



**HAL**  
open science

# Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO<sub>2</sub> par microscopie électronique en transmission

Claire Onofri

► **To cite this version:**

Claire Onofri. Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO<sub>2</sub> par microscopie électronique en transmission. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30183 . tel-01620533

**HAL Id: tel-01620533**

**<https://theses.hal.science/tel-01620533>**

Submitted on 20 Oct 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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE



En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par :

**Claire ONOFRI**

Le jeudi 6 octobre 2016

**Titre :**

Étude des défauts étendus induits par irradiation dans  $UO_2$  par microscopie électronique en transmission

---

ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unités de recherche :**

CEMES - CEA/CADARACHE SESC/LLCC

**Directeur(s) de Thèse :**

M. Marc LEGROS - Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

**Rapporteurs :**

Mme Marie-France BARTHE - Directrice de Recherche CNRS, Orléans

Mme Myriam DUMONT - Maître de Conférences CNRS, Marseille

**Autre(s) membre(s) du jury :**

M. Fuccio CRISTIANO - Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

M. Joël RIBIS - Ingénieur Chercheur CEA, Saclay

Mme Catherine SABATHIER - Ingénieur Chercheur CEA, Cadarache

M. Hervé PALANCHER - Ingénieur Chercheur CEA, Cadarache



# Remerciements

---

Ce manuscrit regroupe le travail effectué au cours de trois années de thèse au sein du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) du Service d'Etude et de Simulation du Combustible (SESC) au CEA Cadarache, en collaboration avec le Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES).

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury, *Madame Marie-France Barthe*, *Madame Myriam Dumont*, *Monsieur Fuccio Cristiano* et *Monsieur Joël Ribis* pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté de juger ce travail.

Toute ma gratitude va à mes encadrants *Catherine Sabathier* et *Hervé Palancher*, ainsi qu'à mon directeur de thèse *Marc Legros*, pour leur aide et leur soutien indéfectible au cours de ces trois années, que ce soit pour la réalisation des expériences, le traitement et l'analyse des résultats, ou dans la concrétisation de mes projets professionnels. J'ai pris énormément de plaisir à mener à bien toutes ses irradiations et caractérisations dans une ambiance toujours stimulante et joyeuse.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'étroite collaboration et le soutien de plusieurs personnes à qui je souhaite également exprimer ma gratitude :

Mes remerciements vont tout d'abord au chef du laboratoire qui m'a accueilli à mon arrivée *Virginie Basini*, puis *Gérald Jomard* qui a pris son relais et qui a toujours veillé au bon déroulement de ma thèse.

Je remercie très chaleureusement l'ensemble des chercheurs et techniciens du LLCC, du LCU et du LEFCA, notamment : *Jacques Lechelle*, *Michel Freyss*, *Serge Maillard*, *Gaëlle Carlot* et *Guillaume Martin*, pour les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis d'avancer efficacement, *Catherine Tanguy*, *José Sanchez*, *Laetitia Silvestre* et *Eric Bertrand* pour la préparation des pastilles, *Hélène Rouquette*, *Jean-Christophe Richaud*, *Romain Vauchy* et *Renaud Belin* pour les caractérisations par DRX.

Un grand merci aux membres du CEMES à Toulouse, plus particulièrement à *Joël Douin* pour son très agréable accueil et pour m'avoir aidé avec toutes ces formalités administratives, et à *Bénédicte Warot-Fonrose* pour les mesures d'épaisseur par EELS.

Je suis très reconnaissante aux membres des équipes du CSNSM d'Orsay, et du SRMP de Saclay pour leur aide lors des expériences sur les plateformes JANNuS, et plus particulièrement à *Cyril*

*Bachelet, Cédric Baumier, Sandrine Picard, Jérôme Bourçois, Sandrine Miro, Eric Bordas, Frédéric Lepretre et Yves Serruys.*

Je remercie également *Thierry Wiss* et *Oliver Dieste-Blanco* (JRC-ITU) pour leur accueil et leur disponibilité concernant les observations MET sur combustible irradié.

Une mention spéciale pour mes amis thésards avec qui j'ai pu décompresser : *Anais Le Floch, Nur Kusumanindyah, Florence Vanni, Lise Hegron, Ritesh Mohun, Marie Gérardin*, et la 'team PHELMA' *Céline Cagna, Jean-Baptiste Droin, David Frenet, Nans Odry.*

Enfin, à ma famille, *maman, Nanie, Gillou, maminou, mon père*, sans oublier *Fiona* et *Cookie*, qui m'ont portés jusqu'au bout.

# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	<b>11</b>
<b>I. Bibliographie</b> .....	<b>15</b>
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>16</b>
<b>I.2. Création des défauts d'irradiation dans <math>UO_2</math></b> .....	<b>16</b>
I.2.1. Le combustible nucléaire $UO_2$ : structure et propriétés .....	16
I.2.2. Généralités sur la réaction de fission.....	17
I.2.3. Pertes d'énergie des produits de fission .....	19
I.2.3.a. Pertes d'énergie par interaction électronique .....	20
I.2.3.b. Pertes d'énergie par interaction nucléaire.....	21
<b>I.3. Evolution de la microstructure du combustible <math>UO_2</math> sous irradiation</b> .....	<b>26</b>
I.3.1. Evolution des bulles/cavités sous irradiation : interaction avec les défauts étendus .....	26
I.3.1.a. Evolution des bulles/cavités induites par des irradiations aux ions .....	26
I.3.1.b. Interaction entre les bulles/cavités et les défauts étendus .....	27
I.3.2. Evolution des défauts étendus sous irradiation .....	27
I.3.2.a. Evolution de la microstructure .....	27
I.3.2.b. Evolution de la densité et de la taille des boucles avec la dose d'irradiation.....	28
I.3.2.c. Mécanismes d'évolution proposés .....	30
I.3.2.d. Effets des différents paramètres d'irradiation .....	32
I.3.3. Comportement macroscopique de l' $UO_2$ sous irradiation aux ions .....	34
I.3.3.a. Evolution de la structure $UO_2$ sous implantation ionique à température ambiante .....	35
I.3.3.b. Evolution sous recuit thermique de la structure $UO_2$ implantée.....	39
<b>I.4. Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans le combustible <math>UO_2</math></b> .....	<b>41</b>
I.4.1. Généralités sur les dislocations .....	41
I.4.1.a. Définition des caractéristiques des dislocations.....	41
I.4.1.b. Présentation des principaux mouvements des dislocations.....	43
I.4.2. Structure des défauts étendus dans $UO_2$ .....	45
I.4.2.a. Structure des lignes de dislocation dans $UO_2$ .....	45
I.4.2.b. Structure des boucles prismatiques dans $UO_2$ .....	47
I.4.3. Défauts étendus induits par contrainte mécanique dans $UO_2$ .....	49
I.4.4. Défauts étendus induits par irradiation dans $UO_2$ .....	51
I.4.4.a. Irradiations aux ions ou aux neutrons .....	51
I.4.4.b. Irradiations aux électrons.....	52
I.4.4.c. Bilan.....	53
<b>I.5. Conclusion</b> .....	<b>54</b>
<b>II. Techniques expérimentales</b> .....	<b>57</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>58</b>
<b>II.2. Préparation des échantillons d'<math>UO_2</math></b> .....	<b>59</b>

II.2.1. Préparation des disques massifs.....	59
II.2.1.a. Protocole de polissage .....	59
II.2.1.b. Caractérisation de la microstructure et de la taille de grain.....	60
II.2.2. Fabrication de lames minces par Tripode : vue plane.....	61
II.2.2.a. Dispositif .....	61
II.2.2.b. Protocole de fabrication.....	61
II.2.2.c. Principe de la vue plane.....	62
II.2.3. Obtention des lames minces par FIB : vue transverse .....	63
II.2.3.a. Principe de fabrication.....	63
II.2.3.b. Principe de la vue transverse .....	64
II.2.4. Préparation de lames minces par broyage : cas des échantillons irradiés en pile.....	65
<b>II.3. Réalisation des irradiations/implantations aux ions dans UO<sub>2</sub>.....</b>	<b>65</b>
II.3.1. Présentation des paramètres d'irradiation/d'implantation.....	65
II.3.2. Dispositifs utilisés.....	66
II.3.3. Eléments constituant un implanteur.....	67
<b>II.4. Caractérisations à l'échelle nanoscopique – La Microscopie Electronique en Transmission</b>	<b>67</b>
II.4.1. Principe de fonctionnement et introduction de l'écart à l'angle de Bragg.....	68
II.4.1.a. Principe de fonctionnement .....	68
II.4.1.a. Introduction du paramètre $s$ : l'écart à l'angle de Bragg.....	69
II.4.2. Contraste des images et des défauts.....	73
II.4.2.a. Contraste des images .....	73
II.4.2.b. Contraste des défauts étendus.....	74
II.4.2.c. Contraste des bulles/cavités.....	76
II.4.3. Mesure d'épaisseur .....	76
II.4.3.a. Franges d'égale épaisseur .....	76
II.4.3.b. Spectroscopie de perte d'énergie (EELS).....	78
II.4.4. Mesure de la densité des défauts étendus et de la taille des boucles.....	80
<b>II.5. Caractérisations à l'échelle microscopique.....</b>	<b>81</b>
II.5.1. La Diffraction des rayons X.....	81
II.5.1.a. Indexation des diffractogrammes.....	81
II.5.1.b. Présentation du montage de Bragg-Brentano en configuration $\theta$ - $\theta$ .....	82
II.5.1.c. Diffractogramme de l'UO <sub>2</sub> implanté.....	84
II.5.1.d. Obtention de la déformation élastique et du gonflement libre.....	86
II.5.1.e. Calcul de la micro-distorsion $\epsilon$ .....	87
II.5.2. La spectroscopie Raman .....	90
II.5.2.a. Obtention des spectres Raman.....	90
II.5.2.b. Spectre Raman de l'UO <sub>2</sub> vierge .....	91
II.5.2.c. Spectre Raman de l'UO <sub>2</sub> irradié.....	92
<b>II.6. Conclusion.....</b>	<b>93</b>
<b><i>III. Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans UO<sub>2</sub> .....</i></b>	<b><i>95</i></b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>96</b>
<b>III.2. Méthodologie .....</b>	<b>96</b>
III.2.1. Orientation du grain étudié.....	97
III.2.2. Détermination des vecteurs de Burgers .....	97

III.2.2.a. Boucle 1 .....	97
III.2.2.b. Boucle 2 .....	98
III.2.2.c. Ligne 3 .....	98
III.2.3. Détermination des plans d'habitat et de glissement.....	98
III.2.3.a. Plan d'habitat des boucles .....	99
III.2.3.b. Plans de glissement des lignes .....	104
III.2.4. Détermination de la nature des boucles.....	106
<b>III.3. Caractéristiques des boucles induites par irradiation aux ions.....</b>	<b>109</b>
III.3.1. Cas des petites boucles (< 10 nm) .....	109
III.3.2. Cas des boucles de taille moyenne (entre 10 et 80 nm).....	110
III.3.2.a. Implantation de Xe à 25 °C .....	110
III.3.2.b. Implantation de Xe à 800 °C.....	112
III.3.3. Discussion .....	113
<b>III.4. Caractéristiques des lignes induites par irradiation aux ions.....</b>	<b>114</b>
III.4.1. Implantation à température ambiante .....	114
III.4.2. Implantations en température .....	116
III.4.2.a. Implantations/irradiations à 500 - 600 °C .....	116
III.4.2.b. Implantation à 800 °C .....	118
III.4.3. Discussion .....	119
<b>III.5. Comparaison entre irradiations aux ions et irradiation en pile .....</b>	<b>120</b>
III.5.1. Conditions expérimentales .....	120
III.5.2. Etude des boucles de dislocation .....	121
III.5.3. Etude des lignes de dislocation.....	122
III.5.4. Discussion .....	124
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>124</b>
<b>IV. Evolution des défauts étendus sous irradiation .....</b>	<b>127</b>
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.2. Etude des mécanismes d'évolution sous irradiation : en fonction de la fluence.....</b>	<b>128</b>
IV.2.1. Etude à l'échelle nanoscopique par MET.....	128
IV.2.1.a. Conditions expérimentales .....	128
IV.2.1.b. Résultats.....	129
IV.2.2. Etude à l'échelle microscopique par spectroscopie Raman.....	134
IV.2.2.a. Conditions expérimentales .....	134
IV.2.2.b. Résultats.....	135
IV.2.3. Discussion .....	137
<b>IV.3. Etude des paramètres impactant la cinétique d'évolution des défauts étendus .....</b>	<b>138</b>
IV.3.1. Effet de la température au cours de l'irradiation .....	139
IV.3.1.a. Irradiation à 600 °C.....	139
IV.3.1.b. Irradiation à température ambiante .....	144
IV.3.1.c. Discussion : Comparaison entre les irradiations hautes et basses températures.....	145
IV.3.2. Effet de la présence d'atomes exogènes dans la matrice UO <sub>2</sub> : implantation de Xe.....	147
IV.3.2.a. Conditions expérimentales .....	147
IV.3.2.b. Implantation de Xe à -180 °C .....	148



IV.3.2.c. Implantation de Xe à 25 °C.....	150
IV.3.2.d. Implantation de Xe à 600 °C.....	151
IV.3.2.e. Discussion.....	156
IV.3.3. Comparaison entre les implantations dans des disques massifs et dans des lames minces .....	159
IV.3.3.a. Etude par MET.....	159
IV.3.3.b. Etude par DRX.....	162
IV.3.4. Effet de l'énergie et des pertes d'énergie par interaction électronique.....	168
IV.3.4.a. Effet de l'énergie.....	168
IV.3.4.b. Effet des pertes d'énergie par interaction électronique.....	172
<b>IV.4. Comparaison avec le combustible UO<sub>2</sub> irradié en réacteur.....</b>	<b>176</b>
IV.4.1. Comparaison à l'échelle microscopique.....	176
IV.4.2. Comparaison à l'échelle nanoscopique .....	177
IV.4.2.a. Comparaison des défauts étendus .....	177
IV.4.2.b. Comparaison des bulles/cavités .....	179
<b>IV.5. Conclusion .....</b>	<b>180</b>
<b><i>V. Evolution des défauts étendus sous recuit thermique .....</i></b>	<b><i>183</i></b>
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>184</b>
<b>V.2. Recuits de 25 à 1100 °C .....</b>	<b>184</b>
V.2.1. Caractérisations DRX.....	185
V.2.1.a. Conditions initiales d'implantation .....	185
V.2.1.b. Recuits isothermes .....	186
V.2.1.c. Recuits isochrones.....	189
V.2.1.d. Discussion .....	192
V.2.2. Observations MET.....	193
V.2.2.a. Cas des faibles fluences : présence de boucles de dislocation.....	193
V.2.2.b. Cas des fortes fluences : présence de lignes et de boucles de dislocation.....	195
V.2.2.c. Effets des surfaces : comparaison avec le recuit d'un échantillon massif.....	199
V.2.2.d. Discussion .....	202
V.2.3. Caractérisations Raman.....	203
V.2.3.a. Condition expérimentales.....	203
V.2.3.b. Résultats.....	203
V.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques .....	206
<b>V.3. Recuits de 1100 à 1500 °C .....</b>	<b>207</b>
V.3.1. Recuit isotherme à 1300 °C.....	208
V.3.2. Recuits isochrones.....	210
V.3.2.a. Cas des faibles fluences : présence de boucles de dislocation.....	210
V.3.2.b. Cas des fortes fluences : présence de lignes et de boucles de dislocation.....	214
V.3.3. Recuit à 1500 °C sur un échantillon massif.....	218
V.3.3.a. Caractérisation MET .....	218
V.3.3.b. Caractérisation DRX.....	220
V.3.4. Discussion .....	221
<b>V.4. Conclusion.....</b>	<b>222</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>225</b>

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>231</b>
<b>Annexe 1 – Les réacteurs à eau pressurisée (REP).....</b>	<b>245</b>
<b>Annexe 2 – Evolution macroscopique du combustible sous irradiation.....</b>	<b>249</b>
<b>Annexe 3 – Liste des échantillons étudiés et plan d’expérience.....</b>	<b>254</b>
<b>Annexe 4 – La projection stéréographique.....</b>	<b>256</b>
<b>Annexe 5 – Caractéristiques des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> irradié/implanté aux ions.....</b>	<b>260</b>
<b>Annexe 6 – Caractéristiques des lignes de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> irradié/implanté aux ions.....</b>	<b>281</b>
<b>Annexe 7 – Caractéristiques des défauts étendus induits dans UO<sub>2</sub> irradié en pile.....</b>	<b>310</b>
<b>Annexe 8 – Microstructure d’un échantillon d’UO<sub>2</sub> contenant 4 wt % de Nd en solution solide.....</b>	<b>323</b>
<b>Annexe 9 – Comparaison des taux d’endommagement en réacteur et pour les irradiations aux ions .....</b>	<b>328</b>
<b>Annexe 10 – Diagrammes de Williamson-Hall.....</b>	<b>329</b>



# Introduction générale

---

Une très forte augmentation de la consommation énergétique mondiale est prévue d'ici quelques dizaines d'années, sous l'effet conjugué de la hausse de la population et de la croissance des pays émergents. Pour relever ce défi énergétique, l'industrie nucléaire dispose de sérieux atouts puisqu'elle permet la production d'importantes quantités d'électricité tout en émettant de faibles quantités de gaz à effet de serre. En 2014, le parc nucléaire mondial a fourni près de 10,8 % de l'électricité produite dans le monde.

Cependant, de nombreux efforts sont encore à fournir pour une meilleure maîtrise technico-économique des problématiques de sûreté, de durabilité des ressources et de gestion responsable des déchets, et imposent de poursuivre sur la voie de l'innovation technologique.

Le dioxyde d'uranium est le combustible nucléaire le plus largement répandu dans le monde pour alimenter les centrales nucléaires, et plus particulièrement les réacteurs à eau pressurisée (REP). Il se présente sous forme de pastilles, empilées et maintenues dans une gaine en alliage de zirconium. L'ensemble est appelé « crayon » (*Cf Annexe I*).

L'amélioration des performances du combustible actuel des REP vise des objectifs d'accroissement de manœuvrabilité et de flexibilité, tout en augmentant la sûreté et la compétitivité économique. La durée maximale d'irradiation (moyenne par assemblage) est aujourd'hui de 52 GWj/t pour les gestions les plus récentes, alors qu'elle était de 33 GWj/t dans les années 80. Cet accroissement important a été obtenu principalement grâce à :

- Une meilleure connaissance du comportement du combustible en condition d'irradiation.
- Des innovations sur les crayons combustibles eux-mêmes (matériau de gainage, pastille, importance de la microstructure de la céramique combustible...).

Lors de son irradiation en réacteur, le dioxyde d'uranium subit d'importantes modifications physico-chimiques. Des phénomènes complexes et simultanés entrent en jeu, comme de fortes variations de température (typiquement de l'ordre de 500 °C entre la périphérie et le centre des pastilles), qui induisent une déformation viscoplastique (fluage) au niveau du centre de la pastille et un comportement fragile au niveau de la périphérie, où apparaissent des fissures. D'une part, la pastille va se déformer au cours de l'irradiation, venir au contact de la gaine et la solliciter mécaniquement. D'autre part, une quantité importante de défauts est créée, due à la fission des noyaux lourds d'uranium. On observe alors l'apparition de précipités métalliques, de bulles contenant les gaz de fission et de dislocations. Le comportement des gaz de fission est important à deux titres : tout d'abord la précipitation des gaz de fission aboutit à un gonflement du

## Introduction générale

combustible, et leur relâchement à l'extérieur de la pastille entraîne une augmentation de la pression à l'intérieur du crayon, ce qui constitue un critère important de sûreté des centrales nucléaires, et limite le temps de vie du combustible en réacteur.

Le comportement des gaz de fission (diffusion, précipitation) est donc un paramètre clé pour progresser dans l'optimisation de l'utilisation du combustible actuel. Une croissance préférentielle des amas de lacunes, au voisinage des défauts étendus (boucles et lignes de dislocation) a été mise en évidence expérimentalement. Ces dernières peuvent alors servir activement de pièges pour les gaz de fission. L'évolution des défauts étendus au cours de l'irradiation apparaît donc comme étroitement liée à la problématique de relâchement des gaz de fission. Ainsi, pour améliorer la compréhension des phénomènes d'irradiation, une connaissance précise des défauts étendus est nécessaire.

Afin de mieux comprendre le comportement du combustible en réacteur, et dans notre cas, celui des défauts étendus, des **expériences à effets séparés**, dont l'objectif est de dé-corréler les différents phénomènes se produisant sous irradiation, sont réalisées au sein du Service d'Etude et de Simulation du Combustible (SESC), et en particulier au Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) du CEA Cadarache. Des activités de recherche, couplant des caractérisations expérimentales fines (spectroscopie d'absorption X, spectroscopie d'annihilation de positon, spectroscopie Raman, microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X...) et une modélisation avancée dans une approche multi-échelle (de l'échelle atomique à macroscopique), sont mises en place depuis plusieurs années. Les données expérimentales ont pour but d'alimenter et de valider les modèles développés en parallèle. Dans le cas de l'étude des défauts étendus induits par irradiation en réacteur, il faudrait :

- Déterminer la structure des défauts étendus induits par les phénomènes d'irradiation, les mécanismes et leur cinétique de développement en fonction de l'irradiation, pour *in fine*, introduire ces caractéristiques dans les codes de calcul.
- Mieux identifier le comportement de l' $\text{UO}_2$  soumis à une contrainte mécanique. Notamment, il s'agit de préciser la nature des défauts induits sous contrainte mécanique (par exemple lors d'expériences de fluage), et leur évolution en fonction de la sollicitation. De plus, il serait pertinent de décrire le lien entre ces défauts étendus et le comportement macroscopique (déformations).
- Déterminer l'évolution des défauts étendus, lorsque ces deux contributions (mécanique et irradiation) sont combinées, et cela en température.

C'est dans ce cadre général que s'inscrivent les travaux de cette thèse. Compte tenu de l'ampleur des études listées ci-dessus, il est proposé de focaliser l'étude sur l'**analyse des défauts étendus induits par irradiation**. Pour cela, les objectifs sont de :

- Déterminer les **mécanismes d'évolution** (nucléation, grossissement) des défauts étendus sous irradiation.
- Connaitre l'**impact des paramètres d'irradiation** (fluence, température, présence d'atomes exogènes...) sur la **cinétique d'évolution** et sur les **caractéristiques** des défauts étendus (vecteur de Burgers, plan d'habitat/de glissement...)
- Mesurer les **déformations** induites lors de l'irradiation, afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique liés aux modifications microstructurales induites par l'irradiation.

Pour ce faire, des **irradiations** et des **implantations aux ions**, ainsi que des **caractérisations au microscope électronique en transmission (MET)**, sont réalisées sur différents types d'échantillons d' $\text{UO}_2$ . A cette fin, une collaboration avec le Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES), qui possède une expertise reconnue dans le domaine de la microscopie électronique en transmission, a été engagée. Des caractérisations en **diffraction des rayons X (DRX)** et en **spectroscopie Raman** ont également été effectuées. Les implantations/irradiations aux ions offrent l'opportunité de simuler la création de dommages par les produits de fission et leur implantation dans le combustible  $\text{UO}_2$ , tout en manipulant des échantillons de faible activité. Elles permettent également de faire varier séparément différents paramètres bien contrôlés, comme le type d'ion, leur énergie, la concentration en atomes ou la température, afin de connaître rapidement la réponse du matériau à ces variations.

Ce manuscrit s'articule autour de **cinq chapitres** :

**Le chapitre 1** synthétise les données de la bibliographie essentielles à la bonne compréhension des travaux réalisés durant la thèse. Plus précisément, l'objectif de ce chapitre est de faire un état de l'art des connaissances actuelles sur les caractéristiques des dislocations induites par irradiations/implantations aux ions, neutrons ou électrons, sur leurs mécanismes d'évolution présumés, ainsi que sur l'effet de la température sur leur cinétique d'évolution.

**Le chapitre 2** présente les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse, permettant de caractériser le combustible à l'échelle nanoscopique (MET) et à l'échelle microscopique (DRX et Raman). Le protocole de préparation des échantillons étudiés (disques massifs ou lames minces), ainsi que leurs caractéristiques (microstructure, taille de grain...) y sont également rassemblés.

**Le chapitre 3** regroupe les caractéristiques (vecteur de Burgers, plan d'habitat/de glissement, nature interstitielle ou lacunaire) des boucles et des lignes de dislocation induites par différentes conditions d'irradiation/d'implantation, déterminées sur un grand nombre d'éléments, par des caractérisations au MET du CEMES.

**Le chapitre 4** est dédié à l'évolution des défauts étendus sous irradiation. Les mécanismes de nucléation, de grossissement et d'évolution des boucles de dislocation avec la fluence sont présentés grâce à des irradiations/implantations réalisées *in situ* sur les plateformes JANNuS à Orsay et à Saclay. Les effets de la température d'irradiation, de l'implantation d'atomes (xénon, krypton) dans la matrice UO<sub>2</sub>, de l'énergie initiale des atomes implantés, et des pertes d'énergie par interaction électronique, sur la densité, la taille et la cinétique d'évolution des défauts étendus sont également mis en évidence.

**Le chapitre 5** décrit l'évolution des défauts étendus induits par irradiation sous l'effet de la température, grâce à la réalisation de recuits thermiques *in situ* au MET du CEMES, en DRX au LEFCA et en spectroscopie Raman à JANNuS Saclay. Les mécanismes et les températures de recuit des différents défauts sont présentés. L'impact des conditions initiales d'implantation/d'irradiation est discuté.

Finalement, les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives relatives à la poursuite de ces travaux sont présentées.

# Chapitre I

---

## Bibliographie

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>I.2. Création des défauts d'irradiation dans <math>\text{UO}_2</math>.....</b>	<b>16</b>
I.2.1. Le combustible nucléaire $\text{UO}_2$ : structure et propriétés.....	16
I.2.2. Généralités sur la réaction de fission.....	17
I.2.3. Pertes d'énergie des produits de fission .....	19
<b>I.3. Evolution de la microstructure du combustible <math>\text{UO}_2</math> sous irradiation .....</b>	<b>26</b>
I.3.1. Evolution des bulles/cavités sous irradiation : interaction avec les défauts étendus .....	26
I.3.2. Evolution des défauts étendus sous irradiation .....	27
I.3.3. Comportement macroscopique de l' $\text{UO}_2$ sous irradiation aux ions.....	34
<b>I.4. Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans le combustible <math>\text{UO}_2</math> .....</b>	<b>41</b>
I.4.1. Généralités sur les dislocations .....	41
I.4.2. Structure des défauts étendus dans $\text{UO}_2$ .....	45
I.4.3. Défauts étendus induits par contrainte mécanique dans $\text{UO}_2$ .....	49
I.4.4. Défauts étendus induits par irradiation dans $\text{UO}_2$ .....	51
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>54</b>



## Chapitre I - Bibliographie

### I.1. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur le sujet de thèse intitulé : étude des défauts étendus induits par irradiation dans le combustible  $\text{UO}_2$ . Une première partie est consacrée à la création des défauts (bulles/cavités et boucles/lignes de dislocation) au cours de l'irradiation dans  $\text{UO}_2$ . Une deuxième partie est ensuite dédiée à leur évolution au cours de l'irradiation. L'influence de certains paramètres d'irradiation est notamment abordée (température et fluence). Enfin, une troisième partie concerne les caractéristiques de ces boucles et lignes de dislocation. Sur la base de cet état de l'art des connaissances actuelles, la démarche de la thèse est présentée ainsi que son apport potentiel par rapport à l'existant.

### I.2. Création des défauts d'irradiation dans $\text{UO}_2$

#### I.2.1. Le combustible nucléaire $\text{UO}_2$ : structure et propriétés

Le combustible d'une centrale nucléaire contient des atomes fissiles, c'est-à-dire des atomes dont le noyau a la capacité de se casser sous l'action d'un neutron, et ce faisant, de libérer une quantité considérable d'énergie. Le combustible nucléaire des réacteurs à eau pressurisée (REP) est le dioxyde d'uranium faiblement enrichi : la proportion d'isotope  $^{235}\text{U}$  fissile varie de 3 à 5 % selon les pays (Cf *Annexe I*).

L' $\text{UO}_2$  est un matériau adapté aux conditions de vie en réacteur du fait de ses propriétés intrinsèques. En effet, il présente entre autres :

- un haut point de fusion : 2847 °C [1]
- une inertie chimique assez importante, vis-à-vis des alliages métalliques utilisés couramment comme matériaux de gainage et des fluides caloporteurs (eau sous pression)
- une structure cristalline de type fluorine  $Fm\bar{3}m$ , stable sous l'effet des rayonnements émis dans un réacteur.

Ce réseau peut être décrit de deux manières (Cf *Figure I.1*) :

- Les atomes d'uranium forment un réseau cubique faces centrées, dont les 8 sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygènes. Les sites octaédriques, le milieu

des arêtes et le centre du cube, sont vacants et peuvent être occupés par les produits de fission.

- Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple ; les atomes d'uranium occupent dans ce réseau le centre d'un cube sur deux ne possédant pas de face commune.

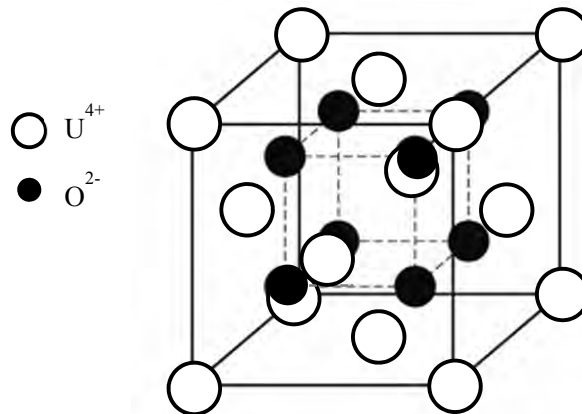


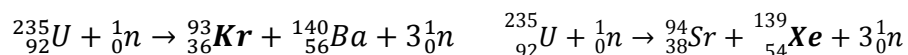
Figure I.1 : Structure cristallographique de l'UO<sub>2</sub>.

Le paramètre de maille de l'UO<sub>2</sub> stœchiométrique non irradié est de 5,471 Å [2] et sa masse volumique théorique est de 10,952 g.cm<sup>-3</sup> [1].

Toutefois, l'UO<sub>2</sub> présente une faible conductivité thermique, minimale à 1500 °C. Elle est de l'ordre de 4,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 450 °C, et de 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 1000 °C [3]. Cette faible conductivité thermique donne lieu à un fort gradient thermique en réacteur. Les températures typiques en surface de la pastille de combustible sont de l'ordre de 500 °C, tandis qu'au centre du combustible, les températures sont d'environ 1000 °C.

### I.2.2. Généralités sur la réaction de fission

La fission d'un noyau lourd (<sup>235</sup>U, <sup>241</sup>Pu ou <sup>239</sup>Pu) produit en moyenne deux fragments de fission (ou produits de fissions, notés PF) ainsi que 2 ou 3 neutrons. Quelques centaines de types de nucléides peuvent être formés, en majorité radioactifs et à vies courtes. La fission est généralement dissymétrique : elle donne naissance à un fragment dit *léger* et un fragment dit *lourd* (Cf **Figure I.2**). La distribution de la masse de ses fragments dépend du noyau qui a subi la fission et de l'énergie du neutron incident [4]. Les neutrons produits peuvent, dans un milieu convenablement conçu, provoquer de nouvelles fissions. Ci-dessous, sont présentés deux exemples de réaction de fission :



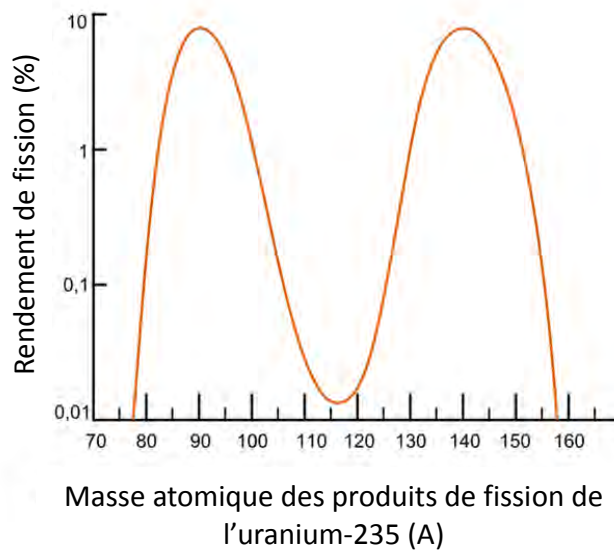


Figure I.2 : Probabilité d'apparition d'un produit de fission en fonction de son nombre de masse [5].

Dans les gammes de températures atteintes en fonctionnement nominal, variant entre 500 °C pour la périphérie et 1000 °C pour le centre des pastilles, 30 % des produits de fission sont sous forme gazeuse ou volatile ; et les 70 % restants sont sous forme solide [6]. Les produits de fission sont donc classés en trois groupes :

- Les produits de fission gazeux : ce sont les gaz rares (xénon, krypton et hélium) ; l'ensemble des gaz stables créés par fission en REP est de l'ordre de 0,31 at./fission ( $\sim 0,28 \text{ Xe} + \sim 0,03 \text{ Kr}$ ).
- Les produits de fission volatiles : 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 d' $\text{UO}_2$  (baryum, strontium, zirconium), et ceux formant des oxydes dissous dans le réseau d' $\text{UO}_2$  (yttrium) et les lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium).

Chaque fission dégage une énergie voisine de 200 MeV. Environ 80 % de cette énergie est transférée aux produits de fission sous forme d'énergie cinétique (en moyenne 65 MeV pour le produit de fission lourd et 95 MeV pour le PF léger) ; le reste est en grande partie contenu dans les rayonnements  $\beta$  (émission d'un électron ou d'un positron) et  $\gamma$  (rayonnements issus de l'annihilation d'une paire électron-positron). Les produits de fission vont ensuite dissiper leur

énergie cinétique sous forme de chaleur lors de leur parcours en créant des collisions avec les atomes constituant le combustible.

Actuellement le combustible reste en réacteur pendant 3 ou 4 cycles d'environ 300 jours chacun. L'avancement du cycle d'irradiation est évalué par le taux de combustion, qui correspond à l'énergie générée par une tonne de combustible métal en une journée, et traduit l'état d'usure du combustible. Pour un cycle de fonctionnement en régime nominal, le taux de combustion est d'environ  $10,5 \text{ GW.j.tU}^{-1}$  (GigaWatt jour par tonne d'uranium).

### I.2.3. Pertes d'énergie des produits de fission

Les fragments de fission fortement ionisés et très énergétiques (entre 65 et 100 MeV), parcourent une distance de 5 à 8  $\mu\text{m}$  dans la matrice  $\text{UO}_2$  avant d'être stoppés. Lors de leur passage dans la matière, deux types principaux d'interaction sont activés selon la masse et l'énergie des projectiles :

- Des **collisions inélastiques** entre l'ion incident et les électrons de la cible (perte d'énergie électronique ou domaine d'interaction électronique), pouvant conduire à une forte densité d'ionisation et d'excitations électroniques tout le long du parcours de l'ion.
- Des **collisions élastiques** entre l'ion incident et les noyaux de la cible (perte d'énergie nucléaire ou domaine d'interaction nucléaire) responsables majoritairement des déplacements d'atomes hors de leur site cristallin. Le nombre de dommages est ainsi mesuré en déplacements par atome (dpa) ; il s'agit du nombre de paires de Frenkel (lacune et atome interstitiel dans un sous-réseau) induit dans les deux sous-réseaux par les ions incidents, rapporté au nombre d'atomes initialement présents dans le matériau.

Au début de leur parcours, les produits de fission fortement énergétiques perdront leur énergie cinétique essentiellement par des collisions inélastiques. Ensuite, le pouvoir d'arrêt électronique (perte moyenne d'énergie électronique de la particule par distance parcourue) diminue avec l'énergie de l'ion, et à basse énergie le pouvoir d'arrêt nucléaire domine (collisions élastiques).

La **Figure I.3** ci-dessous, présente l'exemple du Xe à l'énergie de 65 MeV dans  $\text{UO}_2$ . Le logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) [7] a été utilisé pour simuler la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière aléatoire. Le code SRIM décrit le parcours des ions dans les matériaux et fournit une estimation de l'endommagement par collisions nucléaires spatialisée le long de leur trajectoire (en dpa). SRIM résout l'équation de transport de Boltzmann qui décrit le ralentissement des ions par une méthode Monte-Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur de la première collision et le paramètre d'impact (la distance perpendiculaire entre la trajectoire d'un projectile et le centre du

champ créé par un objet dont le projectile s'approche). A l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi-empiriques, le programme permet notamment de calculer les distributions en fonction de la profondeur : des ions incidents implantés et des déplacements atomiques induits dans la cible (**Figure I.3 (b)**) ; de l'énergie électronique et nucléaire déposée dans la cible (**Figure I.3 (a)**). Il permet de comparer la création du désordre induit dans différentes matrices en fonction de l'énergie et de la masse des ions incidents. Cependant, il ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible.

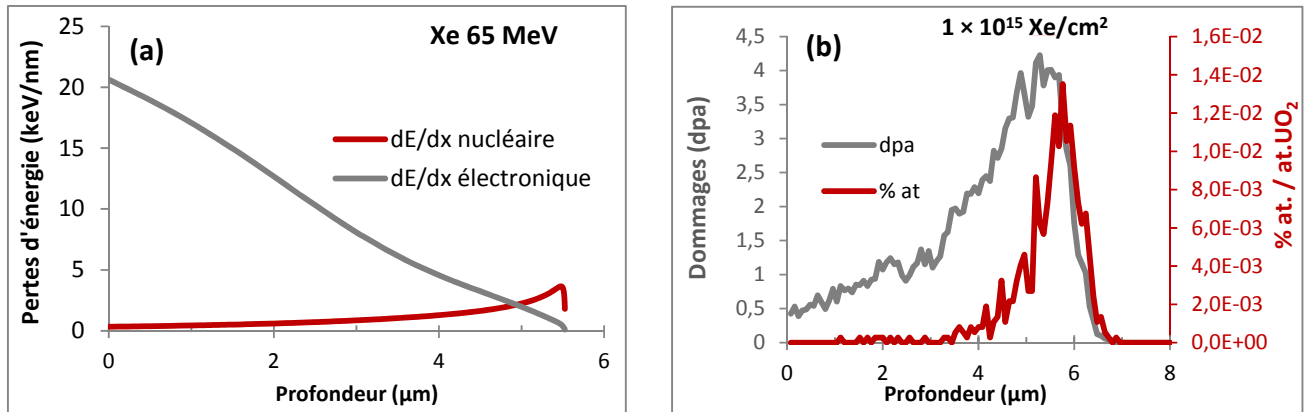


Figure I.3 : (a) Profils de pertes d'énergie électronique et nucléaire, (b) profils d'implantation et de défauts, obtenus par calcul avec le logiciel SRIM pour des ions xénon 65 MeV dans UO<sub>2</sub>.

Comme illustré dans l'exemple du Xe 65 MeV ci-dessus, c'est en fin de parcours des ions que se crée la majorité des dommages. Nous nous intéresserons donc particulièrement aux ions de faible énergie pour la suite de notre étude. Cependant, une présentation des mécanismes mis en jeu lors des collisions inélastiques est également exposée.

### 1.2.3.a. Pertes d'énergie par interaction électronique

Au début de leur parcours, l'énergie des ions est élevée et leur vitesse est commensurable avec la vitesse des électrons du cortège de chaque atome ( $\sim 3 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ). Il y aura donc une interaction essentiellement avec les électrons. On parlera de freinage électromagnétique qui donne lieu à une très forte densité d'ionisation et d'excitation électronique (chocs inélastiques) sur le parcours suivi par ces ions ; appelé *pointe de fission*. Les fragments de fission laissent 95 à 97 % de leur énergie cinétique tout le long de la pointe de fission. Les atomes du combustible, le long de la pointe de fission, sont fortement excités ; localement la température peut dépasser la température de fusion. Ce freinage électromagnétique conduit fréquemment dans les oxydes à des dommages. Les dégâts générés par le passage des ions très énergétiques peuvent induire une zone constituée de défauts ponctuels, d'amas de défauts et/ou de zones amorphes. Au microscope électronique en transmission (Cf **Figure I.4**), les *traces* du passage des ions sont des taches blanches dont la taille varie entre 2 et 5 nm selon l'énergie électronique déposée [8] [9] [10]. Il est important de noter

qu'aucune trace de fission n'a été observée tant que la perte d'énergie électronique reste inférieure à une valeur seuil, située dans la gamme 22 - 29 keV.nm<sup>-1</sup> [8] [9].

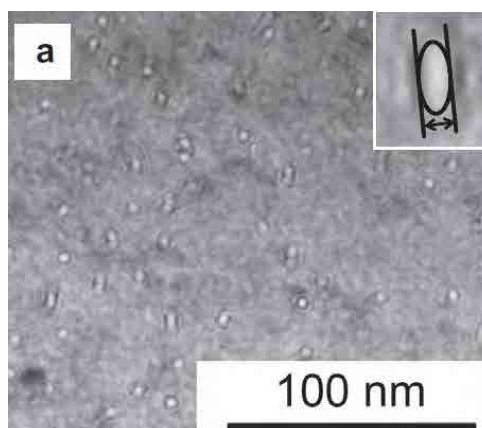


Figure I.4 : Image MET de traces de fission induites dans UO<sub>2</sub> par des ions Xe<sup>14+</sup> 210 MeV à température ambiante et à la fluence de  $5 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup> [10].

Le mode de formation des traces de fission est toujours en cours de discussions et fait intervenir des mécanismes de répulsion coulombienne (modèle de l'explosion coulombienne) ou le développement d'une pointe thermique sur le parcours des ions.

Dans le modèle *d'explosion coulombienne* de Fleischer *et al.* [11], l'ion induit une ionisation intense le long de son parcours dans le matériau en formant une zone cylindrique étroite contenant une forte concentration d'ions positifs. Si le temps de recombinaison électron – trou est suffisamment long devant le temps d'une vibration atomique du réseau ( $10^{-13}$  s), comme c'est le cas pour les isolants, les forces de répulsion coulombienne peuvent alors agir et déplacer les différents ions de leur site.

Le modèle de *la pointe thermique*, proposé par Seitz et Koehler [12], puis révisé par Toulemonde *et al.* [13] est basé sur le fait que les ions fortement énergétiques induisent sur leur parcours une région de très haute température qui peut surpasser la température de fusion du matériau. Les ions transfèrent leur énergie tout d'abord aux électrons et ensuite au réseau via l'interaction phonon-électron. Les rayons des traces de fission calculés avec ce modèle, sont en bon accord avec les rayons mesurés par Wiss *et al.* [8] dans UO<sub>2</sub> irradié aux ions Xe 173 MeV, U 1300 et U 2713 MeV.

### **1.2.3.b. Pertes d'énergie par interaction nucléaire**

Lorsque les fragments de fission ont dissipé la plus grande partie de leur énergie, l'énergie résiduelle (environ 7 MeV) provoque des chocs dits nucléaires (ou élastiques). Chaque atome

garde son cortège électronique, mais leur recouvrement partiel conduit à une répulsion électrostatique pouvant déplacer les atomes de leur site initial. Lors d'une interaction élastique entre l'ion incident d'énergie  $E_0$  et de masse  $m_0$ , et un noyau cible au repos de masse  $m_c$ , il y a transfert direct d'énergie cinétique. La valeur moyenne de l'énergie transmise  $\langle T \rangle$  s'écrit sous la forme :

$$\langle T \rangle = \frac{\int_0^{T_{max}} T \sigma(T) dT}{\int_0^{T_{max}} \sigma(T) dT} \text{ et } T_{max} = 4 \frac{m_0 m_c}{(m_0 + m_c)^2} E_0$$

avec  $\sigma(T)$ , la section efficace différentielle en énergie (probabilité de transférer une énergie  $T$  au noyau cible)

L'approximation des collisions binaires (BCA), développée par Kinchin et Pease [14], permet d'obtenir un bon ordre de grandeur de l'endommagement sous irradiation dans les solides. Les auteurs postulent que dans les matériaux covalents et les métaux, les défauts d'irradiation résultent principalement de déplacements atomiques induits par des collisions binaires entre un noyau projectile et un noyau cible, qui vont notamment conduire à la formation de paires de Frenkel :

- Si l'énergie transmise  $T$  est très grande devant l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  ( $T > 2E_d$ ), l'atome ciblé va être éjecté de son site cristallin. Il prend alors le nom *d'atome primaire* ou *pka* (de l'anglais primary knocked-on atom). Comme cet atome a une énergie importante, et qu'il est de masse équivalente aux atomes qui l'entourent, il va transférer en moyenne, à chaque choc, la moitié de son énergie aux atomes adjacents. Les atomes ainsi mis en mouvement s'arrêtent en position interstitielle, ou peuvent à leur tour engendrer par collisions des déplacements et créer une *cascade de déplacements atomiques*. Un grand nombre de paires de Frenkel sont ainsi induites. Les énergies de déplacement sont de l'ordre de 20 eV pour l'oxygène et de 40 eV pour l'uranium. L'énergie de déplacement de l'uranium a été déterminée expérimentalement par Soullard lors d'irradiations aux électrons [15], et celle de l'oxygène a ensuite été déduite. Ces énergies ont également été calculées par dynamique moléculaire classique [16].
- Lorsque l'énergie transmise  $T$  est supérieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$  mais inférieure à  $2E_d$ , l'atome qui a été éjecté de son site va choquer petit à petit sur son parcours divers atomes (sans les éjecter de leur site) et finalement ne plus avoir assez d'énergie pour poursuivre son déplacement. Il s'insère au sein du réseau sous forme d'un atome interstitiel. Il y a alors création d'une seule paire de Frenkel.
- Lorsque l'énergie transmise  $T$  à l'atome cible est inférieure à  $E_d$ , l'atome ciblé reste dans son site cristallin ; seule l'amplitude de sa vibration augmente. Par interactions

successives sur les atomes environnants, il transmet son énergie cinétique en agitant les atomes adjacents. Cette augmentation locale de la vitesse des atomes correspond à une agitation thermique. Il s'agit donc d'un échauffement local.

Cette approximation des collisions binaires permet donc d'établir le nombre  $n_d$  d'atomes déplacés lors d'une irradiation avec des noyaux d'énergie  $E_0$ , soit :  $n_d = \frac{E_0}{2 E_d}$

En réalité, le nombre d'atomes déplacés est inférieur dans la mesure où, si un ion particulier à une énergie légèrement supérieure à  $2E_d$ , le partage des énergies lors du choc suivant a peu de chance de donner deux fois une énergie supérieure à  $E_d$ . Il n'y aura alors plus qu'un atome déplacé. C'est pourquoi Norgett, Robinson et Torrens [17] proposent une nouvelle estimation du nombre d'atomes déplacés dans les solides irradiés  $n_{NRT}$ . Elle revient à pondérer la loi de Kinchin et Pease par un coefficient censé prendre en compte une diffusion élastique plus réaliste des atomes. Un facteur correctif, de l'ordre de 0,8, est donc ajouté.

Actuellement, la loi NRT est très largement utilisée afin d'estimer les dommages induits dans les solides par irradiation. Elle a jeté les bases d'un certain nombre de modèle d'endommagement des matériaux sous irradiation, dont le logiciel SRIM, utilisé pour notre étude.

