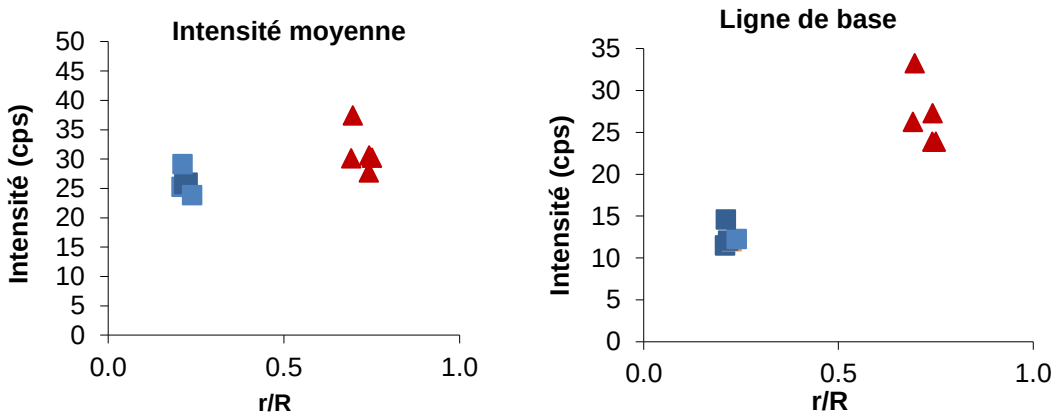


Figure 44 : Tests de répétabilité sur l'intensité moyenne et l'intensité de la ligne de base à deux positions différentes sur la pastille.

Nous constatons que les points sont bien groupés que ce soit au centre ou en zone intermédiaire. Le Tableau 7 donne les valeurs d'écarts types relatifs calculés pour les 5 points acquis dans les 2 zones étudiées :

Profils	**Intensité moyenne (cps)**		**Intensité de la ligne de base (cps)**	
	Centre	Inter	Centre	Inter
1	25,2	27,7	11,5	23,9
2	25,9	30,6	11,9	27,3
3	25,7	37,4	12,1	33,2
4	29,1	30,1	14,6	26,2
5	23,8	30,2	12,3	23,9
Moyenne (c)	**26,0**	**31,2**	**12,5**	**26,9**
Ecart type	**1,9**	**3,6**	**1,2**	**3,8**
Ecart type relatif (%)	**7,4**	**11,6**	**9,7**	**14,3**

Tableau 7 : Ecarts types relatifs des 5 points acquis au centre et en zone intermédiaire.

Les écarts types sont plus élevés en zone intermédiaire qu'au centre du fait d'un point qui sort du lot. Les tests sur ces zones montrent tout de même une bonne répétabilité des mesures SIMS. Si le point élevé en zone intermédiaire est exclu, **l'écart type relatif de répétabilité est de l'ordre de 10 %.**

4.2.4.2. Reproductibilité

Différents points de mesure ont été acquis le long du rayon de la pastille, avec un temps de comptage de 0,2 s et un courant de 30 nA. La Figure 45 compare l'évolution de la teneur relative en gaz dans les bulles selon le rayon pour une acquisition effectuée en 2003 et une acquisition effectuée en 2015 dans les mêmes conditions.

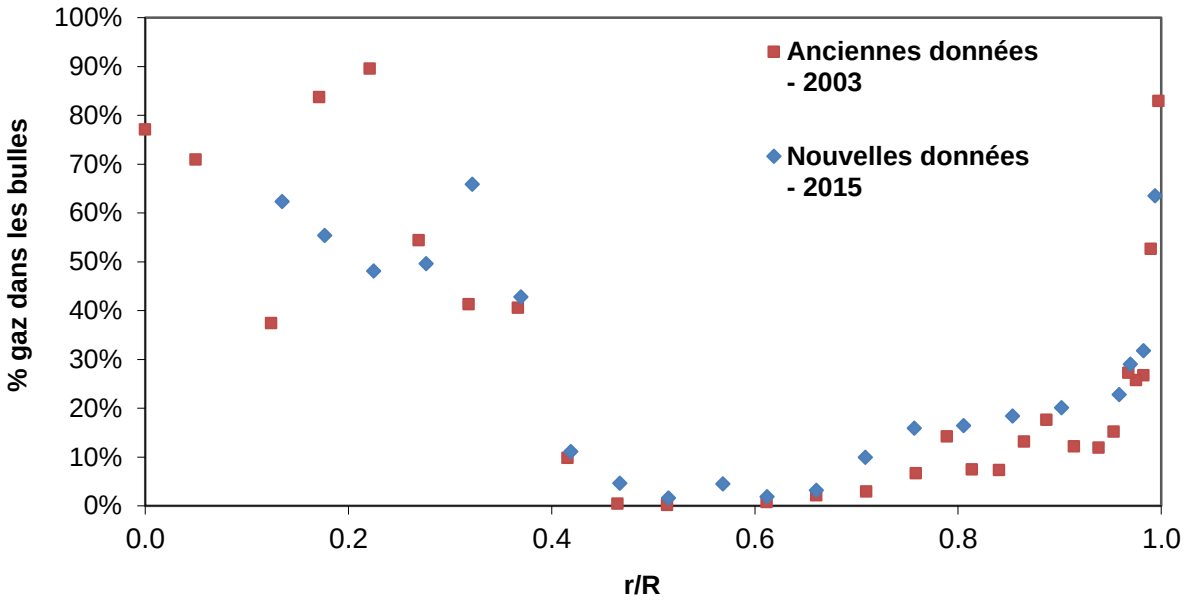


Figure 45 : Pourcentage de gaz dans les bulles par rapport au total mesuré selon la position radiale, pour des données obtenues en 2003 et 2015.

Nous constatons que les valeurs sont globalement très cohérentes depuis la périphérie, 1 R jusqu'à 0,3 R. Au centre, les nouvelles valeurs sont moins dispersées et semblent plus cohérentes. La reproductibilité est finalement très satisfaisante.

4.2.5. Bilan

- L'étude des isotopes du xénon a montré que l'isotope à privilégier pour les mesures SIMS est le ^{132}Xe.
- Le traitement des profils en profondeur acquis pour des courants primaires, entre 10 et 100 nA a permis de montrer qu'un courant de 20 nA est satisfaisant pour détecter et mesurer correctement le xénon.
- L'observation des cratères en profilométrie a permis de sélectionner le mode focalisé afin de travailler avec un diamètre de faisceau fin, de l'ordre de 25 µm.
- L'étude de la répétabilité et reproductibilité des mesures SIMS montre des résultats satisfaisants.

Pour la méthode monobulle, les conditions SIMS ainsi retenues sont l'isotope 132 du xénon avec un courant primaire de 20 nA en mode focalisé.

4.3. Optimisation de la mesure du volume des bulles

Les méthodes de détermination du volume d'une bulle employées sont décrites. Ensuite, nous verrons, suivant la microstructure du combustible, la méthode la plus adaptée, permettant d'assurer une incertitude de mesure la plus faible possible.

4.3.1. Données 2D

Il s'agit d'estimer le volume des bulles ouvertes à partir d'images MEB 2D, en considérant des bulles de forme sphérique. Pour cela, le choix de la tension d'accélération du MEB et du détecteur est important. En effet, ces paramètres sont optimisés de telle sorte à effectuer la mesure du diamètre au niveau du plan médian de la bulle.
La Figure 46 montre comment il est possible de déterminer la localisation de la surface de l'échantillon par rapport au plan médian des bulles.

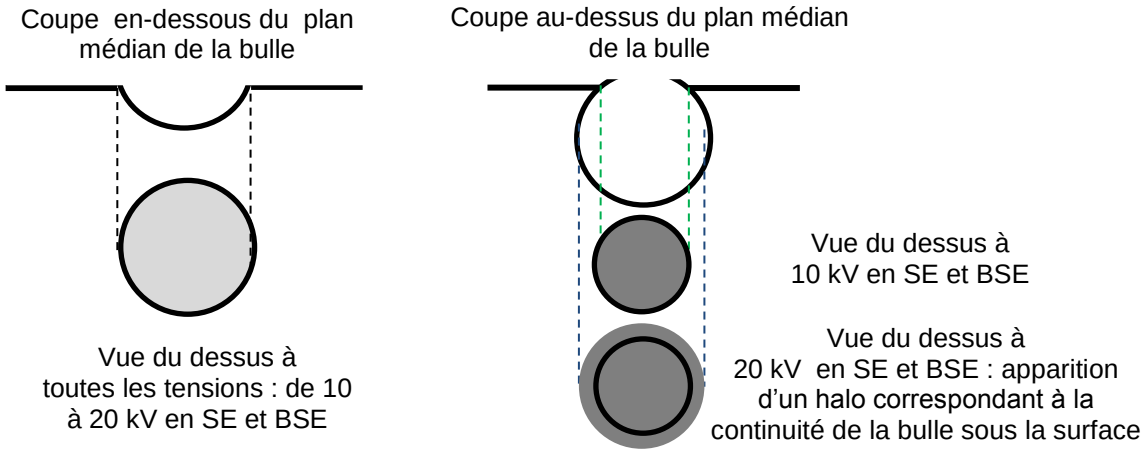


Figure 46 : Schémas illustrant la localisation du plan médian suivant la tension et le détecteur du MEB.

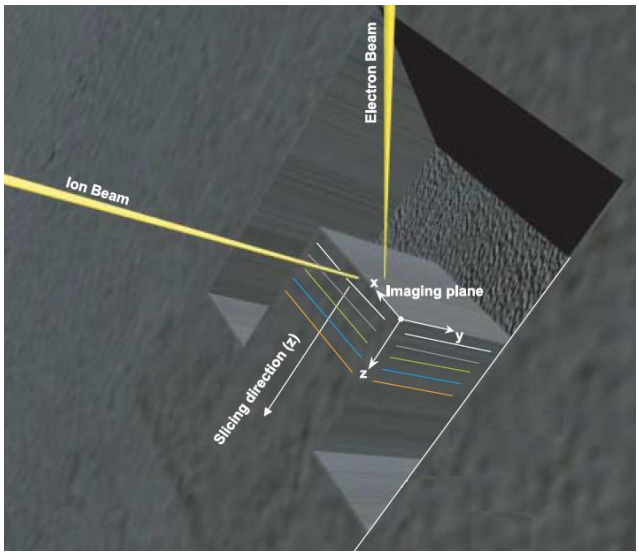
Si à faible tension (10 kV) et à plus haute tension (20 kV), les deux détecteurs SE et BSE, font apparaître les bulles avec le même diamètre, alors la surface de l'échantillon est située après le plan médian de la bulle. Si au contraire, avec l'augmentation de la tension, le diamètre augmente et fait apparaître un halo autour de la bulle (cela est souvent plus visible avec le détecteur BSE), la coupe est située avant le plan médian.

Ainsi, pour déterminer le volume d'une bulle ouverte, il est nécessaire de travailler à forte tension. Il a été vu par ailleurs dans le paragraphe 3.2., que le détecteur BSE a une meilleure profondeur de pénétration, ainsi plus adapté.

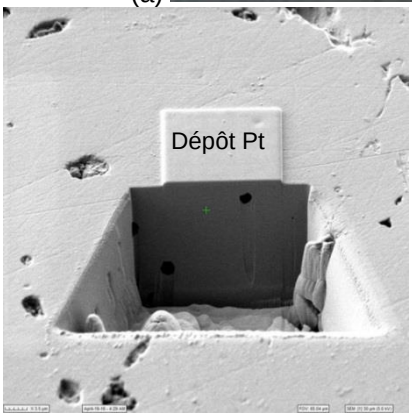
4.3.2. Données 3D

Le MEB est équipé d'une sonde ionique focalisée (FIB) qui projette un faisceau d'ions focalisés de gallium sur un échantillon pour effectuer du micro-usinage en pulvérisant les atomes de la surface suivant un patron pré-établi. Le principe est donné en annexe B.

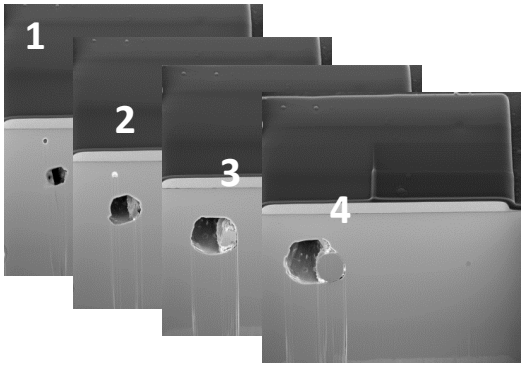
Le FIB permet des découpes par tranches successives, dans un volume donné, afin d'observer les bulles sous la surface et ainsi déterminer leur volume. Le volume abrasé est un cube de dimension de l'ordre de 10 à 20 µm de côté. Au préalable, un dépôt de platine permet de protéger la surface et une première abrasion dégage le front de la face étudiée (Figure 47).



(a)



(b)



(c)

Figure 47 : Schéma du principe des découpes de tranches successives avec la position des faisceaux d'ions et d'électrons [76](a), illustration de la préparation pour une abrasion FIB (b) et images MEB acquises lors d'abrasions successives (c).

Cette méthode nécessite de localiser la bulle sous la surface et une mise en œuvre plus longue.

4.3.3. Choix entre les données 2D et 3D

Nous cherchons à déterminer suivant la microstructure de la zone étudiée, quelle méthode, de l'analyse d'images 2D ou de l'observation 3D, est la plus adaptée pour mesurer le volume d'une bulle à peine ouverte au SIMS par la méthode « monobulle ».

Tout d'abord, dans le cas de l'analyse d'images MEB 2D, nous avons vu que, pour l'observation de bulles sous la surface, l'utilisation du détecteur BSE à une tension de 20 kV, est nécessaire. Le schéma Figure 48 montre plusieurs bulles sphériques de tailles différentes, à peine ouvertes, situées directement sous la surface de l'échantillon.

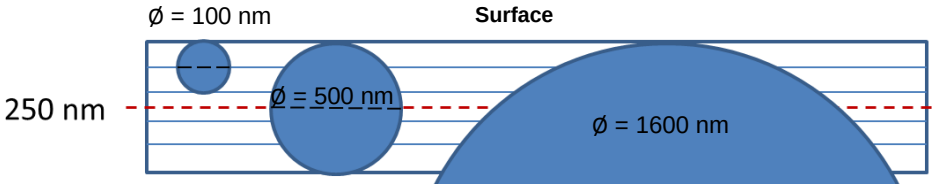


Figure 48 : Schéma illustrant la position du plan médian des bulles suivant leur diamètre par rapport à une profondeur de pénétration des électrons de 250 nm.

Par simulation Monte-Carlo [77], à 20 kV, nous estimons que la densité maximale d'électrons provient d'une profondeur d'environ 250 nm dans l'UO_2. Nous constatons ainsi que l'analyse d'images 2D permet la mesure du diamètre des bulles inférieur à 500 nm, c'est-à-dire si le rayon de la bulle considérée sphérique est inférieur à la profondeur de pénétration des électrons. Par contre, elle sous-estime la mesure du diamètre de la bulle lorsque ce dernier est supérieur à environ 500 nm. L'incertitude de la mesure introduite par l'analyse d'images 2D, dans le cas des bulles de diamètre inférieur à 500 nm, est de l'ordre de ± 80 nm, écart-type obtenu sur plusieurs mesures de DCE (diamètre du cercle équivalent) en faisant varier le seuillage de l'image. L'incertitude sur le volume, en considérant des bulles sphériques, est de l'ordre de ± 40 nm^3.

L'observation 3D des bulles sous la surface par abrasion FIB devient donc nécessaire lorsque le diamètre de la bulle est supérieure à 500 nm. Un exemple est donné Figure 49, montrant pour la même bulle, l'image 2D en BSE et l'image en profondeur après l'abrasion FIB.

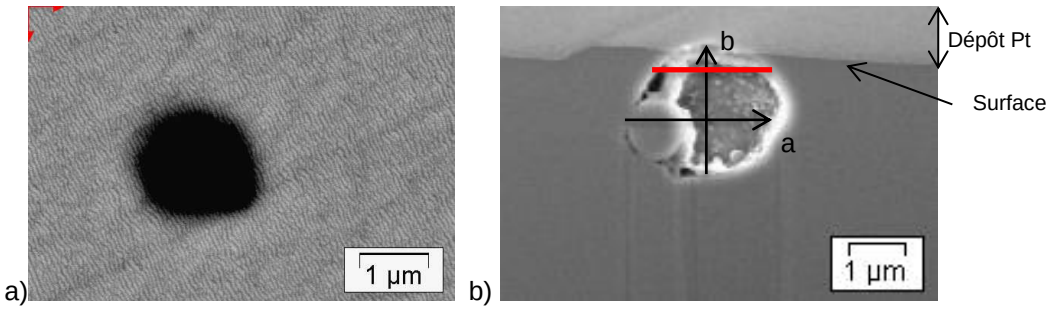


Figure 49 : Image BSE-20 kV d'une bulle sous la surface et image SE de la même bulle après abrasion FIB.

La mesure du diamètre de la bulle à partir de l'image 2D donne D_{2D} = 1,68 µm. Ce diamètre est représenté en rouge sur la Figure 49b, à une profondeur de l'ordre de 240 nm, proche de la profondeur maximale de pénétration des électrons à 20 kV. Le calcul du diamètre équivalent de la même bulle, à partir de l'évaluation de son volume, d'après la succession d'images pendant l'abrasion FIB, donne D_{3D} = 2,60 µm. Soit une erreur relative de 55 % qui se propage ensuite dans le calcul de la pression. Si le précipité, observé dans la bulle, n'est pas pris en compte, l'erreur s'élève à 59 %.

Lorsque l'observation 3D est choisie, l'intérêt est de visualiser le volume exact de la bulle sans avoir à faire d'hypothèse sur sa forme. L'analyse 3D montre une bulle ellipsoïde qui contient plusieurs précipités qui sont à déduire du volume. Prenons l'exemple de la bulle, Figure 49. Une première

méthode consiste à mesurer les diamètres a et b, lorsqu'ils atteignent leur maximum et de calculer le diamètre c à partir des images sur lesquelles la bulle commence à apparaître puis à la fin de son abrasion (le pas étant connu entre chaque image ~40 nm). La bulle possédant une forme d'ellipsoïde, à partir des diamètres a, b et c, le volume obtenu, après soustraction du volume du précipité, est de 6,64 μm^3.
Une seconde méthode est de reconstituer la bulle via un logiciel de reconstruction 3D, ORS Visual. Le volume obtenu est de 5,60 μm^3. L'écart entre les deux mesures du volume est de 18 %.

L'observation 3D permet ainsi de travailler directement avec le volume de la bulle et de prendre en compte le volume du ou des précipités éventuels présents à l'intérieur. L'incertitude de la mesure du volume avec la seconde méthode provient du pas d'acquisition et du traitement des images (uniformisation, seuillage …). Suivant le niveau de seuillage utilisé, l'incertitude est de l'ordre de ± 10 nm^3.

En conclusion, dans le cas de la méthode « monobulle », une simple analyse d'images, acquises avec le détecteur BSE à 20 kV, convient pour les microstructures présentant des populations de bulles de diamètre inférieur à 500 nm. La forme de la bulle est assimilée à une sphère. Une observation 3D, par abrasion FIB est nécessaire au-delà des 500 nm de diamètre pour éviter la sous-estimation du volume de la bulle et prendre plus précisément en compte leur forme exacte.

4.4. Application de la méthode « monobulle »

Afin de mettre en œuvre la démarche et compléter les données expérimentales disponibles sur combustibles irradiés, le centre des pastilles est donc la zone privilégiée.

4.3.1. Observation de la zone d'intérêt au MEB

L'observation initiale au MEB permet de repérer des bulles sous la surface. Les conditions optimales pour cette étape sont discutées dans le paragraphe 4.3. La recherche de bulles sous la surface au MEB est réalisée en BSE (Back Scatter Electron) à 20 kV.

La Figure 50 donne un exemple de zone choisie sur chaque combustible, formée aux joints de grains de bulles lenticulaires et en son centre de bulles intragranulaires.

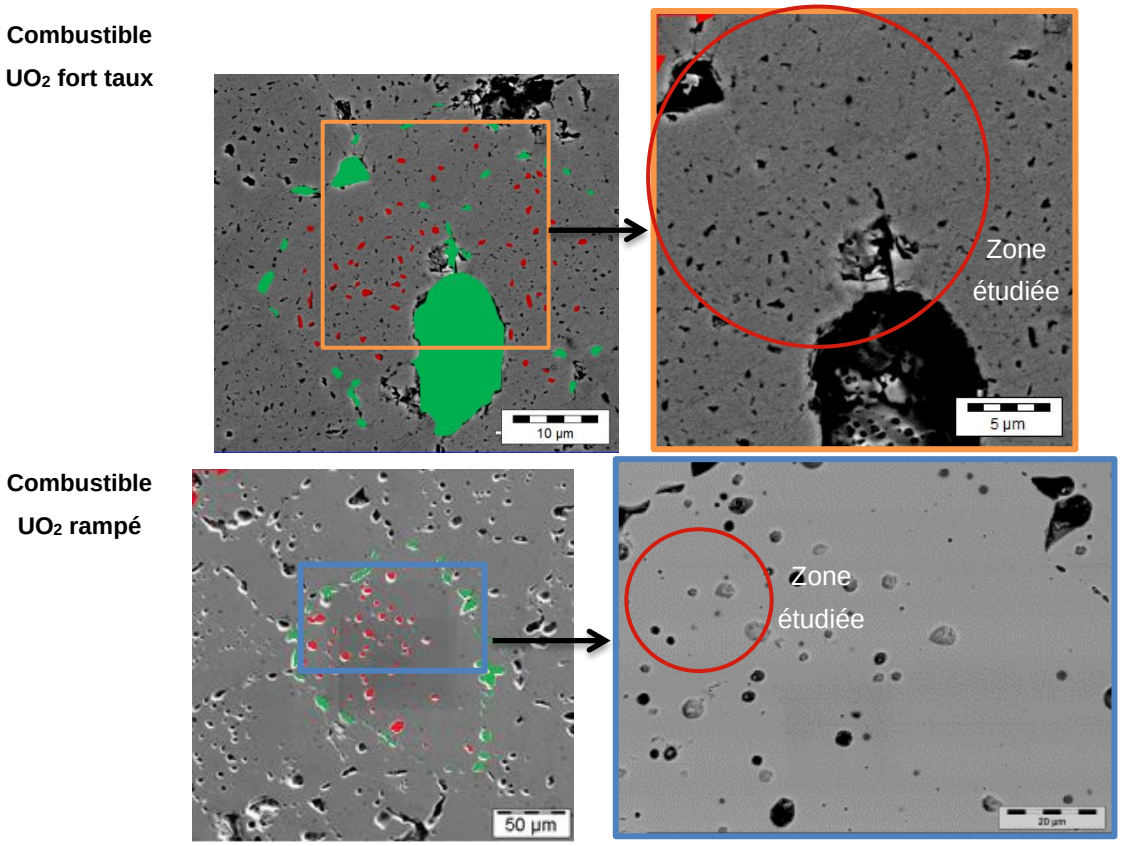


Figure 50 : Images MEB-20kV des grains sélectionnés au centre de la pastille (vert : bulles intergranulaires et rouge : bulles intragranulaires) pour les combustibles UO_2 fort taux et rampé.

En rouge sont entourées les zones choisies pour l'étude et ciblées lors de l'abrasion SIMS.

4.3.2. Observation de la zone d'intérêt à la microsonde

La microsonde permet de vérifier que les bulles sous la surface sont fermées et remplies de xénon. Des cartographies X du xénon (Figure 51) du grain analysé sont réalisées avant le passage au SIMS.

Combustible fort taux **Combustible rampé**

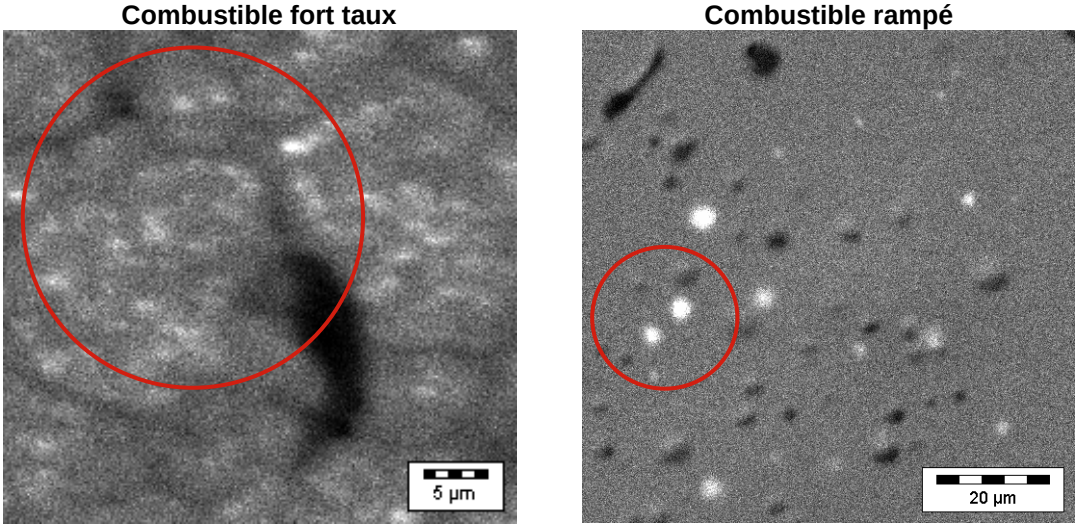


Figure 51 : Cartographies X du xénon à la microsonde (30 kV) pour les combustibles UO_2 fort taux et rampé.

Les bulles en « blanc » sont remplies de gaz et donc se situent sous la surface. Les bulles en « noir » sont vides et donc ouvertes. En rouge sont entourées les zones étudiées.

4.3.3. Mesure SIMS

Le faisceau SIMS est focalisé sur la zone sélectionnée, avec une intensité de 20 nA. Le Tableau 8 donne les conditions d'acquisition finales.

Source	**HT primaire (kV)**	**HT secondaire (kV)**	**Φ sonde (µm)**	**Ip (nA)**	**Fente en énergie (eV)**	**Offset (V)**	**Temps d'acquisition (s)**
O_2+	+15	+5	~25	20	25	+50	0,2

Tableau 8 : Conditions d'analyse du profil en ^{132}Xe sur l'échantillon rampé.

Un profil est acquis avec le SIMS sur chaque zone étudiée. L'acquisition est arrêtée dès qu'un pic avec une intensité élevée est observé correspondant à l'ouverture d'une bulle. La Figure 52 présente les profils obtenus sur les zones étudiées des combustibles UO_2 fort taux et rampé.

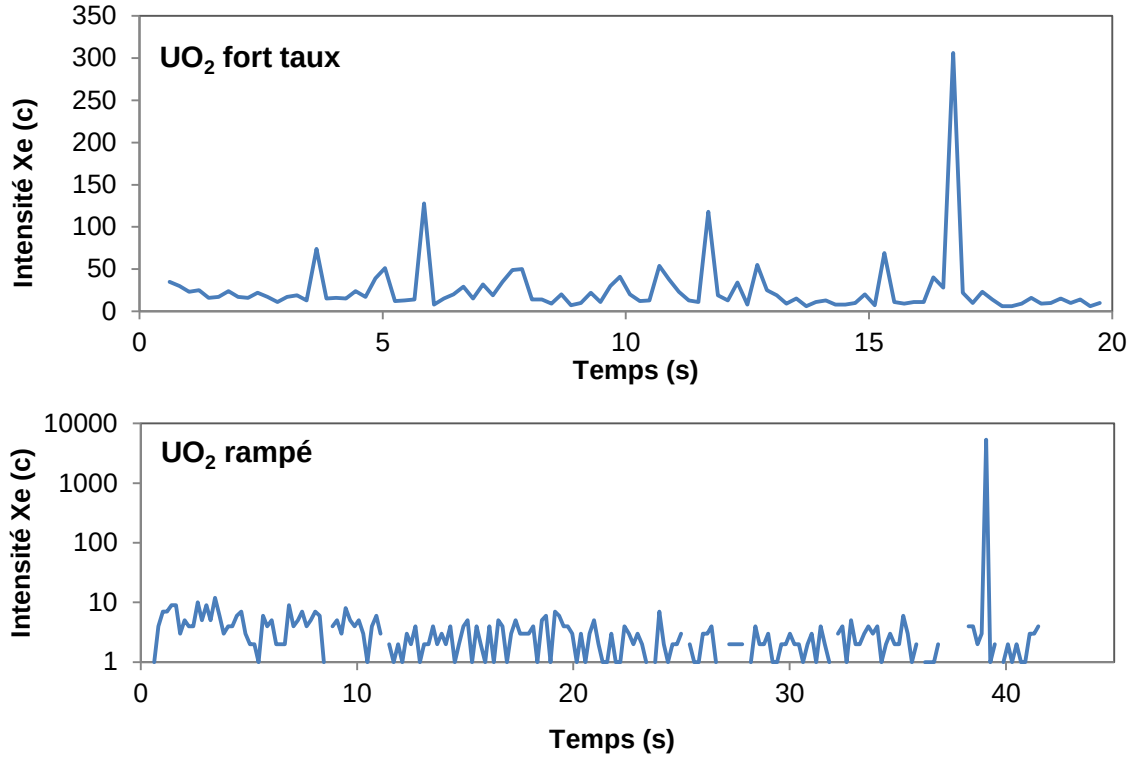


Figure 52 : Profils sur les zones centrales du combustible UO_2 fort taux et rampé.

Le profil du combustible à fort taux (Figure 52-fort taux) présente une ligne de base moyenne à 12 coups, trois pics avec une intensité entre 50 et 130 coups et 1 pic, plus intense après 16 secondes, à 306 coups. Le profil du combustible rampé (Figure 52-rampé) présente une ligne de base moyenne de 7 coups et un pic d'une intensité de 5350 coups à 39 secondes.

4.3.4. Microsonde et identification des bulles au MEB

Après le passage au SIMS, les échantillons sont réexaminés à la microsonde afin de s'assurer que les bulles ont été effectivement ouvertes. De plus, un second passage au MEB permet de déterminer par analyse d'images le volume des bulles ouvertes.

4.3.4.1. Cartographies microsonde

La Figure 53 présente les images MEB et cartographies X du xénon superposées obtenues sur la zone d'étude avant et après la pulvérisation avec le SIMS, pour les deux combustibles. Avec le MEB, l'étude a été effectuée avec le détecteur BSE à 20 kV. Les cercles rouges indiquent les zones abrasées au SIMS. La cartographie EPMA en Xe montre que des bulles, proches de la surface, sont remplies en Xe (points lumineux) avant le passage au SIMS. Certaines d'entre elles sont modifiées par l'abrasion SIMS et correspondent aux pics observés, Figure 52.

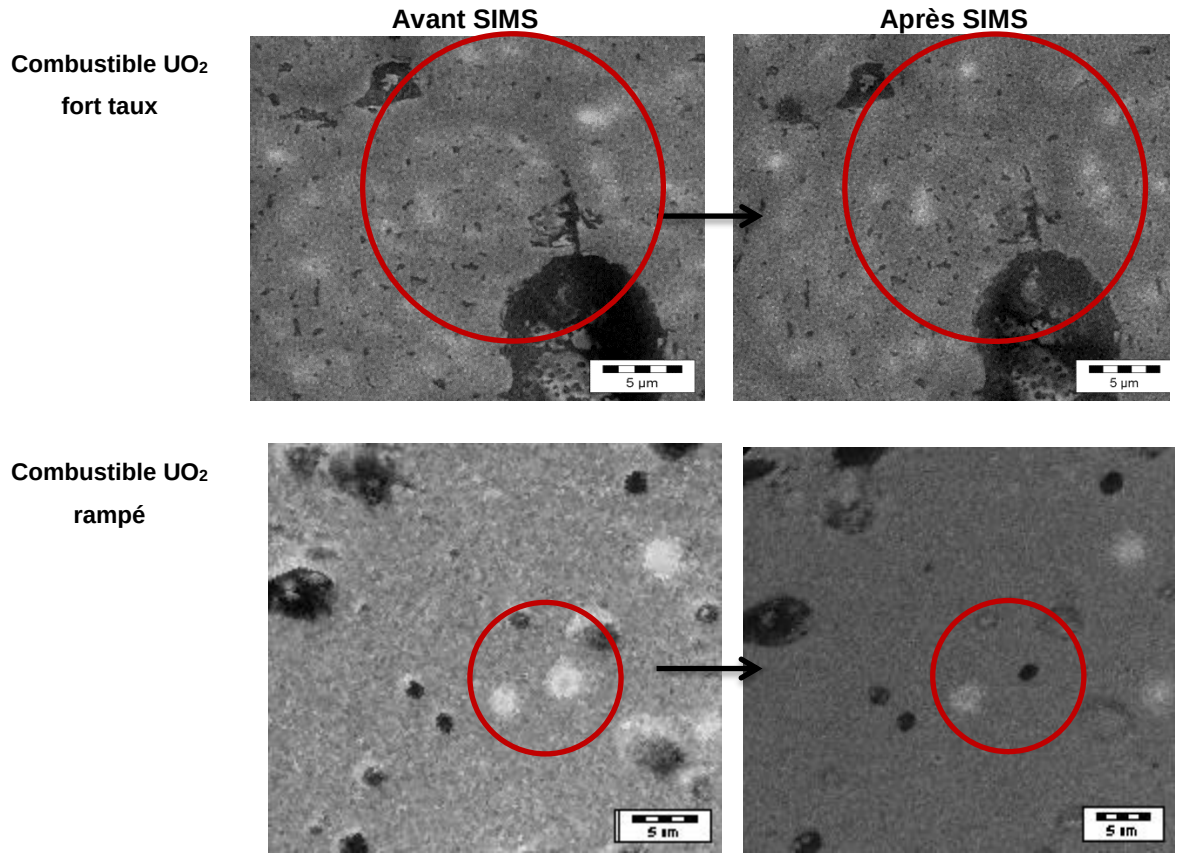


Figure 53 : Images MEB et cartographies X superposées avant et après le passage au SIMS (les zones abrasées sont entourées en rouge) pour les combustibles UO_2 fort taux et rampé.

La recherche des bulles ouvertes est délicate lorsque leur taille diminue et se rapproche de 100 nm de diamètre (limite de résolution). Dans le cas du combustible UO_2 rampé, la bulle abrasée est facilement identifiable (Figure 53-rampé) et correspond au pic sur le profil, Figure 52-rampé. En ce qui concerne le combustible UO_2 fort taux, une zone est distinguable avec des « points lumineux » moins nombreux (bulles ouvertes). Cependant, l'identification des bulles ouvertes au SIMS est plus compliquée, de par le nombre important de bulles présentes dans la zone abrasée (Figure 53-fort taux).

4.3.4.2. Mesure du volume des bulles ouvertes - MEB

L'étape suivante est la mesure au MEB du volume des bulles ouvertes au SIMS.

Cas du combustible UO_2 fort taux :
Le diamètre des bulles est mesuré par analyse d'images, à partir des **images MEB, BSE à 20 kV**. La Figure 54 est l'image MEB-BSE de la zone abrasée au SIMS.

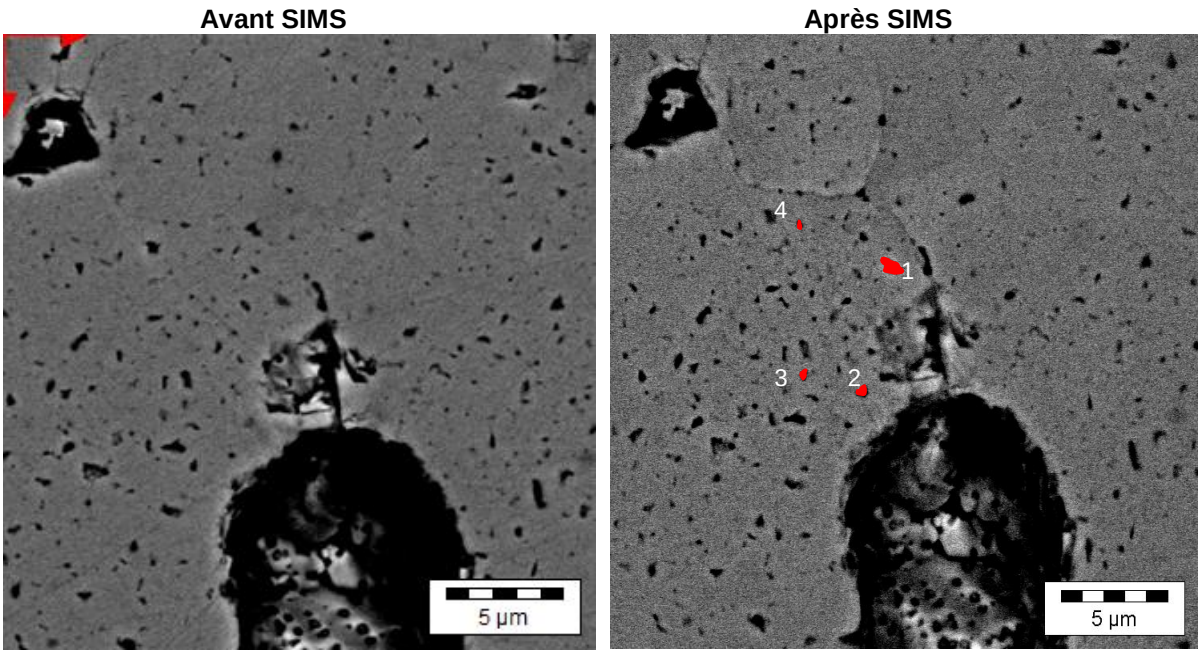


Figure 54 : Image MEB-BSE à 20 kV de la zone avant et après abrasion au SIMS sur le combustible fort taux (en rouge sont représentées les bulles sélectionnées).

Dans la zone abrasée, nous constatons que plusieurs bulles ont été ouvertes. En effet, le profil SIMS (Figure 52-rampé) montre au moins 4 pics. La comparaison des images MEB avant et après abrasion, Figure 53-rampé, confirme que des bulles se sont ouvertes mais la résolution des cartographies X ne suffit pas à distinguer individuellement les bulles. De plus, les bulles sont petites, avec un diamètre inférieur à 700 nm et nombreuses, ne permettant pas de distinguer, sans ambiguïté, la totalité des bulles ouvertes au SIMS.
Le Tableau 9 donne les résultats obtenus sur les quatre bulles possédant les plus grands diamètres de la zone étudiée. Les diamètres sont déterminés par une analyse d'images 2D (voir paragraphe 4.3.) Ils sont associés aux quatre plus grands pics du profil SIMS. Les volumes sont calculés en considérant que les bulles sont sphériques.

Pics	Diamètre (µm)	V (µm^3)
1	0,65	1,44E-1
2	0,57	9,69E-2
3	0,55	8,71E-2
4	0,42	3,88E-2

Tableau 9 : Diamètres des bulles ouvertes après le passage au SIMS sur le combustible fort taux

Nous constatons que les diamètres des trois plus grosses bulles de la zone sont supérieurs à 500 nm. Or il a été montré, dans le paragraphe 4.3, qu'au-delà de cette valeur, il est probable que l'analyse 2D sous-estime la mesure du diamètre et qu'une observation 3D est nécessaire. Ainsi dans la suite, nous ne prendrons en compte que la bulle associée au pic 4 afin d'assurer l'erreur la plus faible possible sur la détermination de la valeur de pression.

Cas du combustible UO_2 rampé :

Le volume de la bulle est obtenu à partir d'images MEB après des abrasions successives au FIB (voir paragraphe 4.3.). Le volume abrasé est de dimensions 20 x 20 x 10 µm avec un pas de 40 nm. La Figure 55 est une image de la zone abrasée au FIB, avec la piscine, le dépôt de protection et une image MEB-SE de la bulle ouverte au SIMS, lorsque l'abrasion atteint son diamètre maximum. La reconstitution de la bulle en 3D permet de mesurer son volume. Un précipité est observé et n'est pas pris en compte dans la mesure du volume de la bulle.

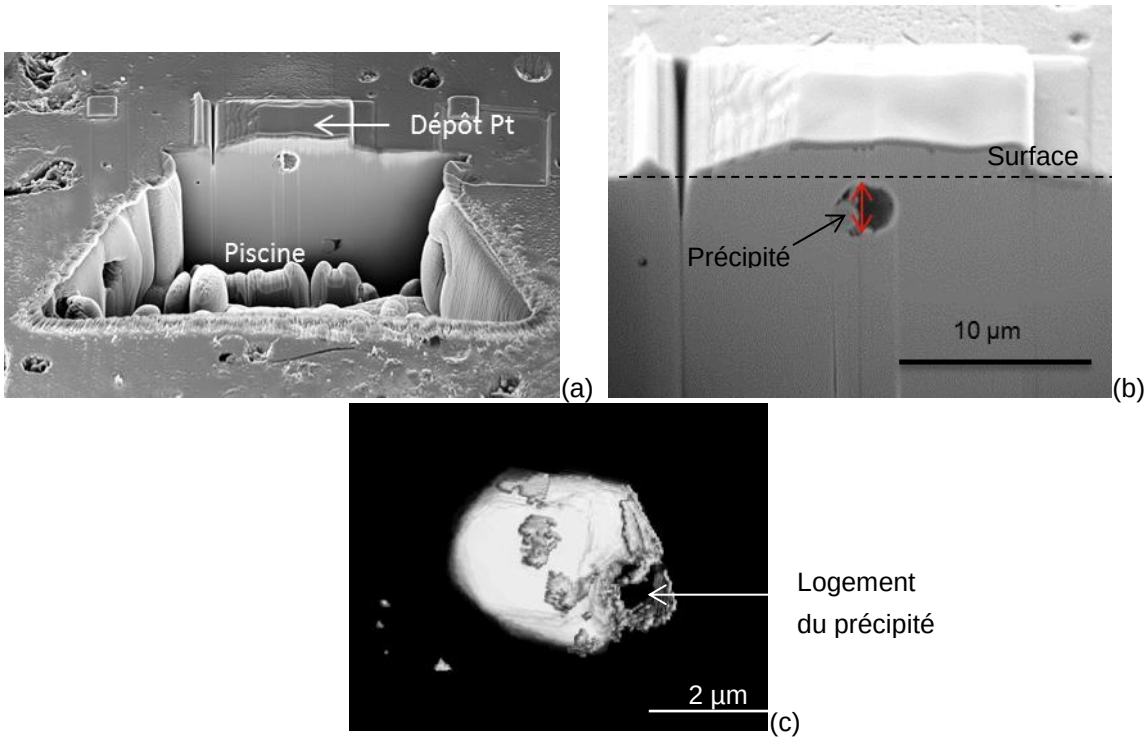


Figure 55 : Image MEB-SE de la zone abrasée (a) et de la bulle ouverte au SIMS (b) avec la reconstitution 3D de la bulle (c).

Le Tableau 10 donne le volume mesuré après reconstruction 3D et le diamètre de la bulle associée au pic du profil SIMS observé sur la Figure 52(a).

Pic	V (µm^3)	Diamètre équivalent (µm)
1	5,6	2,2

Tableau 10 : Volume et diamètre équivalent de la bulle ouverte après le passage au SIMS sur le combustible rampé

4.3.4.3. Association pic d'intensité et bulle

Dans le cas de l'échantillon UO_2 fort taux, se présente la problématique de l'association d'un pic d'intensité ^{132}Xe, du profil SIMS, à une bulle. Une première méthode consiste à associer les grosses bulles aux plus grands pics d'intensité. Cette hypothèse a été étudiée. Une méthode consiste à associer les 4 premiers pics et les 4 plus grosses bulles identifiées précédemment (Tableau 9, Figure

52). Le Tableau 11 montre l'évolution des valeurs de pression en fonction du pic que l'on associe à une taille de bulle.

Pression (MPa)	**Pic 1 (294 coups)**	**Pic 2 (116 coups)**	**Pic 3 (106 coups)**	**Pic 4 (62 coups)**
Bulle 1 (325 nm)	**275**	9	8	7
Bulle 2 (285 nm)	2454	**18**	14	8
Bulle 3 (275 nm)	4938	25	**19**	9
Bulle 4 (210 nm)	26400	2305	1413	**56**

Tableau 11 : Evolution de la pression suivant l'association bulle-pic choisie pour l'échantillon UO_2 fort taux (4 premiers pics).

De fortes variations de pression suivant le pic choisi, sont observées pour chacune des bulles. Lorsque l'hypothèse de la plus grosse bulle associée au plus grand pic est appliquée, les valeurs de pression sont en gras.

En ce qui concerne le pic 1, c'est-à-dire le pic le plus intense, pour chacune des bulles auxquelles il est associé, la pression est très élevée par rapport aux résultats des méthodes globales. Il est possible qu'une des bulles soit effectivement très pressurisée mais il est plus probable que ce résultat provienne d'une sous-estimation du diamètre des bulles. En effet, c'est ce qui est constaté pour des mesures par analyse d'images 2D, en particulier pour des diamètres supérieurs à 500 nm (paragraphe 4.3.).
Nous confirmons le choix d'associer le pic 4 à la quatrième bulle. Dans le cas des autres bulles, dont le diamètre est supérieur à 500 nm, nous ne pourrons pas conclure sans introduire un biais important dans la valeur de pression.

4.3.5. Calibration des mesures SIMS

Comme dans les méthodes globales, il faut aussi calibrer les mesures du xénon au SIMS. Les mesures SIMS sont recalées avec celles de la microsonde avec les mêmes données que dans les paragraphes 3.1.2 et 3.1.3.

Les profils SIMS (Figure 52) permettent d'obtenir l'intensité en xénon 132 de chacun des pics (Tableau 10 et Tableau 9). L'utilisation du $RSF_{molaire}$ donne ainsi le nombre de moles de xénon et la relation (14) donne le nombre de moles de xénon et krypton pour chacun des pics (Tableau 12).

Pic (combustible fort taux)	Quantité de gaz Xe+Kr (mol)
4	7,37E-16

Pic (combustible rampé)	Quantité de gaz Xe+Kr (mol)
1	1,03E-13

Tableau 12 : Quantités de xénon et krypton en mol, associées à chacun des pics des profils obtenus sur combustible UO_2 fort taux et rampé.

4.3.6. Estimation de la pression dans les bulles

A partir de la quantité de gaz mesurée au SIMS et du volume de bulle mesuré au MEB, il est possible d'obtenir un volume molaire de gaz pour la bulle avec la relation (17) :

$$V_m = \frac{V}{n_b} \qquad (17)$$

Afin de calculer la pression, les équations d'état adaptées (paragraphe 1.2.) sont utilisées.
Les résultats pour chaque combustible étudié sont rassemblés dans les Tableau 13 et Tableau 14. Une seconde bulle est ajoutée dans le cas du combustible UO_2 rampé, obtenue sur un grain voisin avec la même méthode.

Pic (combustible fort taux)	**Vm ($cm^3.mol^{-1}$)**	**V_{at} (m^3)**	**Pression (MPa)**
4	52,6	$8,7.10^{-29}$	56

Tableau 13 : Valeurs des volumes molaire et atomique et de la pression obtenues par la méthode « monobulle » pour le combustible UO_2 fort taux.

La méthode a été appliquée sur un point supplémentaire (Bulle 2 de volume 14,1 μm^3) obtenu sur un autre grain situé à proximité du grain décrit précédemment.

Bulle (combustible rampé)	**Vm ($cm^3.mol^{-1}$)**	**V_{at} (m^3)**	**Pression (MPa)**
Bulle 1	55	$9,1.10^{-29}$	45
Bulle 2	87	$1,4.10^{-28}$	11

Tableau 14 : Valeurs des volumes molaire et atomique et de la pression obtenues par la méthode « monobulle » pour le combustible UO_2 rampé.

5. DISCUSSIONS

5.1. Choix de la méthode de détermination de la pression

La première méthode de calcul de la pression moyenne considère une fraction volumique de bulles et l'ensemble du gaz provenant des bulles. Cette valeur moyenne permet une estimation de la pression moyenne des bulles.
La seconde méthode prend en compte les empilements des bulles lors du passage au SIMS et met en place une méthode d'association des histogrammes des tailles de bulles et quantité de gaz. Elle ne consiste pas seulement à prendre les valeurs moyennes mais à associer les valeurs par classe d'unité de volume, avec l'hypothèse que toutes les bulles d'une taille donnée contiennent la même quantité de gaz et que les plus grosses bulles contiennent plus de gaz que les petites.
La méthode « monobulle » s'intéresse à des bulles isolées sous la surface, en associant directement le volume d'une bulle à la quantité de gaz mesurée.

L'étude nous permet de définir la méthode la plus efficace pour le calcul de la pression des bulles de gaz de fission suivant la microstructure du combustible étudié.

La première méthode, donnant une valeur de pression moyenne de bulles, est applicable sur la plupart des microstructures, tant que les bulles sont compatibles avec la résolution spatiale du MEB (taille supérieure à 100 nm). Dans ce cas, les grosses bulles ou celles qui sont interconnectées, d'une taille de l'ordre du diamètre du faisceau, ne sont pas prises en compte (limitation de la mesure SIMS). Elle représente donc un moyen de calcul plus rapide mais global.

Suivant la microstructure du combustible, un choix est à faire entre une méthode par comparaison d'histogrammes et la méthode «monobulle ».

Dans le cas d'une microstructure proche de celle présentée sur le combustible UO_2 rampé, c'est-à-dire, **une taille de grain élevée supérieure à 20 µm et une population de bulles micrométriques, avec une densité faible permettant d'isoler une bulle facilement,** la méthode « monobulle » est adaptée. Elle permet de vérifier à la microsonde la présence de xénon et l'ouverture d'une bulle unique au SIMS. De plus, elle est associée à une mesure du volume de la bulle par FIB, garantissant une faible incertitude de mesure par rapport à une analyse d'images 2D.

Dans le cas d'une microstructure proche de celle présentée sur le combustible UO_2 fort taux, c'est-à-dire, **une taille de grain inférieure à 20 µm et une population de bulles avec un diamètre moyen de l'ordre de la centaine de nanomètres et une densité élevée**, la méthode globale par comparaison d'histogrammes est plus efficace que la méthode « monobulle ». En effet, de par cette microstructure, le SIMS couvre plusieurs grains et ouvre rapidement plusieurs bulles. L'identification des bulles ouvertes est difficile et non exhaustive. De plus, l'association d'un pic à une bulle devient problématique, en particulier pour les plus petites d'entre elles. Enfin, la résolution de la microsonde ne permet pas de distinguer individuellement si une bulle est remplie en xénon.
Une analyse d'images classique de la porosité à 10 kV est suffisante pour déterminer la distribution de taille de bulles. Les deux résultats SIMS et MEB peuvent être associés pour le calcul de la pression en fonction de la taille de bulle.

5.2. Résultats des méthodes de détermination de la pression

La Figure 56 rassemble sur un même graphe les données de la littérature disponibles sur combustibles irradiés [32], [38], [63] et les résultats de la méthode « monobulle » mise en œuvre dans cette étude sur le combustible rampé et sur le combustible fort taux. De plus, les résultats des méthodes globales (pression moyenne et méthode des histogrammes) sont ajoutés. Le graphique représente l'évolution de la pression en fonction du rayon des bulles à 300 K.