Cependant, le nombre de recombinaisons qui dépend essentiellement des propriétés de la cible, n'est pas pris en compte dans ces modèles. On s'aperçoit en particulier que si le nombre initial de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels, est approximativement égal à ce qu'indiquait une telle approche, il apparaît très rapidement de nombreuses recombinaisons entre lacunes et interstitiels au sein même des cascades de déplacements. Le nombre de défauts survivants, après quelques picosecondes, est très largement inférieur au nombre initial d'atomes déplacés.

Le taux de recombinaison a par exemple été étudié par Soullard *et al.* [18] lors d'irradiations du dioxyde d'uranium. Les auteurs ont calculé qu'un fragment lourd émis avec une énergie de 70 MeV provoque le déplacement de 16500 atomes d'uranium et de 45000 atomes d'oxygène. Dans cette étude, des expériences d'irradiation en pile à  $10^{16}$  fissions.cm<sup>-3</sup> ont permis de montrer que parmi les atomes uranium déplacés, 5000 se sont condensés sous forme de boucles tandis que 11500 ont subi une recombinaison lacune-interstitiel. L'efficacité de recombinaison est donc de 70 %.

Les méthodes de modélisation par dynamique moléculaire classique (DMC), ont permis récemment de revisiter les modèles de Kinchin et Pease et de Norgett, Robinson et Torrens sur le nombre de déplacement atomique induit par des collisions binaires nucléaires, ainsi que d'en préciser les limites. La DMC décrit les interactions entre les atomes par des potentiels empiriques ou semi-empiriques. Elle permet de simuler à l'échelle atomique des événements d'irradiation sur des temps inférieurs à la nanoseconde. Dans le domaine de la physique des solides, les potentiels empiriques sont ajustés de manière à ce que le matériau modèle reproduise certaines propriétés



du matériau réel (comme le coefficient d'expansion thermique, ou encore les propriétés mécaniques).

Une cascade de déplacements induite par un pka uranium de 10 keV à 700 K a été étudiée par Martin *et al.* [19]. Cette cascade de déplacements est constituée d'une première phase de *collisions balistiques* de quelques dixièmes de picosecondes (Cf **Figure I.5 (b)**). Elle est caractérisée par de nombreux déplacements atomiques et des phénomènes de migration à grande échelle. Elle est ensuite suivie d'une phase dite *fondue* de quelques picosecondes, durant laquelle l'énergie résiduelle est dissipée sous forme de chaleur (**Figure I.5 (c)**). Enfin, a lieu une phase de *recristallisation* durant laquelle la grande majorité des atomes retrouvent un site cristallin (**Figure I.5 (d)**). A l'issue de cette phase un certain nombre de paires de Frenkel, constituées de lacunes et d'interstitiels en part égale, sont créées. Le taux de recombinaison pour les deux sous-réseaux est supérieur à 90 % [20], en bon accord avec celui déterminé par Soullard *et al.* de 70 % [18].

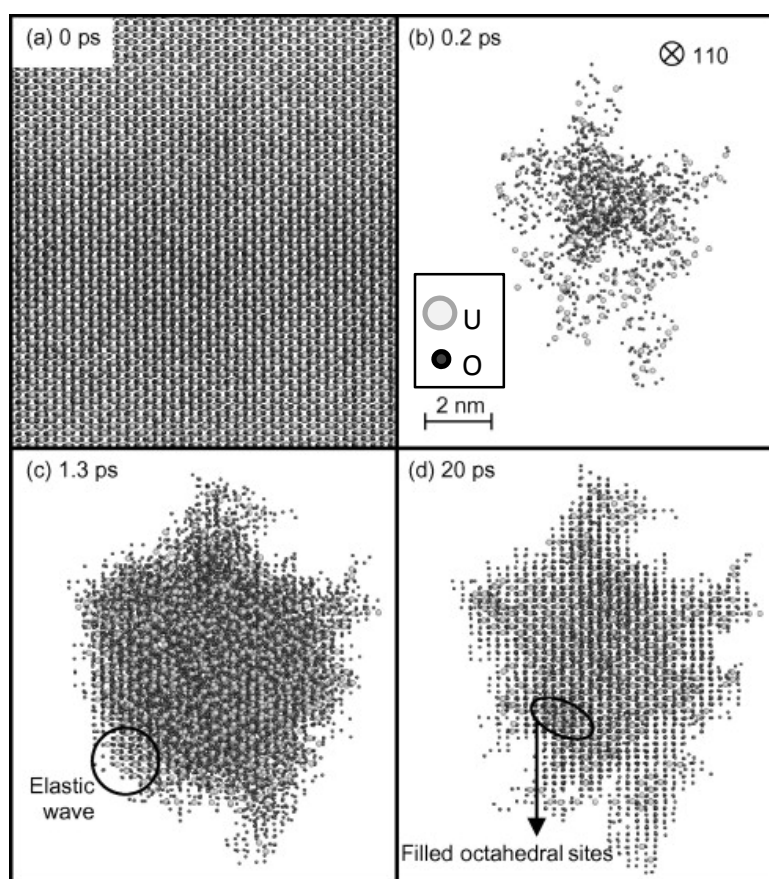


Figure I.5 : Simulation par dynamique moléculaire classique d'une cascade de déplacements provoquée par un pka uranium de 10 keV à 700 K ; projection selon une direction  $\langle 110 \rangle$  ; (a) des atomes, et (b - d) des atomes déplacés [19].

Il est possible de superposer des cascades de déplacements dans le même ensemble de simulation pour étudier l'accumulation des dommages d'irradiation dans le matériau. A l'issue de 36 superpositions de cascades de 10 keV, les atomes en position interstitielles sont agrégés à la périphérie des cascades sous forme de boucles de dislocation interstitielle, tandis qu'un amas de lacunes en occupe le centre ; des défauts ponctuels sont bien entendu également présents (Cf **Figure I.6**). Après une seule cascade de 10 keV à 700 K environ 30 % des défauts sont agrégés [21], puis après 22 recouvrements de cascades il y a environ 85 % des défauts sous forme d'amas [22]. Les défauts ponctuels créés par les cascades sont libres de diffuser et de s'agglomérer pour former d'autres amas ou pour enrichir les amas déjà existants.

La formation de la zone fondue désordonnée présentant un fort gradient thermique et qui recristallise très rapidement est à l'origine de la nature et de la distribution spatiale particulière des défauts produits dans le combustible. La formation de l'amas lacunaire peut s'expliquer par le mécanisme de *vacancy sweeping* [23] et celui des boucles par le mécanisme de *loop punching* [24] [25] et/ou le piégeage des interstitiels en périphérie de la zone fondue lors de sa recristallisation rapide. En effet, un déficit de densité apparaît au cœur des pointes thermiques du fait de la pression qui s'équilibre tandis que le gradient de température demeure important. Ce déficit peut subsister en partie lors de la recristallisation très rapide des pointes thermiques sous forme d'agrégats de lacunes au centre et d'interstitiels en périphérie.

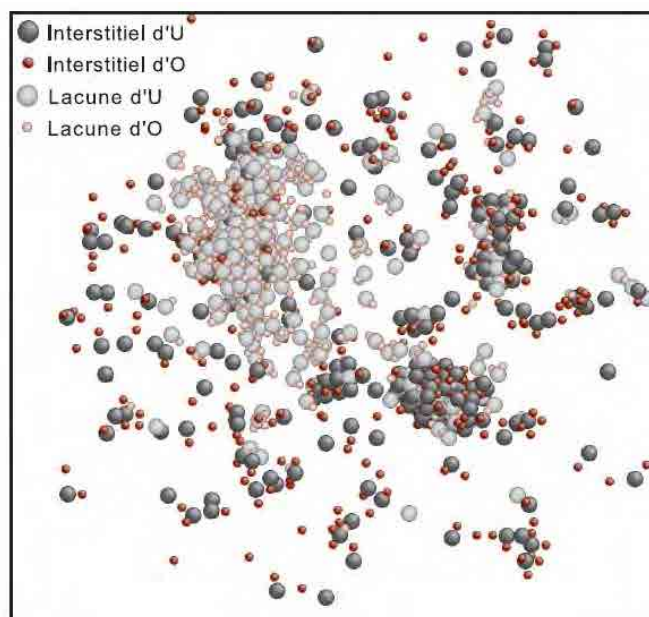


Figure I.6 : Amas de défauts lacunaires et interstitiels résultant de la superposition de 36 cascades de déplacements de 10 keV à 700 K dans  $UO_2$ . [25].

Cependant, actuellement les simulations de dynamique moléculaires classiques échouent à représenter correctement les résultats expérimentaux, comme par exemple la saturation de la

taille et du nombre de cavités. Le problème vient principalement du fait que lors de l'accumulation des sous-cascades la même zone du matériau est systématiquement impactée par les sous-cascades ; alors qu'en réalité une nouvelle sous-cascade peut se produire en partie sur une zone précédemment impactée, et induire un recuit des dommages précédemment créés. C'est pourquoi un modèle d'accumulation des dégâts d'irradiation a été développé par Maillard *et al.* [26] afin de reproduire la saturation de la taille et du nombre de cavités formées par irradiation aux ions dans  $\text{UO}_2$ . Dans ce modèle, les paramètres d'entrée sont les résultats de DMC obtenus à l'issue d'une cascade de 25 keV ; soit des défauts ponctuels, une cavité et une boucle interstitielle. L'impact d'une nouvelle cascade dans une zone préalablement endommagée induit, premièrement le recuit des défauts présents dans cette zone, puis l'accumulation des défauts survivants au recuit à ceux créés par cette nouvelle cascade. Les résultats obtenus avec ce modèle sont alors en bon accord avec les résultats expérimentaux pour la taille et la saturation du nombre de cavités.

### I.3. Evolution de la microstructure du combustible $\text{UO}_2$ sous irradiation

Ainsi, nous avons montré que malgré un important taux de recombinaison, les atomes déplacés principalement suite aux pertes d'énergie par interaction nucléaire des PF, sont à l'origine des défauts dans le réseau cristallographique de l' $\text{UO}_2$ . En conditions normales de fonctionnement, le combustible des REP subit un endommagement de l'ordre de 1 déplacement par atome (dpa) par jour. Des amas lacunaires et d'interstitiels vont être formés directement suite aux cascades de déplacements et par accumulation des dommages. Dès que leur taille atteint le nanomètre, leur observation au microscope électronique en transmission devient possible.

#### I.3.1. Evolution des bulles/cavités sous irradiation : interaction avec les défauts étendus

##### I.3.1.a. Evolution des bulles/cavités induites par des irradiations aux ions

Les gaz de fission, d'une part en formant des bulles (ce qui contribue au gonflement des pastilles et à la fermeture du jeu pastille/gaine), et d'autre part par leur relâchement, conduisent à l'accroissement de la pression dans les volumes libres (entre la pastille et la gaine). Ils constituent donc un des paramètres physiques limitant le temps de vie du combustible en réacteur (*Cf Annexe 2*).

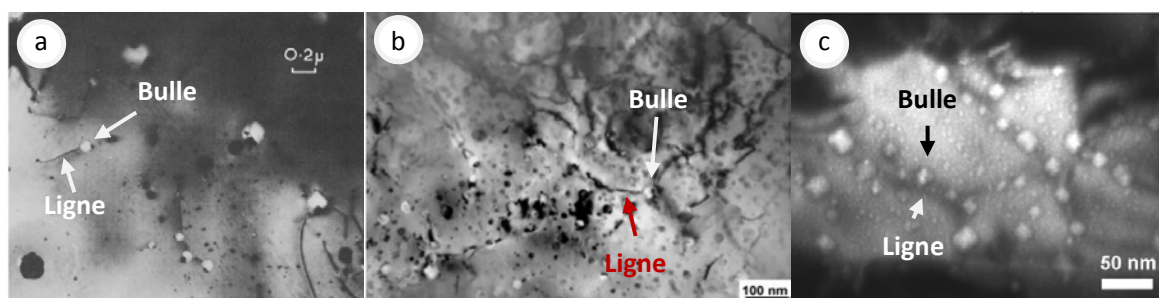
Afin de mieux comprendre l'évolution et le relâchement des produits de fission gazeux, de nombreuses études sont menées depuis plusieurs dizaines d'années sur la diffusion des atomes de Xe et de Kr dans l' $\text{UO}_2$ , ainsi que sur la nucléation et la croissance des bulles/cavités.

Ces différentes études ont notamment montré que les gaz de fission (Xe et Kr) étaient insolubles dans l' $\text{UO}_2$  [27]. Ces derniers vont avoir tendance à former des bulles (amas de lacunes et d'atomes de gaz) et/ou à s'incorporer dans des défauts de Schottky (composés d'une lacune d'uranium et de deux lacunes d'oxygène) [28] [29], selon la température considérée. Les

bulles/cavités induites par des irradiations aux ions Au 4 MeV à 25 °C et Xe 390 keV à 600 °C, ont été observées *in situ* au microscope électronique en transmission par Sabathier *et al.* [30] et Michel *et al.* [31], et présentent des évolutions similaires. Elles apparaissent très tôt sous irradiation (dès  $6 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>), et saturent en nombre rapidement (aux alentours de  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>) à une valeur de  $10^{23}$ - $10^{24}$  m<sup>-3</sup>. Elles sont de taille nanométrique (0,9 nm) et grossissent très peu durant l’irradiation. Dans le cas des bulles de Xe, ces dernières apparaissent vraisemblablement par nucléation hétérogène sur les cavités induites par les cascades de déplacements.

### ***1.3.1.b. Interaction entre les bulles/cavités et les défauts étendus***

Il a été observé expérimentalement, pour diverses conditions d’irradiation (aux neutrons [35], en pile [36], ou aux ions après recuit [32]), qu’il y avait apparition d’une deuxième famille de bulles/cavités, d’une taille de l’ordre de la dizaine de nanomètres, située au voisinage des dislocations (Cf **Figure I.7**). En effet, les bulles de gaz se situant sur ces dernières grossissent via un mécanisme de *pipe diffusion*, accélérant la diffusion des lacunes [32] [33] et des atomes de gaz [34] au voisinage des dislocations. Cette deuxième famille de bulles peut alors servir activement de piège pour les gaz de fission.



*Figure I.7 : Images MET d’UO<sub>2</sub> irradié, (a) aux neutrons puis recuit à 1500 °C [35], (b) en pile à 55 MWj/kgU à 450 °C [36], (c) aux ions Xe 400 keV puis recuit à 1500 °C pendant 2 h [32], montrant la présence de bulles d’une taille de l’ordre de la dizaine de nanomètres sur des dislocations.*

Les défauts étendus jouent donc un rôle essentiel dans le grossissement des bulles et le piégeage des atomes de gaz de fission. La littérature présente peu d’informations sur leurs caractéristiques, leurs mécanismes d’évolution ainsi que sur les paramètres impactant leur cinétique d’évolution.

### **1.3.2. Evolution des défauts étendus sous irradiation**

#### ***1.3.2.a. Evolution de la microstructure***

Le couplage entre des irradiations aux neutrons [15] [37] et aux ions [38] [39] [40] dans  $\text{UO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$  (composé non radioactif qui cristallise dans la même structure que l' $\text{UO}_2$  et qui présente un paramètre de maille très proche) [41] [42], avec des observations au MET a permis de mettre en évidence expérimentalement l'évolution des défauts étendus au cours de l'irradiation. Les différentes études s'accordent sur le scénario suivant : avec l'augmentation de la dose d'irradiation (c'est-à-dire avec l'augmentation du taux d'endommagement) de petits amas de défauts, de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre, apparaissent (Cf **Figure I.8 (a)**) et grossissent jusqu'à devenir des boucles de dislocation de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Les boucles de dislocation se transforment alors en lignes de dislocation (Cf **Figure I.8 (b)**). Les lignes de dislocation évoluent ensuite vers un réseau de dislocations enchevêtrées (Cf **Figure I.8 (c)**). Une nucléation continue de petites boucles (d'une taille de l'ordre de 5 nm) est également mise en évidence par He *et al.* [40] et Ye *et al.* [41] qui observent toujours des petits amas de défauts entre les lignes de dislocation.

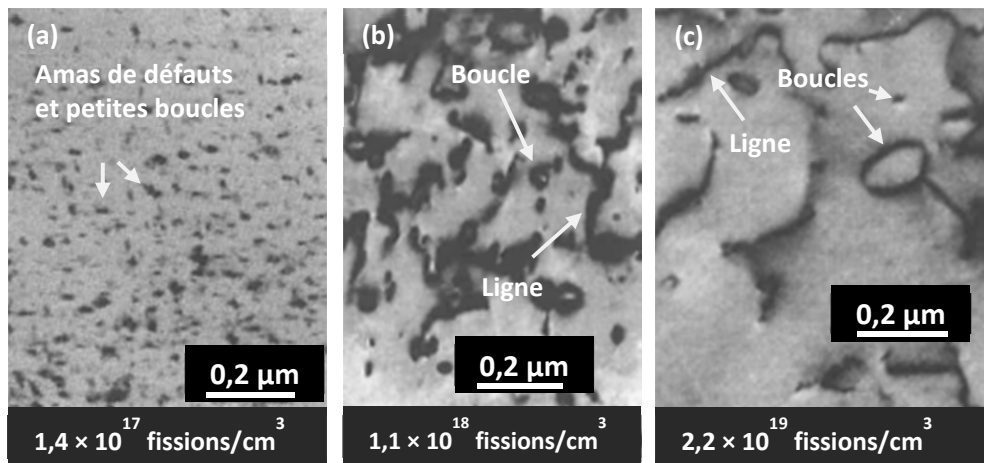


Figure I.8 : Images MET d' $\text{UO}_2$  irradié aux neutrons entre 50-100 °C, illustrant l'évolution des défauts étendus au cours de l'irradiation, (a) amas de défauts et petites boucles de dislocation, (b) boucles et lignes de dislocation, (c) réseau de dislocations enchevêtrées [37].

### I.3.2.b. Evolution de la densité et de la taille des boucles avec la dose d'irradiation

Les unités utilisées pour exprimer la dose d'irradiation étant différentes entre les irradiations aux neutrons (fissions/cm<sup>3</sup>) et aux ions (ions/cm<sup>2</sup>), une comparaison directe n'est donc pas évidente. En revanche, pour comparer les différentes implantations aux ions, réalisées avec divers ions et énergies, les fluences sont ramenées aux dommages moyens, calculés avec le logiciel SRIM, induits sur 100 nm de profondeur (épaisseur maximale des lames minces). Les énergies de déplacements utilisées sont de 40 et 20 eV pour l'uranium et l'oxygène dans  $\text{UO}_2$  [15] [16], et de 51 et 33 eV pour le cérium et l'oxygène dans  $\text{CeO}_2$  [43]. Les densités et les tailles des boucles sont présentées sur la **Figure I.9** en fonction des dommages moyens induits sur 100 nm.

D'après les travaux de He *et al.* dans UO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 150 keV à 600 °C et Kr 1 MeV à 800 °C [39] [40], et de Ye *et al.* dans CeO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 1 MeV à 600 et 800 °C [41], l'évolution de la densité de boucles de dislocation est divisée en trois étapes : tout d'abord elle augmente rapidement dans les tous premiers temps de l'irradiation et atteint un maximum (Cf **Figure I.9 (a), étape 1**), puis elle diminue (Cf **Figure I.9 (a), étape 2**), et enfin elle se stabilise (Cf **Figure I.9 (a), étape 3**). Ces évolutions ont lieu pour des taux d'endommagement différents, selon les températures d'irradiation et les énergies des ions implantés.

D'après la **Figure I.9 (b)**, la taille des boucles induites par ces implantations aux ions augmente, plus ou moins vite selon la température d'irradiation, au cours des étapes 1 et 2, puis se stabilise à partir de l'étape 3 (c'est-à-dire pour le même taux d'endommagement que lorsque la densité de boucles correspondante sature).

D'après les travaux de Whapham et Sheldon [37] et de Soullard [15] dans UO<sub>2</sub> irradié aux neutrons, la densité de boucles se stabilise, entre  $4,3 \times 10^{15}$  et  $1,1 \times 10^{18}$  fissions/cm<sup>3</sup>, avant de chuter. Durant cette phase de densité constante, la taille moyenne des boucles passe de 2,5 à 22 nm.

L'évolution de la densité et de la taille des boucles n'apparaît donc pas très clairement en comparant les différentes études issues de la littérature. Dans le cas des irradiations aux ions, la densité et la taille des boucles augmentent simultanément dès les premiers temps de l'irradiation, alors que dans le cas des irradiations aux neutrons, la densité de boucles atteint une saturation au cours de laquelle la taille des boucles augmente. En revanche dans les deux cas, la densité de boucles diminue à partir d'une certaine dose d'irradiation.

Cependant sur la **Figure I.9 (a)**, compte tenu des barres d'erreur, il est possible de remarquer que les deux dernières valeurs de densité de boucles de la zone 1 sont équivalentes. Cela pourrait correspondre à la phase de densité constante observée par Whapham et Sheldon [37] ainsi que par Soullard [15].

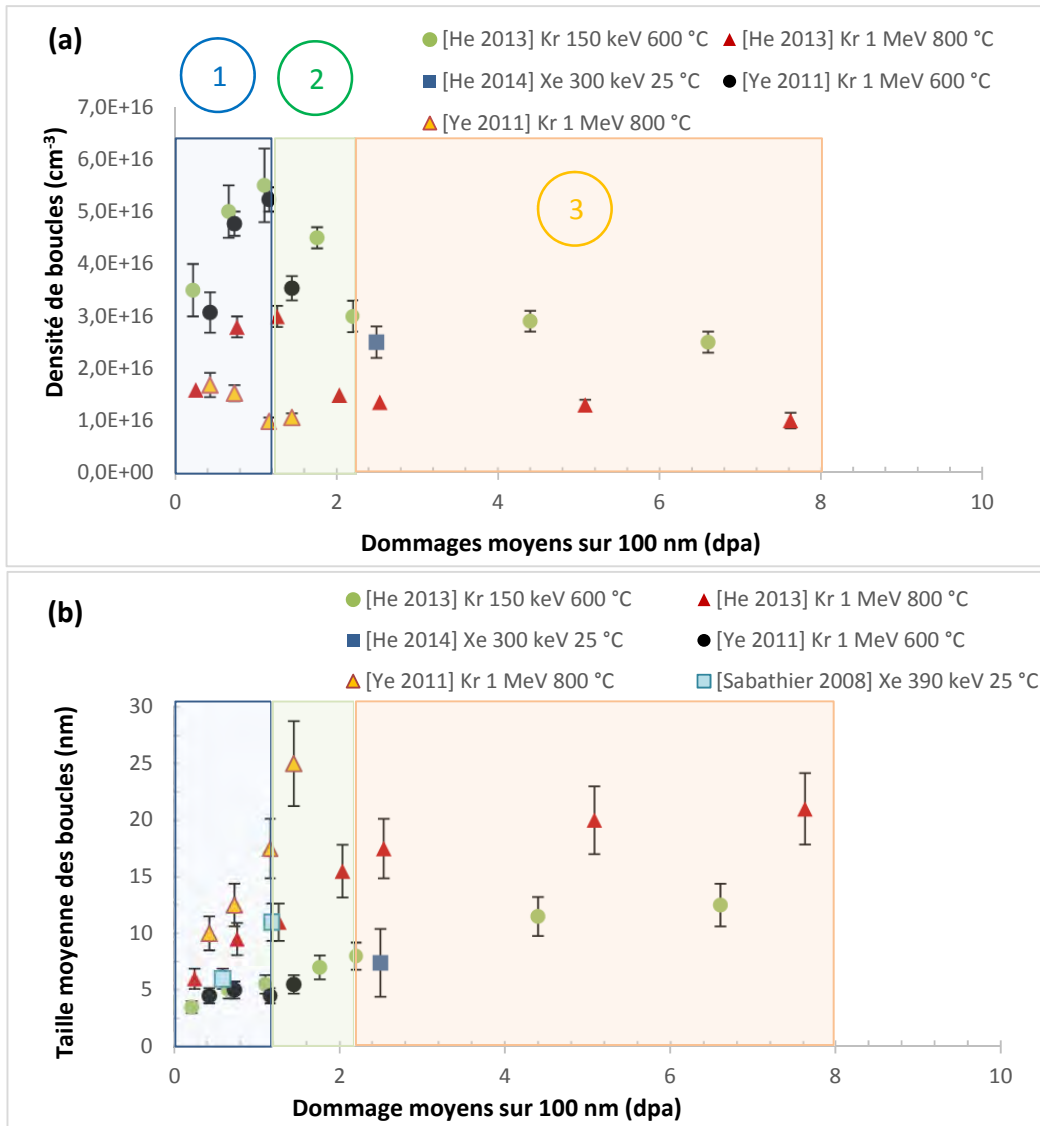


Figure I.9 : Evolutions (a) de la densité, (b) de la taille des boucles de dislocation, en fonction des dommages moyens induits sur 100 nm, pour différentes conditions d'irradiation. Les rectangles de couleur matérialisent les trois étapes d'évolution, et sont positionnés par rapport à l'implantation réalisée à 600 °C avec des ions Kr 150 keV (points verts).

### I.3.2.c. Mécanismes d'évolution proposés

He *et al.* [39] et Ye *et al.* [41] suggèrent que dans les tous premiers temps de l'irradiation, la majorité des événements d'irradiation entraînent la nucléation de boucles de dislocation (vraisemblablement par *loop punching* lors des cascades de déplacements [25]). Cela explique la première phase d'augmentation du nombre de boucles. Le grossissement des boucles à ce stade serait dû à l'accumulation des dommages. Les interstitiels créés par les cascades de déplacement

peuvent éventuellement diffuser pour faire croître les amas existants par capture, ou contribuer à la nucléation des nouvelles boucles.

Ensuite, lorsque la densité de boucle atteint son maximum, ces dernières grossissent plus vite. Plusieurs mécanismes peuvent intervenir pour expliquer le grossissement des boucles :

- La capture d'interstitiels ; ceux-ci peuvent provenir de la matrice (phénomène de croissance) et/ou de boucles plus petites (mûrissement d'Ostwald).
- La migration-coalescence. Par divers mécanismes (glissement, montée, ...), les boucles peuvent se déplacer et se rencontrer afin d'en former une seule de plus grande taille.

Les mécanismes de grossissement ne sont pas encore clairement établis, mais He *et al.* [39], Ye *et al.* [41] et Jonnet *et al.* [44] proposent des mécanismes de grossissement par coalescence.

Whapham *et al.* [37] et Soullard [15] proposent quant à eux, deux hypothèses pour expliquer le fait que la densité de boucles soit constante et que leur taille augmente :

- 'L'évaporation' des anciennes boucles au passage d'un nouveau fragment de fission ; les défauts ponctuels ainsi créés peuvent venir contribuer à la croissance des boucles existantes. L'effet de recuit dû à la pointe thermique, qui sera d'autant plus important que la densité de boucle sera élevée, va donc diminuer la vitesse de création des boucles, et augmenter leur taux de croissance.
- L'accumulation des lacunes dans le matériau, moins mobiles, empêche la formation de nouvelles boucles interstitielles à haute dose.

Enfin, la phase de décroissance du nombre de boucles pour un taux d'endommagement élevé provient vraisemblablement de l'interaction des boucles qui forment des lignes de dislocation ; celles-ci ne sont donc plus comptabilisées dans le calcul de la densité de boucles. Cependant, la taille des boucles ne diminue pas d'après l'étude de He *et al.* [39] (Cf **Figure I.9 (b), étape 3**), ce qui est assez surprenant.

Plusieurs points restent donc à éclaircir concernant les mécanismes d'évolution des défauts étendus sous irradiation :

- La présence ou non d'une phase de densité constante, après la phase de nucléation des boucles.
- Les mécanismes de grossissement des boucles (croissance, mûrissement d'Ostwald, coalescence).



- Les mécanismes de transformation des boucles en lignes

### ***1.3.2.d. Effets des différents paramètres d'irradiation***

Pour déterminer l'impact respectif des différents paramètres d'irradiation (température, fluence, énergie des ions incidents, présence d'atomes exogènes...) sur l'évolution des défauts étendus, il est nécessaire de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Les irradiations disponibles dans la littérature sur UO<sub>2</sub> présentent trop de paramètres différents pour être comparées dans cette optique.

### **Effets combinés de la fluence et de la température**

Néanmoins dans le dioxyde de cérium, Ye *et al.* [41] ont étudié l'effet de la température et de la fluence sur les défauts étendus en réalisant des irradiations *in situ* au MET avec des ions Kr 1 MeV à 600 et à 800 °C. Les boucles observées à 800 °C sont plus larges et moins nombreuses qu'à 600 °C.

Or dans l'UO<sub>2</sub> stœchiométrique, l'autodiffusion du cation uranium est beaucoup plus lente que celle de l'oxygène, et constitue par conséquent le phénomène limitant contrôlant la cinétique de grossissement des boucles de dislocation. Elle n'est pas significative pour des températures inférieures à 1500 °C (aux échelles de temps des irradiations, c'est-à-dire quelques heures). En effet, même si une grande dispersion des coefficients d'autodiffusion du cation métallique est observée dans la littérature [45] [46] [47] [48], celui-ci reste inférieur à 10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1500 °C. Par exemple, Matzke [47] détermine pour l'UO<sub>2</sub> stœchiométrique :

$$D_o(\text{UO}_2) = 0,26 \exp\left(-\frac{2,6 \text{ (eV)}}{k_B T}\right) (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \text{ et } D_u(\text{UO}_2) = 0,65 \exp\left(-\frac{5,6 \text{ (eV)}}{k_B T}\right) (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Soit à 1500 °C,  $D_o \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_u \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Sabioni *et al.* [48] proposent dans l'UO<sub>2</sub> monocristallin stœchiométrique :

$$D_u(\text{UO}_2) = 8,54 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{4,4 \text{ (eV)}}{k_B T}\right) (\text{cm}^2/\text{s})$$

Soit à 1500 °C,  $D_u(\text{UO}_2) \sim 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

D'après Lambert [49], la présence d'impuretés ou de joints de grains dans les matériaux de certaines études, ou une mauvaise maîtrise de la pression partielle d'oxygène d'équilibre pourraient expliquer la variation des coefficients de diffusion sur plusieurs ordres de grandeur. Il est généralement constaté que les erreurs introduites conduisent à surestimer les valeurs des coefficients d'autodiffusion.

Cependant, en raison de l'irradiation, la vitesse de diffusion peut garder une valeur significative même à très basse température. Ainsi selon Matzke [50] sous irradiation, pour une température inférieure à 1000 °C, il apparaît un mécanisme de diffusion athermique qui ne dépend que du taux de fission  $\dot{F}$  (fission.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>). Il opère grâce aux défauts ponctuels créés dans les pointes de fission. Comme rappelé par Andersson *et al.* [51], l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la diffusion d'une espèce via un mécanisme défini, est la somme de l'énergie de formation ( $E_f$ ) et de migration ( $E_m$ ) de cette espèce :  $E_a = E_f + E_m$ . Ainsi, dans le cas de l'irradiation, l'énergie de formation des défauts est négligeable puisqu'ils sont formés spontanément par effet balistique. Ce coefficient d'autodiffusion des cations est de la forme :

$$D^* = A\dot{F}, \text{ avec } A = 1,2 \times 10^{-29} \text{ cm}^5$$

Cette diffusion qualifiée de « favorisée par l'irradiation » permet d'expliquer la mobilité des défauts ponctuels pour les irradiations à basses températures, et donc le grossissement des boucles. Cependant, un coefficient de diffusion athermique en dessous de 1000 °C ne permet pas d'expliquer les différences entre les deux irradiations à 600 et 800 °C étudiées par Ye *et al.* [41].

Dans le cas d'expériences de relâchement des PF gazeux sous irradiation (entre 225 et 1400 °C), Turnbull et Friskney [52], parviennent à reproduire l'évolution de leurs coefficients de diffusion avec la température, en utilisant trois termes : un premier terme représentant la contribution thermique, et deux autres termes représentant l'effet de l'irradiation :

$$D(T, \dot{F}) = D_{thermique}(T) + D_{athermique}(\dot{F}) + D_{mixte}(T, \dot{F})$$

Ainsi dans le cas des cations, le premier terme,  $D_{thermique}$  correspondrait à ceux définis par exemple par Matzke [47] ou Sabioni *et al.* [48]. Le deuxième terme,  $D_{athermique}$ , correspondrait à celui défini par Matzke [50]. Le troisième terme,  $D_{mixte}$ , est défini par Turnbull et Friskney comme [52] :

$$D_{mixte}(T, \dot{F}) = s^2 j_v(T) C_v(T, \dot{F})$$

avec  $s$  la distance atomique de saut,  $j_v(T)$  la fréquence de saut et  $C_v(T, F)$  la concentration en lacunes induites par l'irradiation.

Ainsi entre 700 et 1300 °C, la diffusion est à la fois activée thermiquement et accélérée par l'irradiation (les lacunes nécessaires à la diffusion sont créées thermiquement et par les cascades de déplacement), et à haute température ( $T > 1400$  °C) les mécanismes de diffusion ne sont pas beaucoup affectés par l'irradiation.

Donc dans le cas de l'irradiation réalisée à 800 °C [41], il est possible que la mobilité des défauts soit supérieure à celle des défauts induits par la même irradiation à 600 °C. Les nouveaux interstitiels disponibles contribuent donc plus facilement au grossissement des boucles.

Cependant étant plus mobiles, ils peuvent également plus facilement disparaître par recombinaison avec les lacunes de la surface comme le suggèrent He *et al.* [39] ; d'où l'observation de boucles plus larges et moins nombreuses à 800 °C. Ces observations sont en bon accord avec les résultats de DMC. Par exemple d'après Martin *et al.* [53] le nombre total de défauts (uranium et oxygène) que peut contenir le cristal est plus faible à haute température qu'à basse température, et le nombre d'interstitiels en amas augmente avec la température [21].

### **Effet de la température**

Comme nous l'avons montré précédemment, les défauts étendus évoluent non seulement sous l'effet de l'irradiation, mais aussi sous l'effet de la température. Pour dé-corréler ces deux paramètres, nous nous sommes intéressés aux recuits thermiques réalisés sur des échantillons d' $^{235}\text{UO}_2$  préalablement irradiés.

Whapham *et al.* [37] ont réalisé des observations MET sur des échantillons d' $^{235}\text{UO}_2$  irradiés à haute fluence ( $1,6 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup>) puis recuits. Après 1 heure à 1100 °C, une nouvelle population de boucles de dislocation de diamètre de 50 nm environ apparaît en plus du réseau de dislocations initialement présent. D'après les auteurs, il est plus probable que ces boucles soient de nature lacunaire plutôt qu'interstitielle, ce qui peut paraître surprenant. Après un recuit à 1500 °C pendant 1 heure, cette population a disparu laissant un réseau très dense de dislocations qui ne disparaît pas complètement, même après 1 heure à 1800 °C.

Nogita *et al.* [54] ont réalisé des recuits de 5 heures entre 450 et 1800 °C sous une atmosphère He – 2 % H<sub>2</sub> sur des échantillons d' $^{235}\text{UO}_2$  irradiés en pile à deux taux de combustion différents : (A) 25 GWd/t, T = 780 °C et (B) 44 GWd/t, T = 640 °C. Pour l'échantillon (A) après un recuit à 850 °C la densité de lignes de dislocation n'évolue pas ( $1,7 \times 10^{14}$  m<sup>-2</sup> avant recuit, et après recuit  $2,4 \times 10^{14}$  m<sup>-2</sup>). En revanche après un recuit à 1800 °C, la densité de dislocation diminue de presque un ordre de grandeur ( $4,9 \times 10^{13}$  m<sup>-2</sup> pour l'échantillon (A)).

D'après ces observations MET, les amas de défauts (lignes et boucles de dislocation) commencent à se recuire pour des températures comprises entre 1100 et 1400 °C, mais ne disparaissent pas complètement même après 5 heures à 1800 °C.

### **I.3.3. Comportement macroscopique de l' $^{235}\text{UO}_2$ sous irradiation aux ions**

Comme nous l'avons montré dans les parties précédentes, des défauts ponctuels, des bulles/cavités et des défauts étendus sont créés en importante quantité sous irradiation, et peuvent contribuer à la déformation du matériau.

### ***1.3.3.a. Evolution de la structure UO<sub>2</sub> sous implantation ionique à température ambiante***

A notre connaissance, les études caractérisant l'évolution de la structure UO<sub>2</sub> à l'échelle macroscopique sous implantation ionique à température ambiante se sont appuyées sur des travaux antérieurs, initiés dans le domaine de l'auto-irradiation d'oxyde d'actinides [55]. La technique utilisée de manière générale sur ce sujet est la diffraction des rayons X et deux caractéristiques sont suivies : les déformations élastiques (et potentiellement le paramètre de maille) et l'élargissement des raies de diffraction (associées dans ce cas à des micro-distorsions). L'obtention de ces paramètres à partir des diffractogrammes sera expliquée en détail dans le chapitre suivant.

A fluence croissante, deux étapes sont en général rapportées :

1. Un comportement dit « élastique », où la déformation peut être considérée comme constante dans l'épaisseur de la couche implantée [56]. De plus dans ce régime, le chargement créé par l'implantation peut être décrit comme un gonflement libre isotrope du paramètre de maille [57]. La valeur du gonflement est croissante avec la fluence et dépend des conditions d'implantation (notamment de l'ion utilisé). De nombreux auteurs proposent que ce gonflement soit dû à la création des défauts ponctuels (notamment les paires de Frenkel) qui ne sont pas observables par MET ; et que les cinétiques de gonflement en fonction de la dose s'expliquent par une compétition entre la création et le recuit de ces défauts ponctuels [55] [58]. Cette hypothèse est cohérente avec à la fois l'absence d'élargissement des raies de Bragg, qui semble exclure la présence de défauts étendus [59] [60] [61], et la non-contribution de l'espèce implantée au gonflement structural. En effet, une expérience est très claire à ce sujet : il s'agit de l'implantation de Ce de 500 keV dans des monocristaux UO<sub>2</sub> [62]. Cette implantation de Ce aurait dû conduire à une diminution du paramètre de maille (déformations négatives) [63], dans le cas où le Ce serait présent en substitution de l'uranium dans la structure UO<sub>2</sub>, alors qu'une augmentation a été mise en évidence. Par ailleurs, la contribution au gonflement des cavités/bulles semble être très faible. En effet, un même échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté aux ions He 500 keV, a été recuit à 1000 °C et caractérisé par MET [64] et DRX [65]. Une importante quantité de bulles/cavités sont visibles, alors que la déformation est presque entièrement relaxée.

La courbe en gris, présentée par la **Figure 1.10 (a)**, illustre une raie de Bragg correspondant à cette première phase « élastique », dans le cas d'une implantation d'He 60 keV. On peut voir un pic à droite correspondant à la partie non implantée de l'échantillon, et un second pic à gauche, correspondant à la partie implantée. Le second pic ne présente pas d'élargissement. Sur la **Figure 1.10 (b)**, on peut voir que la déformation engendrée est quasiment constante dans toute la zone implantée (courbe grise).

2. Une relaxation plastique, où un effondrement de l'intensité diffractée par la zone implantée s'accompagne d'un fort élargissement de la raie de Bragg associée à cette zone (Cf courbes jaune et violette de la **Figure I.10 (a)**). Cette observation peut donc être attribuée à l'apparition de défauts étendus, sans que des indications sur la nature de ces défauts (lignes et/ou boucles) soient disponibles. Des mesures de DRX haute résolution synchrotron montrent que cette transformation est initiée au niveau du pic de défauts (ou des ions implantés), se traduisant par une forte augmentation de la déformation [56] et du désordre atomique [66] : il n'est probablement plus possible à ce stade de définir un gonflement libre unique dans la couche implantée, comme on peut le voir sur la **Figure I.10 (b)** (courbes jaune et violette), où la déformation augmente fortement, puis diminue avec la profondeur d'implantation.

Dans la littérature, la diffraction synchrotron n'a pas pu être utilisée de manière systématique et donc cet état est décrit sur la base de mesures par DRX macroscopique (de laboratoire). Ces dernières concluent à une saturation des déformations (paramètre de maille) avec un dommage croissant et une augmentation de la micro-distorsion. En effet, le pic correspondant à la couche déformée est centré sur le maximum d'intensité et un élargissement est utilisé pour ajuster la raie. Cette technique de modélisation pourrait expliquer que la déformation soit constante et que la micro-distorsion augmente avec les dommages. Cependant, cette méthode d'obtention des paramètres déformation et micro-distorsion nécessite l'homogénéité de la couche implantée. Or, comme l'ont montré les mesures de DRX haute résolution, la déformation n'est plus constante dans la couche implantée. Il est donc possible que cette méthode d'ajustement des raies ne soit pas idéale, et que la couche déformée doive être modélisée différemment, par plusieurs pics par exemple.

Il est important de noter que si l'interprétation de ces deux types de mesure diverge concernant le gonflement, les mesures sont identiques, comme illustré sur la **Figure I.10 (a)** et sur la **Figure I.11**, qui présentent les caractérisations DRX macroscopique (de laboratoire), et haute résolution (synchrotron), effectuées sur les trois mêmes échantillons.

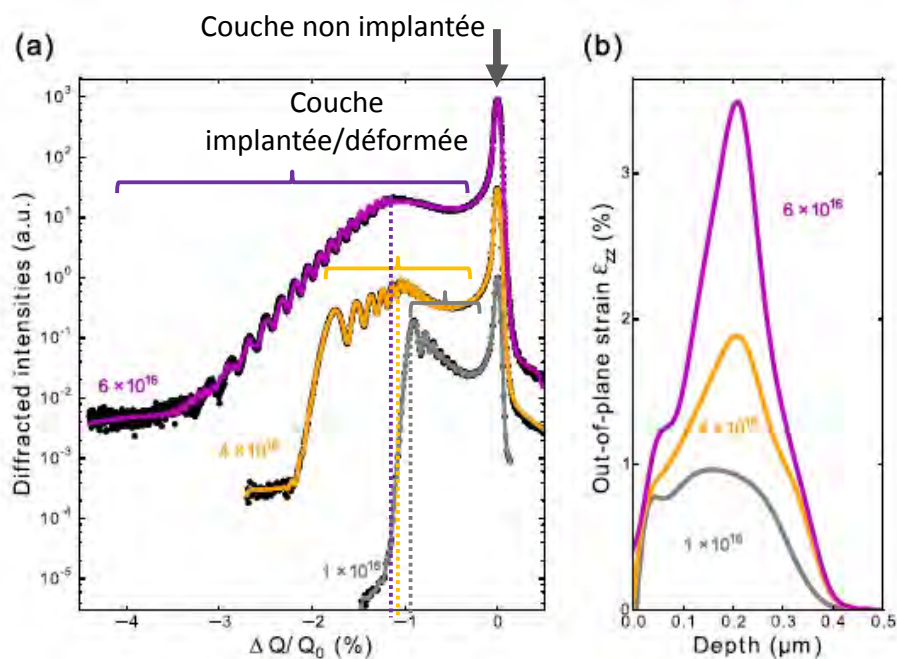


Figure I.10: Mesures de DRX haute résolution (synchrotron), réalisées sur des grains orientés selon la direction 220 pour trois échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés aux ions He 60 keV à 1, 4, et  $6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ . (a) diffractogrammes mesurés (points noirs) et calculés (lignes continues), avec  $Q = \frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda}$ , le vecteur de diffraction. (b) Profils de déformation associés [56].

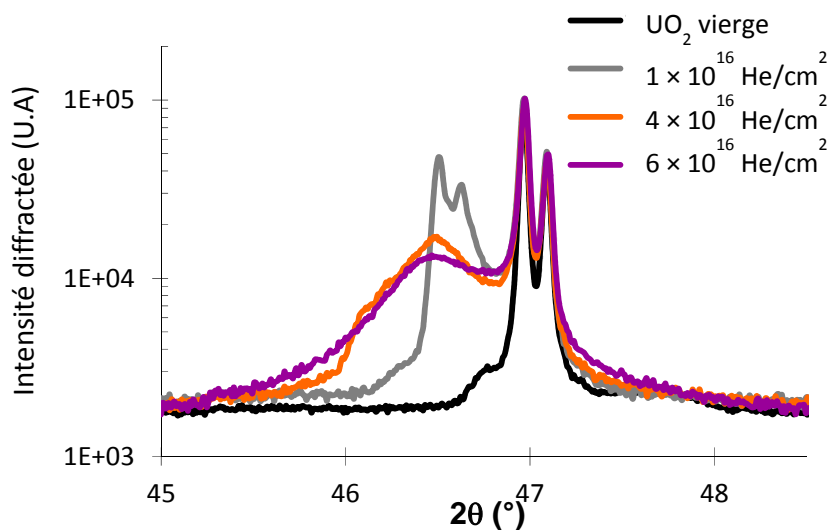


Figure I.11 : Mesures de DRX de laboratoire, au voisinage de la raie 220 pour les trois échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés aux ions He 60 keV à 1, 4, et  $6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$  [67].

Ainsi, la transition entre ces deux régimes (élastique/plastique) est basée sur une valeur de gonflement et de dommage. Cette description est observée sur  $UO_2$  sous différentes conditions d'implantations, mais les valeurs seuil de dommage (et possiblement de gonflement) évoluent pour chacune d'entre elles. La **Figure I.12** regroupe les résultats obtenus pour l'He 20 et 60 keV (transition domaine élastique-domaine plastique à 1 dpa, pour un gonflement de 0,5 %) [68] [69], et pour le Ce 500 keV (6 dpa, 0,4 %) [62]. Ces valeurs seuil seraient donc directement liées à la compétition entre production et recuit des paires de Frenkel : il est normal que les ions Ce de 500 keV conduisent à un plus fort recuit que les ions He de basse énergie (20 ou 60 keV), et donc retarde le gonflement.

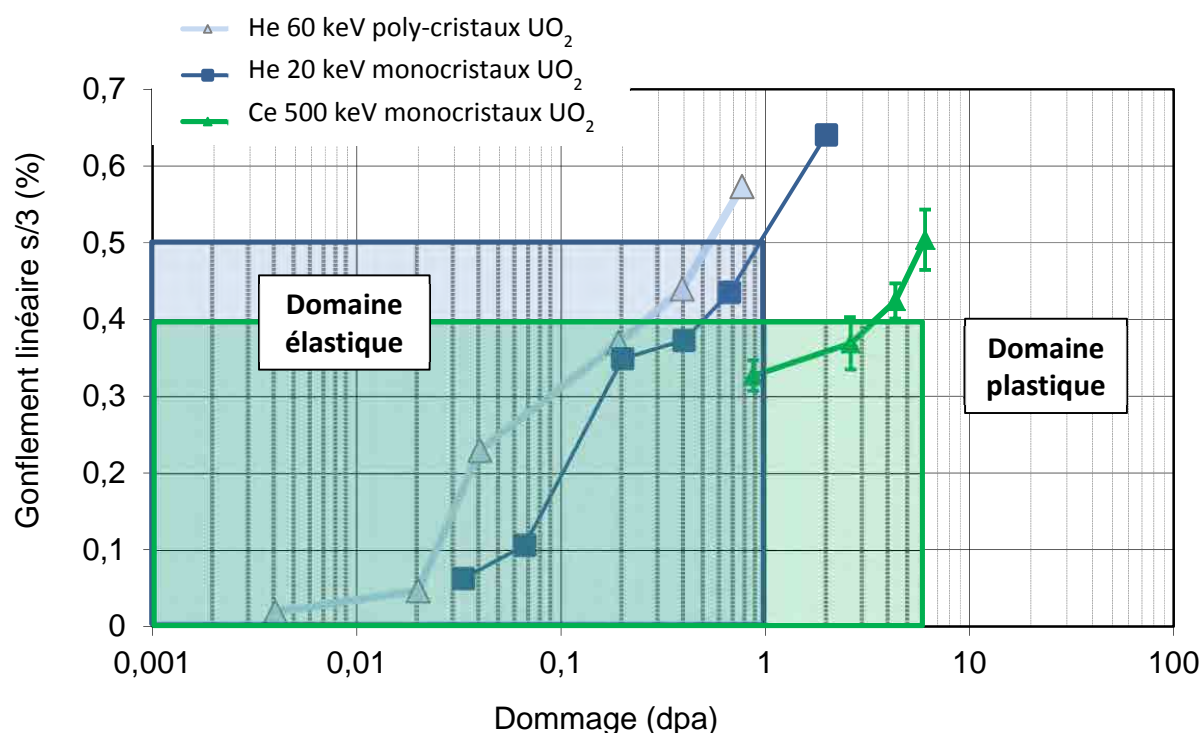


Figure I.12 : Evolution du gonflement structural d'échantillons (mono et poly-cristaux) d' $UO_2$  en fonction des conditions d'irradiation [69][62][68].