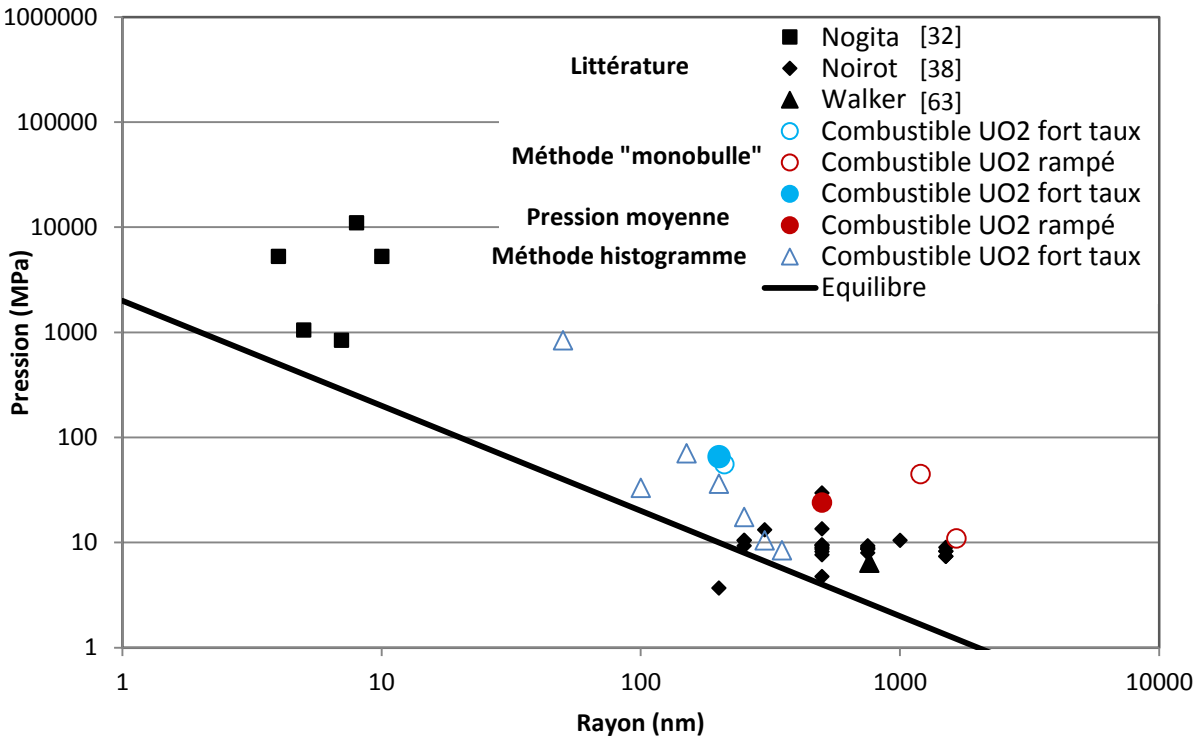


Figure 56 : Comparaison des valeurs de pression en fonction du rayon des bulles à 300 K. Données de la littérature et résultats expérimentaux « monobulle » et méthodes globales sur les combustibles rampé et fort taux.

Tout d'abord, nous constatons que pour les deux combustibles, les pressions des bulles se situent plutôt au-dessus de la droite d'équilibre, avec des bulles qui sont donc surpressurisées. Ces pressions sont en accord avec la littérature qui donne des pressions globalement à l'équilibre ou sur-pressurisées autour de 10 MPa pour des bulles entre 200 et 1500 nm de rayon.
Dans le cas du combustible rampé, seules deux méthodes ont été employées : la pression moyenne est de l'ordre de 20 MPa et la méthode « monobulle » sur deux bulles micrométriques (rayon supérieur à 1 µm) donne des pressions autour de cette moyenne.
Dans le cas du combustible fort taux, les trois méthodes donnent des résultats cohérents.

Ainsi, nous constatons que, les pressions de bulles intragranulaires du centre des pastilles sont moins élevées que les résultats de la modélisation et ne confirment pas les pressions de l'ordre du gigapascal obtenues avec MARGARET.

Les sources d'incertitudes des méthodes de détermination de la pression des bulles de gaz de fission par SIMS/MEB/EMPA, ont été identifiées. Le calcul de la pression comprend l'évaluation du volume molaire du gaz et le choix de l'équation d'état. En ce qui concerne, le volume molaire, il est déterminé à partir de la mesure de la quantité de gaz et celle du volume des bulles. Les incertitudes proviennent ainsi, d'une part, des erreurs de mesures SIMS, microsonde et de profilomètrie et d'autre part des erreurs de mesures du volume des bulles effectuées au MEB. Un travail récent a permis de déterminer des niveaux d'incertitude pour chacune des sources et attribue ainsi une incertitude entre 30 et 40 % pour la mesure du volume molaire de gaz. Ce travail n'en est qu'à son début. L'évaluation des erreurs de mesures est un travail en soi qui demande à être poursuivi et approfondi.

6. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de déterminer les niveaux de pression des bulles attendus pour différentes tailles de bulles et d'identifier des besoins de données complémentaires sur des bulles intragranulaires dans les zones centrales des combustibles. Des méthodes de détermination de la pression dans les bulles de gaz de fission, à partir du couplage des techniques SIMS/MEB/EPMA, ont été appliquées sur deux combustibles UO_2 irradiés, l'un à fort taux, l'autre rampé, qui présentent des microstructures différentes et comportant des bulles intragranulaires au centre des pastilles. Une méthode appelée « globale » car portant sur un grand nombre de bulles, avec ses deux approches développées ces dernières années sont détaillées, l'une donnant une pression globale moyenne, l'autre donnant l'évolution de la pression en fonction de la taille de bulles. Dans le cadre de la thèse, une nouvelle méthode, appelée « monobulle », est mise en place et permet l'analyse d'une bulle isolée sous la surface. Leur application sur deux combustibles, en zone centrale des pastilles, a permis de déterminer la méthode la plus adaptée suivant la microstructure.

Le principe de la méthode « monobulle » est décrit et les premiers résultats sont donnés. Une phase d'optimisation des mesures SIMS a permis de déterminer les conditions optimales :

- L'isotope 132 du xénon (moins sujet à des interférences que le 136),
- Un courant primaire de 20 nA,
- Un faisceau focalisé.

Certaines sources d'incertitudes ont été identifiées et étudiées d'une part lors de la mesure de la quantité de xénon au SIMS et d'autre part lors de la mesure du volume des bulles.

- La répétabilité de la mesure SIMS sur 5 points, au centre et en zone intermédiaire, est satisfaisante, avec un écart type relatif de 10 %,
- Bonne reproductibilité entre les nouvelles mesures radiales et celles de 2003 dans les mêmes conditions,
- La mesure du volume des bulles et l'association des pics aux bulles sont deux étapes décisives pour le calcul de pression. Elles permettent de déterminer si une méthode est préférable à l'autre.

Cette étude a permis de déterminer les champs d'application de chaque méthode :

- Le calcul de la pression moyenne est applicable, pour la plupart des microstructures, pour une estimation rapide de la pression,
- La seconde méthode globale est utilisable et fonctionne convenablement lorsque la microstructure est homogène (bulles intragranulaires réparties uniformément et proches d'une forme sphérique) afin d'assurer une comparaison convenable des histogrammes SIMS et MEB. La population de bulles peut posséder une taille pouvant être faible, jusqu'à environ 100 nm. Cependant, il est nécessaire qu'il reste du gaz en solution solide pour le traitement des profils en profondeur SIMS,

- La méthode « monobulle » demande plusieurs allers-retours SIMS-MEB-EPMA mais est applicable dans le cas de microstructures avec une répartition des bulles hétérogène. Elle demande une densité faible de bulles pour faciliter le repérage d'une bulle isolée sous la surface et des bulles micrométriques. De plus, elle permet de se dispenser de la localisation du plan médian des bulles, en mesurant leur volume après abrasion FIB.

La comparaison de l'ensemble des résultats montre que les valeurs de pression à 300 K sont au-dessus de la courbe d'équilibre pour les deux combustibles irradiés. Dans le cas du combustible rampé, les niveaux de pression sont de l'ordre de 20 MPa pour des bulles micrométriques avec un diamètre moyen de 1 µm.
Dans le cas du combustible fort taux, la taille moyenne de bulles est de 400 nm. Les résultats des trois méthodes sont en accord et montrent une évolution des pressions de 850 à 8 MPa pour des tailles de bulles allant de 100 à 700 nm.
Enfin, nous constatons que contrairement aux résultats de la modélisation, les pressions de bulles intragranulaires du centre des pastilles sont moins élevées et ne confirment pas les pressions de l'ordre du gigapascal obtenues avec le modèle de gaz MARGARET.

CHAPITRE 3 : MESURE DES CHAMPS DE DEFORMATION PAR EBSD HAUTE RESOLUTION

Ce chapitre met en œuvre une méthode de détermination de l'état mécanique local autour des bulles de gaz de fission, à l'aide de la technique EBSD (Electron Back Scatter Diffraction).
Une première étude bibliographique décrit et confronte les différentes techniques expérimentales pour la mesure de la déformation élastique afin de comparer les performances et limitations de chacune d'entre elles. Dans un second temps, un modèle mécanique par éléments finis, représentatif de la microstructure du combustible irradié, a été mis en place afin d'évaluer les niveaux attendus de déformation engendrés par la présence de bulles de gaz de fission pressurisées dans le combustible. Cette étape permet de comparer ces niveaux de déformation à la limite de détection de la méthode EBSD de Haute Résolution (HR-EBSD), suivant les zones de la pastille (périphérie, centre, zone intermédiaire). De plus, ce modèle a pour second objectif de permettre d'évaluer les pressions dans les bulles de gaz de fission, connaissant la microstructure et les niveaux de déformation autour des bulles mesurés par la méthode HR-EBSD.
La méthode HR-EBSD est ensuite décrite depuis l'acquisition des diagrammes de diffraction, leur exploitation jusqu'au calcul des déformations et des contraintes.
Une calibration du logiciel (CrossCourt3) de corrélation d'images et de calcul des déformations, est menée sur des cartographies tests et sur du silicium monocristallin. Les paramètres d'acquisition et de post-traitement sont définis par des tests sur matériaux non contraints et sur un essai mécanique de flexion 4 points.
La méthode est ensuite appliquée sur des céramiques implantées aux ions, telles que de l'UO_2. Les échantillons sont analysés en parallèle en diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron afin de comparer les résultats.

1. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES : EVALUATION DES DEFORMATIONS AU SEIN DU COMBUSTIBLE IRRADIE/IMPLANTE

Cette partie donne un aperçu des techniques employées afin de déterminer expérimentalement les champs de déformations. Leur principe est donné en s'attachant à situer l'échelle de la mesure. Les techniques sont décrites de manière plus détaillée en annexe F.

Toute hétérogénéité de déformation introduit à l'échelle de la structure des contraintes résiduelles. Suivant l'échelle de la microstructure, trois ordres de contraintes sont distingués [78] (cas d'un matériau monophasé) :

- Les contraintes macroscopiques (ordre I) : ce sont des contraintes moyennes sur un grand nombre de grains.
- Les contraintes mésoscopiques (ordre II) : ce sont des contraintes moyennes à l'échelle du grain,

- Les contraintes microscopiques (ordre III) : ce sont des contraintes variables à l'intérieur d'un grain avec une représentation des discontinuités et de l'échelle atomique relevant de la mécanique des milieux continus (sous joints, arrangements de dislocations, bulles, atomes interstitiels, lacunes…).

1.1. A l'échelle macroscopique - mésoscopique

La méthode de diffraction X est une technique non destructive, locale et sélective [79] [80]. Elle est largement utilisée pour caractériser la structure cristallographique des matériaux cristallins, ainsi que la texture et la microstructure associée. La diffraction des rayons X permet aussi d'analyser l'état mécanique d'un matériau par la détermination des contraintes résiduelles à l'échelle macroscopique (déformations et contraintes résiduelles de la pièce mécanique), à l'échelle mésoscopique (contraintes moyennes sur plusieurs grains de même orientation). Les diffractomètres de laboratoire classiques permettent d'analyser une surface de l'ordre du mm^2 et une profondeur jusqu'à quelques µm.

Seules les déformations liées à une modification de la distance interréticulaire (déformations élastiques liées aux contraintes mésoscopiques, dilatations thermiques, changement de volume par défauts d'irradiation à l'échelle de la maille) engendrent un déplacement du pic de diffraction, contrairement à la déformation plastique et aux hétérogénéités microscopiques de déformation qui engendrent un élargissement du pic de diffraction.

Mesure des déformations élastiques :
La mesure de déformations élastiques par diffraction des rayons X est réalisée à partir de l'analyse du diffractogramme en mode θ-2θ. Elle se base sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallins et permet de calculer les déformations avec une sensibilité de l'ordre de 5.10^{-4}. Cette distance varie de Δd_{hkl} en fonction des contraintes et conduit à un déplacement $\Delta\theta_{hkl}$ du pic de diffraction.

Par différenciation de la loi de Bragg, on connait alors la relation fondamentale permettant de relier le déplacement du pic à la déformation normale aux plans réticulaires de la famille {hkl} sélectionnées, équation (18) :

$$\varepsilon_{hkl} \approx \left(\frac{\Delta d}{d_0} \right)_{hkl} \qquad (18)$$

Il est possible de relier les contraintes aux déformations, en se basant sur les équations connues en mécanique des milieux continus isotropes et homogènes. 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.
La méthode est appelée loi des $\sin^2 \Psi$ et elle est valable si les hypothèses suivantes sont vérifiées [78]:
– la mesure est superficielle, c'est-à-dire la composante σ_{33}, est considérée comme nulle.

– le matériau polycristallin est homogène (donc monophasé), continu et macroscopiquement isotrope (non texturé).
– l'état macroscopique de contraintes et de déformations est homogène dans le volume analysé.
– seules les déformations élastiques sont déterminées.
Les limites d'application de cette méthode sont directement liées à ces hypothèses.
Mais cette approche n'offre qu'une résolution latérale de ~ 1 mm^2, incompatible avec des mesures locales.

Mesure des déformations plastiques :
L'introduction de défauts dans les cristaux, principalement les dislocations mais aussi les défauts ponctuels (intersticiels ou subtitutions, lacunes, produits de fission…) et les défauts plans (fautes d'empilements, sous joints, joints de grains…) conduit à des variations locales de paramètres de maille et des limitations des tailles de zones de diffraction. Ces deux effets vont ainsi contribuer à élargir les pics de diffraction.
Plusieurs méthodes d'analyses de profils de diffraction X permettent de déterminer la taille de domaine cohérent et la déformation de ces domaines, telles que la méthode Warren-Averbach ou celle de Williamson-Hall. La première est assez répandue : le traitement par cette méthode est assez complexe et implique d'exprimer l'intensité du pic en sommes de Fourier. Les valeurs finales fournies par le procédé sont la taille moyenne des cristallites (ou grains), un paramètre qui est lié à la distribution de la taille des cristallites et une microdéformation moyenne, toutes données pour une direction cristallographique particulière.

En ce qui concerne le combustible irradié, divers phénomènes contribuent aux contraintes internes. La mesure par DRX est ainsi influencée par la présence de bulles pressurisées, qui nous intéresse, mais aussi par les défauts d'irradiation, la présence des produits de fission et interactions entre domaines cohérents par exemple.

La Figure 57 représente l'évolution du paramètre de maille du combustible UO_2, obtenue par diffraction des rayons X, avec le taux de combustion et la porosité en fonction de la position radiale [81]. Le paramètre de maille augmente avec le taux de combustion. La déformation élastique associée peut atteindre 0,2 %. Au-delà de 70 GWj/t_U (taux de combustion local), la variation du paramètre de maille change et ce dernier décroit. Ce phénomène est interprété par les auteurs, notamment J. Spino *et al*. [81], comme étant lié à la formation de la structure HBS.

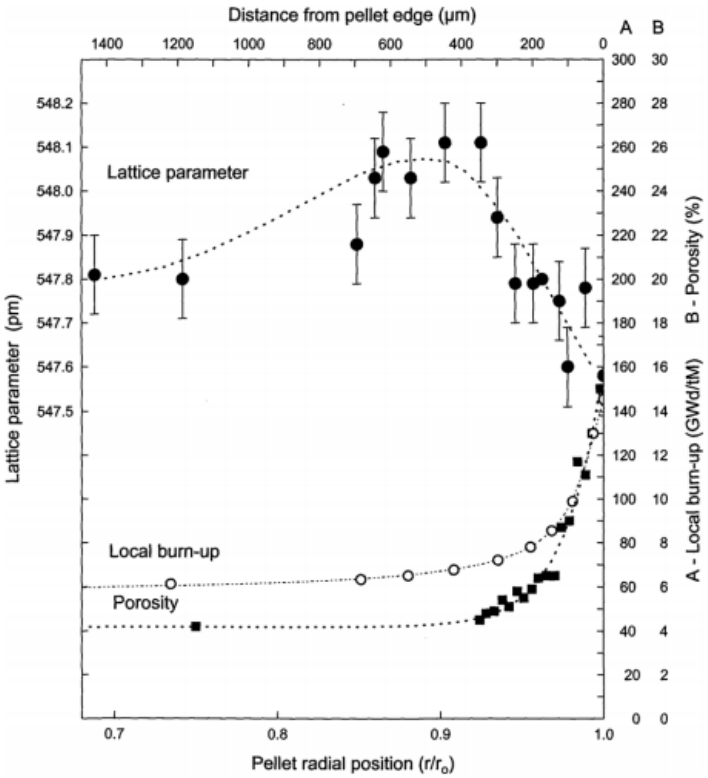
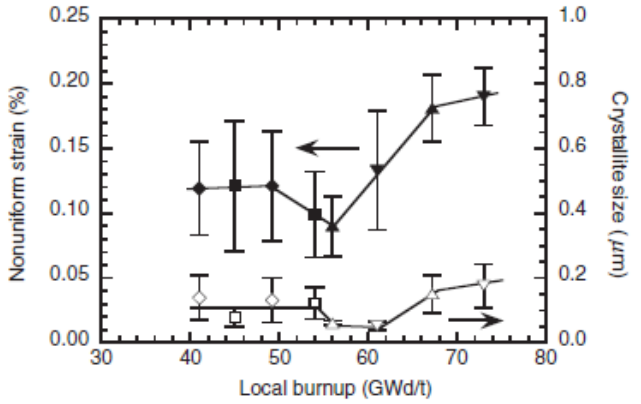


Figure 57 : Evolution du paramètre de maille, du taux de combustion local et de la porosité en fonction de la position radiale, dans le cas d'un combustible UO_2, avec un taux de combustion moyen de 67 GWj/t_U [81].

L'évolution du paramètre de maille avec le taux de combustion est le résultat des contributions telles que :

- La présence d'actinides mineurs (Am, Np, Cm et Pu) et celle de produits de fission, cristallo-chimiquement compatibles avec la maille fluorine, en solution solide dans le réseau cristallin de l'UO_2,
- Les défauts d'irradiation créés dans les traces des produits de fission et ceux créés suite à l'auto-irradiation de l'échantillon,
- Une éventuelle variation du rapport Oxygène/Métal (O/M) du combustible.

De plus, Amaya *et al.* [81] ont mesuré, par diffraction de rayon X, sur combustible UO_2 irradié à fort taux de combustion, les tailles de cristallites et les microdéformations par la méthode Williamson-Hall. Ces dernières reflètent les variations locales de distances interréticulaires, autour d'une distance interréticulaire moyenne, qui peuvent être dues à des défauts cristallins ponctuels et/ou étendus répartis (déformation non uniforme). Les effets de la subdivision de grains et de la distribution de contraintes entre cristallites sur les changements de microstructure, en particulier la formation de la structure HBS ont été étudiés. Les échantillons ont été préparés à partir de combustibles irradiés avec des taux de combustion de l'ordre de 40 à 60 GWj/t_U.
Les micro-distorsions et la taille des cristallites dans l'échantillon ont été évaluées selon la méthode de Williamson-Hall. La Figure 58 montre cette déformation et la taille de cristallites en fonction du taux de combustion. Toutes deux diminuent jusqu' à un taux de combustion d'environ 55 GWj/t_U et augmentent à partir de 60 GWj/t_U.



Solid symbol: Nonuniform strain; ◆: Sample No. 1, ■: No. 2, ▲: No. 3, ▼: No. 4; Open symbol: Crystallite size; ◇: Sample No. 1, □: No. 2, △: No. 3, ▽: No. 4;

Figure 58 : Déformation et taille des cristallites en fonction du taux de combustion d'échantillons d'UO_2 irradiés.

Ces résultats complémentaires à l'évolution du paramètre de maille, sont de même associés à la formation de la structure HBS. La taille des cristallites, au-delà de 60 GWj/t_U se situe entre 100 et 200 nm, similaire à la taille des domaines recristallisés dans la structure HBS [30]. Et l'augmentation de la microdéformation provient probablement de la rotation des cristallites.

Ainsi, la méthode de diffraction des rayons X est adaptée à la mesure des déformations sur combustible irradié.

Cas particulier de céramiques implantées en ions :
Nous nous intéressons, de même, aux études menées sur céramiques implantées en ions comme matériaux modèles du combustible irradié. En effet, leur utilisation dans la calibration de la méthode HR-EBSD, comprend une mesure complémentaire par DRX de la déformation induite par l'implantation.

Un modèle mécanique a été développé à partir de l'analyse, par micro Laue au synchrotron (voir paragraphe 1.2. et annexe K) d'échantillons d'UO_2 implantés en hélium à faible énergie (60 keV) [83] [84] [85]. Il permet de déterminer le gonflement libre induit par l'implantation et les valeurs de déformations normales suivant la famille de plan considérée. Il a été montré que des résultats similaires sont obtenus avec des techniques plus conventionnelles, telle que la DRX en laboratoire par les acquisitions en $\theta/2\theta$ et la méthode des $\sin^2\psi$. La première méthode montre un bon accord avec les résultats de micro Laue alors que la deuxième est limitée par le rapport signal sur bruit et le chevauchement de pics qui est une source d'erreurs.

1.2. A l'échelle microscopique

A cette échelle, quatre techniques, autres que la diffraction des électrons rétrodiffusés, sont capables de mesurer les déformations du réseau cristallin : la microdiffraction des rayons X en rayonnement synchrotron, la spectroscopie micro-Raman, la diffraction électronique en faisceau convergent et la microdiffraction Kossel. Leur principe est donné en annexe F.

1.2.1. Microdiffraction des rayons X en rayonnement synchrotron (Laue)

La microdiffraction des rayons X atteint des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre. Elle permet de réaliser des mesures dans les grains et de déterminer le tenseur des déformations. Le faisceau incident, polychromatique, 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}. Cette approche est insensible à la partie sphérique (dilatation) du tenseur des déformations et permet d'obtenir huit composantes de déformations sur neuf avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-4} [85]. En effet, dans le cas d'une dilatation pure, soit une simple modification isotrope de la distance interréticulaire, le faisceau réfléchi ne change pas de direction, donc ne peut être différencié de celui issu d'un cristal non déformé. La partie isotrope du tenseur n'est connue qu'à une constante près, *p*, constante qui peut être déterminée par l'utilisation de la µ-DRX en mode monochromatique. En effet, l'objectif du mode monochromatique est précisément de déterminer l'énergie de chaque pic de diffraction obtenu sur le cliché en mode polychromatique. La constante est trouvée à partir de la mesure de l'énergie d'un seul pic de diffraction sans et avec déformation, *E* et *E'*, respectivement, telles que *E'/E=f(p)* [85].

A. Richard et al. [84, 85, 86] ont étudié des échantillons polycristallins d'UO_2 implantés avec des ions d'hélium à diverses fluences, en particulier la fluence de 10^{16} ions.cm^{-2}. La fine couche implantée, proche de la surface libre est soumise à des contraintes élastiques. La Figure 59 montre un cliché Laue typique des grains d'UO_2 sondés : d'après la loi de Bragg, chaque tache de diffraction correspond à une famille de plans cristallins.

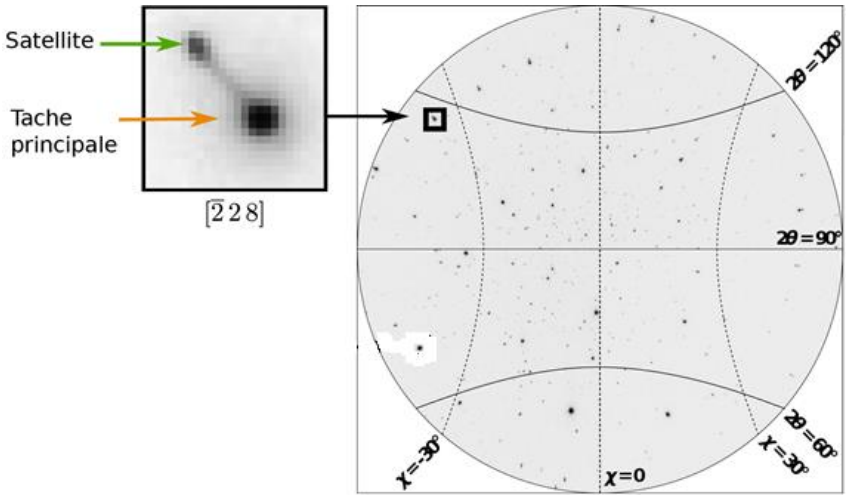


Figure 59 : Cliché de Laue d'un grain d'UO_2.

Chaque réflexion de Bragg est dédoublée : un pic principal et un pic satellite, d'intensité plus faible. Le premier représente le substrat non déformé et le second la couche implantée.
Les déformations dans la couche implantée modifient le réseau cristallin. Par l'analyse des distances entre les deux pics, il est possible d'en déduire les huit composantes du tenseur du gradient de déplacement, (partie symétrique du gradient de déplacements en hypothèses de petites déformations) obtenues par la méthode des moindres carrés.

La composante $\xi_{z,z}$ du tenseur du gradient de déplacement est la plus élevée, en moyenne de 0,91%, avec un écart type de 0,10% [83]. Les composantes $\xi_{x,z}$ et $\xi_{y,z}$ sont de moyenne nulle, avec un écart type de 0,25%. Ces variations (mentionnées pour $\xi_{x,z}$, $\xi_{y,z}$ et $\xi_{z,z}$) traduisent de fortes évolutions en fonction de l'orientation des grains considérés. Les autres composantes ($\xi_{x,y}$, $\xi_{y,x}$, $\xi_{z,x}$, $\xi_{z,y}$ et $\xi_{y,y}$) peuvent être considérées comme statistiquement nulles (avec un écart type de 0,05%) et ce quelle que soit l'orientation des grains.
Une modélisation mécanique des effets de l'implantation a été effectuée dans un cas général puis appliquée à la description de ces implantations en ions He 60 keV. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'implantation en ions He crée un gonflement volumique isotrope et sur la prise en compte à la fois de la géométrie spécifique des échantillons implantés et de l'anisotropie élastique de l'UO_2. Un excellent accord a été obtenu entre données mesurées et calculées, confirmant l'hypothèse effectuée dans le modèle. De plus, la corrélation entre l'orientation des grains et l'amplitude des composantes $\xi_{x,z}$, $\xi_{y,z}$ et $\xi_{z,z}$ est bien reproduite par le modèle. La méthode a été appliquée sur UO_2 afin d'évaluer l'influence de la dose d'implantation sur la nature des déformations créées [87].
Les auteurs évaluent la précision de leur détermination des composantes du tenseur des déformations à environ 0,03%.

1.2.2. Spectroscopie Raman

La spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels (et également rotationnels dans le cas des gaz) d'une molécule. Elle est basée sur l'interaction entre un rayonnement monochromatique de lumière (photons) et les vibrations du réseau d'atomes.
La résolution spatiale de la spectroscopie de diffusion Raman est donnée par la taille du faisceau laser incident, de l'ordre du micromètre. La nature du matériau et l'énergie du faisceau laser contrôlent la résolution en profondeur. Les résolutions en déformation et contrainte sont respectivement de l'ordre de 10^{-5} et 25 MPa pour le silicium. De plus, la technique implique une calibration préalable pour la détermination des déformations.

La méthode Raman a été utilisée sur l'UO_2 afin de mettre en évidence les défauts induits par l'irradiation aux ions. Guimbretière *et al*. [88] ont appliqué cette technique sur des échantillons d'UO_2 préalablement irradiés avec des ions He^{2+}, 25 MeV et ont mis en évidence les signatures provenant des dommages induits par le faisceau d'ions irradiant et leur profil en profondeur.

Ces études ont été poursuivies par Desgranges *et al.* [89] qui ont investigué l'évolution des spectres Raman d'UO_2 irradié en fonction de la température afin de mettre en évidence les températures possibles d'annihilation des défauts.

La littérature montre la possibilité d'application de cette technique sur l'UO_2 mais ne rapporte aucun résultat de mesure de déformation.

1.2.3. La diffraction électronique en faisceau convergent

L'avantage des techniques par microscope électronique en transmission et en mode focalisé est leur résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres. Il faut tout de même prendre en compte la préparation de la lame mince qui peut entraîner une modification de l'état de contraintes du matériau. Cette technique est basée sur le positionnement des lignes de forts indices {h k l}, les lignes de HOLZ (High Order Laue Zone).
La Figure 60 illustre un exemple de cliché CBED (*convergent*-beam electron diffraction) obtenu sur un grain de TiAl.

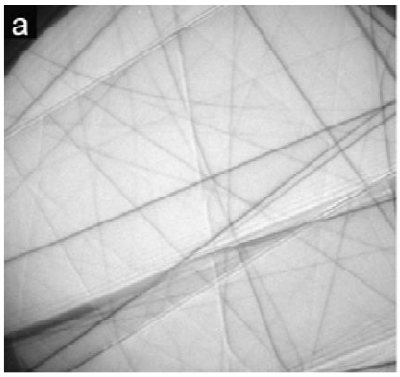


Figure 60 : Cliché CBED expérimental d'un grain de TiAl [90].

La position des lignes dépend du paramètre de maille et leurs déplacements, par rapport à un cliché simulé, donnent une information sur l'état de déformation du cristal. Cette méthode offre une sensibilité aux déformations de l'ordre de $1 - 2.10^{-4}$.
Seules trois composantes indépendantes du tenseur des déformations peuvent être quantifiées. En effet, la méthode est insensible aux déformations ε_{xz}, ε_{yz} et ε_{zz} (la direction z étant parallèle au faisceau incident) [91]. Des hypothèses sont faites pour ramener à trois le nombre de degrés de liberté du problème mécanique traité (contraintes planes, déformations planes, incompressibilité, etc...).
Cette technique est de plus en plus utilisée en microélectronique pour sa limite de détection des déformations alliée à son excellente résolution spatiale. Des mesures de déformation dans des dispositifs électroniques ont ainsi été récemment obtenues [92] [93].

Aucune mesure de déformation par CBED sur UO_2 n'a été rapportée dans la littérature à notre connaissance.

1.2.4. La microdiffraction Kossel

L'apparition des lignes Kossel est conditionnée par la relation $\lambda/2 < d$ (λ, longueur d'onde du rayonnement X caractéristique du matériau et d, distance interréticulaire). La mesure précise et directe de plusieurs distances d^{hkl} correspondant à des directions indépendantes a rendu possible la quantification de la totalité des six composantes du tenseur des déformations.
La technique s'applique aux matériaux dont le nombre atomique est supérieur à Z = 20 [94].
La Figure 61 présente un exemple de cliché obtenu pour un monocristal de fer. Il est observé un ensemble de lignes de Kossel, générées à partir du rayonnement Kα1 du fer et représentées par des coniques résultant de l'intersection de cônes de Kossel avec le plan de la caméra.

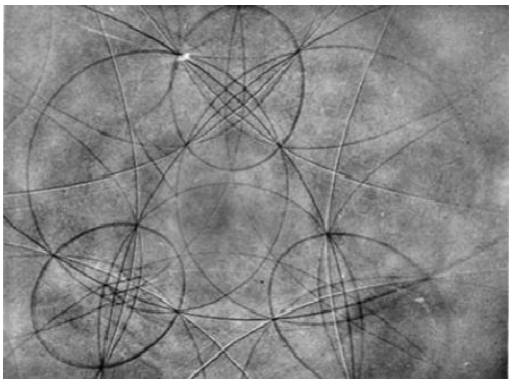


Figure 61 : Lignes Kossel du fer pur monocristallin [93].

Une fois les lignes indexées, il existe différentes méthodes pour la détermination précise de l'orientation cristalline et des paramètres de maille associés. Cette technique est aussi exploitée pour la mesure des déformations locales [96], mais très peu, du fait d'une faible intensité des lignes de Kossel. Cette méthode consiste à déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} de chaque plan cristallin à partir de la position des lignes de Kossel par rapport au centre de projection gnomonique. Une résolution en déformation de 10^{-4} est estimée [97].

Cette technique ne semble pas suffisamment mure pour être applicable sur combustible irradié.

1.2.5. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Dans les 20 dernières années, l'EBSD a été développé comme une technique automatisée couplée dans un MEB [98] [99]. Les EBSPs (Electron Backscatter Diffraction Pattern) sont généralement analysés pour extraire des informations sur l'orientation des phases et du cristal mais ils peuvent aussi permettre la mesure des déformations.

1.2.5.1. Application au combustible nucléaire

Le combustible nucléaire a fait l'objet d'études par EBSD qui se sont intéressées principalement à la mesure des orientations cristallines pour caractériser la microstructure et la nature des joints de grains ainsi que la rotation au sein des grains sous sollicitations mécaniques.

- Combustible non irradié

Des examens EBSD ont été menés sur combustible non irradié. Dans les travaux de K. Rudman *et al.* [100], des pastilles d'UO_2 vierges avec des stœchiométries différentes ont été abrasées au FIB par tranches successives et caractérisées par EBSD. Les données EBSD ont été utilisées afin de reconstruire la microstructure en 3D et évaluer l'effet de la composition en oxygène pendant différents stades du cycle de frittage.

La Figure 62 montre la reconstruction 3D pour un temps intermédiaire du frittage, à partir de laquelle il est possible d'observer la forme des grains, la nature des joints de grains en fonction de l'orientation des grains mais aussi des informations sur la mobilité des joints de grains.

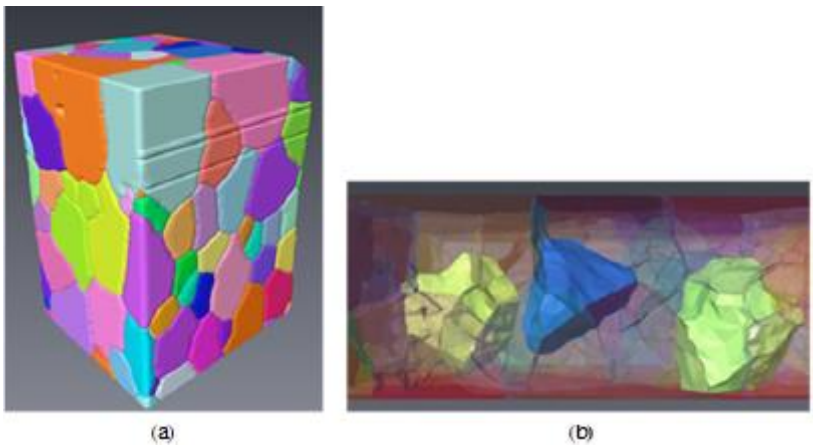


Figure 62 : Zone sélectionnée pour la reconstruction de la microstructure de UO_2 (a) Vision globale (b) Mise en évidence de trois grains [100].

Dans les travaux de X. Iltis [101], des échantillons d'UO_2 vierges ont été soumis à des essais de fluage à 1500 °C avec différents niveaux de déformation jusqu'à 12 %. L'association d'analyses MEB et EBSD a permis de suivre l'évolution de la microstructure : taille, forme et orientation des grains. L'étude a montré une modification de la forme de certains grains qui s'allongent perpendiculairement à la direction de sollicitation de compression. De plus, le développement de sous-joints a été mis en évidence et suivi avec l'augmentation de la déformation.

- Combustible irradié

L'EBSD a été appliqué sur combustible irradié afin d'étudier l'évolution microstructurale des pastilles d'UO_2 lors de l'irradiation [102]. La formation des joints et des sous joints de grains est analysée ainsi que la distribution des tailles de grains dans les différentes zones le long du rayon d'une pastille. La Figure 63 montre une cartographie EBSD obtenue au niveau de la zone HBS et fait apparaître la microstructure à petits grains. La cartographie présente probablement, dans sa partie inférieure, un phénomène de dérive.

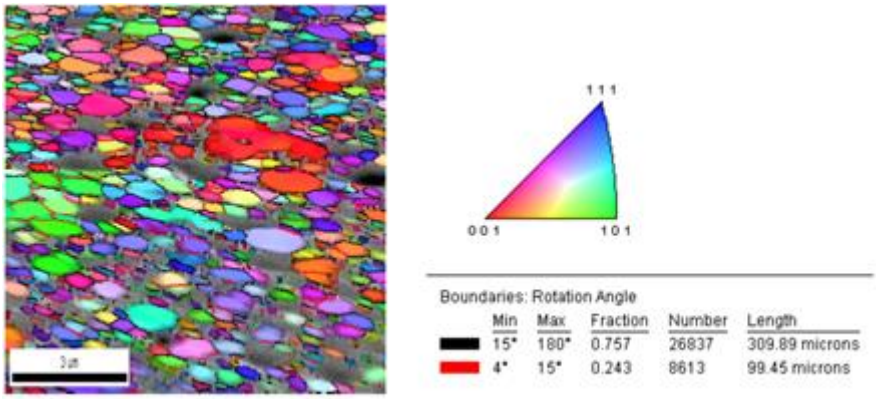


Figure 63 : Cartographie EBSD (figure de pôle inversée par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) associée au niveau du rim sur un combustible irradié [102].

Dans des travaux très récents, M. Teague [103] a appliqué la technique EBSD sur combustible irradié. L'échantillon provient d'un combustible RNR (MOX), coupé radialement au milieu d'un crayon, pour lequel le taux de combustion moyen est de 56 GWj/t_U et qui a atteint au centre une température de 2462 °C durant l'irradiation.
Des cubes de 25 µm de côté ont été prélevés par FIB à différentes zones le long du rayon de la pastille. La faible masse des cubes a permis des analyses EDS et EBSD sans perturber les détecteurs par les radiations. Ces cubes sont ensuite découpés par tranches successives afin d'effectuer une reconstruction 3D de la microstructure. La Figure 64 montre le résultat de cette reconstruction.

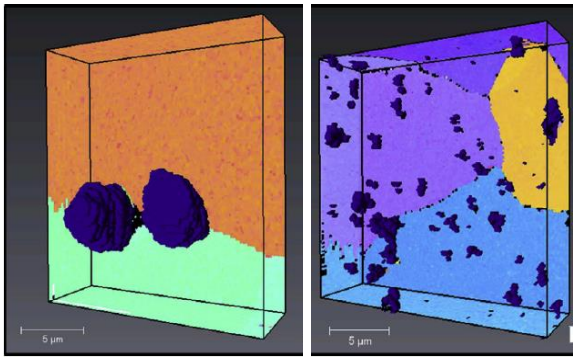


Figure 64 : Reconstructions EBSD des cubes montrant la distribution des précipités métalliques [103].

Plusieurs grains sont visibles avec des précipités de métaux (Mo–Pd–Ru–Rh–Tc), caractérisés par EDS. Ce résultat confirme la possibilité d'obtenir des diagrammes EBSD de qualité, faiblement bruités sur combustible irradié malgré le rayonnement béta, ce qui représente une donnée essentielle et encourageante pour la suite des travaux sur combustible irradié.
De plus, la reconstruction 3D en elle-même est une grande avancée vers une meilleure description de la microstructure en particulier pour les modèles du comportement du combustible sous irradiation.

1.2.5.2. Mesure des champs de déformation du réseau

La mesure des déformations élastiques par EBSD est peu classique car plus difficile à mettre en œuvre qu'une mesure de l'orientation cristalline. Elle nécessite, d'une part, des clichés de très bonne qualité, et d'autre part une méthode de dépouillement plus complexe.

Récemment, des techniques avancées de traitement d'images ont été utilisées pour comparer les diagrammes de diffraction provenant d'une zone déformée et d'une zone de référence dans un même grain et déterminer les variations des déformations élastiques et les rotations du réseau.
Les développements dans l'analyse des EBSPs (Electron Back Scatter Pattern) par la méthode de corrélation croisée d'images ont permis la mesure des déformations élastiques avec une sensibilité de 10^{-4} et la désorientation est mesurée avec une résolution angulaire de 10^{-4} rad (ou 6.10^{-3} degrés) [104].

L'EBSD de haute résolution pour la mesure des déformations a été utilisé pour diverses applications. Dans le cas de matériaux métalliques, la méthode a par exemple été appliquée sur la fissuration par fatigue du nickel [104], la déformation provenant de la formation de martensite dans de l'acier [105] [106], l'indentation dans du fer [105] et du titane [107] et la sollicitation thermique et mécanique de Ni contenant des inclusions [108]. Dans le cas du silicium, un essai de flexion quatre points [109], d'indentation [110] et la contrainte résiduelle provenant de la croissance de couches épitaxiales dans du SiGe [109], [111], [112]. Dans le cadre des travaux de thèse de Villert [109], un montage de flexion 4 points sur silicium, manuel non-instrumenté, avait été conçu et fabriqué à l'École des Mines de Saint-Étienne pour réaliser des mesures in-situ en HR-EBSD. Récemment, ces travaux ont été poursuivis et la technique a été employée sur un acier 316 L et les résultats comparés à ceux de microdiffraction Laue [113].

En ce qui concerne la confiance accordée aux mesures de déformation élastique dans les matériaux métalliques, des niveaux de contrainte locale de l'ordre de 500 MPa ont été rapportés en HR-EBSD [114], dans du cuivre dont la limite d'élasticité macroscopique est inférieure à 70 MPa. Cependant, cela peut provenir des échelles de mesure différentes. De plus, il a été démontré que les mesures de déformation élastique sont sensibles à de nombreux artefacts expérimentaux provenant par exemple des gradients de rotation dans l'échantillon [115].

Il n'existe pas à ce jour de mesures de déformation par EBSD publié sur combustible vierge ou irradié.

1.3. Bilan comparatif des techniques

Le Tableau 15 résume les principales caractéristiques et performances de ces techniques expérimentales de détermination des déformations du réseau cristallin à l'échelle du micromètre.

Les critères retenus sont les suivants : le rayonnement mis en jeu, la précision dans la mesure de la déformation, la résolution spatiale et en profondeur, la préparation des échantillons et la mise en œuvre de la technique sur combustible irradié.

	Macro DRX	**Micro DRX**	**Spectrométrie Raman**	**CBED**	**Microdiffraction Kossel**	**EBSD**
Rayonnement	Rayons X	Synchrotron / Rayons X	Laser / Photons	MET / Electrons	MEB / Rayons X	MEB / Electrons
Sensibilité déformation	5.10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	$1\text{-}2.10^{-4}$	10^{-4}	2.10^{-4}
Résolution spatiale	~mm	~µm	~100 nm	~10 nm	~µm	~50 nm
Résolution en profondeur	µm-mm	~µm	~100 nm	10 à 500 nm	~µm	~20 nm
Préparation de l'échantillon	Polissage	Aucune	Aucune	Lame mince	Aucune	Polissage
Mise en œuvre sur combustible irradié et accessibilité	++	+	+	-	-	++

Tableau 15 : Caractéristiques des principales techniques d'analyse des déformations aux échelles locales (ces données sont dépendantes du matériau étudié).

Les résolutions et la taille du faisceau sont des paramètres permettant d'évaluer le volume sondé et donc l'échelle de la mesure qui est à prendre en compte, en particulier lors de la comparaison des niveaux de déformation avec des résultats de modélisation. Ces valeurs ainsi que la sensibilité en déformation sont fonction du matériau étudié (obtenues essentiellement sur silicium et métaux tels que l'aluminium, le fer et alliages).

Les techniques basées sur la diffraction des électrons (EBSD et CBED) présentent les meilleures résolutions spatiales. La technique EBSD a l'avantage, tout comme la micro-diffraction Kossel, d'utiliser un microscope électronique à balayage. C'est un appareil assez simple d'utilisation qui est présent de nos jours dans de nombreux laboratoires de recherche. L'EBSD est une technique dite de surface, de par la faible pénétration des électrons rétrodiffusés. La préparation de la surface d'analyse est donc une étape clé. L'acquisition rapide des clichés EBSD (de l'ordre de la seconde pour des clichés en déformation) permet d'envisager des cartographies précises. L'EBSD permet de quantifier cinq composantes de déformation et trois rotations. Toutefois, cette mesure s'effectue par rapport à un point de référence pour lequel la déformation est supposée connue. La sensibilité aux déformations de l'ordre de 2.10^{-4} est compatible avec la mesure de déformations élastiques mais le CBED et micro-DRX sont plus précis.

Aujourd'hui les techniques applicables sur combustible irradié sont la macro DRX et l'EBSD disponibles en laboratoire de haute activité et la micro DRX prochainement au synchrotron SOLEIL. Les échelles de mesure sont différentes mais complémentaires et la mesure des déformations (traitements et calculs), en particulier pour les techniques de DRX, est assez

avancée contrairement aux autres techniques de Raman, CBED et Kossel. L'EBSD apparaît comme un bon compromis entre résolution spatiale, sensibilité aux déformations et facilité de mise en œuvre.

2. EVALUATION DES DEFORMATIONS ENGENDREES PAR LES BULLES DE GAZ DE FISSION - MODELE MECANIQUE PAR ELEMENTS FINIS

2.1. Description des modèles analytiques et éléments finis

2.1.1. Modèle analytique

La formulation analytique est basée sur une géométrie avec une seule bulle dans un matériau élastique et isotrope. Le problème est simplifié en faisant l'hypothèse que les bulles de gaz de fission sont sphériques. La solution du problème de l'équilibre est celle de la sphère creuse homogène (rayon interne r_0, rayon extérieur r_1) (Figure 65) [116].

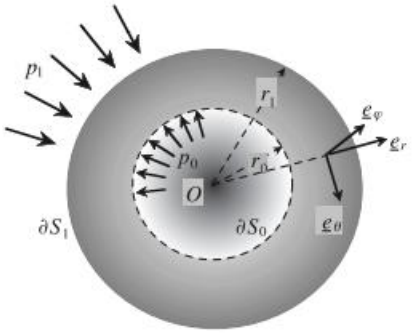


Figure 65 : Equilibre d'une sphère creuse homogène sous pression interne.

La sphère est constituée d'un solide élastique linéaire (caractérisé par son module de Young E et, le ratio de Poisson ν et la contrainte d'écoulement σ_y). Le critère de passage dans le domaine plastique est défini par Von Mises. Etant donné que la géométrie de l'ensemble et le chargement présentent une symétrie sphérique, et que le comportement du matériau est isotrope, la solution peut être construit dans un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ). $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur des contraintes et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur de déformation. De plus, en raison de la symétrie sphérique, $\varepsilon_\theta = \varepsilon_\varphi$ et $\sigma_\theta = \sigma_\varphi$.

La condition à la limite P_0 est issue de la pression interne des gaz de fission et de l'équation de Laplace, (équation (19)).

$$\sigma_r = -P_0 \text{ avec } P_0 = P_{\text{int}} - \frac{2\gamma}{r} \qquad (19)$$

L'équation de Laplace donne la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une surface courbe en fonction de la tension de surface, γ et du rayon de courbure, r. Le modèle a été appliqué dans le cas de bulles de gaz dans l'UO_2.

L'équation d'équilibre (20) et les conditions aux limites (21) peuvent être exprimées comme suit:

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + 2\frac{(\sigma_r - \sigma_\theta)}{r} = 0 \quad (20)$$

$$\sigma_r(r = r_0) = -p_0 \text{ et } \sigma_r(r = r_1) = p_1 = 0 \quad (21)$$

La solution de ce problème (22), avec *u*, le déplacement radial, est la suivante:

$$u_r = C_1 r + \frac{C_2}{r^2} \quad (22)$$

$$\text{Avec } C_2 = -p_0 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E}.\left[2(1-2\nu)\frac{r_1^3}{r_0^3} + (1+\nu)\right]^{-1} \text{ et } C_1 = C_2.r_1^3$$

Les déformations (23) sont :

$$\varepsilon_r = C_2.(1+\frac{2r_1^3}{r^3}) \text{ et } \varepsilon_\theta = C_2.(1-\frac{r_1^3}{r^3}) \quad (23)$$

2.1.2. Modèle par éléments finis

Un volume cubique a été généré avec SALOME, (http://www.salome-platform.org/). Ce volume représente un monocristal, orienté avec l'axe z confondu avec la direction [001]. Des bulles sphériques sont disposées de façon aléatoire dans l'élément volumique, en suivant un schéma booléen à travers l'algorithme appelé RSA (Random Sequential Addition) [117], [118]. Deux différentes conditions limites sont appliquées : une contrainte microscopique libre sur la surface S_Z (surface polie de l'échantillon) et un déplacement normal uniforme, associés à une condition de contrainte macroscopique normale libre sur les autres faces. La taille du cube, le diamètre des bulles et la fraction volumique dépendent des microstructures sélectionnées telles que décrites plus loin (Figure 66).

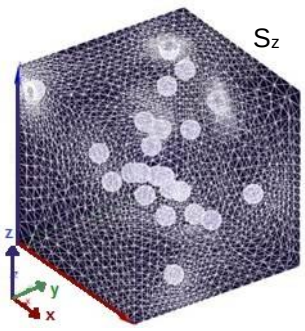


Figure 66 : VER typique et exemple de maillage avec Cast3m

Dans le cube, le maillage associé est fait d'environ 90000 éléments. Une étude de la sensibilité au maillage est donnée en annexe G. La représentativité du VER (Volume Représentatif Elémentaire) a été vérifiée avec un calcul de covariance [119]. Ce calcul permet d'évaluer la taille moyenne des hétérogénéités, la présence d'échelle et l'anisotropie du milieu. La Figure 67 est un exemple de calcul de covariance pour un VER de 4,5 µm de côté, avec 23 bulles de 400 nm de rayon correspondant à une fraction volumique, f_v, de 0,1 (Fuel 1, voir Tableau 17).

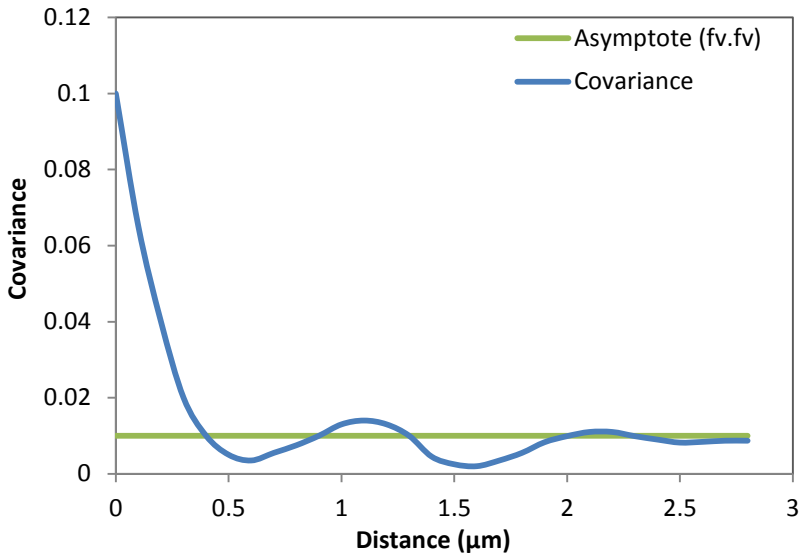


Figure 67 : Covariance pour un VER de 23 bulles.

Le calcul de covariance permet de caractériser l'échantillonnage aléatoire pour un VER. Pour chaque microstructure présentée dans le Tableau 17, la première intersection avec l'asymptote (fraction volumique au carré) correspond à la portée et donne la taille caractéristique des hétérogénéités (rayon moyen des bulles). La vérification de la stationnarité et de l'ergodicité du milieu généré passe par l'analyse de la convergence de la covariance vers l'asymptote. Dans le cas de la Figure 67, la covariance converge à partir d'environ 2 µm soit la moitié du cube, confirmant le choix des dimensions du VER.

2.1.3. Equations constitutives

Le modèle utilisé prend en compte la plasticité cristalline dans le cas des bulles très pressurisées. Les équations constitutives sont implémentées dans MFront (http://tfel.sourceforge.net/) et utilisées avec Cast3m (un logiciel d'éléments finis, http://www-cast3m.cea.fr). Le modèle élastique considère l'anisotropie de l'UO_2 avec les paramètres suivant [120] : C_{11}=396 GPa, C_{12}=121 GPa, C_{44}=64 GPa.

Des tests de compression sur des monocristaux d'UO_2 [121], [122], [123] ont été effectués afin de déterminer les caractéristiques des systèmes de glissement activés. Les tests ont montré que le système de glissement principal est $\{100\}\langle 110\rangle$ pour des températures entre 700 et 1900°C [124], [125]. Cependant, d'autres systèmes $\{110\}\langle 110\rangle$ ou $\{111\}\langle 110\rangle$ peuvent être activés quand la température est élevée. Les contraintes de cisaillement critiques ont été mesurées pour les deux familles de systèmes principales : $\{100\}\langle 011\rangle$ (6 systèmes) et $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ (6 systèmes). Des modèles élasto-viscoplastiques à l'échelle cristalline ont été proposés pour l'UO_2 dans les références [126], [127] et sont résumés dans le Tableau 16 avec l'ensemble des équations (24).

$$\begin{cases} \dot{\underline{\underline{\sigma}}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{el} \\ \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{el} = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{tot} - \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{vp} \\ \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{vp} = \sum_s \dot{\gamma}^s \underline{\underline{m}}^s \\ \underline{\underline{m}}^s = \frac{1}{2}(\underline{n}^s \otimes \underline{b}^s + \underline{b}^s \otimes \underline{n}^s) \\ \dot{\gamma}^s = \dot{\gamma}_0 \left| \frac{\underline{\underline{m}}^s : \underline{\underline{\sigma}}}{\tau_0^s} \right|^n sign(\underline{\underline{m}}^s : \underline{\underline{\sigma}}) \end{cases} \quad (24)$$

Notation	Paramètres	Valeur ajustée/variable	Unité
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{tot}$	Déformation totale	variable	-
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{el}$	Déformation élastique	variable	-
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{vp}$	Déformation viscoplastique	variable	-
$\underline{\underline{s}}$	Index des systèmes de glissement	12 systèmes	-
γ_s	Déformation viscoplastique du système s	variable	-
$\underline{\underline{m}}_s$	Matrices de Schmid	Famille 1 : {100} < 011 > (6 systèmes) Famille 2 : {110} < 110 > (6 systèmes)	-
$\underline{n}_s$	Vecteur normal au plan de glissement du système s		-
$\underline{b}^s$	Vecteur de burgers normalisé des dislocations du système s		-
$\dot{\gamma}_0$	Vitesse de déformation de référence	$3{,}87.10^7$	s^{-1}
τ_0^s	Contrainte de cisaillement critique du système s	110.10^6 pour {100} <011>; 220.10^6 pour {110} <110>	*Pa*
n	Exposant	5,5	
$\underline{\underline{\sigma}}$	Contrainte	variable	*Pa*

Tableau 16 : Paramètres et valeurs ajustées pour le modèle de plasticité cristalline de l'UO_2

Dans ce modèle à 3 dimensions, les déformations et contraintes sont des tenseurs du second ordre. Une formulation en petites déformations a été utilisée. La déformation totale $\underline{\underline{\varepsilon_{tot}}}$ est la partie symétrique de ∇u où u est le déplacement, équation (25).

$$\underline{\underline{\varepsilon_{tot}}} = \frac{1}{2}(\nabla u^T + \nabla u) \quad (25)$$

$\underline{\underline{\varepsilon_{tot}}}$ est supposé être la somme d'une déformation élastique $\underline{\underline{\varepsilon_{el}}}$ et d'une déformation viscoplastique $\underline{\underline{\varepsilon_{vp}}}$. Cette relation peut être aussi exprimée en termes de vitesse de déformation, équation (26).

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}_{tot}}} = \underline{\underline{\dot{\varepsilon}_{el}}} + \underline{\underline{\dot{\varepsilon}_{vp}}} \quad (26)$$

Le comportement élastique est défini par la loi de Hooke équation (27).

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : \underline{\underline{\varepsilon_{el}}} \quad (27)$$

avec le tenseur élastique exprimé dans le repère du cristal,

$$\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

$$C_{11} = 396 \ \ GPa; \ \ C_{12} = 121 \ \ GPa; \ \ C_{44} = 64 \ \ GPa$$

2.2. Résultats

Le modèle par éléments finis est représentatif de plusieurs zones caractéristiques de la pastille irradiée. Les paramètres qui définissent chaque zone sont la taille des bulles, la fraction volumique et la pression de gaz dans les bulles. Ces données sont obtenues à partir du code de calcul MARGARET [64] et des résultats expérimentaux du chapitre 2.

Le Tableau 17 donne les caractéristiques de quatre différentes microstructures :

	Fuel 1 RIM	Fuel 2 Centre	Fuel 3 Zone intermédiaire	Fuel 4 Zone intermédiaire
Fraction volumique	0,1	0,015	0,007	0,007
Pression	6 MPa	20 MPa	220 MPa	7000 MPa
Rayon	400 nm	250 nm	25 nm	2 nm

Tableau 17 : Caractéristiques des microstructures pour le VER.

Fuel 1 est représentatif de la structure HBS en périphérie de la pastille, avec des températures de l'ordre de 400-500 °C pendant l'irradiation. Fuel 2 représente la zone centrale où la température peut atteindre 1100 °C pendant une irradiation nominale. Fuel 3 et 4 sont des zones intermédiaires, avec des températures entre 500 et 1000 °C (voir le Chapitre 1, paragraphe 3). Afin de comparer la déformation élastique calculée avec les résultats expérimentaux et la détection limite des techniques de mesure, les pressions sont sélectionnées à température ambiante.

2.2.1. Iso-valeurs des déformations et interaction

Les iso-valeurs des déformations élastiques principales maximales autour des bulles (Figure 68) ont été analysées afin d'évaluer la répartition des déformations et les interactions entre les bulles. Seule

la pression interne des bulles à froid après irradiation est considérée sans contrainte résiduelle macroscopique.

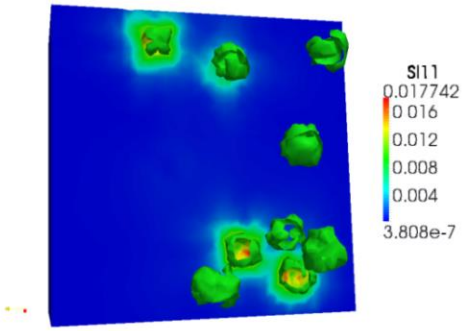


Figure 68 : Déformation principale maximale, iso-valeurs pour Fuel 4

Une première observation montre une large variation des niveaux de déformations entre les quatre types de microstructures. Tableau 18 donne la déformation maximale atteinte autour des bulles :

	Fuel 1	Fuel 2	Fuel 3	Fuel 4
Déformation principale maximale$\varepsilon_{p1,m}$,	5,1.10^{-5}	8,9.10^{-5}	4,3.10^{-4}	1,6.10^{-3}

Tableau 18 : Déformation principale maximale atteinte autour des bulles pour les quatre microstructures.

Pour les Fuel 1 et 2, avec de grosses bulles proches de l'équilibre (équation (3)), les niveaux de déformation sont très faibles (<10^{-4}). Dans le cas des bulles nanométriques, ces dernières possèdent des déformations élevées (>10^{-4}), de par les niveaux de pression de l'ordre du gigapascal. Dans le cas du Fuel 4, les contraintes induites par la pression des gaz entrainent une plastification autour de la bulle.

Il est intéressant de vérifier si les déformations maximales sont modifiées lorsque les bulles sont isolées ou si des interactions entre bulles existent. Quand deux bulles sont assez proches, leur interaction modifie les déformations environnantes. La Figure 69 montre la déformation principale, ε_{p1}, au voisinage de deux bulles proches.

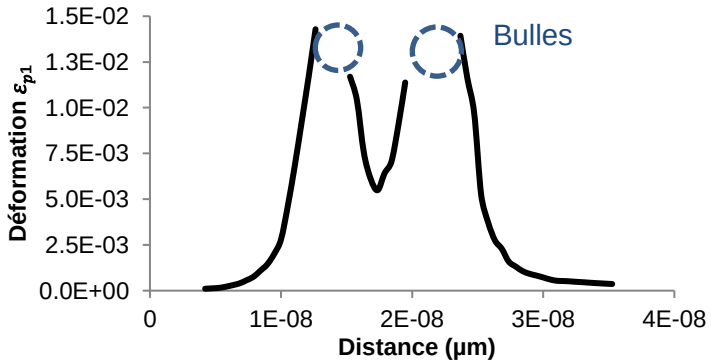


Figure 69: Evolution de la déformation principalε_{p1} e et interaction entre deux bulles proches - Fuel 4

Suivant la fraction volumique, les effets d'interaction pourraient avoir un impact sur le niveau de déformation moyen. Cependant, sur les quatre microstructures étudiées, cette interaction n'a pas un effet considérable. L'élévation maximale de la déformation est en relatif de l'ordre de 4 %. Il est probable que dans le combustible réel, cette interaction ne soit effectivement pas significative. En effet, le mécanisme de formation de bulles conduit probablement à une distance minimale critique empêchant la présence de bulles très proches.

2.2.2. Evolution de la déformation avec la profondeur de la bulle par rapport à la surface d'un échantillon poli.

Dans cette étude, une seule bulle est considérée. La profondeur de la bulle a été modifiée, pour les Fuel 2 à 4, afin d'évaluer l'évolution de la déformation principale maximale avec la distance à la surface libre, z, du VER. Cette configuration est étudiée dans le cadre de l'utilisation de l'EBSD sur le combustible irradié, dans le but de mesurer la déformation induite par la présence de bulles pressurisées sous la surface. La bulle est placée à différentes profondeurs, avec les caractéristiques données dans le Tableau 17 et le modèle élasto-viscoplastique décrit précédemment. La Figure 70 donne l'évolution de la déformation principale à la surface de la bulle et à la surface z pour trois microstructures (Fuel 2, 3 et 4).

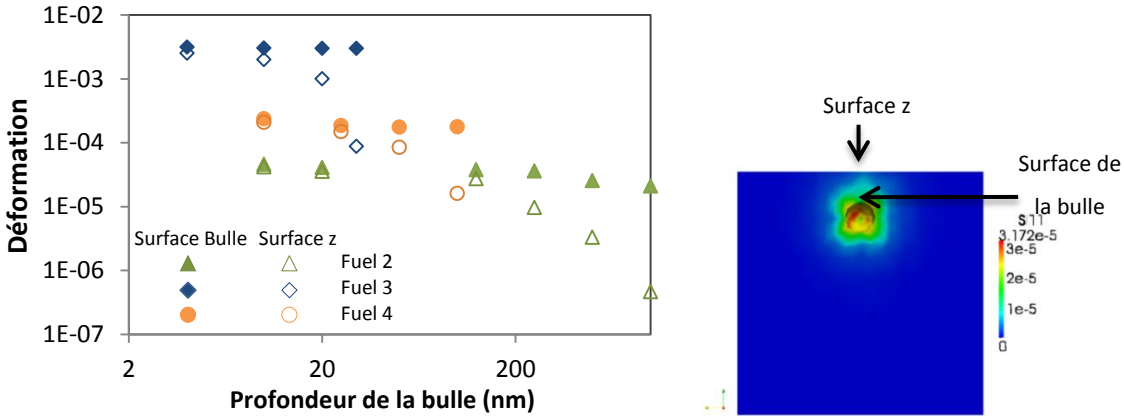


Figure 70 : Evolution de la déformation principale maximale autour des bulles et à la surface z pour les microstructures Fuel 2, 3 et 4 et une image d'une bulle isolée proche de la surface z.

La déformation principale maximale à la surface de la bulle est légèrement plus élevée lorsque la bulle est proche de la surface libre du cube. La déformation à la surface z augmente, quant à elle, rapidement et atteint une valeur proche de celle de la surface de la bulle lorsque celle-ci est à une profondeur inférieure à la valeur de son rayon.

Une simulation Monte-Carlo du volume sondé EBSD sur UO_2, pour une tension d'accélération de 20 kV et un échantillon incliné à 70 °, a permis d'estimer une résolution en profondeur d'environ 20 à 30 nm (Casino [77]). **Ainsi pour mesurer les niveaux de déformations atteints à la surface de la bulle par EBSD, la bulle doit être très proche de la surface z, soit à une distance inférieure à 30 nm. Dans le cas de bulles dont le rayon est inférieur à 30 nm, cette distance doit être**

encore plus faible. D'autre part, la mesure des déformations est moyennée dans le volume d'interaction de la sonde EBSD.

2.2.3. Evolution de la déformation autour des bulles

Nous considérons les microstructures décrites précédemment dans le Tableau 17. A 300 K, nous évaluons maintenant la déformation moyenne, ε_m, autour de chaque bulle. La déformation moyenne est obtenue par l'intégration sur une surface S, de la déformation principale, ε_{p1}, (équation (28)).

$$\varepsilon_m = \int_S \varepsilon_{p1} dS \tag{28}$$

avec S, la surface définie par une enveloppe sphérique de rayon (r + p), r le rayon de la bulle et p la distance à la surface de la bulle.
La Figure 71 donne l'évolution de la déformation principale moyenne en fonction de la distance à la surface des bulles pour les quatre microstructures.

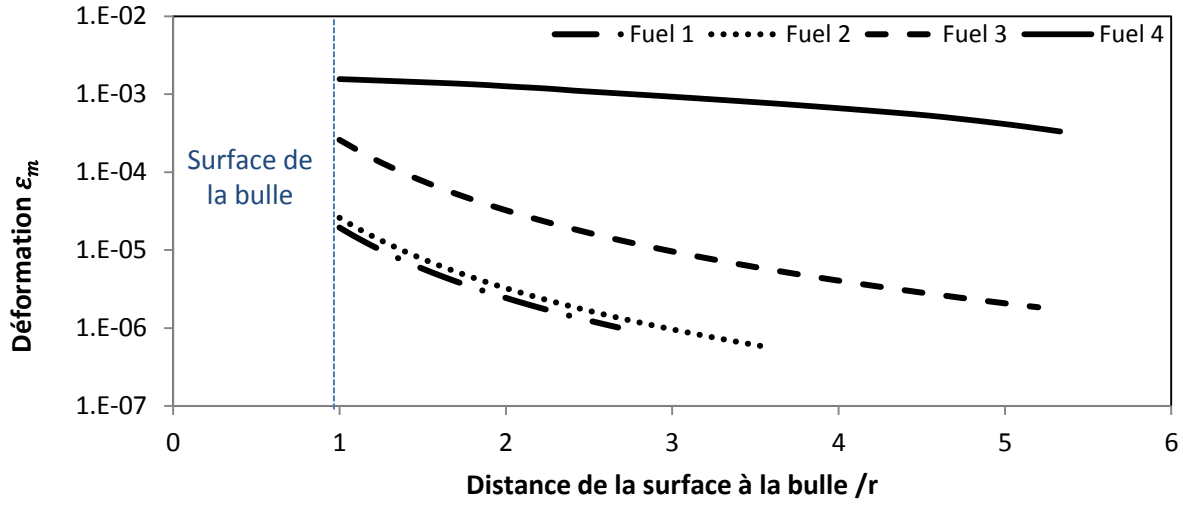


Figure 71 : Evolution de la déformation principale moyenne de la surface des bulles pour les quatre microstructures caractéristiques du combustible irradié (r : rayon de la bulle).

Pour les microstructures avec des bulles nanométriques et des pressions élevées (Fuel 3 et 4), la déformation, proche de la bulle, est supérieure à 10^{-4}. Toutefois, ce niveau de déformation élevé diminue rapidement. En effet, pour le Fuel 4, la déformation atteint 10^{-4} à environ 12 nm de la surface de la bulle et pour le Fuel 3, à environ 35 nm. Dans le cas des Fuel 1 et 2, correspondant à des bulles micrométriques avec une pression faible, inférieure à 50 MPa, la déformation reste inférieure à 10^{-4} même à la surface de la bulle.

2.3. Comparaison avec un modèle analytique

Le modèle analytique (paragraphe 2.1.1.) est appliqué aux bulles caractéristiques (diamètre et pression) du Tableau 17.

La Figure 72 présente l'évolution de la déformation élastique à partir de la surface d'une bulle pour les deux modèles (modèles par éléments finis et analytique) dans le cas d'une bulle de la zone centrale (Fuel 2). Les déformations principales, ε_{p1}, maximales et minimales calculées par le modèle d'éléments finis ont été ajoutées (équation (28)).

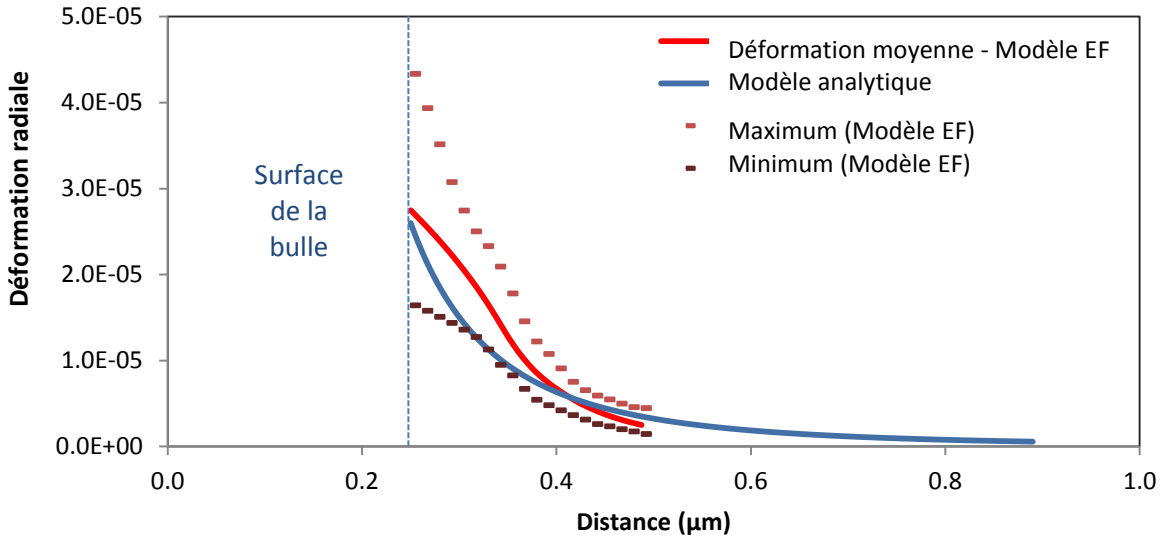


Figure 72 : Déformation en fonction de la distance à la bulle calculée à partir du modèle EF et analytique. Cas de la zone du centre (Fuel 2).

Une bonne correspondance est observée entre le modèle analytique et les valeurs moyennes du modèle par éléments finis. La même observation est faite sur les autres microstructures. Le calcul par éléments finis prend en compte les phénomènes d'interaction entre les bulles proches et considère un matériau anisotrope, d'où des valeurs minimales et maximales qui peuvent être notablement différentes du modèle analytique proche de la surface des bulles.

2.4. Conclusion

Ce chapitre propose un modèle par éléments finis qui évalue la déformation induite par la pressurisation des bulles de gaz de fission. Ces simulations sont utiles afin de comparer les déformations calculées aux limites de détection de la déformation des techniques expérimentales et ainsi déterminer les zones du combustible adaptées aux techniques (Tableau 19).

	Macro DRX	**Micro DRX**	**EBSD**
Radiation	Rayon X	Synchrotron/ X ray	MEB / Electrons
Limite de détection de la déformation élastique	**5.10^{-4}**	**10^{-4}**	**2.10^{-4}**
Résolutoin spatiale	~mm	~µm	~50 nm
Résolution en profondeur	µm-mm	~µm	~20 nm

Tableau 19 : Caractéristiques du faisceau de rayons X en DRX et d'électrons en EBSD.

Le modèle par éléments finis a montré :
- De faibles niveaux de déformation ($<10^{-4}$) pour les bulles micrométriques de la structure HBS en périphérie et du centre, à température ambiante. Les limites de détection sont trop élevées. De plus, la résolution spatiale de la diffraction des rayons X est trop faible. Les dimensions des bulles sont adaptées à la résolution spatiale du microscope électronique.
- Des niveaux élevés de déformation ($>10^{-4}$) pour les bulles nanométriques, mesurables par diffraction des rayons X (macro et micro) et en diffraction des électrons rétrodiffusés. Cependant, pour ces petites bulles, le paramètre limitant principal est la résolution spatiale des techniques, par conséquent, la mesure de la déformation autour d'une bulle est impossible. Le volume d'interaction prend en compte la contribution d'un grand nombre de bulles et la déformation moyenne mesurée devrait être encore plus faible. Par exemple, dans le volume d'interaction caractéristique de l'EBSD, la déformation moyenne du Fuel 4 passe de $1{,}6.10^{-3}$ à 2.10^{-4} et pour le Fuel 3 de $4{,}3.10^{-4}$ à 4.10^{-5}.

La mesure du champ de déformation par HR-EBSD est à appliquer en priorité dans les zones du combustible irradié possédant des bulles nanométriques qui sont les plus susceptibles d'atteindre des niveaux de déformation supérieurs à la limite de détection.

Lorsque la méthode HR-EBSD sera appliquée sur combustible irradié et permettra d'évaluer les niveaux de déformations engendrés par les bulles de gaz de fission, ces résultats seront utilisés dans le modèle par éléments finis, représentatif de la microstructure, afin de remonter aux pressions des bulles correspondantes.

3. PRINCIPE DE LA MESURE DES DEFORMATIONS PAR HR-EBSD

L'EBSD à haute résolution angulaire est une technique de microscopie électronique à balayage basée sur la diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle étend la méthode EBSD conventionnelle (mesure absolue des orientations) à la mesure relative de l'état de déformation élastique dans le cristal.
La mesure des déformations élastiques par HR-EBSD est peu classique car plus difficile à mettre en œuvre qu'une mesure de l'orientation cristalline (annexe H). Elle nécessite, d'une part, des clichés de très bonne qualité, et d'autre part une méthode de dépouillement plus précise.

Le principe de la corrélation croisée est décrit dans les paragraphes suivants.

3.1. Acquisition des diagrammes

Dans les 20 dernières années, l'EBSD a été développé comme une technique automatisée couplée dans un MEB [98] [99]. Les diagrammes de Kikuchi ou EBSPs sont généralement analysés pour extraire des informations sur l'orientation des phases et du cristal et permet également de discriminer et d'identifier les phases présentes (alliage, allotropie…) mais ils peuvent aussi permettre la mesure des déformations. La technique repose sur la diffraction des électrons rétrodiffusés (Figure 73). L'échantillon est incliné à 70° par rapport à l'horizontale car les électrons ont ainsi une profondeur d'échappement plus faible, permettant un meilleur rendement de rétrodiffusion.

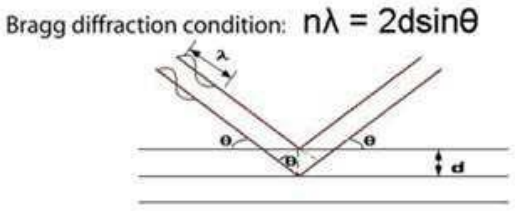


Figure 73 : Illustration de la loi de Bragg avec d la distance inter-réticulaire du cristal, θ l'angle entre le faisceau d'électrons incident et les plans cristallins, n l'ordre d'interférence (1,2,3…) et λ la longueur d'onde du faisceau électronique incident

Des électrons d'un faisceau incident pénètrent la surface de l'échantillon sur une profondeur variant suivant le matériau étudié. Une faible partie des électrons rétrodiffusés subit une réflexion de Bragg sur les plans réticulaires.
Ces électrons sont diffractés suivant un double cône de diffraction dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon. Ils sont détectés grâce à un capteur CCD placé derrière un écran phosphorescent, (Figure 74).

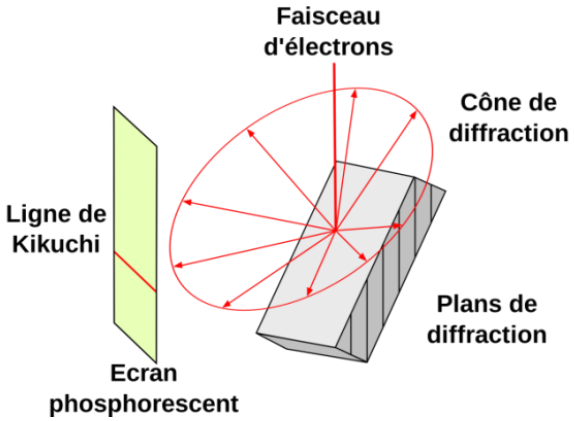


Figure 74 : Schéma de principe du montage EBSD.

La source étant divergente, les électrons se répartissent sur deux cônes de manière symétrique par rapport au plan diffractant. L'intersection entre l'écran phosphorescent et les cônes forment des lignes dites de «pseudo-Kikuchi» (Figure 75) dont le nombre, la disposition (c'est-à-dire la symétrie), l'intensité et la largeur sont caractéristiques du réseau cristallographique et de son orientation.

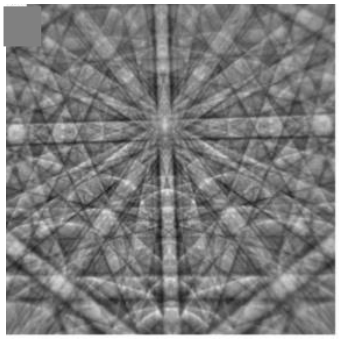


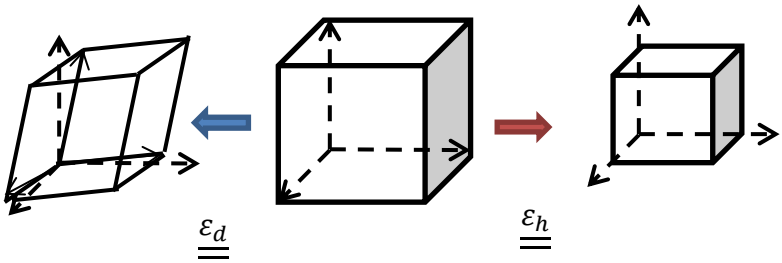
Figure 75 : Diagramme pseudo-Kikuchi d'un échantillon de Ge.

Des cartographies de plusieurs mm² peuvent être collectées, soit par balayage du faisceau électronique, soit par déplacement de l'échantillon sous le faisceau. Un diagramme de Kikuchi (Figure 75) est enregistré à chaque point de mesure, sans binning (regroupement de pixels) pour obtenir la meilleure résolution de l'image. La résolution spatiale de l'EBSD est limitée par la taille du volume d'interaction du faisceau d'électrons dans l'échantillon. La résolution spatiale peut être aussi petite que 30 nm le long de l'axe de tilt et de 90 nm perpendiculairement à l'axe et le long de la surface de l'échantillon [128].

3.2. Effet de la déformation du cristal sur les figures de diffraction

Les bandes du cliché de Kikuchi matérialisent sur l'écran une information liée aux plans diffractants. Ces éléments dépendants de la forme et de la taille de la maille cristalline sont influencés par une transformation du cristal.

Dans le cas de la déformation élastique, il est nécessaire de distinguer deux types de transformations : hydrostatique, $\underline{\underline{\varepsilon_h}}$ et déviatorique, $\underline{\underline{\varepsilon_d}}$ (Figure 76).



$$\underline{\underline{\varepsilon_{tot}}} = \underline{\underline{\varepsilon_d}} + \underline{\underline{\varepsilon_h}} = \underline{\underline{\varepsilon_d}} + p\underline{\underline{I}}$$

Figure 76 : Illustration de la déformation hydrostatique et déviatorique et forme du tenseur de déformation élastique.

Une déformation hydrostatique modifie le volume de la maille cristalline sans distorsion des angles. L'orientation des plans cristallins demeure inchangée mais leur distance interréticulaire d_{hkl} est modifiée. L'HR-EBSD y est insensible. En effet, dans le cas du cliché de Kikuchi, l'évaluation de la largeur de bande n'est pas suffisamment résolue pour espérer estimer une variation de d_{hkl} due à une déformation élastique [109].

La déformation élastique déviatorique va, au contraire, modifier la forme de la maille cristalline, c'est-à-dire l'orientation relative des plans cristallins et donc les relations angulaires au sein du cristal. Un faible écart angulaire entre deux faisceaux diffractés va engendrer par projection sur le détecteur (situé loin de la source) une distance mesurable entre les éléments du cliché. Comme les nœuds du réseau réciproque se déplacent sous l'effet de la déformation déviatorique, les angles entre les bandes de Kikuchi évoluent ce qui change la position et la forme des éléments du cliché. La mesure du déplacement des bandes entre deux clichés de diffraction permet ainsi de déterminer la variation de déformation élastique déviatorique du cristal entre les deux configurations.

Dans le cas d'une déformation plastique, celle-ci s'accompagne souvent d'un écrouissage et donc d'une augmentation de la densité de dislocations présente dans le cristal, ce qui ne modifie pas l'organisation locale du cristal. La seule conséquence sur les diagrammes de Kikuchi est la diminution de la netteté des bandes. En effet, les dislocations stockées dans le volume d'analyse perturbent localement les conditions de diffraction. Ceci est à rapprocher de l'effet d'élargissement des pics de diffraction en DRX. Lors de la mesure de la partie élastique de la déformation, les effets de la partie plastique induisent une dégradation des figures de diffraction. Ils imposent de trouver des méthodes de traitement robustes tel que le filtrage des clichés avant corrélation pour la technique HR-EBSD.

La technique HR-EBSD mesure donc des déformations élastiques de type déviatoriques.

3.3. Exploitation des diagrammes de diffraction - Mesure relative du déplacement

La mesure des déformations élastiques déviatoriques nécessite la connaissance du champ de déplacement induit sur les diagrammes de diffraction. Pour cela on utilise la technique de corrélation croisée entre les deux diagrammes représentant respectivement la référence et la configuration déformée. Généralement, les déplacements sont inférieurs à la taille d'un pixel de la caméra EBSD, ainsi la technique repose sur la capacité de mesurer avec une résolution subpixel le déplacement d'éléments dans une figure de diffraction par corrélation d'images.
En pratique, cela consiste à comparer les contrastes lumineux de deux pixels venant de deux diagrammes différents, afin de pouvoir les associer. Une fois l'association réalisée on peut mesurer le déplacement par une graduation en pixel issue de la résolution maximale de la caméra EBSD (~1024 x 1344 pixels).

La corrélation croisée commence par sélectionner des régions plus réduites sur les diagrammes, appelées régions d'intérêts (ROI) (Figure 77). Généralement, vingt ROI (256x256 pixels) sont placées en cercle centrées sur l'image centrale du diagramme de diffraction [104]. Un fenêtrage de Hann est appliqué afin de lisser les ROI et augmenter la résolution spectrale. Chaque ROI du cliché de référence est ensuite comparée à celles du cliché de la zone déformée, permettant de déterminer les déplacements entre ces deux diagrammes.

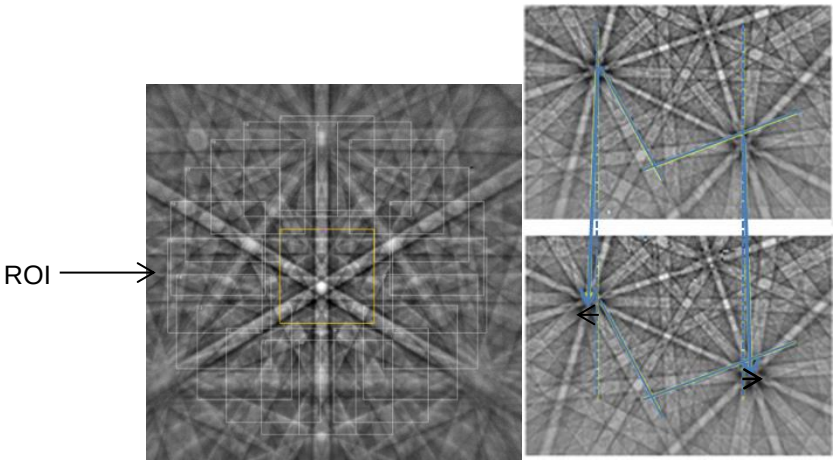


Figure 77 : Positionnement des ROI sur l'image EBSP et déplacement des bandes de Kikuchi et axes de zone après un essai de traction (diagrammes simulés).

Le repérage des pixels à suivre est réalisé à partir d'une fonction de corrélation (29) qui attribue une amplitude à chaque pixel de l'image. Cette fonction est définie sur l'image de départ par auto corrélation (*f*=*g* dans l'équation (29)), puis sur l'image d'arrivée. Un pic dans la fonction de corrélation représente la meilleure correspondance entre les deux ROI basée sur le déplacement de l'un par rapport à l'autre jusqu'à superposition. Le déplacement peut ensuite être calculé par interpolation, avec une précision estimée à 0,05 pixel [104], pour assurer l'égalité entre les deux fonctions de corrélation (équation (30)). L'interpolation consiste à localiser le maximum du pic de corrélation au pixel près, puis à déterminer les coordonnées affinées en utilisant les valeurs de l'intensité au voisinage du maximum.

$$f * g(x,y) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\chi,\zeta).g(x+\chi,y+\zeta)d\chi d\zeta \quad avec\ (x,y,\chi,\zeta) \in \mathbb{R}^4 \qquad (29)$$

$$f * f(x,y) = \mathrm{f} * \mathrm{g}(\mathrm{x}+\mathrm{dx},\mathrm{y}+\mathrm{dy}) \qquad (30)$$

avec *f* et *g*, deux fonctions de $\mathbb{R}^2$ dans $\mathbb{R}$ et $f * g$, la fonction de corrélation. Dans le cas d'images possédant *N* pixels de côté, soient deux fonctions de $[\![0; N-1]\!]^2$ vers $\mathbb{N}$ car les niveaux de gris des pixels sont aussi discrétisés, la fonction de corrélation est définie par des sommes entre 0 et N-1.
D'un point de vue pratique la fonction de corrélation est calculée dans l'espace de Fourier après filtrage. Le rapport signal sur bruit est optimisé afin de mettre en évidence les lignes de Kikuchi et améliorer la corrélation, par un filtrage passe-bande. Le filtrage passe-haut atténue le bruit de fond (basses fréquences) tandis que le filtrage passe-bas élimine le bruit de mesure (hautes fréquences).

La Figure 78 récapitule les étapes du principe de la corrélation croisée d'images.

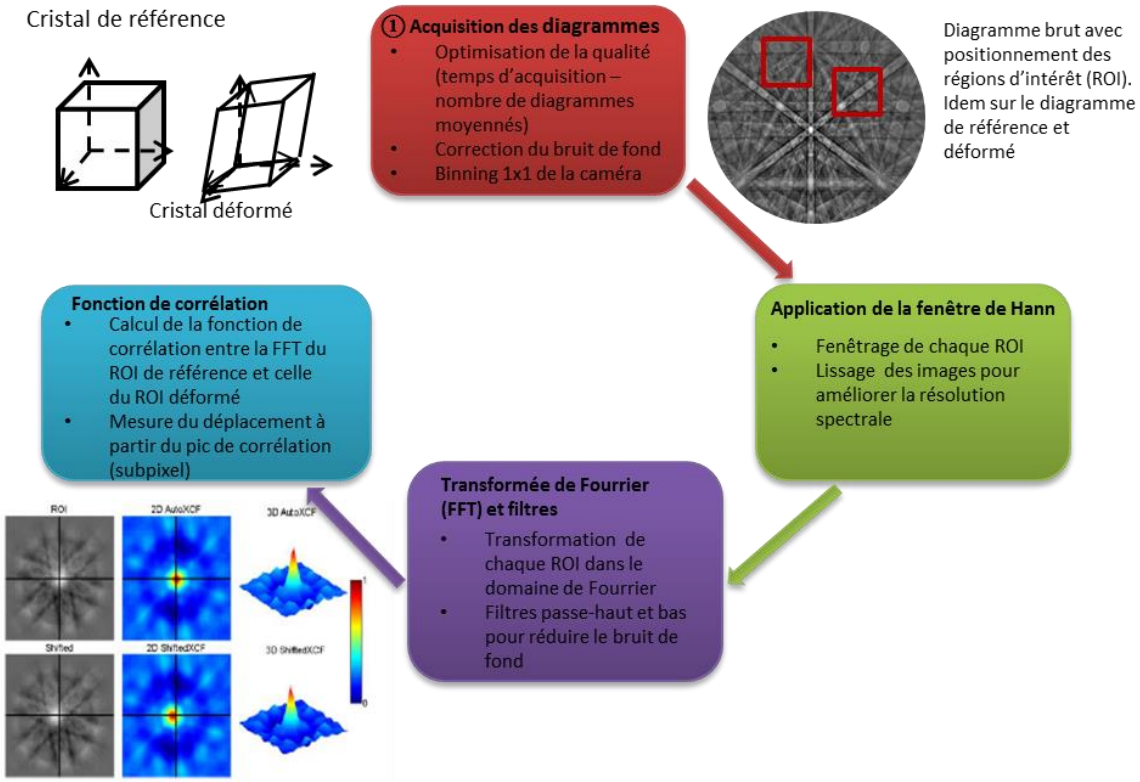


Figure 78 : Méthodologie de la corrélation croisée sur un ROI provenant d'un diagramme de référence et un ROI provenant d'un diagramme déformé [114].

3.4. Calcul du tenseur des déformations élastiques

3.4.1. Modèle géométrique

Le modèle géométrique présenté est celui implémenté dans le logiciel CrossCourt3 (BLG Productions Ltd., Bristol UK, www.blgproductions.co.uk) [104]. Considérons le schéma, Figure 79. Un faisceau d'électrons fixe est envoyé sur un échantillon incliné à 70° et diffracte dans un volume de matière.

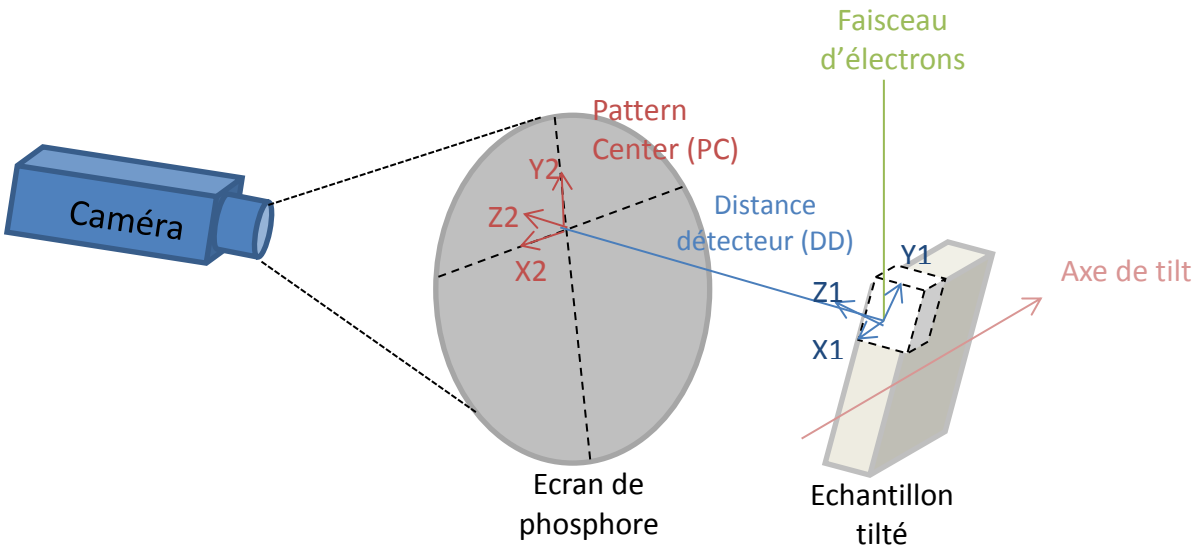


Figure 79 : Schéma illustrant la géométrie constituant le système EBSD et les repères associés.

Le modèle géométrique est simplifié pour une acquisition avant et après déformation de la maille cristalline (Figure 80).

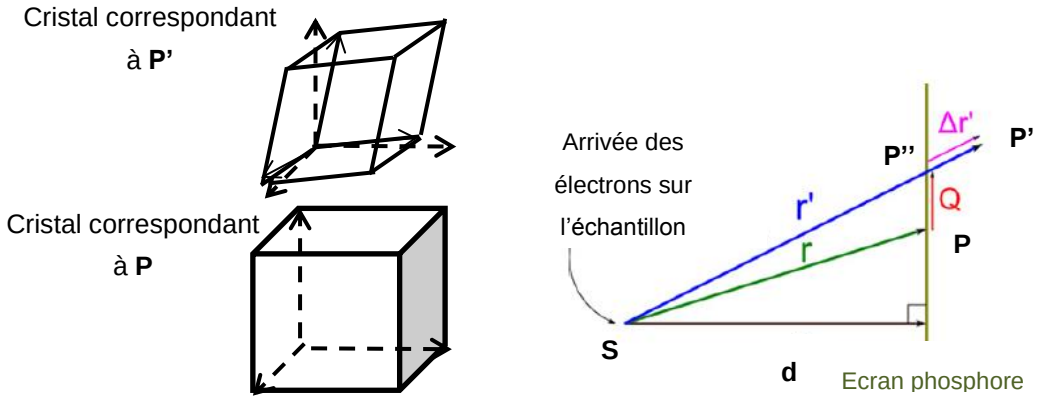


Figure 80 : Modèle géométrique des conditions de diffraction utilisé en HR-EBSD

Le faisceau d'électrons fait diffracter un volume de matière en arrivant sur l'échantillon, point S. Les coordonnées d'un point P sur le cliché de Kikuchi sont données par le vecteur $\vec{r}$. Si la maille cristalline est déformée en S, suivant une transformation de gradient $\underline{\underline{\beta}}$, alors le point P se déplace en P' suivant l'application de la relation, (équation (31)).

$$\vec{r}' = \underline{\underline{\beta}}\vec{r} \qquad (31)$$

Le vecteur $\vec{r}'$ est intercepté sur l'écran au point P''. L'expression du vecteur $\overrightarrow{SP''}$ est obtenue par homothétie du vecteur $\overrightarrow{SP'}$, soit $\vec{r}'$, suivant la relation, (équation (32)).

$$\overrightarrow{SP'} = \vec{r'} - \Delta\vec{r'} \qquad (32)$$

avec Δ une constante.

Soit $\vec{Q}$ le déplacement mesuré entre les point P et P'', la relation géométrique entre les vecteurs $\vec{r}$ et $\vec{r}'$ est donnée par l'équation (33).

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= \vec{r} + \vec{Q} + \Delta\vec{r}' \\ \vec{r}' &= \left(\frac{1}{1-\Delta}\right)(\vec{r} + \vec{Q}) \end{aligned} \qquad (33)$$

Le tenseur $\underline{\underline{\beta}}$, gradient de transformation, est défini à partir de l'équation (34) issue de (31) et (33).

Ainsi
$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \frac{1}{(1-\Delta)} \left[\begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} \right] \qquad (34)$$

Les trois équations (35), (36) et (37) sont obtenues en décomposant l'équation (34) sur chaque direction.

$$\frac{1}{(1-\Delta)} = \frac{1}{Q_x + r_x} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \qquad (35)$$

$$\frac{1}{(1-\Delta)} = \frac{1}{Q_y + r_y} \begin{pmatrix} \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \qquad (36)$$

$$\frac{1}{(1-\Delta)} = \frac{1}{r_z} \begin{pmatrix} \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \qquad (37)$$

Les équations (35) et (37) puis (36) et (37) sont rapprochées afin de réduire à deux le nombre d'équations et de supprimer l'inconnue, Δ :

$$(35) = (37) \qquad \beta_{33} = \frac{1}{Q_x + r_x}(r_x\beta_{11} + r_y\beta_{12} + r_Z\beta_{13}) - \frac{r_x}{r_z}\beta_{31} - \frac{r_y}{r_z}\beta_{32} \qquad (38)$$

$$(36) = (37) \qquad \beta_{33} = \frac{1}{Q_y + r_y}(r_x\beta_{21} + r_y\beta_{22} + r_Z\beta_{23}) - \frac{r_x}{r_z}\beta_{31} - \frac{r_y}{r_z}\beta_{32} \qquad (39)$$

La composante β_{33} est déterminée en utilisant la condition limite de surface libre (équation (43)). Cette dernière est exprimée en fonction des déformations en introduisant la loi de Hooke (équation(40)) dans le repère de l'échantillon (annexe I).

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : \underline{\underline{\varepsilon_{el}}} \qquad (40)$$

avec $\underline{\underline{\sigma}}$, le tenseur de contrainte, $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$, la matrice de Hooke et $\underline{\underline{\varepsilon_{el}}}$, le tenseur de déformation élastique ($\underline{\underline{\varepsilon_{el}}} = \underline{\underline{\varepsilon}}$ mesuré, sous réserve que le système analysé se trouve en situation de comportement élastique, sans déformation libre de contrainte).

En introduisant le gradient de déplacements $\underline{\underline{A}}$, équation (41) :

$$\underline{\underline{\beta}} = \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}} \qquad (41)$$

et une hypothèse de petites déformations, permettant de négliger les termes du second ordre, les déformations et les rotations sont calculées par les parties symétrique et antisymétrique du gradient de déplacement, (équation (42)).

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2}(\underline{\underline{A}}^T + \underline{\underline{A}}) \text{ et } \underline{\underline{w}} = \frac{1}{2}(\underline{\underline{A}}^T - \underline{\underline{A}}) \qquad (42)$$

La condition limite de surface libre est donnée par l'équation (43).

$$\sigma_{33} = \varepsilon_{11}C_{13} + \varepsilon_{22}C_{23} + \varepsilon_{33}C_{33} + 2\varepsilon_{23}C_{34} + 2\varepsilon_{31}C_{35} + 2\varepsilon_{12}C_{36} = 0 \qquad (43)$$

Ainsi, la neuvième composante du gradient de déplacement peut être déterminée, équation (44).

$$\beta_{33} = K_1\{(\beta_{11}-1)K_2 + (\beta_{22}-1)K_3 + (\beta_{12}+\beta_{21})K_4 + (\beta_{23}+\beta_{32})K_5 + (\beta_{31}+\beta_{13})K_6\} + 1 \qquad (44)$$

Avec les constantes K_i fonction des constantes élastiques et de l'angle de rotation entre les deux repères (annexe I).

Nous obtenons ainsi deux équations par ROI avec 8 inconnues. Ce système est résolu en prenant au minimum 4 ROI. Les déformations élastiques et les rotations du réseau sont calculées suivant l'hypothèse des petites transformations avec l'équation (42) introduite précédemment.

Un point important est la détermination du vecteur $\vec{r}$ qui se trouve entre le point d'impact du faisceau d'électron sur l'échantillon et le centre du ROI sur l'écran, point P. Cela nécessite la connaissance du « pattern center » ou point source (PC). Ce point représente la projection du point d'analyse sur l'écran (Figure 79).
Dans le cas du logiciel CrossCourt3, utilisé durant cette thèse, le vecteur $\vec{r}$ est déterminé selon la relation, équation (45).

$$\vec{r} = \overrightarrow{SP} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} PCx * L \\ PCy * L \\ -DD * L \end{pmatrix} \qquad (45)$$

Avec PC_x et PC_y les coordonnées du point source, L la largeur de l'image en pixel, P_x et P_y, les coordonnées du point P sur l'écran et DD la distance détecteur-écran. Le diagramme Kikuchi (1344 x 1024 pixels) est tronqué en une image (1024 x 1024 pixels) dans le logiciel CrossCourt3. Ainsi la largeur de l'image, L, est modifiée en 1024 pixels.

Dans la démarche présentée, le PC, du centre de la cartographie, choisi est obtenu en prenant le barycentre entre l'ensemble des points de mesure de la zone analysée. Sa détermination est ainsi importante et à ré-effectuer à chaque nouvelle acquisition.

3.4.2. Correction du déplacement faisceau

Dans le cas où l'acquisition des Kikuchi est effectuée en gardant l'échantillon fixe et en déplaçant le faisceau, une correction est nécessaire. En effet, lorsque le faisceau se déplace sur l'échantillon, la position du point source évolue en conséquence et on observe sur l'écran le déplacement de la figure de diffraction (Figure 82). Il est impératif de soustraire ce déplacement de celui mesuré par corrélation d'images sous peine d'interpréter l'effet du déplacement du faisceau comme une déformation du cliché.

La correction du déplacement du faisceau est exprimée selon les relations, équations (46) (Figure 81).

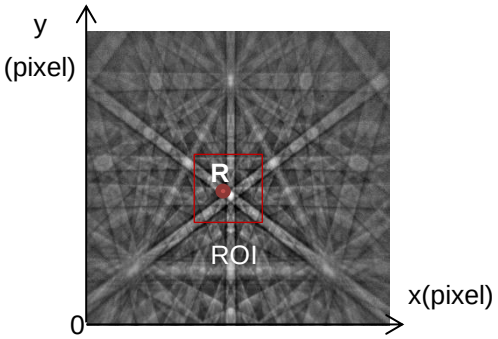


Figure 81 : Diagramme de Kikuchi avec positionnement d'un ROI et du point R, son centre.

$$Q_x^{'} = Q_x + \frac{1}{\eta}\left(-M_x + \frac{(PC_x - R_x)M_y \cos(\alpha)}{DD}\right)$$
$$Q_y^{'} = Q_y - \frac{M_y}{\eta}\left(\sin(\alpha) - \frac{(PC_y - R_y)\cos(\alpha)}{DD}\right) \quad (46)$$

avec $Q_x^{'}$ et $Q_y^{'}$ les déplacements corrigés en pixel, Q_x et Q_y les déplacements mesurés en pixel, η la taille du pixel de la caméra en µm/pixel, α l'angle de tilt, (R_x, R_y) les coordonnées en pixel du centre du ROI à partir de l'angle à gauche et en bas de l'image, (PC_x, PC_y, DD) les valeurs du point sources et la distance détecteur-écran en pixel et (M_x, M_y) les distances entre le point mesuré et celui de référence en µm sur l'échantillon.

Le modèle de correction est géométrique en considérant un échantillon avec une surface parfaitement plane. Le déplacement faisceau est connu (pas d'acquisition) et sa correction permet ainsi de ne prendre en compte que le déplacement engendré par la déformation dans la suite des calculs.