Il apparaît que des caractérisations systématiques des mêmes échantillons par DRX et par MET, pour différentes températures, permettraient de préciser le lien entre déformations macroscopiques et défauts étendus.

De plus, il n'y a pas actuellement d'études réalisées avec des gaz de fission, comme le Xe ou le Kr, qui permettraient de comprendre davantage la transition entre le domaine élastique et le domaine plastique.

### 1.3.3.b. Evolution sous recuit thermique de la structure $UO_2$ implantée

La réalisation de mesures de diffraction des rayons X au cours de recuits isochrones permet de suivre l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température. Les études disponibles sur  $UO_2$  irradié en pile [54] [70], avec des particules alpha ou des neutrons [71] [72] et des ions He [73] [65] présentent 1 ou 3 étapes de recuit du paramètre de maille (selon les conditions d'irradiation et de recuit). La première étape autour de 200 - 300 °C est généralement attribuée au recuit des interstitiels d'oxygène (bien que Nakae *et al.* [70] l'attribuent aux lacunes d'oxygène), tandis que la seconde autour de 300 - 500 °C, est imputée à la mobilité des lacunes d'uranium. La troisième, observée pour les échantillons implantés avec des particules alpha, autour de 900 °C est attribuée à la dissociation de l'hélium piégé dans les lacunes. D'après ces différentes études, le paramètre de maille est quasiment restauré après un recuit à 1000 °C (plus de 90 %).

Cependant, l'attribution d'une étape de recuit à un type de défaut ponctuel n'est pas évidente, sachant que le matériau ne contient vraisemblablement pas que des mono-lacunes ou des mono-interstitiels. Par exemple l'énergie de formation d'un défaut de Schottky dans  $UO_2$  déterminée par des calculs *ab initio* [74] (2,54 eV), est plus faible que celle des lacunes d'oxygène et d'uranium seules (respectivement 5,36 et 10,43 eV). Par ailleurs, la méthode de détermination des énergies d'activation associées à chaque étape de recuit mise en œuvre par les auteurs, n'est pas très précise comme le signale Weber [72]. Les énergies de migration s'obtiennent à partir de la formule suivante [75] :

$$E_m = k_B T \ln(Bt)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température correspondant à l'étape de recuit,  $t$  le temps de recuit et  $B$  le facteur fréquence (définie par Primak à  $\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$  [75]). Weber détermine de cette manière une énergie de 1,5 ± 0,1 eV pour l'étape de recuit à 300 °C, et de 2,2 ± 0,2 eV pour celle à 575 °C [72].

De nombreuses énergies de migration sont disponibles dans la littérature. Concernant la première étape de recuit, d'après les données expérimentales (Cf **Tableau I.1**) et les calculs *ab initio* (Cf **Tableau I.2**), les énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme interstitiel ou un mécanisme lacunaire semblent comparables. Ainsi l'étape de recuit attribué aux interstitiels d'oxygène pourrait également correspondre aux lacunes.

Concernant la mobilité des lacunes et des interstitiels d'uranium, Matzke [76] a montré lors du recuit d'un monocristal d' $UO_2$  implanté aux ions Xe à -270 °C, suivi *in situ* par RBSC (Rutherford Backscattering Spectrometry in Channeling), qu'il y avait deux principaux stades de recuit des défauts uranium. Une étape de recuit aux alentours de 530 °C ; qui correspondrait à la mobilité des lacunes d'uranium ; et une autre étape entre -195 °C et -160 °C. Cette dernière correspondrait à la mobilité des interstitiels d'uranium (plutôt des recombinaisons lacunes-interstitiels proches qu'une migration à grande échelle). Cela tendrait donc à indiquer une mobilité des interstitiels d'uranium en dessous de la température ambiante. Les données



expérimentales obtenues par Soullard [15] et Matzke [47] tendent également vers une mobilité des interstitiels d'uranium plus grande que celle des lacunes (Cf **Tableau I.1**). Les calculs *ab initio* sont encore peu nombreux, mais semblent plutôt indiquer une mobilité équivalente (Cf **Tableau I.3**).

	Lacune O	Interstitial O	Lacune U	Interstitial U
Matzke 1987 [47]	0,5 – 0,6	0,8 – 1,0	2,4	-
Soullard 1977 [15]	-	-	2	0,1 – 0,4

Tableau I.1 : Energies de migration, obtenues expérimentalement, des espèces U et O dans  $UO_2$ .

	Lacune O selon <110>	Lacune O selon <100>	Interstitial O (direct)	Interstitial O (indirect)
Dorado <i>et al.</i> 2010 [77]	2,7	1,2	3,6	1,1
Dorado <i>et al.</i> 2011 [78]	2,47	0,67	3,22	0,93
Vathonne <i>et al.</i> 2014 [79]	2,13	0,4	-	0,48

Tableau I.2 : Energies de migration, obtenues par calculs *ab initio*, de l'oxygène dans  $UO_2$  pour différents mécanismes de diffusion.

	Lacune U selon <110>	Lacune U selon <100>	Lacune U selon <110> avec déplacement d'oxygène	Interstitial U (direct)	Interstitial U (indirect)
Dorado <i>et al.</i> 2012 [80]	5,5	7,2	3,6	7,9	4,1
Vathonne <i>et al.</i> 2016 [79]	-	-	4,39	-	-

Tableau I.3 : Energies de migration, obtenues par calculs *ab initio*, de l'uranium dans  $UO_2$  pour différents mécanismes de diffusion.

Ainsi, d'après les différentes études issues de la littérature, quelle que soit la source de dommage, le paramètre de maille est quasiment restauré après un recuit à 1000 °C (plus de 90 %). Ce recuit du paramètre de maille est attribué au recuit des défauts ponctuels. Plusieurs mécanismes de

recuit des défauts ponctuels sont envisageables : leur recombinaison, leur absorption par des amas de défauts (dislocations, bulles...) et enfin leur annihilation avec les surfaces ou les joints de grains.

Puisque d'après les observations MET, les dislocations n'évoluent pas en dessous de 1100 °C [37] [70], il est possible que les défauts ponctuels se recombinent préférentiellement. Cependant, l'observation par Whapham et Sheldon [37] après un recuit à 1100 °C d'une seconde famille de boucles, pourrait correspondre à une condensation des défauts ponctuels en boucles.

## I.4. Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans le combustible UO<sub>2</sub>

Deux types de défauts étendus sont présents dans le combustible UO<sub>2</sub> irradié en réacteur :

- Des dislocations dues à une contrainte mécanique interne et externe. En effet, le fort gradient thermique entre le centre (~ 1000 °C) et la périphérie (~ 500 °C) des pastilles induit des dilatations différentielles, et conduit à une déformation viscoplastique (fluage) au niveau du centre de la pastille qui est en compression, et un comportement fragile au niveau de la périphérie qui est en traction. Il s'agit de boucles de cisaillement et de lignes pouvant présenter des caractères vis, coin et mixte.
- Des dislocations formées par la production et la diffusion des interstitiels et/ou des lacunes d'uranium et d'oxygène sous irradiation. Ces dernières sont à *priori* des boucles prismatiques qui se transforment en lignes au cours de l'irradiation [37].

### I.4.1. Généralités sur les dislocations

#### I.4.1.a. Définition des caractéristiques des dislocations

Dans les deux cas, une dislocation est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Elle est caractérisée par la direction de sa ligne,  $\xi$ , et un vecteur appelé **vecteur de Burgers**,  $\mathbf{b}$ , dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre. Selon l'angle que fait le vecteur de Burgers avec la ligne de la dislocation, celles-ci auront un caractère **vis**, **coin** ou plus généralement **mixte**. Il est très important de connaître le type de dislocations présentes dans un matériau, car les mouvements possibles des dislocations en dépendent ; ce qui impacte directement leur cinétique d'évolution.

Les dislocations de type coin peuvent être décrites par l'insertion ou la suppression d'un demi-plan cristallin dans le cristal parfait (Cf *Figure I.13 (a)*). Ce demi-plan d'atomes se terminent sur la ligne de dislocation. Lorsque l'on courbe une dislocation coin de  $\frac{\pi}{2}$ , on obtient une

configuration de dislocation vis (**Figure I.13 (b)**) et, pour les configurations intermédiaires les dislocations ont un caractère mixte (**Figure I.13 (c)**).

Le vecteur de Burgers  $b$ , peut être décrit comme le défaut de fermeture d'un circuit discret qui entoure une ligne de dislocation. Dans le cas d'une dislocation coin, on constate, grâce à cette construction, que le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation (*Cf Figure I.13 (a)*). Dans le cas d'une dislocation vis, ce vecteur est parallèle à la ligne de dislocation (**Figure I.13 (b)**). Dans le cas le plus général d'une dislocation mixte, le vecteur de Burgers fait un angle quelconque avec la ligne de dislocation (**Figure I.13 (c)**).

L'énergie des dislocations est définie comme la somme d'une énergie de cœur et d'une énergie élastique. L'énergie de cœur étant généralement considérée comme négligeable devant l'énergie élastique, on peut déterminer l'énergie d'une ligne de dislocation en calculant le champ de contraintes qui l'entoure. L'énergie élastique est proportionnelle à  $\mu b^2 L$ , où  $\mu$  est le module de cisaillement du cristal,  $b$  le vecteur de Burgers et  $L$  la longueur de la ligne de dislocation.

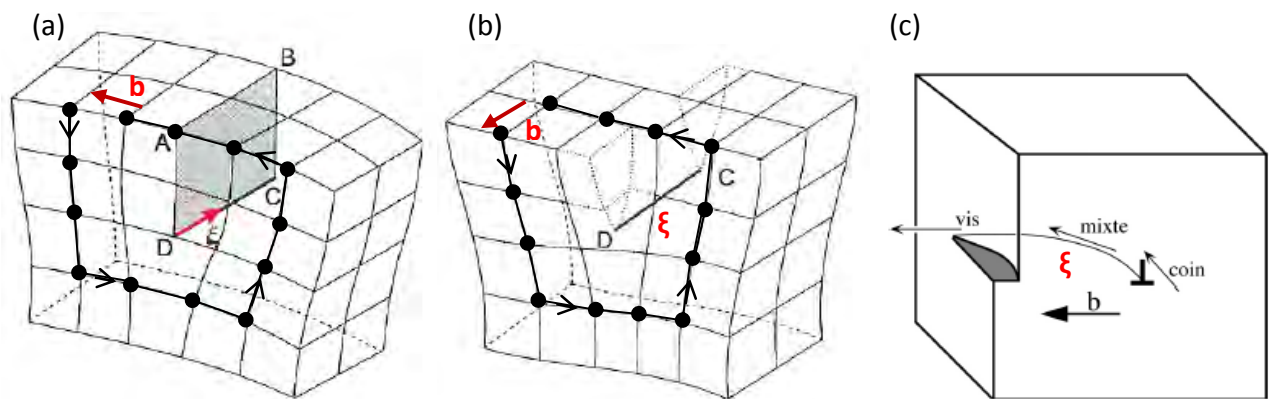


Figure I.13 : Représentation d'une dislocation de type coin (a) [81], vis (b) [81] et mixte (c) [82].

Une dislocation ne peut pas se terminer n'importe où à l'intérieur du cristal. Elle peut se terminer à la surface du cristal ou sur une interface (par exemple un joint de grain, un précipité, un autre défaut...), elle forme alors une **ligne de dislocation**. Elle peut également se refermer sur elle-même et former une **boucle de dislocation**.

Dans le cas d'une **boucle de cisaillement**, induite par contrainte mécanique, le vecteur de Burgers est contenu dans le plan de glissement de la boucle, cette dernière présente alors des parties coin, des parties vis et des parties mixte (*Cf Figure I.14 (a)*).

Il existe un second type de boucle appelée **boucle prismatique**, qui se forment généralement dans des solides bombardés avec des particules de haute énergie (neutrons, ions...). Le vecteur de Burgers de ces boucles est hors de leur plan d'habitat, c'est-à-dire du plan qui contient la boucle. Lorsqu'il est perpendiculaire à ce plan, la boucle est **prismatique pure** [83] et présente un

caractère coin en tout point (Cf **Figure I.14 (b)**). Les boucles prismatiques peuvent être de nature interstitielle ou lacunaire. La boucle interstitielle est une condensation, sous forme de disque, d'interstitiels venants du solide (Cf **Figure I.14 (c)**). L'agglomération en couche atomique est thermodynamiquement plus stable que le même nombre d'auto-interstitiels dispersés dans le réseau. La boucle lacunaire est une condensation sous forme de boucle des amas tridimensionnels et disques de lacunes, formés lors de l'irradiation, et qui ne restent pas sous forme d'agrégats (Cf **Figure I.14 (d)**). Par définition les dislocations de type interstitiel grossissent/se rétractent par absorption d'interstitiels/de lacunes, et les dislocations de type lacunaire grossissent/se rétractent par absorption de lacunes/d'interstitiels.

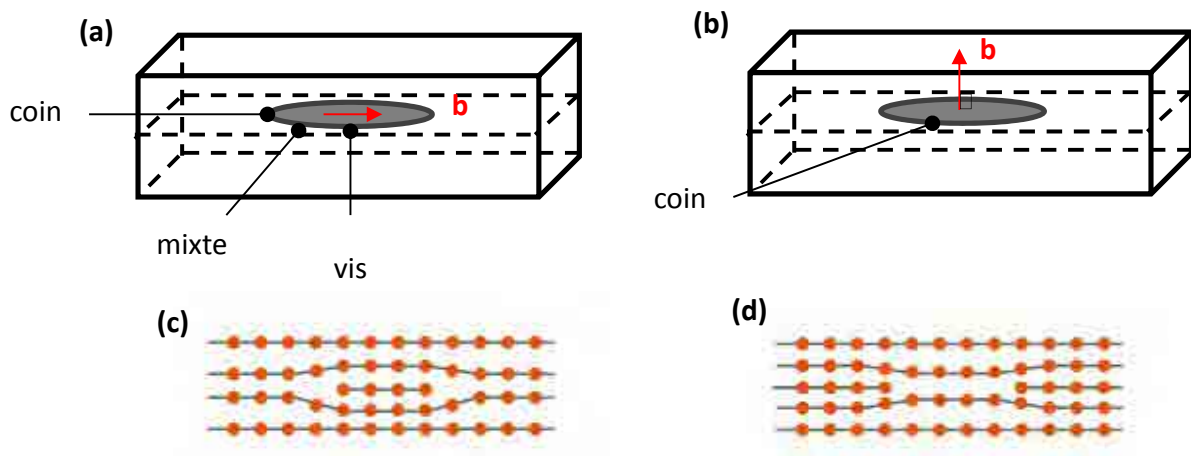


Figure I.14 : Représentations schématiques, (a) d'une boucle de cisaillement, (b) d'une boucle prismatique, (c) d'une boucle prismatique interstitielle [84], et (d) d'une boucle prismatique lacunaire [84].

#### I.4.1.b. Présentation des principaux mouvements des dislocations

A basse température, le mouvement des dislocations se fait par **glissement**. Pour qu'une dislocation glisse, les rangées atomiques au voisinage du cœur de la dislocation doivent effectuer un petit déplacement (Cf **Figure I.15**). La dislocation doit donc vaincre une friction intrinsèque à l'empilement atomique pour glisser. La force de Peierls-Nabarro correspond à la force de frottement du réseau cristallin qui s'oppose au glissement des dislocations. Ce glissement a lieu uniquement dans le plan qui contient la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers.

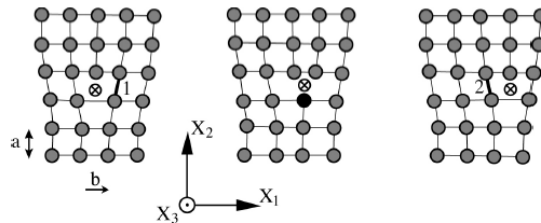


Figure I.15 : Processus de glissement d'une dislocation coin. [82]

Les dislocations coin ne possèdent donc qu'un seul plan de glissement, et les dislocations vis en possèdent une infinité. Les dislocations vis peuvent également passer d'un plan de glissement à un autre. On appelle ce processus le **glissement dévié**, comme illustré sur la **Figure I.16**.

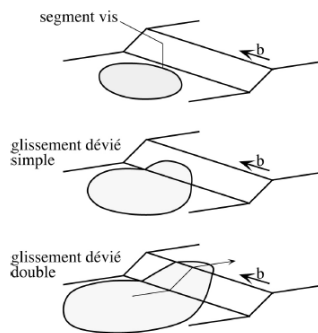


Figure I.16 : Glissement dévié d'une dislocation vis [82].

Les boucles prismatiques peuvent glisser par le processus de **pencil glide** [85] [86]. Il s'agit d'un glissement de toute la boucle dans la direction du vecteur de Burgers. Toutes les parties coin de la dislocation glissent dans les plans les contenant ainsi que le vecteur de Burgers, ce qui correspond à une sorte de cylindre (Cf **Figure I.17**).

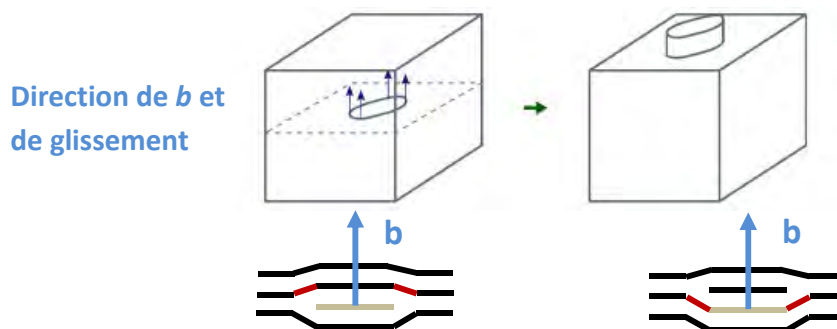


Figure I.17 : Glissement par pencil glide d'une boucle prismatique [84].

En général, les dislocations glissent dans les plans cristallographiques où elles sont étalées, donc dans les plans denses ; car si la déformation est répartie sur de nombreux atomes, lorsque la dislocation avance d'une rangée atomique, chaque atome de la rangée ne subit qu'un faible déplacement, donc l'énergie nécessaire est plus faible. Ceci explique que, pour une structure cristallographique donnée, le glissement a souvent lieu dans les mêmes types de plans. Les systèmes de glissement  $\langle hkl \rangle \{pqr\}$ , correspondent en général aux plans  $\{pqr\}$  les plus denses, et aux directions  $\langle hkl \rangle$  contenant la plus grande densité d'atomes pour un système cristallin considéré.

Les dislocations coin peuvent également se déplacer perpendiculairement à leur plan de glissement. On parle alors de **montée** de la dislocation. Contrairement au glissement, qui est un déplacement conservatif se produisant sans transport de matière, la montée des dislocations est assistée par des phénomènes de diffusion atomique (**Figure I.18**). Les phénomènes de transport des défauts ponctuels se produisent plus facilement à haute qu'à basse température. La montée des dislocations, peu probable à basse température, peut donc être activée thermiquement. Notons que la montée d'une dislocation ne se fait pas simultanément sur toute la ligne de dislocation, mais opère par formation de crans.

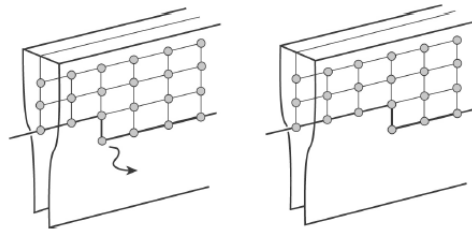


Figure I.18 : Montée d'une dislocation coin par diffusion de lacunes, formation de crans. [82]

## I.4.2. Structure des défauts étendus dans $UO_2$

### I.4.2.a. Structure des lignes de dislocation dans $UO_2$

La première description de la structure du cœur des dislocations coin dans le système  $\langle 110 \rangle \{100\}$  de la structure fluorine a été proposée par Amelinckx [87]. Le cœur est le résultat de l'ajout de deux demi-plans  $\{110\}$ , l'un de ces demi-plans finissant par une rangée d'anions, et l'autre par une rangée de cations (**Figure I.19 (a)**). Par construction, il en résulte un cœur qui a une charge électrostatique positive le long de la ligne de dislocation dépendant de la nature de la dernière rangée des plans supplémentaires. Plusieurs configurations de cœur ont ensuite été proposées. Les différences résident dans un triplet O1-U1-O2 qui se trouve au centre du cœur comme indiqué sur la **Figure I.19 (b)**. Si à la place de ce triplet on trouve uniquement O1 et U1,

on obtiendra le cœur positif d'Amelinckx, si seul O1 est présent le cœur sera négatif comme proposé par Evans *et al.* [88], et enfin si l'ensemble du triplet est présent comme proposé par Ashbee *et al.* [89], ou absent comme suggéré par Brantley *et al.* [90], le cœur sera neutre. Récemment, les simulations de dynamique moléculaire réalisées par Fossati *et al.* [91], en utilisant un potentiel de Morelon [92], ont montré que le cœur des dislocations coin dans le système principal  $\langle 110 \rangle \{100\}$  de l' $\text{UO}_2$  est neutre, et correspond exactement au cœur publié par Brantley, c'est à dire la configuration où le triplet est absent (**Figure I.19 (c)**).

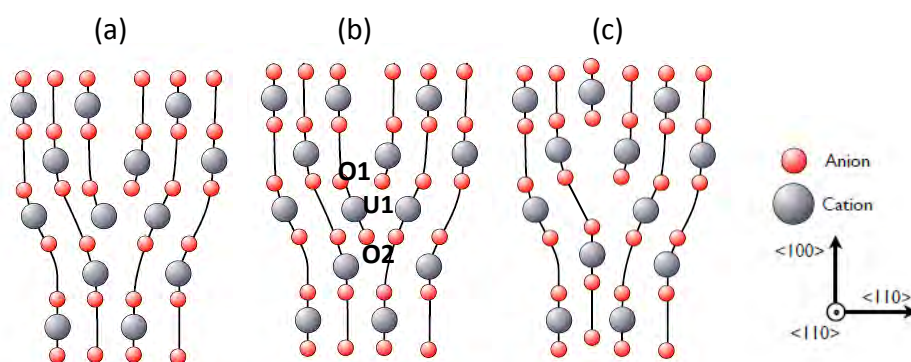


Figure I.19 : Représentation schématique des cœurs de dislocations coin  $\langle 110 \rangle \{100\}$  dans la structure fluorine [93] (a) cœur positif, (b) et (c) cœurs neutres . La projection est faite dans un plan  $\{110\}$ .

La structure du cœur des dislocations coin dans le système  $\langle 110 \rangle \{110\}$  a été proposée pour la structure fluorine par Roy [94] et pour l' $\text{UO}_2$  par Sawbridge *et al.* [95] (**Figure I.20**). Elle correspond également à l'ajout de deux demi-plans. Cette structure électriquement neutre a également été confirmée par les simulations de dynamique moléculaire [91].

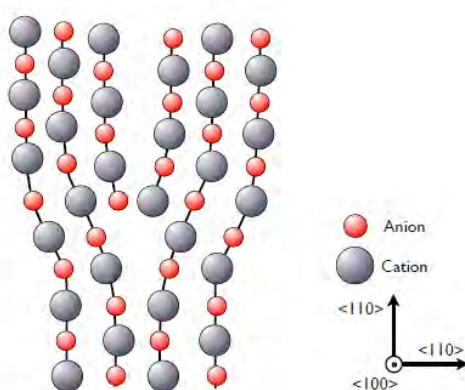


Figure I.20 : Représentation schématique du cœur d'une dislocation coin  $\langle 110 \rangle \{110\}$  dans la structure fluorine [93]. La projection est faite dans un plan  $\{100\}$ . Ce cœur est électriquement neutre.

Enfin la structure du cœur des dislocations coin dans le système  $\langle 110 \rangle \{111\}$  a été proposée pour la première fois par Fossati *et al.* [91] (**Figure I.21**).

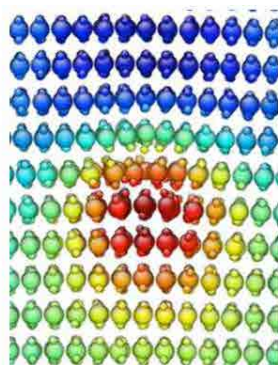


Figure I.21 : Structure du cœur d'une dislocation coin  $\langle 110 \rangle \{111\}$  dans l' $UO_2$  après relaxation avec le potentiel de Morelon à 300 K. La couleur indique le champ de densité d'énergie, la zone bleue ayant une énergie locale plus basse que le cristal parfait, et la zone rouge plus élevée [91].

#### I.4.2.b. Structure des boucles prismatiques dans $UO_2$

La structure des boucles prismatiques dans  $UO_2$  a été étudiée par Le Prioux *et al.* [96] par dynamique moléculaire en utilisant le potentiel empirique de Morelon [92].

Les plans  $\{110\}$  présentent un empilement simple du type ...ABABA... avec A et B des plans identiques portant les mêmes sites U et O, mais décalés les uns par rapport aux autres (*Cf Figure I.22*).

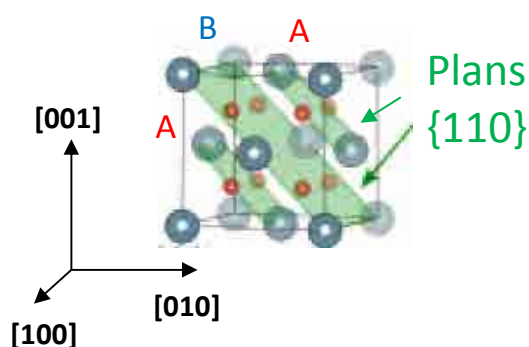


Figure I.22 : Empilement des plans  $\{110\}$  dans  $UO_2$ , les sphères bleues représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes d'oxygène. [96]

La configuration la plus stable calculée d'après Le Prioux *et al.* [96] pour une boucle de dislocation prismatique de vecteur de Burgers selon  $\langle 110 \rangle$ , correspond à l'ajout de deux plans



{110}, l'un se terminant par un atome d'uranium, l'autre par un atome d'oxygène. L'ajout de ces deux plans n'induit pas de faute d'empilement (Cf **Figure I.23**). Les boucles ne présentant pas de faute d'empilement sont appelées **boucles parfaites**.

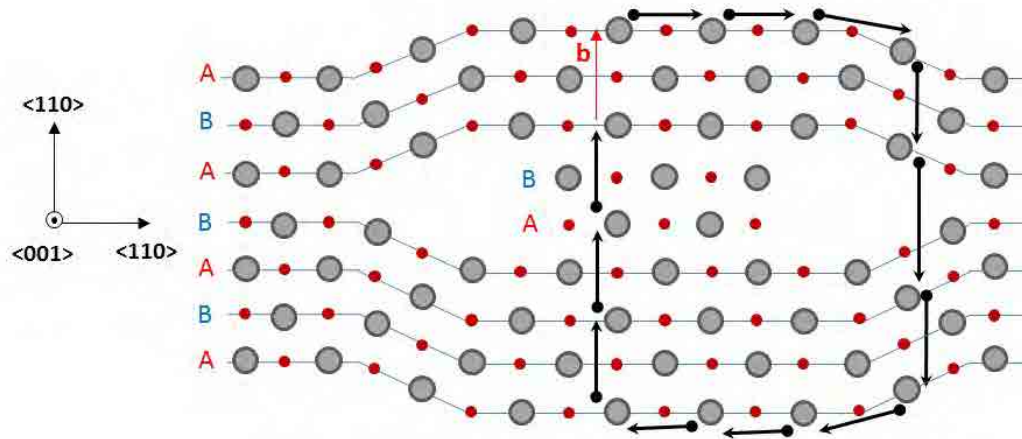


Figure I.23 : Représentation d'une boucle prismatique parfaite, dans les plans {110} de vecteur de Burgers selon  $\langle 110 \rangle$ . Projection dans le plan {100}. Les sphères grises représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes d'oxygène.

Les plans {111} ne sont pas neutres. L'empilement est formé d'une alternance de plans composés d'atomes d'uranium et de deux plans composés d'atomes oxygène. Les plans uranium suivent un empilement du type ...ABCABCA... avec les différents plans A, B, C identiques en ce qui concerne les sites, mais décalés les uns par rapport aux autres. Les plans oxygène suivent également un empilement du type ...abcabca... mais en ordre inverse par rapport aux plans uranium. L'empilement est ainsi de la forme ...bAcaCbcBabAc... (**Figure I.24**).

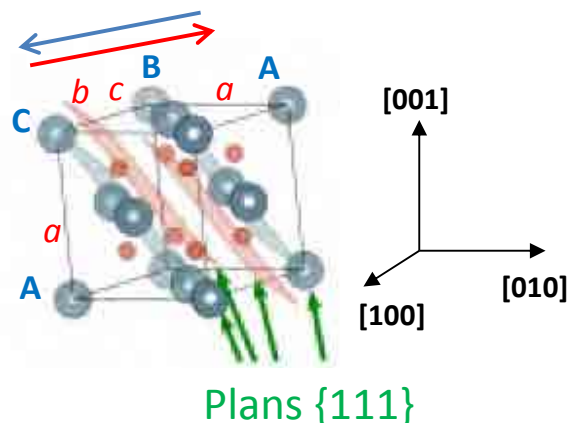
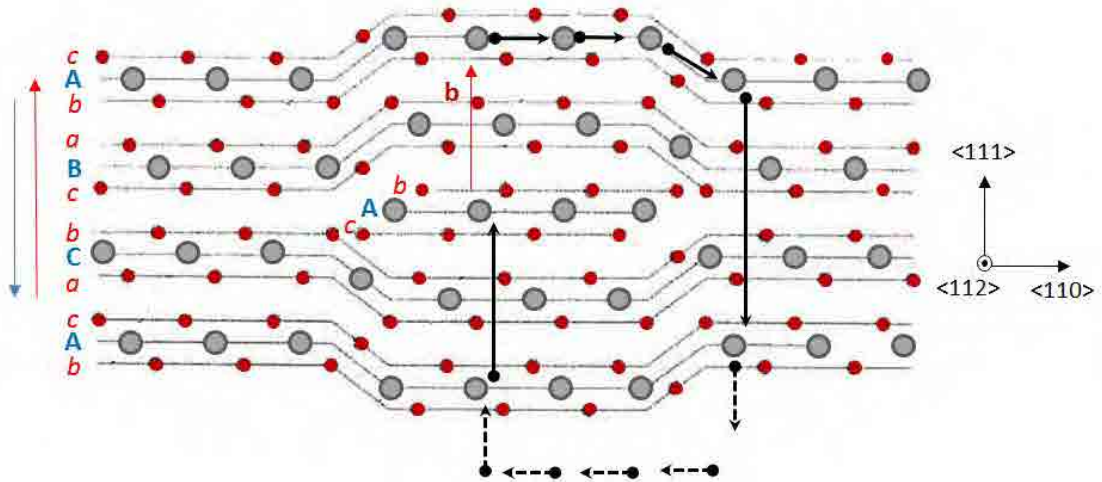


Figure I.24 : Empilement des plans {111} dans  $UO_2$ , les sphères bleues représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes d'oxygène. [96]

L'introduction de plans supplémentaires sans changer la stœchiométrie, implique l'ajout d'un plan  $\{111\}$  uranium entouré de ses deux plans  $\{111\}$  oxygène. La configuration la moins énergétique pour une boucle prismatique de vecteur de Burgers selon  $\langle 111 \rangle$ , consiste en l'ajout d'un triplet de plans avec une faute d'empilement [96] (Cf *Figure I.25*). Par ailleurs, l'énergie de faute d'empilement calculée dans la fluorine est la plus faible pour les plans  $\{111\}$ [97]. Les boucles fautées sont qualifiées de **boucles imparfaites**.



*Figure I.25 : Représentation d'une boucle prismatique imparfaite, dans les plans  $\{111\}$  de vecteur de Burgers selon  $\langle 111 \rangle$ . Projection dans le plan  $\{112\}$ . Les sphères grises représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes d'oxygène.*

### I.4.3. Défauts étendus induits par contrainte mécanique dans $\text{UO}_2$

Le dioxyde d'uranium est plus sujet à basse température à des ruptures fragiles qu'à des déformations plastiques. C'est probablement pour cette raison que la littérature est relativement pauvre sur le sujet. Les systèmes de glissement possibles dans les matériaux de la structure fluorine sont  $\langle 110 \rangle \{111\}$ ,  $\langle 110 \rangle \{100\}$  et  $\langle 110 \rangle \{110\}$  (Cf *Figure I.26*).

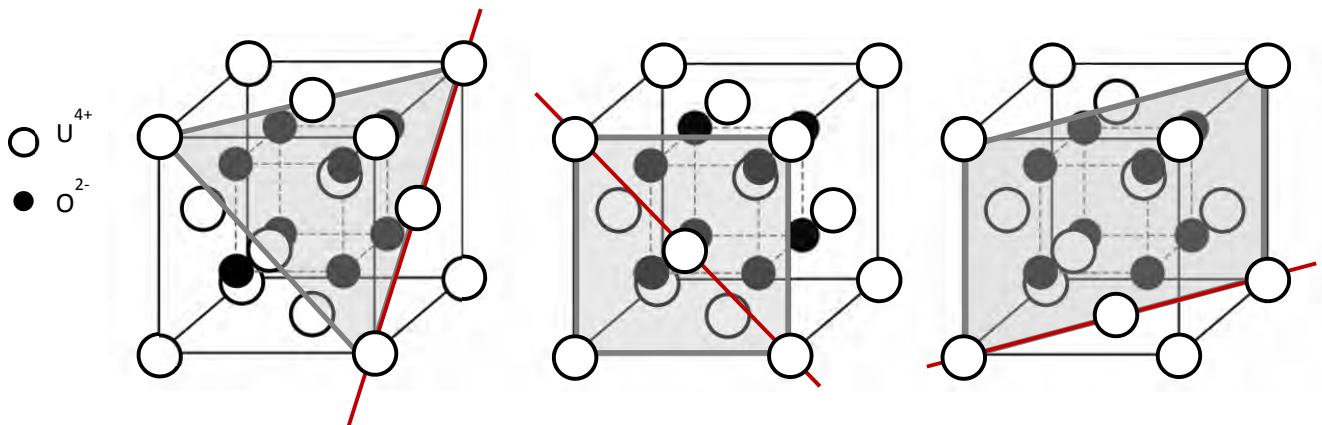


Figure 1.26 : Principaux systèmes de glissement de l' $\text{UO}_2$ , respectivement,  $\langle 110 \rangle \{111\}$ ,  $\langle 110 \rangle \{100\}$  et  $\langle 110 \rangle \{110\}$ .

En 1960, Rapperport et Huntress [98] ont effectué des tests de compression de monocristaux d' $\text{UO}_2$  et ont montré par l'analyse des traces de glissement que le système principal de glissement (celui qui est le plus actif) est le système  $\langle 110 \rangle \{100\}$  pour des températures variant entre 700 et 1900 °C. Toutefois, les systèmes secondaires  $\langle 110 \rangle \{110\}$  et  $\langle 110 \rangle \{111\}$  peuvent être activés lorsque la température augmente. Ces résultats ont ensuite été confirmés par des observations au microscope électronique en transmission [99] [100] [101] et le vecteur de Burgers  $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  a été déterminé par Ashbee [99]. De plus, lorsque deux plans de glissement  $\{100\}$  sont actifs, l'interaction des dislocations donnent par glissement dévié une troisième famille de dislocation dans le système  $\langle 110 \rangle \{111\}$ . Un réseau hexagonal de dislocations est alors observé [15]. Sabathier *et al.* [102] ont étudié des pastilles d' $\text{UO}_2$  déformées par fluage à 1500 °C, sous une contrainte constante de 50 MPa jusqu'à des taux de déformation de 8 et 20 %. Les grains présentent des dislocations mobiles, et parfois un réseau hexagonal de dislocations. Trois familles de dislocations vis sont alors observées constituant ce réseau, comme illustré sur la **Figure 1.27**. On peut voir matérialisées en jaune des dislocations vis dans le système  $\langle \bar{1}01 \rangle \{001\}$ , en rouge dans le système  $\langle \bar{1}10 \rangle \{010\}$ , et en violet dans le système  $\langle 011 \rangle \{111\}$ . Enfin l'analyse des dislocations mobiles indique qu'un mécanisme de montée est également actif.

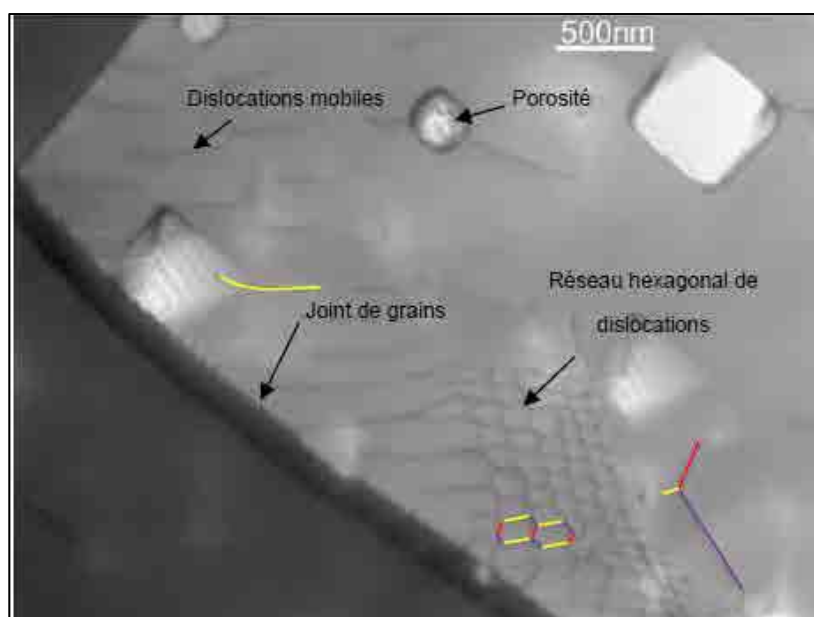


Figure I.27 : Image MET d'une pastille  $UO_2$  déformée par fluage à 1500 °C, sous une contrainte constante de 50 MPa jusqu'à un taux de déformation de 8 %. Le grain présente des dislocations mobiles, ainsi qu'un réseau hexagonal de dislocations près d'un joint de grain [102].

De récentes simulations de dynamique moléculaire ont également confirmé que le système de glissement le plus facile pour l' $UO_2$  stœchiométrique est  $\langle 110 \rangle \{100\}$  en dessous de 1500 °C, suivi de  $\langle 110 \rangle \{111\}$  puis de  $\langle 110 \rangle \{110\}$  lorsque la température augmente [103] [91]. Le système de glissement principal de l' $UO_2$  est donc différent de celui classiquement observé dans les métaux cubiques à faces centrées, c'est-à-dire le système  $\langle 110 \rangle \{111\}$ . Les différences sont dues à la structure iono-covalente. En effet, le système principal de glissement est celui qui minimise les répulsions électrostatiques des cations.

#### I.4.4. Défauts étendus induits par irradiation dans $UO_2$

##### I.4.4.a. Irradiations aux ions ou aux neutrons

Nous avons mis en évidence dans la partie I.2.3.b, que suite aux recouvrements des cascades de déplacements en dynamique moléculaire classique, les gros agrégats d'interstitiels sont en réalité des petites boucles de dislocation. D'après les résultats de Martin *et al.* [25] en DMC, les boucles formées sont des boucles prismatiques imparfaites qui s'étendent dans les plans  $\{111\}$  et de vecteur de Burgers  $\langle 111 \rangle$ .

Dès lors que la taille des boucles atteint le nanomètre, leur observation en microscopie électronique en transmission devient possible. Cependant, le nombre de recouvrements de cascades en DMC n'est actuellement pas suffisant pour induire des boucles d'une taille

supérieure au nanomètre. La comparaison avec les observations MET n'est donc pas directement possible.

Les défauts étendus induits par des irradiations aux ions, neutrons ou électrons dans  $\text{UO}_2$  ont été peu étudiés dans la littérature, et les résultats obtenus présentent une dispersion.

Tout d'abord, d'après les travaux de Whapham *et al.* [37], les boucles de dislocations obtenues par irradiation aux neutrons dans des pastilles d' $\text{UO}_2$ , sont prismatiques et parfaites, de nature interstitielle. Elles sont localisées dans les plans  $\{110\}$  et de vecteurs de Burgers  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ . Par la suite, Soullard [104] détermine pour des pastilles d' $\text{UO}_2$  irradiées aux neutrons : des boucles imparfaites de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$  et parfaites de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ . Enfin He *et al.* [39] caractérisent une boucle de dislocation dans un échantillon d' $\text{UO}_2$  monocristallin implanté avec des ions Kr 1 MeV à 800 °C. Cette dernière présente le vecteur de Burgers suivant :  $\frac{1}{2} [101]$ , et est de nature interstitielle. Dans le dioxyde de cérium, Chen *et al.* [105] ont étudié des échantillons monocristallins implantés avec du Kr 1 MeV et du Xe 150 keV à 800 °C. Ils ont observé des boucles de dislocations prismatiques imparfaites, de nature interstitielle, situées dans les plans  $\{111\}$ , et de vecteur de Burgers de type  $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ .

#### **1.4.4.b. Irradiations aux électrons**

Des irradiations aux électrons ont également été réalisées dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ . Les électrons n'induisent pas de cascades de déplacements comme les ions ou les neutrons. En effet, l'énergie transmise par les électrons aux noyaux cibles est généralement trop faible pour que ces derniers puissent induire d'autres déplacements. Lorsque le nombre de défauts ponctuels est suffisant, des amas sont observables au MET. Selon l'énergie des électrons, différents types de boucles sont formées, en relation avec la création de paires de Frenkel dans un seul ou les deux sous-réseaux (cationique et anionique).

D'après les résultats de Soullard [15] pour de l' $\text{UO}_2$  monocristallin irradiés avec des électrons d'énergie de l'ordre de 1 MeV, seuls les atomes d'oxygène sont mis en mouvement. C'est seulement à partir d'une énergie de 2 MeV que des défauts sont créés dans les deux sous-réseaux U et O. Pour une irradiation aux électrons d'énergie de 2 MeV, et à 490 °C, Soullard observe tout d'abord une zone présentant des boucles de dislocation interstitielles, ainsi qu'une zone dénudée de boucles près de la surface. Lorsque la fluence augmente, il y a apparition de boucles imparfaites dans la zone précédemment dénudée. Ces boucles sont de nature lacunaire et de vecteur de Burgers selon  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$  [104]. Pour des irradiations aux électrons avec une énergie en dessous de 1,6 MeV, Soullard n'observe pas d'amas de défauts oxygène. L'apparition des boucles de dislocation semble donc être liée à la présence de défauts dans le sous-réseau cationique. Cela est corroboré par les travaux d'Aidhy *et al.* [106] en DMC. En effet, les auteurs montrent que les paires de Frenkel créées uniquement dans le sous-réseau oxygène se recombinent complètement au bout de 1400 ps à 1000 K, alors que lorsque des défauts ponctuels sont induits dans les deux sous-réseaux, ils peuvent former des amas.

En revanche, Yasunaga *et al.* [107] [43] observent dans  $\text{CeO}_2$  irradié aux électrons dans une gamme d'énergie de [200 - 1250] keV, des boucles non stœchiométriques prismatiques et fautes

de vecteur de Burgers selon  $\frac{1}{9} \langle 111 \rangle$  et situées dans les plans  $\{111\}$ . Ces boucles correspondent à l'ajout d'un plan  $\{111\}$  oxygène. Pour une gamme d'énergie de [1,5 - 3] MeV, dans laquelle il est possible de créer des défauts dans les deux sous-réseaux, les auteurs observent des boucles parfaites, interstitielles, de vecteur de Burgers selon  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ , localisées dans les plans  $\{110\}$ .

#### I.4.4.c. Bilan

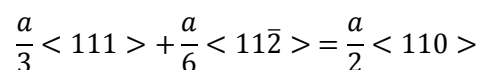
Les résultats issus de la littérature sont regroupés dans le **Tableau I.4** ci-dessous :

Type de projectile	Conditions	Nature des boucles	Vecteur de Burgers	Plan d'habitat
Neutrons Whapham <i>et al.</i> [37]	UO <sub>2</sub> polycristallin T = [50-100 °C]	Interstitielles	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$\{110\}$
Neutrons Soullard [104]	UO <sub>2</sub> monocristallin T = 50 °C	/	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$	/
Ions Kr 1 MeV He <i>et al.</i> [39]	UO <sub>2</sub> monocristallin T = 800 °C	Interstitielle (1 boucle)	$\frac{1}{2} [101]$	/
Ions Kr 1 MeV/ Xe 150 keV Chen <i>et al.</i> [105]	CeO <sub>2</sub> monocristallin T = 800 °C	Interstitielles	$\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$	$\{111\}$
Simulation DM Pka uranium 10 keV Martin <i>et al.</i> [25]	UO <sub>2</sub> , superposition de 25 cascades T = 427 °C	Interstitielles	$\langle 111 \rangle$	$\{111\}$
Electrons 2 MeV Soullard [104]	UO <sub>2</sub> monocristallin T = 490 °C	Lacunaires	$\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$	/
Electrons [200-1250 keV] Yasunaga <i>et al.</i> [43]	CeO <sub>2</sub> polycristallin T = 25 °C	Interstitielles non stœchiométriques	$\frac{1}{9} \langle 111 \rangle$	$\{111\}$
Electrons [1500-3000 keV] Yasunaga <i>et al.</i> [43]	CeO <sub>2</sub> polycristallin T = 25 °C	Interstitielles	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$	$\{110\}$

Tableau I.4 : Caractéristiques des boucles de dislocation induites par des irradiations aux neutrons, ions ou électrons.

Ainsi d'après la majorité des études, pour l'UO<sub>2</sub> irradié aux ions, aux neutrons, ou aux électrons (avec une énergie supérieure à 1500 keV), les boucles de dislocation sont de nature interstitielle. En revanche, la disparité des vecteurs de Burgers (selon <111> ou selon <110>) et des plans d'habitat des boucles ne permet pas de conclure sur leurs caractéristiques. Récemment, Le Prioux *et al.* [96] ont calculé par statique moléculaire, l'énergie des boucles parfaites et imparfaites dans UO<sub>2</sub> en fonction de leur taille. Il s'avère que pour les très petites boucles (< 2 nm de diamètre), les boucles les plus stables sont les boucles fautées <111>{111}. Pour des tailles de boucles plus élevées, les boucles <110>{110} deviennent les plus stables. Il est ainsi possible que les boucles qui nucléent sous irradiation soient imparfaites, comme le suggèrent les résultats de DMC, puis qu'il y ait une transition des boucles imparfaites <111> vers les boucles parfaites <110> lorsque ces dernières grossissent sous irradiation. Ce type d'évolution a déjà été observé dans d'autres matériaux, comme le Si implanté aux ions et recuit, dans lequel initialement deux types de boucles coexistent (des boucles {111} fautées et parfaites), puis lorsque le temps de recuit augmente un seul type de boucles est encore présent [108]. Une augmentation de la taille des boucles accompagne cet état de fait. Par ailleurs, les énergies de formation de ces deux types de boucles indiquent que les boucles fautées sont les plus stables jusqu'à un diamètre de 80 nm puis que la tendance s'inverse [109].

Cette transition des boucles imparfaites vers des boucles parfaites pourrait faire intervenir un mécanisme de défautement, comme l'a montré Gelles [110] dans un alliage Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) irradié aux neutrons. Lors de ce mécanisme de défautement, une dislocation partielle de Shockley  $\frac{a}{6}$  <112> élimine la boucle fautée de type <111> selon la réaction suivante :



Enfin, à ce jour, les lignes de dislocation formées suite à l'interaction des boucles n'ont jamais été étudiées à notre connaissance.

## I.5. Conclusion

Au cours de l'irradiation, des défauts étendus (boucles et lignes de dislocation) ainsi que des bulles sont induits dans le combustible UO<sub>2</sub>, notamment lors des pertes d'énergie par interaction nucléaire des produits de fission. Les défauts étendus ont un impact important sur le grossissement des bulles contenant les gaz de fission, ainsi que sur leur relâchement. De ce fait, la connaissance de leurs caractéristiques, de leur cinétique et de leurs mécanismes d'évolution constitue une étape importante vers une meilleure compréhension de l'évolution du combustible sous irradiation.

Les différentes études disponibles dans la littérature ne permettent pas de définir clairement les mécanismes d'évolution des défauts étendus, ni de déterminer l'impact respectif des paramètres d'irradiation (énergie, température, présence d'atomes exogènes...) sur leur cinétique d'évolution. Les auteurs proposent néanmoins le scénario d'évolution des défauts étendus

## Chapitre I - Bibliographie

suivant : avec l'augmentation de la fluence, de petites boucles de dislocation apparaissent directement suite aux cascades de déplacement, grossissent et évoluent vers un réseau de lignes de dislocation enchevêtrées. La nucléation continue de petites boucles est également mise en évidence. Des précisions restent toutefois à apporter, notamment sur les mécanismes de grossissement et de transformation des boucles en lignes. De plus, les études antérieures ne peuvent pas être comparées dans l'optique de déterminer l'impact respectif des paramètres d'irradiation sur la cinétique d'évolution des défauts étendus. En effet, trop de paramètres différent d'une étude à l'autre (température, fluence, type et énergie des projectiles...).

Enfin, les informations concernant les caractéristiques de ces boucles de dislocation (vecteur de Burgers, plan d'habitat, nature interstitielle ou lacunaire) induites par irradiation aux ions, neutrons ou électrons dans  $\text{UO}_2$  présentent une dispersion, au niveau des vecteurs de Burgers et des plans d'habitats.

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail de thèse sera de caractériser précisément, au moyen d'observations MET, un grand nombre de boucles et de lignes de dislocation induites dans  $\text{UO}_2$  par différentes conditions d'irradiation (*Cf Chapitre III*). Il sera ainsi possible de déterminer un éventuel effet des conditions d'irradiation sur la nature, les vecteurs de Burgers ou les plans d'habitat des boucles. De plus, l'étude des caractéristiques des lignes de dislocation induites par irradiation n'a jamais été réalisée à notre connaissance. Ces informations pourront notamment alimenter les codes de calcul, modélisant le comportement du combustible sous irradiation.

Dans un deuxième temps, les mécanismes d'évolution des défauts étendus sous irradiation seront étudiés grâce à un couplage entre des irradiations/implantations aux ions et des caractérisations *in situ* au microscope électronique en transmission. Des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman seront également réalisées, afin de corrélérer l'évolution nanoscopiques des défauts étendus à des caractérisations microscopiques (déformation élastique, micro-distorsion...). Nous mènerons une étude à effets séparés pour déterminer l'impact respectif des paramètres d'irradiation sur la cinétique d'évolution de ces défauts. Les paramètres d'irradiation étudiés seront : la fluence, la température, la présence d'atomes exogènes dans la matrice  $\text{UO}_2$  et les pertes d'énergie par interaction électronique (*Cf Chapitre IV*).

Dans un troisième temps, les mécanismes et la cinétique de recuit des défauts étendus induits par des irradiations aux ions seront étudiés, grâce à la réalisation de recuits thermiques couplés à des caractérisations *in situ* au MET, en DRX et en Raman (*Cf Chapitre V*). Il sera ainsi possible de séparer les effets de la température et de l'irradiation, ainsi que de corrélérer les informations obtenues par le biais des trois techniques d'analyse.

Enfin, des comparaisons entre les défauts étendus (nature, vecteur de Burgers, densité...) induits par des irradiations en réacteur et ceux induits par des irradiations/implantations aux ions seront proposées, afin de valider l'utilisation des faisceaux d'ions pour simuler l'impact des produits de fission dans le combustible  $\text{UO}_2$ .





# Chapitre II

---

## Techniques expérimentales

<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>58</b>
<b>II.2. Préparation des échantillons d'UO<sub>2</sub></b> .....	<b>59</b>
II.2.1. Préparation des disques massifs.....	59
II.2.2. Fabrication de lames minces par Tripode : vue plane.....	61
II.2.3. Obtention des lames minces par FIB : vue transverse .....	63
II.2.4. Préparation de lames minces par broyage : cas des échantillons irradiés en pile.....	65
<b>II.3. Réalisation des irradiations/implantations aux ions dans UO<sub>2</sub></b> .....	<b>65</b>
II.3.1. Présentation des paramètres d'irradiation/d'implantation .....	65
II.3.2. Dispositifs utilisés.....	66
II.3.3. Éléments constituant un implanteur.....	67
<b>II.4. Caractérisations à l'échelle nanoscopique – La Microscopie Electronique en Transmission</b> 67	
II.4.1. Principe de fonctionnement et introduction de l'écart à l'angle de Bragg.....	68
II.4.2. Contraste des images et des défauts.....	73
II.4.3. Mesure d'épaisseur .....	76
II.4.4. Mesure de la densité des défauts étendus et de la taille des boucles.....	80
<b>II.5. Caractérisations à l'échelle microscopique</b> .....	<b>81</b>
II.5.1. La Diffraction des rayons X.....	81
II.5.2. La spectroscopie Raman .....	90
<b>II.6. Conclusion</b> .....	<b>93</b>

## Chapitre II - Techniques expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la description de la démarche expérimentale mise en place dans cette thèse, afin de répondre aux objectifs suivants :

- Mettre en évidence les mécanismes de nucléation, de grossissement et de transformation en lignes, des boucles de dislocation induites par irradiation dans le combustible  $\text{UO}_2$ .
- Déterminer l'impact des divers paramètres d'irradiation (température, présence d'atomes exogènes, pertes d'énergie par interaction électronique...), sur leur cinétique d'évolution et sur leur caractéristiques (nature interstitielle ou lacunaire, vecteurs de Burgers, plans d'habitat dans la mesure du possible...).
- Corréler les déformations induites par l'irradiation avec la présence et le type de défauts (défauts ponctuels, boucles, lignes, bulles...)

Cette dernière repose sur des études à effets séparés impliquant la réalisation d'irradiations/implantations aux ions dans des échantillons massifs ou dans des lames minces d' $\text{UO}_2$  appauvri, couplées avec des caractérisations au Microscope Electronique en Transmission (MET), en Diffraction des Rayons X (DRX) et en spectroscopie Raman. Ces techniques d'analyse, déjà mises en œuvre sur  $\text{UO}_2$  depuis plusieurs années, permettent d'étudier les défauts à l'échelle nanoscopique (taille, densité, nature...), ainsi que les déformations induites lors de l'irradiation à l'échelle microscopique.

Les irradiations/implantations aux ions ont été réalisées sur les plateformes JANNuS (Joint Accelerator for Nanoscience and Nuclear Simulation) du CSNSM (Centre de Spectroscopie Nucléaire et Spectroscopie de Masse) d'Orsay et du SRMP (Service de Recherches de Métallurgie Physique) de Saclay. Les caractérisations MET *in situ* (lors des irradiations ou des recuits thermiques) et *ex situ* ont été réalisés au CEMES (Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales) à Toulouse, ainsi que sur la plateforme JANNuS à Orsay. Les caractérisations Raman ont été faites *in situ* sur la plateforme JANNuS de Saclay. Enfin, les mesures de DRX ont été effectuées *post mortem* au LCU (Laboratoire du Combustible Uranium) à Cadarache et *in situ* (lors de recuits thermiques) au LEFCA (Laboratoire d'Étude et de Fabrication du Combustible Avancé) à Cadarache. Enfin, un échantillon irradié en réacteur a été également été caractérisé par MET au JRC-ITU (Joint Research Center - Institute for Transuranium Elements) à Karlsruhe (Allemagne).

Dans un premier temps, les différentes techniques de préparation des échantillons d'UO<sub>2</sub> (disques massifs et lames minces) sont décrites, puis dans un deuxième temps, les dispositifs d'irradiations/implantations aux ions sont présentés, et enfin les différentes techniques de caractérisation (MET, DRX et spectroscopie Raman) sont exposées.

## II.2. Préparation des échantillons d'UO<sub>2</sub>

Les échantillons étudiés dans cette thèse sont obtenus à partir de pastilles d'UO<sub>2</sub>. La première étape de notre travail a donc été de fabriquer et de caractériser ces pastilles. Nous avons fabriqué les pastilles au Laboratoire UO<sub>2</sub> à Cadarache, par frittage de la poudre d'UO<sub>2</sub> appauvri (0,3 % U<sup>235</sup>) à 1700 °C pendant 4 h sous Ar - 5 % H<sub>2</sub>. Nous avons ensuite déterminé leur densité, par pesée hydrostatique, à 98 % de la densité théorique.

Les pastilles sont ensuite préparées suivant différentes géométries : pour les caractérisations par DRX et spectroscopie Raman, des disques massifs, de l'ordre de 500 µm d'épaisseur, sont découpés, alors que pour les caractérisations par MET, des lames minces, dont l'épaisseur de la zone observée est comprise entre 10 et 200 nm, sont fabriquées. Les lames minces peuvent être obtenues par plusieurs techniques, en fonction des besoins et des possibilités : par amincissement mécanique (le tripode), par *Focused Ion Beam* (FIB), ou par broyage (dans le cas du combustible irradié en réacteur).

### II.2.1. Préparation des disques massifs

#### II.2.1.a. Protocole de polissage

Des disques d'environ 1,2 mm d'épaisseur sont obtenus en découpant les pastilles d'UO<sub>2</sub> de diamètre 8,4 mm à la scie à fil. Les disques obtenus sont ensuite collés avec de la cire sur des plots afin de subir les différentes étapes de polissage. Ce protocole, communément utilisé au laboratoire, consiste tout d'abord à polir les échantillons avec des disques en carbure de silicium : 40 s avec une taille de grains de 22 µm, puis 1,5 min avec une taille de grain de 15 µm, et enfin 10 min avec une solution diamant (taille de grain 1 µm) répartie sur un drap de polissage. Après chaque étape de polissage, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons pendant 3 min. À la fin du polissage, les disques présentent une face lisse et brillante dite *polie miroir*. Leur épaisseur finale est d'environ 500 µm, contrôlée à l'aide d'un comparateur de mesure. Pour finir, les disques sont recuits à 1400 °C pendant 4 h sous atmosphère réductrice d'Ar – 5 % H<sub>2</sub> afin d'éliminer les défauts de polissage [111].

### II.2.1.b. Caractérisation de la microstructure et de la taille de grain

Une caractérisation métallographique de la surface des échantillons d'UO<sub>2</sub>, polis à la finition miroir et recuits, est réalisée par microscopie optique, afin d'une part de vérifier l'homogénéité de la microstructure, et d'autre part de déterminer la taille de grain.

Pour cela, les joints de grain d'un disque d'UO<sub>2</sub> sont révélés à l'aide d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante de CO<sub>2</sub> à 1350 °C pendant 30 min. Au cours de l'attaque thermique, l'équilibre thermodynamique des tensions de surface aux joints de grains conduit à la formation d'un sillon dont l'angle reste constant, mais dont la profondeur augmente avec la durée du traitement et sa température.

La **Figure II.1** présente les microstructures avant et après l'attaque thermique. La microstructure des pastilles est homogène. La taille de grain a été mesurée par analyse d'images, à l'aide du logiciel analySIS. Les tailles des grains sont données en DCE (Diamètre du Cercle Equivalent), qui est le diamètre du cercle dont l'aire correspond à la surface du grain. Lorsque l'on dispose d'un nombre suffisant de grains (au moins 500), le DCE moyen, c'est-à-dire le DCE correspondant à la surface moyenne des grains, se calcule selon la relation suivante :

$$(1) DCE_{moyen} = \sqrt{\frac{4S_{tot}}{\pi N}}$$

avec S<sub>tot</sub>, la surface totale des grains (μm<sup>2</sup>) et N le nombre total de grains.

La taille de grain obtenue est de 7,6 ± 1,5 μm (1136 grains pris en compte).

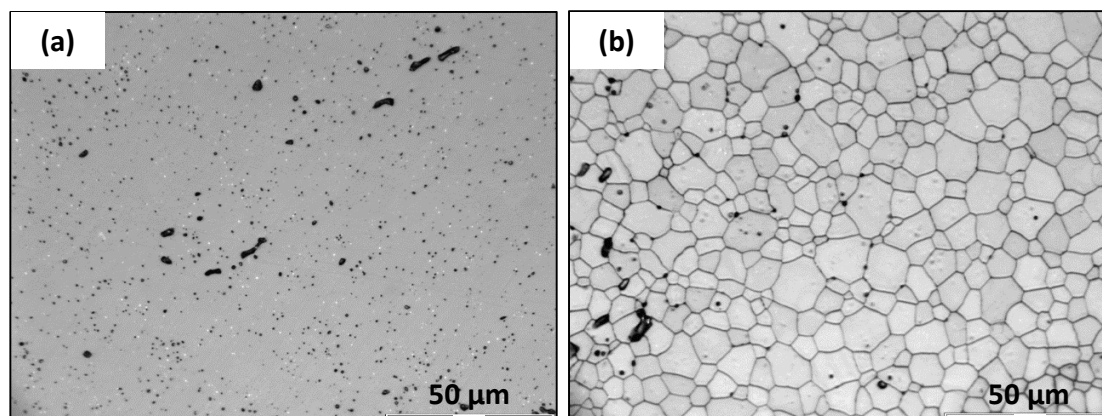


Figure II.1 : Images optique d'un disque d'UO<sub>2</sub> poli miroir et recuit à 1400 °C pendant 4 h, (a) sans attaque thermique, (b) ayant subi un traitement thermique sous CO<sub>2</sub> à 1350 °C pendant 30 min afin de révéler les joints de grain.

Les disques massifs ainsi obtenus sont ensuite directement implantés, par les dispositifs décrits dans la partie II.3.2.

## II.2.2. Fabrication de lames minces par Tripode : vue plane

### II.2.2.a. Dispositif

L'utilisation du MET nécessite une préparation des échantillons longue et délicate, pour faire en sorte que l'échantillon soit observable, c'est-à-dire transparent aux électrons. La technique de fabrication de lames minces par tripode permet d'obtenir une zone très fine (de l'ordre de 10 nm) en bord d'échantillon en formant un biseau en son extrémité par frottement abrasif doux sur un échantillon légèrement incliné ( $0,3$  à  $0,7^\circ$ ).

Nous avons préparé les lames minces au Laboratoire UO<sub>2</sub>. Le dispositif est constitué de deux éléments distincts : une polisseuse rotative à vitesse lente, équipée d'un plateau en verre permettant de fixer les disques d'abrasion et un tripode maintenu par l'opérateur. L'abrasion est réalisée en présence d'eau distillée. Le support de l'échantillon en pyrex est inclinable grâce à deux vis micrométriques d'où son nom de Tripode (Cf **Figure II.2**).

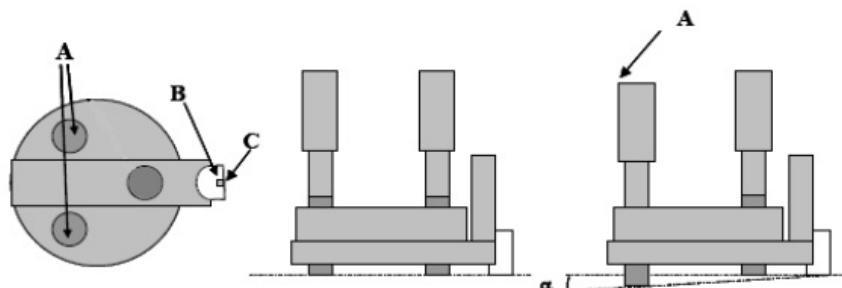


Figure II.2 : Représentation schématique de l'outil tripode vu de dessous et de profil (A : pieds réglables par des vis micrométriques, B : support en pyrex, C : échantillon) [112].

### II.2.2.b. Protocole de fabrication

Des carrés de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  sont découpés à la micro-tronçonneuse à partir des disques massifs polis à la finition miroir de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur, présentés précédemment (Cf partie II.2.1). L'échantillon est collé à l'aide de la colle Crystalbond de la marque Brot (température de fusion  $120^\circ\text{C}$  et solvant acétone) sur le support en pyrex, sur son côté poli miroir. L'étape de polissage est effectuée à l'aide de disques abrasifs constitués de grains de diamant de granulométries décroissantes ( $15$ ,  $6$ ,  $3$  et  $1 \mu\text{m}$ ). Le disque abrasif de granulométrie  $15 \mu\text{m}$  est utilisé pour passer d'une épaisseur de  $500 \mu\text{m}$  à une épaisseur de  $200 \mu\text{m}$ . Durant cette étape, le tripode doit être plan. Ensuite, les vis micrométriques du tripode sont sorties de  $200 \mu\text{m}$  afin de créer un biseau.

L'amincissement continue avec le disque de granulométrie 15  $\mu\text{m}$  jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . Le disque de granulométrie 6  $\mu\text{m}$  est utilisé afin de passer d'une épaisseur de 100 à 50  $\mu\text{m}$ . Puis, le disque de granulométrie 3  $\mu\text{m}$  sert à obtenir une épaisseur d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Enfin, le disque de granulométrie 1  $\mu\text{m}$  est utilisé pour l'étape de finition. Le dioxyde d'uranium, très fragile, ne peut pas être aminci par cette technique jusqu'à la transparence ; on arrête donc le polissage dès que les grains commencent à se déchausser.

L'amincissement final est réalisé par une attaque chimique dans une solution composée d'acide nitrique, d'acide acétique et d'acide orthophosphorique portée à 120 °C [113]. L'obtention de zones minces est contrôlée au microscope optique en lumière transmise par la présence de grains de couleur blanche signifiant que l'épaisseur est suffisamment mince pour être exploitable en MET (Cf **Figure II.3**).

Auparavant, l'échantillon est collé à l'aide d'un mélange résine-durcisseur du type G1 de la marque GATAN sur une grille en molybdène à trou unique, ce type de colle permet de résister jusqu'à des températures de recuit de 1000 °C. Pour réaliser des recuits à plus haute température un ciment du type RESBOND 903HP alumina-based adhesive (résiste jusqu'à 1650 °C) est utilisé pour coller l'échantillon sur la grille.

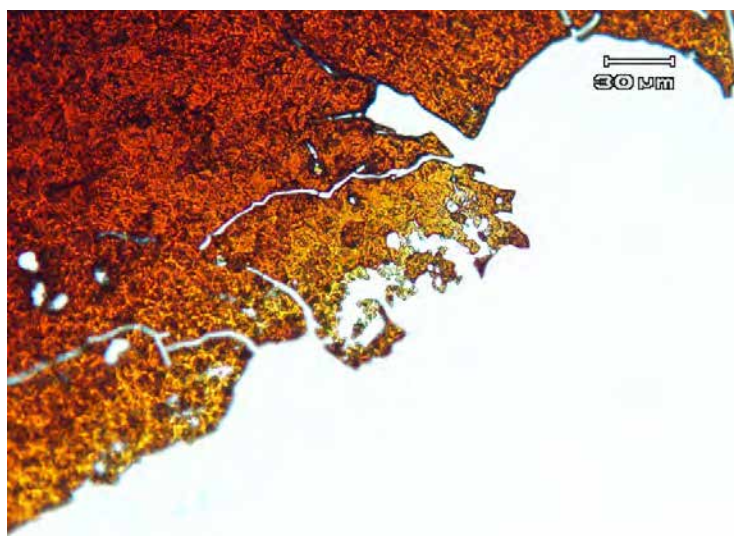


Figure II.3 : Surface en biseau d'une lame mince tripode d'UO<sub>2</sub> après attaque chimique, observée au microscope optique en lumière transmise.

### II.2.2.c. Principe de la vue plane

Les lames fabriquées par cette technique sont ensuite directement irradiées/implantées (Cf partie II.3.2). Il est ainsi possible d'observer tous les défauts induits par l'irradiation/l'implantation dans la lame mince en « projection ». En effet, le faisceau d'ions qui plante la lame est dans la même direction que le faisceau d'électrons du MET (Cf **Figure II.4**).

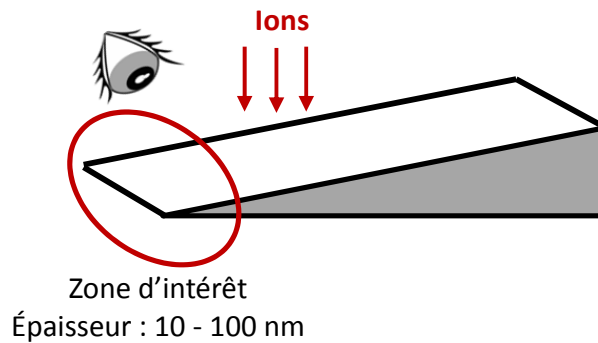


Figure II.4 : Schéma représentant une lame mince tripode ; principe de la vue plane.

### II.2.3. Obtention des lames minces par FIB : vue transverse

#### II.2.3.a. Principe de fabrication

Le but de cette technique est d'usiner une lame mince d'épaisseur constante (comprise entre 60 et 200 nm) à l'échelle nanométrique dans une zone précise d'un échantillon massif. Les lames minces étudiées ont été préparées au Centre pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille, à SERMA Technologies à Grenoble ou au CEMES à Toulouse.

L'instrument FIB 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. Le FIB peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame.

La préparation par FIB consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions (généralement des ions gallium d'énergie comprise entre 1,5 et 30 kV), deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'échantillon que l'on souhaite prélever. Le mur résultant constitue la lame mince à faces parallèles (Cf **Figure II.5**). Il est impératif de protéger avant l'amincissement la surface de la zone d'intérêt avec un dépôt métallique (platine, tungstène...) ou un film de carbone d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon. Les tranchées vont être creusées petit à petit en diminuant le courant (de la dizaine de nA à quelques nA) afin de diminuer la vitesse d'abrasion et l'échauffement de la lame, ralentissant ainsi la production de défauts lors de la fabrication. Lorsque la lame atteint moins d'un  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, elle est découpée pour une extraction interne à l'aide du micromanipulateur. Enfin, la lame orientée côté tranche est inclinée de plus ou moins 1,2 ° avant de subir un amincissement final avec un très faible courant (de l'ordre de 50 pA) jusqu'à la transparence aux électrons. Le dioxyde d'uranium ne présente pas l'avantage, comme de nombreux matériaux, de changer de contraste lorsqu'il devient transparent



aux électrons. Il faut donc amincir au maximum et s'arrêter lorsque la couche protectrice commence à se détériorer.

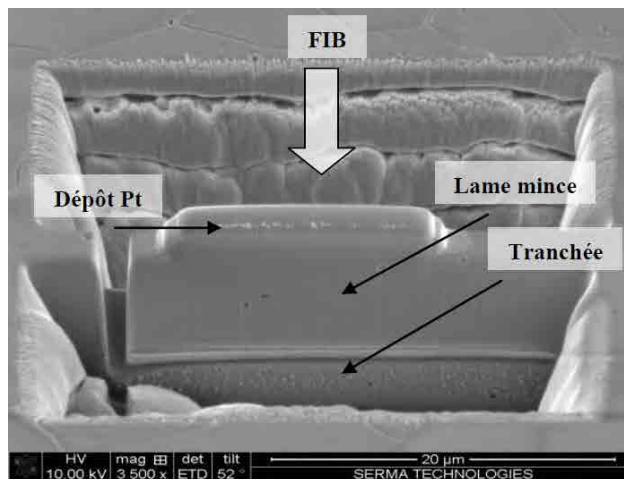


Figure II.5 : Image MEB de la préparation par FIB d'une lame mince [32].

### II.2.3.b. Principe de la vue transverse

Les lames FIB sont réalisées sur des échantillons massifs déjà implantés. Grâce à cette technique de préparation, il est possible de voir la répartition en profondeur des défauts créés au cours de l'irradiation, comme illustrée sur la **Figure II.6**.

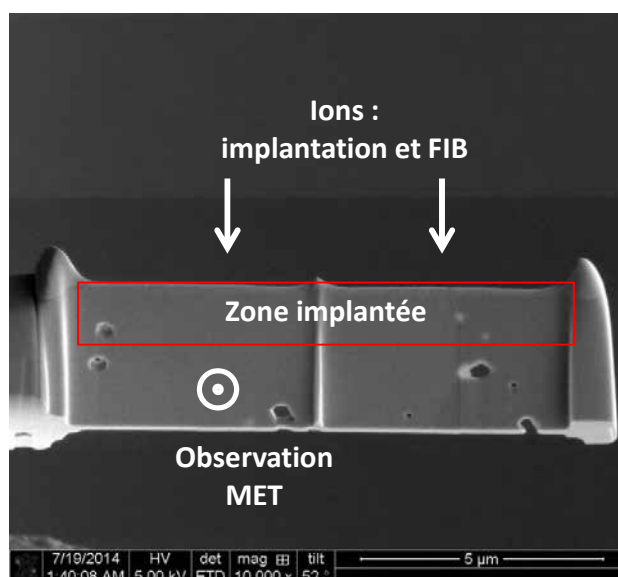


Figure II.6 : Image MEB d'une lame mince FIB d' $UO_2$  vue de profil.

## II.2.4. Préparation de lames minces par broyage : cas des échantillons irradiés en pile

La préparation de lames minces à partir d'échantillons fortement actifs (irradiés en réacteur) présente de nombreuses contraintes supplémentaires. En effet le temps d'exposition doit être réduit au maximum et la manipulation des échantillons s'effectue impérativement en boîte à gants. Il n'est donc pas possible de préparer les lames minces par tripode. Pour notre étude, les échantillons transparents aux électrons vont donc être obtenus par broyage d'un fragment de pastille, prélevé dans la zone souhaitée à l'aide de télémanipulateurs dans les cellules blindées. Le fragment broyé est mis en suspension dans du méthanol. Une goutte est ensuite prélevée et mise à sécher sur une grille de cuivre recouverte d'un film très mince de carbone amorphe sur lequel, grâce aux forces de Van der Waals, de nombreux grains restent attachés de façon stable.

## II.3. Réalisation des irradiations/implantations aux ions dans $\text{UO}_2$

### II.3.1. Présentation des paramètres d'irradiation/d'implantation

La réalisation d'implantations/d'irradiations aux ions permet de simuler la création des produits fission dans le combustible, ainsi que l'endommagement qu'ils génèrent sur leur passage. Le contrôle précis des paramètres d'irradiation (masse de l'ion, flux d'ions, temps et température d'irradiation, énergie des ions...) permet de réaliser une étude à effets séparés en faisant varier un seul paramètre à la fois.

Selon le type d'ion implanté et l'énergie choisie, il est possible de faire varier la profondeur du pic d'implantation des atomes, la quantité de défauts générés (Cf **Figure II.7**) et de modifier le ratio entre perte d'énergie électronique et perte d'énergie nucléaire. Le choix de la fluence, permet de sélectionner les concentrations en atomes implantées et en défauts. Ces données sont obtenues avec le logiciel SRIM (version 2011.08, Cf *Chapitre I*) en utilisant le mode « Full Damage Cascades », et les déplacements par atomes (dpa) sont calculés à partir du nombre de lacunes d'uranium et de lacunes d'oxygène. Enfin, au cours de l'irradiation la température des échantillons est contrôlée grâce à des thermocouples placés sur le porte objet et/ou au contact des échantillons, et maintenue à la température de consigne par un système de circulation d'eau froide. Il est possible de réaliser des irradiations refroidies à la température de l'azote liquide ou jusqu'à 1100 °C selon le type de porte objet.

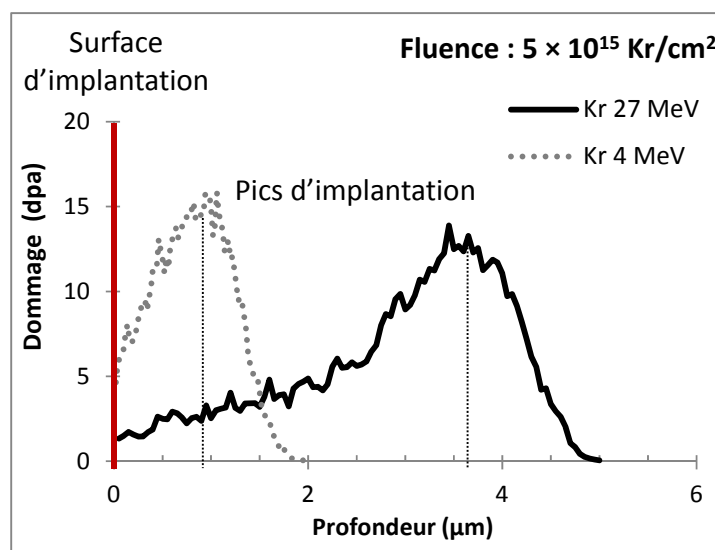


Figure II.7 : Evolution des dommages en fonction de la profondeur d'implantation selon l'énergie initiale des ions, calculés par SRIM dans  $UO_2$ .

### II.3.2. Dispositifs utilisés

Nous avons utilisé trois dispositifs pour la réalisation des implantations /irradiations aux ions :

- L'implanteur IRMA de la plateforme JANNuS à Orsay [114] [115]. L'énergie atteinte varie entre 5 et 150 keV pour les ions monochargés et peut atteindre 540 keV pour les ions triplement chargés. Dans notre étude, nous implantons du  $Xe^{3+}$  d'énergie 390 keV.
- L'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS à Orsay [116]. C'est le mode Tandem qui a été utilisé durant cette thèse pour permettre de réaliser des irradiations haute énergie, allant jusqu'à 2 MeV pour des ions monochargés. Dans notre étude nous utilisons des ions  $Au^{2+}$  à 4 MeV.
- L'accélérateur ÉPIMÉTHÉE de la plateforme JANNuS de Saclay [117]. Il permet d'atteindre des énergies de 3 MeV pour les ions monochargés. Dans notre étude, nous implantons du  $Kr^{2+}$  d'énergie 4 MeV et du  $Kr^{9+}$  d'énergie 27 MeV.

L'implanteur IRMA et l'accélérateur ARAMIS offrent l'opportunité d'un couplage avec un MET. Ce qui permet d'observer *in situ* l'évolution des défauts étendus au cours de l'irradiation. L'accélérateur ÉPIMÉTHÉE est couplé avec un spectromètre Raman. Il est ainsi possible de réaliser des mesures Raman *in situ* pendant l'irradiation, c'est-à-dire en restant sur la même zone, du même échantillon.

Des caractérisations ont également été faites sur des disques implantés avec l'accélérateur 4 MV de l'InESS de Strasbourg au cours de la thèse de A. Michel [32].

### II.3.3. Eléments constituant un implanteur

Un implanteur ionique se compose généralement :

- D'une source de production d'ions. Pour IRMA, les ions sont extraits à l'aide d'une source de type Bernas-Nier : les éléments à ioniser sont introduits dans la source sous forme de gaz ou de vapeurs et l'ionisation est obtenue par impact électronique dans un plasma entretenu par des électrons émis par une cathode chaude. Pour ARAMIS, utilisé en mode tandem, une source de type Middleton fournit des ions négatifs par pulvérisation sous bombardement d'ions césium d'une cathode contenant l'élément à accélérer. Pour ÉPIMÉTHÉE, les ions sont obtenus par une source ECR (Electron Cyclotron Resonance) qui fait usage de la résonance cyclotronique des électrons. Les ions obtenus sont alors accélérés par une électrode d'extraction à quelques dizaines de kilovolts.
- D'un analyseur de masse. Une fois extraits de la source les ions doivent être sélectionnés en masse à l'aide d'un aimant afin d'implanter uniquement l'ion et la charge souhaités.
- D'un accélérateur de particules. Une fois sélectionnées, les ions doivent être amenés à l'énergie d'implantation souhaitée.
- De lentilles quadripolaires et d'un balayage électrostatique. Les lentilles permettent de focaliser le faisceau d'ions alors que le balayage permet d'uniformiser l'implantation sur toute la surface des échantillons.
- D'une chambre pour la cible à implanter.

### II.4. Caractérisations à l'échelle nanoscopique – La Microscopie Electronique en Transmission

Le Microscope Electronique à Transmission donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image en projection. Il a été l'outil central de cette étude puisqu'il nous a permis de mesurer, de quantifier et de caractériser les boucles et les lignes de dislocation induites par les irradiations aux ions à l'échelle nanoscopique. Les études réalisées pendant l'irradiation ont été effectuées *in situ* sur le MET dont dispose la plate-forme JANNuS d'Orsay. Il est de marque FEI de type TECNAI G2 20 Twin. Différents porte-échantillons sont disponibles pour réaliser des irradiations refroidies à l'azote liquide ou jusqu'à 1100 °C. Sa résolution spatiale point par point

est de 0,27 nm. Les recuits *in situ* et les caractérisations *ex situ* ont été faits au CEMES sur un Jeol 2010 (résolution de 0,2 nm). Selon le porte-échantillon utilisé, il est possible d'atteindre des températures de recuit de l'ordre de 1450 °C. Pour ces deux microscopes, il n'y a pas de rotation entre l'image de l'objet à l'écran et le cliché de diffraction. Enfin, l'observation de l'échantillon irradié en réacteur a été faite sur un MET FEI de type TECNAI G2 F20 XT à JRC-ITU adapté aux échantillons fortement actifs.

## II.4.1. Principe de fonctionnement et introduction de l'écart à l'angle de Bragg

### II.4.1.a. Principe de fonctionnement

La colonne du MET est constituée : d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du cliché de diffraction (Cf **Figure II.8**).

L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  Pa. Un vide plus propre et plus poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne.

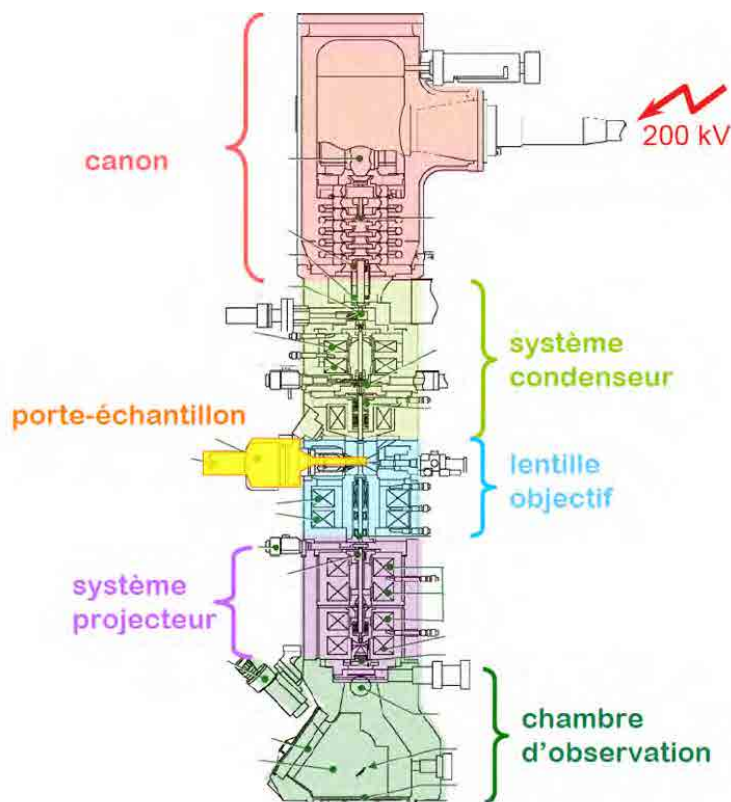


Figure II.8 : Présentation des différents composants du MET [118].

Le faisceau d'électrons est extrait d'une cathode (pointe en W ou cristal de  $\text{LaB}_6$ ) par chauffage ou par effet de champ, puis les électrons sont accélérés par une forte tension (de l'ordre de quelques centaines de kilovolts) au niveau du canon avant d'être focalisés par les champs magnétiques (de l'ordre du tesla) des lentilles condenseurs sur l'objet. Les électrons traversent alors l'échantillon et frappent un écran fluorescent ou une caméra numérique.

La lentille objectif donne à partir du faisceau d'électrons qui a traversé l'objet cristallin un diagramme de diffraction dans son plan focal image et une image dans son plan image (Cf **Figure II.9**). Les lentilles étant électromagnétiques, il est possible de faire varier continument leur distance focale. En excitant convenablement les lentilles de projection, nous obtenons à l'écran soit une image de l'objet (réseau direct), soit un diagramme de diffraction (réseau réciproque).

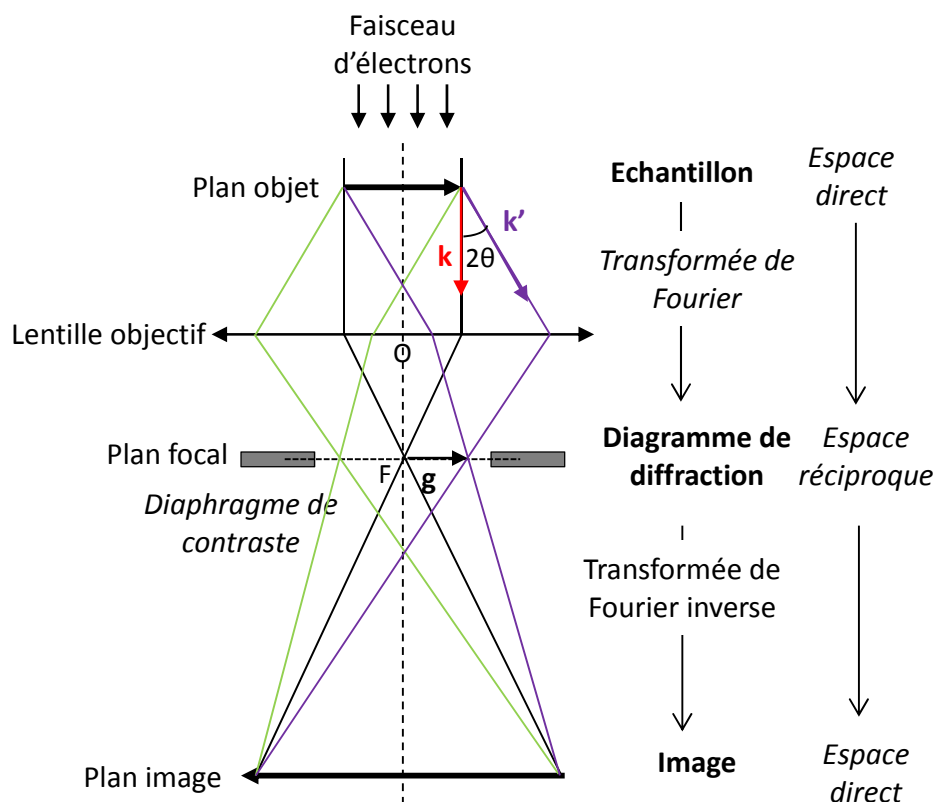


Figure II.9 : Schéma de principe d'obtention d'images ou de clichés de diffraction à partir de la lentille objectif.

#### II.4.1.a. Introduction du paramètre $s$ : l'écart à l'angle de Bragg

Les électrons qui traversent l'échantillon peuvent :

- le traverser sans être déviés et sans perdre d'énergie ; ce sont les électrons transmis
- le traverser en étant déviés et sans perdre d'énergie ; ce sont les électrons diffractés (ou diffusés élastiquement)
- le traverser en étant déviés et en perdant de l'énergie ; ces électrons diffusés inélastiquement sont utilisés pour la spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

La condition de diffraction par les plans de la famille de plans ( $hkl$ ) peut être décrite dans l'espace direct par la relation de Bragg :

$$(2) 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda_e$$

avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire et  $\lambda_e$  la longueur d'onde des électrons.

Elle peut également être décrite dans l'espace réciproque par la condition de Laue : le vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  est un vecteur du réseau réciproque (Cf **Figure II.10**). En utilisant la construction d'Ewald (sphère de rayon  $\frac{1}{\lambda_e}$  centrée sur le cristal diffractant), il y a diffraction dans les directions où la sphère d'Ewald intercepte un nœud du réseau réciproque.

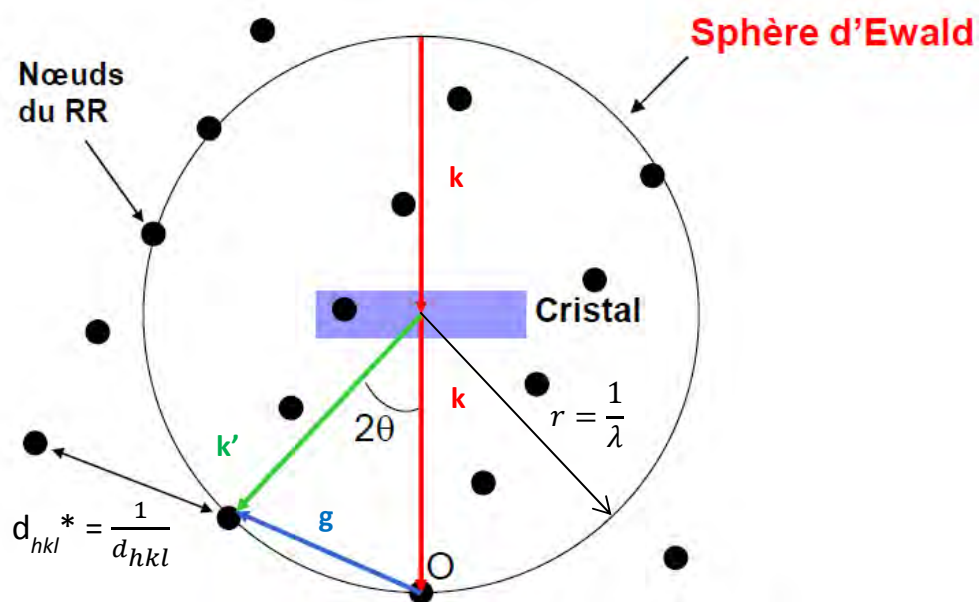


Figure II.10 : Représentation des conditions de diffraction [119].

Dans le cas du MET, du fait de la géométrie très fine de l'échantillon et de la faible longueur d'onde des électrons, des spécificités sont à considérer pour la diffraction :

- Pour des électrons d'une énergie de 200 keV, la longueur d'onde associée est  $\lambda_e = 0,0251 \text{ \AA}$ . Le rayon de la sphère d'Ewald devenant très grand ; elle devient assimilable à un plan et peut intercepter simultanément toute une série de points alignés dans le réseau réciproque.
- L'échantillon étant très fin, les nœuds du réseau réciproques sont allongés dans la direction où le cristal est mince.

Ainsi dans le cas d'une lame mince observée au MET, l'intersection de la sphère d'Ewald avec les nœuds du réseau réciproque est donc une section quasi plane de réseau réciproque (Cf **Figure II.11**). On peut définir  $s$  l'écart à l'angle de Bragg. Par convention  $s$  est négatif quand le nœud du réseau réciproque est à l'extérieur de la sphère d'Ewald.

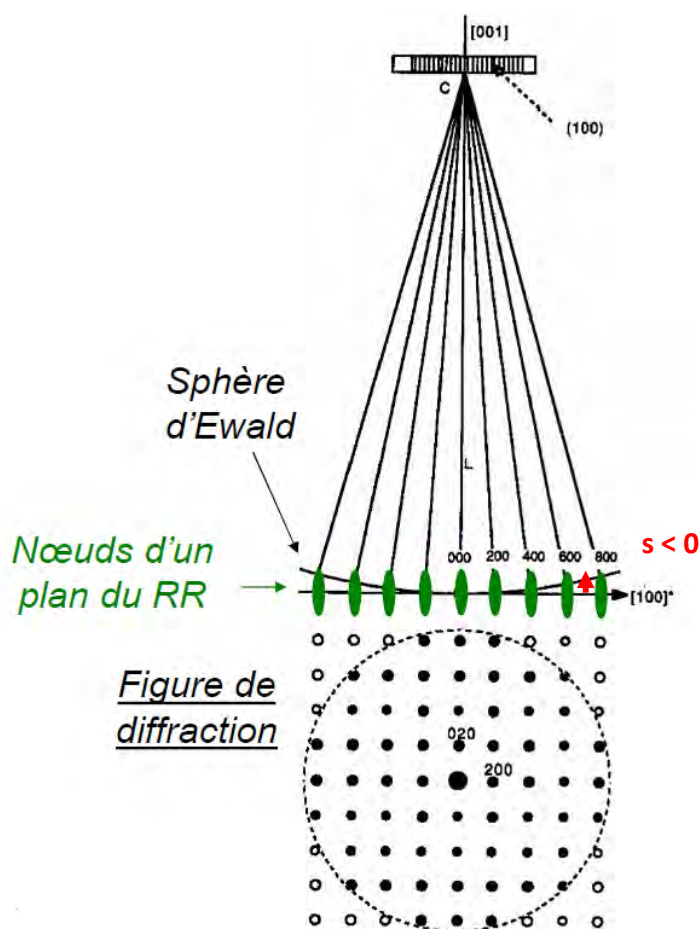


Figure II.11 : Représentation de la diffraction dans un MET [119].





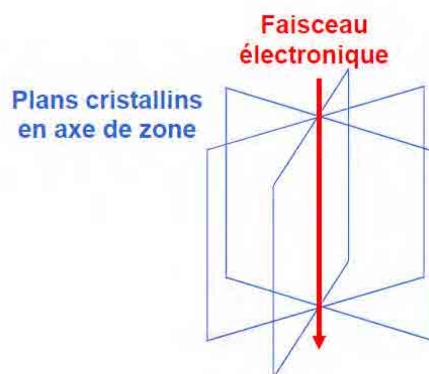


Figure II.13 : Représentation des plans diffractants dans le cas du MET [119].