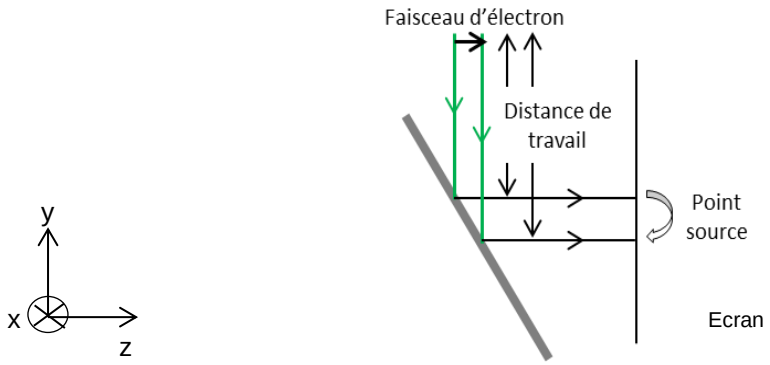


Figure 82 : Illustration du déplacement du point source sur l'écran avec le mouvement du faisceau d'électrons.

Lorsque le faisceau est déplacé dans la direction y (Figure 82), alors que l'échantillon est incliné par une rotation autour de x, il y aura un changement de distance de l'échantillon à l'écran soit une modification de la distance à l'écran. Le mouvement du faisceau modifie la position du point source sur l'écran de phosphore et cela affecte le système de calibration de l'EBSD.
L'EBSD peut compenser automatiquement le déplacement du point source en se calibrant à deux distances de travail et interpoler pour les distances de travail intermédiaires. Il est important de connaître l'étendue des distances de travail pour laquelle le système EBSD reste calibré.

3.5. Sensibilité et justesse de la mesure de déformation par HR-EBSD

Les premières mesures de la déformation élastique à travers les diagrammes EBSD ont été effectuées au début des années 90 par Troost *et al.* [111]. Les auteurs ont annoncé une sensibilité de 10^{-3}. Wilkinson *et al.* [112], ont montré que les déformations peuvent être déterminées avec une sensibilité de 2.10^{-4}. Avec les années, la méthode a été améliorée, permettant d'obtenir une sensibilité de l'ordre de 10^{-4} [104]. Cela correspond à une précision de la désorientation entre deux points de mesure de ±0,006°.
Villert *et al.* [109], s'est penché sur la détermination de la justesse de la mesure à partir de diagrammes simulés. Il l'a évaluée à 10^{-4} soit une erreur maximale de 0,05 pixels. Plancher [113] a déterminé la justesse de la technique HR-EBSD en comparant les mesures avec celles obtenues en micro-Laue dans un alliage métallique déformé plastiquement. Le bon accord entre cette évaluation et les résultats HR-EBSD montre que la valeur "vraie" des déformations du profil semble avoir été correctement appréciée. L'écart des mesures à cette valeur "vraie", en tenant compte de son incertitude, permet d'estimer la justesse des mesures à $3,2.10^{-4}$, pour des valeurs de déformation totale inférieures à 0,5%.

4. CALIBRATION DE LA METHODE ET VALIDATION DU LOGICIEL

Dans le but de s'assurer de l'exactitude des résultats donnés par le logiciel CrossCourt3, une série de tests ont été menés afin de valider la justesse des calculs et de calibrer la méthode.

4.1. Calibration de la méthode de mesure avec le logiciel CrossCourt

Cette étape a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire SMS des Mines de Saint-Etienne.
Un MEB Zeiss Supra 55VP est utilisé pour réaliser les mesures. L'échantillon étudié est monté sur un porte-échantillon possédant un monocristal de silicium et une grille permettant de calibrer le système HR-EBSD (l'alignement des bobines de balayage (scan rot) ; la correction du tilt dans l'image (tilt correction) et la défocalisation automatique permettant de tenir compte du changement de distance de travail avec la position sur la surface (dynamic focus)). On utilise une tension d'accélération de 20 kV, un courant de sonde d'environ 2,4 nA et une distance de travail de 18 mm. Le système EBSD est composé d'une caméra NordlysII (1344x1024 pixels) connecté au logiciel d'acquisition Channel5 avec une taille de pixel de 23,4 µm.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus au laboratoire MSMP des Arts et Métier d'Aix-en-Provence. Le MEB est un JEOL 7001F LV, équipé d'un détecteur EBSD avec une caméra Nordlys (1344x1024 pixels). Sa calibration indique une taille de pixel de 24 µm. La tension d'accélération est de 20 kV et la distance de travail est de 20 mm.

4.1.1. Définition des paramètres d'acquisition et de traitement des diagrammes

4.1.1.1. Paramètres testés

Différents paramètres ont été testés avant et lors de l'acquisition, afin d'évaluer leur impact sur le calcul des déformations, Tableau 20. Elles peuvent provenir de la calibration du MEB/EBSD, de la préparation de l'échantillon, des paramètres d'acquisition et du traitement par le logiciel CrossCourt3.

Sources d'erreur	Tests	Résultats
Travailler sur le polissage jusqu'à l'OPU	Les échantillons ont été polis jusqu'à 1 micron et OPU en s'assurant de la meilleure planéité possible de la surface le long de l'épaisseur.	La planéité de la surface est vérifiée au microscope optique et au MEB.
Positionner correctement le barreau	Son parallélisme est vérifié au microscope optique puis au MEB.	Positionnement validé.
Orientation du détecteur	Modification des valeurs dans CrossCourt.	Entraîne une variation des déformations de ±0,0001 < limite de détection.
Rotation du scan	Vérification du déplacement du faisceau en X et Y.	Validé
Taille du pixel de la caméra	Calibration et modification dans CrossCourt ±1µm.	Les ordres de grandeurs des déformations sont similaires mais les signes changent.
Tilt	Modification du tilt dans CrossCourt ±1°.	Entraîne une variation des déformations de ±0,0001 < limite de détection.
Distorsion de la CCD	Placement d'une grille derrière l'écran phosphore.	Les distorsions sont très marquées au bord de l'image (barillet). Les ROI sont à placer seulement au centre du diagramme.
Bruit de fond	Acquisition du bruit de fond défocalisé et en dehors de l'échantillon.	La défocalisation suffit.
Nombre et placement des ROI	Modification du nombre 4, 20, 40 et placement aléatoire.	Le nombre de 20 est optimisé. Le placement des ROI est nécessairement au centre et il doit être conservé aléatoire ou non pour assurer les comparaisons.

Tableau 20 : Récapitulatif des paramètres testés pour l'optimisation de l'acquisition et du traitement des cartographies EBSD.

Ces paramètres sont ainsi optimisés pour chaque acquisition. Le dernier paramètre à tester est le mode de déplacement faisceau ou platine.

4.1.1.2. Mode de déplacement faisceau ou platine

Pour cette étude, le choix s'est porté sur un échantillon de silicium monocristallin de par sa capacité de diffraction et la bonne qualité des EBSPs.

Les échantillons sont coupés sous forme de barreau de dimensions 30 x 5 x 0,66 mm^3, provenant d'un wafer. Le wafer de silicium est décrit, Figure 83, par une surface supérieure parallèle au plan (100) du silicium. Le méplat du wafer est parallèle à la direction cristalline [100].

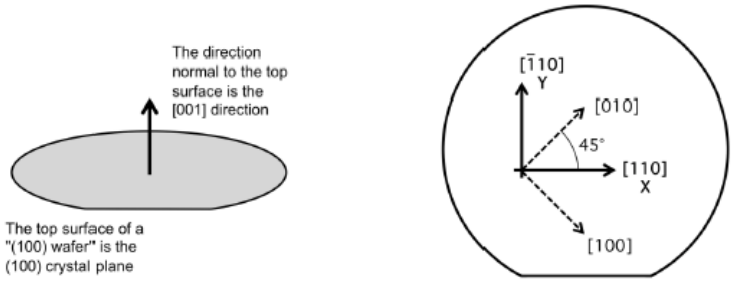


Figure 83 : Orientation cristallines d'un wafer (100).

Dans un premier temps, l'analyse est effectuée sur la face polie d'un barreau **non contraint**. Les acquisitions sont effectuées dans des conditions semblables aux laboratoires MSMP et SMS. Nous nous attendons, dans ce cas, à ne mesurer aucune déformation, c'est-à-dire obtenir des résultats inférieurs à 10^{-4}, la limite de détection.
L'échantillon est incliné à 70°, la tension d'accélération est de 20 kV. La cartographie est acquise sur 1,2 x 0,9 mm avec un pas de 100 µm, soit 12 points sur x et 9 points sur y.

Dans le premier cas, l'acquisition est effectuée avec un faisceau d'électrons fixe et donc avec le **déplacement de la platine MEB**, les cartographies, Figure 84, sont obtenues.

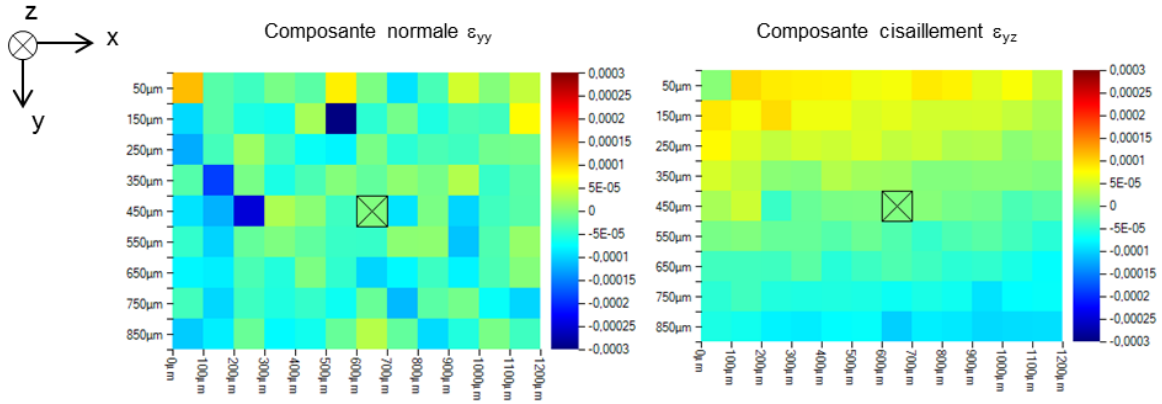


Figure 84 : Cartographies des composantes de déformation ε_{yy} et ε_{yz} lors d'une acquisition en scan job sur du silicium non contraint (pas de 100 µm).

Nous constatons que les niveaux de déformation sont faibles et homogènes sur l'ensemble de la zone analysée. En effet, les valeurs maximales sont proches de 10^{-4}, la limite de détection. De plus, les déplacements sont désormais de l'ordre de 0,05 pixel sur y et 0,04 pixel sur x, en bonne correspondance avec la limite de sensibilité.

Dans le cas où l'acquisition est effectuée avec un **déplacement du faisceau** sur l'échantillon. Le déplacement du faisceau entraîne le déplacement de l'ensemble de l'EBSPs (paragraphe 3.4.2.). Le point de référence est choisi au centre de la zone d'acquisition.

Une correction est ainsi nécessaire et son application devrait permettre de retrouver des niveaux de déformation faibles. Cependant, nous constatons que ces déplacements augmentent lorsque le faisceau s'éloigne du centre. Sur la Figure 85 sont données les composantes de la déformation normale ε_{yy} et de cisaillement ε_{yz}.

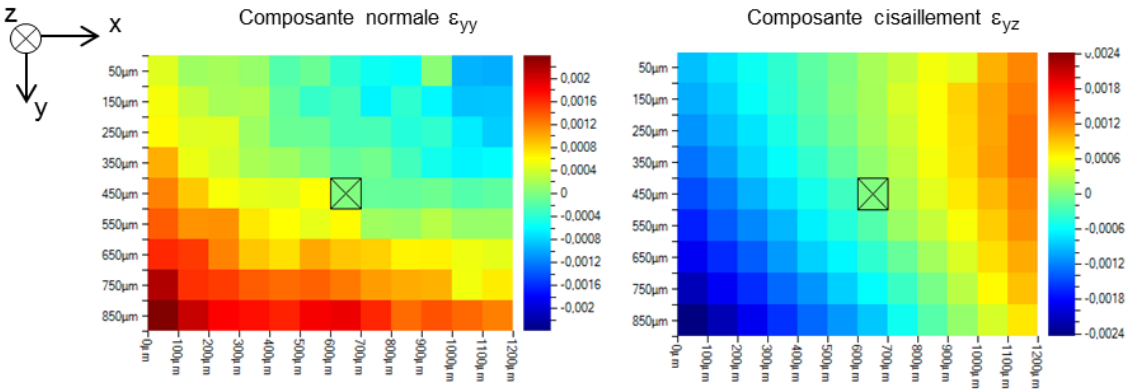


Figure 85 : Cartographies des composantes de déformation ε_{yy} et ε_{yz} lors d'une acquisition en déplacement faisceau sur du silicium non contraint (pas de 100 µm).

Le déplacement selon y peut atteindre 3 pixels et selon x, 1 pixel. Cela entraîne de forts niveaux de déformation, jusqu'à 2.10^{-3}.

L'analyse des cartographies avec déplacement du faisceau montre que les déplacements deviennent supérieurs à 0,05 pixel et peuvent dépasser le pixel lorsque la taille des cartographies est supérieure à ±60 µm en y et ±150 µm en x.
Il est ainsi nécessaire d'utiliser le déplacement de l'échantillon plutôt que celui du faisceau lorsque la zone à analyser est supérieure à ces dimensions afin d'éviter la correction qui induit de fortes erreurs. Cependant, il est important de noter que le déplacement de la platine est moins précis que celui du faisceau et cela devient délicat lorsque la zone est inférieure à 100 µm et donc que le pas d'acquisition est en dessous des 1 µm. Dans ce cas, le déplacement du faisceau est envisageable. **En effet, pour un échantillon soigneusement positionné et une cartographie de taille limitée à ±60 µm en y et ±150 µm en x, ce modèle de correction est satisfaisant**.

Dans le cas de cartographies de taille plus importante, il sera nécessaire de contrôler avec précision le positionnement de l'échantillon dans le microscope et la planéité de la surface de manière à éviter les artefacts liés au balayage [129]. En effet, tout écart à la planéité de la surface introduit une correction erronée de la position du point source.

4.1.1.3. Limitation de la désorientation

Un test élaboré à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, à partir de Kikuchi simulés, permet de vérifier la réponse de CrossCourt3 (CC) lorsque de fortes rotations sont introduites. Les rotations selon les axes X et Y sont imposées entre 0 et 5° avec un pas de 0,5°. Un logiciel de corrélation d'images des Kikuchi développé au SMS, StrainCorrelator (SC), est utilisé afin de comparer les résultats. Un état récent de la technique est présenté dans la référence [130]. StrainCorrelator a une option

supplémentaire de pré-rotation du cliché qui permet de redresser les diagrammes avec une forte rotation et ainsi faciliter la mesure des déplacements. En effet, la mesure des déplacements par corrélation ne donne des résultats exacts que pour deux images identiques et translatées. Lorsque la transformation mécanique du cristal génère une forte désorientation, la forme des éléments du cliché change à cause de l'effet de la projection sur l'écran. Pour seulement 3° de désorientation l'erreur atteint 10^{-3} [115]. La Figure 86 décrit la procédure de pré-rotation d'un cliché de Kikuchi de référence avec la désorientation mesurée par rapport au cliché « current », déformé.

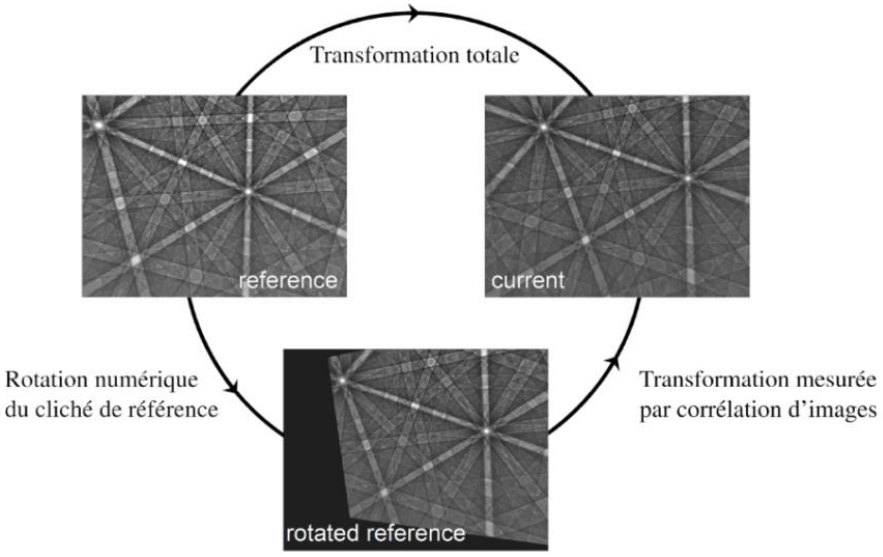


Figure 86 : Procédure de pré-rotation d'un cliché de Kikuchi avant corrélation d'images, permettant de tenir compte d'une désorientation supérieure à 1° avec le cliché de référence [115].

Cette méthode consiste à transformer l'une des deux images afin de pouvoir réaliser la corrélation sur deux clichés avec la même orientation apparente [114, 115]. En utilisant le modèle géométrique, une image est tournée numériquement de la désorientation approximative entre les deux clichés (obtenue par la mesure EBSD classique). La transformation corrigée de l'effet de rotation est estimée par corrélation d'images. La transformation totale, $\underline{\underline{F_{tot}}}$, est reconstruite comme la composition de la rotation, $\underline{\underline{F_r}}$ et de la transformation mesurée, $\underline{\underline{F_m}}$, soit $\underline{\underline{F_{tot}}} = \underline{\underline{F_r}}.\underline{\underline{F_m}}$.

La cartographie test est traitée par les deux logiciels, StrainCorrelator, avec l'option de pré-rotation et CrossCourt3. La Figure 87 donne l'évolution de la hauteur du pic de la fonction de corrélation indiquant sa qualité.

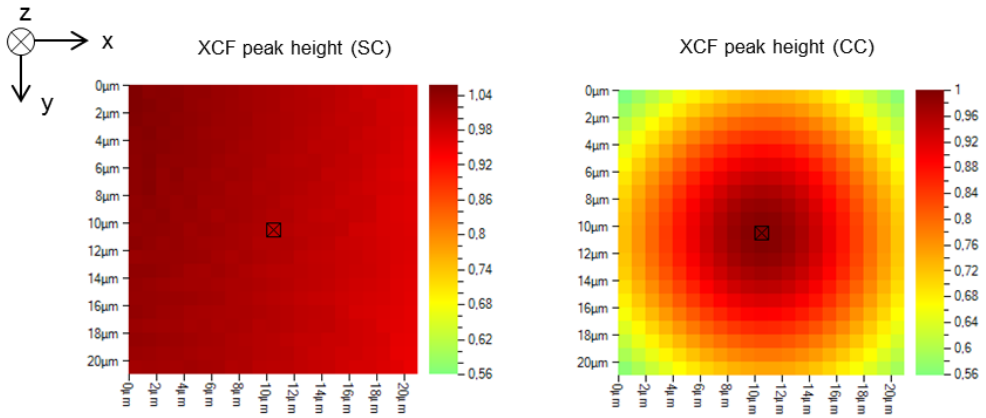


Figure 87 : Hauteur du pic de corrélation normalisée avec et sans pré-rotation des Kikuchi.

La comparaison des hauteurs de pics de corrélation, avec la pré-rotation et sans, montre que ce paramètre se dégrade et passe d'une valeur moyenne de 0,98 sur l'ensemble de la cartographie provenant de StrainCorrelator, à des valeurs largement en-dessous (jusqu'à 0,56) lorsque la désorientation dépasse les 2° sur la cartographie de CrossCourt3.
Ainsi avec le logiciel CrossCourt3, il est conseillé de vérifier que la désorientation entre les deux zones du grain analysé ne dépasse les 2°.

La justesse des calculs implémentés dans le logiciel CrossCourt3 est ensuite évaluée sur des tests simples supplémentaires.

4.1.2. Justesse des calculs

Cette étape consiste à vérifier les procédures de calcul des déformations et des contraintes du logiciel CrossCourt3, au moyen de diagrammes synthétiques, dans des cas simples avec solution analytique. Ce test a été élaboré par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les résultats sont comparés à la solution analytique et aux données du second logiciel, StrainCorrelator.

Des diagrammes EBSD pour du cuivre (Figure 88) ont été générés dans un état non-contraint (référence) et un état de contrainte plane $\sigma^{sample} = \begin{pmatrix} N & 0 & 0 \\ 0 & -N & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} avec\ N = 200MPa.$

Dix orientations distinctes ont été utilisées, correspondant à l'orientation cube tournée autour de l'axe z d'un angle θ variant de 0° à 45° par pas de 5°.

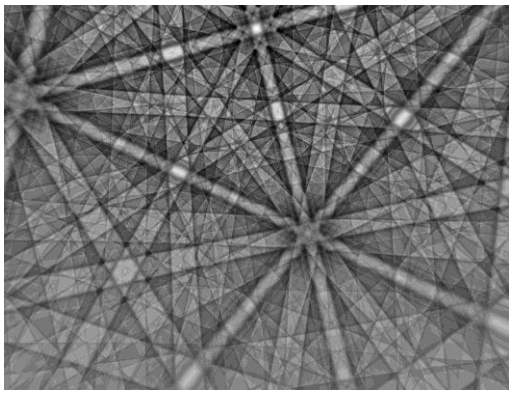


Figure 88 : EBSP de référence simulé d'un échantillon de cuivre non contraint

Les différentes composantes de déformation et de contrainte sont comparées, Tableau 21, dans les axes de l'échantillon en fonction de l'angle de rotation du cristal, pour les calculs analytiques, les mesures de StrainCorrelator et les mesures de CrossCourt3.

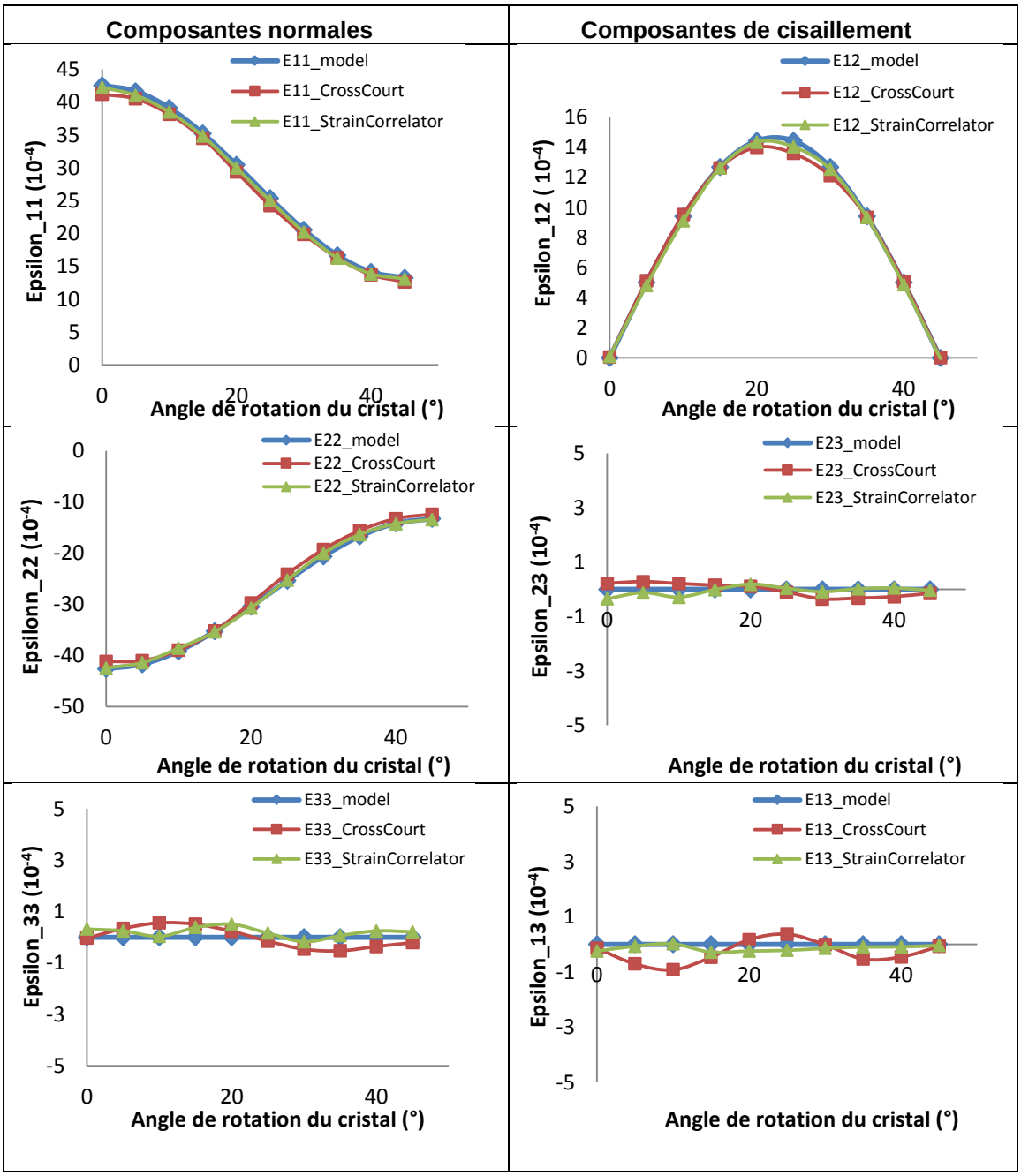


Tableau 21 : Comparaison des composantes du tenseur de déformation dans le cas de l'essai simulé entre le modèle, StrainCorrelator et CrossCourt.

Les graphiques représentant les composantes de déformation montrent un bon accord entre le modèle analytique et les mesures effectuées par les deux logiciels (dans la limite de la précision de $1x10^{-4}$).

Les graphiques, Tableau 22, représentent les contraintes calculées, exprimées dans le repère de l'échantillon, en fonction de l'angle de rotation θ du cristal.

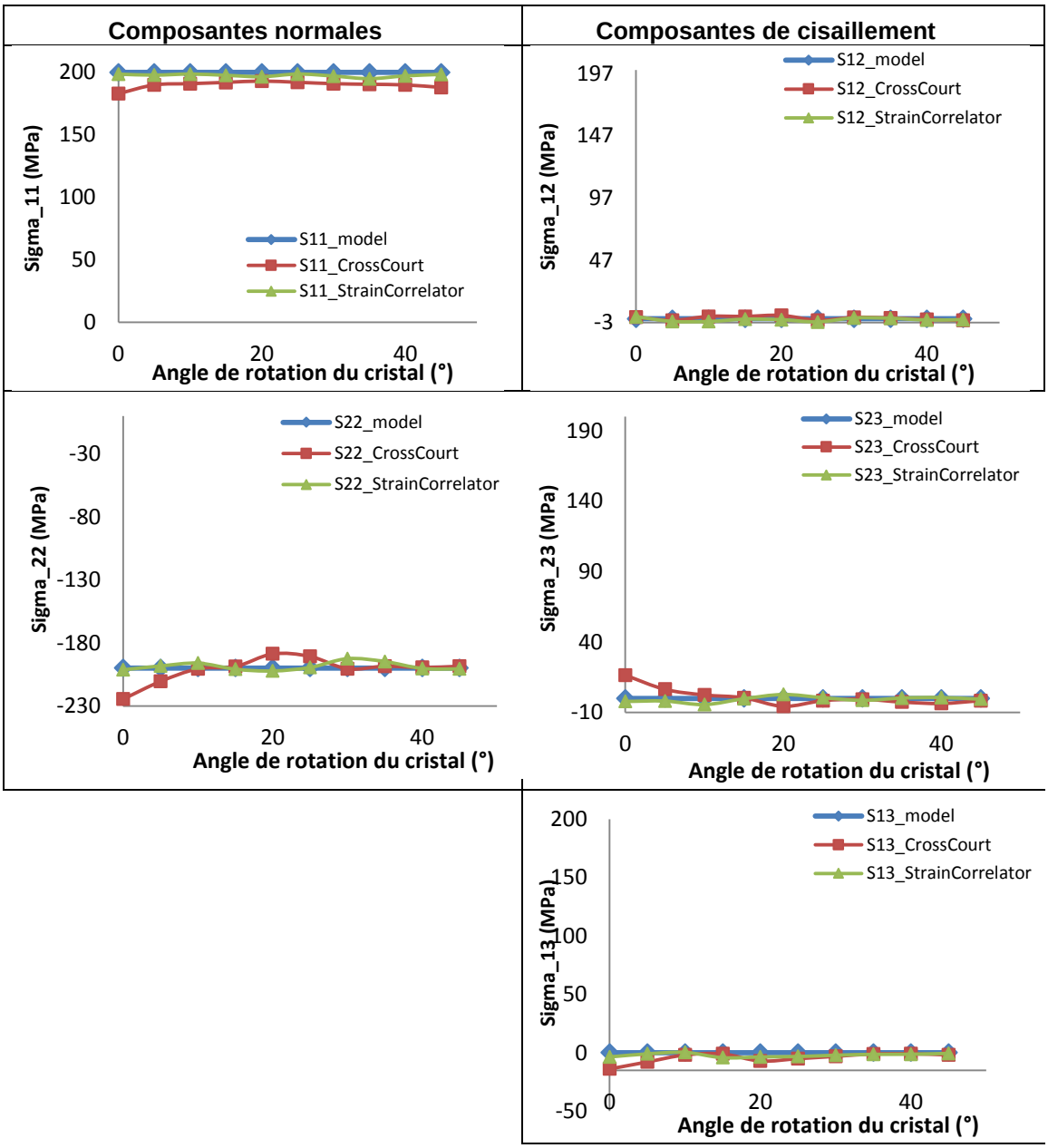


Tableau 22 : Comparaison des composantes du tenseur de contrainte dans le cas de l'essai simulé entre le modèle, StrainCorrelator et CrossCourt.

CrossCourt3 et StrainCorrelator reproduisent correctement les contraintes imposées. Cette première étape de validation du logiciel CrossCourt montre des résultats encourageants dans le cas d'un essai avec diagrammes simulés. En effet, la comparaison des composantes des tenseurs des déformations et contraintes avec le modèle est satisfaisante.

4.2. Application sur un essai de flexion 4 points

Dans un second temps, un essai mécanique simple a été choisi : un essai de flexion quatre points sur un barreau de silicium monocristallin (in-situ). Le montage est représenté sur la Figure 89.

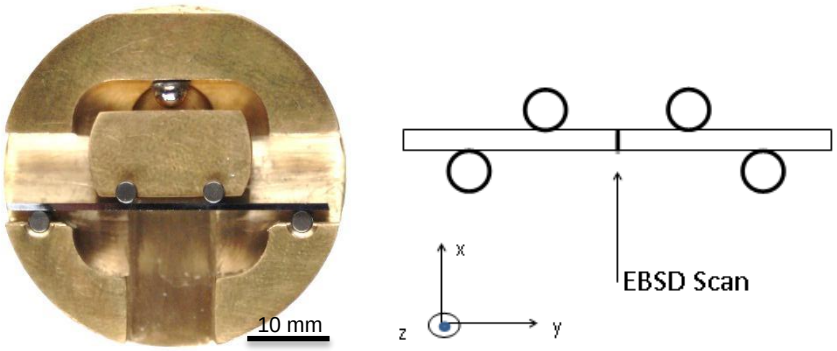


Figure 89 : Montage de l'essai de flexion 4 points sur un barreau de silicium et schéma associé.

Plusieurs lignes de 34 points ont été acquises par déplacement de la platine selon l'épaisseur (direction X) avec un pas de 20 µm. Les points expérimentaux sont comparés aux résultats attendus avec un modèle par éléments finis simulant l'essai avec une flèche de 200 µm mesurée au microscope optique (Figure 90).

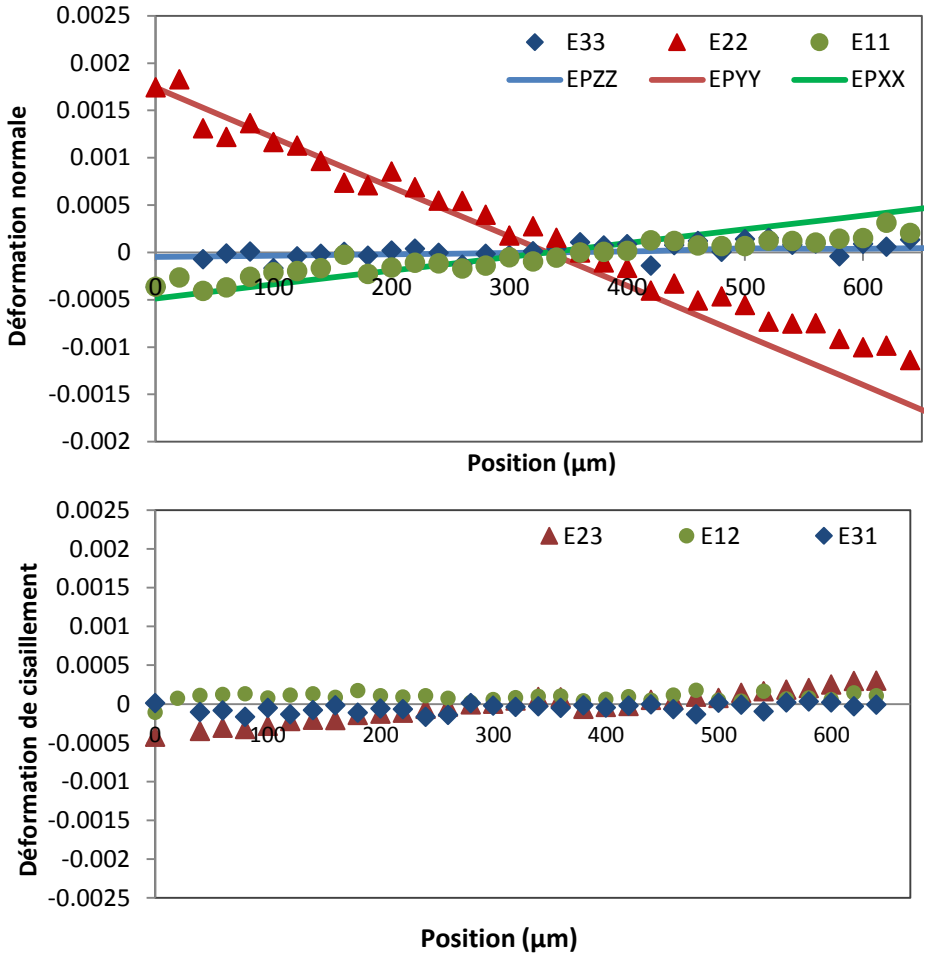


Figure 90 : Evolution des composantes de la déformation mesurées par CrossCourt3 et calculées par le modèle EF de l'essai de flexion.

Nous obtenons une bonne correspondance entre modèle et résultats expérimentaux pour les composantes normales de la déformation. En ce qui concerne les composantes de cisaillement, le modèle prévoit des déformations nulles. Cependant, les points en extrémités présentent des niveaux de déformation supérieurs à 10^{-4}, montrant l'importance de la planéité de l'échantillon sur les résultats.

4.3. Bilan de la validation et calibration du logiciel CrossCourt3

Les différents paramètres d'acquisition et de traitement ont été définis et validés.
L'étape de validation sur cartographies simulées a permis de mettre en évidence que :

- Les calculs des tenseurs de déformation et contrainte sont effectués correctement par CrossCourt.3 (en respectant la condition de petites déformations).
- La corrélation croisée commence à introduire des erreurs lorsque la rotation du diagramme de kikuchi est au-delà de **2°**.

L'étape de calibration sur silicium a permis de déterminer le mode d'acquisition des diagrammes. Pour des cartographies avec des dimensions inférieures à **60 µm en y et 150 µm en x avec un pas inférieur à 10 µm**, le déplacement faisceau, plus précis est conseillé et la correction associée est satisfaisante. Au-delà, le déplacement platine est préférable afin de ne pas utiliser la correction du déplacement faisceau.

5. 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'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 $at.cm^{-2}$), c'est-à-dire, le nombre d'atomes implantés par unité de surface, est contrôlée. Nous avions à notre disposition les échantillons décrits dans le Tableau 23.

	UO_2	**UO_2**	**CeO_2**	**$(U,Gd)O_2$**
Condition d'implantation	Xénon 390 keV 5.10^{15}ions.cm^{-2}	Hélium 60 keV 2.10^{16}ions.cm^{-2}	Xénon 220 keV 10^{16} ions.cm^{-2}	Xénon 800 keV 10^{17}ions.cm^{-2}
Constantes d'élasticité (25 °C) [119] [130]	C_{11}= 396 GPa, C_{12}= 121 GPa, C_{44}= 64 GPa	C_{11}= 396 GPa, C_{12}= 121 GPa, C_{44}= 64 GPa	C_{11}= 403 GPa, C_{12}= 150 GPa, C_{44}= 60 GPa	C_{11}= 396 GPa, C_{12}= 121 GPa, C_{44}= 64 GPa

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

Les échantillons 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-5%H_2 [132] [133]. Elles présentent des grains d'un diamètre moyen de 18 µm et une densité de 10,74 g.cm^{-3} (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_2, 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).

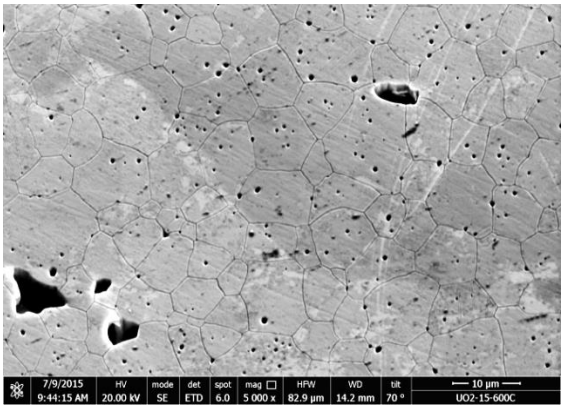


Figure 91 : Image MEB en SE de la surface d'un échantillon d'UO_2 après polissage et recuit 1400°C 4h sous Ar/5%H_2.

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_2

A température ambiante, la limite de solubilité de l'Hélium dans l'UO_2 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_2 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^{15} ions.cm^{-2}) 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_2 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.

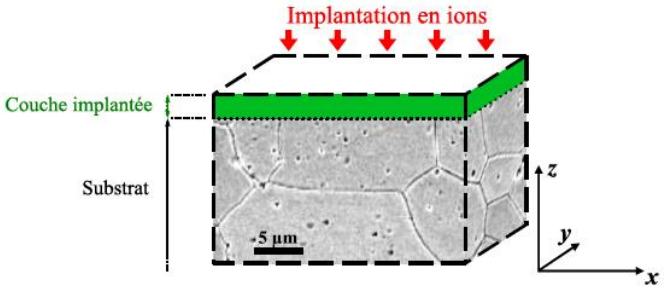


Figure 92 : Implantation d'ions en surface d'un polycristal d'UO_2 [86]

Les résultats obtenus sur l'ensemble des céramiques implantées en xénon du Tableau 23 sont similaires. Ainsi, seuls ceux sur l'UO_2 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.

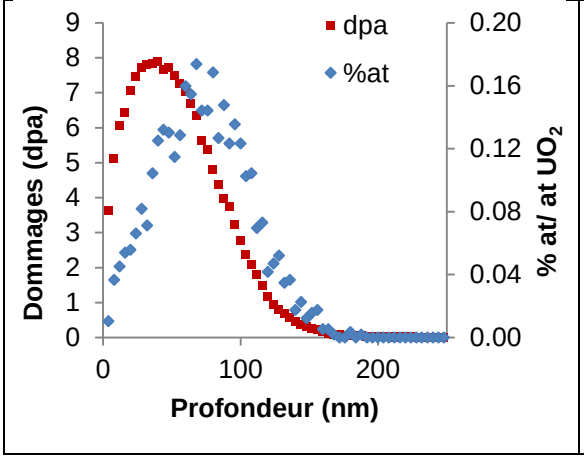
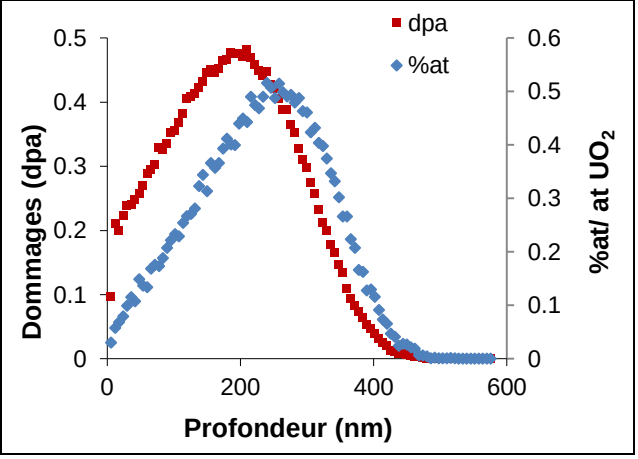
UO_2 Xénon 390 keV 5.10^{15} ions/cm^2	UO_2 Hélium 60 keV 1.10^{16} ions/cm^2
	

Tableau 24 : Conditions d'implantation et profils d'implantation SRIM (Xe et He) des échantillons d'UO_2 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_2 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_2 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_2 implanté en He préalablement caractérisé par HR-DRX,
2. Une étude croisée HR-EBSD/HR-DRX sur un polycristal UO_2 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_2 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_2 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, ξ, est de la forme (équation (47) :

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

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).

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

Avec $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur des contraintes, $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ 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 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, 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) :

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

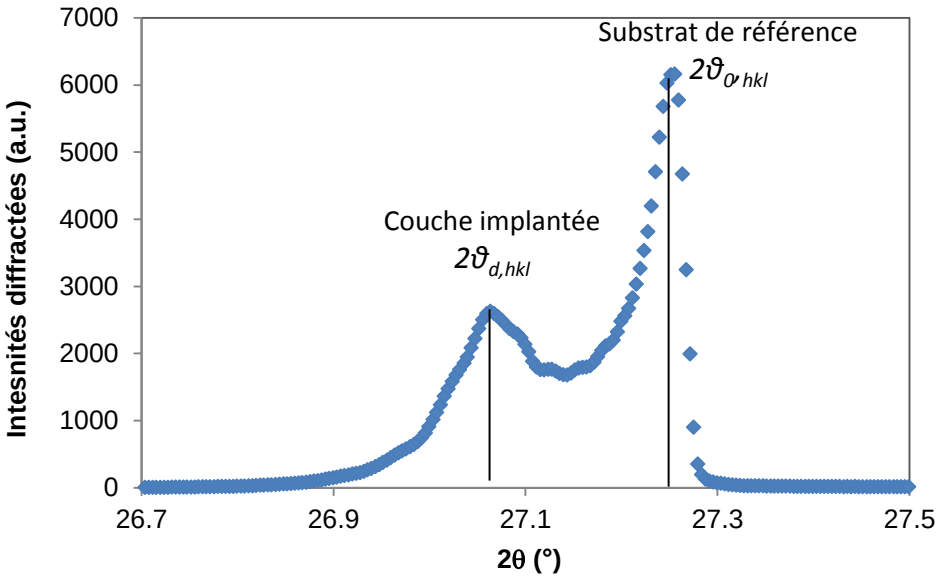


Figure 93 : Exemple de diffractogramme HR-DRX en θ/2θ.

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'EBSD

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-EBSD 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).

$$\underline{\underline{\varepsilon_{el}}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon_s}} \qquad (51)$$

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'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 *2θ*, équation (52). Pour des rayons X de 8 keV (énergie correspondant à la longueur d'onde de 0,15498 nm), L vaut 7,7 µm dans l'UO_2 [137].

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

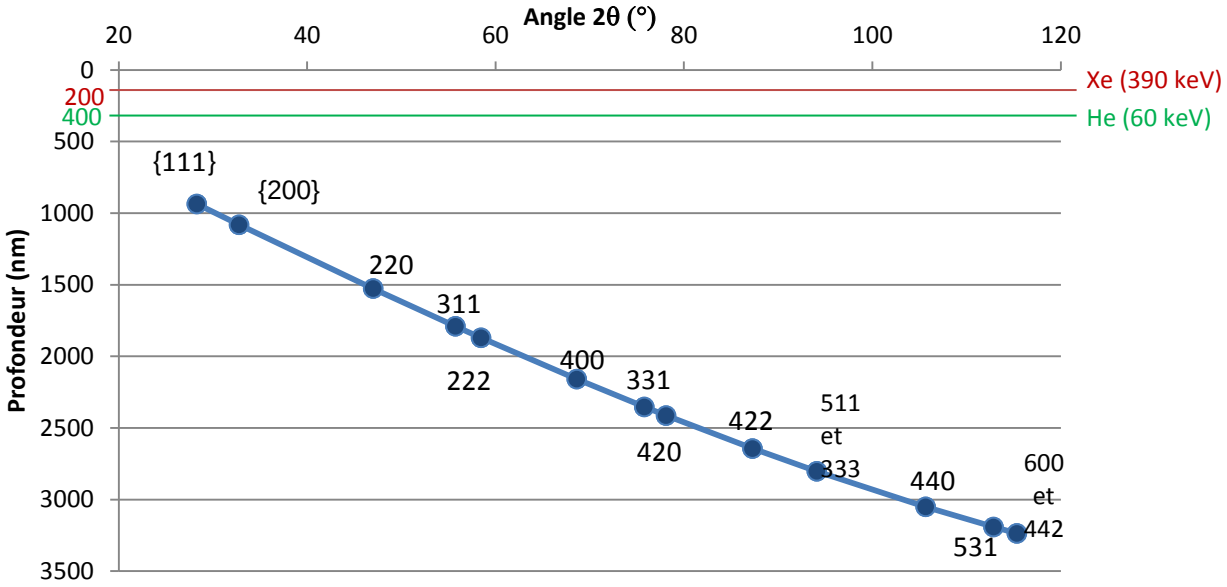


Figure 94 : Profondeurs sondées par DRX dans l'UO_2 en fonction de l'angle 2θ pour une énergie de 8 keV, calculées avec une atténuation de 90% de l'intensité du rayon diffusé. Cas d'une mesure en géométrie symétrique.

Pour les deux échantillons d'UO_2 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^2 (horizontal x vertical). Les données sont enregistrées par un détecteur XPAD3 2D (560×120 pixels avec une taille de pixel de 130 µm) 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_2 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_2 implanté en hélium 60 keV

La Figure 95 présente les diffractogrammes de l'échantillon d'UO_2 vierge, sans implantation, de l'UO_2, décrit précédemment, implanté hélium avec une fluence de 10^{16} ions.cm^{-2} et l'UO_2 implanté hélium avec une fluence de 4.10^{16} ions.cm^{-2}. 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 Δd/d0 défini de la relation (49).

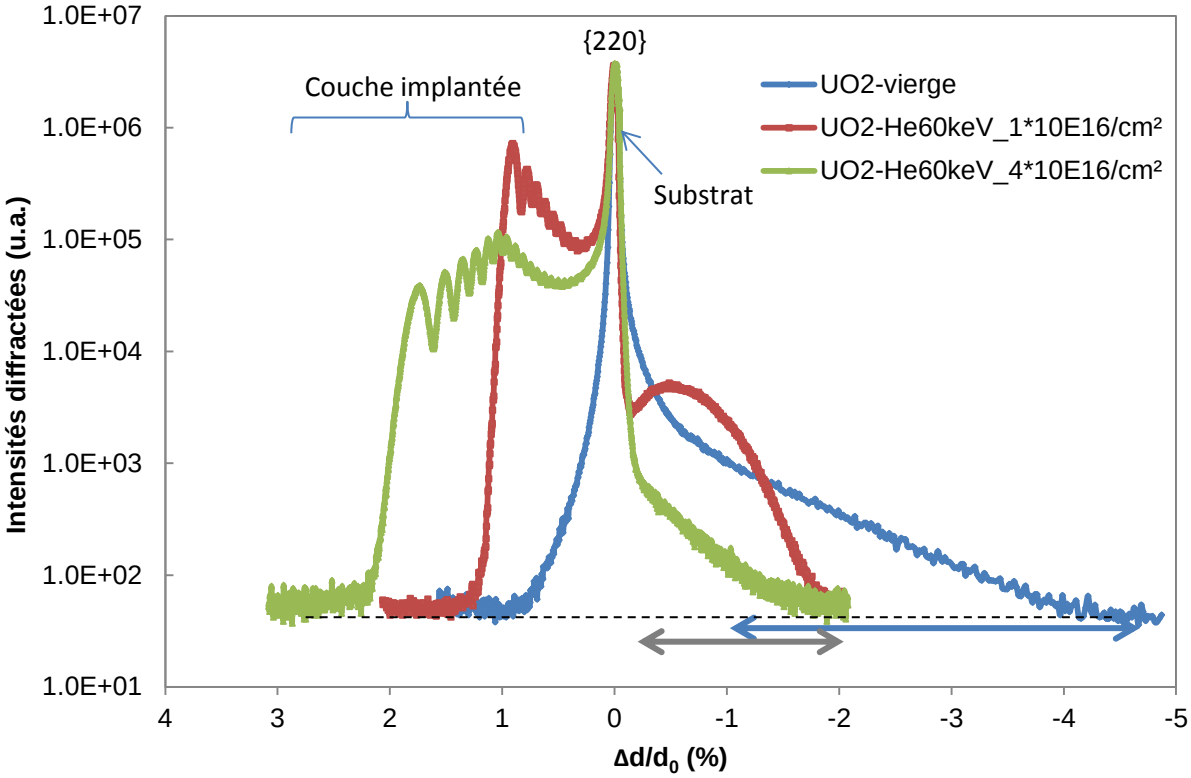


Figure 95 : Diffractogrammes du pic {2 2 0} des échantillons d'UO_2 avant et après implantation en hélium pour deux fluences (diagrammes normalisés par rapport à l'intensité maximale du substrat pour la comparaison).

Pour les deux fluences présentées, la raie de diffraction {2 2 0} obtenue sur les polycristaux d'UO_2 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 diffractogrames 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_2 implanté hélium, 60 keV, aux fluences de 10^{16} et 4.10^{16} ions.cm^{-2}.

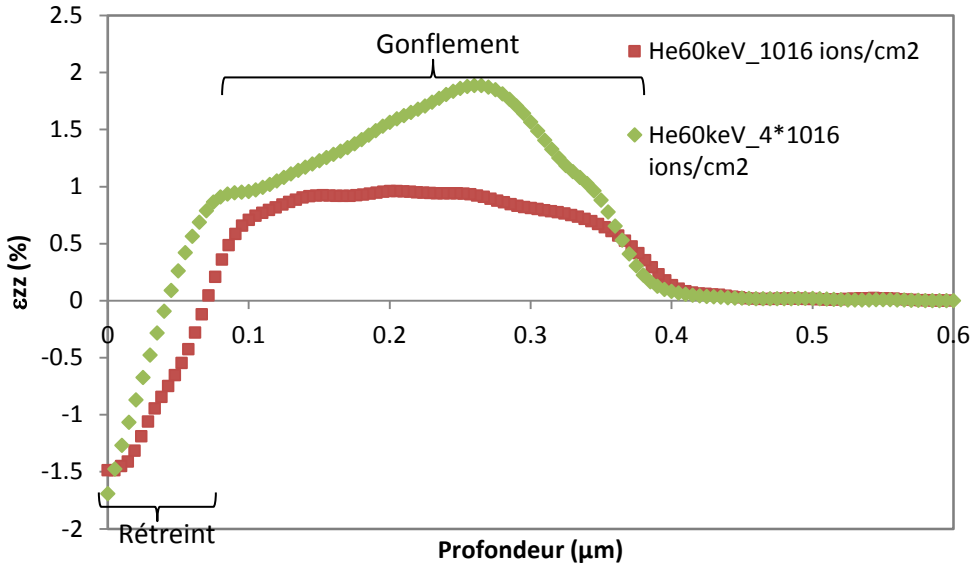


Figure 96 : Profils en profondeur de la déformation ε_{zz} pour les échantillons UO_2 implantés hélium, 10^{16} ions.cm^{-2} et 4.10^{16} ions.cm^{-2} sur un grain orienté {2 2 0}.