## II.4.2. Contraste des images et des défauts

### II.4.2.a. Contraste des images

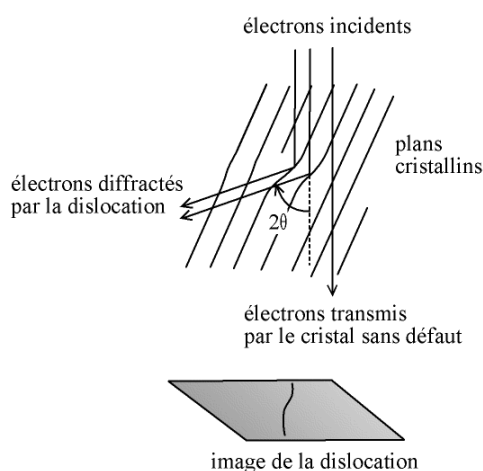
Le contraste des images MET résultent d'un contraste d'amplitude. Une partie du faisceau cohérent d'électrons incidents étant diffusée par l'échantillon, le contraste de l'image est ainsi dû à la variation de l'intensité des faisceaux transmis et diffractés par l'échantillon. Cependant le contraste n'est généralement pas suffisant pour obtenir une image exploitable. Il faut recourir à un diaphragme de sélection des faisceaux transmis ou diffracté. Ce diaphragme situé dans le plan focal image de la lentille objectif (dit de contraste) permet de sélectionner un seul faisceau : soit le transmis, l'image est alors dite en *champ clair*, soit le diffracté, l'image est ainsi dite en *champ sombre*. On peut distinguer deux types de contraste d'amplitude : le contraste dit « Mass-thickness contrast » et le contraste de diffraction.

Dans le cas du « Mass-thickness contrast », les zones de l'échantillon ayant un numéro atomique ( $Z$ ) et/ou une épaisseur élevée diffusent plus fortement les électrons. En effet, la probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique des constituants de l'échantillon et avec l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi les éléments lourds et les zones de l'échantillon les plus épaisses apparaissent plus sombres en champ clair.

Dans le cas du contraste de diffraction, les électrons sont diffractés par les plans cristallographiques répondant à la loi de Bragg. En inclinant l'échantillon, il est possible de l'orienter de sorte qu'une seule famille de plans cristallographique satisfasse la loi de Bragg ; on parle de condition *deux ondes*. Seuls le faisceau transmis et un faisceau diffracté traversent alors l'échantillon.

### II.4.2.b. Contraste des défauts étendus

Les défauts étendus (boucles et lignes de dislocation) sont visibles au MET grâce au contraste de diffraction. Si un cristal est orienté de sorte qu'il soit proche des conditions de diffraction de Bragg, la perturbation générée par la dislocation va faire que localement, les conditions de diffraction sont vérifiées (Cf **Figure II.14**). Donc dans le cristal les électrons sont peu déviés, alors qu'à proximité de la dislocation ils sont déviés. Ainsi, en champ clair (sélection du faisceau transmis) la dislocation apparaît sous forme de ligne sombre, et en champ sombre (sélection du faisceau diffracté) sous forme de ligne blanche.



**Figure II.14** : Représentation du contraste de diffraction d'une ligne de dislocation au MET [121].

Pour les petites boucles de dislocation (lorsque leur diamètre ne dépasse pas les 10 nm), le contraste est de type noir/blanc. Il varie suivant leur position dans la lame et selon leur nature interstitielle ou lacunaire [122]. Ce contraste peut aller d'un contraste symétrique dit « en aile de papillon » ou en « grain de café » à un point noir en champ clair (Cf **Figure II.15**).

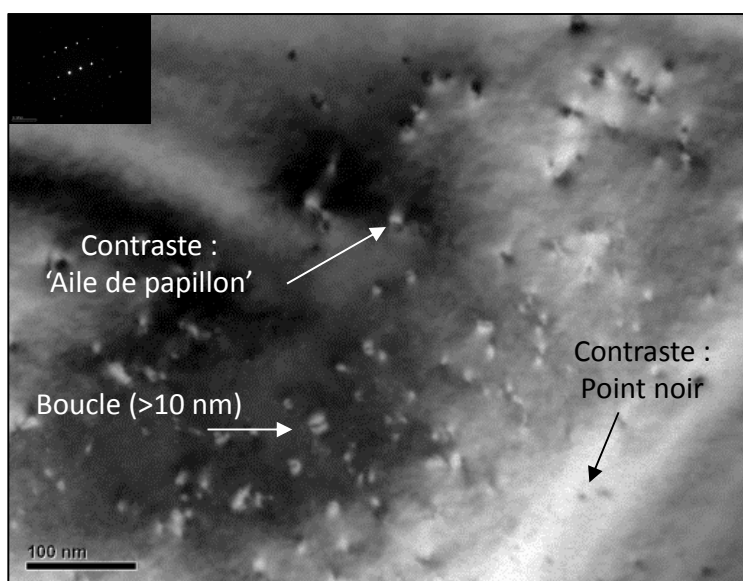


Figure II.15 : Image MET en champ clair (BF) de petites boucles de dislocation dans  $UO_2$  irradié avec des ions Au 4 MeV à 600 °C à  $1 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>.  $g$  selon la direction  $\langle 220 \rangle$  (insert).

Les boucles dont le diamètre est supérieur à 10 nm apparaissent sous forme de cercle ou d'ellipse. Leur contraste varie par simple changement du signe du vecteur de Bragg  $s$  ou du vecteur de diffraction  $g$ . L'image de la boucle peut apparaître à l'intérieur de la position réelle de la boucle, le contraste est alors *interne*, ou à l'inverse, l'image de la boucle peut apparaître à l'extérieur de la position réelle de la boucle, le contraste est alors *externe* (Cf **Figure II.16**). La position réelle de la boucle étant la projection des plans réfléchissants de la boucle de dislocation sur l'écran. C'est grâce à l'étude de ces changements de contraste qu'il est possible de déterminer la nature interstitielle ou lacunaire des boucles de dislocation.

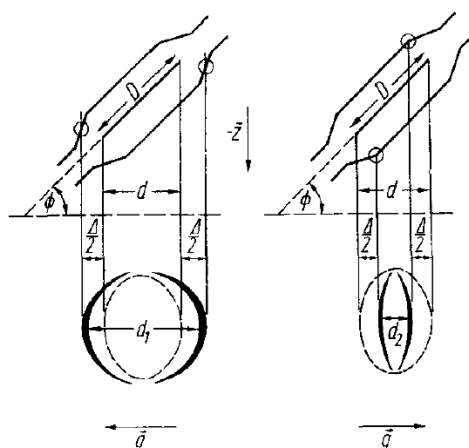


Figure II.16 : Inversion de contraste d'une boucle interstitielle dû au changement de signe du vecteur de diffraction  $g$  [123].

### II.4.2.c. Contraste des bulles/cavités

La mise en évidence de populations de bulles se fait par le biais d'une série focale. En effet, la défocalisation de l'image permet d'observer une forme particulière de contraste appelé contraste de Fresnel [124] [122]. Ce type de contraste est visible hors de la position focale dès lors que deux phases de densités différentes coexistent dans l'échantillon. En condition de focalisation, la bulle est invisible. En conditions de sur-focalisation, la bulle apparaît sous forme de point noir entouré d'une frange blanche tandis qu'en sous-focalisation, elle apparaît sous forme de point blanc entouré d'une frange noire. Lorsque les bulles sont très petites, les franges sont moins visibles et on observe uniquement des points noirs en condition de sur-focalisation et des points blancs en sous-focalisation.

### II.4.3. Mesure d'épaisseur

La mesure de l'épaisseur de l'échantillon est très importante pour obtenir les densités de boucles et de lignes. Deux techniques ont été mises en œuvre selon le type de lame mince (FIB ou tripode) et les détecteurs disponibles sur le MET : l'utilisation des franges d'égale épaisseur et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

#### II.4.3.a. Franges d'égale épaisseur

La première méthode est basée sur le contraste d'épaisseur. Celui-ci est à l'origine des franges dites « d'égales épaisseur » que nous observons parallèlement au bord de la lame cristalline amincie au tripode. Ce sont des franges claires et sombres qui délimitent des épaisseurs constantes. Dans l'approximation « 2 ondes », l'intensité diffractée  $I_g$  et l'intensité transmise  $I_0$  oscillent de façon complémentaire en fonction de l'épaisseur  $t$  de l'échantillon et de l'écart à l'angle de Bragg  $s$ .

En effet d'après la relation suivante :

$$(3) I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \left(\frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2}\right) = 1 - I_0$$

avec  $s_{eff} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}$  et  $\xi_g$  la distance d'extinction.

Pour  $s = 0$ , l'intensité est uniquement fonction de l'épaisseur  $t$ , comme illustré par la **Figure II.17**.

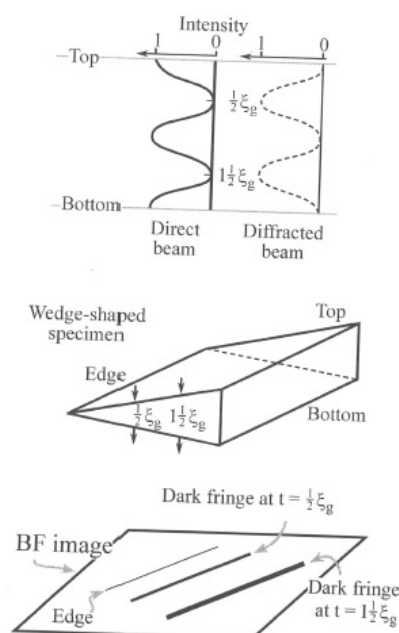


Figure II.17 : Illustration dans les conditions  $s = 0$  de l'évolution des intensités transmise et diffracté en fonction de l'épaisseur [122].

La mesure de l'équidistance de ces franges pour  $s = 0$  permet de remonter à l'épaisseur de la lame en utilisant la formule suivante :

$$(4) t = n \xi_{eff} = \frac{n}{\sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}}$$

avec  $n$ , le nombre entier de franges claires en champ clair, ou le nombre entier de franges sombres en champ sombre à partir du bord de lame.

L'exemple ci-dessous (Cf **Figure II.18**) présente une lame mince tripode d' $\text{UO}_2$ . Le vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$  est selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , soit  $\xi_g = 333 \text{ \AA}$  (valeur obtenue avec le logiciel Electron Diffraction [125]). En se plaçant en  $s = 0$ , si on veut déterminer l'épaisseur de la zone entourée, il suffit de compter le nombre de franges et de le multiplier par  $\xi_g$ . L'image est obtenue en champ clair et on se situe sur une frange sombre, donc dans cet exemple  $n = 3,5$  ; soit  $t = 116,6 \text{ nm}$ .

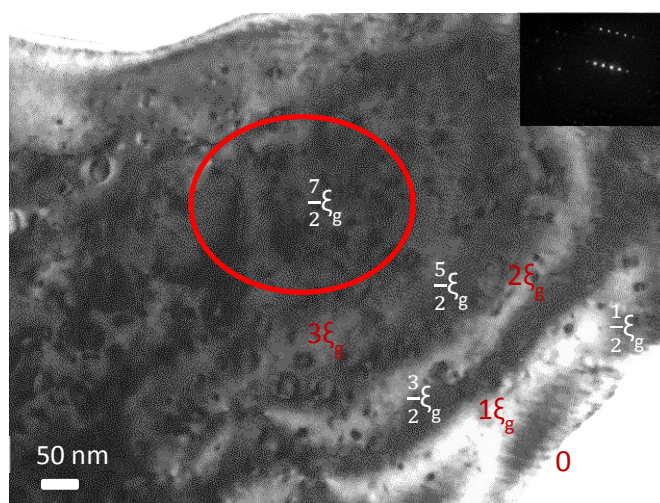


Figure II.18 : Image MET en champ clair d'une lame mince d'UO<sub>2</sub> pour la détermination de l'épaisseur avec la méthode des franges d'égale épaisseur.

#### II.4.3.b. Spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

La seconde méthode utilise la technique de spectroscopie de perte d'énergie (EELS). Cette méthode est adaptée aux lames minces FIB qui ont une épaisseur relativement constante et qui ne présentent généralement pas de franges d'égale épaisseur. La spectrométrie de perte d'énergie des électrons mesure des excitations électroniques dans un domaine de 1 à 1000 eV résultant en création de plasmons (oscillation collective d'électrons faiblement liés), ou de transitions électroniques.

Un spectre EELS se compose de trois parties :

- un premier pic très intense, appelé « zero-loss peak » qui correspond aux électrons transmis sans perte d'énergie
- une seconde région, appelée « low-loss region », qui s'étend jusqu'à une énergie perdue d'environ 50 eV et qui correspond aux électrons ayant interagi avec les électrons faiblement liés aux atomes de l'échantillon
- une troisième région, appelée « high-loss region », qui correspond aux électrons ayant interagi avec les électrons de cœur.

La **Figure II.19** illustre le pic « zero-loss » et la partie « low-loss », d'un spectre EELS de l'UO<sub>2</sub>.

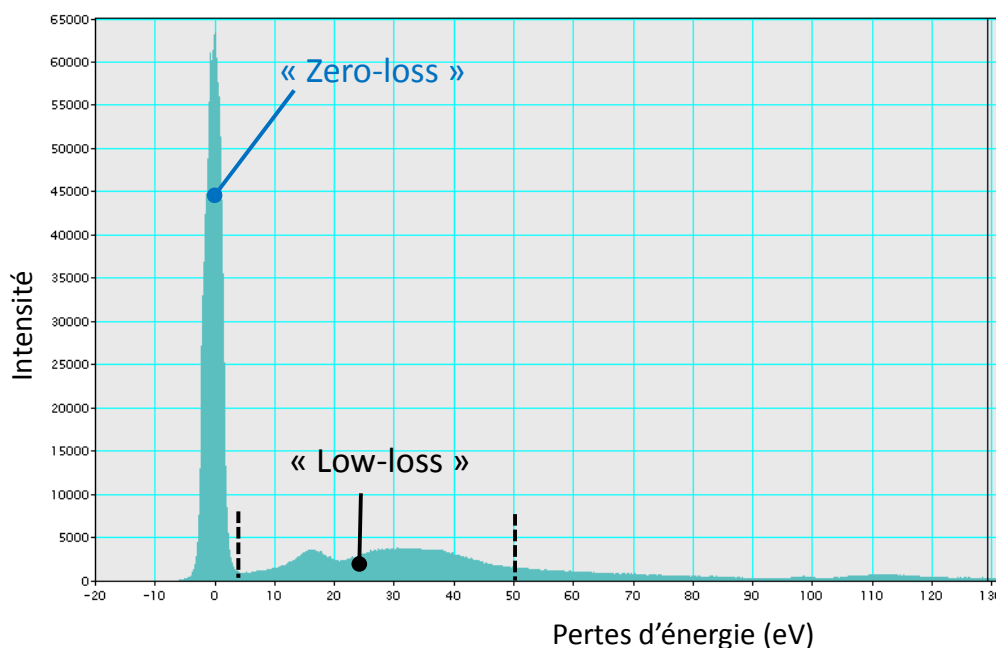


Figure II.19 : Spectre EELS d'un échantillon d' $\text{UO}_2$ , acquis avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph, montrant le pic « zero loss », et la partie « low-loss ».

Dans la partie « low-loss » du spectre EELS, les pertes d'énergie sont dues à des plasmons. Sous l'effet du faisceau d'électrons incident, le gaz d'électrons faiblement liés de l'échantillon va s'écarter du centre de masse des ions. Sous l'effet de la force de rappel, le gaz va osciller à la pulsation  $\omega_p$  (pulsation plasmon). Le faisceau d'électrons incident va perdre l'énergie  $E_p = \frac{h}{2\pi}\omega_p$ , avec  $h$  la constante de Planck.

L'épaisseur  $t$  de l'échantillon s'obtient à partir de la formule suivante :

$$(5) \quad t = \lambda \ln \frac{I_T}{I_0} \quad [126]$$

avec  $I_T$  l'intensité totale du spectre,  $I_0$  l'intensité du pic « zero-loss » et  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons.

Le libre parcours moyen des électrons dans l' $\text{UO}_2$  a été calculé par Degueldre *et al.* [127]. L'épaisseur de l'échantillon peut ainsi être obtenue avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph.



#### II.4.4. Mesure de la densité des défauts étendus et de la taille des boucles

Une fois l'épaisseur de la zone étudiée connue (EELS ou franges d'égale épaisseur), la méthode utilisée pour déterminer la densité de boucles dans un échantillon consiste à compter toutes les boucles présentes sur l'image MET.

Il est important d'utiliser toujours le même type de vecteur de diffraction pour comparer des échantillons. En effet, selon le vecteur de diffraction utilisé la proportion de boucles éteintes sur l'image varie. Comme rappelé par Hirsch et Steeds [128], dans un matériau cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées (*cf*) et comportant une population homogène de boucles dont le vecteur de Burgers est selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , la moitié de ces boucles sont invisibles si le vecteur de diffraction est selon la direction  $\langle 111 \rangle$ ,  $\frac{1}{3}$  des boucles sont éteintes avec  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 200 \rangle$ , et  $\frac{1}{6}$  sont invisibles si  $\mathbf{g}$  est selon  $\langle 220 \rangle$ .

Les boucles sont comptées et mesurées manuellement. Lorsqu'elles apparaissent sous forme d'ellipse, la mesure du diamètre des boucles est effectuée selon le grand axe. L'incertitude sur le diamètre des boucles est liée à l'épaisseur/la netteté de leur contraste. Elle est fixée à 15 % de la valeur mesurée. Le nombre de boucles étudiées est entre 50 et 400 boucles. L'incertitude relative à la mesure de la densité  $d$  est obtenue avec la formule suivante :

$$(6) \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta t}{t}$$

où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $S$  la surface de la zone étudiée et  $N$  le nombre de boucles.

L'incertitude sur le nombre de boucles  $\Delta N$  est liée principalement à l'incertitude statistique, et est égale à  $\sqrt{N}$ . L'incertitude sur la surface  $\Delta S$  est négligeable, car elle est égale à la largeur du trait délimitant la zone d'étude. L'incertitude sur l'épaisseur  $\Delta t$  est liée principalement au fait que dans la zone étudiée l'épaisseur de l'échantillon n'est pas parfaitement constante.  $\Delta t$  est estimé à 10 nm. La relation (6) devient alors :

$$(7) \frac{\Delta d}{d} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{\Delta t}{t}$$

La densité de ligne est obtenue en mesurant la longueur de toutes les lignes présentes dans la zone étudiée à l'aide du logiciel ImageJ. Il est parfois difficile, notamment lorsque les densités sont élevées, de ne pas confondre les lignes et les boucles de dislocation. Nous ferons par conséquent l'hypothèse que tout objet fermé est une boucle dislocation. L'incertitude sur la densité de lignes est définie par :

$$(8) \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta t}{t}$$

avec  $L$  la longueur totale des lignes.

L'incertitude sur la longueur des lignes est négligeable car elle est de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres.  $\Delta S$  est également négligeable pour les mêmes raisons que

précédemment. L'incertitude relative à la mesure de densité est donc principalement liée à l'incertitude sur l'épaisseur.

## II.5. Caractérisations à l'échelle microscopique

Des mesures de Diffraction des Rayons X et de spectroscopie Raman ont été effectuées sur des disques d'UO<sub>2</sub> implantés aux ions. Ces techniques de caractérisations non destructives à l'échelle microscopiques permettent de sonder spatialement un nombre important de grains, jusqu'à environ 3 µm de profondeur (avec du matériel conventionnel), alors que le MET ne permet l'étude fine que d'un ou deux grains. En effet, la taille du faisceau pour la DRX est de l'ordre de 5 mm, ce qui permet de sonder de l'ordre de 10<sup>15</sup> grains, et pour le Raman, la taille du faisceau est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, ce qui comprend une cinquantaine de grains. Les diffractogrammes ont été acquis au LCU, et au LEFCA pour les mesures *in situ* en température. Le diffractomètre utilisé au LEFCA est situé dans une boîte à gants. Il est équipé d'une platine chauffante qui permet de réaliser des recuits *in situ* jusqu'à 1100 °C. L'atmosphère de recuit est également contrôlée par un système de circulation d'un gaz porteur (Ar, Ar + H<sub>2</sub>, ...) [129]. Les deux diffractomètres utilisés sont des modèles Bruker D8. L'acquisition des diffractogrammes a été faite avec un montage de Bragg-Brentano dans la configuration  $\theta$ - $\theta$ , avec des pas de 0,01 °, et des temps de comptage 0,6 s.

Les caractérisations Raman ont été effectuées sur la plateforme JANNuS Saclay, avec un spectromètre Raman du type Renishaw Invia Reflex<sup>TM</sup>, équipé d'un laser solide Nd/Yag doublé en fréquence d'une puissance de 100 mW à une longueur d'onde de 532 nm.

### II.5.1. La Diffraction des rayons X

#### II.5.1.a. Indexation des diffractogrammes

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente (diffusion élastique). Les rayons X sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux. Ce phénomène conduit, lorsque les rayons X frappent un ensemble d'atomes ordonnés (formant un réseau cristallin), à des interférences constructives, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau incident donnés par la loi de Bragg (Cf relation (2)). Les pics du diffractogramme sont donc produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Par la loi de Bragg, il est possible d'associer chaque pic du diffractogramme à une famille de plans réticulaire  $\{hkl\}$ , on parle « d'indexation des pics » (Cf *Figure II.20*).

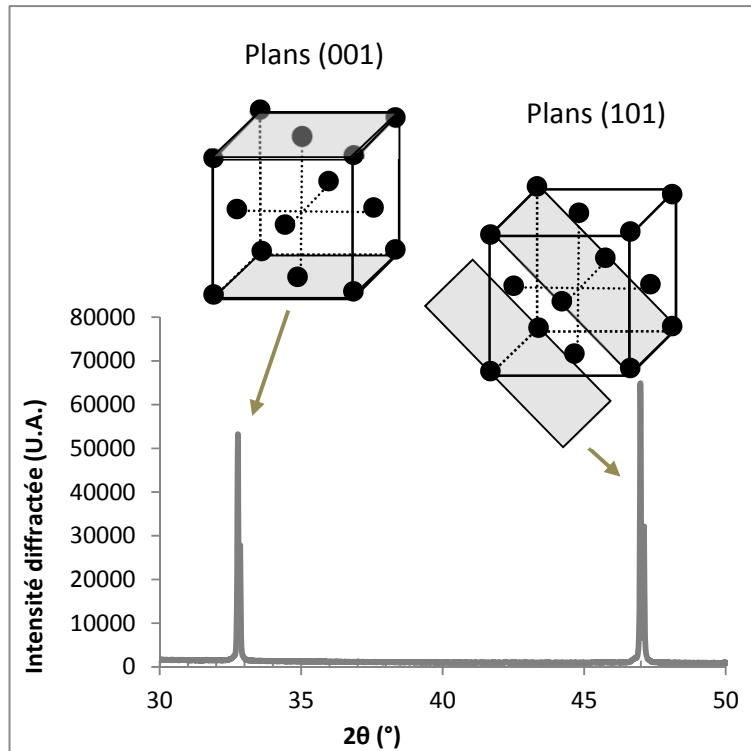


Figure II.20 : Indexation du diffractogramme d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> vierge.

### II.5.1.b. Présentation du montage de Bragg-Brentano en configuration $\theta$ - $\theta$

En diffraction des poudres, le montage le plus utilisé est celui de Bragg-Brentano : le matériau est irradié par un faisceau de rayons X parallèles, de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier effectue une rotation avec un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Un détecteur (ponctuel ou 1D) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon.

Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ », l'échantillon reste en position horizontale alors que le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement autour de lui (Cf **Figure II.21**).

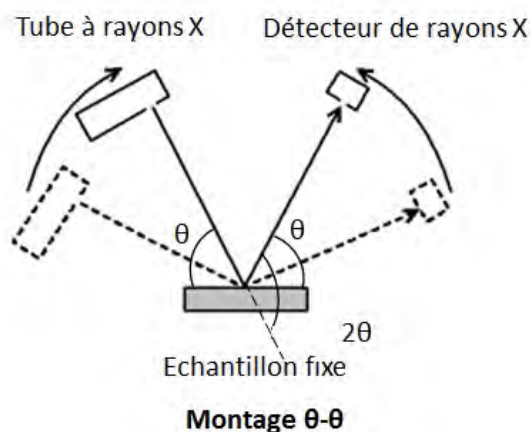


Figure II.21 : Représentation schématique du montage de Bragg-Brentano dans la configuration  $\theta$ - $\theta$ .

Dans le cas de cette configuration symétrique, les plans diffractant sont donc parallèles à la surface de l'échantillon (les plans qui contribuent au signal sont nécessairement orthogonaux à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté). Sachant qu'un échantillon polycristallin massif contient des domaines en tous points semblables à des monocristaux appelés *crystallites*, pour une incidence donnée, seuls les cristallites dont les plans en condition de Bragg sont parallèles à la surface de l'échantillon contribueront au signal (Cf Figure II.22).

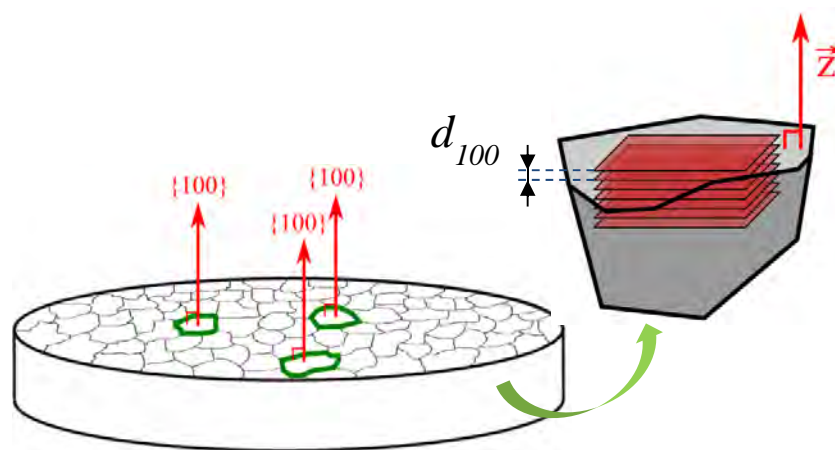


Figure II.22 : Schéma représentant les cristallites diffractant dans le cas d'une mesure en géométrie symétrique.

### II.5.1.c. Diffractogramme de l'UO<sub>2</sub> implanté

Les générateurs à rayons X des diffractomètres utilisés dans cette thèse sont équipés d'une anode en cuivre, qui permet la production d'un faisceau de rayons X de longueurs d'onde  $K_{\alpha 1}$  (1,541 Å) et  $K_{\alpha 2}$  (1,544 Å) dont le rapport des intensités est de  $\frac{I_{K\alpha 2}}{I_{K\alpha 1}} = 0,49$  environ. Ainsi sur le diffractogramme, une famille de plan réticulaire {hkl} est associée à un doublet de pics. Les diffractogrammes sont collectés sur une large gamme angulaire  $2\theta$  (10 °- 120 °). Ainsi, il est possible d'utiliser entre 8 et 13 raies de Bragg pour l'analyse. Les données DRX ont été traitées avec la méthode Rietveld [130] et le logiciel FullProf/ Winplotr [131]. Chaque raie de Bragg a été analysée indépendamment des autres.

Lors d'une irradiation ou implantation ionique, des déformations (élastiques) de la maille cristalline sont engendrées, entraînant une dilatation du réseau, notamment suivant la normale à la surface de l'échantillon (direction z de la **Figure II.23**).

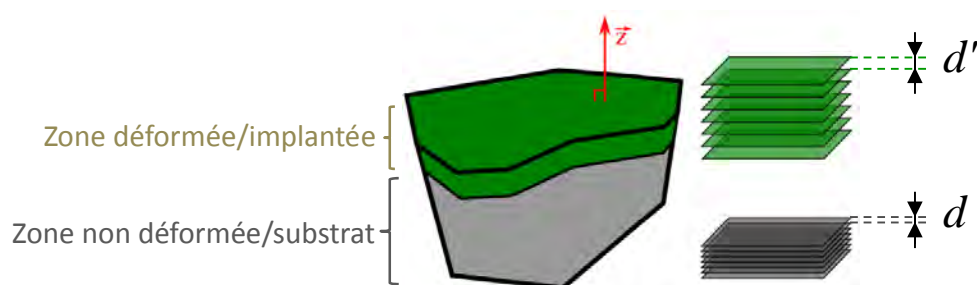


Figure II.23 : Illustration de la zone déformée à la surface d'un grain extrait d'un polycristal ayant subi une implantation ionique.

La position des pics de diffraction est donc décalée vers les faibles angles. Dans le cas des irradiations aux ions, seule la partie proche de la surface de l'échantillon est implantée, donc déformée. Pour les ions et énergies utilisés dans cette thèse (Au 4 MeV, Kr 4 et 27 MeV et Xe 390 keV) la profondeur de pénétration des rayons X (intensité transmise de 10 %) est donnée sur la **Figure II.24**. A l'exception du Kr 27 MeV, pour la plupart des raies de Bragg, la couche implantée ainsi qu'une partie du substrat sont sondées.

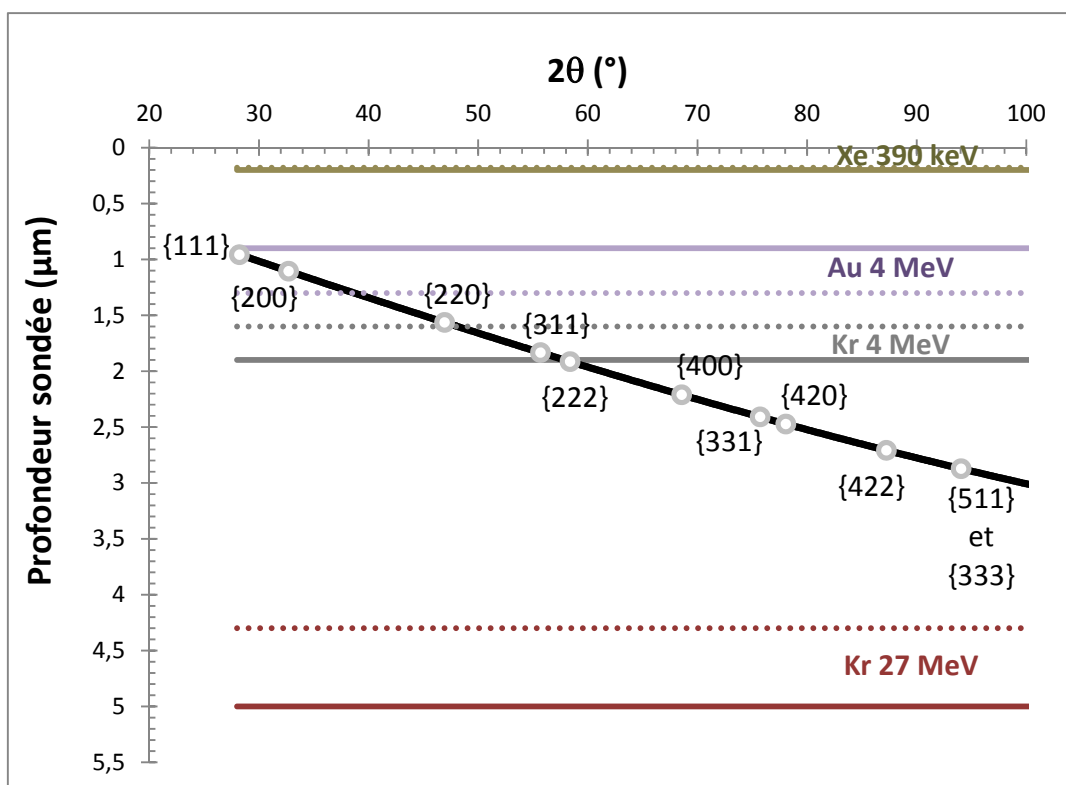


Figure II.24 : Profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les traits pleins et les traits en pointillés symbolisent respectivement la profondeur d'implantation calculée par SRIM et mesurée par MET sur des sections transverses pour les différents ions.

La grande majorité des raies des diffractogrammes sont donc formées d'un doublet de pics correspondant au substrat non implanté et d'un doublet de pics correspondant à la partie implantée (Cf **Figure II.25**). Le fort recouvrement entre ces 4 pics induira nécessairement une difficulté lors de la modélisation de ce type de diagramme et constituera à une source d'erreur supplémentaire.

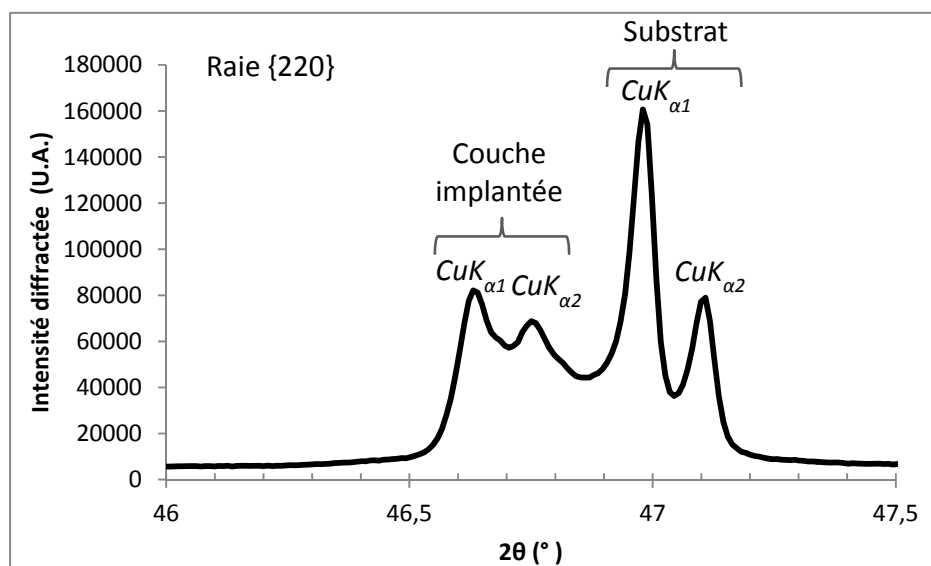


Figure II.25 : Diffractogramme d'un échantillon d' $UO_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, au voisinage d'une raie de Bragg 220.

#### II.5.1.d. Obtention de la déformation élastique et du gonflement libre

En mesurant le décalage angulaire entre le pic dû à l'implantation et le pic correspondant à la partie non implantée de l'échantillon (substrat), il est possible d'en déduire la **déformation élastique normale à la surface de l'échantillon** pour les grains orientés selon la direction  $\langle hkl \rangle$ , notée  $\varepsilon_{zz}(hkl)$  :

$$(9) \quad \varepsilon_{zz}(hkl) \approx \frac{d'_{hkl} - d_{hkl}}{d_{hkl}}$$

avec  $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$

Afin de comparer les irradiations aux ions avec le combustible irradié en réacteur (non contraint par un substrat), il est nécessaire d'introduire le **gonflement libre**, noté  $\frac{S}{3}$ . Celui-ci peut être obtenu grâce à un modèle mécanique proposé par Richard *et al.* [69]. Il suppose que l'implantation ionique induit un gonflement isotrope, limité par la réaction de la partie non-implantée de l'échantillon, supposée infinie. Le gonflement libre s'obtient à partir de la déformation élastique selon les relations suivantes :

$$(10) \quad \frac{S}{3} = \frac{c_{11}}{c_{11} + 2c_{12}} \varepsilon_{zz}^{100}$$

$$(11) \frac{S}{3} = \frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2(C_{11}+2C_{12})} \varepsilon_{ZZ}^{110}$$

$$(12) \frac{S}{3} = \frac{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}{3(C_{11}+2C_{12})} \varepsilon_{ZZ}^{111}$$

avec  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  respectivement égaux à 389, 119 et 60 GPa [132]. Donc à partir des déformations élastiques mesurées  $\varepsilon_{zz}(hkl)$  pour les raies de Bragg 111, 110 et 100, ainsi que pour leurs harmoniques, nous pouvons calculer le gonflement libre.

Le gonflement libre peut directement être comparé à la variation du paramètre de maille mesuré sur le combustible irradié en réacteur  $\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)$ .

### II.5.1.e. Calcul de la micro-distorsion $\varepsilon$

#### **Principe de la méthode de Williamson-Hall**

Les raies de diffraction obtenues expérimentalement présentent toujours une certaine largeur. L'élargissement des raies provient de deux sources :

- une contribution d'origine instrumentale (alignement du diffractomètre non parfait, divergence axiale des faisceaux incident/diffractés...)
- une contribution due à l'échantillon (taille des cristallites, micro-distorsions...)

La largeur des raies est évaluée à l'aide de la largeur à mi-hauteur (FWHM, noté H) et de la largeur intégrale ( $\beta$ ). Celle-ci est définie comme la surface du pic divisée par son intensité maximale.

Selon le type de fonction utilisée pour modéliser les raies (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-fonction de Voigt...), l'élargissement total ( $\beta_{tot}$ ) s'exprime de différentes manières, par exemple :

$$\text{Dans le cas de Gaussiennes : } \beta_{tot}^2(2\theta) = \beta_{mat}^2(2\theta) + \beta_{inst}^2(2\theta)$$

$$\text{Dans le cas de Lorentziennes : } \beta_{tot}(2\theta) = \beta_{mat}(2\theta) + \beta_{inst}(2\theta)$$

Pour déterminer l'élargissement d'origine instrumentale, un diffractogramme de référence est habituellement utilisé : il est collecté sur un matériau pour lequel toutes les sources d'élargissement peuvent être négligées à l'exception des effets dus à l'instrument. La poudre de  $\text{LaB}_6$  est très souvent utilisée comme composé de référence.



Dans la méthode Williamson-Hall [133], la contribution liée au matériau peut être considérée comme la somme de l'élargissement lié à la taille des cristallites et de l'élargissement lié aux micro-distorsions.

$$(13) \beta_{mat} = \beta_{cris} + \beta_{microdis}$$

Les micro-distorsions correspondent potentiellement à plusieurs modifications structurales, telles que les défauts étendus, les fautes d'empilement, ou encore la présence de micro ou nano domaines désorientés. La **Figure II.26** illustre l'origine de l'élargissement des raies dû à la présence d'un défaut dans un cristallite.

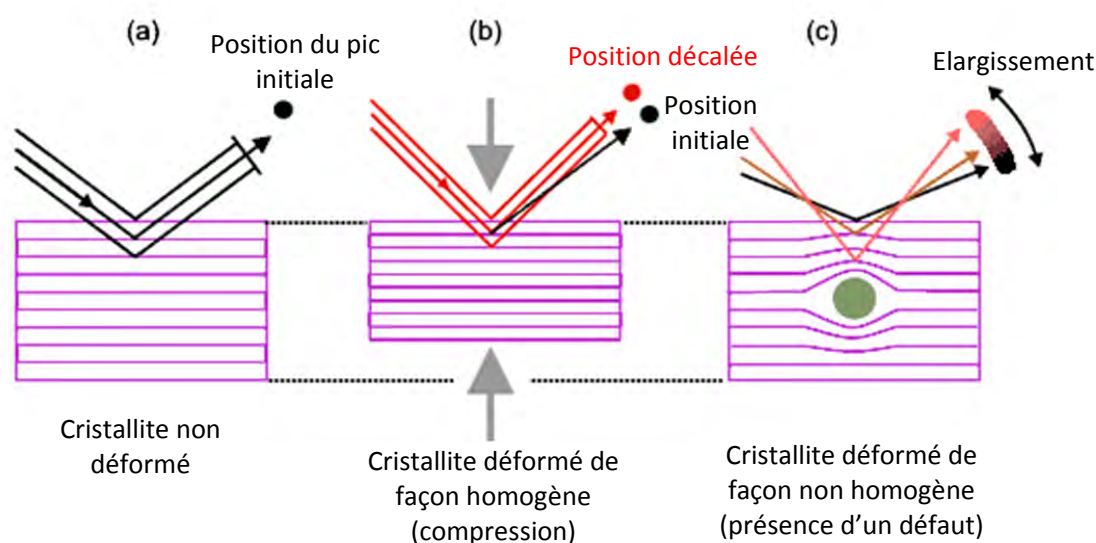


Figure II.26 : Illustration de l'élargissement des raies due à la déformation inhomogène d'un cristallite (présence d'un défaut).

D'après la loi de Scherrer, l'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime selon la formule suivante :

$$(14) \beta_{cris} = \frac{\lambda}{l \cos\theta}$$

avec  $l$  la taille moyenne des cristallites.

L'élargissement dû à la présence de micro-distorsions est donné par :

$$(15) \beta_{microdis} = 4 \varepsilon \tan\theta$$

avec  $\varepsilon$  le taux de micro-distorsion.

Donc l'équation (13) devient :

$$(16) \beta_{mat} = \frac{\lambda}{l \cos\theta} + 4 \varepsilon \tan\theta$$

En multipliant l'équation (16) par  $\cos\theta$ , on obtient :

$$(17) \beta_{mat} \cos\theta = \frac{\lambda}{l} + 4 \varepsilon \sin\theta$$

Ainsi, en traçant la droite  $\beta_{mat} \cos\theta$  en fonction de  $\sin\theta$ , il est possible de déterminer le taux de micro-distorsion  $\varepsilon$  à partir du coefficient directeur A de la droite :  $\varepsilon = \frac{A(\pi/180)}{4}$ . Le but du paragraphe à venir est de détailler la méthode de calcul pour obtenir  $\beta_{mat}$  pour les différentes raies de diffraction.

### **Application de la méthode de Williamson-Hall à notre étude**

Pour ajuster la forme de chaque pic, nous avons utilisé la fonction de pseudo-Voigt. Il s'agit de la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne ayant la même position et la même aire. Cette fonction est définie selon la formule suivante :

$$(18) PV(x) = \eta \cdot L(x) + (1-\eta) \cdot G(x)$$

avec  $\eta$ , le facteur de « mélange », appelé facteur de Lorentz.

Les paramètres H et  $\beta$  (respectivement la largeur à mi-hauteur FWHM et la largeur intégrale) présentent tous les deux une contribution lorentzienne  $H_L$  et  $\beta_L$ , et une contribution gaussienne  $H_G$  et  $\beta_G$ .

Les largeurs à mi-hauteur d'origine instrumentale et totales, gaussiennes ( $H_{G_{i=inst, tot}}$ ) et lorentziennes ( $H_{L_{i=inst, tot}}$ ), ont été obtenues dans notre cas à partir des formules suivantes :

$$(19) H_{G_i} = \sqrt{U_i \tan^2\theta + V_i \tan\theta + W_i}, i = inst, tot \text{ (loi de Cagliotti)}$$

$$(20) H_{L_i} = X_i \tan\theta + \frac{Y_i}{\cos\theta}, i = inst, tot$$

avec les paramètres  $U_i$ ,  $V_i$ ,  $W_i$ ,  $X_i$  et  $Y_i$  obtenus grâce à l'affinement du profil des raies de diffraction du composé de référence et de l'échantillon étudié. La poudre  $LaB_6$  a été utilisée

comme composé de référence pour les mesures réalisées au LCU et un échantillon d'UO<sub>2</sub> vierge pour les mesures effectuées au LEFCA.

A partir des largeurs à mi-hauteur, il est possible de calculer les largeurs intégrales totales et instrumentales pour les contributions lorentziennes ( $\beta_{L\_inst}$ ,  $\beta_{L\_tot}$ ) et gaussiennes ( $\beta_{G\_inst}$ ,  $\beta_{G\_tot}$ ) :

$$(21) \beta_{G\_i} = \frac{1}{2} H_{G\_i} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}}$$

$$(22) \beta_{L\_i} = \frac{\pi}{2} H_{L\_i} \text{ avec } i = tot, inst$$

Les largeurs intégrales liées au matériau, gaussiennes et lorentziennes ( $\beta_{G\_mat}$ ,  $\beta_{L\_mat}$ ) s'obtiennent alors à partir des formules suivantes :

$$(23) \beta_{G\_mat} = \sqrt{\beta_{G\_tot}^2 - \beta_{G\_inst}^2}$$

$$(24) \beta_{L\_mat} = \beta_{L\_tot} - \beta_{L\_inst}$$

Enfin, la largeur intégrale liée au matériau peut être approximée par la formule suivante [134] :

$$(25) \beta_{mat} = \frac{\beta_{G\_mat}}{-0.5\gamma\sqrt{\pi}+0.5\sqrt{\pi\gamma^2+4}-0.234\gamma e^{-2.176\gamma}} \text{ avec } \gamma = \frac{\beta_{L\_mat}}{\sqrt{\pi}\beta_{G\_mat}}$$

## II.5.2. La spectroscopie Raman

### II.5.2.a. Obtention des spectres Raman

La technique Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Le principe de fonctionnement du spectromètre Raman conventionnel utilisé au cours de cette thèse est le suivant :

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$(26) E_0 = h\nu_0$$

avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu_0$  la fréquence de la radiation incidente (Hz).

Les photons diffusés inélastiquement, c'est-à-dire avec une variation d'énergie (diffusion Raman), sont ensuite redirigés vers le spectromètre, constitué d'un monochromateur et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device). Cette diffusion inélastique correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière, correspondant à une transition vibrationnelle. Si la fréquence  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour le matériau (et perte d'énergie pour le photon) ; on alors parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour le matériau (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive. Ainsi, dans un spectre Raman les positions de bandes correspondent aux fréquences de vibration caractéristiques des liaisons atomiques. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'ondes. Le nombre d'ondes  $\nu$  est défini par la relation suivante :

$$(27) \nu = \frac{1}{\lambda}$$

avec  $\nu$  le nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ), et  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation (cm)

L'ensemble des radiations diffusées, analysées par un spectromètre, forme le spectre Raman de l'échantillon. Bien que celui-ci paraisse symétrique sur l'échelle des fréquences de part et d'autre de la radiation Rayleigh, on constate que les intensités décroissent rapidement du côté anti-Stokes, si bien que l'on n'utilise habituellement que la partie Stokes du spectre.

### **II.5.2.b. Spectre Raman de l' $\text{UO}_2$ vierge**

La symétrie de la matière détermine l'activité des modes vibrationnels, ce qui est à l'origine du nombre de pics observés dans le spectre Raman. Les changements de symétrie peuvent alors lever des dégénérescences de modes ou activer les vibrations inactives en Raman.

Selon la structure cubique avec le groupe ponctuel  $O_h$ , la théorie des groupes prédit pour l' $\text{UO}_2$  stœchiométrique non irradié un mode Raman unique ( $T_{2g}$ ) [135] [136]. Cette bande associée au phonon  $T_{2g}$  est positionnée à  $445 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic représente l'énergie de vibration symétrique de la liaison U-O.

Dans le cas de l' $\text{UO}_2$  polycristallin, une bande supplémentaire entre  $550$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ , de faible intensité, est également observée. Cette bande est attribuée aux défauts intrinsèques à l'échantillon massif [137] ou à la présence de joints de grain [138] [139]. Selon le type de laser utilisé (vert ou rouge) cette bande semble entrer en résonance, et est plus ou moins visible (*Cf Figure II.27*).