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 µm 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 µm 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'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 (4.10^{16} ions.cm^{-2}), 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'UO_2 implanté en xénon (pas d'acquisition 0,004°).

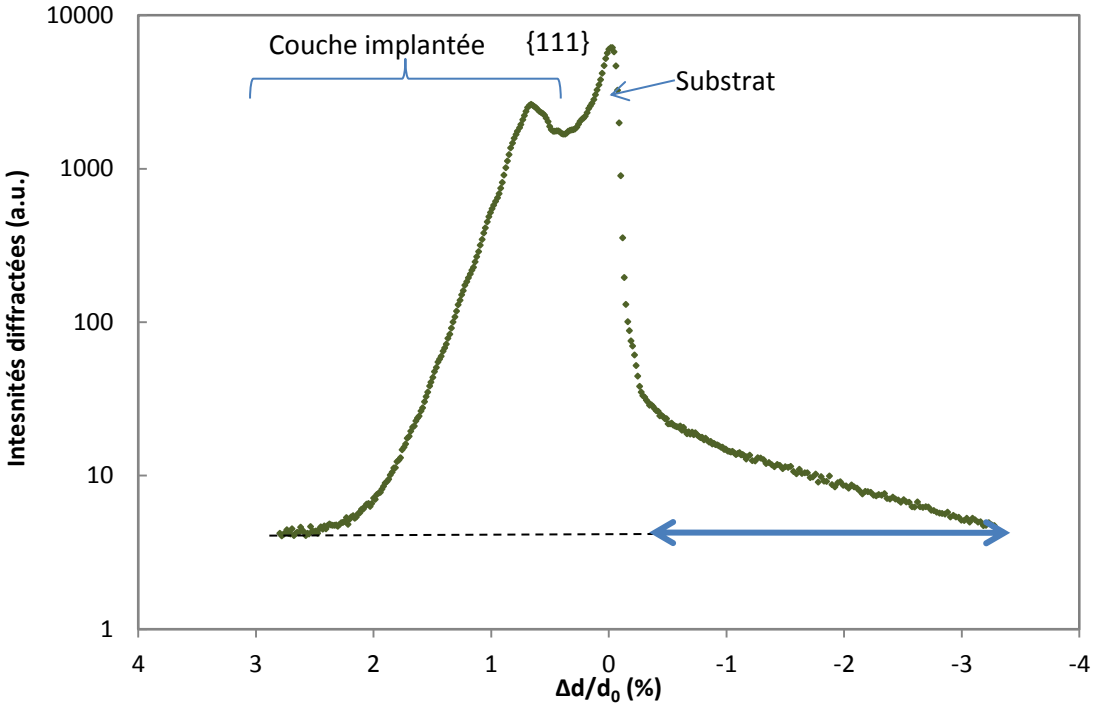


Figure 97 : Diffractogramme du pic {1 1 1} obtenu sur l'UO_2 implanté en xénon par µ-DRX.

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_2 implanté en hélium 60 keV avec une fluence de 4.10^{16} ions.cm^{-2} (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.

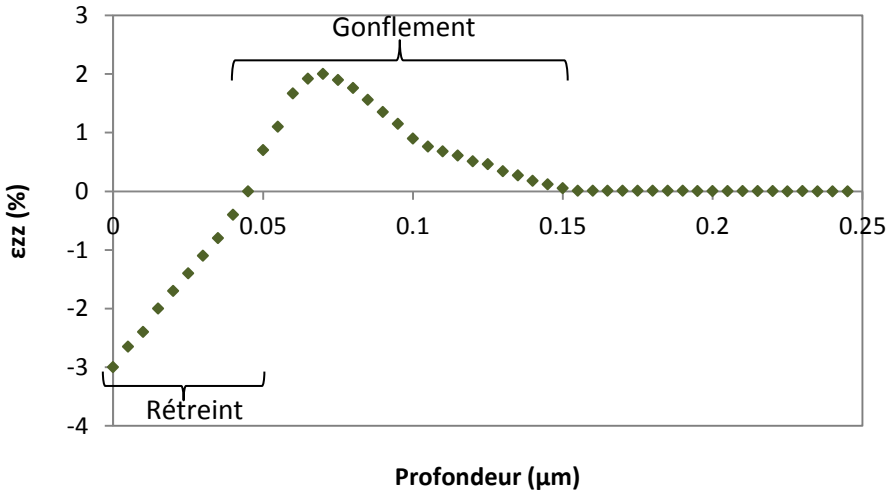


Figure 98 : Profil en profondeur de la déformation ε_{zz} pour l'échantillon UO_2 implanté xénon, 5.10^{15} ions.cm^{-2} (qualitatif) sur un grain orienté {1 1 1}.

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 µm 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'UO_2, avant implantation, possèdent en surface une fine couche de « pollution ».
Cette zone polluée semble posséder la même structure que l'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 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 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 4.10^{16} ions.cm^{-2}, respectivement. Dans le cas de l'implantation xénon à une fluence de 5.10^{15} ions.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 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_2 (Casino [77]).
Ainsi, l'EBSD est sensible à l'extrême surface des échantillons d'UO_2. 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_2 implanté en hélium 60 keV

L'échantillon d'UO_2 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 déposition 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).

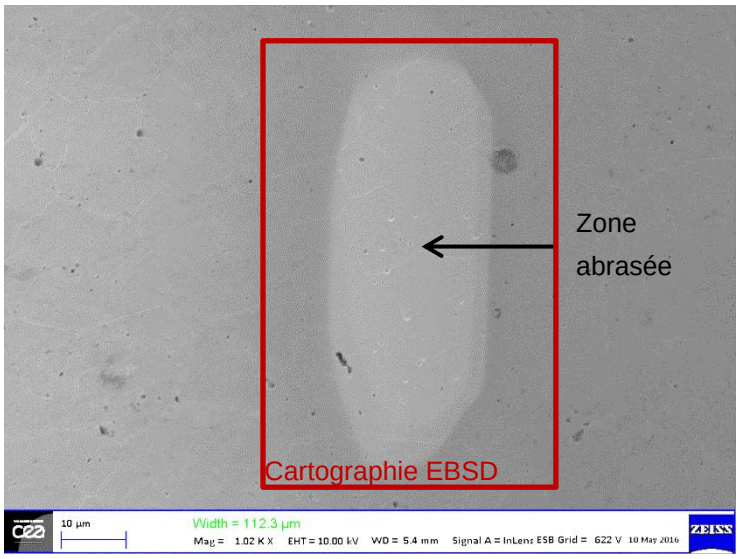


Figure 99 : Image MEB de la zone abrasée au FIB sur l'échantillon d'UO_2 implanté en hélium.

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 µm. La Figure 100 donne les premiers résultats basés sur le traitement des désorientations par les logiciels Channel 5 et CrossCourt.

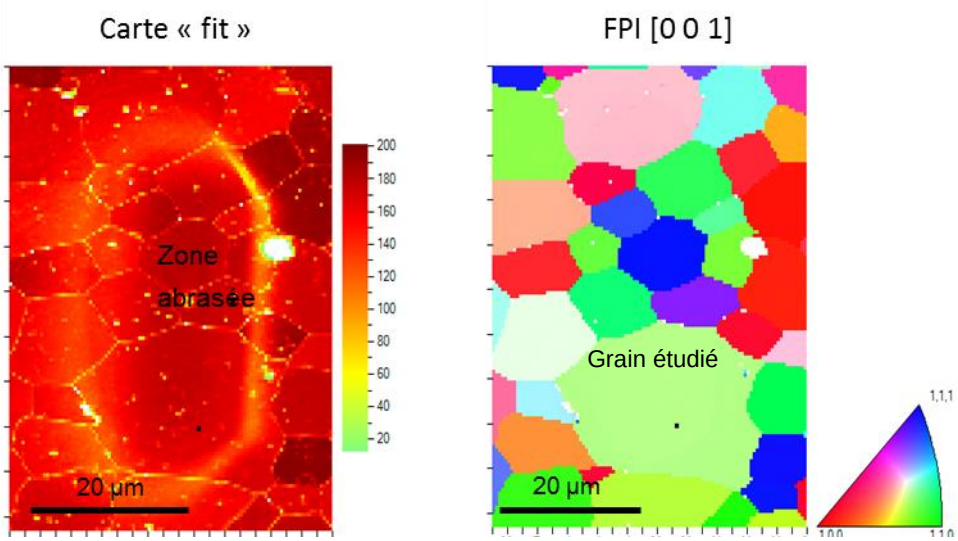


Figure 100 : Cartographies de la zone abrasée - Fit et Figure de pôle inverse de la normale à la surface de l'échantillon UO_2 implanté en hélium.

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° 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 ε_{xx} et ε_{zz} du tenseur de déformation élastique.

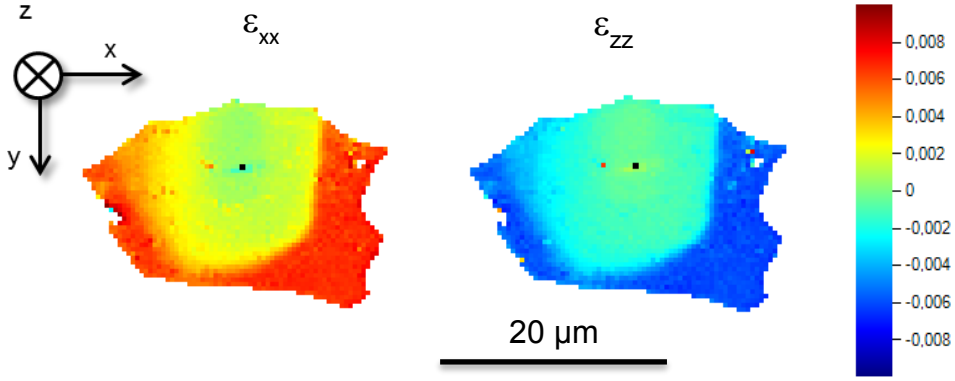


Figure 101 : Cartographies des composantes ε_{xx} et ε_{zz} du tenseur de déformation élastique de l'échantillon UO_2 implanté hélium sur un grain avec une orientation proche de {1 1 0}.

Les niveaux de déformations obtenus dans le cas des composantes de cisaillement sont inférieurs à 1.10^{-3}. Les composantes normales, ε_{xx} et ε_{yy} sont positives de l'ordre de $6,5.10^{-3}$ et ε_{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. UO_2 implanté en xénon 390 keV

L'échantillon d'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 µm, connectée au logiciel d'acquisition AZTechHKL, du Laboratoire du Combustible 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 µm. 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'EBSD, permettant, pour la méthode HR-EBSD, d'être utilisée comme référence.

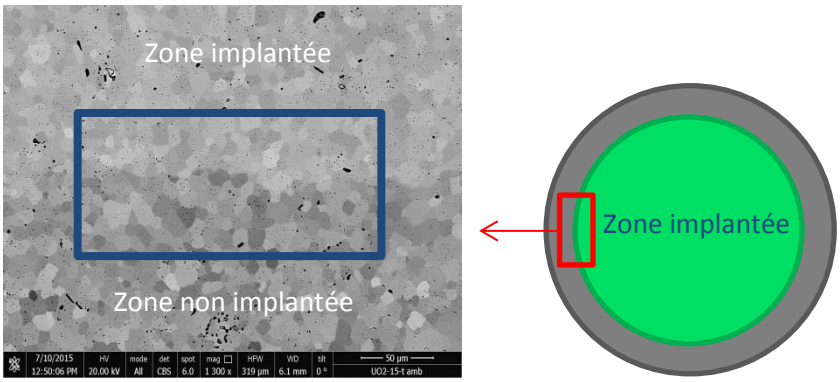


Figure 102 : Image MEB de la limite entre zone implantée et non implantée et schéma de l'échantillon d'UO_2 implanté xénon

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 µm. 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 constrate 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).

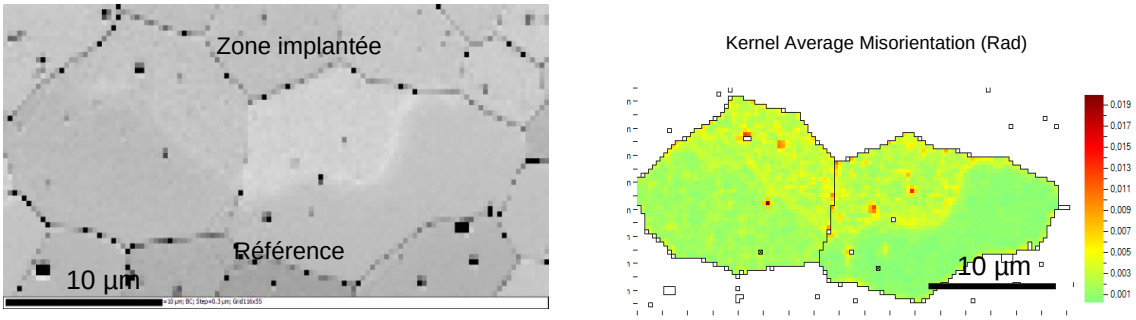


Figure 103 : Contraste des bandes et désorientation Kernel des deux grains sélectionnés.

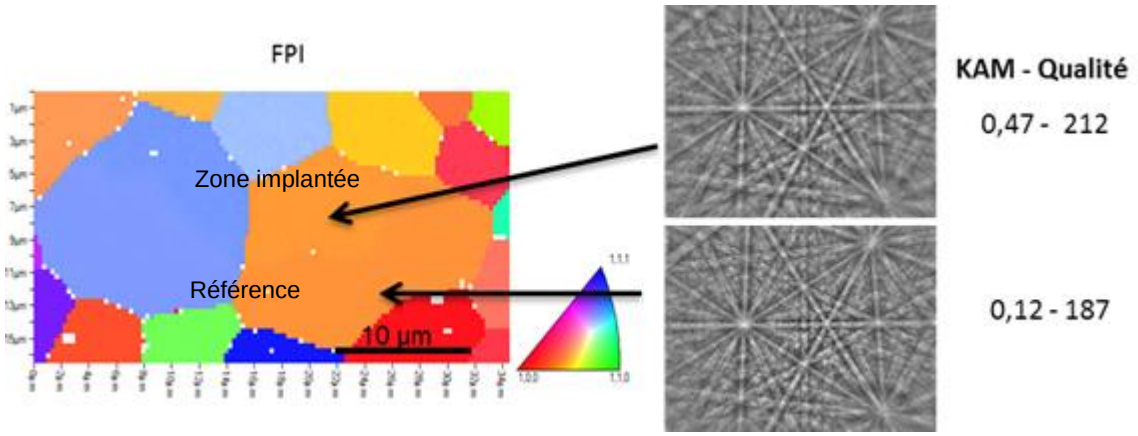


Figure 104 : Figure de pôle inverse de la direction normale à la surface et illustration de l'évolution du KAM et qualité des Kikuchi de l'échantillon d'UO_2 implanté en xénon.

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).

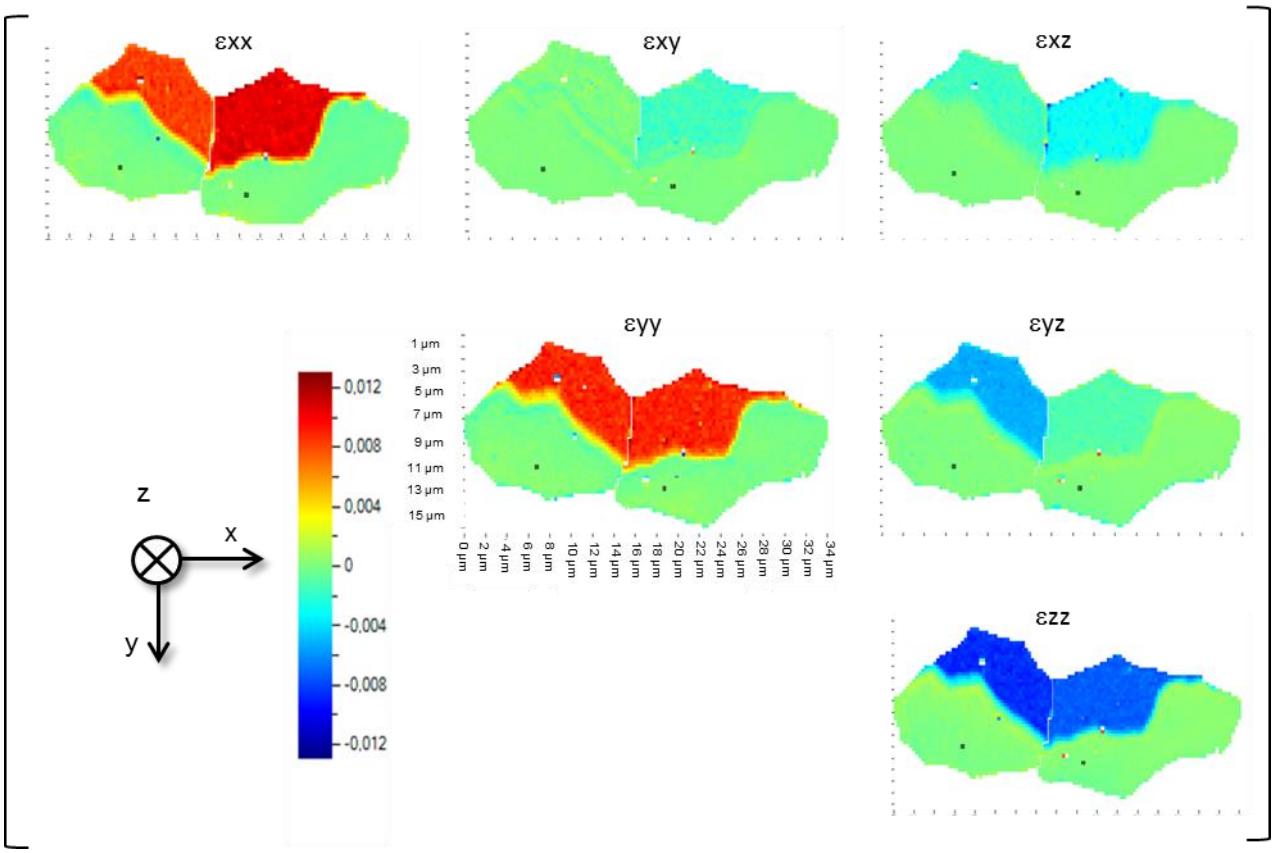


Figure 105 : Tenseur de déformation élastique de l'UO_2 implanté en xénon.

La zone de référence conserve des valeurs proches de zéro. Dans la partie supérieure, implantée, les composantes de cisaillement, ε_{xy}, ε_{xz} et ε_{yz} présentent des valeurs qui varient entre 0 et -5.10^{-3}. En ce qui concerne les composantes normales, ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}, les histogrammes, Figure 106, permettent une meilleure lecture des cartographies (les composantes ε_{xx} et ε_{yy} sont semblables ainsi seul un histogramme est donné) pour le grain de droite.

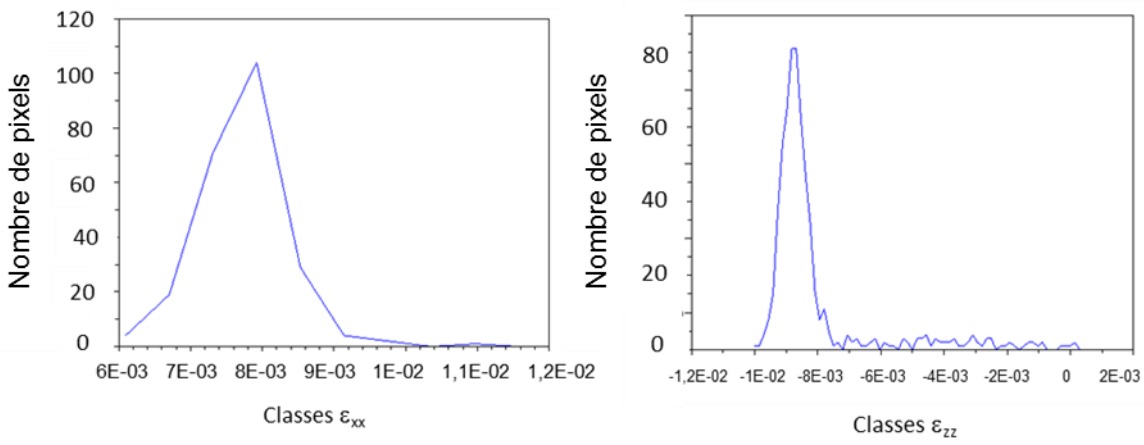


Figure 106 : Histogrammes des valeurs de déformation des composantes ε_{xx} et ε_{zz} de l'échantillon d'UO_2 implanté xénon

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

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

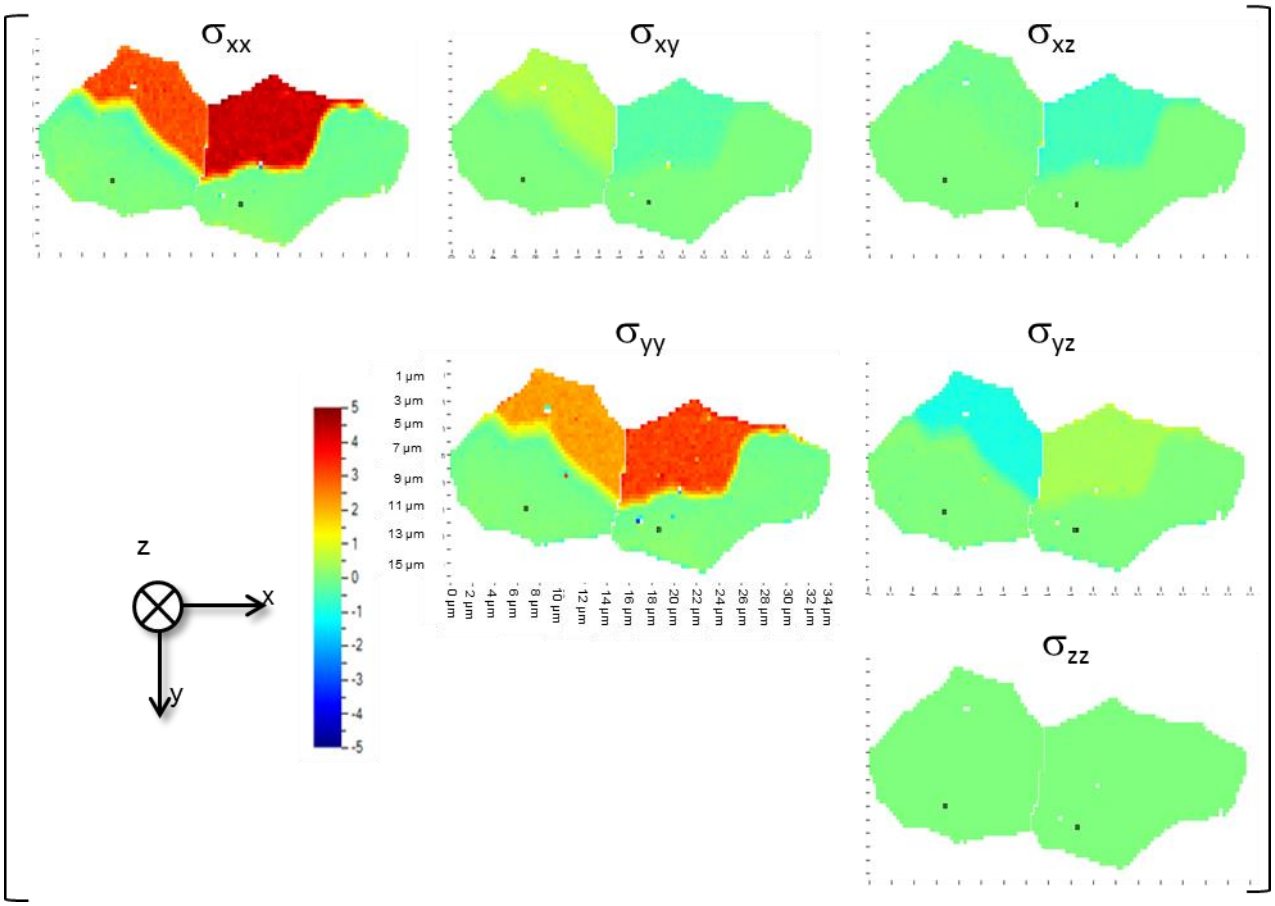


Figure 107 : Tenseur des contraintes de l'UO_2 implanté en xénon (unité : GPa)

Les composantes de cisaillement présentent des valeurs inférieures à ± 1 GPa. Les composantes σ_{xz} et σ_{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 9ème 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 ε_{xx} et ε_{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 ε_{zz} finale reste négative et de l'ordre de -2 %.

Dans le cas de l'échantillon implanté hélium (10^{16} ions.cm^{-2}), 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 ε_{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_2 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, ε_{zz}, associée obtenue après prise en compte de la déformation libre.

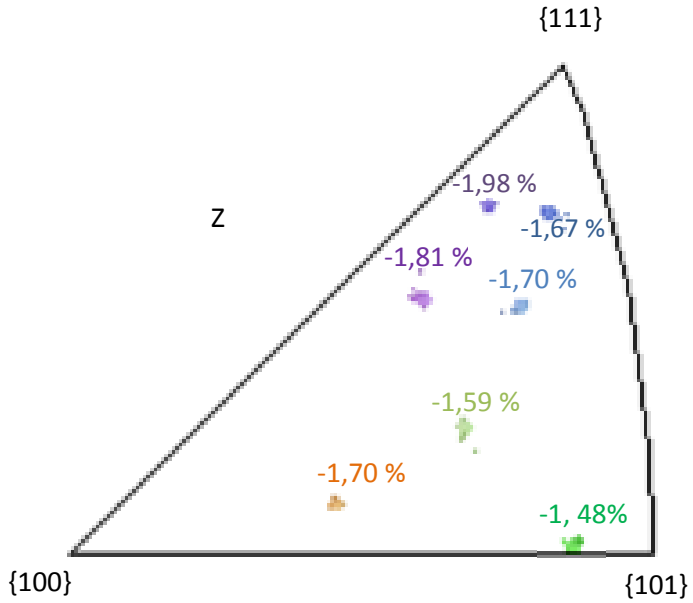


Figure 108 : Figure de pôle inverse par rapport à l'axe z, normal à la surface de l'échantillon, pour divers grains et valeurs de la déformation ε_{zz} associées, corrigées. Cas du polycristal implanté en Xe 390 keV.

Suivant l'orientation du grain, les valeurs de la déformation, ε_{zz}, varient dû à l'anisotropie élastique de l'UO_2. Cette dépendance à l'orientation du grain a été étudiée sur les échantillons d'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 ε_{zz} brutes HR-EBSD**	**Déformation ε_{zz} après correction pour être en accord avec le modèle mécanique**	**Déformation ε_{zz} HR-DRX en surface**	**Changement de volume de la maille cristalline dû au rétreint en extrême surface**
UO_2 implanté en hélium 60 keV (grain orienté {1 1 0})	-0,5 %	-1,2 %	-1,5 %	-1,9 %
UO_2 implanté en xénon 390 keV (grain orienté {1 1 1})	-1 %	-2 %	-3 %	-3 %

Tableau 25 : Résultats de l'analyse des échantillons UO_2 implantés en hélium et xénon par HR-EBSD et HR-DRX.

L'étude par HR-DRX de l'échantillon d'UO_2 implanté en hélium, a montré, que dans les trente premiers nanomètres (profondeur pénétration EBSD), la déformation, ε_{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, ε_{zz}, moyenne dans le volume sondé est de l'ordre de -1,2 %.**

Par analogie avec l'UO_2 implanté en hélium, dans le cas de l'échantillon d'UO_2 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, ε_{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_2 de 10 µm 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 présente d'autres grains autour (polycristal).

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

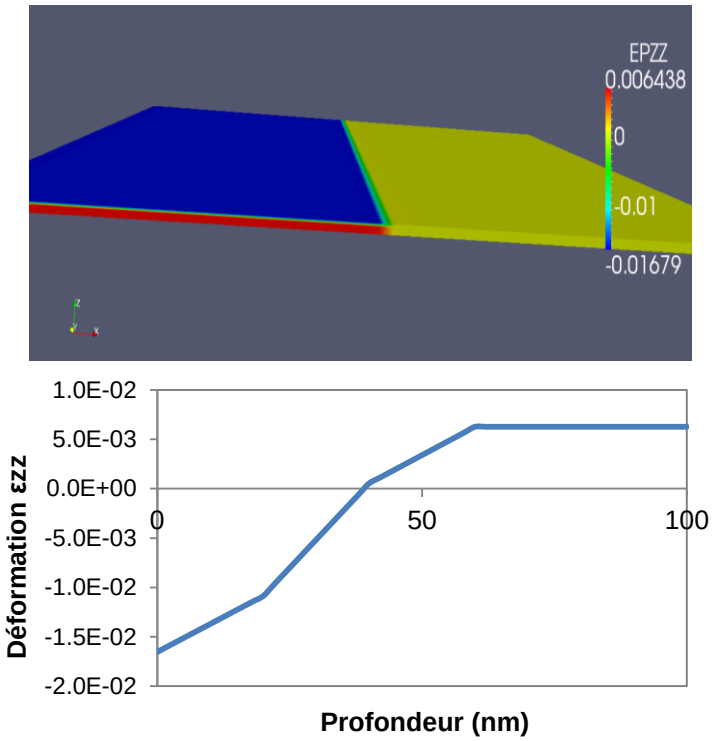


Figure 109 : Résultats du modèle mécanique pour la composante ε_{zz} , dans un grain d'UO_2 implanté uniquement sur sa moitié et profil en profondeur dans la zone implantée.

Cet exemple est choisi pour un grain orienté selon {1 1 1} avec des angles d'Euler tels que (E1 E2 E3) = (253,5 46,5 28,7). Il montre une déformation nulle dans la zone non implantée. Dans la zone implantée, la couche de surface de 50 nm présente des niveaux de déformation négatifs avec, en surface une valeur élevée, en valeur absolue, de l'ordre de $1{,}7.10^{-2}$. De plus, des variations sont visibles à l'approche des joints de grains et à la frontière avec la zone de référence. Ceci provient d'hétérogénéités, qui modifient le comportement du grain, dans des zones réduites, au maximum jusqu'à une distance de 1 µm des joints de grains [85]. Nous pouvons ainsi en déduire que le modèle mécanique est pertinent et le reste, même avec la prise en compte de la couche superficielle polluée (rétreint).

5.7. Conclusions

Ce premier emploi de la méthode HR-EBSD sur des échantillons d'UO_2 implantés en ions (xénon/hélium) a permis :

- De mettre en évidence, à travers la comparaison des résultats avec l'analyse par HR-DRX, que la déformation mesurée par EBSD provient d'une hétérogénéité en extrême surface. Initialement, nous recherchions l'effet de la couche implantée considérée comme homogène dans le modèle mécanique associé. Cependant, dans le volume sondé par EBSD, seule cette couche superficielle est prise en compte dans la mesure. L'hétérogénéité, se traduisant par une diminution de volume de 3 % de la maille, correspond à une zone en traction. Elle résulte de la présence d'une couche polluée, observée avant implantation, et amplifiée (jusqu'à 50 nm de profondeur) lors de l'implantation en ions.

- **De vérifier la justesse des résultats donnés par la méthode HR-EBSD**, par leur comparaison avec l'analyse par HR-DRX et ce malgré la complexité inattendue du système étudié. Des résultats similaires sont trouvés par les deux techniques, dans le volume sondé par EBSD, c'est-à-dire en extrême surface des matériaux (~30 nm de profondeur),
- D'appliquer les conditions expérimentales définies précédemment (4.2) sur des matériaux aux propriétés cristallographiques et mécaniques proches de l'UO_2 irradié.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude des échantillons d'UO_2 implantés par :

- Une abrasion au FIB sur UO_2 vierge et une analyse HR-EBSD, afin de s'assurer qu'aucune variation n'est observée avant et après abrasion et ainsi valider la référence, malgré la présence d'une couche fine de pollution,
- L'utilisation d'une troisième méthode pour analyser l'extrême surface et étudier l'évolution en atomes d'oxygène par exemple ou autres afin de déterminer la nature de la pollution.

6. CONCLUSIONS

Ce chapitre porte sur le développement d'une méthode de mesure des champs de déformation élastique, par HR-EBSD, engendrés par la présence de bulles de gaz de fission dans le combustible irradié.

Tout d'abord, un modèle par éléments finis a été développé afin de déterminer les niveaux de déformation attendus autour des bulles de gaz de fission. Cette étude montre que les populations de bulles nanométriques (rayon inférieur à 25 nm), sur-pressurisées, engendrent des déformations élastiques supérieures à 10^{-4}, la limite de détection de la méthode HR-EBSD. Cette population de bulle est à étudier en priorité lors de l'application de la méthode sur combustible irradié.

Ensuite, une méthodologie a été mise en place afin de définir les meilleures conditions expérimentales et une première étude sur matériaux vierges est présentée. Dans un premier temps, la calibration du logiciel CrossCourt3, utilisé pour le calcul des tenseurs de déformations et contraintes, à travers des cartographies tests et des essais sur silicium monocristallin, a permis d'identifier les paramètres d'acquisition et de post-traitement adéquats. Dans un second temps, la méthode a été appliquée sur des échantillons céramiques implantés en ions. Les résultats, comparés à ceux obtenus par DRX, montrent une bonne correspondance entre les deux techniques. De plus, nous avons constaté que dans le volume sondé par EBSD, en extrême surface, les niveaux de déformation calculés proviennent d'une couche de « pollution ». Une perspective proposée, dans le cadre de l'étude des céramiques implantées en ions, est de compléter ces mesures par une troisième technique, telle que le TOF-SIMS, qui permettrait de suivre l'évolution des atomes, d'oxygène par exemple, en extrême surface.

Dans le but d'appliquer la méthode sur combustible irradié, des premières acquisitions EBSD ont montré qu'avec une préparation de surface adaptée (polissage jusqu'à l'OPU), l'indexation est très satisfaisante (Figure 110).

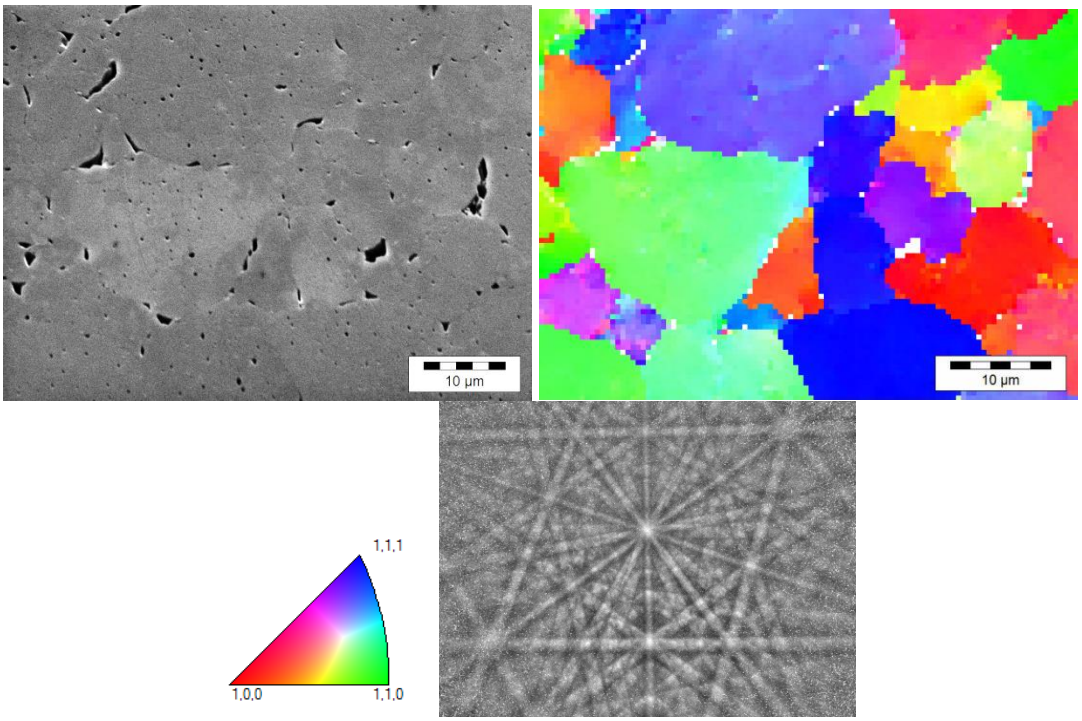


Figure 110 : Image MEB et cartographie EBSD associée (figure de pôle inverse suivant la direction normale à la surface) obtenue au centre d'un combustible irradié et exemple de diagramme EBSD bruité (points blancs).

Le traitement des clichés pour la mesure de déformation a été possible mais nécessite d'être consolidé par des améliorations et des tests de validation afin de présenter l'exploitation des résultats.

- Dans un premier temps, il est nécessaire d'optimiser la qualité des diagrammes de Kikiuchi, en limitant le bruit de fond aléatoire créé par l'irradiation sur le système de détection (Figure 110). Le niveau d'irradiation peut être diminué en réduisant la taille de l'échantillon.
- Dans un second temps, il est rappelé que les mesures sont relatives par comparaison à un état de référence. Dans le cas du combustible irradié cette référence n'est pas évidente. Or il a été montré dans la thèse que les grosses bulles ne génèrent pas de déformation mesurable à l'EBSD. Pour les petites bulles, généralement très nombreuses, il est difficile de les distinguer. Ces résultats méritent d'être validés par l'expérimentation après réduction du bruit de fond. Il est tout à fait possible, aujourd'hui, de travailler en relatif pour une simple observation de gradients de déformation, par exemple, dans un grain. La difficulté, en effet, est de mesurer seulement la contribution des bulles de gaz de fission, sans prendre en compte les effets de structures, la présence de défauts et d'autres produits de fission et l'interaction avec les grains environnant. Il est intéressant de suivre l'avancement de la littérature portant sur l'utilisation de diagrammes simulés pour s'affranchir de la présence d'une référence sur l'échantillon étudié [143].

L'EBSD sur combustible irradié apporte des perspectives intéressantes notamment en raison de sa complémentarité avec d'autres techniques expérimentales et de modélisation. En effet, les mesures

de densité de dislocation réalisables par EBSD pourraient être rapprochées à des observations MET. De plus, la mesure des désorientations des grains peut être utile à la modélisation.

CONCLUSION GENERALE

1. Démarche

L'étude présentée s'inscrit dans la démarche d'amélioration de la performance et de la sûreté des réacteurs nucléaires. L'irradiation génère dans le combustible des gaz de fission, principalement xénon et krypton, présents sous forme dissoute et sous forme de bulles. Ces bulles, de taille nanométrique et micrométrique, peuvent grossir et s'interconnecter, notamment avec la température, que ce soit en situations nominale, incidentelle ou accidentelle et le gaz être libéré massivement. La pression des bulles peut engendrer des contraintes sur les grains environnants.
L'objectif de ces travaux de recherche est de contribuer à la méthodologie de caractérisation de ces bulles et d'apporter ainsi des éléments de validation pour la modélisation. L'atteinte de cet objectif implique deux approches. La première est le développement et la validation d'une méthode expérimentale de caractérisation des gaz de fission par la détermination de la pression interne des bulles. La seconde est le développement d'une méthode de mesure des champs de déformation liés à la présence de ces bulles.

2. Méthodes développées et résultats

Le Chapitre 2 présente, une nouvelle méthode de détermination de la pression d'une bulle de gaz de fission unique, isolée sous la surface, par le couplage de trois techniques : EPMA (Electron Probe Micro Analysis), MEB (Microscope Electronique à Balayage) et SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) sur combustible irradié. Elle vient en complément d'une autre méthode existante appelée « globale », permettant d'accéder à la pression à partir d'un grand nombre de bulles.

La méthodologie consiste à repérer une bulle fermée et remplie en xénon par l'acquisition de cartographies X microsonde et d'images au MEB. Le passage au SIMS permet de percer la bulle et de mesurer la quantité de gaz présent dans cette bulle. Une observation 3D, par abrasion FIB (Focus Ion Beam), disponible sur le MEB, donne le volume de la bulle et permet ainsi de calculer le volume molaire et donc la pression des gaz de la bulle. Une optimisation des paramètres expérimentaux du faisceau SIMS, dans le cadre de cette méthode, a permis de définir les conditions suivantes : un faisceau d'ions O_2^+, focalisé, avec un courant de 20 nA, pour la mesure de l'isotope ^{132}Xe.

Une étude bibliographique préalable, à partir de résultats expérimentaux et de modèles, a mis en évidence la nécessité de porter l'étude sur les bulles intragranulaires de la zone centrale. Ainsi, les méthodes dites « globales » et « monobulle » sont appliquées à des bulles intragranulaires au centre de pastilles de deux combustibles UO_2 irradiés, l'un à fort taux de combustion, l'autre ayant subi une rampe de puissance et ont permis de mesurer leur niveau de pression à 300 K.

La comparaison des méthodologies a permis de définir des domaines de microstructures adaptés pour chacune d'entre elles. La méthode « monobulle » n'est applicable que sur des combustibles possédant une densité faible de bulles micrométriques. Dans le cas de combustibles présentant une

densité élevée de bulles de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres, la méthode globale, antérieure, est préférable.

Le Chapitre 3 porte sur une méthode de mesure du champ de déformation élastique engendré par la présence de bulles pressurisées, développée par HR-EBSD (High resolution - Electron Back Scatter Diffraction). La méthode consiste en une mesure relative du déplacement entre un diagramme de Kikuchi d'une zone de référence et un diagramme de la zone déformée.
Elle est accompagnée d'un modèle par éléments finis, représentatif de plusieurs microstructures caractéristiques du combustible irradié. Il permet d'évaluer les niveaux de déformation autour des bulles de gaz de fission et de les comparer à la limite de détection de la technique. Le modèle a mis en évidence que seules les bulles nanométriques, avec un niveau de pression élevé, de l'ordre du gigapascal, engendrent des déformations élastiques mesurables par la technique HR-EBSD.

La méthode a été, tout d'abord, calibrée à partir d'essais de flexion quatre points sur des matériaux tels que le silicium monocristallin. Au préalable, les paramètres d'acquisition et de traitement optimum pour son application sur combustible irradié ont été définis : pour des cartographies avec des dimensions inférieures à 60 µm en y et 150 µm en x avec un pas inférieur à 10 µm, le déplacement faisceau est conseillé. De plus, la désorientation intragranulaire des grains étudiés ne doit pas dépasser 2°.
La méthode a ensuite été appliquée à des céramiques implantées en hélium et en xénon. L'étude a permis une exploitation étendue de la méthode par la prise en compte de déformations libres (changement de volume de la maille cristalline). La comparaison avec une analyse par DRX, a montré une bonne correspondance entre les deux techniques. De plus, l'étude a mis en évidence l'importance d'interpréter les résultats par rapport au volume sondé et donc la nécessité d'une bonne préparation de surface avant application de la technique EBSD.

La mesure de déformation élastique par HR-EBSD est applicable sur combustible irradié, après une préparation adaptée de la surface. Cependant, l'absence de référence, déformation nulle, permet seulement une évaluation relative des gradients de déformation et de rotation à l'intérieur d'un grain.

3. Perspectives

Les perspectives envisagées suite aux résultats acquis au cours de cette étude peuvent être synthétisées selon les points suivants :

- La méthode «monobulle » est à étendre à d'autres types de combustibles, tels que les combustibles MOX et à d'autres zones, telles que la structure HBS, afin de compléter et d'enrichir les données expérimentales disponibles pour la modélisation. De plus, elle est à rapprocher de l'étude complémentaire de détermination de la pression des bulles de gaz de fission, par microsonde et simulation associée, méthode qui se développe en parallèle au LEMCI,
- Dans le but d'appliquer la méthode HR-EBSD sur combustible irradié, une première étape d'optimisation de la qualité des diagrammes de Kikuchi est à envisager, en limitant le bruit

de fond aléatoire créé par l'irradiation sur le système de détection. Pour cela, deux actions possibles sont de minimiser la taille de l'échantillon étudié et de moyenner un plus grand nombre de diagrammes de Kikuchi,

- La méthode HR-EBSD est une méthode de mesure relative par rapport à un point de référence. Une référence sans déformation est absente sur combustible irradié qui présente en tout point de la pastille des effets de structures, des défauts et d'autres produits de fission par exemple. Aujourd'hui, il est cependant possible d'obtenir le gradient de déformation dans un grain. De plus, en ce qui concerne la mesure du champ de déformation autour d'une bulle, les résultats du modèle par éléments finis sont à vérifier expérimentalement, en particulier pour les plus grosses qui semblent être trop peu pressurisées pour engendrer des déformations mesurables par cette technique. Enfin, il est intéressant de suivre l'avancement de la littérature portant sur l'utilisation de diagrammes simulés pour s'affranchir de la présence d'une référence sur l'échantillon étudié.

ANNEXES

Annexe A : Equation d'état du xénon

L'ensemble des équations d'état comparées avec les valeurs tabulées de Ronchi sont décrites dans la suite de l'annexe.

- Equation de Van der Waals dans le cas des bulles intergranulaires micrométriques (équation (A.1)).

A savoir : $P_g = \frac{RT}{(V_m - b_v)} - \frac{a_v}{V_m^2}$ (A.2)

avec Pg : Pression du gaz (Pa)

R : Constante des gaz parfait = 8,314 $Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$

T : Température (K)

V_m : Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)

a_v : Constante représentative des forces attractives = 0,4192 $Pa.m^6.mol^{-2}$

b_v : Constante représentative des forces répulsives = 51,1955 $.10^{-6}$ $m^3.mol^{-1}$.

- Equation de Boltzmann :

Cette équation constitue la première équation d'état de sphères rigides (équation (A.3)).

$$\frac{P_g V_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{5}{8}\left(\frac{B}{V_m}\right)^2 \quad \text{(A.3)}$$

avec B : Covolume de l'espèce gazeuse considérée = 51,19.10^{-6} $m^3.mol^{-1}$.

- Equation de B.K.W. (Beker-Kistiakowski-Wilson) :

Cette équation est une équation empirique utilisée pour représenter les produits de détonation (équation (A.4)).

$$\frac{P_g V_m}{RT} = 1 + \chi \exp(\beta\chi) \quad \text{(A.4)}$$

avec X= $\frac{\kappa B}{V_m T^\alpha}$ et α, β, κ et *B* des paramètres ajustables α = ¼, β= 0,3, κ= 5,5

et *B* le covolume = 86,94.10^{-6} $m^3.mol^{-1}$.

- Equation MD (Dynamique Moléculaire) :

Cette équation a été paramétrée grâce à la modélisation par dynamique moléculaire (équation (A.5)).

$$P_g = \frac{RT}{(V_m)}\left(1 + \frac{c}{V_m - b}\right) - \frac{a}{(V_m)^2} \quad \text{(A.5)}$$

avec a = 2,5978.10^{-1} $J.m^3.mol^{-2}$, b = 2,39276.10^{-5} $m^3.mol^{-1}$, c = 5,56583.10^{-5} $m^3.mol^{-1}$

La Figure A.1 illustre le choix défini au chapitre 2, paragraphe 1.2., sur la plage de volume molaire de 10 à 1000 $cm^3.mol^{-1}$ pour différentes températures.

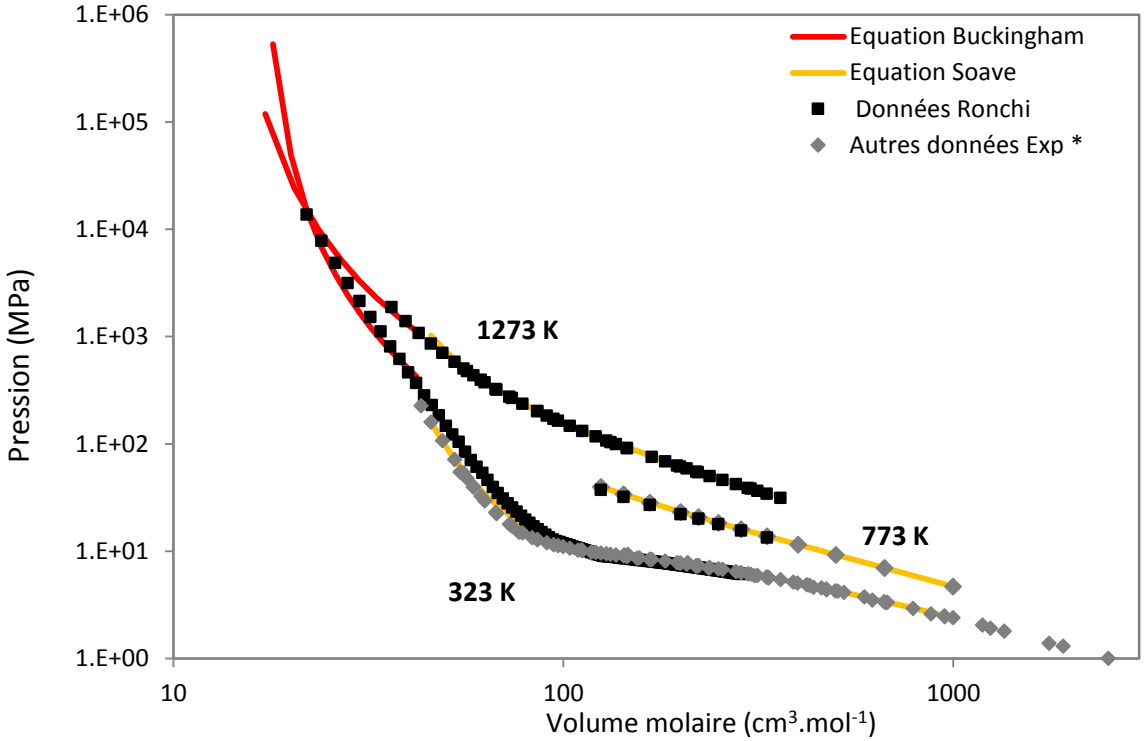


Figure A.1 : Détermination de la pression à partir du volume molaire sur la base des équations d'état retenues à 323 K, 573 K et 1273 K et points expérimentaux [49, 50, 51, 52].

Annexe B : Détermination de la pression - Techniques expérimentales

1. Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (ou SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse basée sur le bombardement d'une surface à analyser par un faisceau d'ions primaires.
Le principe de la mesure SIMS est lié à la pulvérisation de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires focalisé. Le faisceau ionique secondaire nait de l'ionisation d'une partie des espèces pulvérisées suite à l'interaction entre le faisceau primaire et la matière. Les ions secondaires sont extraits de l'échantillon afin d'être analysés à l'aide d'un spectromètre de masse couplé éventuellement avec un filtre en énergie. Le spectromètre de masse permet la séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge. La Figure B.1 présente schématiquement le SIMS implanté au LECA du CEA Cadarache.

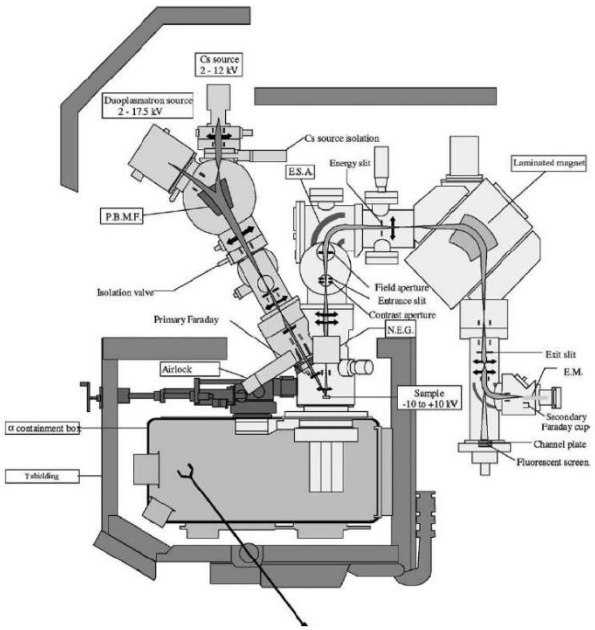


Figure B.1 : Spectromètre de masse d'ions secondaires nucléarisé implanté au LECA [144].

Le SIMS utilisé dans cette étude est un appareil de type IMS 6f de fabrication CAMECA nucléarisé afin de permettre l'étude d'échantillons irradiés. Il dispose de deux sources d'ions primaires : oxygène (O_2^+, O^-) et césium (Cs^+) complétées par une colonne primaire permettant d'orienter et de focaliser le faisceau ionique à la surface de l'échantillon. La chambre dans laquelle se trouve l'échantillon (porté à haute tension) est maintenue sous un vide poussé (~10^{-9} torr soit 1,3.10^{-7} Pa).

La colonne secondaire a pour fonction d'assurer l'extraction, le transfert et la mise en forme du faisceau ionique jusqu'au spectromètre de masse. Le spectromètre de masse à double focalisation est constitué d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique assurant respectivement une

sélection en énergie puis une séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge. Les ions sont ensuite comptabilisés par différents systèmes de détection.
Les performances générales de cette technique sont les suivantes :

- Une très grande sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces) ;
- La détermination de profils de concentration à partir de la surface jusqu'à des profondeurs variables (nm au µm);
- La possibilité d'accéder à la composition des premières couches atomiques ou moléculaires et à l'analyse isotopique ;
- La localisation spatiale, avec une résolution latérale de l'ordre de 1 µm, des éléments, et dans certains cas, des espèces chimiques ;

2. Microsonde électronique (EPMA)

La microsonde électronique, EPMA (Electron Probe Micro Analysis), analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. L'émission X issue du matériau est analysée sur plusieurs spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Ce type de spectromètre est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage.
C'est une technique d'analyse non destructive permettant de quantifier tous les éléments à partir du béryllium, dans un volume de l'ordre du micromètre cube, avec une sensibilité d'environ 100 ppm.
L'EPMA permet d'obtenir :

- Un spectre X élémentaire permettant une analyse qualitative ou semi quantitative du matériau ;
- Un tableau d'intensités X élémentaire à partir duquel la composition des éléments majeurs peut être calculée;
- Des images de contraste chimique obtenues à partir de l'émission X locale ;
- Des images de contraste topographique grâce aux électrons secondaires et des images de contraste de composition chimique générées par les électrons rétrodiffusés.

L'équipement au LECA du CEA de Cadarache utilisé pour les études menées sur les échantillons vierges ainsi que sur les combustibles irradiés est une microsonde électronique de type SX100R fabriquée par CAMECA. Elle est composée d'une colonne électronique, de 4 spectromètres et d'une chambre d'analyse dans laquelle est située la platine motorisée porte objet. Les électrons sont émis par un canon à électrons qui peut être composé soit par un filament en tungstène soit d'une cathode en LaB_6. Les spectromètres utilisés ont une gamme de mesure en sinθ étendue de 25000 à 81000. Chaque spectromètre est lui-même équipé de plusieurs cristaux analyseurs.

Sur la Figure B.2, le xénon mesuré correspond au xénon dissous dans le combustible et au xénon dans les bulles non percées, très proches de la surface (pics).

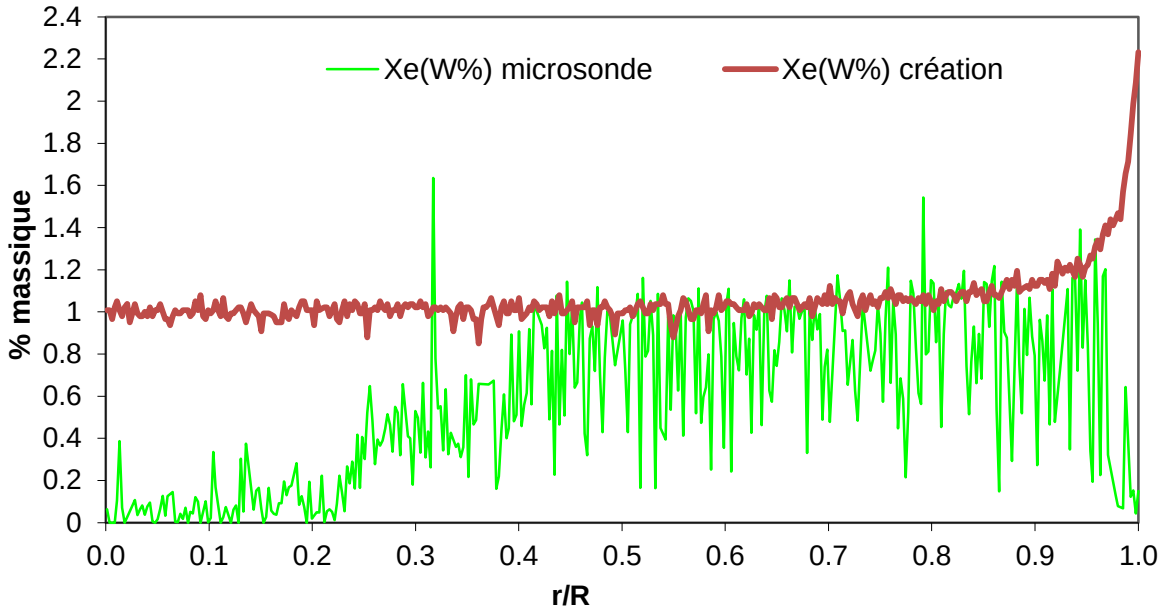


Figure B.2 : Profil radial de la concentration en xénon mesuré à la microsonde sur combustible UO_2.

Le profil de création du xénon est estimé à partir du profil de Nd étant un élément de référence, conservant un taux constant (qui est considéré comme directement proportionnel au taux de combustion local) [145].

Quatre zones sont distinguables sur le profil EPMA (Figure B.2) :

- entre 1-0,9 R, le profil de création augmente vers le bord de l'échantillon, dû au taux de fission élevé en périphérie et la concentration en xénon diminue du fait de l'ouverture des bulles lors de la préparation de l'échantillon,
- entre 0,8-0,9 R, aucune bulle n'apparait (le recalage des mesures SIMS s'effectue dans cette zone),
- entre 0,75 et 0,3 R, une zone de transition est caractérisée par la précipitation très marquée de xénon ainsi que de xénon dissous.
- le centre où la concentration diminue du fait de la précipitation du xénon sous forme de bulles (ces dernières ont été ouvertes en surface avec la préparation de l'échantillon).

Dans le cas des combustibles irradiés, l'EPMA permet une mesure quantitative du xénon. Le recalage des profils SIMS avec les mesures quantitatives microsonde s'effectue dans une zone bien spécifique de la pastille. Il faut aussi prendre en compte le fait que le signal mesuré au SIMS est la contribution d'un seul isotope le ^{132}Xe, contrairement à celui de la microsonde qui est élémentaire. Les variations radiales du rapport $^{132}Xe/Xe$ sont faibles (<3%) [62] et donc généralement négligées. La comparaison des deux techniques n'est envisageable que dans des zones où l'inventaire total en xénon est mesurable par les deux techniques, c'est-à-dire sous forme dissoute ou dans des petites bulles détectables à la microsonde (taille inférieure à quelques dixièmes de µm).

3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB (Microscope Electronique à Balayage) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution en balayant la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons.

Les détecteurs du MEB :

La Figure B.3 illustre l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse de l'échantillon.

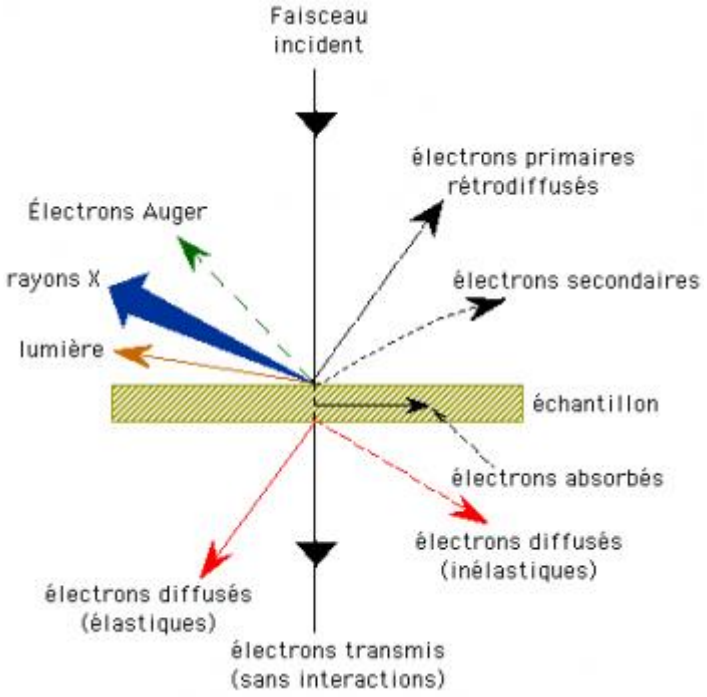


Figure B.3 : Radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

- Le détecteur d'électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provocant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960) qui utilise un système d'amplification de courant : le photomultiplicateur. Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le

photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

- Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.
Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires (au-delà de 20 nm de profondeur). Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.
Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.
Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface. Cela permet 2 modes de fonctionnement :
- mode composition, les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.
- mode topographique, les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

4. Sonde ionique focalisée (FIB)

L'instrument FIB (Focused Ion Beam) est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique (selon les détecteurs à disposition) pour contrôler l'usinage. La gravure ionique est suivie in situ par le microscope électronique. Les machines FIB travaillent généralement avec des ions gallium d'énergie comprise entre 1 et 30 kV.
Après avoir sélectionné la zone d'intérêt dans le FIB, il est impératif de déposer sur sa surface un film métallique (platine, tungstène, …) ou un film de carbone d'environ un micron d'épaisseur pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement.

Le FIB peut être utilisé comme un outil de micro-fabrication, pour modifier ou pour usiner la matière à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Le micro-usinage d'un volume donné de matière, par abrasions successives, peut permettre une observation volumique du matériau, accompagné par des outils de reconstruction 3D. Une autre application est la préparation d'échantillons pour la Microscopie électronique en transmission (MET), tel que les lames minces qui peuvent aller jusqu'à 100 nm d'épaisseur.

Annexe C : Pression des bulles de gaz de fission : données de la littérature

Cette annexe rassemble les graphiques complémentaires à ceux présentés dans le Chapitre 2, dans le cadre de la synthèse bibliographie. Les pressions ont été calculées aux températures du combustible avant l'arrêt de l'irradiation. Ces températures sont choisies suivant la position radiale des bulles telles que 500 °C en périphérie, 1000 °C au centre en irradiation de base et 1500 °C en rampe (voir Chapitre 1, paragraphe 1.3.).

La Figure C.1 présente les données expérimentales obtenues par EDS sur MET ou par le couplage MEB/SIMS/EPMA suivant la taille de bulle et la zone étudiée.

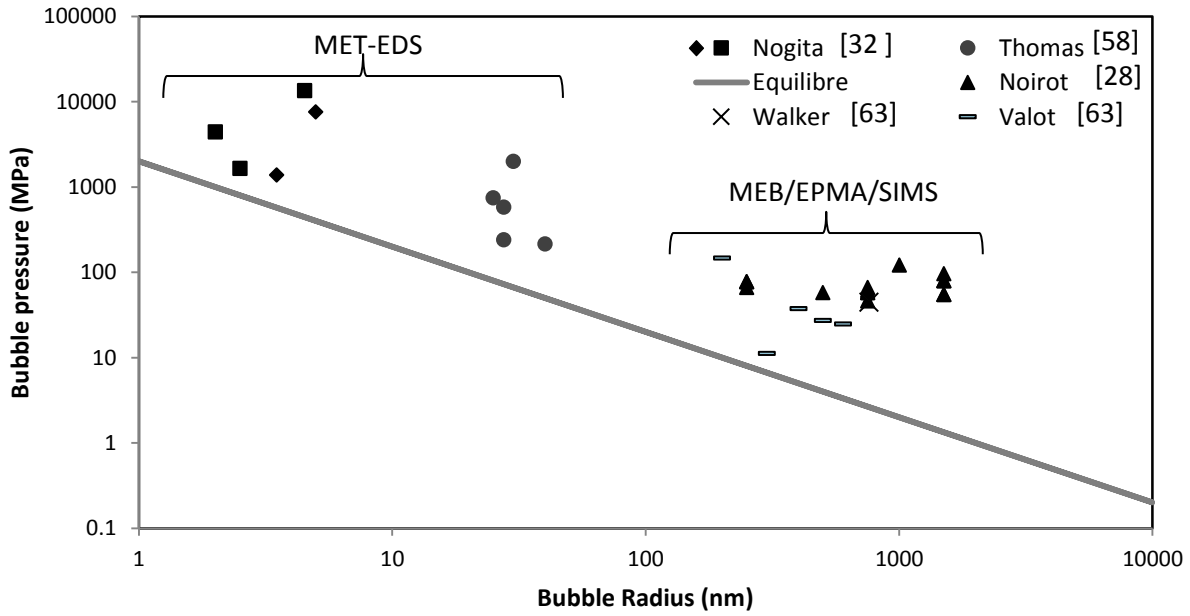


Figure C.1 : Evolution de la pression des bulles de gaz de fission obtenues par diverses techniques expérimentales et pour différentes températures en fonction du rayon,

La Figure C.2 présente l'évolution du volume atomique en fonction du rayon des bulles, calculé par MARGARET [64], dans le cas de combustibles en irradiation de base et après une rampe de puissance.

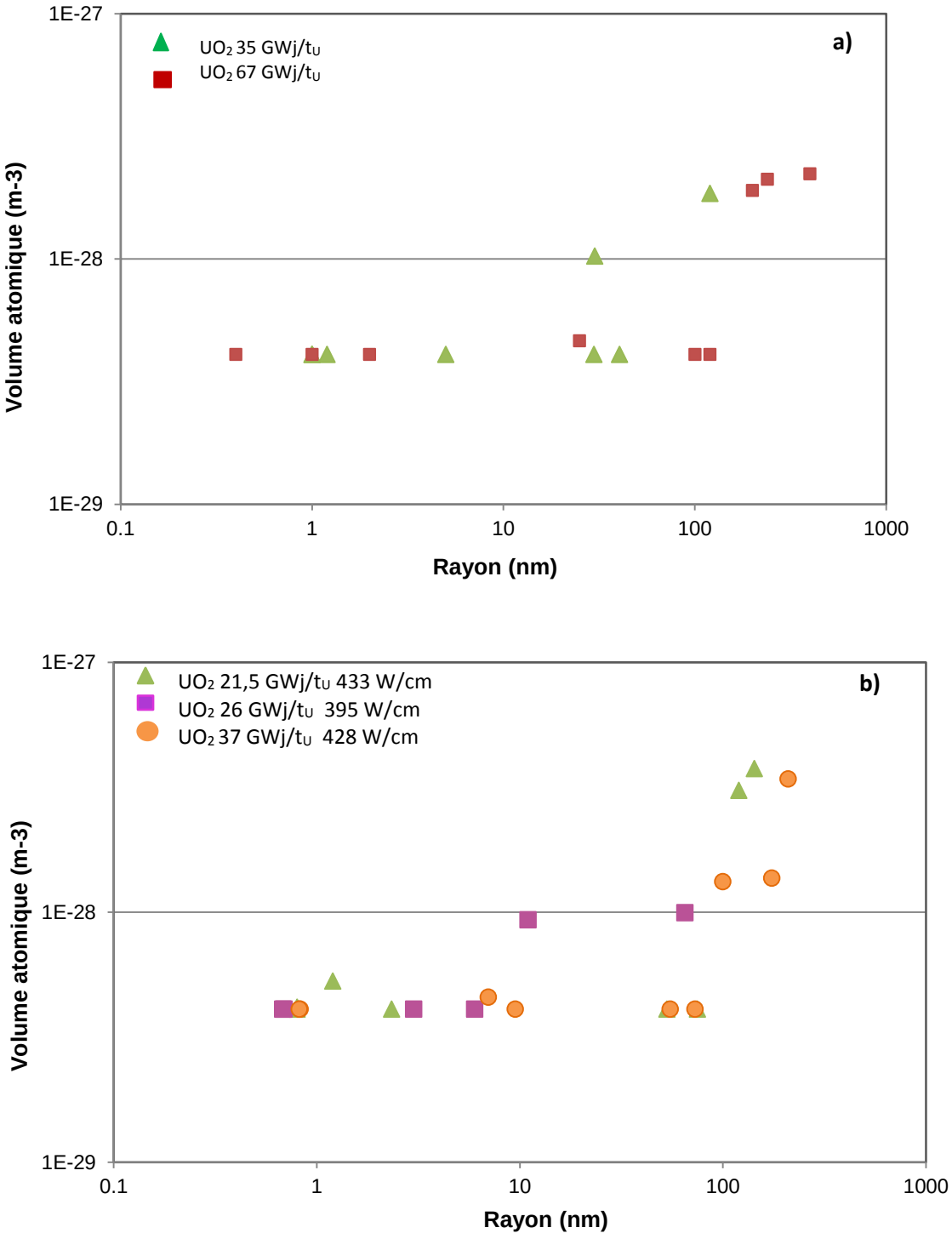


Figure C.2 : Evolution du volume atomique en irradiation de base a) et après une rampe b) calculé par MARGARET en fonction du rayon des bulles pour divers combustibles irradiés.

La Figure C.3 présente l'évolution de la pression en fonction de la taille de bulles, à haute température, calculées par MARGARET.

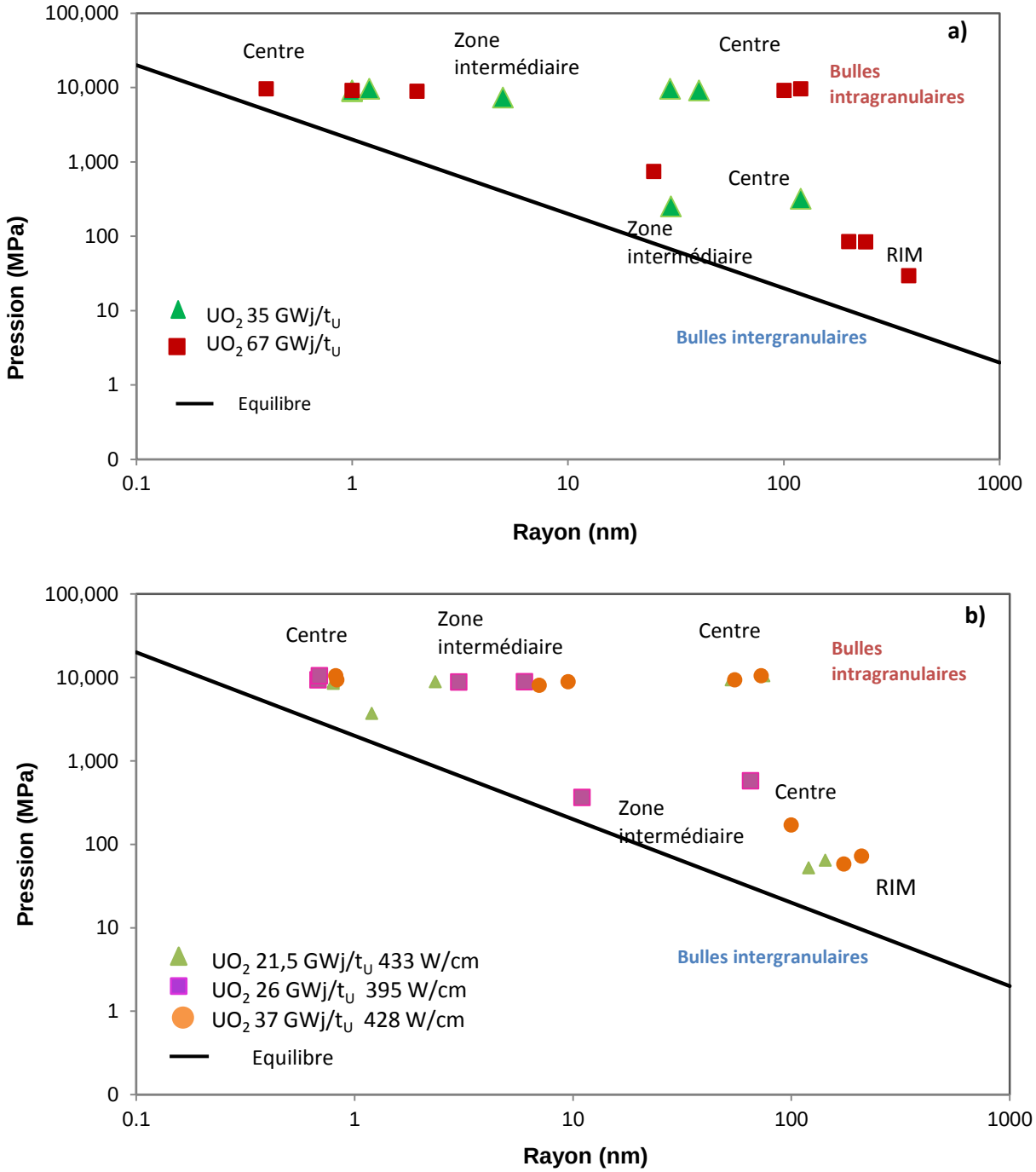


Figure C.3 : Evolution de la pression des bulles en irradiation de base a) et après une rampe b) calculée par MARGARET à haute température en fonction du rayon des bulles pour divers combustibles irradiés.

La Figure C.4 présente l'évolution de l'ensemble des données expérimentales et de modélisation, à haute température, en fonction de la taille de bulle.

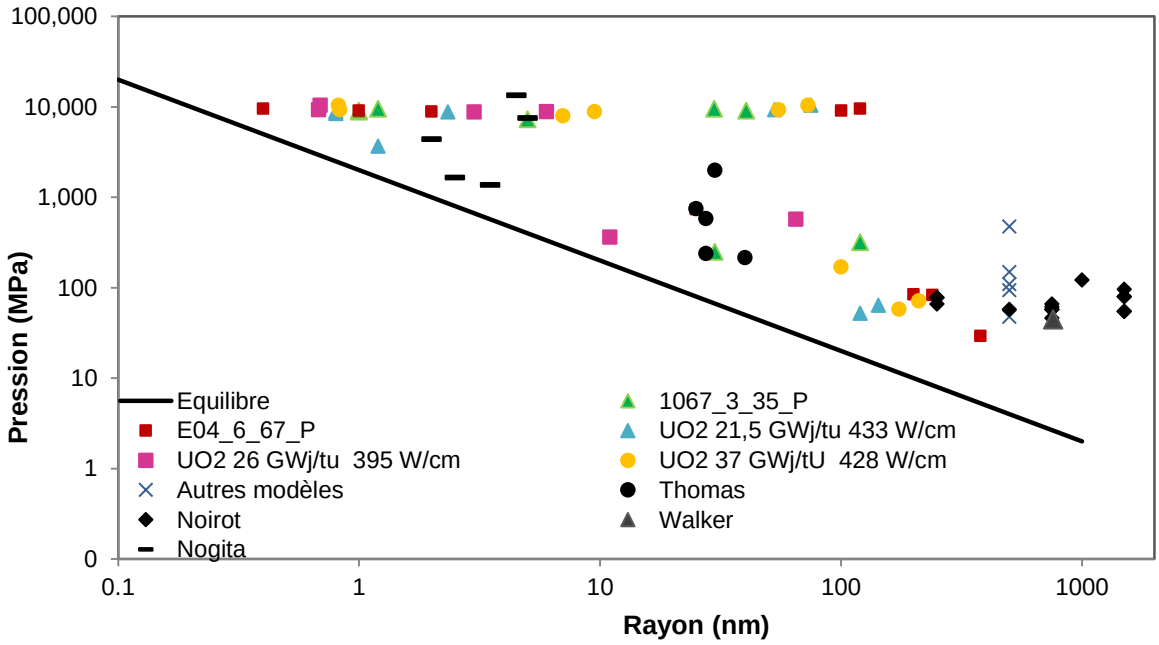


Figure C.4 : Pression en fonction du rayon des bulles : comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation à haute température.

Annexe D : Méthodes globales - UO_2 rampé

1. Traitement du profil en profondeur

La Figure D.1 présente l'histogramme du nombre de pics en fonction des classes d'intensité ^{132}Xe, à partir d'un profil SIMS obtenu au centre de l'échantillon UO_2 rampé.

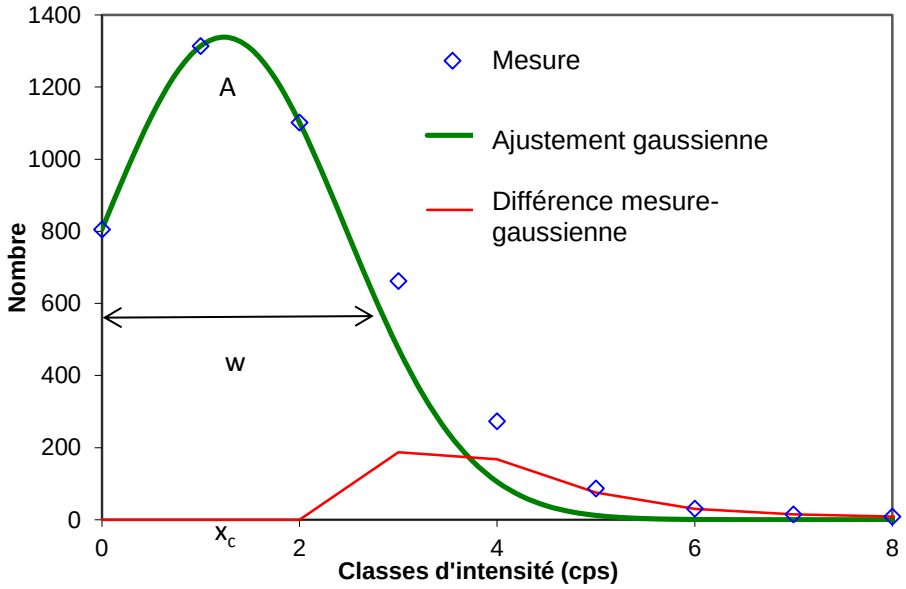


Figure D.1 : Histogramme du nombre de pics du ^{132}Xe en fonction des classes d'intensité.

Le Tableau D.1 donne les caractéristiques de la gaussienne associée à l'histogramme.

		Rampé
Gaussienne verte	A, amplitude max (en cps)	1338,5
	Xc, abscisse de A - ligne de base (en cps)	1,23
	W, largeur à mi-hauteur (en cps)	2,45
rouge	nb de bulles mesurées (fréquence courbe rouge)	686
	Intensité totale $I_{Total,norm}$ (en cps)	3,0E5

Tableau D.1 : Résultats obtenus après ajustement de la gaussienne

2. Détermination du RSF

La Figure D.2 représente l'évolution de la concentration en xénon et celle de la création, le long du rayon de la pastille du combustible UO_2 rampé.

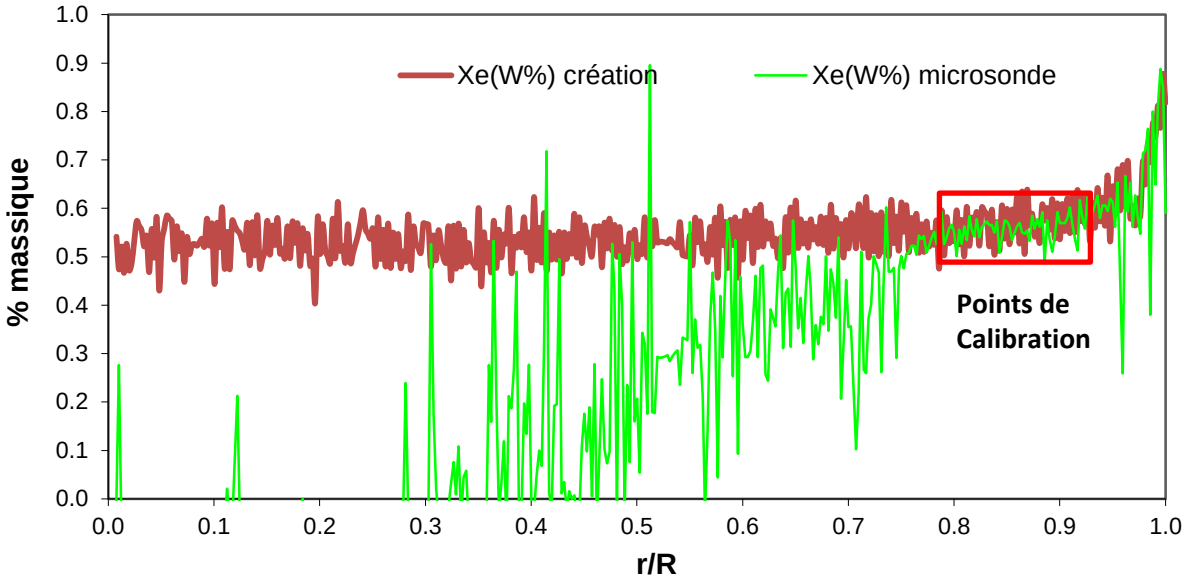


Figure D.2 : Analyse radiale microsonde sur le combustible UO_2 rampé (R le rayon de la pastille).

Le Tableau D.2 donne l'intensité totale en ^{132}Xe et le volume des cratères pour 3 points dans la zone de calibration, obtenus sur l'échantillon UO_2 rampé.

	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Moyenne rampé
$I(^{132}Xe)_{Total,norm}$ (cps)	$3{,}9.10^5$	$3{,}8.10^5$	$3{,}6.10^5$	$3{,}7.10^5$
$V_{cratère}$ (µm³)	8087	8093	8105	8095

Tableau D.2 : Valeurs des intensités moyennes avant et après normalisation pour les 3 points en zone intermédiaire (zone de calibration).

Annexe E : Empilement des bulles

Lors des mesures du xénon au SIMS les profils en profondeur sont constitués de la ligne de base qui correspond au xénon dissous ou dans de très nombreuses et très petites bulles, et de pics qui viennent de l'ouverture de bulles plus grosses et moins nombreuses. Il n'y a pas de limite claire entre ces bulles identifiables comme telles au SIMS et celles qui ne peuvent que participer à la ligne de base.

La gaussienne établie à partir de la partie basse de l'histogramme des mesures le long d'un profil en profondeur, permet d'obtenir une estimation du nombre de points correspondant à l'ouverture de bulles. Cependant plusieurs bulles peuvent avoir été ouvertes lors du même point de mesure. Une correction permettant d'estimer le nombre de bulles empilées a été mise en place.

Cette méthode a ses limites, en particulier lorsque la ligne de base est très peu représentée parce que presque tous les points de mesures correspondent à des ouvertures de bulles. De plus elle ne peut prendre en compte les bulles qui par leur cinétique d'expulsion des gaz couvrent plusieurs points de mesure.

Cette correction a été établie à partir d'une méthode de simulation de type Monte-Carlo et vérifiée par des calculs théoriques. La Figure E.1 présente sous forme de graphe le résultat de l'étude établissant la correction.

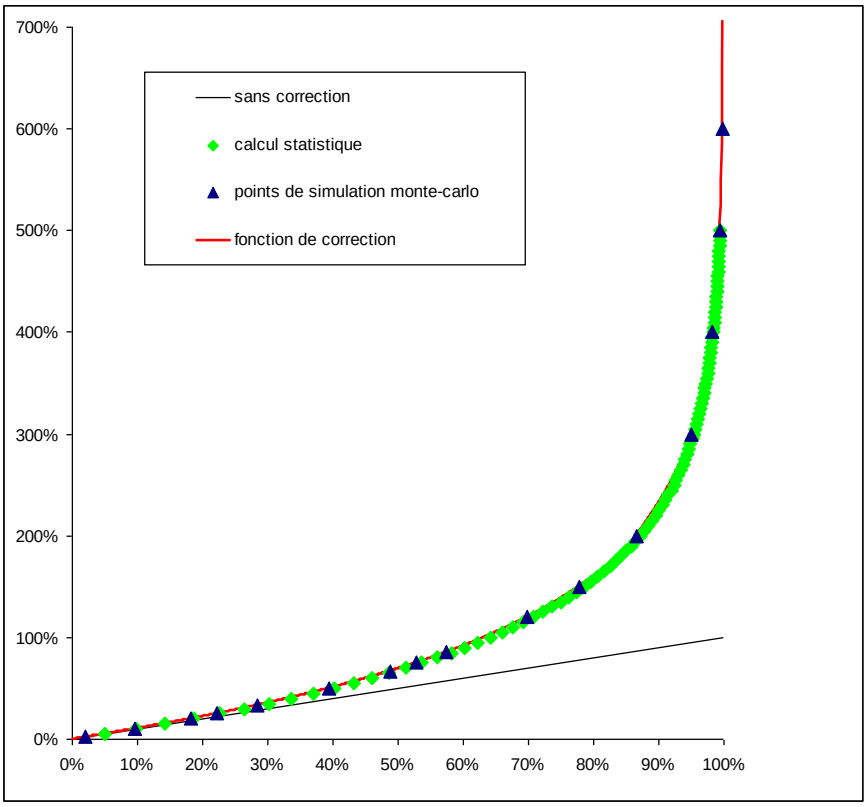


Figure E.1 : Correction des empilements de bulles au SIMS.

En abscisse se trouve le nombre de points de l'acquisition du profil en profondeur correspondant à des ouvertures de bulles, exprimé en % du nombre de points de mesure. En ordonnée se trouve le nombre le plus probable de bulles ouvertes lors de la mesure, toujours exprimé en % du nombre de

points de mesure. La droite noire f(x) = x correspond à ce que serait ce nombre sans la mise en place de cette correction. Les triangles bleus sont les résultats des simulations Monte-Carlo qui montrent bien l'importance de la mise en place d'une telle correction, du moins lorsqu'une part importante des points de mesure correspondent à des bulles.
Les losanges verts sont le résultat des calculs théoriques, la courbe rouge est la fonction ajustée sur les calculs.

Annexe F : Techniques expérimentales pour la mesure de déformations

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a pour origine un phénomène de diffusion cohérente des photons X du faisceau incident. Chaque atome du matériau est excité par des photons X et diffuse une onde cohérente. Des interférences se produisent alors entre ces ondes. En raison de la périodicité des atomes de la maille cristalline, il se produit alors une diffusion intense dans des directions discrètes. Les pics de diffraction sont l'observation des figures d'interférence (cônes de diffraction) des photons X secondaires diffusés par les atomes de la maille par le détecteur. Il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

– d est la distance inter-réticulaire ;
– n est l'ordre de diffraction ($n \in N$) ;
– λ est la longueur d'onde du rayonnement ;
– θ est l'angle de réflexion, demi-angle de diffraction.

La position en 2θ d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et par l'orientation des cristallites.
Mais pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé) et plus ou moins haut. La largeur d'un pic est définie par sa largeur à mi-hauteur H (full width at half maximum FWHM), c'est-à-dire la largeur du pic à mi-hauteur entre la ligne de fond continue et le sommet du pic (Figure F.1).

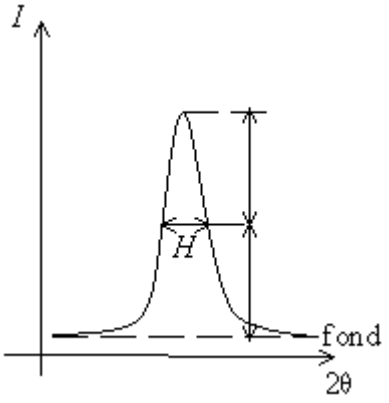


Figure F.1 : Pic de diffraction – largeur à mi-hauteur

Plusieurs informations sont obtenues à partir de l'interprétation des pics :

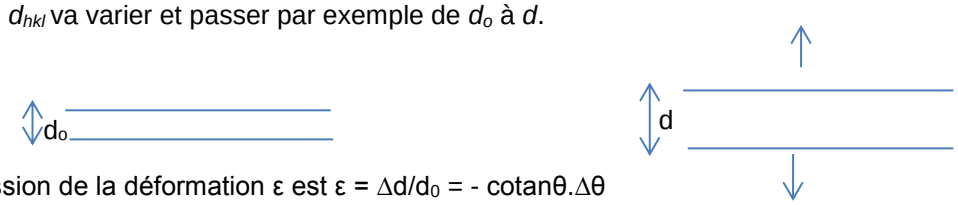
- La position contient des informations sur les aberrations géométriques de l'appareillage, la composition moyenne du volume diffractant, l'état cristallin des phases et les contraintes macroscopiques du volume diffractant.
- L'intensité du pic renvoie des données sur la répartition des phases, la distribution des domaines cohérents de diffraction (DCD) et les textures cristallines.

- L'élargissement et la forme du pic proviennent de l'instrument, de la distribution non homogène des compositions du matériau, de l'anisotropie élastique et incompatibilités plastiques des DCD, de la taille des DCD et des hétérogénéités des déformations élastiques internes.

Méthodes de mesures des contraintes :

- Loi des $\sin^2\psi$

La jauge de déformation est la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins, distance dont on mesure les variations de longueur en fonction de la contrainte. La mesure des variations de d_{hkl} se fait à partir de la loi de bragg. Si des plans cristallins sont soumis à une contrainte σ, la distance d_{hkl} va varier et passer par exemple de d_o à d.



L'expression de la déformation ε est $\varepsilon = \Delta d/d_0 = -\cot an\theta.\Delta\theta$

Cette relation montre :

- que la mesure de la déformation ε se fait à partir de la détermination de Δθ, c'est-à-dire du déplacement des raies de diffraction correspondant à la famille de plans {h k l} que l'on étudie.
- que l'on a intérêt à se placer à des grands angles q pour augmenter la précision.

- Mode θ/2θ

Les mesures en mode θ/2θ par macro-DRX permettent le calcul des composantes de la déformation le long de la normale à la surface de l'échantillon dans les grains orientés {h k l}. Un modèle élastique développé pour matériaux implantés [84] permet de les déterminer. La déformation est notée ε_3^{hkl} et peut être déterminée comme suit :

$$\varepsilon_3^{hkl} \approx \frac{d_m^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}}$$

Dans cette équation, d_m^{hkl} et d_0^{hkl} correspondent à la distance interatomique entre les plans {h k l} dans les grains orientés <h k l> dans la couche implantée et dans le substrat respectivement.

2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'interaction photon-phonon qui se produit lorsqu'un cristal est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique.

Le spectre Raman permet d'obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur le milieu étudié. Ainsi, la composition du matériau est déterminée grâce à la position des raies visibles sur le spectre Raman, Figure F.2. L'intensité des raies renseigne quant à elle, sur la concentration des éléments du matériau. D'autres paramètres peuvent également nous donner des indications sur les défauts ou la structure du matériau.

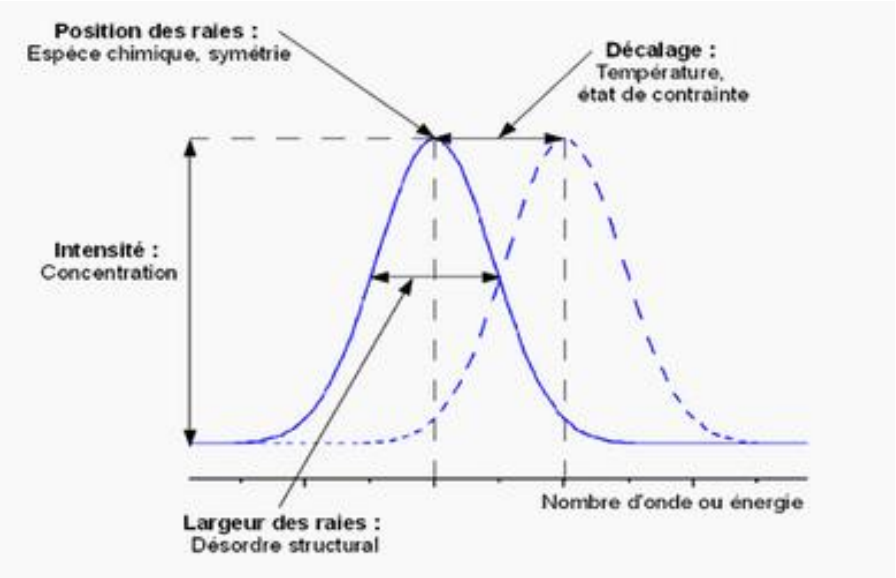


Figure F.2 : Spectre Raman : Evolution des pics - Interprétation

La technique est facile à mettre en œuvre, rapide et non-destructive pour l'échantillon. La résolution latérale définie par la section du faisceau incident descend jusqu'à 0,5 - 1 µm, la résolution en profondeur varie entre 10 nm et 10 µm. Ces résolutions spatiales dépendent de la longueur d'onde du faisceau incident.

3. La diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron

L'émergence des sources synchrotron et le développement de meilleurs systèmes optiques de focalisation a permis de réaliser la diffraction de rayons X en haute résolution.
La diffraction en mode Laue utilise une taille du faisceau réduite pour atteindre une résolution latérale de 0,5 µm et une résolution en profondeur de 1 µm. Il s'agit d'analyser le diagramme de diffraction en mode Laue d'un faisceau blanc de rayons X (pour compenser la perte de signal provoquée par la réduction du volume sondé). La technique la plus performante de ce type d'approche est la DAXM, pour Differential-Aperture X-ray Microscopy.
Un faisceau polychromatique est utilisé permettant de garder l'échantillon fixe et d'enregistrer en une seule acquisition de nombreuses réflexions correspondant à différentes longueurs d'ondes. Le détecteur récupère un diagramme de Laue des grains analysés. L'indexation des clichés permet d'obtenir l'orientation du cristal avec une précision de 0,01°.

4. La diffraction électronique en faisceau convergent

Dans cette technique de microscopie électronique en transmission, l'échantillon est illuminé par un faisceau incident convergent. Selon la technique, le faisceau est focalisé sur l'échantillon (microdiffraction, CBED et Kossel) ou défocalisé (LACBED, CBIM, CBED défocalisé) (Morniroli, 1998). Nous discutons ici du CBED, pour Convergent Beam Electron Diffraction, qui correspond à un angle de convergence de l'ordre de 0,1°- 1° pour un faisceau focalisé sur la surface de l'échantillon. Cet échantillon doit être préparé sous forme d'une lame mince dont l'épaisseur vaut en général quelques centaines de nanomètres (100 à 600 nm).

Un cliché de CBED est composé de disques de diffractions et d'un disque transmis. Lorsqu'un plan cristallin est en incidence de Bragg exacte, une ligne d'excès apparaît dans le disque de diffraction correspondant.
Par conservation de l'énergie, une ligne de défaut est créée simultanément dans le disque transmis. Seul le disque transmis, qui contient donc toutes les informations de la diffraction, est étudié pour caractériser l'échantillon. L'analyse d'un cliché de CBED permet de déterminer par exemple le groupe d'espace, les facteurs de structure, les positions atomiques, les paramètres de mailles ou encore les facteurs de Debye-Waller du cristal observé.

5. La microdiffraction Kossel

Nous considérons ici le cas du rayonnement incident électronique, plus particulièrement celui d'un microscope électronique à balayage (MEB). Lorsque le faisceau électronique stationnaire illumine la surface de l'échantillon, les atomes du matériau émettent des rayons X par fluorescence. Une source divergente de rayons X, dont les dimensions sont de quelques micromètres, se crée alors sous la surface de l'échantillon, Figure F.3. Ce phénomène d'interférence est connu comme l'effet Kossel. Les énergies d'électrons typiques sont de 20 à 50 kV et les longueurs d'ondes utilisées sont de l'ordre d'environ 0,15 nm.

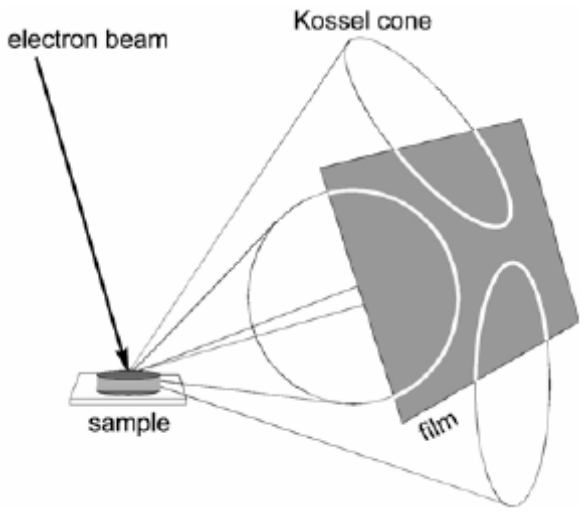


Figure F.3 : Principe de la diffraction Kossel

Le spectre de rayons X émis est composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques du matériau. Ces rayons X diffractent à partir des familles de plans dont la distance interéticulaire obéit à la loi de Bragg. Des cônes de diffraction sont ainsi formés. Lorsque les rayons X émis sont enregistrés sur un écran, un motif géométrique de lignes de sections coniques est observé.
La résolution spatiale est de l'ordre de 1-10 µm. Puisque la profondeur de pénétration est grande, l'état de surface a peu d'influence sur la qualité des diagrammes ; aucune préparation préalable n'est nécessaire.
Les diagrammes de Kossel sont principalement étudiés pour mesurer les orientations cristallines, les paramètres de maille et distances interréticulaires d_{hkl} [94]. La forme particulière des lignes de

Kossel (fines, espacées et courbes) permet des mesures d'une grande précision. Pour les clichés sur films photographiques, les précisions sont : 0,2° pour les orientations absolues, 0,15° pour les orientations relatives et 10^{-5} nm pour les paramètres de mailles et distances d_{hkl}. Avec les clichés numérisés par capteurs CCD, la précision des mesures se dégrade légèrement : 0,4° pour les orientations absolues, 0,3° pour les orientations relatives et 10^{-4} nm pour les paramètres de maille et distances d_{hkl}. Cependant, la précision des mesures dépend fortement de la précision avec laquelle est localisée la projection à l'écran du point source de diffraction, le Pattern Centre.

Annexe G : Etude de sensibilité au maillage

Le Tableau G.1 donne l'évolution de l'élévation maximale d'altitude de la surface z, Δh et la contrainte moyenne sur la surface z, σ_{moy}.

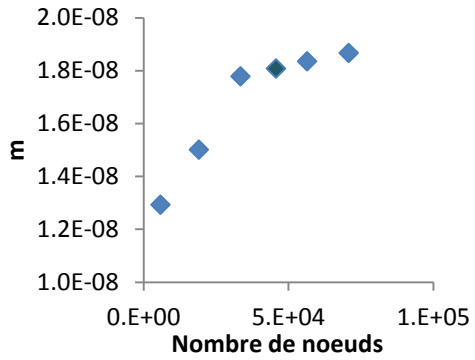
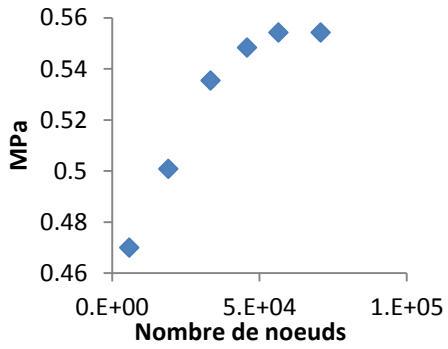
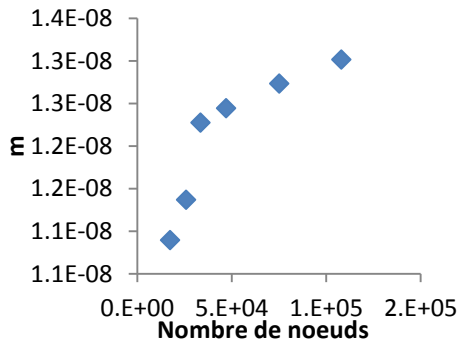
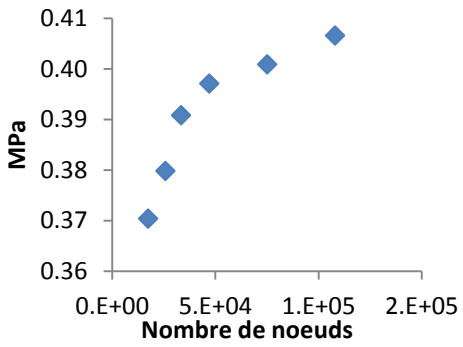
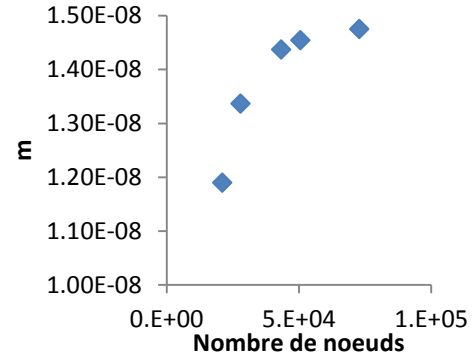
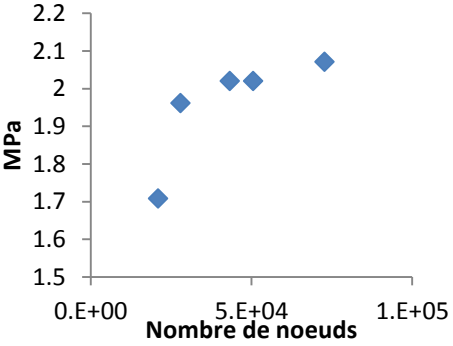
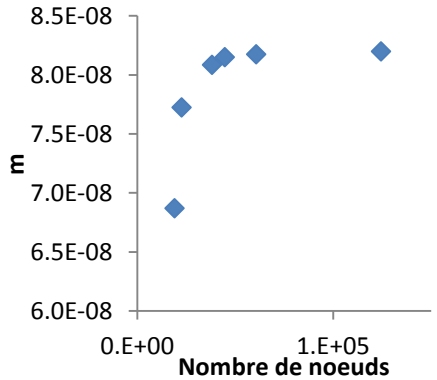
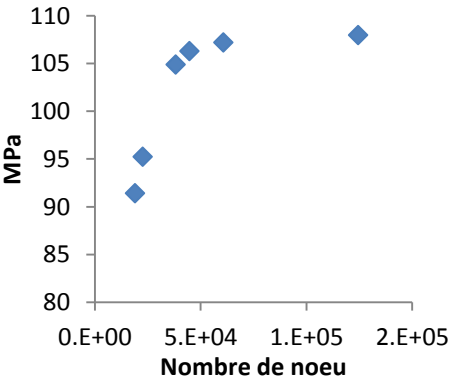
	Δh	**σ_{moy}**
Fuel 1		
Fuel 2		
Fuel 3		
Fuel 4		

Tableau G.1 : Evolution de **Δh et σ_{moy}** en fonction du nombre de nœuds.