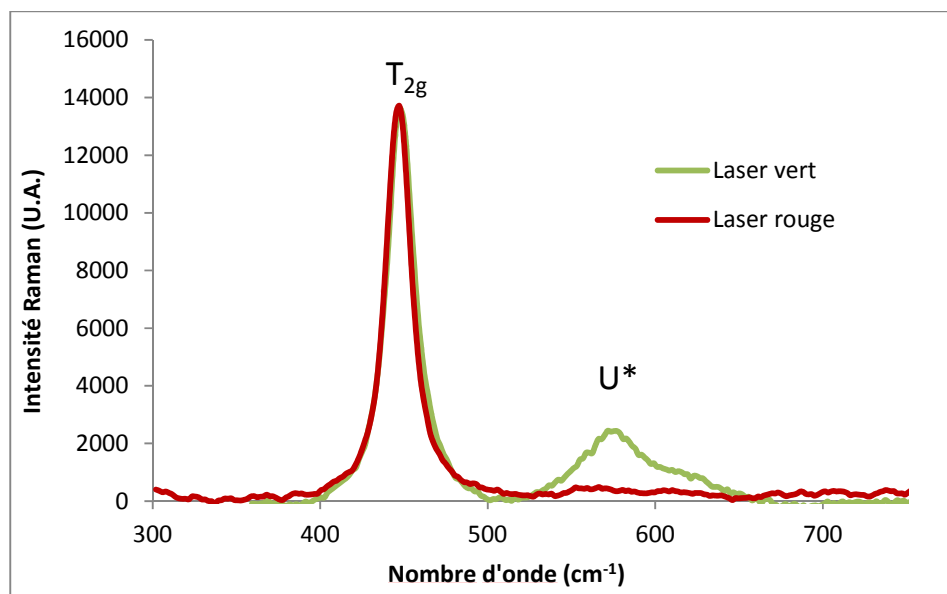


Figure II.27 : Spectres Raman de l' $\text{UO}_2$  vierge polycristallin recuit à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  4 h obtenus avec des lasers vert ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) et rouge ( $\lambda = 633\text{ nm}$ ) [140].

### II.5.2.c. Spectre Raman de l' $\text{UO}_2$ irradié

Pour les échantillons d' $\text{UO}_2$  irradiés, on observe l'augmentation de cette bande de défauts, entre  $500$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ , comme illustré sur la **Figure II.28** dans le cas de l'implantation d'hélium  $25\text{ MeV}$  dans  $\text{UO}_2$  [139]. Ce massif de défauts est une signature des modifications structurales induites par l'irradiation. Le pic centré en  $575\text{ cm}^{-1}$ , appelé  $\text{U}_2$ , apparaît à la même position que le mode Raman LO (Longitudinal Optical) interdit dans le cas de l' $\text{UO}_2$  vierge sans défauts [145]. La corrélation entre les pics constituant le massif ( $\text{U}_1$ ,  $\text{U}_2$  et  $\text{U}_3$ ) avec un type de défauts particulier est encore en voie de discussion.

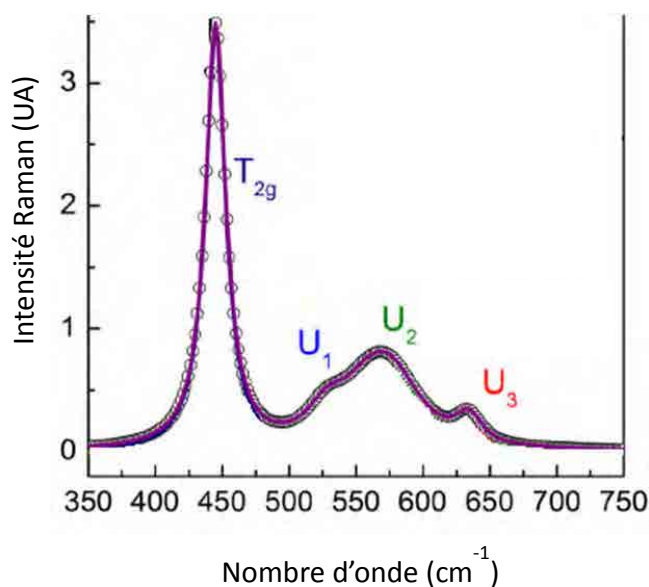


Figure II.28 : Spectre Raman de l' $\text{UO}_2$  irradié aux ions hélium 25 MeV, obtenu avec un laser rouge [139].

Pour analyser les pics Raman, nous les avons ajustés avec le logiciel Origin9.1. La position d'une raie  $\omega_c$  est due à la fréquence vibrationnelle d'une liaison isolée, mais peut aussi dépendre des interactions avec l'environnement. Dans le cas de la présence de contraintes externes (température, pression, ...), la raie correspondante change sa position de  $\Delta\omega$ . La largeur des pics à mi-hauteur est reliée à la structure du matériau : plus il y a de défauts, plus les bandes s'élargissent. L'intensité des pics peut être reliée au nombre de liaisons présentes (concentration). Cependant, l'intensité des pics est très dépendante des conditions de mesure (focalisation, zone étudiée, orientation des grains...). Néanmoins, dans le cas des mesures réalisées *in situ* sur la plateforme JANNuS de Saclay, le faisceau reste sur la même zone du même échantillon ; ce qui peut nous permettre de comparer quantitativement l'intensité des pics.

## II.6. Conclusion

Cette étude, dont la finalité était de déterminer les mécanismes d'évolution des défauts étendus dans le combustible  $\text{UO}_2$  sous irradiation, de caractériser ces défauts étendus, de comprendre l'impact respectif de divers paramètres d'irradiation sur leur évolution, et de corréler leur présence avec les déformations induites lors de l'irradiation, a été conduite selon une démarche expérimentale basée sur des expériences à effets séparés. Celle-ci repose sur un couplage entre implantations/irradiations aux ions avec des caractérisations fines au Microscope Electronique en Transmission, en Diffraction des rayons X et en spectroscopie Raman. Les faisceaux d'ions sont utilisés pour simuler la production de produits de fission ainsi que l'endommagement qu'ils

génèrent à l'intérieur du combustible. Leur utilisation offre l'opportunité d'étudier séparément les contributions des différents paramètres en jouant sur les conditions d'irradiation, ainsi que l'avantage de manipuler des échantillons de faible activité.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les caractéristiques des échantillons d' $\text{UO}_2$  étudiés dans cette thèse : des disques massifs de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et des lames minces de 100 nm d'épaisseur en moyenne. Ces échantillons ont été irradiés/implantés aux ions sur les plateformes JANNuS d'Orsay et de Saclay, et certains ont ensuite été recuits. Ces deux dispositifs nous permettent d'effectuer des implantations/irradiations à diverses températures et avec différents ions, dans des gammes d'énergie et de fluence variant sur plusieurs ordres de grandeur, tout en gardant un contrôle précis des paramètres d'irradiation. Une étude paramétrique conséquente a donc été mise en place dans cette thèse afin de dé-corréler l'effet des différents paramètres d'irradiation. L'ensemble des échantillons et des conditions d'irradiation/d'implantation est donné en *Annexe 3*, ainsi que le plan d'expérience.

Les différentes techniques de caractérisations employées apportent des informations complémentaires, à différentes échelles : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman, grâce à la taille micrométrique des faisceaux permettent d'obtenir des données dues à la contribution de plusieurs grains ; ce qui garantit une certaine statistique. Elles permettent de suivre à l'échelle microscopique l'évolution de la déformation élastique et de micro-distorsion ; alors que la microscopie électronique en transmission nous permet d'observer directement les défauts étendus à l'échelle nanoscopique. A partir des disques implantés, il est possible d'extraire des lames de microscopie par FIB dans lesquelles la répartition des défauts est visible en fonction de la profondeur d'implantation. De cette manière, nous pouvons directement corréler l'évolution des déformations élastiques et des micro-distorsions avec l'évolution des défauts étendus.

Enfin, la réalisation d'irradiations/d'implantations aux ions (JANNuS Orsay) et de recuits thermiques (CEMES), directement sur des lames minces, permet de suivre *in situ* au MET l'évolution des défauts étendus sous irradiation et/ou en température. Ces expériences sont parfaitement adaptées à l'étude des mécanismes de nucléation, de grossissement et de recuit des défauts étendus induits par irradiation.

# Chapitre III

---

## Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans $\text{UO}_2$

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>96</b>
<b>III.2. Méthodologie .....</b>	<b>96</b>
III.2.1. Orientation du grain étudié.....	97
III.2.2. Détermination des vecteurs de Burgers.....	97
III.2.3. Détermination des plans d'habitat et de glissement.....	99
III.2.4. Détermination de la nature des boucles.....	106
<b>III.3. Caractéristiques des boucles induites par irradiation aux ions.....</b>	<b>109</b>
III.3.1. Cas des petites boucles (< 10 nm).....	109
III.3.2. Cas des boucles de taille moyenne (entre 10 et 80 nm).....	110
III.3.3. Discussion .....	113
<b>III.4. Caractéristiques des lignes induites par irradiation aux ions.....</b>	<b>114</b>
III.4.1. Implantation à température ambiante .....	114
III.4.2. Implantations en température .....	116
III.4.3. Discussion .....	119
<b>III.5. Comparaison entre irradiations aux ions et irradiation en pile .....</b>	<b>120</b>
III.5.1. Conditions expérimentales .....	120
III.5.2. Etude des boucles de dislocation.....	121
III.5.3. Etude des lignes de dislocation.....	122
III.5.4. Discussion .....	124
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>124</b>



## Chapitre III - Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation dans UO<sub>2</sub>

### III.1. Introduction

Les différentes études issues de la littérature montrent, qu’au cours de l’irradiation, des boucles de dislocation sont induites dans le combustible UO<sub>2</sub> et évoluent en lignes de dislocation [15] [37] [40]. Les caractéristiques des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> par irradiations aux ions, aux neutrons ou aux électrons, présentent une dispersion. Les boucles semblent plutôt être de nature interstitielle ; mais leur vecteur de Burgers, selon les directions  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ , de même que leur plan d’habitat ne sont pas clairement définis. Ensuite, à notre connaissance, il n’y a pas d’étude disponible dans la littérature sur les caractéristiques des lignes de dislocation induites par irradiation dans UO<sub>2</sub>. Pour la suite de notre étude, il est important de connaître ces caractéristiques, afin par exemple, de déterminer leurs mouvements possibles (glissement planaire simple, glissement dévié, montée, pencil glide...). La cinétique d’évolution de ces défauts étendus est ainsi reliée à ces caractéristiques.

Dans ce chapitre, nous déterminerons les caractéristiques des boucles et lignes de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> par des irradiations aux ions. L’étude sera menée sur plusieurs éléments, afin d’obtenir les résultats les plus représentatifs possible. Les irradiations réalisées sur les plateformes JANNuS d’Orsay et de Saclay, seront faites directement sur des lames minces ou sur des disques massifs à différentes températures et fluences et avec divers ions. Il sera ainsi possible d’étudier l’impact des conditions d’irradiation sur les caractéristiques des défauts étendus. Enfin, une comparaison avec un échantillon irradié en réacteur, réalisée à l’Institut des Transuraniens (ITU) de Karlsruhe, sera également présentée afin de valider l’utilisation des faisceaux d’ions dans le cadre de l’étude des défauts du combustible sous irradiation.

Un des buts de l’étude est que ces informations sur la structure des boucles et des lignes de dislocation puissent être directement utilisées dans les codes de calcul (de dynamique d’amas par exemple) afin d’améliorer la modélisation du comportement du combustible sous irradiation.

### III.2. Méthodologie

Dans cette partie, au travers de trois exemples caractéristiques (deux boucles, notées 1 et 2, et une ligne, notée 3), nous allons présenter la méthodologie mise en place pour déterminer les caractéristiques des boucles et des lignes de dislocation dans le combustible irradié aux ions et en pile. Les caractérisations MET du combustible irradié aux ions ont été réalisées au CEMES, et à l’Institut des Transuraniens (ITU) pour le combustible irradié en réacteur.

Nous présenterons la méthodologie pour déterminer :

- Tout d'abord les vecteurs de Burgers  $\mathbf{b}$
- Puis, les plans d'habitat ou de glissement des boucles et des lignes
- Enfin, la nature des boucles

### III.2.1. Orientation du grain étudié

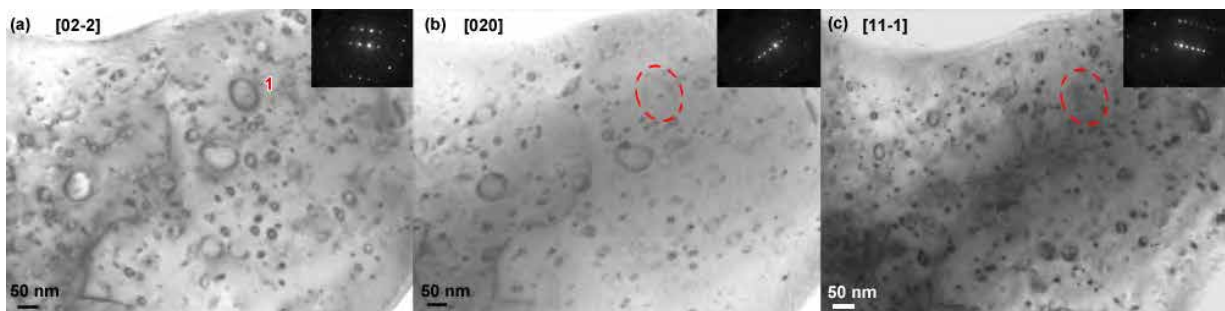
Dans un premier temps, il est important de connaître l'orientation du grain où se situent les dislocations par rapport au faisceau d'électrons. Pour ce faire, il convient de tracer la projection stéréographique du grain (position des traces des plans et des directions), et par conséquent son orientation à tilt nul. Nous avons procédé comme indiqué dans l'*Annexe 4*, ou en utilisant le logiciel CaRIne (V3.1) [141].

### III.2.2. Détermination des vecteurs de Burgers

La direction du vecteur de Burgers s'obtient en utilisant le critère d'extinction  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ , avec  $\mathbf{g}$  le vecteur diffraction, et  $\mathbf{b}$  le vecteur de Burgers. En général, on doit trouver deux vecteurs de diffraction différents  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$  qui éteignent la dislocation. Le vecteur perpendiculaire à ces deux vecteurs de diffraction, sera par conséquent le vecteur de Burgers de cette dernière.

#### III.2.2.a. Boucle 1

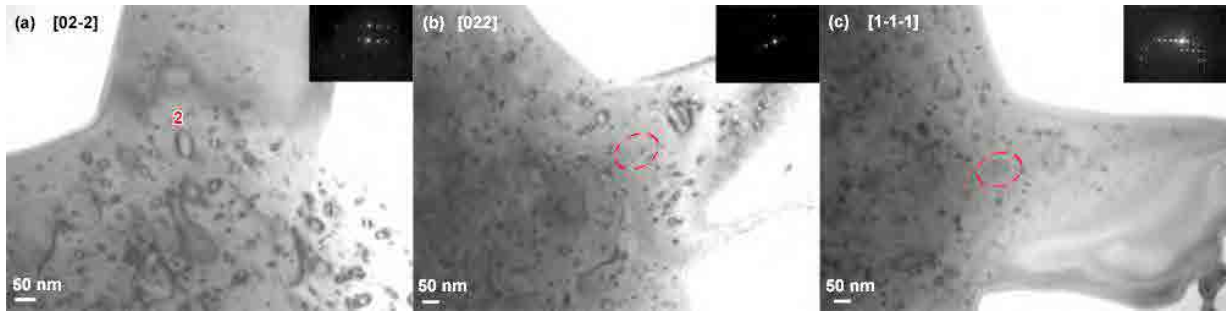
La *Figure III.1* illustre, dans le cas de la boucle notée 1, ses extinctions successives. Cette dernière est éteinte pour  $\mathbf{g}_1 = [020]$  et pour  $\mathbf{g}_2 = [11\bar{1}]$ . Un seul vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  vérifie la condition  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$  pour ces deux vecteurs de diffraction ci-dessus ; ce vecteur est donc parallèle à  $[101]$ .



*Figure III.1* : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction. (a) boucle 1 induite dans  $\text{UO}_2$  par une implantation aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 25 °C et, allumée pour  $\mathbf{g} = [02\bar{2}]$ , (b) éteinte pour  $\mathbf{g} = [020]$ , (c) éteinte pour  $\mathbf{g} = [11\bar{1}]$ .

### III.2.2.b. Boucle 2

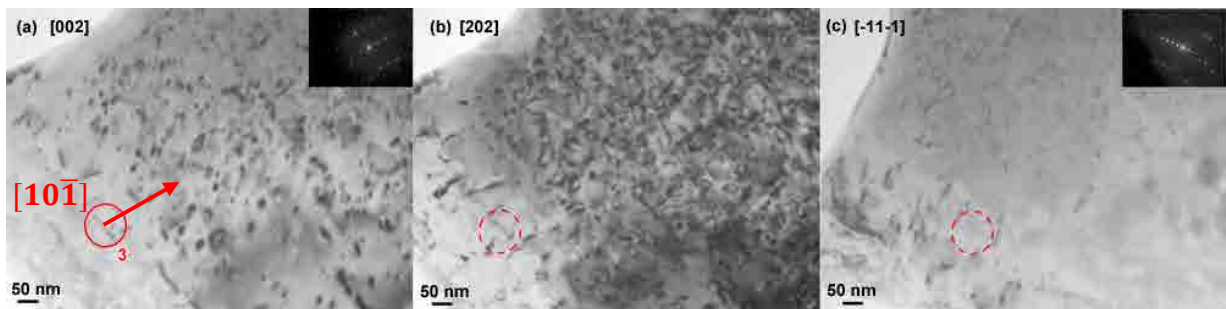
La **Figure III.2** regroupe les extinctions de la boucle notée 2. Cette dernière est éteinte pour  $\mathbf{g}_1 = [022]$  et  $\mathbf{g}_2 = [1\bar{1}\bar{1}]$ . Son vecteur de Burgers est donc parallèle à  $[01\bar{1}]$ .



**Figure III.2 :** Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction. (a) de la boucle 2 induite dans  $UO_2$  par une implantation aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 25 °C, allumée pour  $\mathbf{g} = [02\bar{2}]$ , (b) éteinte pour  $\mathbf{g} = [022]$ , (c) éteinte pour  $\mathbf{g} = [1\bar{1}\bar{1}]$ .

### III.2.2.c. Ligne 3

La **Figure III.3** regroupe les extinctions de la ligne notée 3. Cette dernière est éteinte pour  $\mathbf{g}_1 = [202]$  et  $\mathbf{g}_2 = [\bar{1}1\bar{1}]$ . Son vecteur de Burgers est donc parallèle à  $[10\bar{1}]$ . Comme indiqué sur la **Figure III.3 (a)**, le vecteur de Burgers fait un angle proche de 90 ° avec la ligne de dislocation. Elle est donc de type mixte, mais proche de la direction coin (Cf Chapitre I, partie I.4.1).



**Figure III.3 :** Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction. (a) de la ligne 3 induite dans  $UO_2$  par une implantation aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 800 °C, allumée pour  $\mathbf{g} = [002]$ , (b)  $\mathbf{g} = [202]$  ligne 3 éteinte, (c)  $\mathbf{g} = [\bar{1}1\bar{1}]$  ligne 3 éteinte.

### III.2.3. Détermination des plans d'habitat et de glissement

#### III.2.3.a. Plan d'habitat des boucles

Les boucles induites par irradiation sont généralement formées par une condensation, sous forme de disque, d'interstitiels ou de lacunes venant du solide [15] [37] (Cf Chapitre I, partie I.4.1). Le plan d'habitat correspond alors au plan additionnel (boucle interstitielle) ou au plan manquant d'atomes (boucle lacunaire). Les plans d'habitat des boucles peuvent être déduits de la variation de leur diamètre avec l'angle de tilt  $\alpha$ . En effet, si leur plan d'habitat est perpendiculaire au faisceau d'électrons, elles présenteront un diamètre maximal, au contraire si leur plan d'habitat est parallèle au faisceau d'électron elles apparaîtront sous forme rectiligne (diamètre nul). En inclinant progressivement l'échantillon, on peut donc voir les boucles s'élargir ou s'affiner et en déduire leur plan d'habitat (Cf **Figure III.4**). Ainsi lorsque les boucles apparaissent rectilignes, leur plan d'habitat correspond à la famille de plans qui diffractent. La normale  $n$  à ce plan est alors confondue avec le vecteur de diffraction  $g$ .

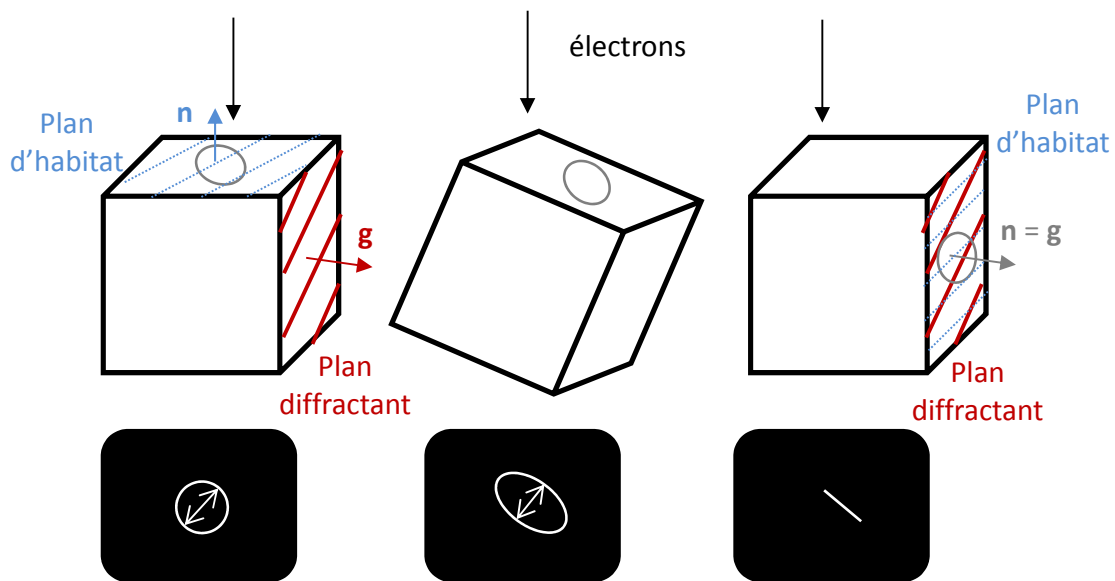


Figure III.4 : Illustration de l'évolution du diamètre d'une boucle de dislocation (indiqué par la double flèche blanche) en fonction de l'angle de tilt.

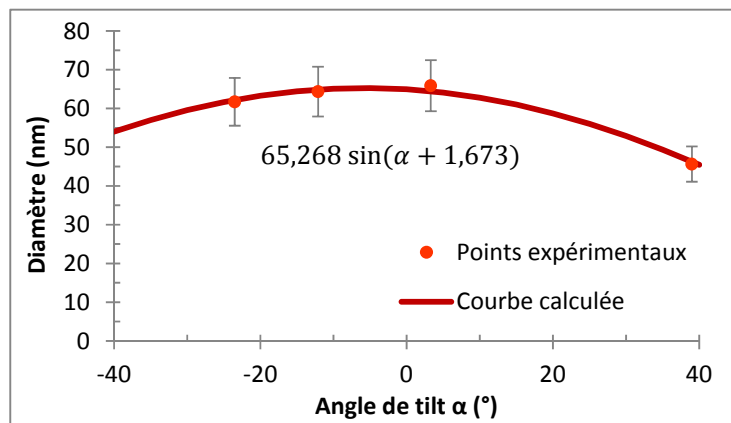
Cependant, le porte échantillon ne pouvant tilter que de  $\pm 40^\circ$ , il n'est pas toujours possible d'imager les boucles sous forme rectiligne. Ce qui est le cas lorsque le plan d'habitat de la boucle est proche du plan de lame.

Pour déduire l'angle de tilt  $\alpha_0$  correspondant au diamètre nul des boucles, nous avons modélisé la variation de leur diamètre en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , avec une fonction sinusoïdale de la forme  $D\sin(\alpha+\varphi)$ , avec  $D$  le diamètre maximal des boucles et  $\varphi$  la phase. Pour cela, nous avons

minimisé la fonction  $\chi^2$  suivante :  $\chi^2(D, \varphi) = \sum_{i=1}^n [D \sin(\alpha_i + \varphi) - d_i]^2$  avec la méthode *fminsearch* du logiciel Scilab, qui repose sur la méthode numérique des simplexes de Nelder et Mead [142]. Ainsi, le diamètre des boucles est nul ( $D \sin(\alpha_0 + \varphi) = 0$ ), lorsque  $\alpha_0 \equiv -\varphi [\pi]$ . Une solution équivalente consiste à repérer l'angle de tilt pour lequel le diamètre est maximal. Dans ce cas, la boucle est imagée avec son plan d'habitat perpendiculaire au faisceau d'électrons (Cf **Figure III.4**). La normale au plan d'habitat est donc perpendiculaire au vecteur de diffraction.

### Cas de la Boucle 1

Dans le cas de la boucle 1 (Cf **Figure III.1 (a)**), la variation de son diamètre en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$  est reportée sur la **Figure III.5**. La solution correspondant au diamètre nul de la boucle 1 est  $\alpha_0 \equiv -84^\circ [\pi]$ .



**Figure III.5** : Evolution du diamètre de la boucle 1 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , pour la configuration  $\beta_{rot} = 0^\circ$ .

La représentation stéréographique, donnée par la **Figure III.6 (a)**, est associée aux points obtenus sur la **Figure III.5**. Comme nous l'avons expliqué dans le *Chapitre II*, de par la géométrie de l'échantillon et l'énergie des électrons, les plans qui diffractent sont parallèles au faisceau d'électrons, et le vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$  est confondu avec la normale  $\mathbf{n}$  à ces plans. Par exemple si l'on souhaite faire diffracter le plan (101), il faut amener la normale à ce plan (entourée en rouge sur la **Figure III.6 (a)**) sur le cercle de la représentation stéréographique ; c'est-à-dire qu'il faut tilter en  $\alpha$  l'échantillon de  $-83^\circ$ .

L'angle  $\alpha_0$  est placé sur la représentation stéréographique (Cf **Figure III.6 (a)**). Cette dernière est précise à  $\pm 4^\circ$ . En faisant l'hypothèse que les boucles se trouvent dans les plans principaux ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  ou  $\{111\}$ ), la solution  $\alpha_0$  est à  $1^\circ$  de la direction [101]. La normale  $\mathbf{n}$  au plan d'habitat de la boucle 1 est donc parallèle à la direction [101]. Ainsi, la boucle 1 devrait apparaître rectiligne en tiltant l'échantillon de  $-83^\circ$ . Elle est donc **prismatique pure**. Son vecteur de Burgers, parallèle à [101] (Cf *III.2.2.a*), est perpendiculaire à son **plan d'habitat (101)**. La

courbe de la **Figure III.5** montre aussi que le maximum du diamètre est atteint pour  $\alpha \sim 5^\circ$ . Pour cet angle d'inclinaison, la boucle est vue "le plus à plat possible". La normale au plan d'habitat est donc à  $90^\circ$  de cet angle, soit à sur la projection stéréographique (**Figure III.6 (a)**), cela correspond effectivement à la direction [101], la plus proche de l'axe des électrons.

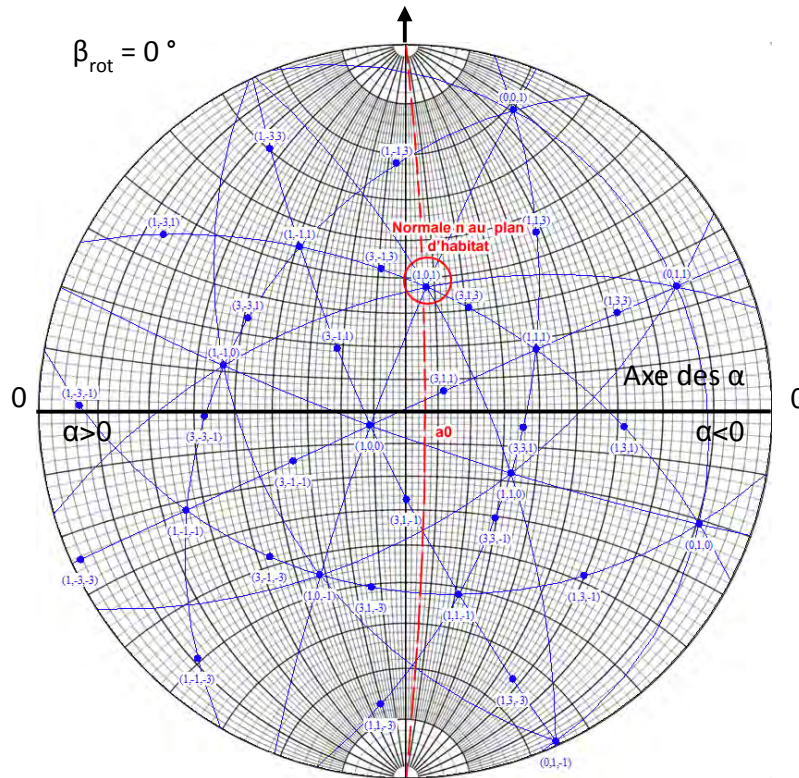


Figure III.6 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan d'habitat de la boucle 1 (précision  $\pm 4^\circ$ ). Dans l'intervalle  $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$ , la solution correspondant au diamètre nul de la boucle est  $\alpha_0 = -84^\circ$ , soit la normale  $\mathbf{n}$  au plan (101).

### Cas de la Boucle 2

Dans le cas de la boucle 2, la **Figure III.7** présente la variation du diamètre de cette dernière avec l'angle de tilt. On peut clairement voir sur la **Figure III.7 (d)** que la boucle 2 est rectiligne pour  $\alpha = -35^\circ$ .

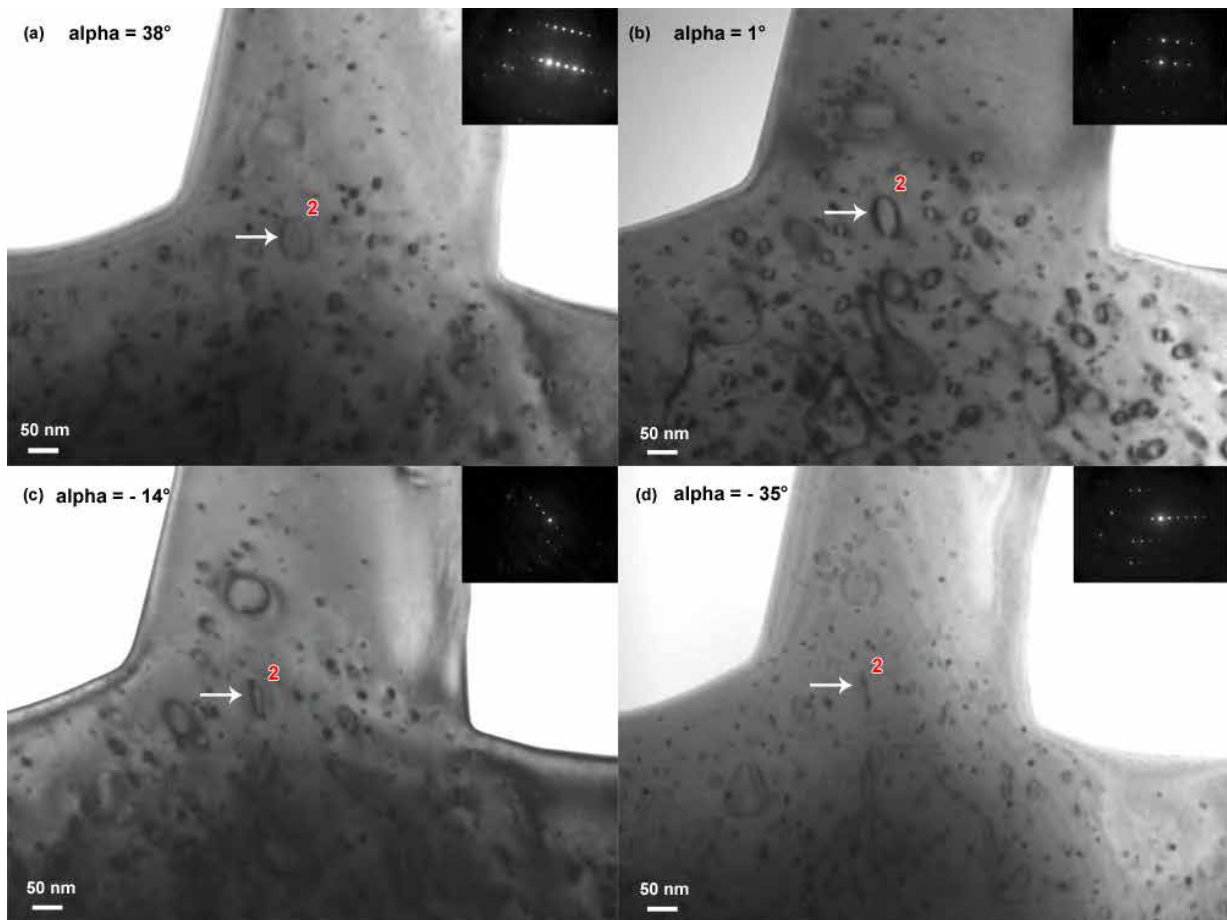


Figure III.7 : Images MET (BF) illustrant la variation de diamètre de la boucle 2 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , (a)  $\alpha = 38^\circ$ , (b)  $\alpha = 1^\circ$ , (c)  $\alpha = -14^\circ$ , (d)  $\alpha = -35^\circ$ .

Sur la représentation stéréographique correspondant à ces images MET (Cf **Figure III.8 (a)**), ce diamètre nul est obtenu pour un vecteur de diffraction selon la direction  $[1\bar{1}1]$ . La normale à son plan d'habitat est donc parallèle à  $[1\bar{1}1]$ . Son vecteur de Burgers étant parallèle à  $[01\bar{1}]$  (Cf **III.2.2.b**), la boucle 2 n'est donc pas parfaitement prismatique, puisque son vecteur de Burgers n'est pas perpendiculaire à son plan d'habitat ( $1\bar{1}1$ ). En revanche, comme on peut le voir sur la représentation stéréographique, le vecteur de Burgers (entouré en orange), n'est pas contenu dans le plan d'habitat (matérialisé en trait continu rouge). Il ne s'agit donc pas d'une boucle glissile.

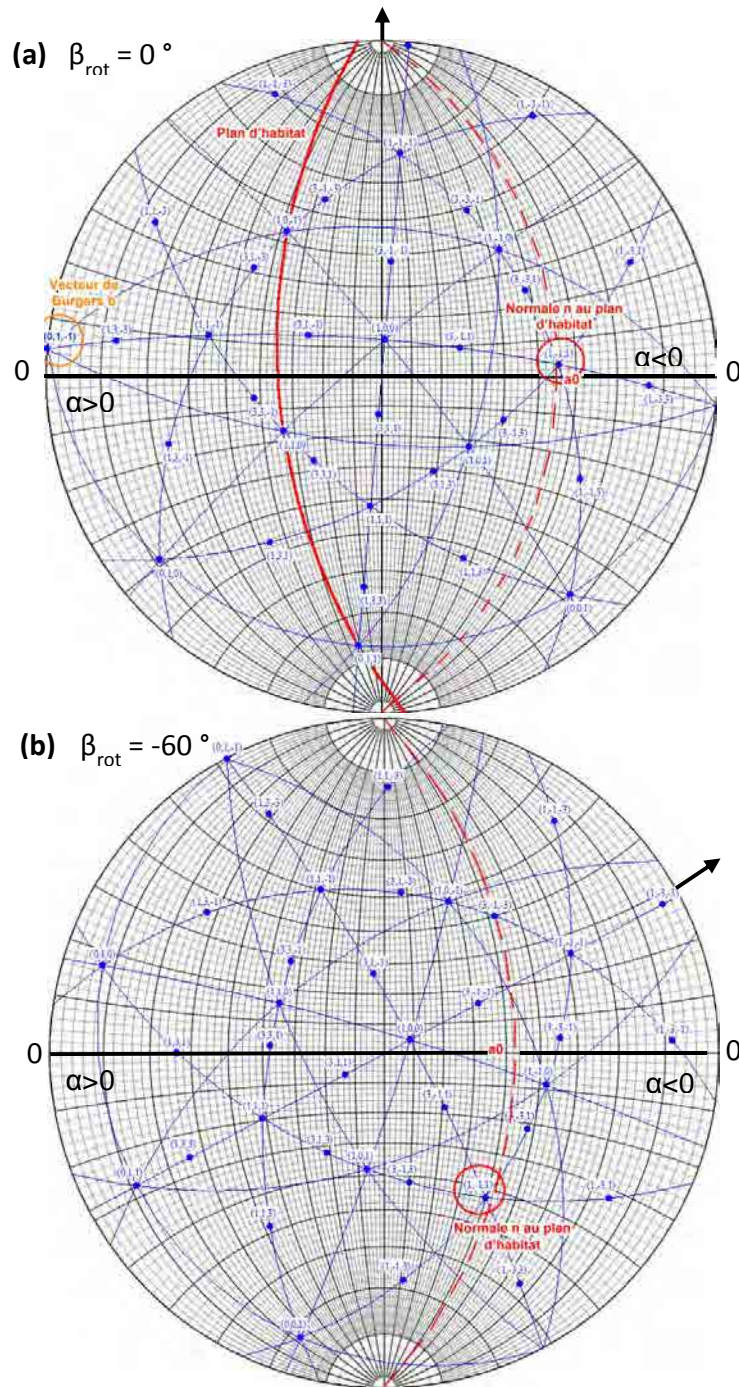


Figure III.8 : Représentations stéréographique illustrant la détermination du plan d'habitat de la boucle 2 (précision  $\pm 4^\circ$ ). (a) Dans la configuration  $\beta_{rot} = 0^\circ$ , la solution correspondant au diamètre nul de la boucle est  $\alpha_0 = -35^\circ$ , soit la normale  $\mathbf{n}$  au plan  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . (b) Dans la configuration  $\beta_{rot} = -60^\circ$ , la solution correspondant au diamètre nul de la boucle est  $\alpha_0 = -48^\circ$ , soit la normale au plan  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .



Afin de valider la méthode permettant de déduire le plan d'habitat à l'aide d'une fonction sinusoïdale, décrite précédemment (Cf cas de la boucle 1), nous avons effectué une rotation ( $\beta_{rot}$ ) de l'échantillon dans son plan de  $60^\circ$  vers la droite. La **Figure III.9** présente l'évolution du diamètre de la boucle 2 en fonction de l'angle de tilt.

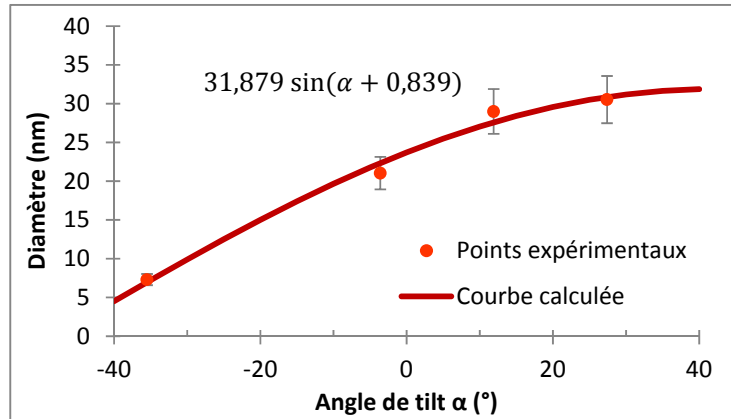


Figure III.9 : Evolution du diamètre de la boucle 2 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , pour la configuration  $\beta_{rot} = -60^\circ$ .

La solution est  $\alpha_0 \equiv -48^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique associée à cette configuration (Cf **Figure III.8 (b)**),  $\alpha_0$  est à  $2^\circ$  de la normale au plan  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Il s'agit bien du même plan défini précédemment, dans la configuration  $\beta_{rot} = 0^\circ$ .

### III.2.3.b. Plans de glissement des lignes

#### Cas de la ligne 3

Le plan de glissement est le plan dans lequel les lignes et les boucles de cisaillement auront tendance à se déplacer sous l'effet d'une force extérieure appliquée au système (Cf **Chapitre I**, partie **I.4.1**). Le plan de glissement est le plan contenant à la fois la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers. Pour le déterminer, nous avons suivi le protocole suivant :

- Nous avons imagé la ligne 3 avec deux vecteurs de diffraction différents (Cf **Figure III.10**). Les angles de tilt  $\alpha_i$  correspondants sont distants d'au moins  $30^\circ$ . Dans notre cas les angles sont  $\alpha_1 = 30^\circ$  et  $\alpha_2 = -11^\circ$ .
- Nous avons tracé sur ces deux images les tangentes  $T1$  et  $T2$  à l'extrémité de la ligne 3. On suppose alors qu'il s'agit du même point de la ligne. Nous pouvons donc suivre l'inclinaison de la tangente en un même point de ligne avec l'angle de tilt. Ces deux

tangentes appartiennent au plan de glissement de la ligne. Les normales  $n(T1)$  et  $n(T2)$  aux tangentes  $T1$  et  $T2$  sont également tracées.

- Nous avons ensuite mesuré, à l'aide du logiciel GIMP 2, l'angle  $\gamma$  entre l'axe de tilt (la verticale) et les normales aux deux tangentes. Dans notre cas ces angles  $\gamma_i$  sont  $\gamma_1 = 63^\circ$  et  $\gamma_2 = 51^\circ$ .
- Les normales  $n(T1)$  ( $\alpha_1 = 30^\circ$ ,  $\gamma_1 = 63^\circ$ ) et  $n(T2)$  ( $\alpha_2 = -11^\circ$ ,  $\gamma_2 = 51^\circ$ ) sont alors reportées sur la représentation stéréographique, donnée par la **Figure III.11** (Cf **Annexe 4**).
- Les traces des tangentes  $T1$  et  $T2$  sont ensuite représentées sur la **Figure III.11** (en noir). Elles sont obtenues en amenant les normales  $n(T1)$  et  $n(T2)$  sur l'équateur, et en traçant à  $90^\circ$  (suivant l'axe des  $\alpha$ ) de ces points, la ligne suivant les méridiens correspondants (Cf **Annexe 4**).
- L'intersection des traces des tangentes  $T1$  et  $T2$ , notée  $I$ , se trouvera dans le plan de glissement de la ligne étudiée. D'après la **Figure III.11**, le point  $I$  intercepte le plan matérialisé en rouge (à  $5^\circ$  près). Pour déterminer la normale à ce plan, il convient de faire de nouveau pivoter la représentation stéréographique afin d'amener le plan rouge en coïncidence avec un méridien. A  $90^\circ$  (axe des  $\alpha$ ) de l'intersection entre le méridien et l'équateur, nous pouvons encadrer en rouge la normale au plan de glissement. Il s'agit ici de la normale au plan (010). Ce plan contient bien le vecteur de Burgers, entouré en rouge, préalablement déterminé (Cf III.2.2.c). Le système de glissement de la ligne 3 est donc  $[10\bar{1}](010)$ .

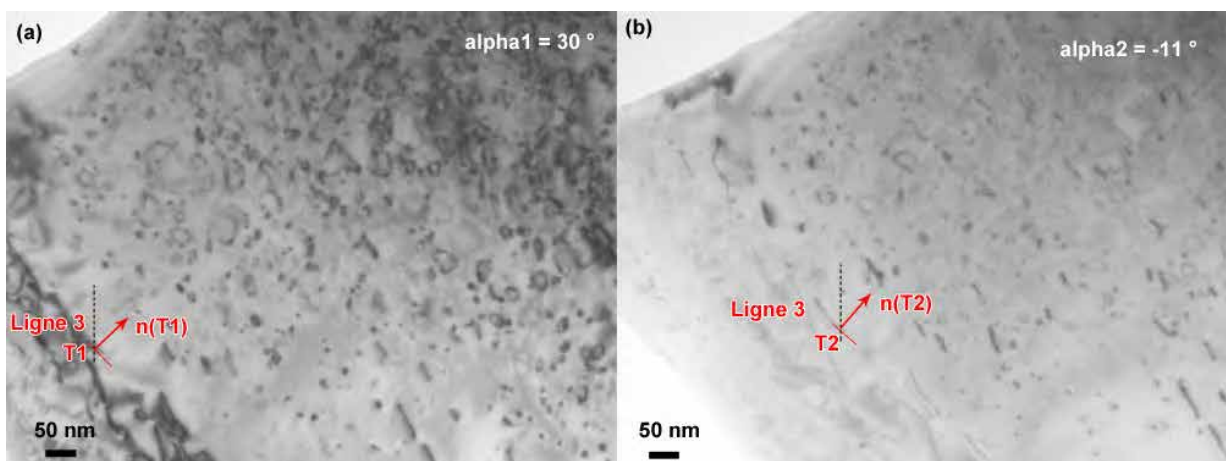


Figure III.10 : Images MET (BF) illustrant la détermination du plan de glissement de la ligne 3 par la méthode des tangentes.



rapport au vecteur de diffraction, du signe de l'écart à Bragg  $s$ , et du signe du vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$ , comme illustré par la **Figure III.12**.

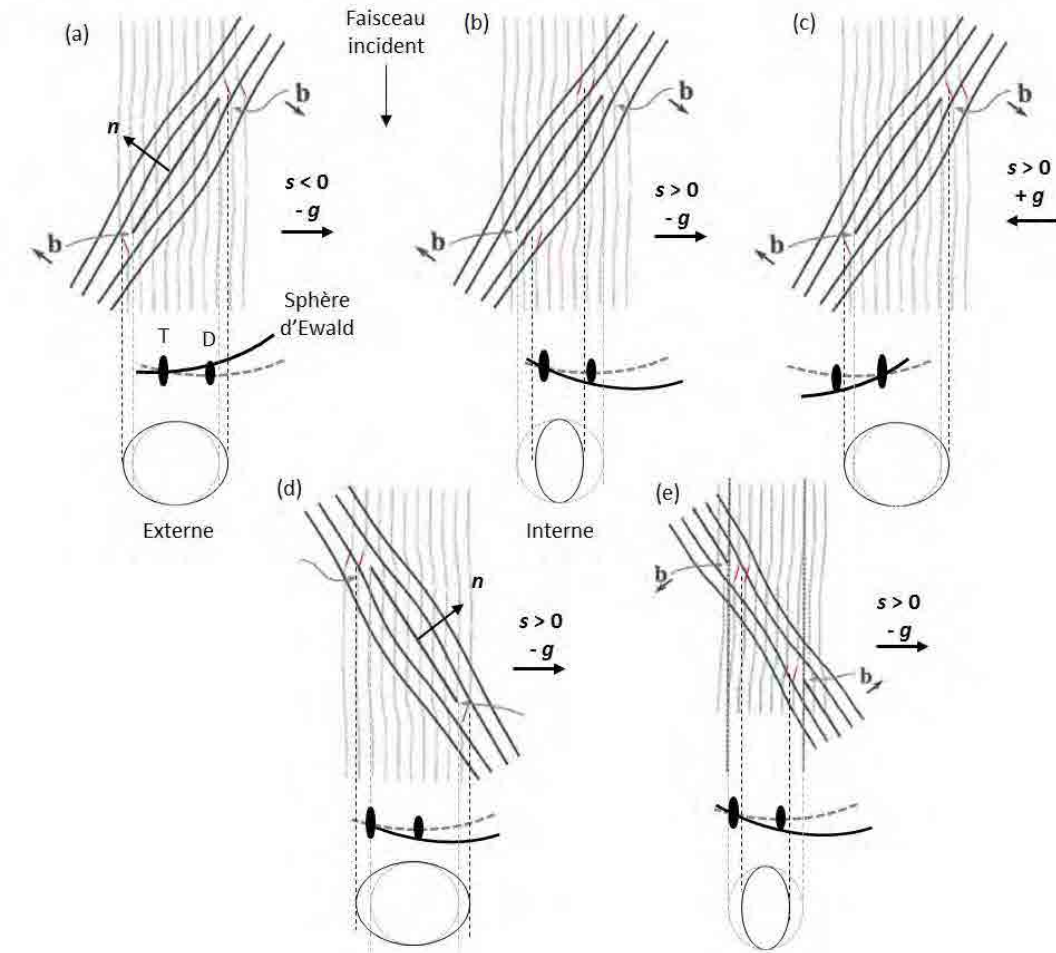


Figure III.12 : Divers contrastes des boucles par rapport à leur position réelle, dus à un changement du signe de l'écart à l'angle de Bragg  $s$  (a, b), du vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$  (b, c), de l'inclinaison du plan d'habitat par rapport au faisceau d'électron (b, d) et par changement de nature (d - interstitielle, e - lacunaire).

Pour déterminer la nature des boucles nous suivrons le protocole suivant déterminé par Föll et Wilkens [143] :

- Après avoir déterminé la direction du vecteur de Burgers, les boucles sont imagées avec un écart à Bragg  $s$  positif. Pour connaître le signe de  $s$ , les lignes de Kikuchi sont utilisées ( $s > 0$  lorsque la ligne de Kikuchi se situe en dehors et à l'extérieur du spot de diffraction).

- Par simple changement de signe du vecteur de diffraction ( $+g$ ,  $-g$ ), le contraste des boucles varie. Par convention,  $+g$  est à gauche du transmis et  $-g$  est à droite du transmis.
- En utilisant la règle  $(g.b).s > 0 \rightarrow$  *contraste interne* et  $(g.b).s < 0 \rightarrow$  *contraste externe*, il est possible d'en déduire le signe du vecteur de Burgers.
- La normale  $n$  au plan d'habitat des boucles est orientée suivant la convention décrite par Föll et Wilkens c'est-à-dire vers le faisceau d'électron. Si le scalaire  $(n.b) > 0$  alors la boucle sera lacunaire, à l'inverse si  $(n.b) < 0$  alors la boucle sera interstitielle.

La **Figure III.13** présente la variation de contraste, par changement de signe du vecteur de diffraction ( $+g$ ,  $-g$ ) tout en conservant  $s > 0$ , des boucles 1 et 2, dont nous avons précédemment déterminé les vecteurs de Burgers et les plans d'habitat (Cf III.2.2 et III.2.3).

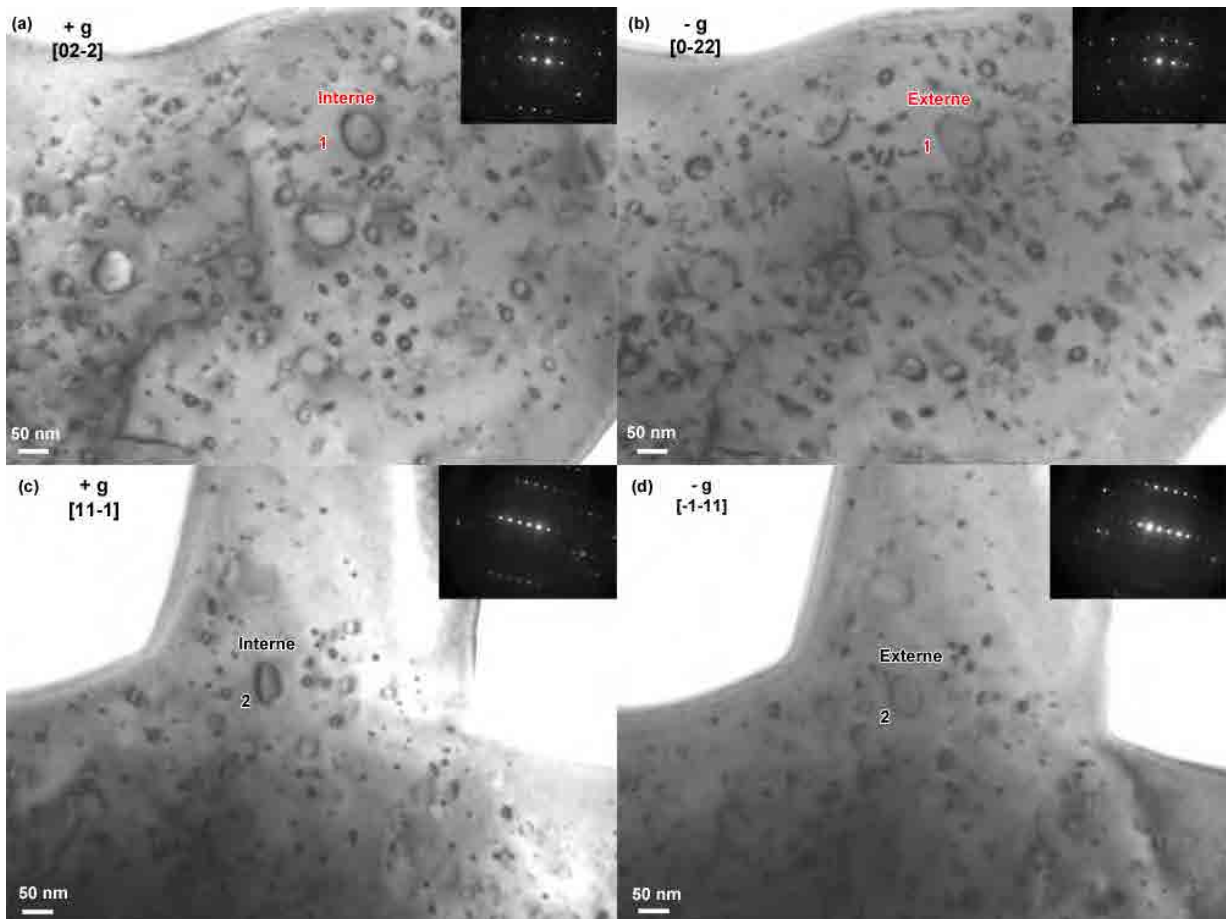


Figure III.13 : Images MET prises dans les conditions  $s > 0$ . (a)  $+g$ , (b)  $-g$ , avec  $g = [02\bar{2}]$ , pour la boucle 1, et (c)  $+g$ , (d)  $-g$ , avec  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$ , pour la boucle 2.

Le contraste interne/externe des boucles est déterminé expérimentalement en mesurant leur diamètre. Dans le **Tableau III.1** ci-dessous, sont regroupés pour les boucles 1 et 2, le contraste obtenu dans les conditions  $g$  et  $s$  positifs. Ce contraste est interne pour les deux boucles. Le signe de leur vecteur de Burgers  $b$ , ainsi que leur nature sont alors déterminés. Les boucles sont de nature **interstitielle**.

Boucle	<b>1</b>	<b>2</b>
Direction de $b$	$\pm [101]$ (Cf III.2.2.a)	$\pm [01\bar{1}]$ (Cf III.2.2.b)
Direction de la normale $n$ au plan d'habitat (orientée vers le faisceau d'électron)	$[101]$ (Cf III.2.3.a)	$[1\bar{1}1]$ (Cf III.2.3.a)
Signe de $s$	$> 0$	$> 0$
$+g$	$[02\bar{2}]$	$[11\bar{1}]$
Contraste	<b>Interne</b> (Cf Figure III.13 (a)) $\rightarrow (g.b).s > 0$	<b>Interne</b> (Cf Figure III.13 (c)) $\rightarrow (g.b).s > 0$
Signe de $b$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$
Signe de $n.b$	$< 0$	$< 0$
Nature des boucles	<b>Interstitielle</b>	<b>Interstitielle</b>

Tableau III.1 : Détermination de la nature interstitielle ou lacunaire des boucles, suivant le protocole de Föll et Wilkens [143].

### III.3. Caractéristiques des boucles induites par irradiation aux ions

#### III.3.1. Cas des petites boucles (< 10 nm)

Une lame mince d'UO<sub>2</sub> a été implantée à -180 °C avec des ions Au<sup>2+</sup> d'énergie 4 MeV par l'accélérateur ARAMIS à faible fluence ( $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>). La **Figure III.14** présente les défauts étudiés. Il s'agit de petits amas de défauts ponctuels ou de boucles de dislocation trop petites pour être résolues par le contraste de diffraction (diamètre inférieur à 10 nm). Les éléments notés C et D peuvent néanmoins être clairement identifiés comme des petites boucles de dislocation.

Deux familles de boucles, présentant des vecteurs de Burgers différents, ont été identifiées. L'étude est présentée en *Annexe 5*. La première famille de boucles, notées A, B, C et D, a un vecteur de Burgers parallèle à  $[\bar{1}10]$ , la deuxième famille de boucles, notées E, F et G, un vecteur de Burgers parallèle à  $[0\bar{1}1]$ .

L'étude des plans d'habitat n'a pas été effectuée sur cet échantillon, car les boucles sont trop petites pour observer une variation de leur diamètre avec l'angle de tilt. L'observation en microscopie électronique haute résolution permettrait de déterminer le plan d'habitat et la nature de boucles sans ambiguïté.

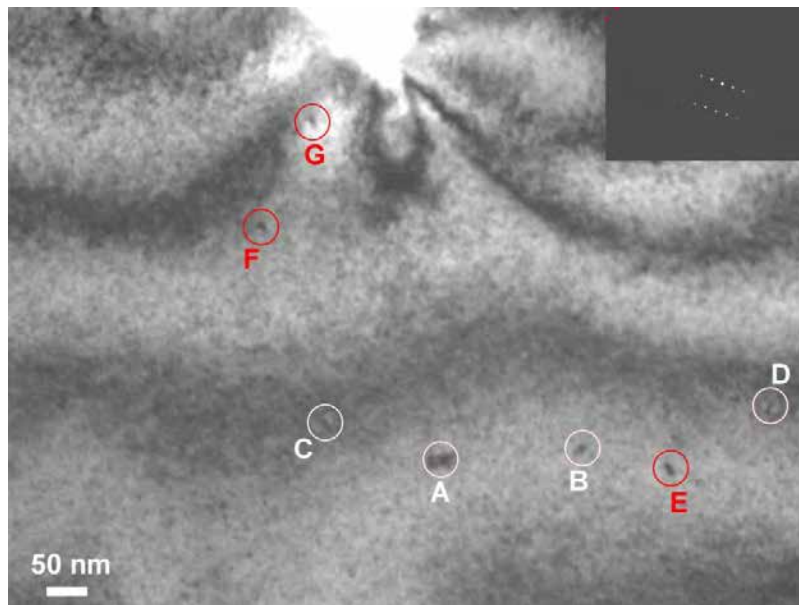


Figure III.14 : Boucles de dislocation dans une lame mince d' $UO_2$  irradiée avec des ions Au 4 MeV à  $5 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$  à  $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le vecteur de diffraction est selon la direction  $[\bar{1}1\bar{1}]$  (insert).

### III.3.2. Cas des boucles de taille moyenne (entre 10 et 80 nm)

#### III.3.2.a. Implantation de Xe à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Une lame mince d' $UO_2$  a été implantée à température ambiante avec des ions  $Xe^{3+}$  d'énergie 390 keV par l'accélérateur IRMA jusqu'à la fluence de  $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$ . L'échantillon présente des boucles de dislocation dont le diamètre varie entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de nanomètres, ainsi que quelques lignes. La *Figure III.15* présente les 23 boucles de dislocation, d'une taille comprise entre 10 et 80 nm, qui ont été caractérisées.

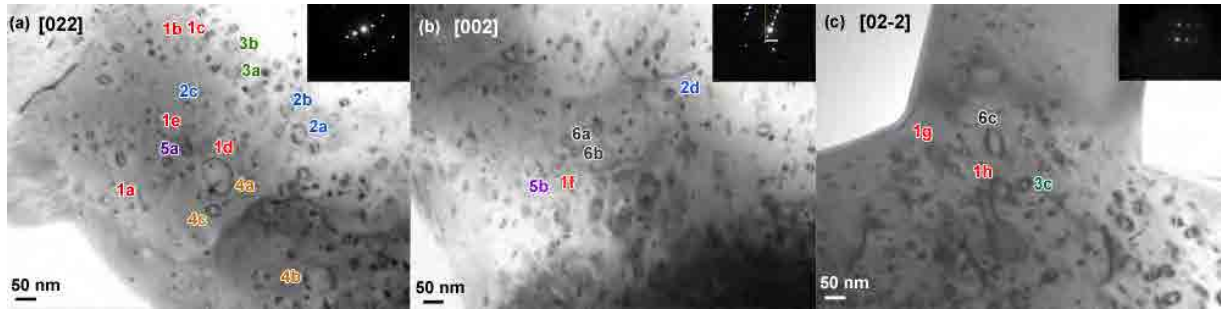


Figure III.15 : Boucles de dislocation induites par une implantation de Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. (a) zone 1  $g = [022]$ , (b) zone 2  $g = [002]$ , (c) zone 3,  $g = [02\bar{2}]$ .

L'analyse complète est présentée en *Annexe 5*. Elle révèle six familles de boucles. Ces dernières présentent toutes des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Le **Tableau III.2** regroupe les caractéristiques de ces six familles de boucles :

Famille	1	2	3	4	5	6
Nombre de boucles	8	4	3	3	2	3
Vecteur de Burgers	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$
Plan d'habitat	(101)	(10 $\bar{1}$ )	(110)	(01)	(111) ou (110)	(1 $\bar{1}$ 1)
Nature des boucles	Interstitielle	Interstitielle	Interstitielle	Interstitielle	Interstitielle	Interstitielle
	<b>Prismatique pure</b> $b$ perpendiculaire au plan d'habitat			<b>Prismatique</b> $b$ hors du plan d'habitat		

Tableau III.2 : Caractéristiques des six familles de boucles induites par implantation aux ions Xe 390 keV à température ambiante à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> dans UO<sub>2</sub>.

D'après cette étude, toutes les boucles sont de nature interstitielle et présentent un vecteur de Burgers selon une direction  $\langle 110 \rangle$ . Environ 65 % des boucles sont prismatiques pures c'est-à-dire localisées dans les plans  $\{110\}$  perpendiculaires à leur vecteur de Burgers. Les 35 % restantes sont localisées dans des plans  $\{110\}$  ou  $\{111\}$  non perpendiculaires aux vecteurs de Burgers, mais ne les contenant pas. Nous avons également pu remarquer que les plans d'habitats sont proches du plan de la lame, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction du faisceau d'ions qui a implanté l'échantillon. Cette tendance devra être vérifiée sur un autre grain.



### III.3.2.b. Implantation de Xe à 800 °C

Une lame mince d'UO<sub>2</sub> a été implantée dans les mêmes conditions (Xe 390 keV,  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>) mais à 800 °C. L'échantillon présente des lignes de dislocation ainsi que des boucles, d'une taille variant entre quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, qui commencent à interagir. De ce fait, l'identification des boucles est beaucoup moins aisée que dans le cas précédent. L'étude des boucles n'a pu être réalisée que sur 5 boucles (taille de l'ordre de 20 à 40 nm), données sur la **Figure III.16**.

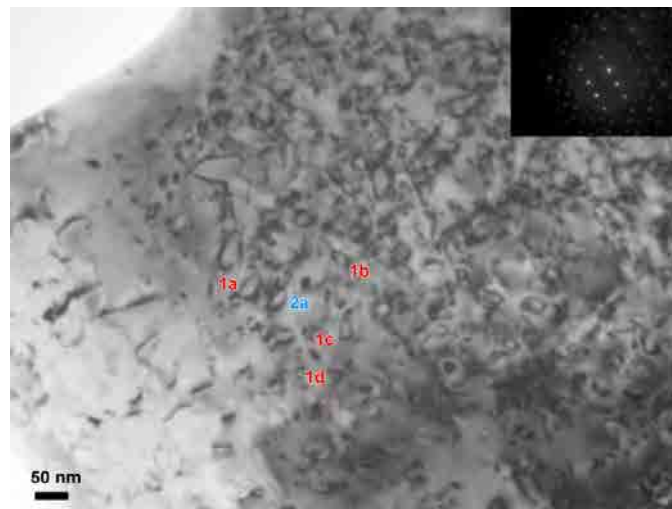


Figure III.16 : Boucles de dislocation induites par une implantation aux ions Xe 390 keV à 800 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>;  $g = [202]$ .

Seulement deux familles de boucles ont pu être identifiées. Cependant le nombre de boucles étudié est insuffisant pour conclure sur l'existence ou non d'autres familles ; comme dans le cas précédent. La détermination des caractéristiques est donnée en **Annexe 5**. Les boucles sont de nature interstitielle et présentent des vecteurs de Burgers selon des directions  $\langle 110 \rangle$ . Elles sont prismatiques pures ou possèdent un vecteur de Burgers hors de leur plan d'habitat.

Le **Tableau III.3** ci-dessous regroupe les résultats obtenus :

N° famille	<b>1</b>	<b>2</b>
Vecteur de Burgers	<b><math>[\bar{1}0\bar{1}]</math></b>	<b><math>[\bar{1}10]</math></b>
Plan d'habitat	<b>(011)</b>	<b>(110)</b>
Nature des boucles	<b>Interstitielle</b>	<b>Interstitielle</b>
	<b>Prismatique</b> <i>b</i> hors du plan d'habitat	<b>Prismatique pure</b> <i>b</i> perpendiculaire au plan d'habitat

Tableau III.3 : Caractéristiques des familles de boucles induites par implantation aux ions Xe 390 keV à 800 °C à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> dans UO<sub>2</sub>.

Les résultats sont semblables à ceux obtenus dans le cas de l'implantation à 25 °C. Il semblerait que la température d'irradiation n'influe pas sur les caractéristiques des boucles. De plus, nous avons également pu mettre en évidence des plans d'habitat proches du plan de la lame (perpendiculaires à la direction d'implantation), comme dans le cas précédent.

### III.3.3. Discussion

Dans cette partie, nous avons ainsi étudié les caractéristiques d'un grand nombre de boucles induites dans des lames minces d'UO<sub>2</sub> par des irradiations/implantations aux ions Au 4 MeV/Xe 390 keV à différentes températures (-180, 25 et 800 °C) et fluences (0,5 et  $5 \times 10^{14}$  i/cm<sup>2</sup>). Les boucles étudiées présentent un diamètre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Quelque soient les conditions d'irradiation/d'implantation, les boucles présentent les mêmes caractéristiques :

- Toutes les boucles étudiées ont des **vecteurs de Burgers selon les directions <110>**, même celles dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres. De plus, plusieurs directions <110> ont été trouvées dans chaque cas. Aucun vecteur de Burgers selon les directions <111> n'a été mis en évidence, à la différence des observations de Soullard dans le cas d'irradiations aux neutrons dans UO<sub>2</sub> [104]. Par ailleurs, les boucles observées dans notre étude, ne présentent pas de franges dues à une faute d'empilement, comme c'est le cas pour les boucles imparfaites (boucles prismatiques avec un vecteur de Burgers selon la direction <111>, Cf Chapitre I, partie I.4.2.b).
- Le plan d'habitat des boucles les plus petites n'a pas pu être étudié. En revanche, la plupart des boucles de taille moyenne (entre 20 et 80 nm) sont **prismatiques pures** ; c'est-à-dire qu'elles sont localisées dans les plans {110} perpendiculaires à leur vecteur de Burgers ; ce sont donc des boucles **parfaites** (Cf Chapitre I, partie I.4.2.b). Les autres

boucles sont localisées dans des plans  $\{110\}$  ou  $\{111\}$  non perpendiculaires à leur vecteur de Burgers, mais ne le contenant pas. Dans tous les cas, cela signifie que ces boucles ne sont pas glissiles (vecteur de Burgers contenu dans le plan d'habitat). Par ailleurs, il semblerait que l'implantation des lames minces, c'est-à-dire selon une seule direction particulière, ait un impact sur les plans d'habitat des boucles. En effet, les plans d'habitat sont les plans  $\{110\}$  ou  $\{111\}$  proches de l'orientation de la lame ; c'est-à-dire perpendiculaires à la direction du faisceau d'ions ayant implanté la lame.

- Enfin, toutes les boucles étudiées sont de nature **interstitielle**.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Whapham et Sheldon, dans le cas d'irradiations aux neutrons [37], qui observent également des boucles parfaites de type interstitiel. Cependant, les auteurs n'observent pas le second type de boucles, mises en évidence dans cette étude (qui présentent un vecteur de Burgers non perpendiculaire à leur plan d'habitat). Pour expliquer cela, nous pouvons proposer plusieurs hypothèses :

- soit un effet dû aux particules incidentes (neutrons et ions)
- soit un effet dû à l'implantation/l'irradiation selon une seule direction (celle du faisceau d'ions)
- soit à la géométrie des échantillons (massifs et lames minces)
- soit une caractérisation d'un nombre de boucles insuffisant, par les auteurs [37].

### III.4. Caractéristiques des lignes induites par irradiation aux ions

Les échantillons d' $\text{UO}_2$  irradiés aux ions à haute fluence ( $\geq 1 \times 10^{15}$  i/cm<sup>2</sup>) présentent des lignes de dislocation enchevêtrées ainsi que quelques lignes isolées. Un tel système de dislocations est difficilement caractérisable. Seules les lignes isolées ont donc été étudiées. La détermination des systèmes de glissement n'a jamais été réalisée à notre connaissance sur du combustible irradié aux ions. Dans cette partie, des lames FIB provenant de disques massifs implantés, ainsi que des lames minces implantées *in situ* ont été étudiées.

#### III.4.1. Implantation à température ambiante

La lame mince étudiée dans la partie III.3.2.a, implantée avec des ions Xe 390 keV à température ambiante à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, présente seulement quelques lignes de dislocation. Le réseau de dislocations enchevêtrées n'est pas encore apparu. Les lignes étudiées sont présentées sur la **Figure III.17**.

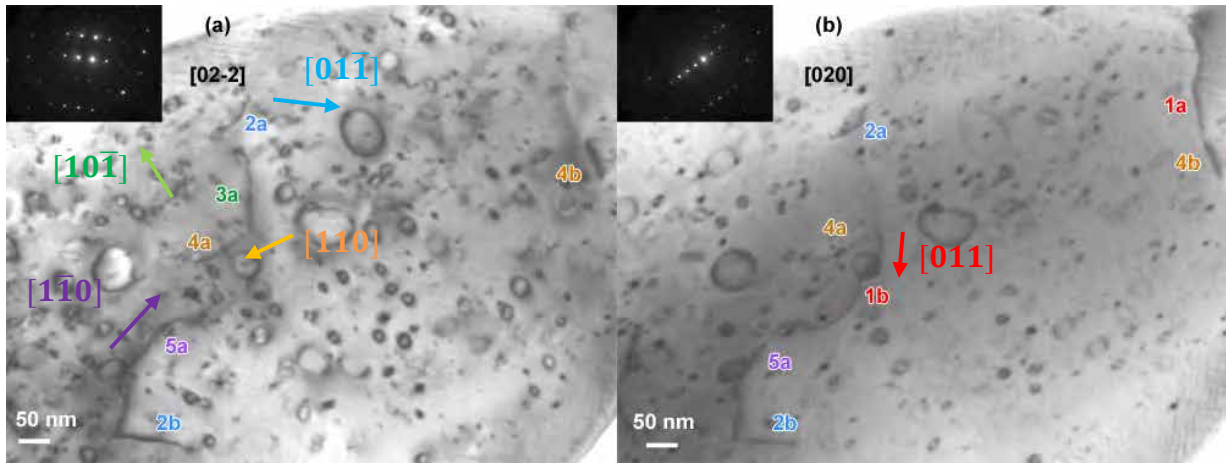


Figure III.17 : Lignes de dislocation induites par une implantation de Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. (a)  $g = [022]$ , (b)  $g = [020]$ .

Comme pour les boucles de dislocation, plusieurs familles de lignes sont présentes dans cet échantillon. La détermination des systèmes de glissement est présentée en *Annexe 6*, et les caractéristiques obtenues sont regroupées dans le *Tableau III.4*. Les vecteurs de Burgers sont tous selon les directions  $\langle 110 \rangle$ .

Bien que les lignes de dislocation ne soient pas parfaitement rectilignes, nous avons reporté les vecteurs de Burgers sur les images MET, données sur la *Figure III.17*, afin de déterminer leur caractère vis ( $b$  parallèle à la ligne), coin ( $b$  perpendiculaire à la ligne) ou mixte ( $b$  fait un angle quelconque avec la ligne). Il semble qu'il n'y ait pas de caractère vis, coin ou mixte préférentiel des lignes. En effet, sur les 8 lignes étudiées, 4 sont de type mixtes, 3 sont de type vis et 1 est de type coin.

Les différentes études sous sollicitation mécanique (*Cf Chapitre I partie I.4.3*), ont montré que le système de glissement le plus facile pour l'UO<sub>2</sub> stœchiométrique est  $\langle 110 \rangle \{100\}$  en dessous de 1500 °C, suivi de  $\langle 110 \rangle \{111\}$ , puis de  $\langle 110 \rangle \{110\}$ , lorsque la température augmente [98] [102] [103].

Dans le cas de notre étude, pour de l'UO<sub>2</sub> implanté aux ions, seuls les systèmes de glissement primaire (plans  $\{100\}$ ) et secondaire (plans  $\{111\}$ ) de l'UO<sub>2</sub> ont été mis en évidence.

N° Ligne	Système de glissement $\langle pqr \rangle \{hkl\}$	Caractère
1a, 1b	[011](100)	Mixte
2a	[01 $\bar{1}$ ](1 $\bar{1}\bar{1}$ )	Mixte
2b	[01 $\bar{1}$ ](1 $\bar{1}\bar{1}$ )	Vis
3	[10 $\bar{1}$ ](010)	Mixte
4a	[110](001)	Vis
4b	[110](1 $\bar{1}\bar{1}$ )	Coin
5	[1 $\bar{1}\bar{0}$ ](001)	Vis

Tableau III.4 : Caractéristiques des lignes induites par une implantation aux ions Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> dans UO<sub>2</sub>.

### III.4.2. Implantations en température

#### III.4.2.a. Implantations/irradiations à 500 - 600 °C

Les trois disques d'UO<sub>2</sub> implantés à 500 - 600 °C avec des ions Kr<sup>+</sup> d'énergie 4 MeV, ou Kr<sup>9+</sup> d'énergie 27 MeV avec l'accélérateur ÉPIMÉTHÉE, jusqu'à 0,05 ou  $1,3 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup>, présentent des lignes isolées proches de la surface d'implantation, puis un réseau très dense de dislocations enchevêtrées. Quelques lignes isolées ont été caractérisées dans chaque cas (Cf **Figure III.18 (a, b, c)**). La détermination des systèmes de glissement de ces différentes lignes est donnée en **Annexe 6**.

Une lame mince d'UO<sub>2</sub> a également été irradiée avec des ions Au 4 MeV jusqu'à la fluence de  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> à la température de 600 °C avec l'accélérateur ARAMIS. Elle a ensuite été recuite à 600 °C pendant 15 min dans un porte objet chauffant dans le MET du CEMES. Cet échantillon présente lui aussi des lignes de dislocations enchevêtrées (Cf **Figure III.18 (d)**). Pour presque la totalité des lignes de cet échantillon, les conditions de visibilité et d'extinction sont identiques, comme présenté dans l'**Annexe 6**. Les lignes ont donc presque toutes le même vecteur de Burgers. Cependant, l'étude complète n'est présentée que pour trois de ces lignes, notée 7a, 7b et 7c (Cf **Annexe 6**).

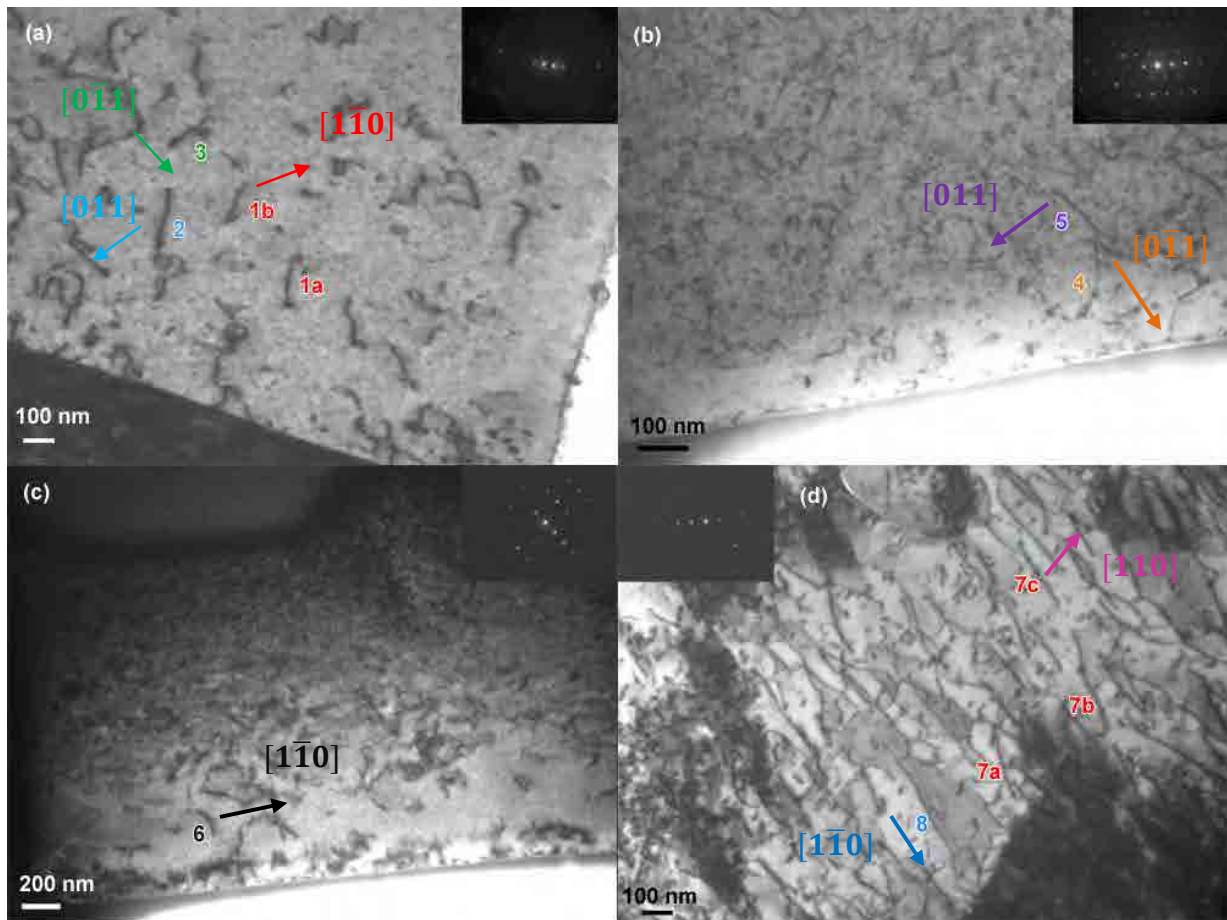


Figure III.18 : Lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté/irradié (a) aux ions Kr 27 MeV à 600 °C à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>, (b) Kr 4 MeV à 600 °C à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>, (c) Kr 4 MeV à 500 °C à  $1,3 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup>, (d) Au 4 MeV à 600 °C à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, recuit à 600 °C 15 min. Les images ont été faites avec des vecteurs de diffraction selon les directions (a)  $[020]$ , (b)  $[220]$ , (c)  $[022]$  et (d)  $[202]$ .

Sur la **Figure III.18**, sont également reportées les directions des vecteurs de Burgers. Le **Tableau III.5** ci-dessous, regroupe les systèmes de glissement et le caractère (vis, coin ou mixte) des lignes étudiées dans les quatre échantillons. Ainsi, comme dans le cas de l'échantillon implanté à 25 °C (Cf partie III.4.1), plusieurs familles de lignes coexistent dans chaque échantillon. Les vecteurs de Burgers sont tous selon des directions  $\langle 110 \rangle$ , et les systèmes de glissement primaires et secondaires de l' $UO_2$  ont également été observés. Cependant, les lignes semblent être majoritairement de type coin ou mixte.

Conditions d'implantation	Dommage moyen induits sur la zone d'observation (dpa)	N° dislocation	Système de glissement $\langle pqr \rangle \{hkl\}$	Caractère
Kr 27 MeV 600 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	1,6 (sur 500 nm)	1a et 1b	$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	Mixte
		2	$[011](\bar{1}\bar{1}1)$	Mixte
		3	$[0\bar{1}1](100)$	Coin
Kr 4 MeV 600 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	8,4 (sur 500 nm)	4	$[0\bar{1}1](111)$	Mixte
		5	$[011](100)$	Coin
Kr 4 MeV 600 °C $1,3 \times 10^{17}$ Kr/cm <sup>2</sup>	218 (sur 500 nm)	6	$[\bar{1}\bar{1}0](111)$	Mixte
Au 4 MeV 600 °C $1 \times 10^{15}$ Au/cm <sup>2</sup> recuit 600 °C 15 min	5,6 (sur 100 nm)	7a, 7b, 7c (mais aussi la majorité des lignes visibles)	$[110](001)$	Mixte et coin
		8	$[\bar{1}\bar{1}0](11\bar{1})$	Vis

Tableau III.5 : Caractéristiques des lignes induites par implantations/irradiations aux ions Kr 4 et 27 MeV, et Au 4 MeV à 500 - 600 °C dans UO<sub>2</sub>.

#### III.4.2.b. Implantation à 800 °C

La lame mince étudiée précédemment dans la partie III.3.2, implantée à 800 °C aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, présente également des lignes de dislocation distinctes dans la partie la plus fine de l'échantillon, c'est à dire en bord de lame (Cf **Figure III.19**). Des lignes enchevêtrées sont également présentes dans l'échantillon. Les détails de la détermination des systèmes de glissement sont donnés en **Annexe 6**. Il semble que seulement deux familles de lignes coexistent dans cet échantillon. Les vecteurs de Burgers sont reportés sur la **Figure III.19**. Les lignes des deux familles présentent des caractères essentiellement coin.

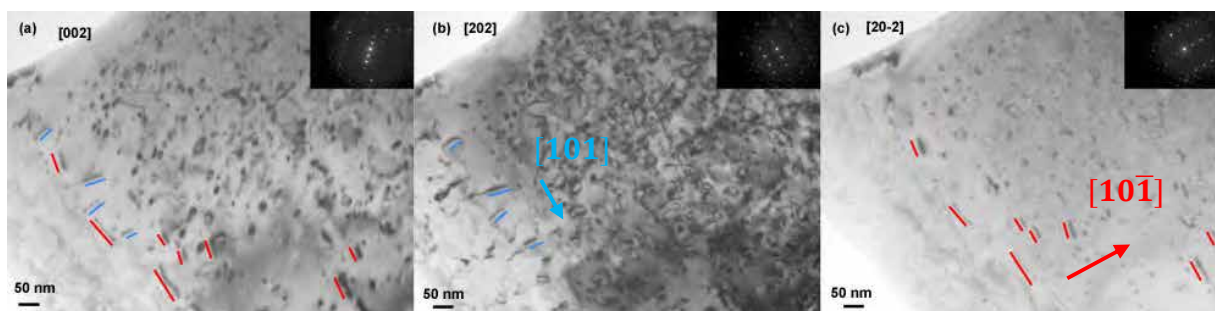


Figure III.19 : Lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  par une implantation aux ions  $Xe$  390 keV à 800 °C à  $5 \times 10^{14} Xe/cm^2$ , (a)  $g = [002]$ , (b)  $g = [202]$ , (c)  $g = [20\bar{2}]$ .

Le **Tableau III.6** rassemble les résultats obtenus pour cet échantillon. On peut voir que les lignes de dislocation des deux familles sont dans le même plan de glissement, et uniquement dans le système de glissement primaire de l' $UO_2$ .

Famille de dislocation	Système de glissement $\langle pqr \rangle \{hkl\}$	Caractère
Rouge	$[10\bar{1}](010)$	Coin
Bleue	$[101](010)$	Coin

Tableau III.6 : Caractéristiques des lignes induites par irradiation aux ions  $Xe$  390 keV à 800 °C dans  $UO_2$ .

### III.4.3. Discussion

Cette étude des caractéristiques de lignes de dislocation, induites dans  $UO_2$  par des implantations à diverses températures (25, 600 et 800 °C) et fluences, est effectuée pour la première fois à notre connaissance.

Toutes les lignes présentent des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Plusieurs directions ont été trouvées à chaque fois.

Dans le cas d'un échantillon ne présentant que les prémices du réseau de lignes enchevêtrées : toutes les lignes caractérisées se trouvent dans les systèmes de glissement primaire ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) ou secondaire ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) de l' $UO_2$ , et ces dernières ne présentent pas de caractère vis, coin ou mixte préférentiel.

Pour les autres échantillons, dans lesquels le réseau de dislocations enchevêtrées est bien établi, mais aussi dont la température d'irradiation plus élevée (500 - 600 °C) : les lignes ne présentent



essentiellement que des caractères coin ou mixte, et se trouvent également dans les systèmes de glissement primaire ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) ou secondaire ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) de l'UO<sub>2</sub>.

Les lignes de dislocation formées dans l'échantillon implanté à plus haute température (800 °C), semblent s'ordonner dans des directions particulières. Ainsi, seulement deux directions  $\langle 110 \rangle$  pour les vecteurs de Burgers sont obtenues, et les lignes se trouvent uniquement dans le système de glissement primaire ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) de l'UO<sub>2</sub>. Elles sont également essentiellement de type coin.

Il semblerait alors que les lignes de dislocation, résultant de l'interaction des boucles, soient initialement de type, vis, coin et mixte et sans orientation particulière. Puis, les parties vis pouvant plus facilement glisser, par glissement dévié par exemple, pourraient alors s'annihiler mutuellement lors de la formation du réseau. C'est pourquoi, lorsque le réseau de dislocation est établi et/ou que la température est plus élevée, seules des lignes de type coin et mixte sont encore présentes, et principalement dans le système de glissement primaire de l'UO<sub>2</sub>.

### III.5. Comparaison entre irradiations aux ions et irradiation en pile

#### III.5.1. Conditions expérimentales

Une lame mince de combustible UO<sub>2</sub> irradié en réacteur pendant 1 cycle (Burn-up moyen d'environ 13,3 GWJ/t<sub>U</sub>) a été observée à l'Institut des Transuraniens (ITU). L'échantillon a été prélevé dans une zone située entre la périphérie et le centre de la pastille ; la température au cours de l'irradiation était donc proche de 800 °C. La lame mince est ensuite préparée par broyage (Cf *Chapitre II*).

D'après les résultats issus de la littérature [1], le pourcentage d'atomes de gaz de fission (principalement du Xe et du Kr) par atomes d'UO<sub>2</sub> pour du combustible irradié à 9,64 GWJ/t<sub>U</sub> est de **0,1**.

Or, d'après les résultats obtenus avec le logiciel SRIM (Cf *Figure III.20*), la lame mince implantée avec des ions Xe 390 keV à la fluence de  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, contient pour une profondeur d'implantation de 100 nm (épaisseur de la zone étudiée), en moyenne **0,05** % at.Xe/at.UO<sub>2</sub>. Cette valeur moyenne, bien que légèrement inférieure à celle correspondant au combustible irradié 1 cycle (0,1 % at.GF/at.UO<sub>2</sub>), est du même ordre de grandeur. La valeur maximale est par ailleurs très proche (égale à 0,09 % at.Xe/at.UO<sub>2</sub>). Une comparaison entre l'échantillon irradié en réacteur et la lame mince implantée avec des ions Xe à 800 °C est donc pertinente.

L'échantillon d'UO<sub>2</sub> irradié en réacteur pendant 1 cycle à une température proche de 800 °C présente des lignes de dislocation, de nombreuses boucles, d'une taille de l'ordre de 10 nm, ainsi

que quelques boucles d'une taille de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres (Cf **Figure III.21** et **Figure III.22**).

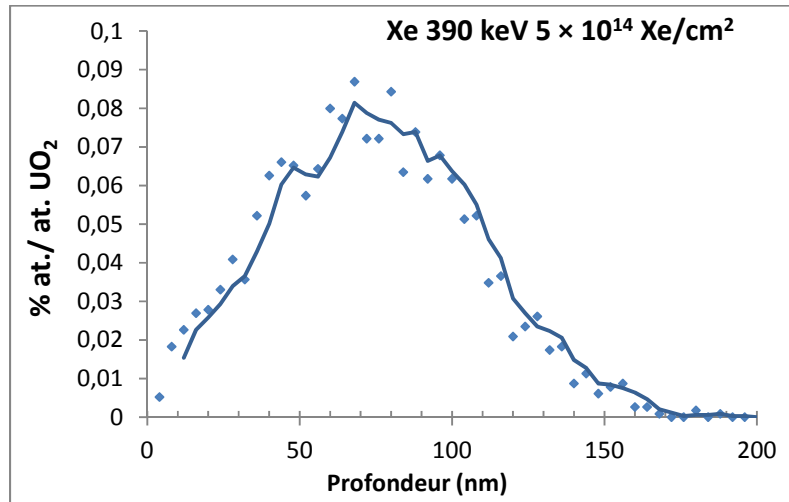


Figure III.20 : Profil d'implantation des ions Xe 390 keV dans UO<sub>2</sub>, obtenu avec le logiciel SRIM.

### III.5.2. Etude des boucles de dislocation

Les cinq boucles de dislocation étudiées sont présentées sur la **Figure III.21**. La détermination de leurs caractéristiques est donnée en **Annexe 7**, et le **Tableau III.7** ci-dessous regroupe les résultats obtenus :

Boucles	Vecteur de Burgers	Plan d'habitat	Nature	Type
1	[01 $\bar{1}$ ]	(0 $\bar{1}1$ )	Interstitielle	Prismatique pure
3 et 4	± [0 $\bar{1}1$ ]	?	?	
2	[ $\bar{1}10$ ]	(10 $\bar{1}$ )	Interstitielle	<i>b</i> hors du plan d'habitat
5	± [10 $\bar{1}$ ]	?	?	

Tableau III.7 : Caractéristiques des boucles induites par irradiation dans le combustible UO<sub>2</sub> après 1 cycle en réacteur à 800 °C.

Les cinq boucles étudiées présentent toutes des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Trois directions ont été trouvées. Cependant, l'étude complète des caractéristiques des boucles n'a pu être menée que sur deux boucles. Les boucles étudiées sont de nature interstitielle. L'une est prismatique pure, l'autre se situe dans un plan  $\{110\}$  non perpendiculaire au vecteur de Burgers, mais ne le contenant pas.

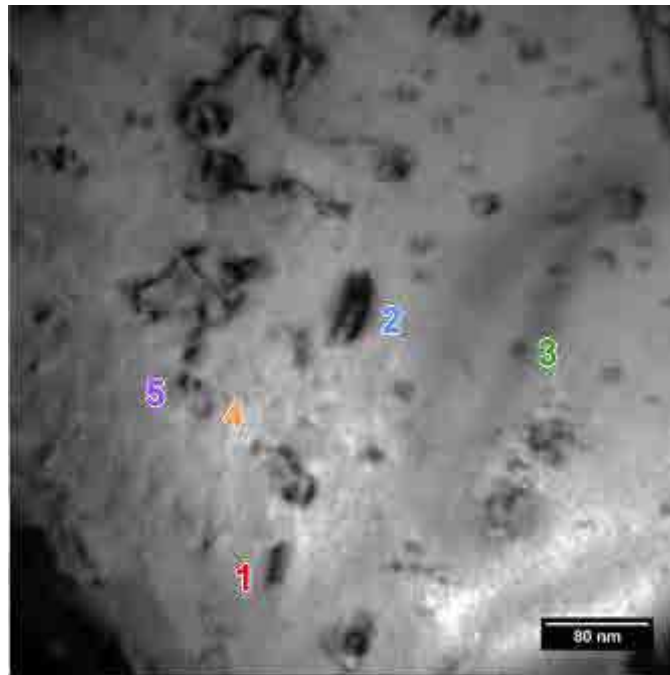


Figure III.21 : Boucles de dislocation induites dans  $UO_2$  irradié en réacteur pendant 1 cycle à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $g = [2\bar{2}0]$ .

### III.5.3. Etude des lignes de dislocation

La **Figure III.22** présente les quatre lignes de dislocation qui ont été étudiées. La détermination des systèmes de glissement est donnée en **Annexe 7**. Les vecteurs de Burgers ont été reportés sur la **Figure III.22**. Il semble ne pas y avoir de caractère vis, coin ou mixte préférentiel. Cependant, le nombre de lignes caractérisé est insuffisant pour déterminer une réelle tendance.

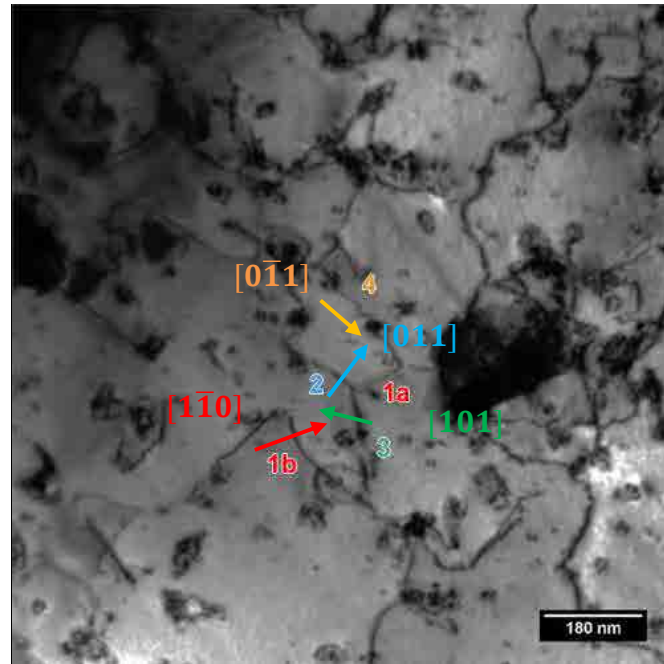


Figure III.22 : Lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  irradié pendant 1 cycle en réacteur à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $g = [2\bar{2}0]$ .

Le **Tableau III.8** ci-dessous regroupe les résultats obtenus ; toutes les lignes se situent dans les systèmes de glissement primaire ou secondaire de l' $UO_2$ .

N° Ligne	Système de glissement $\langle pqr \rangle \{hkl\}$	Caractère
<b>1a</b>	<b><math>[1\bar{1}0](111)</math></b>	<b>Vis</b>
<b>1b</b>	<b><math>[1\bar{1}0](111)</math></b>	<b>Mixte</b>
<b>2</b>	<b><math>[011](100)</math></b>	<b>Coin</b>
<b>3</b>	<b><math>[101](010)</math></b>	<b>Mixte</b>
<b>4</b>	<b><math>[0\bar{1}1](100)</math></b>	<b>Vis</b>

Tableau III.8 : Caractéristiques des lignes induites par irradiation dans le combustible  $UO_2$  après 1 cycle en réacteur à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### III.5.4. Discussion

L'étude des caractéristiques (vecteur de Burgers, plans d'habitat et de glissement, nature) des boucles et des lignes de dislocations induites dans  $\text{UO}_2$  lors d'une irradiation en réacteur a été effectuée pour la première fois, à notre connaissance.