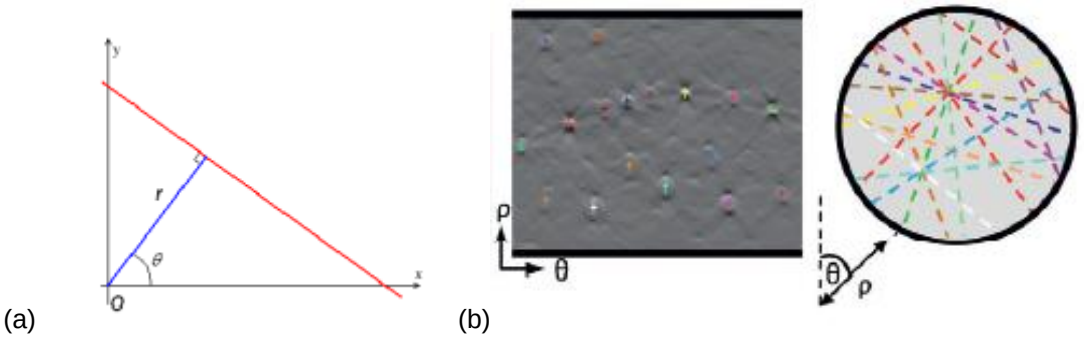
Pour être valide, les résultats ne doivent que très faiblement varier en affinant le maillage. Des tests successifs sont effectués avec un maillage de plus en plus raffiné, afin de voir si des différences se font sentir sur les résultats que nous obtenons et ainsi choisir le maillage le plus adapté pour les quatre microstructures.

Lorsque le nombre de nœuds augmente, les résultats ont tendance à atteindre une asymptote. Pour chaque microstructure, le nombre de nœud maximal indiqué sur les graphes est choisi, avec des temps de calcul raisonnables de l'ordre de 30 min.

Annexe H : Evaluation de l'orientation des grains par EBSD

1. Indexation des lignes de kikuchi et détermination de l'orientation cristalline

Cette technique est automatisée depuis les années 90 pour la détermination des orientations cristallographiques avec une précision de l'ordre de 0,5°.
Un logiciel dédié permet d'indexer chaque diagramme de kikuchi (moyennant la déclaration de la phase diffractante) et de reconstruire ainsi des cartes d'orientations cristallines soit dans l'espace de l'échantillon (espace d'Euler), soit dans celui du cristal. Plusieurs centaines de clichés par seconde peuvent être enregistrés à l'aide d'une caméra CCD haute résolution ultra rapide, et indexés automatiquement. En premier lieu, le bruit de fond généré par les électrons non rétrodiffusés est soustrait. Ensuite, les bandes sont détectées à l'aide de la transformée de Hough (Figure H.1), qui consiste à représenter une droite de l'espace (x,y) par un point de l'espace (ρ, θ).



(a) (b)

Figure H.1 : Transformée de Hough (a) d'une droite (b) d'une figure de diffraction

Le centre du cliché est préalablement défini car la transformée de Hough utilise ce paramètre pour effectuer la conversion du domaine de départ au domaine d'arrivée. Le centre du diagramme est généralement obtenu par comparaison avec des diagrammes où le centre est connu avec exactitude. L'indexation est alors possible et, suivant la position des points, la meilleure solution est trouvée. En utilisant cette méthode, la désorientation absolue peut être déterminée avec une précision de ~2° [129] et la désorientation relative avec une sensibilité de ~0,5° [146].

Les figures de pôles directes sont très utilisées pour décrire les orientations cristallographiques. Considérons un cristal de structure cubique possédant une orientation donnée (Figure H.2). La normale aux plans {001} de ce cristal « perce» la sphère des pôles en des points caractéristiques, dont la position est fonction de l'orientation du cristal dans le repère échantillon (DL, DT, DN). On peut alors utiliser le pôle sud (ou nord) comme pôle de projection de ces points sur le plan équatorial. On vient ainsi de réaliser une projection stéréographique pour obtenir la figure des pôles {100} du cristal considéré.
Les figures de pôles directes sont donc la projection stéréographique, sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans {hkl} dans toutes les directions de l'échantillon.
Quant aux figures de pôles inverses, elles représentent la position d'une direction de l'échantillon dans le repère du cristal, défini par un triangle standard. Notons que c'est sur ce triangle standard

que l'on définit le code de couleurs utilisé pour tracer les cartographies d'orientations en "IPF" (Inverse Pole Figure) déterminées par EBSD.

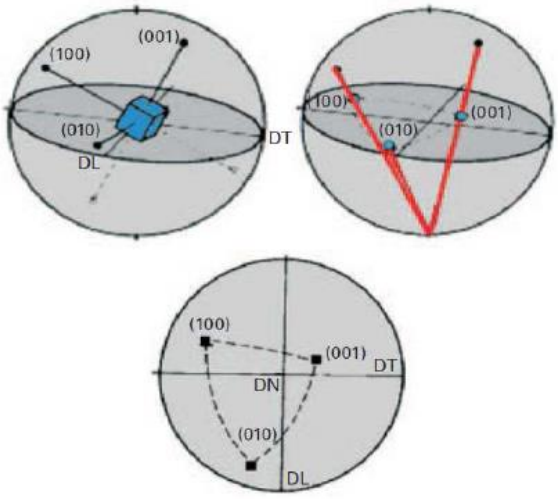


Figure H.2 : Construction des figures de pôles.

2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est un paramètre clef afin d'obtenir une qualité élevée des diagrammes de Kikuchi. Elle consiste à obtenir une surface plane, sans relief ni rugosité et effet d'écrouissage. Cette méthode est beaucoup plus simple que celle nécessaire à la préparation des lames minces de la microscopie à transmission mais elle est plus exigeante que celle pratiquée usuellement en microscopie électronique à balayage. Ceci est principalement dû à l'épaisseur contributrice très faible du signal EBSD.

Annexe I : Calcul des déformations par CrossCourt

1. Passage dans le repère échantillon : Rotation θ = -20° selon l'axe x (I.1)

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}_{ECH} = P^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}_{Ecran} P \qquad \text{(I.1)}$$

avec $P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$

2. Passage de la matrice de Hooke du repère du cristal vers le repère échantillon :

Le passage dans le repère échantillon est effectué grâce aux angles d'Euler (E_1, E_2, E_3), obtenu pour chaque point de l'échantillon étudié par l'analyse EBSD de l'orientation. Les angles d'Euler (de E_1 à E_3) définissent le passage entre le repère échantillon vers le repère du cristal.
La constante d'élasticité C_0, exprimée en GPa, dans le repère du cristal, (I.2) :

$$C_0 = \begin{pmatrix} 165 & 64 & 64 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 165 & 64 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 64 & 165 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 79.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 79.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 79.2 \end{pmatrix} \textit{Repère du cristal} \qquad \text{(I.2)}$$

- <u>Rotation d'angle -E3 selon Oz</u>

C'=$T^{-1}C_0T$
Avec

$$T^{-1} = \begin{pmatrix} \cos^2(\varphi) & \sin^2(\varphi) & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) \\ \sin^2(\varphi) & \cos^2(\varphi) & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & 0 & 0 & 0 & \cos^2(\varphi)-\sin^2(\varphi) \end{pmatrix}$$

- <u>Rotation d'angle -E2 selon Ox</u>

C''=T^{-1}C'T

Avec

$$T^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(\varphi) & \sin^2(\varphi) & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2(\varphi) & \cos^2(\varphi) & \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & \cos^2(\varphi)-\sin^2(\varphi) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix}$$

- Rotation d'angle -E1 selon Oz

C'''=T^{-1}C''T

Avec

$$T^{-1} = \begin{pmatrix} \cos^2(\varphi) & \sin^2(\varphi) & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) \\ \sin^2(\varphi) & \cos^2(\varphi) & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ \sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & -\sqrt{2}\cos(\varphi)\sin(\varphi) & 0 & 0 & 0 & \cos^2(\varphi)-\sin^2(\varphi) \end{pmatrix}$$

Lien entre les composantes de C''' (en rotation de voigt) et les composantes de C (en rotation complète) :

$C'''_{34}.\sqrt{2}.\varepsilon_{23} = 2.C_{34}.\varepsilon_{23}$ soit $C'''_{34} = \sqrt{2}.C_{34}$, $C'''_{35} = \sqrt{2}.C_{35}$ et $C'''_{36} = \sqrt{2}.C_{36}$

3. Expression des constantes K_i

β_{33} est exprimé en fonction du reste (I.3) :

$$\beta_{33} = K_1\{(\beta_{11}-1)K_2 + (\beta_{22}-1)K_3 + (\beta_{12}+\beta_{21})K_4 + (\beta_{23}+\beta_{32})K_5 + (\beta_{31}+\beta_{13})K_6\} + 1 \qquad (I.3)$$

Les constantes K_i sont telles que (I.4-8):

$$K_1 = \frac{-1}{(\cos^2\theta + \frac{1}{C_{33}}\left[C_{23}\sin^2\theta - C_{34}\sin 2\theta\right])} \qquad (I.4)$$

$$K_2 = \frac{C_{13}}{C_{33}} \qquad (I.5)$$

$$K_3 = \sin^2\theta + \frac{C_{23}}{C_{33}}\cos^2\theta + \frac{C_{34}}{C_{33}}\sin 2\theta \qquad (I.6)$$

$$K_4 = \frac{C_{35}}{C_{33}}\sin\theta + \frac{C_{36}}{C_{33}}\cos\theta \qquad (I.7)$$

$$K_5 = (1 - \frac{C_{23}}{C_{33}})\cos\theta\sin\theta + \frac{C_{34}}{C_{33}}\cos 2\theta \qquad (I.8)$$

$$K_6 = \frac{C_{35}}{C_{33}}\cos\theta - \frac{C_{36}}{C_{33}}\sin\theta \qquad (I.9)$$

(C_{34}, C_{35} et C_{36} sont à diviser par racine de 2)

Annexe J : Céramiques implantées en xénon - Résultats de HR-EBSD et HR-DRX.

1. Acquisition et résultats EBSD

$(U,Gd)O_2$

Xénon 800 keV 10^{17} ions.cm^{-2}

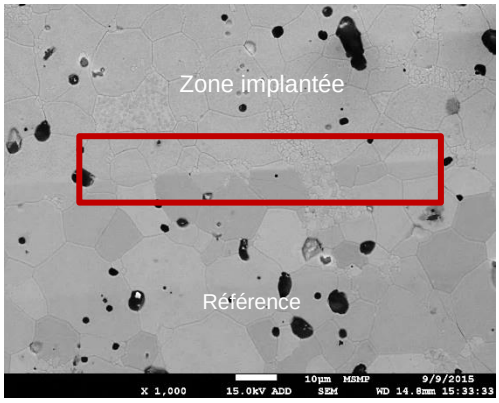
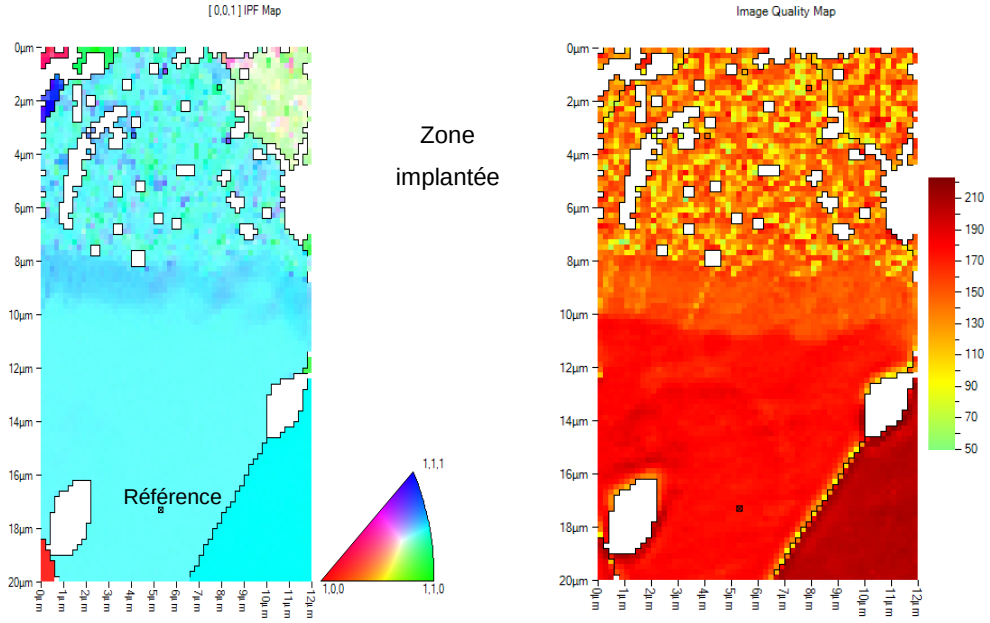


Figure J.1 : Image MEB de la zone étudiée par EBSD de l'échantillon d'$(U,Gd)O_2$ implanté en xénon



(a) (b)

Figure J.2 : Cartographies EBSD : figure de pôle inverse (selon z) (a), qualité (b).

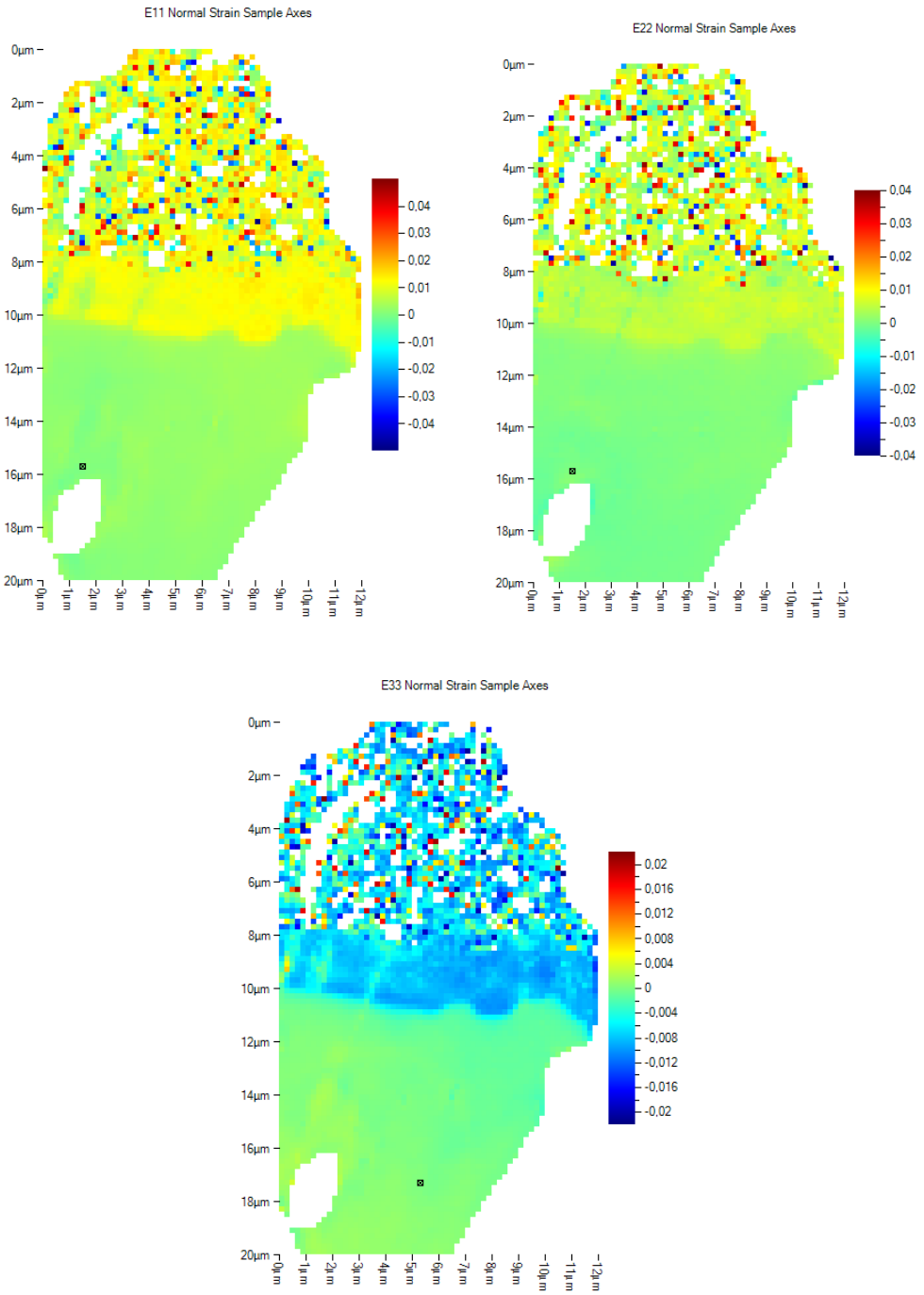


Figure J.3 : Cartographies EBSD : composantes normales de la déformation élastique

CeO_2
Xénon 220 keV 10^{16} ions.cm^{-2}

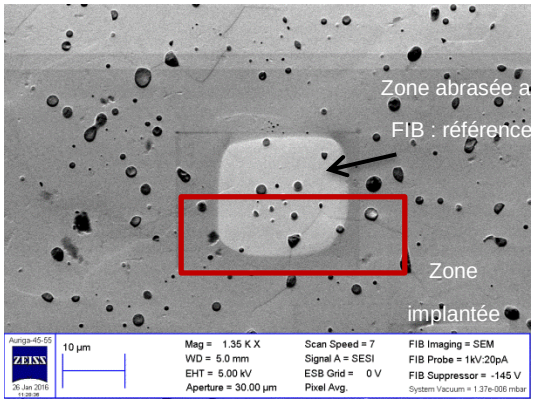
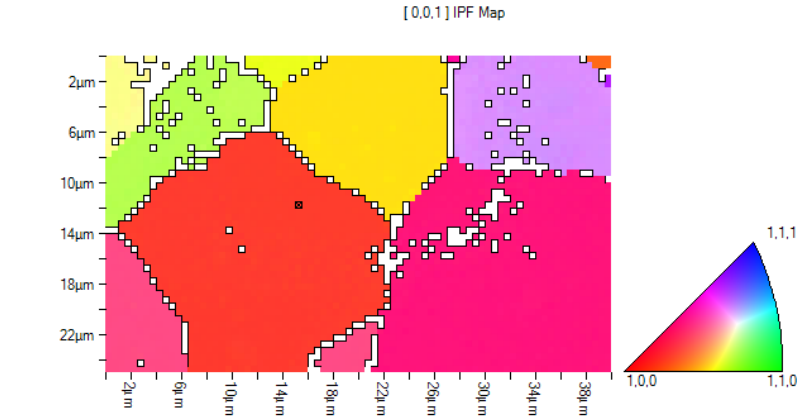
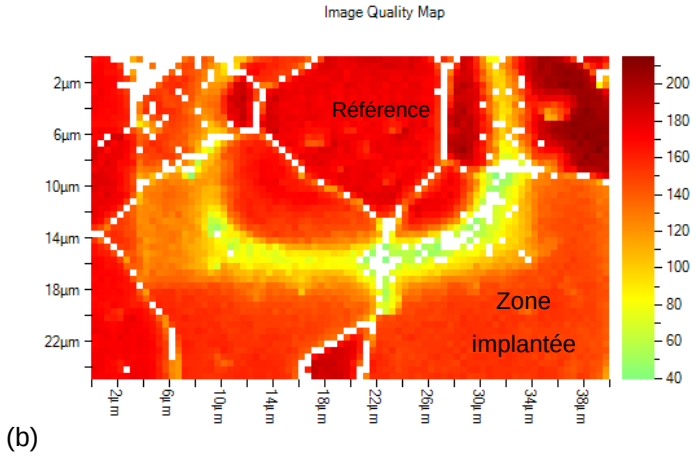


Figure J.3 : Image MEB de la zone étudiée par EBSD de l'échantillon de CeO_2 implanté en xénon



(a)



(b)

Figure J.5 : Cartographies EBSD : figure de pôle inverse (selon z) (a), qualité (b).

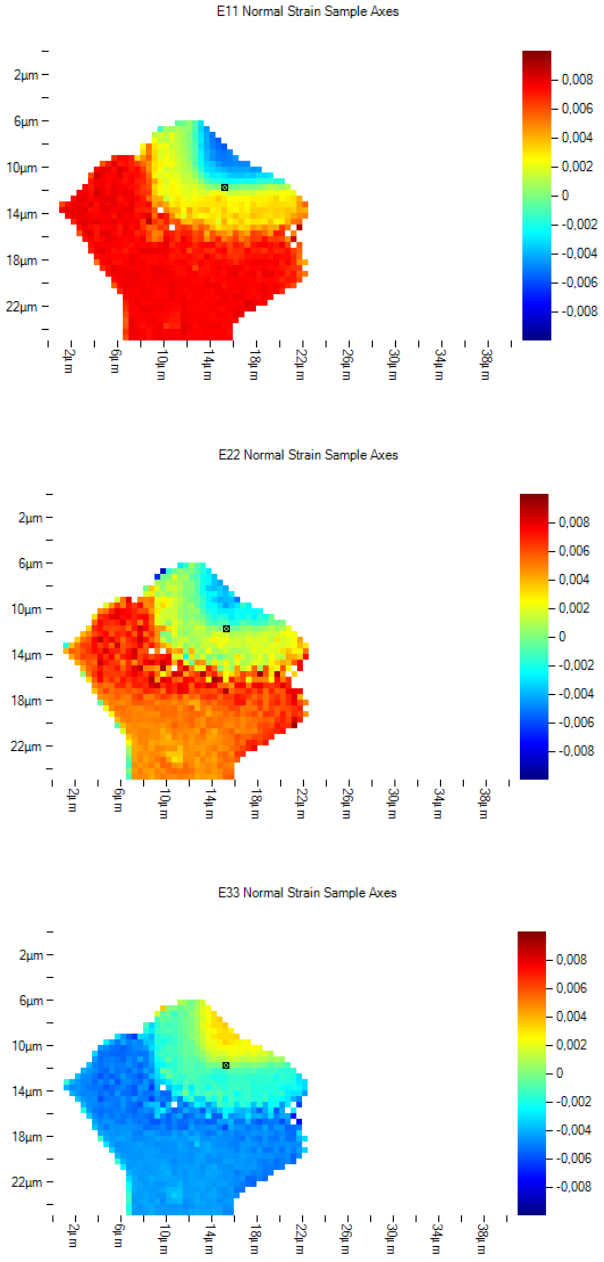


Figure J.6 : Cartographies EBSD : composantes normales de la déformation

2. Résultats de la diffraction des rayons X (HR-DRX)

$(U,Gd)O_2$
Xénon 800 keV 10^{17}ions.cm^{-2}

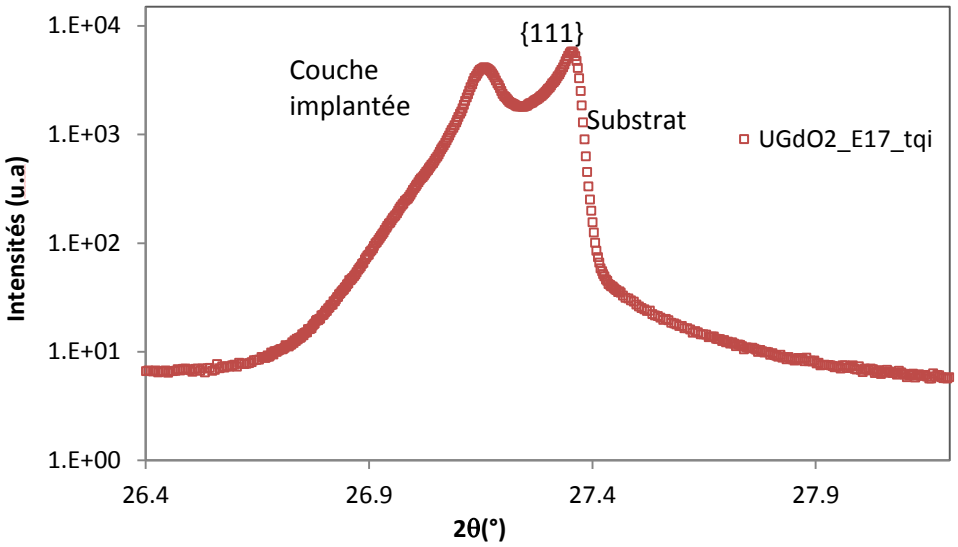


Figure J.7 : Diffractogramme du pic {111} de l'échantillon $(U,Gd)O_2$ implanté en xénon, obtenu par rayonnement synchrotron

CeO_2
Xénon 220 keV 10^{16} ions.cm^{-2}

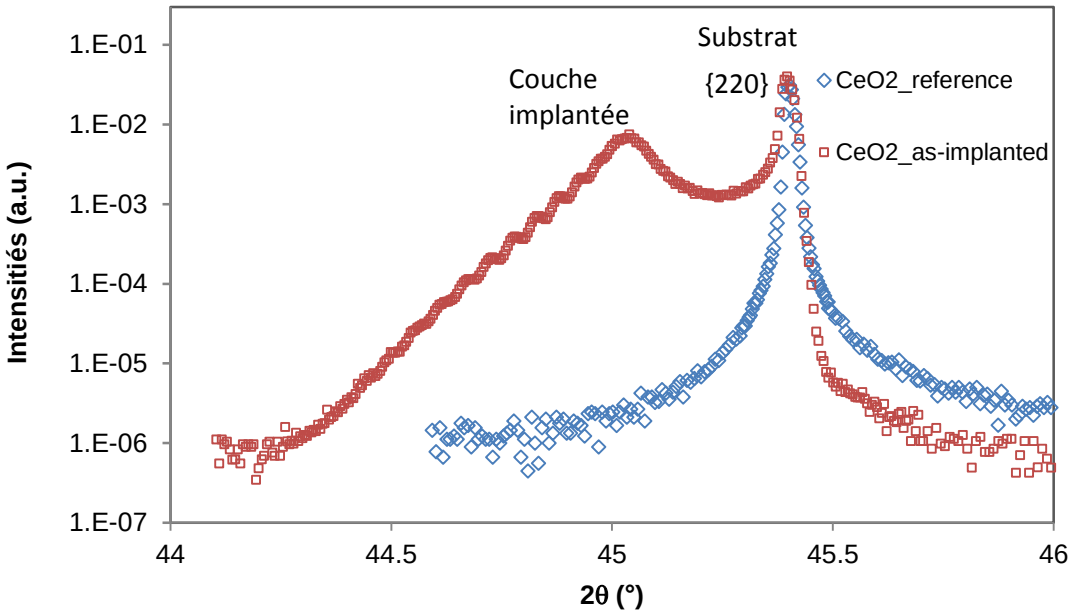


Figure J.8 : Diffractogramme du pic {220} de la cérine de référence et implantée en xénon, obtenu par rayonnement synchrotron

Annexe K : Modèle mécanique pour les matériaux implantés en surface [83, 84, 85]

Hypothèses du modèle :

i) : La surface de la zone implantée étant libre de contraintes, les composantes σ_{zz}, σ_{xz}, σ_{yz} du tenseur de contrainte σ sont nulles. Ce tenseur s'exprime donc en notation de Voigt comme suit (K.1) :

$$\sigma = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, 0,0,0, \sigma_{xy})^T \qquad (K.1)$$

ii) : L'effet mécanique de l'implantation est supposée homogène par grain dans le plan **x** et **y (on néglige l'effet de bord lié aux joints de grain)**. Le champ de déplacement solution de l'équation d'équilibre ne dépend donc que de z et varie entre 0 dans le substrat et une valeur non nulle à la surface de l'échantillon. La solution du problème est approchée par un champ de déplacement linéaire en fonction de z et nulle à l'interface substrat couche implantée ce qui revient à considérer que les déformations et les contraintes sont homogènes dans la couche implantée (voir développements ci-dessous).

Le déplacement (K.2) :

$$\begin{aligned} U_x &= az \\ U_y &= bz \\ U_z &= cz \end{aligned} \qquad (K.2)$$

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.

<u>Système à résoudre</u> :

- Equilibre mécanique (K.3) :

$$div(\sigma) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \\ \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} \\ \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix} = 0 \qquad (K.3)$$

- Loi de comportement (K.4) :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_s) \qquad (K.4)$$

Avec le gonflement libre isotrope (K.5) :

$$\varepsilon_{\mathbf{s}} = \frac{s}{3}(1,1,1,0,0,0)^T \qquad (K.5)$$

- Conditions limites (K.6) :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \qquad (K.6)$$

1. Vérification de l'équation d'équilibre

Les 3 équations (K.10) sont vérifiées car les composantes de σ sont constantes compte tenu de la forme linéaire de u et de l'expression du tenseur de Green-Lagrange en petites déformations.

2. Loi de comportement

- Tenseur du gradient de déplacement (K.7)

$$\xi = gradU = \begin{pmatrix} \frac{\partial U_x}{\partial x} & \frac{\partial U_x}{\partial y} & \frac{\partial U_x}{\partial z} \\ \frac{\partial U_y}{\partial x} & \frac{\partial U_y}{\partial y} & \frac{\partial U_y}{\partial z} \\ \frac{\partial U_z}{\partial x} & \frac{\partial U_z}{\partial y} & \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_x}{\partial z} \\ \approx 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_y}{\partial z} \\ \approx 0 & \approx 0 & \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad \text{fixée} \qquad (K.7)$$

Il est déterminé à une constante près. La convention choisie est d'imposer une des composantes normales égale à zéro. (vérifié expérimentalement par micro-DRX Laue)

Ainsi, dans la couche implantée, trois composantes du tenseur de déformation ont été mesurées à des valeurs relativement importantes (Figure K.1):

- ε_{zz} de valeur positive, qui traduit une expansion de la structure selon la normale à la surface implantée,
- ε_{yz} et ε_{xz}, qui traduisent un cisaillement dans le plan parallèle à cette surface implantée.

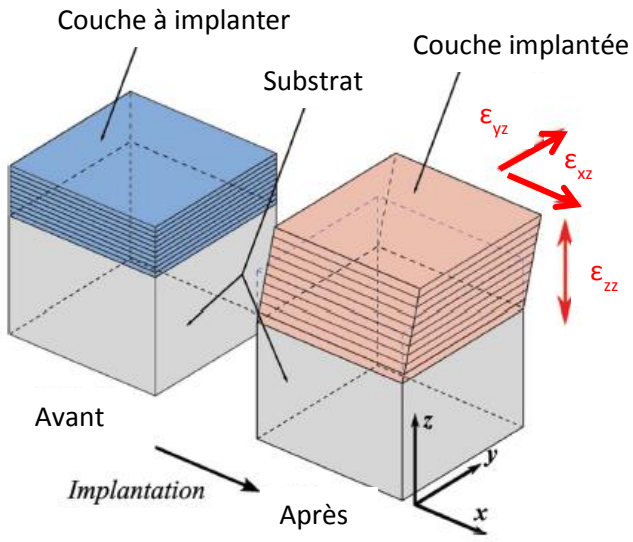


Figure K.1 : Représentation des déformations dans un grain du polycristal d'UO_2 implanté [83].

- Tenseur de Green Lagrange en petites déformations (K.8) :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(gradU + gradU^T) \qquad (K.8)$$

- Soit le tenseur de déformation en notation voigt (K.9) :

$$\varepsilon = (0,0,\varepsilon_3,\varepsilon_4,\varepsilon_5,0)^T \qquad (K.9)$$

Le développement de la loi de Hooke donne (K.10) :

$$\sigma_1 = -C_{11}.\frac{s}{3} - C_{12}.\frac{s}{3} + C_{13}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{14}.2.\varepsilon_4 + C_{15}.2.\varepsilon_5$$

$$\sigma_2 = -C_{21}.\frac{s}{3} - C_{22}.\frac{s}{3} + C_{23}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{24}.2.\varepsilon_4 + C_{25}.2.\varepsilon_5$$

$$0 = -C_{31}.\frac{s}{3} - C_{32}.\frac{s}{3} + C_{33}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{34}.2.\varepsilon_4 + C_{35}.2.\varepsilon_5 \qquad (K.10)$$

$$0 = -C_{41}.\frac{s}{3} - C_{42}.\frac{s}{3} + C_{43}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{44}.2.\varepsilon_4 + C_{45}.2.\varepsilon_5$$

$$0 = -C_{51}.\frac{s}{3} - C_{52}.\frac{s}{3} + C_{53}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{54}.2.\varepsilon_4 + C_{55}.2.\varepsilon_5$$

$$\sigma_6 = -C_{61}.\frac{s}{3} - C_{62}.\frac{s}{3} + C_{63}.(\varepsilon_3 - \frac{s}{3}) + C_{64}.2.\varepsilon_4 + C_{65}.2.\varepsilon_5$$

On s'intéresse aux 3 équations donnant le lien entre les déformations et le gonflement.

Pour les composantes de σ nulles, avec C dans le repère échantillon et C_0 dans le repère du cristal **:**

$\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon} = \overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s$

- **Calcul du terme de droite** $\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s$

$$\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s = P^T : \overline{\overline{C}}_0 : P : \underline{\varepsilon}_s \qquad (K.11)$$

Avec P, la matrice de passage de la base cristal vers échantillon. De plus comme ε_s est isotrope, elle est invariante quelle que soit la base.

Ainsi $\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s = P^T : (\overline{\overline{C}}_0 : \underline{\varepsilon}_s) = P^T : 3Ks\overline{\overline{I}} = 3Ks\overline{\overline{I}} \qquad (K.12)$

avec $K = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$, K calculé dans le repère du cristal.

- **Calcul du terme de gauche** $\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}$

On cherche à relier ce terme aux mesures des élongations de directions particulières du cristal.

D'après la forme du tenseur de déformation en notation voigt et en ne gardant que les termes de C utiles :

$$\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} C_{33} & C_{34} & C_{35} \\ C_{43} & C_{44} & C_{45} \\ C_{53} & C_{54} & C_{55} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \end{pmatrix} \qquad (K.13)$$

Plaçons-nous dans le cas où les directions 100, 110, et 111 sont associées à l'axe 3. Pour ces directions $\varepsilon_4=\varepsilon_5=0$.

Ainsi, $\overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon} = \overline{\overline{C}} : \underline{\varepsilon}_s$ donne $\begin{pmatrix} C_{33} & C_{34} & C_{35} \\ C_{43} & C_{44} & C_{45} \\ C_{53} & C_{54} & C_{55} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \varepsilon_3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Ks \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (K.14)$

soit $$\varepsilon_3 = \frac{Ks}{C_{33}} \qquad (K.15)$$

Ensuite, il est nécessaire d'exprimer C pour les grains associés aux directions [100], [110] et [111].

La relation de passage entre le repère échantillon (C) et le repère du cristal (C_0) est la suivante :

$$\overline{\overline{C}} = T^{-1}\overline{\overline{C_0}}T \qquad (K.16)$$

Avec $T = \begin{pmatrix} a_{11}^2 & a_{21}^2 & a_{31}^2 & a_{21}a_{31} & a_{31}a_{11} & a_{11}a_{21} \\ a_{12}^2 & a_{22}^2 & a_{32}^2 & a_{22}a_{32} & a_{32}a_{12} & a_{12}a_{22} \\ a_{13}^2 & a_{23}^2 & a_{33}^2 & a_{23}a_{33} & a_{33}a_{13} & a_{13}a_{23} \\ 2a_{12}a_{13} & 2a_{22}a_{13} & 2a_{12}a_{13} & a_{22}a_{33}+a_{32}a_{23} & a_{32}a_{13}+a_{12}a_{33} & a_{12}a_{23}+a_{22}a_{13} \\ 2a_{12}a_{13} & 2a_{12}a_{13} & 2a_{12}a_{13} & a_{23}a_{31}+a_{33}a_{21} & a_{33}a_{11}+a_{13}a_{31} & a_{13}a_{21}+a_{23}a_{11} \\ 2a_{12}a_{13} & 2a_{12}a_{13} & 2a_{12}a_{13} & a_{21}a_{32}+a_{31}a_{22} & a_{31}a_{12}+a_{11}a_{32} & a_{11}a_{22}+a_{21}a_{12} \end{pmatrix}$

$$a_{hkl,0} = \begin{pmatrix} \frac{hl}{n_1 n_2} & \frac{kl}{n_1 n_2} & -\frac{h^2+l^2}{n_1 n_2} \\ \frac{k}{n_1} & \frac{-h}{n_1} & 0 \\ \frac{h}{n_2} & \frac{k}{n_2} & \frac{l}{n_2} \end{pmatrix} \qquad n_1 = \sqrt{h^2+k^2} \quad \text{et} \quad n_2 = \sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

Pour chaque direction hkl, la matrice C est obtenue :

[100]

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \qquad (K.17)$$

[110]

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \frac{2C_{44}+C_{12}+C_{11}}{2} & -\frac{2C_{44}-C_{12}-C_{11}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \frac{-2C_{44}-C_{12}-C_{11}}{2} & \frac{2C_{44}+C_{12}+C_{11}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-C_{12}-C_{11}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \qquad (K.18)$$

[111]

$$C = \begin{pmatrix} \frac{2C_{44}+C_{12}+C_{11}}{2} & -\frac{2C_{44}-5C_{12}-C_{11}}{6} & -\frac{2C_{44}-2C_{12}-C_{11}}{3} & 0 & \frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{2C_{44}-5C_{12}-C_{11}}{6} & \frac{2C_{44}+C_{12}+C_{11}}{2} & -\frac{2C_{44}-C_{12}-C_{11}}{2} & 0 & -\frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{-2C_{44}-2C_{12}-C_{11}}{3} & \frac{-2C_{44}-2C_{12}-C_{11}}{3} & \frac{4C_{44}+2C_{12}+C_{11}}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{44}-C_{12}+C_{11}}{3} & 0 & -\frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} \\ \frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} & -\frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{C_{44}-C_{12}+C_{11}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2C_{44}+C_{12}-C_{11}}{3\sqrt{2}} & 0 & \frac{4C_{44}-C_{12}+C_{11}}{6} \end{pmatrix} \quad (K.19)$$

C_{33} est remplacé par les nouvelles expressions suivant les directions hkl :

$$\frac{s}{3} = \frac{C_{11}}{C_{11}+2C_{12}}\varepsilon^{100} \qquad \frac{s}{3} = \frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2(C_{11}+2C_{12})}\varepsilon^{110} \qquad \frac{s}{3} = \frac{C_{11}+2C_{12}+2C_{44}}{3(C_{11}+2C_{12})}\varepsilon^{111} \qquad (K.20)$$

Annexe L : Résultats de la macro-DRX sur UO_2 implanté en xénon et en hélium

La caractérisation à l'échelle macroscopique en DRX consiste en une acquisition de diagrammes θ/2θ (mode Bragg-Brentano) par le diffractomètre de laboratoire Bruker D8 advance avec une anode en cuivre (longueur d'onde de 1,5405 Å soit une énergie de 8,0478 keV). Les valeurs du pas en 2θ est de 0,009° 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 est de 10°/seconde. La plage étudiée en 2θ est de 20° à 120°.

UO_2 implanté en xénon

La Figure L.1 représente les diffractogrammes de l'UO_2 de référence, non implanté et de l'échantillon implanté en xénon, zoomés sur la raie de diffraction {2 2 0} (raies Kα1 et Kα2).

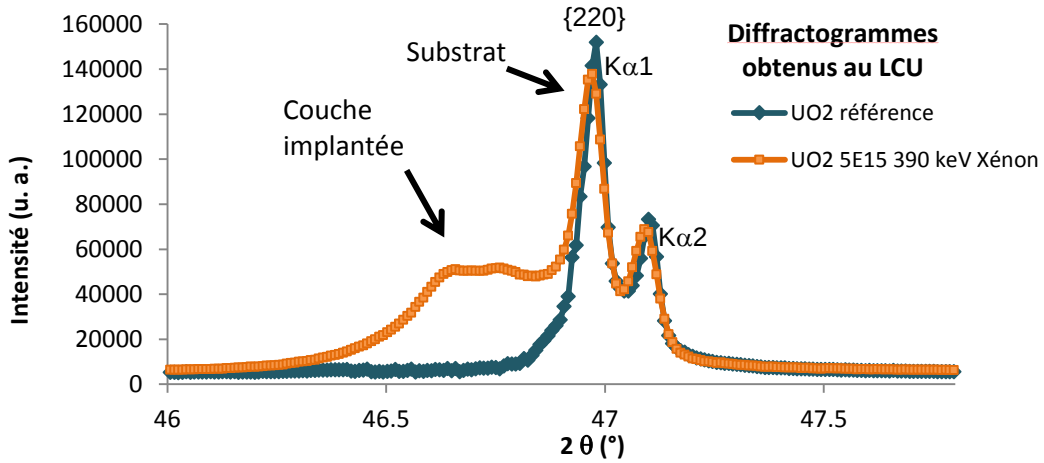


Figure L.1 : Diffractogrammes d'un UO_2 de référence et d'une UO_2 implanté en xénon obtenus par macro DRX en laboratoire, raie de diffraction {2 2 0}.

La raie de diffraction {2 2 0} obtenue sur le polycristal d'UO_2 implanté présente un dédoublement traduisant la variation de la distance interréticulaire de ces plans entre la couche implantée et le substrat.

La déformation perpendiculaire à la surface, $\varepsilon_{zz,hkl}$ est déduite à partir de la relation (49) [85]. 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 ($2\theta_{0,hkl}$).

A partir de cette valeur, il est possible, à travers le modèle mécanique [83], de déterminer le gonflement libre ($\frac{s}{3}$) dû à l'implantation. Ce dernier correspond au gonflement isotrope induit par l'implantation sans aucune réaction mécanique de la part du substrat non-implanté, calculé à partir des constante d'élasticité du matériau.

Le Tableau L.1 donne les résultats obtenus pour les familles de plan {111}, {200} et {220}.

Raie	**d**	**Position 2θ**	**Gonflement (s/3)** +/- 0,02%	**Déformation** $\varepsilon_{zz,hkl}$ +/- 0,02%
{111}	3,16	28,25	0,26	0,57
	3,17	28,09		
{200}	2,73	32,74	0,26	0,42
	2,75	32,55		
{220}	1,93	46,97	0,25	0,55
	1,94	46,69		

Tableau L.1 : Déformations $\varepsilon_{zz,hkl}$, et gonflement libre pour les familles de plan {111}, {200} et {220}.

Nous constatons que la valeur de la déformation est dépendante de la raie considérée. De plus, le gonflement isotrope dû à l'implantation induit un changement de volume de la maille cristalline de l'ordre de 0.8 %.

UO_2 implanté en hélium

L'analyse par DRX en laboratoire a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. Le gonflement obtenu est 0,47+/- 0,02% soit un changement de volume de la maille cristalline de l'ordre de 1,4 %.

REFERENCES

[1] D. Baron, *Comprehensive Nuclear Materials 2.19*, ELSEVIER, 2012.

[2] E-DEN, Les combustibles nucléaires, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Editions Le Moniteur, pp. 13-16, janvier 2008.

[3] E. S. P. Sawbridge, *Electrostatic charges on dislocations in Uranium Dioxide*, Journal of Nuclear Material, *35,* pp. 122-125, 1970.

[4] B. Belbéoch, *Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène*, Nouveau traité de chimie minérale, Editions Masson et Cie, 1961.

[5] H. Bailly, D, Ménissier et C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides: conception et comportement*, Eyrolles, 1996.

[6] J. Levèque, *Le combustible nucléaire (passé, présent et avenir) ,* Formation de l'Ecole du Combustible, CEA, 2013.

[7] I. Zacharie, Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée : gonflement et relâchement des gaz de fission, Manuscrit de thèse, CEA Saclay, 1997.

[8] C. Sartoris, A.Taisne, M. Petit, F. Barré, O. Marchand, *A consistent approach to assess safety criteria for reactivity initiated accident*s, Nuclear Engineering and Design, 240, pp. 57-70, 2010.

[9] S. Valin, *Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié*, Thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, 1999.

[10] G. Carlot et P. Garcia, Étude bibliographique et proposition d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - Premiers résultats de caractérisation, NT CEA Cadarache SESC/LLCC 03-010, septembre 2003.

[11] Hj. Matzke, *Gas release mechanisms in UO_2. A critical review*, Radiation Effects, 53, p. 219, 1980.

[12] J.A. Turnbull, C.A. Friskney, J.R. Findlay, F.A. Jonhson and A.J. Walter, *The diffusion coefficients of gaseous and volatile spectes during the irradiation of uranium dioxide,* Journal of Nuclear Material, 107, pp. 168-184, 1982.

[13] R. Cornell, *An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide,* Journal of Nuclear Materials, 38, pp. 319-328, 1971.

[14] B.Dorado, Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par lecalcul de structure électronique : influence des fortes corrélations, Thèse de l'Université Aix-Marseille II, 2010.

[15] K. Nogita and K. Une, Effect of Grain Size on Microstructural Change and Damage Recovery in UO_2 Fuels Irradiated to 23 GWd/t, *Journal of Nuclear Science and Technology, 31, 9,* pp. 929-936, 1994.

[16] A. Michel, *Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium: mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles»,* Thèse, Université de Caen, 2011.

[17] P. Losonen, *On the behaviour of intragranular fission gas in UO_2 fuel*, Journal of Nuclear Materials, 280, 1, pp. 56-72, 2000.

[18] M. Gulden, *Migration of gas bubbles in irradiated uranium dioxide*, Journal of Nuclear Materials, 23, 1, pp. 30-36, 1967.

[19] J.H. Evans, A. Van Veen and C.C. Griffioen, *The annealing of helium-induced cavities in silicon and the inhibiting role of oxygen,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 28, pp. 360-363, 1987.

[20] C. Baker, *The migration of intragranular fission gas bubbles in irradiated uranium dioxide,* Journal of Nuclear Materials, 71, pp. 117-123, 1977.

[21] C. Ronchi and C. Sari, *Properties of lenticular pores in UO_2, (U, Pu) O_2 and PuO_2,* Journal of Nuclear Materials, 50, pp. 91-97, 1974.

[22] W. Nixon and D.A. MacInnes, *A model for bubble diffusion in uranium dioxide,* Journal of Nuclear Materials, 101, pp. 192-199, 1981.

[23] R.J. White and J. Rodney, *The development of grain-face porosity in irradiated oxide fuel,* Journal of Nuclear Materials, 325, pp. 61-77, 2004.

[24] M.A. Barker, C.P. Chatwin and S.L. Owens, *Experimental and Computational Analysis of the Development of Intergranualr Bubbles in Oxide Fuels*, Proc. of TOP Fuel, Paris, pp. 754-761, 2009.

[25] D. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, TID-26711-P1, National Technical Service, U. S. Department of Commerce, Springfield, Virginia, 1976.

[26] G.W. Greenwood, *The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material,* Journal of Nuclear Materials, 1(4), pp. 305-324, 1959.

[27] G. Was, *Fundamentals of radiation materials science*, 421-422, Springer, 2007

[28] J. Turnbull and R.M. Cornell, *The re-solution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of UO_2 at an elevated temperature,* Journal of Nuclear Materials, 41, pp. 156-160, 1971.

[29] S. Kashibe, K. Une and K. Nogita, *Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO_2 fuels with burnup of 6--83 GWd/t,* Journal of Nuclear Materials, 206, 1, pp. 22-34, 1993.

[30] K. Nogita and K. Une, *Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO_2 fuel,* Journal of Nuclear Materials, 226, 3, pp. 302-310, 1995.

[31] K. Nogita, K. Une, M. Ito and Y. Shirai, *Effect of grain size on recrystallization in high burnup fuel pellets, Journal of Nuclear Materials, 248,* pp. 196-203, 1997.

[32] K. Nogita and K. Une, *High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO_2 fuels,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Materials and Atoms, 141, 1, pp. 481-486, 1998.

[33] J. Noirot, P. Lhuillery, P. Delion, T. Blay and X. Pujol, *Programme CONCERTO. Examen des microstructures des lots 1010, 1004 et 1000 irradiés 1 cycle dans le crayon FX13AV/3018/D11 (densité, céramographie, MEB, analyses d'images),* NT DEC/SA3C/03-053, 2003.

[34] I.L.H. Ray, H. Thiele and Hj. Matzke, *Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO_2,* Journal of Nuclear Materials, 188, p. 90, 1992.

[35] L. Desgranges, J. Lamontagne, B. Pasquet, I. Roure, Th. Blay and X. Pujol, *Examens du crayon UO_2 5 cycles FX0K35/F01 par MEB, microsonde et SIMS»,* NT DEC/SA3C/04-065, 2004.

[36] J. Noirot, P. Delion and E. Brochard, *FX0GAC/E04/4034 FX0GAC/E04/4034-3 (E04-3) FF0LTWJV/G13/432-3 (G13-3) Analyse d'images MEB. Caracterisation intergranulaire et intragranulaire de la porosite,* NT CEA/DEN/CAD/DEC/SA3C 14-002, 2014.

[37] L. Dehaudt et al., *Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs,* Compte rendu DEC 99007, 1999.

[38] J. Noirot, L. Desgranges and J. Lamontagne, *Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels,* Journal of Nuclear Materials, 372, pp. 318-339, 2008.

[39] C.T. Walker, W. Goll and T. Matsumura, *Further observations on OCOM MOX fuel: microstructure in the vicinity of the pellet rim and fuel—cladding interaction,* Journal of Nuclear Materials, 245, pp. 169-178, 1997.

[40] Y. Pontillon et al., *Fission gas release under normal and off-normal conditions: new analytical device implemented at CEA-Cadarache*, chez European Working Group, “Hot Laboratories and Remote Handling”, *Plenary Meeting,*, Petten, the Netherlands, 2005.

[41] Y. Pontillon et al., *Fuel Performance Characterisation under Various PWR Conditions: Description of the Annealing- Test Facilities available at the LECA-STAR laboratory*, chez Water Reactor Fuel Performance Meeting, Seoul, Korea, 2008.

[42] L. Caranoni, J. Noirot, G. Eminet, D. Venet, J.M. Untrau and I. Aubrun, *Projet FlashMOX, Programme d'essais analytiques "GASPARD". Synthèse globale des examens métallographiques réalisés sur les campagnes GASPARD A1, A2, A3, A4, A7 et A8»,* NT DEC/SA3C/04-040, 2004.

[43] J. Papin, B. Cazalis, J.M. Frizonnet, J. Desquines, F. Lemoine, V. Georgenthum, F. Lamare and M. Petit, *Summary and interpretation of the CABRI REP-Na program,* Nuclear technology, 157*,* pp. 230-250, 2007.

[44] D. Lespiaux, J. Noirot et P. Menut, *Post-test Examinations of High Burnup PWR Fuels Submitted to RIA Transients in the CABRI Facility,* Proc, ANS Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, pp. 650-658, Portland, Oregon, 1997.

[45] L. Desgranges, C. Valot, B. Pasquet, J. Lamontagne, T. Blay, I. Roure, *A method for the quantification of total xenon concentration in irradiated nuclear fuel with SIMS and*

EPMA, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 266, pp. 147-154, 2008.

[46] F. Skomurski, R. Ewing, A. Rohl, J. Gale et U. Beker, *Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide (UO_2) surfaces: (111), (110), and (100),* American Mineralogist, *91,* p. 1761, 2006.

[47] L.E. Thomas, *Condensed-phase xenon and krypton in UO_2*, Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, Ed. S. E. Donnelly, J. H. Evans, New York: Plenum Press, 1991.

[48] E. Muller-Casanova, *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié lors d'un transitoire de puissance*, Thèse, Université d'Aix-Marseille, 1998.

[49] C. Ronchi, *Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities*, Journal of Nuclear Materials, *96,* pp. 314-328, 1981.

[50] A. Michels, T. Wassenaar, G.J. Wolkers and J. Dawson, *Thermodynamic properties of xenon as a function of density up to 520 amagat and as a function of pressure up to 2800 atmospheres, at temperatures between 0°C and 150°C*, Physica, vol. XXII, pp. 17-28, 1956.