Les résultats obtenus pour les boucles et les lignes de dislocation sont en très bon accord avec ceux obtenus lors des implantations aux ions Xe (Cf parties III.3 et III.4). Les boucles induites dans le combustible  $\text{UO}_2$  après 1 cycle en réacteur à 800 °C, sont interstitielles, ont des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ , et sont prismatiques (le vecteur de Burgers n'est pas contenu dans le plan d'habitat mais n'est pas perpendiculaire à ce dernier) ou prismatiques pures. Ainsi, l'existence des boucles prismatiques, dont le vecteur de Burgers n'est pas perpendiculaire au plan d'habitat, n'est pas liée à nos conditions d'implantation (implantation d'ions dans des lames minces, Cf III.3.3). Les lignes de dislocation sont dans les systèmes de glissement primaire ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) ou secondaire ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) de l' $\text{UO}_2$ .

#### III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques des boucles et des lignes de dislocation induites dans le combustible  $\text{UO}_2$  par des **irradiations aux ions et en pile**. Les irradiations aux ions, réalisées sur les plateformes JANNuS d'Orsay et de Saclay, ont été faites dans différentes conditions de température (-180, 25, 600 et 800 °C) et de fluence, et avec divers ions (Xe, Au et Kr), sur des lames minces ou des disques massifs. L'influence des conditions d'irradiation sur les caractéristiques des défauts étendus a pu ainsi être évaluée.

- Un grand nombre de boucles de dislocation a été étudié, permettant d'obtenir une statistique relative. Les **boucles de dislocation** étudiées (diamètres compris entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres) présentent les **mêmes caractéristiques, quelles que soient les conditions d'irradiation** :
  - Les **vecteurs de Burgers sont selon les directions  $\langle 110 \rangle$** . Plusieurs directions  $\langle 110 \rangle$  ont été identifiées formellement dans chaque cas.
  - Les **plans d'habitat** des boucles de diamètre supérieur à 10 nm sont les plans  **$\{110\}$  ou  $\{111\}$** . Plus de la moitié des boucles étudiées sont **prismatiques pures** ; c'est-à-dire que leur plan d'habitat est le plan  $\{110\}$  perpendiculaire à leur vecteur de Burgers. L'autre part des boucles est simplement prismatique, c'est-à-dire localisée dans des plans  $\{110\}$  ou  $\{111\}$  qui ne sont pas perpendiculaires au vecteur de Burgers, mais qui ne le contiennent pas. Aucune de ces boucles n'est par conséquent glissile, puisque le vecteur de Burgers n'est jamais contenu dans le plan d'habitat. Dans le combustible irradié en réacteur, des boucles prismatiques (dont le vecteur de Burgers n'est pas perpendiculaire

au plan d'habitat), ont aussi été observées ; ce qui indique qu'elles ne sont pas dues aux conditions d'implantation.

Les plans d'habitat des boucles dont le diamètre est inférieur à 10 nm n'ont pas pu être déterminés. Des observations au MET haute résolution seraient alors nécessaires pour les caractériser et valider les structures proposées par la littérature [96] (nombre de plans ...). Enfin, il semblerait que l'implantation directe des lames minces ait un impact sur les plans d'habitat des boucles. En effet, les plans d'habitat sont les plans {110} ou {111} proches de l'orientation de la lame ; c'est-à-dire perpendiculaires à la direction du faisceau d'ions ayant implanté la lame.

- Les boucles sont toutes de nature **interstitielle**. Leur grossissement et leur évolution sont donc liées à la présence et à la mobilité des interstitiels.

Ainsi, notre étude sur les boucles formées sous irradiation aux ions et en pile, permet de compléter la littérature sur le sujet, qui comporte actuellement peu d'éléments. En plus des boucles parfaites et prismatiques, mises en évidence par Whapham et Sheldon [37] lors d'une irradiation aux neutrons à faible température (50 - 100 °C), nous avons observé un deuxième type de boucles, à la fois dans le combustible irradié en pile et aux ions, présentant un vecteur de Burgers toujours selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , mais non perpendiculaire au plan d'habitat. De plus, les résultats obtenus tendent à montrer que la présence de boucles imparfaites, mises en évidence par Soullard [104] ( $\mathbf{b}$  selon  $\langle 111 \rangle$ ), est très occasionnelle.

La littérature comporte également des informations contradictoires, concernant les caractéristiques des boucles induites par des irradiations aux électrons, qui pourraient être différentes de celles induites aux ions ou aux neutrons. Il serait alors intéressant de les étudier dans une prochaine étude.

- Les caractéristiques des lignes de dislocation induites par irradiation n'ont jamais été déterminées, à notre connaissance. En effet, de nombreuses lignes de dislocation enchevêtrées sont induites par irradiation, et il est difficile de les caractériser. Dans cette étude, seules quelques lignes isolées ou facilement identifiables ont donc été étudiées. Les **lignes de dislocation** induites par des irradiations aux ions Kr 4 et 27 MeV, Au 4 MeV à 600 °C, Xe 390 keV à 25 ou 800 °C, ou encore en pile, ont des caractéristiques similaires. Les lignes se trouvent dans les **systèmes de glissement primaire** ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) ou **secondaire** ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) de l' $\text{UO}_2$ . Les lignes de dislocation, résultant de l'interaction des boucles, sont initialement de type, vis, coin et mixte et sans orientation particulière. Une fois le réseau de lignes enchevêtrées établi, ces dernières présentent exclusivement des caractères coin ou mixte, en raison vraisemblablement de l'annihilation des parties vis, plus mobiles.

Les lignes de dislocation formées par irradiation, vont donc pouvoir glisser relativement facilement sous contrainte mécanique et en température, puisqu'elles appartiennent aux systèmes

de glissement « faciles » de l'UO<sub>2</sub>. Cependant, les boucles formées par irradiation, étant prismatiques, ne vont pas pouvoir glisser facilement. Elles ne pourront grossir et se déplacer que par montée, ainsi que par « pencil glide ». Elles agiront donc vraisemblablement comme des points d'ancrage pour les lignes. Il serait alors pertinent d'observer *in situ* le comportement du combustible contenant des boucles d'irradiation, sous sollicitation mécanique.

# Chapitre IV

---

## Evolution des défauts étendus sous irradiation

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.2. Etude des mécanismes d'évolution sous irradiation : en fonction de la fluence.....</b>	<b>128</b>
IV.2.1. Etude à l'échelle nanoscopique par MET.....	128
IV.2.2. Etude à l'échelle microscopique par spectroscopie Raman.....	134
IV.2.3. Discussion .....	137
<b>IV.3. Etude des paramètres impactant la cinétique d'évolution des défauts étendus .....</b>	<b>138</b>
IV.3.1. Effet de la température au cours de l'irradiation .....	139
IV.3.2. Effet de la présence d'atomes exogènes dans la matrice $\text{UO}_2$ : implantation de Xe .....	147
IV.3.3. Comparaison entre les implantations dans des disques massifs et dans des lames minces .....	159
IV.3.4. Effet de l'énergie et des pertes d'énergie par interaction électronique.....	168
<b>IV.4. Comparaison avec le combustible <math>\text{UO}_2</math> irradié en réacteur .....</b>	<b>176</b>
IV.4.1. Comparaison à l'échelle microscopique.....	176
IV.4.2. Comparaison à l'échelle nanoscopique .....	177
<b>IV.5. Conclusion .....</b>	<b>180</b>



## Chapitre IV - Evolution des défauts étendus sous irradiation

### IV.1. Introduction

L'évolution des défauts étendus dans  $\text{UO}_2$ , induits par irradiation aux ions ou aux neutrons, a été étudiée dans la littérature au travers d'observations au microscope électronique en transmission [37] [38] [39] [40] [15]. D'après les différentes études réalisées à température ambiante ou jusqu'à 800 °C, l'augmentation de la fluence provoque l'apparition de petits amas de défauts (de l'ordre de quelques nm), qui grossissent jusqu'à devenir des boucles de dislocation de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les boucles de dislocation vont ensuite interagir entre 1 et  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, et former des lignes de dislocation. A haute fluence, un réseau de dislocations enchevêtrées est observé, ainsi qu'une nucléation continue de petites boucles (~ 5 nm).

Actuellement, les mécanismes d'évolution des boucles, notamment de grossissement (migration-coalescence, croissance et/ou mûrissement d'Ostwald), ne sont pas clairement établis. Une étude de Jonnet *et al.* [44] suggère néanmoins que la migration-coalescence est plus efficace que la croissance. De plus, les effets des paramètres d'irradiation, tels la température, la présence d'atomes exogènes dans la matrice  $\text{UO}_2$ , ainsi que les pertes d'énergie par interaction électronique, sur la cinétique d'évolution des défauts étendus, ne sont pas encore définis.

Dans ce chapitre, dédié à l'évolution des défauts étendus sous irradiation dans  $\text{UO}_2$ , nous réaliserons une étude à effets séparés, en combinant des irradiations aux ions (pour simuler l'impact des produits de fission) avec des observations MET, des mesures de DRX et de spectroscopie Raman. Ces différentes techniques de caractérisation, nous permettront d'une part de suivre l'évolution du combustible sous irradiation à l'échelle microscopique (DRX et Raman), et d'autre part de quantifier et de mesurer la taille les défauts étendus à l'échelle nanoscopique (MET). Nous commencerons par réaliser des irradiations (sans implanter d'atomes) à basse température, afin de déterminer les mécanismes de nucléation et d'évolution des défauts étendus uniquement sous l'effet de l'irradiation (c'est-à-dire de la fluence). Puis, nous étudierons l'impact de quatre paramètres d'irradiation sur les mécanismes et la cinétique d'évolution des défauts étendus : la température d'irradiation, la présence d'atomes exogènes, l'énergie des ions incidents et les pertes d'énergie par interaction électronique. Pour finir, nous comparerons nos données expérimentales avec des données obtenues pour du combustible irradié en réacteur.

### IV.2. Etude des mécanismes d'évolution sous irradiation : en fonction de la fluence

#### IV.2.1. Etude à l'échelle nanoscopique par MET

##### IV.2.1.a. Conditions expérimentales

Pour déterminer les mécanismes d'évolution des défauts étendus uniquement sous l'effet de l'accumulation des dommages, nous avons réalisé une irradiation sur une lame mince d'UO<sub>2</sub> avec des ions Au 4 MeV, à une température d'irradiation voisine de -180 °C. D'après les profils d'implantation et de répartition des dommages, calculés avec le logiciel SRIM (Cf **Figure IV.1**), la grande majorité des ions Au traversent la zone d'intérêt (ZI), d'une épaisseur maximale de 100 nm. Dans ces conditions, il est ainsi possible d'induire majoritairement des dommages tout en minimisant l'implantation des atomes d'or dans l'épaisseur considérée [30] (par exemple à  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, le pourcentage moyen d'atomes d'or implantés sur 100 nm est de  $2,2 \times 10^{-4}$  %).

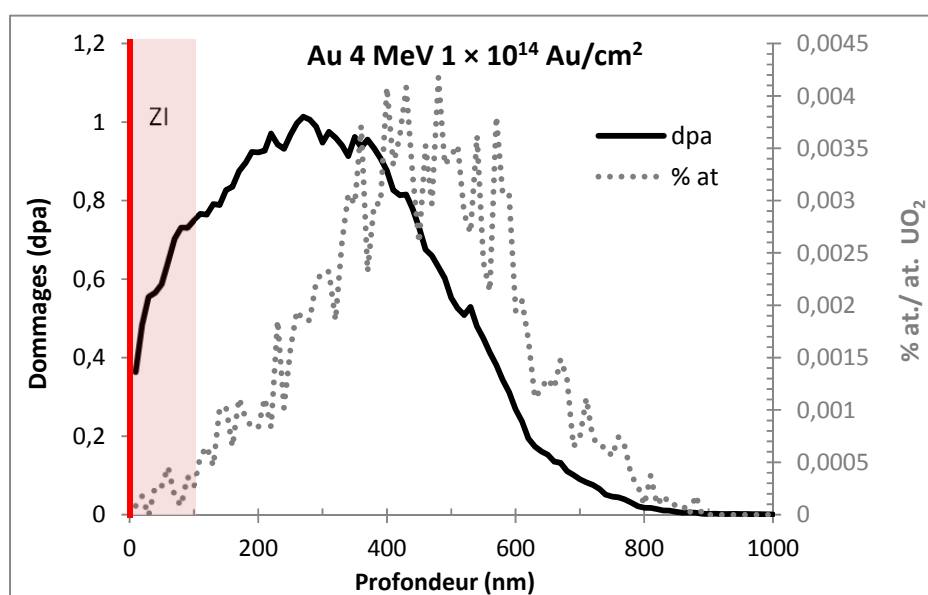


Figure IV.1 : Profils d'implantation et de répartition des dommages induits par une irradiation aux ions Au 4 MeV dans UO<sub>2</sub>. La surface d'implantation est symbolisée par la ligne rouge et la zone d'intérêt (ZI), correspondant à l'épaisseur de la lame mince, par le rectangle rose.

La lame mince a été irradiée sur la plateforme JANNuS à Orsay à l'aide de l'accélérateur ARAMIS. Le flux moyen était de  $1,6 \times 10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, afin de limiter l'échauffement de l'échantillon au cours de l'irradiation. En effet, A. Michel [32] a estimé qu'il n'y avait pas d'échauffement dû à l'irradiation/l'implantation dans des conditions similaires aux nôtres. De plus, le porte-objet est équipé d'un système de refroidissement par circulation d'eau et de thermocouples afin de contrôler la température de l'échantillon. Des observations MET ont été réalisées *in situ* à différentes fluences (de 0,01 à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>).

#### IV.2.1.b. Résultats

La **Figure IV.2** présente l'évolution de la microstructure au cours de l'irradiation. Avant l'irradiation, aucun défaut n'est visible dans l'échantillon (Cf **Figure IV.2 (a)**). En revanche, dès

la première fluence d’irradiation ( $1 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>) la microstructure présente des petits points blancs en champ sombre (**Figure IV.2 (b)**), et des petits points noirs en champ clair (**Figure IV.2 (c)**), d’une taille de l’ordre de quelques nanomètres, qui correspondent à des amas de défauts ponctuels. Certains de ces amas présentent un contraste en « grain de café ». Ils pourront évoluer avec la fluence, soit en zones amorphes, soit en boucles de dislocation. Or, ce type d’amas de défauts, induits par irradiation aux ions ou aux neutrons dans UO<sub>2</sub>, a déjà été observé dans la littérature [38], et évolue vers des boucles de dislocation. En outre, il est connu dans la littérature que l’UO<sub>2</sub> ne s’amorphise pas sous irradiation [73]. De cette façon, ces amas de défauts correspondent vraisemblablement aux premiers stades de formation des boucles de dislocation. Pour la suite de notre étude, nous parlerons simplement de boucles de dislocation.

A partir des images MET, la densité et la taille moyenne de ces boucles ont été obtenues pour deux vecteurs de diffraction différents ( $\mathbf{g}$  selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 220 \rangle$ ) et sont regroupées dans le **Tableau IV.1**, pour des fluences comprises entre 0,1 et  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>. Les densités de des défauts étendus n’ont pas pu être déterminées à partir de  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, en raison de l’importante contrainte accumulée dans l’échantillon.

Les dommages associés à chaque fluence sont calculés à partir des dommages obtenus avec le logiciel SRIM, en moyennant les valeurs sur les 100 premiers nanomètres.

Fluence (Au/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{13}$	Dommage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{15}$ – $\mathbf{g}$ selon $\langle 111 \rangle$	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{15}$ – $\mathbf{g}$ selon $\langle 220 \rangle$	Diamètre moyen des boucles (nm) ( $\pm 15\%$ )
1	0,056	2,1 $\pm$ 0,9	3,0 $\pm$ 1,1	6,9 $\pm$ 1
3	0,17	2,3 $\pm$ 0,9	3,4 $\pm$ 1,4	6,6 $\pm$ 1
7	0,39	4,5 $\pm$ 1,7	8,8 $\pm$ 3,3	5,8 $\pm$ 0,9
10	0,56	8,7 $\pm$ 3,0	11,8 $\pm$ 4,0	6,6 $\pm$ 1

**Tableau IV.1** : Densités et tailles moyennes des boucles induites par une irradiation à -180 °C avec des ions Au 4 MeV dans UO<sub>2</sub>.

On peut remarquer, comme rappeler par Hirsch et Steeds [128], pour un matériau cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées (*cfc*) et présentant des dislocations de vecteurs de Burgers selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , que la proportion de boucles éteintes varie en fonction du vecteur de diffraction utilisé. Ainsi la densité de boucles mesurée avec un vecteur de diffraction selon la direction  $\langle 111 \rangle$  est moins élevée que celle mesurée avec un vecteur selon la direction  $\langle 220 \rangle$ . La théorie prévoit que  $\frac{1}{2}$  des boucles soient éteintes pour  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 111 \rangle$ , et  $\frac{1}{6}$  pour  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 220 \rangle$ . Il est aisé de vérifier que les densités « réelles » de boucles, obtenues à partir des densités mesurées selon les deux vecteurs de diffraction (en multipliant respectivement par 2 et 1,2), sont les mêmes aux incertitudes près. Cette observation confirme, comme nous l’avons montré dans le **Chapitre III**, que les boucles étudiées ont un vecteur de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ .

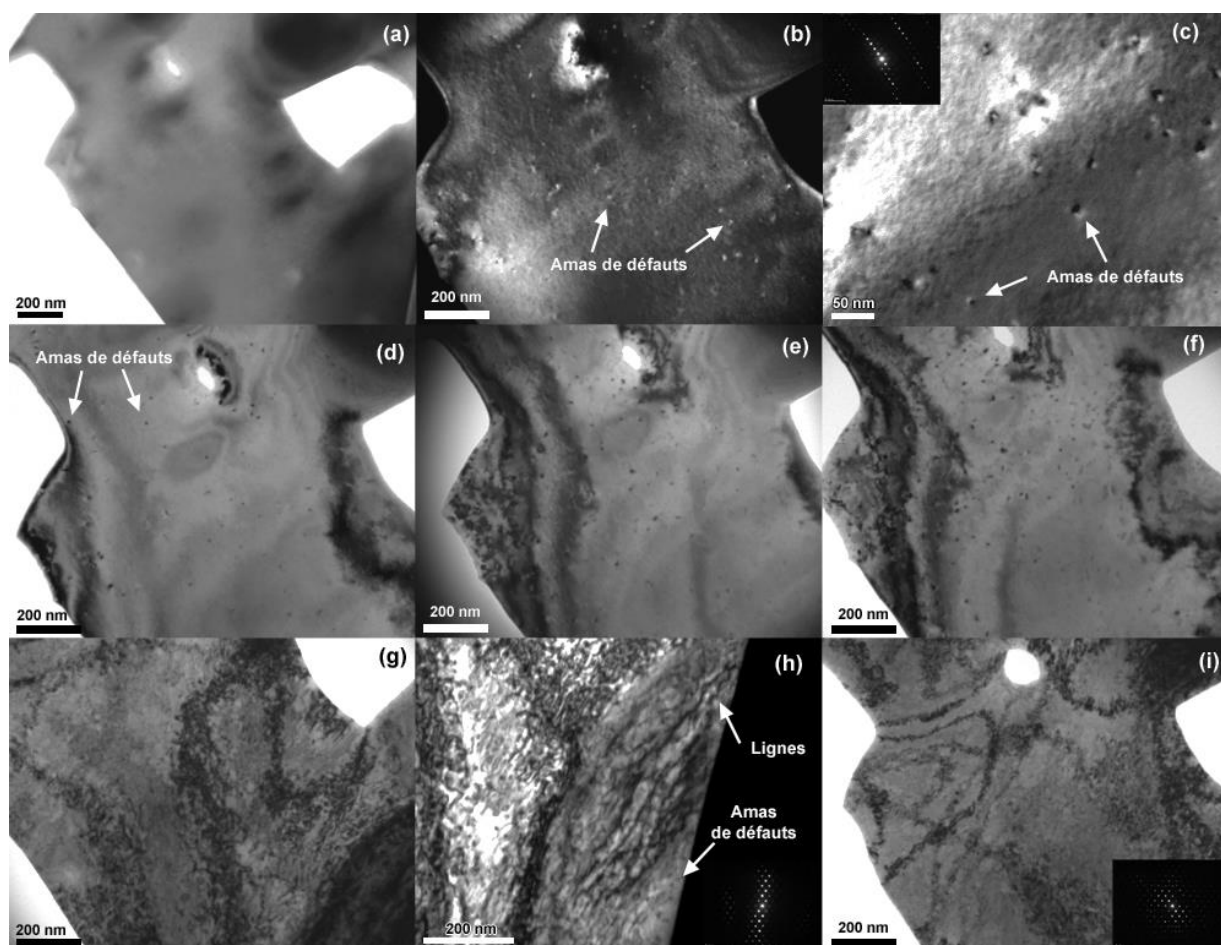


Figure IV.2 : Evolution de la microstructure de l' $\text{UO}_2$  irradié aux ions Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  : (a) non-irradié, (b)  $1 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$  (DF), (c)  $1 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$  (BF), (d)  $3 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$ , (e)  $7 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$ , (f)  $1 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$ , (g, h)  $5 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$ , (i)  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$ . Les observations ont été faites avec un vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 111 \rangle$  pour les images en champ clair (a, c, d, e, f, g et i- diffraction visible en insert sur c et i), et  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 220 \rangle$  pour l'image (h). Le champ sombre (b) a été fait dans les conditions (g,  $2\mathbf{g}$ ) avec  $\mathbf{g}$  selon  $\langle 111 \rangle$ .

La **Figure IV.3** présente l'évolution de la densité et de la taille moyenne des boucles avec l'augmentation de la fluence, pour un vecteur de diffraction selon la direction  $\langle 111 \rangle$ . D'après les **Figure IV.2 (b - f)** et **IV.3**, entre  $0,1$  et  $1 \times 10^{14}\text{ Au/cm}^2$ , la densité des boucles augmente alors que leur taille moyenne reste constante.

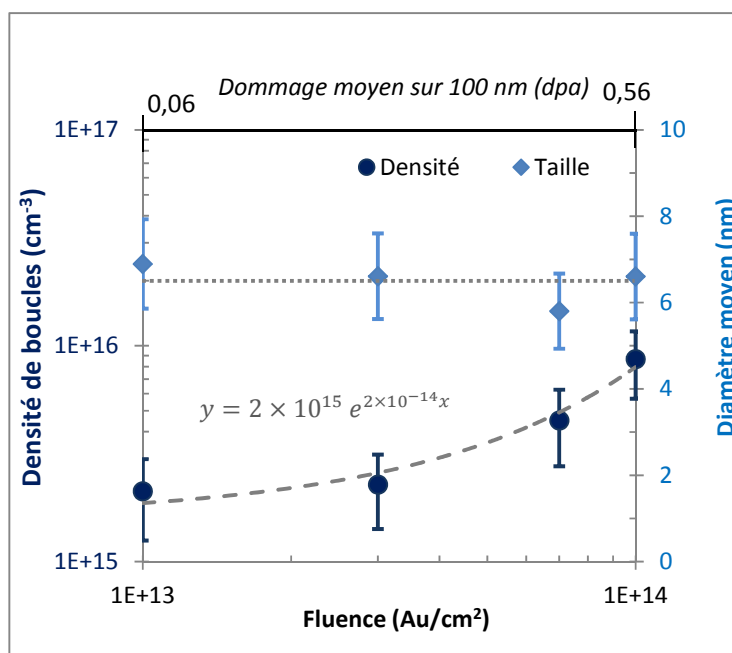


Figure IV.3 : Densité et taille moyenne des boucles induites par des ions Au 4 MeV à -180 °C dans UO<sub>2</sub> en fonction de la fluence. Valeurs obtenues pour *g* selon la direction <111>. Les courbes en pointillés indiquent les tendances d'évolution. La densité de boucles est ajustée avec une fonction exponentielle dont l'équation est donnée sur la figure.

La répartition en taille des boucles pour les différentes fluences est donnée par la **Figure IV.4**. Dans la gamme de fluences explorée (0,1 et 1 × 10<sup>14</sup> Au/cm<sup>2</sup>), la majorité des boucles ont un diamètre inférieur à 10 nm (entre 80 et 90 % des boucles). Avec l'augmentation de la fluence, seules les densités des boucles les plus petites augmentent significativement (diamètre inférieur à 10 nm). Ce qui explique que le diamètre moyen des boucles n'évolue pas avec la fluence. Nous pouvons également en déduire que l'augmentation de la densité est liée à la nucléation de ces petites boucles. Cependant, nous pouvons remarquer que dès la première fluence (1 × 10<sup>13</sup> Au/cm<sup>2</sup>) certaines boucles ont un diamètre compris entre 10 et 15 nm.

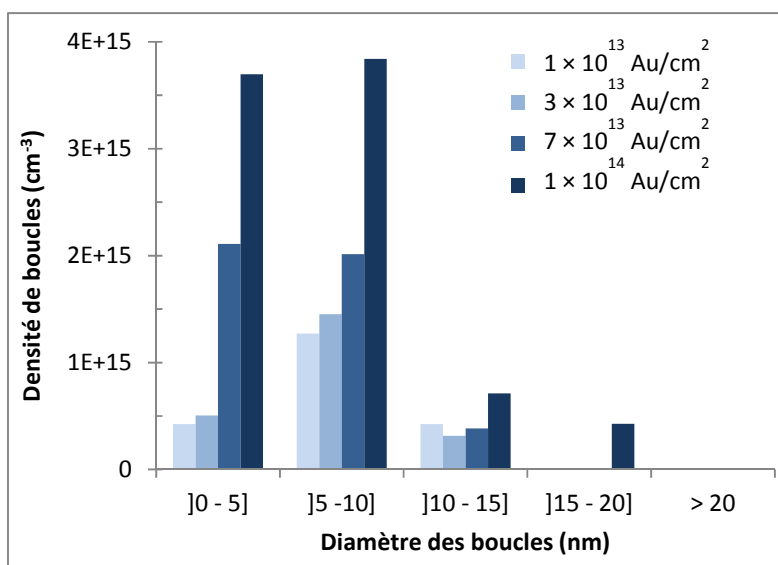


Figure IV.4 : Répartition en taille des boucles induites par une irradiation Au 4 MeV à -180 °C dans UO<sub>2</sub>, pour les différentes fluences d'irradiation.

En parallèle, nous avons pu observer dès cette première fluence d'irradiation des cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre dans l'échantillon. La **Figure IV.5** illustre la présence de ces cavités. Des amas de défauts et des boucles de dislocation sont également visibles à l'extrême bord de la lame, où l'épaisseur déterminée par EELS est de 13 nm. Leur présence dans cette très fine épaisseur suggère que la mobilité des défauts est très faible à -180 °C, limitant leur recombinaison avec les lacunes de la surface. Cette très faible mobilité pourrait expliquer le fait que la taille moyenne des boucles reste constante au cours de l'irradiation.

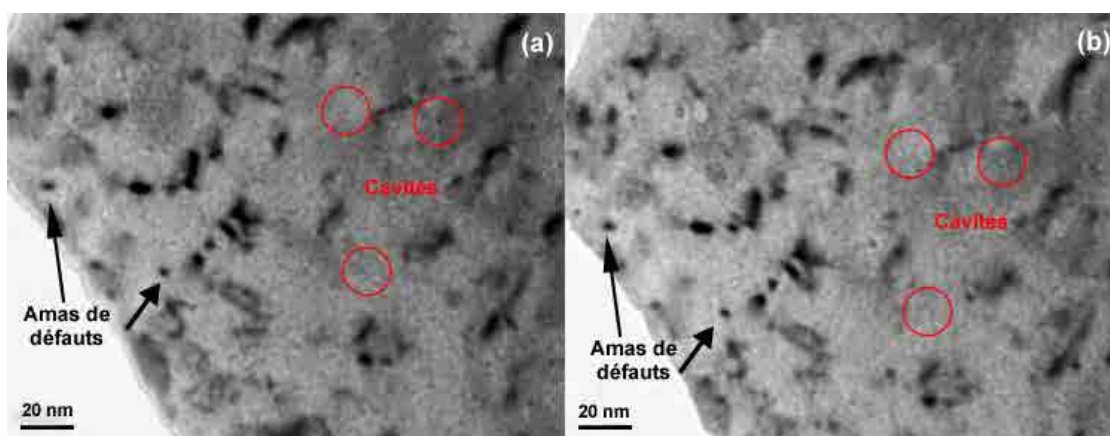


Figure IV.5 : Cavités (entourées en rouge) et amas de défauts (indiqués par des flèches noires) en bord de lame, induits par une irradiation Au 4 MeV à -180 °C et à  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, (a) condition de sur-focalisation, (b) condition de sous-focalisation.

A la fluence de  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, la **Figure IV.2 (g, h)** présente des lignes de dislocation enchevêtrées, ainsi que des petites boucles de dislocation situées entre les lignes. Il semblerait alors qu'entre  $1$  et  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> les boucles de dislocation aient interagi et formé des lignes. La présence des petites boucles met en évidence une nucléation continue au cours de l'irradiation. Étant donné que l'irradiation à basse température limite la migration des défauts ponctuels et des boucles de dislocation, l'interaction des boucles pourrait avoir lieu pour des raisons géométriques. On peut supposer que la densité de boucles (diamètre moyen de 6,5 nm) augmente jusqu'à ce que les boucles remplissent entièrement le volume considéré. En faisant l'hypothèse très simpliste que les boucles sont des petits cubes de diamètre,  $d$ , de 6,5 nm, la densité réelle correspondant à cette configuration est égale à  $\frac{1}{d^3}$ , soit  $3,6 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. En ajustant par une exponentielle les points expérimentaux donnés par la **Figure IV.3**, il est possible d'extrapoler la fluence associée à cette densité critique. L'équation de cette fonction exponentielle est  $y(x) = 2 \times 10^{15} e^{2 \times 10^{-14}x}$ . Donc la fluence critique est donnée par  $x = \ln\left(\frac{3,6}{2} \times 10^3\right) \frac{10^{14}}{2}$ ; soit  $3,7 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> (2,1 dpa moyen sur 100 nm). Cette fluence est en bon accord avec les observations MET, c'est-à-dire entre  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>.

## IV.2.2. Etude à l'échelle microscopique par spectroscopie Raman

### IV.2.2.a. Conditions expérimentales

Des disques massifs d'UO<sub>2</sub> ont été implantés avec des ions Kr 4 MeV à -160 °C sur la plateforme JANNuS de Saclay avec l'accélérateur ÉPIMÉTHÉE. Le flux est compris entre 0,1 et  $1 \times 10^{12}$  Kr.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Des spectres Raman ont été acquis *in situ* tout au long de l'irradiation avec un laser vert ( $\lambda = 532$  nm). Ainsi, les mesures ont toutes été faites sur la même zone et avec la même focalisation. Les spectres Raman collectés sont donc directement quantitativement comparables. En Raman, la profondeur de pénétration du faisceau dans UO<sub>2</sub> est complexe à déterminer et varie au cours de l'irradiation. Néanmoins, nous pouvons supposer que toute la zone d'implantation induite par ce faisceau d'ions (Kr 4 MeV) est investiguée par cette technique [144]. Comme illustré sur la **Figure IV.6**, les atomes de Kr implantés ne sont pas complètement négligeables, puisqu'à  $1 \times 10^{14}$  Kr/cm<sup>2</sup> le pourcentage moyen d'atomes de krypton implantés sur 2  $\mu$ m est de  $6,9 \times 10^{-4}$  %. Cependant comme nous le montrerons dans la partie IV.3.2.a, à cette température (- 160 °C) la présence d'atomes implantés n'impacte pas la cinétique d'évolution.

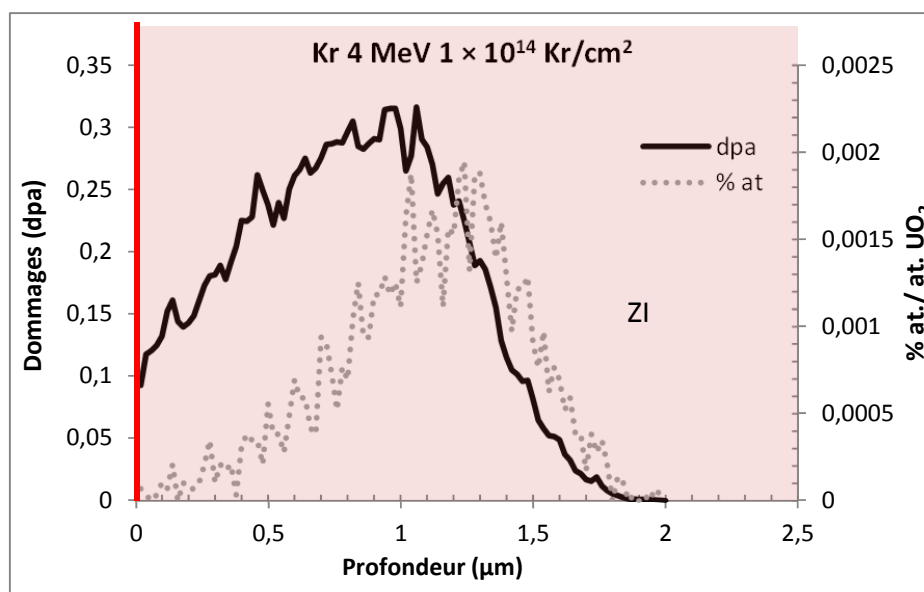


Figure IV.6 : Profils d'implantation et de répartition des dommages induits par une irradiation avec des ions Kr 4 MeV dans  $UO_2$ . La surface d'implantation est symbolisée par la ligne rouge et la zone d'intérêt (ZI), sondée par la spectroscopie Raman, par le rectangle rouge.

#### IV.2.2.b. Résultats

La **Figure IV.7 (a)** rassemble les spectres Raman acquis *in situ* durant l'irradiation. Avant l'irradiation, le spectre Raman de l' $UO_2$  présente le mode Raman  $T_{2g}$  (caractéristique de l' $UO_2$  vierge) à  $445\text{ cm}^{-1}$ , et la bande de défauts de faible intensité entre  $550$  et  $630\text{ cm}^{-1}$ , comme observés couramment dans la littérature [137] [139]. Dès la première fluence d'irradiation ( $1,1 \times 10^{12}\text{ Kr/cm}^2$ ) et jusqu'à  $4,9 \times 10^{14}\text{ Kr/cm}^2$ , l'intensité du pic de la  $T_{2g}$  diminue alors que les pics associés à la bande de défauts grandissent et s'élargissent, notamment le pic centré à  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$  (Cf **Figure IV.7 (b) phase 1**). La croissance de ce massif de défauts a déjà été observée dans la littérature, suite à l'implantation d'hélium 25 MeV dans  $UO_2$  [145] [146]. Le pic centré à  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ , appelé  $U_2$ , apparaît à la même position que le mode Raman LO (Longitudinal Optical) interdit dans le cas de l' $UO_2$  vierge sans défauts. Les dommages générés lors de l'irradiation, modifient la structure cristalline, causant éventuellement des changements dans les modes de vibrations autorisés du cristal. Il est ainsi possible que ce mode soit devenu actif en Raman suite aux dommages induits par l'irradiation. Sa croissance suggère une augmentation du nombre des défauts induits par irradiation ; cela est corrélé à la diminution de l'intensité du pic de la  $T_{2g}$  qui suggère également une perte de symétrie due à l'irradiation. Dans cette même gamme de fluence, on peut aussi noter un léger décalage ( $< 2\text{ cm}^{-1}$ ) de la position du pic de la  $T_{2g}$  vers les faibles nombres d'onde, ainsi qu'une augmentation de sa largeur. Ensuite entre  $0,5$  et  $2 \times 10^{15}\text{ Kr/cm}^2$ , la bande de défauts se rétracte et son intensité diminue légèrement (Cf **Figure IV.7 (b) phase 2**), alors que le pic associé à la  $T_{2g}$  n'évolue plus.



Enfin, le signal reste constant jusqu'à la dernière fluence de  $6,8 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> (Cf **Figure IV.7 (b) phase 3**).

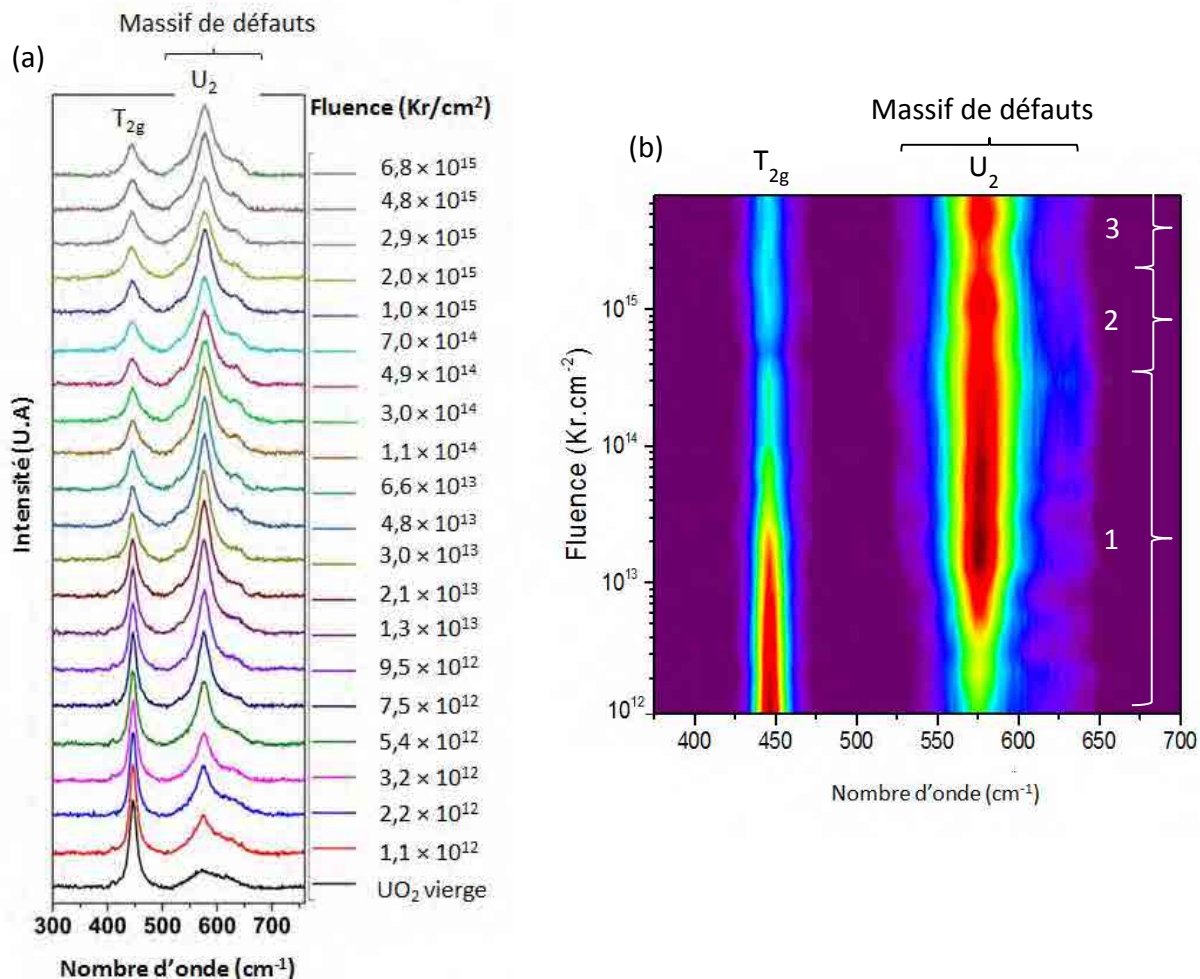


Figure IV.7 : (a) Spectres Raman de l'UO<sub>2</sub> polycristallin vierge et irradié à différentes fluences par des ions Kr 4 MeV à -160 °C, (b) Cartographie d'iso-intensité des spectres Raman en fonction de la fluence.

Les rapports de l'aire du massif de défauts sur l'aire du pic de la T<sub>2g</sub> ont été obtenus à partir du logiciel Origin9.1. Avant l'irradiation, ce rapport est égal à 0,56. Comme le montre la **Figure IV.8**, ce rapport augmente avec la fluence, puis décroît significativement entre 0,5 et  $2 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> (soit entre 1 et 3 dpa). Ensuite, il se stabilise avec l'augmentation de la fluence.

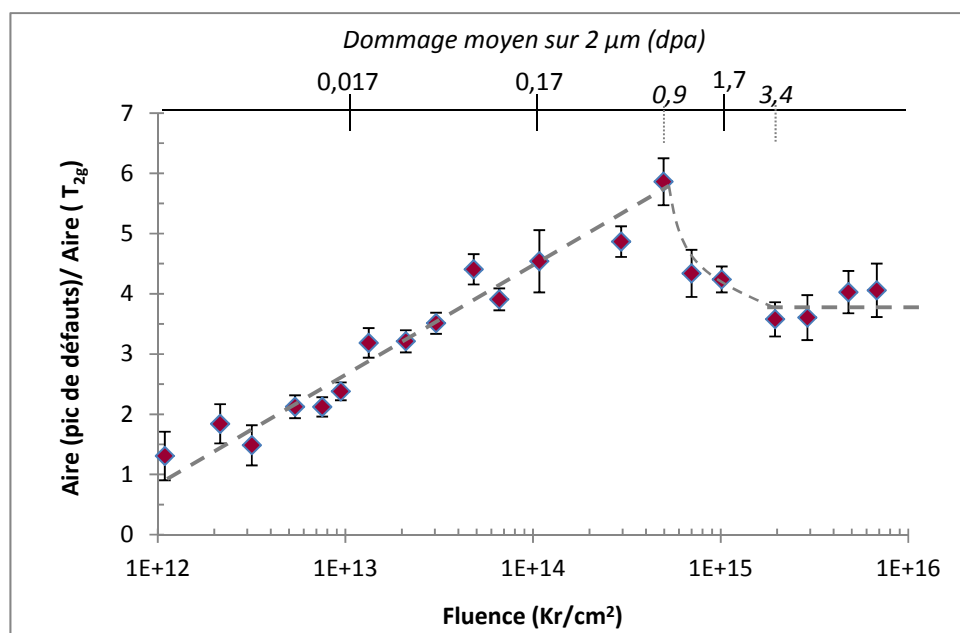


Figure IV.8 : Evolution du rapport de l'aire du massif de défauts sur l'aire du pic de la  $T_{2g}$  en fonction de la fluence et des dommages.

Or, d'après les observations MET la densité de boucles de dislocation augmente jusqu'à ce que ces dernières se transforment en lignes de dislocation, soit pour un taux d'endommagement calculé de 2,1 dpa. La plage de taux d'endommagement déterminée en Raman pour la chute du rapport des aires (entre 1 et 3 dpa) est donc relativement comparable à cette valeur obtenue grâce aux observations MET. Ainsi, il pourrait y avoir une relation entre l'évolution du rapport des aires et celle de la densité de boucles de dislocation et/ou des défauts ponctuels. L'augmentation du rapport des aires, dans un premier temps, pourrait correspondre à la phase d'augmentation du nombre de boucles et/ou de défauts ponctuels induits par l'irradiation, puis sa diminution dans un deuxième temps, pourrait être attribuée à l'apparition des lignes de dislocation. Cette interprétation du signal Raman, nous permettrait de corréler l'évolution du massif de défauts centré sur le pic  $U_2$  avec la présence de boucles de dislocation et/ou de défauts ponctuels.

### IV.2.3. Discussion

Dans le cas d'une irradiation à très basse température (- 180 °C), les caractérisations *in situ* au MET et en spectroscopie Raman, indiquent deux phases dans l'évolution des défauts étendus. Dans un premier temps, avec l'augmentation de la fluence, le nombre de boucles de dislocation augmente tout en conservant une taille moyenne de 6,5 nm. Ceci suggère une **phase de nucléation** des petites boucles. Ces dernières, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre III*, présentent des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Dans un deuxième temps, lorsque la densité de boucles est suffisamment élevée pour que les boucles soient **géométriquement forcées à interagir**, ces dernières **se transforment en lignes** de dislocation (autour de 2 dpa). La

microstructure finale présente alors des lignes enchevêtrées ainsi que des petites boucles de dislocation (autour de 5 nm de diamètre), indiquant une **nucléation continue**.

Dans le régime de perte d'énergie par interaction nucléaire, des collisions atomiques induisent des cascades de déplacements initiées par des pka uranium de la dizaine de keV. Les calculs de Dynamique Moléculaire Classique (DMC) ont montré que les cascades de déplacements mènent à une pointe thermique de quelques picosecondes [147], et ont révélé que des boucles de dislocation de type interstitiel peuvent être formées directement sous irradiation par un mécanisme de *loop punching* [24] [25] ou par piégeage des interstitiels à la périphérie des pointes thermiques lors du refroidissement rapide [21]. Toutefois selon les simulations de DMC, les boucles de dislocation formées directement suite à une cascade de déplacements sont des boucles prismatiques dont les vecteurs de Burgers sont selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et d'une taille inférieure au nm [21]. Ces dernières sont donc trop petites pour être observées au MET et présentent un vecteur de Burgers différent de celui des boucles de notre étude.

Les boucles observées dans cette étude à basse température (-180 °C) sont alors vraisemblablement dues à l'accumulation des dommages, puisque la mobilité des défauts est très faible. En effet, le recouvrement des cascades de déplacements, générant des boucles ou des interstitiels voisins permettrait le grossissement de certaines boucles. Cela expliquerait également que dès la première fluence d'irradiation ( $1 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>), des boucles de 15 nm de diamètre soient visibles, alors que la taille moyenne des boucles ne varie pas avec l'augmentation de la fluence. L'apparition et l'évolution des boucles de dislocation sont donc exclusivement attribuées à des mécanismes d'endommagement liés à l'irradiation.

Enfin, il est possible que les boucles qui nucléent sous irradiation soient imparfaites comme le suggèrent les résultats de DMC, puis qu'il y ait une transition des boucles imparfaites  $\langle 111 \rangle$  vers les boucles parfaites  $\langle 110 \rangle$ , lorsque ces dernières grossissent sous irradiation, par un mécanisme de défautement faisant intervenir une dislocation partielle de Shockley  $a/6 \langle 112 \rangle$  [110] (Cf Chapitre I, partie I.4.4). Cela est corroboré par les travaux de Le Prioux *et al.* [96] qui ont calculé l'énergie des boucles parfaites et imparfaites dans UO<sub>2</sub> en fonction de leur taille. Il s'avère que pour les très petites boucles (< 2 nm de diamètre), les boucles les plus stables sont les boucles fauteses  $\langle 111 \rangle \{111\}$ . Puis, pour des tailles de boucles plus élevées, les boucles  $\langle 110 \rangle \{110\}$  deviennent les plus stables.

### IV.3. Etude des paramètres impactant la cinétique d'évolution des défauts étendus

Au cours de l'irradiation en réacteur, d'autres facteurs sont à prendre en compte et influent sur l'évolution des défauts étendus ; tels que la température, comprise entre 500 et 1000 °C, l'énergie des produits de fission, les pertes d'énergie par interaction électronique que ces derniers induisent au début de leur parcours, ainsi que leur implantation dans la matrice UO<sub>2</sub>. L'impact de ces paramètres sur la cinétique d'évolution des défauts étendus a été étudié grâce à une étude à effets séparés.

### IV.3.1. Effet de la température au cours de l'irradiation

#### IV.3.1.a. Irradiation à 600 °C

##### Conditions expérimentales

Une irradiation sur une lame mince d'UO<sub>2</sub> a été réalisée avec des ions Au 4 MeV à 600 °C sur la plateforme JANNuS à Orsay à l'aide de l'accélérateur ARAMIS. Le flux