[51] O. Sifner and J. Klomfar, *Thermodynamic properties of xenon from the triple point to 800 K with pressures up to 350 MPa*, Journal of Physical Chemistry, 23, pp. 63-151, 1993.

[52] E. Whalley and G. Schneider, *Intermolecular Potentials of Argon, Krypton and xenon*, Journal of Chemical Physics, 23, pp. 1644-1650, 1955.

[53] R. A. Buckingham, *The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon*, Proceedings of the royal society A, doi: 10.1098, pp. 264-283, 1938.

[54] J. D. Van der Waals, Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand, Doctoral dissertation, Leiden, 1873.

[55] G.Soave, *Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state*, Chemical Engineering, 27, pp. 1197-1203, 1972.

[56] J.P. Goldstein, D.B. Williams, and G. Cliff, in: *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Eds. D.C.Joy, A.D. Romig, and J.I. Goldstein, Chap. 5, Plenum Press, New York, 1986.

[57] L.E. Thomas, S.E. Donnelly and J.H. Evans, *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, Plenum Press, New York, p. 431, 1991.

[58] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux and J.-L. Hazemann, *XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*,* 266, pp. 2887-2891, 2008.

[59] K. Asumi, *High-pressure X-ray diffraction study of solid xenon and its equation of state in relation to metallization transition*, Physical Review B, 29, p. 7026, 1984.

[60] C. A. Swenson et M. S. Anderson, *High Pressure Equations of State for Solid Xenon and Neon as Models for Solids in the Classical and Low Temperature Limits*,

PROCEEDINGS OF THE 1971 THERMAL EXPANSION SYMPOSIUM. AIP Conference Proceedings, 3, pp. 105-118, 1972.

[61] J. Lamontagne, L. Desgranges, C. Valot, J. Noirot, T. Blay, I. Roure and B. Pasquet, *Fission gas bubbles characterization in irradiated UO2 fuel by SEM, EPMA and SIMS*, Microchimica Acta, 155, pp. 183-187, 2006.

[62] C. Valot, L. Desgranges, B. Pasquet, and I. Roure, *Analyse quantitative du xénon au SIMS. Estimation des pressions en xénon par analyse couplée SIMS-MEB analyse d'images*, NT SA3C/L2EC 2007-029, 2007.

[63] C.T. Walker, S. Bremier, S. Portier, R. Hasnaoui and W. Goll, *SIMS analysis of an UO_2 fuel irradiated at low temperature to 65 MWd/kgHM*, Journal of Nuclear Materials, 393, pp. 212-223, 2009.

[64] L. Noirot, *MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior*, Nuclear Engineering and Design, 241, pp. 2099-2118, 2011.

[65] D. A. Andersson, M. R. Tonks, L. Casillas, S. Vyas, P.Nerikar, B. P. Uberuaga, and C. R. Stanek, *Multiscale simulation of xenon diffusion and grain boundary segregation in UO_2,* Journal of Nuclear Materials, 462, pp. 15-25, 2015.

[66] W. Liu, *Assessment of high-burnup LWR fuel response to reactivity-initiated accidents*, Thèse, Massachusetts Institute of Technology, 2007.

[67] Y.-H. Koo, B.-H. Lee, J.-S. Cheon and D.-S. Sohn, *Pore pressure and swelling in the rim region of LWR high burnup UO_2 fuel*, Journal of Nuclear Materials, 295, pp. 213-220, 2001.

[68] K. Une, K. Nogita, S. Kashibe, T. Toyonaga and M. Amaya, *Effect of irradiation-induced microstructure evolution of high burnup fuel behavior.* In: Proceedings of the International Topic Meetings on LWR Fuel Performance, Portland, 1997.

[69] L. Gao, B. Chen, Z. Xiao, S. Jiang and J. Yu*, Pore pressure calculation of the UO_2 high burnup structure,* Nuclear Engineering and Design, 260, pp. 11-15, 2013.

[70] I. Zachari-Aubrun, S.Reboul, RAMPE Q10/6 - EXAMENS METALLOGRAPHIQUES, NT SA3C/LEMCI 11-009 Indice 0.

[71] B. Rasser, *Projet IMS6f blindé : détermination des quantités de matière pulvérisée*, Réf : QD/04/0032/001.

[72] J.Noirot, Petit outil simple de passage 2D/3D., NT SA3C/L2EC 2006 - 021 - Ind 0.

[73] M. Samson, J. P. Grouiller, J. Pavageau, P. Marimbeau, J. Pinel, J. M. Vidal, *CESAR : A simplified evolution code for reprocessing applications*, RECOD 98 : 5th international nuclear conference on recycling, conditioning and disposal, Nice, France, pp. 986-993, 1998.

[74] L. Desgranges et B. Pasquet, Measurement of xenon in uranium dioxide (UO2) with SIMS, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B,* 215, pp. 545-551, 2004.

[75] M.A. Ray, J.E. Baker, C.M. Loxton and J.E. Greene, *Quantitative analysis and depth profiling of rare gases in solids by secondary-ion mass spectrometry: Detection of*

(CsR)+ molecular ions (R = rare gas), Journal of Vacuum Science and Technology A 6, 44, pp. 44-50, 1988.

[76] L. Holzer, F. Indutnyi, Ph. Gasser, B. Münch and M. Wegmann, Three-dimensional analysis of porous BaTiO3 ceramics using FIB nanotomography, *Journal of Microscopy,* 216, pp. 84-95, 2004.

[77] D. Drouin, A.R.Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez and R. Gauvin, *CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users*, Scanning, 29, pp. 92-101, 2007.

[78] M.L. Castex, J.L. Lebrun, G. Maeder, J.M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Publications scientifiques et techniques, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 1981

[79] C. Barrett, *Structure des métaux*, Dunod, Paris, pp. 397, 1957.

[80] V. Hauk, *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods: Evaluation-Application-Assessment*, Elsevier, pp. 435, 1997.

[81] D. Papaioannou and J. Spino, *Lattice contraction in the rim zone as controlled by recrystallisation : Additional evidence,* Journal of Nuclear Materials, 372, pp. 416-420, 2008

[82] M. Amaya, J. Nakamura and T. Fuketa, *Measurements of Crystal Lattice Strain and Crystallite Size in Irradiated UO_2 Pellet by X-ray Diffractometry*, Journal of Nuclear Science and Technology, 45, 3, pp. 244-250, 2008.

[83] A. Richard, E. Castelier, H. Palancher and al., *Multi-Scale X-ray diffraction study of strains induced by He implantation in UO_2 polycrystals*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 326, pp. 251-255, 2014.

[84] A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J.S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J.P. Piron at P. Garcia, *Strains in light-ion-implanted polycrystals : influence of grain orientation,* Journal of Applied Crystallography, 45, pp. 826-833, 2012.

[85] A. Richard, *Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium*, Thèse de l'Université de Poitiers, 2012.

[86] E. Castelier, H. Palancher, A. Richard, S. Micha, and P. Goudeau, *Déformations élastiques dans des échantillons polycristallins d'UO_2 implantés en hélium : mesures par micro diffraction Laue et modélisation élastique*, 21ème Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, 2013.

[87] H. Palancher, P. Goudeau, A. Boulle, F. Rieutord, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, G. Martin, J. Fouet et C. Onofri*, Strain profiles in ion implanted ceramic polycrystals: An approach based on reciprocal-space crystal selection,* Applied Physics Letters, 108, *031903,* 2016.

[88] G. Guimbretiere, L. Desgranges, A. Canizares, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jegou, F. Duval, N. Raimboux, M.R. Ammar and P. Simon, *Determination of in-depth damaged*

profile by Raman line scan in a pre-cut He^{2+} irradiated UO_2, Applied Physics Letters, 100, p. 251914, 2012.

[89] L. Desgranges, G. Guimbretière, P. Simon, F. Duval, A. Canizares, R. Omnee, C. Jégou and R. Caraballo*, Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO_2 irradiated by 25MeV He^{2+} ions*, Nuclear Instruments and Methods in Physics esearch Section B, *327,* pp. 74-77, 2014.

[90] A. Morawiec, *Analgorithm for refinement of lattice parameters using CBED patterns*, Ultramicroscopy, 107, pp. 390-395, 2007.

[91] A. Morawiec, *Formal conditions for unambiguous residual strain determination by CBED*, Philosophical Magazine, 85, pp. 1611-1623, 2005.

[92] A. Armigliato, R. Balboni, A. Benedetti, S. Frabboni, A. Tixier and J. Vanhellemont, *Strain Measurements in Thin Film Structures by Convergent Beam Electron Diffraction*, Journal of physics III, 7, pp. 2375-2381, 1997.

[93] S. Li Toh, K. Li, C.H. Ang, E. Er, S. Redkar, K.P. Loh, C.B. Boothroyd and L. Chan, *High spatial resolution strain measurement of deep sub-micron semiconductor devices using CBED*, Proceedings of the 11th international symposium on the physical & failure analysis of integrated circuits IPFA 2004*,* pp. 143-146, 2004.

[94] D. Dingley, *Theory and application of Kossel x-ray diffraction in the scanning electron microscope*, Scanning, 1, pp. 79-99, 1978.

[95] R. Tixier and C. Wache, *Kossel patterns*, Journal of Applied Crystallography, 3(6), pp. 466-485, 1970.

[96] D. Bouscaud, *Développement de la microdiffraction Kossel pour l'analyse des déformations et contraintes à échelle du micromètre: applications à des matériaux cristallins*, Thèse, Arts et Métiers ParisTech, 2012.

[97] M. Bohling and J. Bauch, *Precise determination of residual stresses in $FeSi_3$ electrical sheets in the vicinity of laser scratches with high lateral resolution*, Crystal Research and Technology, 42, pp. 905-913, 2007.

[98] B.L. Adams, S.I. Wright and K. Kunze, *Orientation imaging: the emergence of a new microscopy*, Metallurgical Transactions A, 24, pp. 819-831, 1993.

[99] D. Dingley, *Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy*, Journal of Microscopy, 213, pp. 214-224, 2004.

[100] K. Rudman, P. Dickerson, D. Byler, R. McDonald, H. Lim, P. Peralta, C. Stanek and K. McClellan, *Three-dimentional charactérization of sintered UO_{2+x}: effects of oxygen content on microstructure and its evolution,* Nuclear Technology, 182*,* pp. 145-154, 2013.

[101] X. Iltis, N. Grey, C. Cagna, A. Hazotte and Ph. Sornay, *Microstructural evolution of uranium dioxide following compression creep tests : an EBSD and image analysis study,* Journal of Nuclear Materials, *456,* pp. 426-435, 2014.

[102] D. Jädernäs, P. Tejland, *Electron Backscatter Diffraction of Nuclear Materials*, Microscopy and MicroAnalysis, 20, *1804,* 2014.

[103] M. Teague, B. Gorman, B. Miller and J. King, *EBSD and TEM characterization of high burn-up mixed oxide fuel*, Journal of Nuclear Materials, 444, pp. 475-480, 2014.

[104] A.J. Wilkinson, G. Meaden and D.J. Dingley, *High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: new levels of sensitivity*, Ultrmicroscopy, 106, pp. 307-313, 2006.

[105] A.J. Wilkinson and D. Randman, *Determination of elastic strain fields and geometrically necessary dislocation distributions near nanoindents using electron back scatter diffraction,* Philosophical magazine, 90, pp. 1159-1177, 2010.

[106] G. Miyamoto, N. Takayama and T. Furuhara, *Accurate measurement of the orientation relationship of lath martensite and bainite by electron backscatter diffraction analysis*, Scripta Materialia, 60, pp. 1113-1116, 2009.

[107] T. Britton, S. Birosca, M. Preuss, A.J. Wilkinson, *Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti--6Al--4V alloy*, Scripta Materialia, *62,* pp. 639-642, 2010.

[108] P. S. Karamched and A.J. Wilkinson, *High resolution electron back-scatter diffraction analysis of thermally and mechanically induced strains near carbide inclusions in a superalloy,* Acta materialia, 59*,* pp. 263-272, 2011.

[109] S. Villert, C. Maurice, C. Wyon and R. Fortunier, *Accuracy assessment of elastic strain measurement by EBSD*, Journal of Microscopy, 233, pp. 290-301, 2009.

[110] M.D. Vaudin, Y.B. Gerbig, S.J. Stranick and R.F. Cook, *Comparison of nanoscale measurements of strain and stress using electron back scattered diffraction and confocal Raman microscopy,* Applied Physics Letters, 93, p. 193116, 2008.

[111] K.Z. Troost, P. Van der Sluis and D.J. Gravesteijn, *Microscale elastic-strain determination by backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope*, Applied physics letters, 62, pp. 1110-1112, 1993.

[112] A. Wilkinson, *Measurement of elastic strains and small lattice rotations using electron back scatter diffraction*, Ultramicroscopy, 62, pp. 237-247, 1996.

[113] E. Plancher, *Mesures de champs de déformations élastique et totale pour la détermination du comportement mécanique local de matériaux cristallins*, Manuscrit de thèse, ParisTech, ENSAM, 2015.

[114] T.B. Britton and A.J. Wilkinson, *Measurement of residual elastic strain and lattice rotations with high resolution electron backscatter diffraction,* Ultramicroscopy, 111, pp. 1395-1404, 2011.

[115] C. Maurice, J. H. Driver et R. Fortunier, *On solving the orientation gradient dependency of high angular resolution EBSD*, Ultramicroscopy, 113, *pp. 171–181,* 2012.

[116] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, Theory of elasticity, Second Edition, Engineering Society Macrographs, p. 58-60, 1951.

[117] S. Torquato, *Morphology and effective properties of disordered heterogeneous*, Journal of Solids and Structures, *35,* pp. 2385, 1998.

[118] W. Widom, *Random sequential addition of hard spheres to a volume*, Journal of Chemical Physics, 88, pp. 6540-6546, 1966.

[119] V. Blanc, Modélisation du comportement thermomécanique des combustibles à particules par une approche multi-échelle, Manuscrit de thèse, Université Aix-Marseille, 2011.

[120] J.B. Watchman and J.L. Bates, *Elastic constants of single crystal UO_2 at 25°C*, Journal of Nuclear Materials, 16, p. 39-41, 1965.

[121] EJ. Rapperport and A.M. Huntress, *Deformation modes of single crystal uranium dioxide from 700°C to 1900°C*, Metallurgy and ceramics, NMI-1242, 1960.

[122] P.T. Sawbridge and E.C. Sykes., *Dislocation Glide in UO_2 Single Crystals at 1600°C*, Philosophical Magazine A, p. 33-53, 24, 1971.

[123] J.-M. Lefèbvre, *Contribution à l'étude de la déformation plastique d'une céramique de structure fluorite : le bioxyde d'Uranium*, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Poitiers, 1976.

[124] C.S. Yust and C.J. McHargue, *Dislocation structures in deformed uranium dioxide single cristals*, Journal of nuclear materials, 31, pp. p. 121-137, 1969.

[125] A. Alamo, J.M. Lefevre and J. Soullard, *Deformation plastique du bioxyde d'uranium : observation des sous-structures de dislocations*, Journal of Nuclear Materials, 75, pp. p. 145-153, 1978.

[126] J. Soulacroix, *Approche micromécanique du comportement du combustible dioxyde d'uranium*, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2014.

[127] J. Pacull, *Modèle numérique micro-mécanique d'agrégat polycristallin pour le comportement des combustibles oxydes*, Thèse de doctorat, Université de Provence-Aix-Marseille I, 2011.

[128] D. Field, *Improving the spatial resolution of EBSD*, Microscopy and Microanalysis, 11, pp. 52-53, 2005.

[129] G. Nolze, *Image distortions in SEM and their influences on EBSD measurements*, Ultramicroscopy, 107, pp. 172-183, 2007.

[130] C. Maurice, R. Quey, R. Fortunier et J. H. Driver, *High angular resolution EBSD and its materials applications*, Microstructural Design of Advanced Engineering Materials, pp. 339-365, 2013.

[131] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, Defect-induced raman spectra in doped CeO_2, *Physical Review B,* 50, pp. 13297-13307, 1994.

[132] G. Martin, *Etude et Modélisation du comportement sous irradiation de l' Hélium dans le dioxyde d'Uranium*, Thèse de l'Université d'Orléans, 2007.

[133] 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*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 272, pp. 218-221, 2012.

[134] J. P. Piron et D. Roudil, Note Technique SESC/LLCC 08-009 – Indice 0, 2008.

[135] C. Sabathier, A. Michel et G. Carlot, Note Technique CEA/DEN/CAD/DEC/SESC/LLCC NT 13-001 – Indice 0, 2013.

[136] J. Ziegler, J. Biersack, M. Ziegler, SRIM the stopping and range of ions in matter, Disponible sur : http ://www.srim.org, 1985.

[137] X-Ray AttenuationLength, URL http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html, 2016.

[138] 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*, Review of Scientific Instruments, 82, p. 033908, 2011.

[139] A. Boulle, and A. Debelle, *Strain-profile determination in ion-implanted single crystals using generalized simulated annealing*, Journal of applied crystallography, 43, pp. 1046-1052, 2010.

[140] M.-F. Barthe, S. Guilbert, H. Labrim, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, G. Carlot, P. Garcia and, J.P. Piron, *Near Surface Vacancy Defects in Sintered Polished UO_2 Disks*, Materials Science Forum, 445-446, pp. 48-50, 2004.

[141] F.A. Stevie, R.G. Wilson, D.S. Simons, M.I. Current, P.C. Zalm, *Review of secondary ion mass spectroscopy characterization of contamination associated with ion implantation*, Journal of Vacuum Science & Technology, *B*, 12, p. 2263, 1994.

[142] H. Ryssel, L. Frey, *Contamination problems in ion implantation,* in: J.F. Ziegler (Ed.), Handbook of Ion Implantation Technology, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, p. 675, 1992.

[143] C. Maurice, R. Fortunier, J. Driver, A. Day, K. Mingard, G. Meaden, *Comments on the paper "Bragg's law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis" by Josh Kacher, Colin Landon, Brent L. Adams & David Fullwood*., Ultramicroscopy, 110, pp. 761-762, 2010.

[144] B. Rasser, L. Desgranges, B. Pasquet, *A new shielded SIMS instrument for analysis of highly radioactive materials*, Appl. Surf. Sci, 203-204, pp. 673-678, 2003.

[145] J. Noirot, L. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne, T. Blay, B. Pasquet, E. Muller, *Fission Gas Inventory in PWR High Burnup Fuel : Experimental Characterization and Modeling,* Proceeding of the International topical meeting on LWR fuel performance, Paper 1019 329, Florida Orlando, USA, 2004.

[146] F. Humphrey, *Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction*, Journal of Materials Science, 36, pp. 3833-3854, 2001.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN REACTEUR A EAU SOUS PRESSION [1] 13
FIGURE 2 : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE TYPE FLUORINE DU DIOXYDE D'URANIUM 14
FIGURE 3 : PASTILLES COMBUSTIBLES [6] 15
FIGURE 4 : DIMENSIONS CARACTERISTIQUES D'UN CRAYON COMBUSTIBLE UTILISE DANS LES REP [6] 16
FIGURE 5 : HISTORIQUE DE PUISSANCE D'UN CRAYON: DEUX CYCLES DE BASE. 16
FIGURE 6 : DISTRIBUTION RADIALE DE LA TEMPERATURE DANS UNE PASTILLE COMBUSTIBLE [7]. 17
FIGURE 7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE RAMPE DE PUISSANCE 18
FIGURE 8 : EXEMPLE DE COURBES DE PUISSANCE ET ENERGIE LORS D'UN RIA. 19
FIGURE 9 : PROBABILITE D'APPARITION DES PRODUITS DE FISSION ISSUS DES ISOTOPES ^{235}U, ^{233}U ET ^{239}PU, EN FONCTION DE LEUR NOMBRE DE MASSE [6]. 21
FIGURE 10 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU COMPORTEMENT DES GAZ DE FISSION DANS UN COMBUSTIBLE [9]. 23
FIGURE 11 : SCHEMA ILLUSTRANT LA CROISSANCE DES BULLES PAR "DISLOCATION PUNCHING" [27]. 26
FIGURE 12 : CARACTERISTIQUES DES BULLES INTRAGRANULAIRES INTERGRANULAIRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TAUX DE COMBUSTION DANS DES COMBUSTIBLES UO_2 DE REP [37]. 29
FIGURE 13 : IMAGES AU MICROSCOPE OPTIQUE ET MEB D'UN COMBUSTIBLE IRRADIE FORT TAUX ET ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DE LA DISTRIBUTION DES BULLES LE LONG DU RAYON D'UNE PASTILLE (VERT : BULLES INTERGRANULAIRES ; ROUGE : BULLES INTRAGRANULAIRES). 30
FIGURE 14 : IMAGE MEB D'UNE FRACTOGRAPHIE ILLUSTRANT UNE ZONE HBS D'UN COMBUSTIBLE UO_2, 78 GW_J/T_U [38]. 31
FIGURE 15 : EVOLUTION RADIALE DES BULLES DANS LES AMAS PU - HBS POUR UN COMBUSTIBLE MOX 45 GW_J/T_M (0,9R - 0,5R - CENTRE) [38]. 32
FIGURE 16 : CERAMOGRAPHIE D'UN COMBUSTIBLE MOX,52 GW_J/T_U, VISUALISATION DU GONFLEMENT DANS UN AMAS EN SURFACE DE CHANFREIN [38]. 32
FIGURE 17 : IMAGE MEB DE LA COALESCENCE DE BULLES INTERGRANULAIRES D'UN COMBUSTIBLE AVEC UN TAUX DE COMBUSTION DE 21 GW_J/T_U, APRES UNE RAMPE ET MAINTENU A 1800°C PENDANT 30MIN [23]. 33
FIGURE 18 : PHENOMENES DE DECOHESION DES GRAINS ET DE FRAGMENTATION DU COMBUSTIBLE. 34
FIGURE 19 : COMPARAISON DES COURBES REPRESENTATIVES DES EQUATIONS D'ETAT DU XENON AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES [49, 50, 51, 52] POUR L'ISOTHERME 323 K. 36
FIGURE 20 : SCHEMA D'ANALYSE DE LA DENSITE EN XENON DANS LES BULLES. 38
FIGURE 21 : EVOLUTION DE LA PRESSION DES BULLES DE GAZ DE FISSION OBTENUES PAR DIVERSES TECHNIQUES EXPERIMENTALES EN FONCTION DU RAYON DES BULLES, A 300 K. 41
FIGURE 22 : EVOLUTION DE LA PRESSION DES BULLES (A) IRRADIATION DE BASE B) RAMPE, CALCULEE PAR MARGARET A 300 K EN FONCTION DU RAYON DES BULLES POUR DIVERS COMBUSTIBLES IRRADIES. 43
FIGURE 23 : PRESSION EN FONCTION DU RAYON DES BULLES : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DE MODELISATION, A 300 K. 46
FIGURE 24 : (A) MACROGRAPHIE OTIQUE DE L'ECHANTILLON A FORT TAUX, (B) IMAGE MEB BSE DE LA ZONE AVANT PRECIPITATION ET ZOOM ASSOCIE (C) IMAGE MEB BSE DU CENTRE ET ZOOM ASSOCIE, ... 47
FIGURE 25 : (A) MACROGRAPHIE DE LA COUPE RADIALE DE L'ECHANTILLON RAMPE APRES ATTAQUE CHIMIQUE, (B) IMAGE MEB DE GRAINS EN ZONE INTERMEDIAIRE, (C) IMAGE MEB AU CENTRE - REPARTITION HETEROGENE DES BULLES INTRA-GRANULAIRES. 48
FIGURE 26 : PROFILS EN PROFONDEUR DU XENON 132 MESURE SUR L'ECHANTILLON UO_2 FORT TAUX ET L'UO_2 RAMPE. 50
FIGURE 27 : HISTOGRAMME DES INTENSITES ^{132}XE MESUREES (UO_2 FORT TAUX). 52

FIGURE 28 : EVOLUTION RADIALE DE LA TENEUR EN XE CREE ET DE LA TENEUR EN XE MESUREE PAR MICROSONDE SUR LE COMBUSTIBLE UO_2 FORT TAUX (R LE RAYON DE LA PASTILLE). 53
FIGURE 29 : IMAGES MEB (10-25 KV) AVEC LES DETECTEURS SE ET BSE POUR DEUX BULLES OUVERTES ET SOUS LA SURFACE..... 55
FIGURE 30 : IMAGE MEB - BSE (10 KV) UTILISEE POUR L'ANALYSE D'IMAGE. 56
FIGURE 31 : ANALYSE D'IMAGES : IMAGES MEB BRUTES ET IMAGES SEUILLEES ET BINARISEES POUR LES DEUX COMBUSTIBLES FORT TAUX ET RAMPE. 56
FIGURE 32 : HISTOGRAMMES DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN BULLES (A) ET DU NOMBRE DE BULLES PAR MM^3 (B) POUR LA ZONE CENTRALE DES COMBUSTIBLES UO_2 FORT TAUX ET RAMPE, EN FONCTION DU DIAMETRE. 57
FIGURE 33 : HISTOGRAMME REEL DES BULLES (EN VERT) ET LA MOYENNE DE 5 HISTOGRAMMES ISSUS D'UN TIRAGE ALEATOIRE UTILISANT L'HISTOGRAMME DES BULLES (EN ROUGE) ET HISTOGRAMME MESURE (EN BLEU). 60
FIGURE 34 : EVOLUTION DU VOLUME ATOMIQUE ET DE LA PRESSION DES BULLES EN FONCTION DU RAYON, CAS DU COMBUSTIBLE UO_2 FORT TAUX - METHODE GLOBALE PAR COMPARAISON D'HISTOGRAMMES A 300 K. 61
FIGURE 35 : METHODOLOGIE POUR L'ANALYSE « MONOBULLE ». 63
FIGURE 36 : SPECTRE DE MASSE ENREGISTRE ENTRE LES MASSES 130 ET 139. 64
FIGURE 37 : SPECTRES EN ENERGIE A 100 NA POUR LES MASSES 131, 132, 134 ET 136 ET FENETRE EN ENERGIE (OFFSET + 50 V). 65
FIGURE 38 : SPECTRES DE MASSE ENREGISTRES ENTRE LES MASSES 130 ET 140 UMA AVEC ET SANS OFFSET..... 66
FIGURE 39 : PROFILS DU ^{132}XE POUR LES COURANTS PRIMAIRES 1, 10 ET 20 NA OBTENUS AU CENTRE DE LA PASTILLE AVEC UN ZOOM DE LA LIGNE DE BASE (ZONE ENCADREE EN ROUGE)..... 68
FIGURE 40 : INTENSITES TOTALES EN FONCTION DU COURANT PRIMAIRE AU CARRE, A MI-RAYON DE LA PASTILLE..... 69
FIGURE 41 : INTENSITES TOTALES EN FONCTION DU COURANT PRIMAIRE AU CARRE, AU CENTRE DE LA PASTILLE..... 69
FIGURE 42 **:** PROFILOMETRIE ET IMAGES MEB DES CRATERES SIMS OBTENUS POUR DES COURANTS PRIMAIRES ENTRE 20 ET 100 NA POUR UNE ABRASION DE 1000 S. 70
FIGURE 43 : VUES 3D DES CRATERES SIMS A MI-RAYON OBTENUS A 20 NA AVEC UN FAISCEAU FOCALISE (A) ET FAISCEAU PARALLELE (B). 71
FIGURE 44 : TESTS DE REPETABILITE SUR L'INTENSITE MOYENNE ET L'INTENSITE DE LA LIGNE DE BASE A DEUX POSITIONS DIFFERENTES SUR LA PASTILLE. 71
FIGURE 45 : POURCENTAGE DE GAZ DANS LES BULLES PAR RAPPORT AU TOTAL MESURE SELON LA POSITION RADIALE, POUR DES DONNEES OBTENUES EN 2003 ET 2015. 73
FIGURE 46 : SCHEMAS ILLUSTRANT LA LOCALISATION DU PLAN MEDIAN SUIVANT LA TENSION ET LE DETECTEUR DU MEB..... 74
FIGURE 47 : SCHEMA DU PRINCIPE DES DECOUPES DE TRANCHES SUCCESSIVES AVEC LA POSITION DES FAISCEAUX D'IONS ET D'ELECTRONS [76](A), ILLUSTRATION DE LA PREPARATION POUR UNE ABRASION FIB (B) ET IMAGES MEB ACQUISES LORS D'ABRASIONS SUCCESSIVES (C). 75
FIGURE 48 : SCHEMA ILLUSTRANT LA POSITION DU PLAN MEDIAN DES BULLES SUIVANT LEUR DIAMETRE PAR RAPPORT A UNE PROFONDEUR DE PENETRATION DES ELECTRONS DE 250 NM. 76
FIGURE 49 : IMAGE BSE-20 KV D'UNE BULLE SOUS LA SURFACE ET IMAGE SE DE LA MEME BULLE APRES ABRASION FIB. 76
FIGURE 50 : IMAGES MEB-20KV DES GRAINS SELECTIONNES AU CENTRE DE LA PASTILLE (VERT : BULLES INTERGRANULAIRES ET ROUGE : BULLES INTRAGRANULAIRES) POUR LES COMBUSTIBLES UO_2 FORT TAUX ET RAMPE. 78
FIGURE 51 : CARTOGRAPHIES X DU XENON A LA MICROSONDE (30 KV) POUR LES COMBUSTIBLES UO_2 FORT TAUX ET RAMPE. 79
FIGURE 52 : PROFILS SUR LES ZONES CENTRALES DU COMBUSTIBLE UO_2 FORT TAUX ET RAMPE..... 80
FIGURE 53 : IMAGES MEB ET CARTOGRAPHIES X SUPERPOSEES AVANT ET APRES LE PASSAGE AU SIMS (LES ZONES ABRASEES SONT ENTOUREES EN ROUGE) POUR LES COMBUSTIBLES UO_2 FORT TAUX ET RAMPE..... 81

FIGURE 54 : IMAGE MEB-BSE A 20 KV DE LA ZONE AVANT ET APRES ABRASION AU SIMS SUR LE COMBUSTIBLE FORT TAUX (EN ROUGE SONT REPRESENTEES LES BULLES SELECTIONNEES). 82
FIGURE 55 : IMAGE MEB-SE DE LA ZONE ABRASEE (A) ET DE LA BULLE OUVERTE AU SIMS (B) AVEC LA RECONSTITUTION 3D DE LA BULLE (C). 83
FIGURE 56 : COMPARAISON DES VALEURS DE PRESSION EN FONCTION DU RAYON DES BULLES A 300 K. DONNEES DE LA LITTERATURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX « MONOBULLE » ET METHODES GLOBALES SUR LES COMBUSTIBLES RAMPE ET FORT TAUX. 87
FIGURE 57 : EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE, DU TAUX DE COMBUSTION LOCAL ET DE LA POROSITE EN FONCTION DE LA POSITION RADIALE, DANS LE CAS D'UN COMBUSTIBLE UO_2, AVEC UN TAUX DE COMBUSTION MOYEN DE 67 GWJ/TU [81]. 94
FIGURE 58 : DEFORMATION ET TAILLE DES CRISTALLITES EN FONCTION DU TAUX DE COMBUSTION D'ECHANTILLONS D'UO_2 IRRADIES. 95
FIGURE 59 : CLICHE DE LAUE D'UN GRAIN D'UO_2. 96
FIGURE 60 : CLICHE CBED EXPERIMENTAL D'UN GRAIN DE TIAL [90]. 98
FIGURE 61 : LIGNES KOSSEL DU FER PUR MONOCRISTALLIN [93]. 99
FIGURE 62 : ZONE SELECTIONNEE POUR LA RECONSTRUCTION DE LA MICROSTRUCTURE DE UO_2 (A) VISION GLOBALE (B) MISE EN EVIDENCE DE TROIS GRAINS [100]. 100
FIGURE 63 : CARTOGRAPHIE EBSD (FIGURE DE POLE INVERSEE PAR RAPPORT A LA NORMALE A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON) ASSOCIEE AU NIVEAU DU RIM SUR UN COMBUSTIBLE IRRADIE [102]. 101
FIGURE 64 : RECONSTRUCTIONS EBSD DES CUBES MONTRANT LA DISTRIBUTION DES PRECIPITES METALLIQUES [103]. 101
FIGURE 65 : EQUILIBRE D'UNE SPHERE CREUSE HOMOGENE SOUS PRESSION INTERNE. 104
FIGURE 66 : VER TYPIQUE ET EXEMPLE DE MAILLAGE AVEC CAST3M 105
FIGURE 67 : COVARIANCE POUR UN VER DE 23 BULLES. 106
FIGURE 68 : DEFORMATION PRINCIPALE MAXIMALE, ISO-VALEURS POUR FUEL 4. 109
FIGURE 69: EVOLUTION DE LA DEFORMATION PRINCIPAL$\varepsilon p1$ E ET INTERACTION ENTRE DEUX BULLES PROCHES - FUEL 4 109
FIGURE 70 : EVOLUTION DE LA DEFORMATION PRINCIPALE MAXIMALE AUTOUR DES BULLES ET A LA SURFACE Z POUR LES MICROSTRUCTURES FUEL 2, 3 ET 4 ET UNE IMAGE D'UNE BULLE ISOLEE PROCHE DE LA SURFACE Z. 110
FIGURE 71 : EVOLUTION DE LA DEFORMATION PRINCIPALE MOYENNE DE LA SURFACE DES BULLES POUR LES QUATRE MICROSTRUCTURES CARACTERISTIQUES DU COMBUSTIBLE IRRADIE (R : RAYON DE LA BULLE). 111
FIGURE 72 : DEFORMATION EN FONCTION DE LA DISTANCE A LA BULLE CALCULEE A PARTIR DU MODELE EF ET ANALYTIQUE. CAS DE LA ZONE DU CENTRE (FUEL 2). 112
FIGURE 73 : ILLUSTRATION DE LA LOI DE BRAGG AVEC D LA DISTANCE INTER-RETICULAIRE DU CRISTAL, θ L'ANGLE ENTRE LE FAISCEAU D'ELECTRONS INCIDENT ET LES PLANS CRISTALLINS, N L'ORDRE D'INTERFERENCE (1,2,3…) ET λ LA LONGUEUR D'ONDE DU FAISCEAU ELECTRONIQUE INCIDENT 114
FIGURE 74 : SCHEMA DE PRINCIPE DU MONTAGE EBSD. 114
FIGURE 75 : DIAGRAMME PSEUDO-KIKUCHI D'UN ECHANTILLON DE GE. 114
FIGURE 76 : ILLUSTRATION DE LA DEFORMATION HYDROSTATIQUE ET DEVIATORIQUE ET FORME DU TENSEUR DE DEFORMATION ELASTIQUE. 115
FIGURE 77 : POSITIONNEMENT DES ROI SUR L'IMAGE EBSP ET DEPLACEMENT DES BANDES DE KIKUCHI ET AXES DE ZONE APRES UN ESSAI DE TRACTION (DIAGRAMMES SIMULES). 117
FIGURE 78 : METHODOLOGIE DE LA CORRELATION CROISEE SUR UN ROI PROVENANT D'UN DIAGRAMME DE REFERENCE ET UN ROI PROVENANT D'UN DIAGRAMME DEFORME [114]. 118
FIGURE 79 : SCHEMA ILLUSTRANT LA GEOMETRIE CONSTITUANT LE SYSTEME EBSD ET LES REPERES ASSOCIES. 119
FIGURE 80 : MODELE GEOMETRIQUE DES CONDITIONS DE DIFFRACTION UTILISE EN HR-EBSD 119

FIGURE 81 : DIAGRAMME DE KIKUCHI AVEC POSITIONNEMENT D'UN ROI ET DU POINT R, SON CENTRE..... 122
FIGURE 82 : ILLUSTRATION DU DEPLACEMENT DU POINT SOURCE SUR L'ECRAN AVEC LE MOUVEMENT DU FAISCEAU D'ELECTRONS.. 123
FIGURE 83 : ORIENTATION CRISTALLINES D'UN WAFER (100). 126
FIGURE 84 : CARTOGRAPHIES DES COMPOSANTES DE DEFORMATION ε_{YY} ET ε_{YZ} LORS D'UNE ACQUISITION EN SCAN JOB SUR DU SILICIUM NON CONTRAINT (PAS DE 100 µM)..... 126
FIGURE 85 : CARTOGRAPHIES DES COMPOSANTES DE DEFORMATION ε_{YY} ET ε_{YZ} LORS D'UNE ACQUISITION EN DEPLACEMENT FAISCEAU SUR DU SILICIUM NON CONTRAINT (PAS DE 100 µM)..... 127
FIGURE 86 : PROCEDURE DE PRE-ROTATION D'UN CLICHE DE KIKUCHI AVANT CORRELATION D'IMAGES, PERMETTANT DE TENIR COMPTE D'UNE DESORIENTATION SUPERIEURE A 1° AVEC LE CLICHE DE REFERENCE [115]..... 128
FIGURE 87 : HAUTEUR DU PIC DE CORRELATION NORMALISEE AVEC ET SANS PRE-ROTATION DES KIKUCHI. 129
FIGURE 88 : EBSP DE REFERENCE SIMULE D'UN ECHANTILLON DE CUIVRE NON CONTRAINT 130
FIGURE 89 : MONTAGE DE L'ESSAI DE FLEXION 4 POINTS SUR UN BARREAU DE SILICIUM ET SCHEMA ASSOCIE. 133
FIGURE 90 : EVOLUTION DES COMPOSANTES DE LA DEFORMATION MESUREES PAR CROSSCOURT3 ET CALCULEES PAR LE MODELE EF DE L'ESSAI DE FLEXION. 133
FIGURE 91 : IMAGE MEB EN SE DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON D'UO_2 APRES POLISSAGE ET RECUIT 1400°C 4H SOUS AR/5%H_2. 135
FIGURE 92 : IMPLANTATION D'IONS EN SURFACE D'UN POLYCRISTAL D'UO_2 [86] 136
FIGURE 93 : EXEMPLE DE DIFFRACTOGRAMME HR-DRX EN $\theta/2\theta$. 139
FIGURE 94 : PROFONDEURS SONDEES PAR DRX DANS L'UO_2 EN FONCTION DE L'ANGLE 2Θ POUR UNE ENERGIE DE 8 KEV, CALCULEES AVEC UNE ATTENUATION DE 90% DE L'INTENSITE DU RAYON DIFFUSE. CAS D'UNE MESURE EN GEOMETRIE SYMETRIQUE. 140
FIGURE 95 : DIFFRACTOGRAMMES DU PIC {2 2 0} DES ECHANTILLONS D'UO_2 AVANT ET APRES IMPLANTATION EN HELIUM POUR DEUX FLUENCES (DIAGRAMMES NORMALISES PAR RAPPORT A L'INTENSITE MAXIMALE DU SUBSTRAT POUR LA COMPARAISON).141
FIGURE 96 : PROFILS EN PROFONDEUR DE LA DEFORMATION ε_{ZZ} POUR LES ECHANTILLONS UO_2 IMPLANTES HELIUM, 10^{16} IONS.CM^{-2} ET 4.10^{16} IONS.CM^{-2} SUR UN GRAIN ORIENTE {2 2 0}. 142
FIGURE 97 : DIFFRACTOGRAMME DU PIC {1 1 1} OBTENU SUR L'UO_2 IMPLANTE EN XENON PAR µ-DRX. 143
FIGURE 98 : PROFIL EN PROFONDEUR DE LA DEFORMATION ε_{ZZ} POUR L'ECHANTILLON UO_2 IMPLANTE XENON, 5.10^{15} IONS.CM^{-2} (QUALITATIF) SUR UN GRAIN ORIENTE {1 1 1}. 143
FIGURE 99 : IMAGE MEB DE LA ZONE ABRASEE AU FIB SUR L'ECHANTILLON D'UO_2 IMPLANTE EN HELIUM. 145
FIGURE 100 : CARTOGRAPHIES DE LA ZONE ABRASEE - FIT ET FIGURE DE POLE INVERSE DE LA NORMALE A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON UO_2 IMPLANTE EN HELIUM. 146
FIGURE 101 : CARTOGRAPHIES DES COMPOSANTES ε_{XX} ET ε_{ZZ} DU TENSEUR DE DEFORMATION ELASTIQUE DE L'ECHANTILLON UO_2 IMPLANTE HELIUM SUR UN GRAIN AVEC UNE ORIENTATION PROCHE DE {1 1 0}. 147
FIGURE 102 : IMAGE MEB DE LA LIMITE ENTRE ZONE IMPLANTEE ET NON IMPLANTEE ET SCHEMA DE L'ECHANTILLON D'UO_2 IMPLANTE XENON 148
FIGURE 103 : CONTRASTE DES BANDES ET DESORIENTATION KERNEL DES DEUX GRAINS SELECTIONNES..... 148
FIGURE 104 : FIGURE DE POLE INVERSE DE LA DIRECTION NORMALE A LA SURFACE ET ILLUSTRATION DE L'EVOLUTION DU KAM ET QUALITE DES KIKUCHI DE L'ECHANTILLON D'UO_2 IMPLANTE EN XENON..... 148
FIGURE 105 : TENSEUR DE DEFORMATION ELASTIQUE DE L'UO_2 IMPLANTE EN XENON..... 149
FIGURE 106 : HISTOGRAMMES DES VALEURS DE DEFORMATION DES COMPOSANTES ε_{XX} ET ε_{ZZ} DE L'ECHANTILLON D'UO_2 IMPLANTE XENON 150
FIGURE 107 : TENSEUR DES CONTRAINTES DE L'UO_2 IMPLANTE EN XENON (UNITE : GPA) 150

FIGURE 108 : FIGURE DE POLE INVERSE PAR RAPPORT A L'AXE Z, NORMAL A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON, POUR DIVERS GRAINS ET VALEURS DE LA DEFORMATION ε_{zz} ASSOCIEES, CORRIGEES. CAS DU POLYCRISTAL IMPLANTE EN XE 390 KEV. 152

FIGURE 109 : RESULTATS DU MODELE MECANIQUE POUR LA COMPOSANTE $\mathcal{E}_{zz}$, DANS UN GRAIN D'UO_2 IMPLANTE UNIQUEMENT SUR SA MOITIE ET PROFIL EN PROFONDEUR DANS LA ZONE IMPLANTEE..... 154

FIGURE 110 : IMAGE MEB ET CARTOGRAPHIE EBSD ASSOCIEE (FIGURE DE POLE INVERSE SUIVANT LA DIRECTION NORMALE A LA SURFACE) OBTENUE AU CENTRE D'UN COMBUSTIBLE IRRADIE ET EXEMPLE DE DIAGRAMME EBSD BRUITE (POINTS BLANCS). .. 156

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES CALCULS DE PRESSION DES BULLES DE GAZ DE FISSION DE LA ZONE HBS ET MECANISMES ASSOCIES. 45
TABLEAU 2 : RESULTATS OBTENUS APRES AJUSTEMENT DE LA GAUSSIENNE POUR LE CAS DE L'UO_2 FORT TAUX. 52
TABLEAU 3 : VALEURS DES INTENSITES TOTALES APRES NORMALISATION POUR LES 3 POINTS EN ZONE INTERMEDIAIRE (ZONE DE CALIBRATION) ET LES VOLUMES ASSOCIES. 54
TABLEAU 4 : CONDITIONS STANDARDS D'ANALYSE DU ^{132}XE SUR COMBUSTIBLE. 63
TABLEAU 5 : ISOTOPES MAJEURS DU XENON DANS LE COMBUSTIBLE IRRADIE : ABONDANCES THEORIQUES (CALCUL CESAR) ET INTERFERENCES POTENTIELLES. 64
TABLEAU 6 : RAPPORTS ISOTOPIQUES, THEORIQUES ET MESURES ET CORRIGES (* CS+BA, **BA) 66
TABLEAU 7 : ECARTS TYPES RELATIFS DES 5 POINTS ACQUIS AU CENTRE ET EN ZONE INTERMEDIAIRE. 72
TABLEAU 8 : CONDITIONS D'ANALYSE DU PROFIL EN ^{132}XE SUR L'ECHANTILLON RAMPE. 79
TABLEAU 9 : DIAMETRES DES BULLES OUVERTES APRES LE PASSAGE AU SIMS SUR LE COMBUSTIBLE FORT TAUX 82
TABLEAU 10 : VOLUME ET DIAMETRE EQUIVALENT DE LA BULLE OUVERTE APRES LE PASSAGE AU SIMS SUR LE COMBUSTIBLE RAMPE 83
TABLEAU 11 : EVOLUTION DE LA PRESSION SUIVANT L'ASSOCIATION BULLE-PIC CHOISIE POUR L'ECHANTILLON UO_2 FORT TAUX (4 PREMIERS PICS). 84
TABLEAU 12 : QUANTITES DE XENON ET KRYPTON EN MOL, ASSOCIEES A CHACUN DES PICS DES PROFILS OBTENUS SUR COMBUSTIBLE UO_2 FORT TAUX ET RAMPE. 84
TABLEAU 13 : VALEURS DES VOLUMES MOLAIRE ET ATOMIQUE ET DE LA PRESSION OBTENUES PAR LA METHODE « MONOBULLE » POUR LE COMBUSTIBLE UO_2 FORT TAUX. 85
TABLEAU 14 : VALEURS DES VOLUMES MOLAIRE ET ATOMIQUE ET DE LA PRESSION OBTENUES PAR LA METHODE « MONOBULLE » POUR LE COMBUSTIBLE UO_2 RAMPE. 85
TABLEAU 15 : CARACTERISTIQUES DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES DEFORMATIONS AUX ECHELLES LOCALES (CES DONNEES SONT DEPENDANTES DU MATERIAU ETUDIE). 103
TABLEAU 16 : PARAMETRES ET VALEURS AJUSTEES POUR LE MODELE DE PLASTICITE CRISTALLINE DE L'UO_2 107
TABLEAU 17 : CARACTERISTIQUES DES MICROSTRUCTURES POUR LE VER. 108
TABLEAU 18 : DEFORMATION PRINCIPALE MAXIMALE ATTEINTE AUTOUR DES BULLES POUR LES QUATRE MICROSTRUCTURES. 109
TABLEAU 19 : CARACTERISTIQUES DU FAISCEAU DE RAYONS X EN DRX ET D'ELECTRONS EN EBSD. 112
TABLEAU 20 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES TESTES POUR L'OPTIMISATION DE L'ACQUISITION ET DU TRAITEMENT DES CARTOGRAPHIES EBSD 125
TABLEAU 21 : COMPARAISON DES COMPOSANTES DU TENSEUR DE DEFORMATION DANS LE CAS DE L'ESSAI SIMULE ENTRE LE MODELE, STRAINCORRELATOR ET CROSSCOURT. 131
TABLEAU 22 : COMPARAISON DES COMPOSANTES DU TENSEUR DE CONTRAINTE DANS LE CAS DE L'ESSAI SIMULE ENTRE LE MODELE, STRAINCORRELATOR ET CROSSCOURT. 132
TABLEAU 23 : ECHANTILLONS MODELES DISPONIBLES POUR L'APPLICATION DE LA METHODE HR-EBSD. 135
TABLEAU 24 : CONDITIONS D'IMPLANTATION ET PROFILS D'IMPLANTATION SRIM (XE ET HE) DES ECHANTILLONS D'UO_2 ETUDIES. 136
TABLEAU 25 : RESULTATS DE L'ANALYSE DES ECHANTILLONS UO_2 IMPLANTES EN HELIUM ET XENON PAR HR-EBSD ET HR-DRX... 152

INFLUENCE DES GAZ DE FISSION SUR L'ETAT MECANIQUE DES COMBUSTIBLES OXYDES IRRADIES.

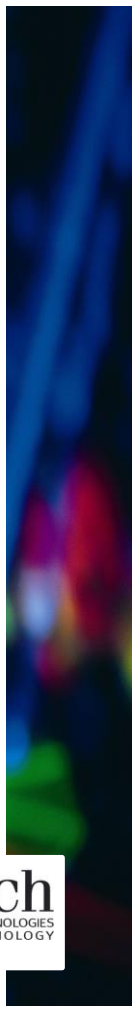
RESUME : L'irradiation génère dans le combustible des gaz de fission, principalement xénon et krypton, présents sous forme dissoute et sous forme de bulles. L'objectif de ces travaux de recherche est de contribuer à la méthodologie de caractérisation de ces bulles et d'apporter ainsi des éléments de validation de référence pour la modélisation. Deux approches sont étudiées. Sur la base d'une méthode existante de détermination de la pression moyenne des bulles par le couplage de trois techniques : EPMA, MEB et SIMS, une nouvelle méthode complémentaire a été mise au point sur une bulle isolée sous la surface. La méthodologie consiste à repérer une bulle fermée et remplie en xénon par des cartographies microsonde et images MEB et de mesurer la quantité de gaz présent par SIMS. Une observation 3D, par abrasion FIB, donne une estimation du volume de la bulle et permet ainsi de calculer la pression de gaz. A 300 K, une estimation des niveaux de pression est obtenue, sur des bulles intragranulaires, micrométriques du centre de pastilles de combustibles irradiés. En parallèle, une méthode de mesure du champ de déformation élastique engendré par la présence de bulles pressurisées, est développée par HR-EBSD. Un modèle par éléments finis permet d'évaluer les niveaux de déformation autour des bulles de gaz de fission et met en évidence que seules les bulles nanométriques engendrent des déformations élastiques mesurables par cette technique. Au préalable, la méthode a été calibrée à partir d'essais de flexion quatre points sur du silicium monocristallin et sur des céramiques implantées en xénon, permettant une exploitation étendue de la méthode par la prise en compte de déformations libres. Cette étape définit les paramètres d'acquisition et de traitement optimum pour son application sur combustible irradié. La mesure de déformation élastique par HR-EBSD sur combustible irradié reste une mesure relative qui demandera davantage de réflexion quant au choix de la référence.

Mots clés : Combustible nucléaire, gaz de fission, pression, SIMS, EBSD, déformation.

INFLUENCE OF FISSION GASES ON THE MECHANICAL STATE OF IRRADIATED OXIDE FUELS

ABSTRACT: The irradiation generates in the fuel, fission gases, mainly xenon and krypton, present in dissolved form and in the form of bubbles. This research objective is to contribute to the fission gas bubbles methodology of characterization and thus to bring elements of reference for the models validation. Two approaches are studied. Based on an existing method of bubbles average pressure evaluation by the coupling of three techniques: EPMA, SEM and SIMS, a new complementary method has been developed on an isolated bubble under the surface. The methodology consists in identifying a bubble, closed and filled with xenon by microprobe mapping and SEM images and to measure by SIMS the amount of gas in it. 3D observation by FIB abrasion provides an estimation of the bubble volume and thus allows to calculate the bubble pressure. At 300 K, an estimation of the pressure levels is obtained on intragranular micrometric bubbles from the fuel pellets center area. Meanwhile, a method of elastic field strain measurement, produced by the presence of pressurized bubbles, is developed by HR-EBSD. A finite element model evaluates the levels of strain around the fission gas bubbles and shows that only nanometric bubbles generate measurable elastic strains by this technique. First, the method was calibrated from four points bending tests on monocrystalline silicon and ceramics implanted with xenon, allowing to take into account free strains. This step defines the parameters of acquisition and optimum treatment for its application on irradiated fuels. Measurement of elastic strain with HR-EBSD on irradiated fuel is a relative measurement that will require further consideration in the choice of the reference.

Keywords: Nuclear fuel, fission gas, pressure, SIMS, EBSD, strain.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY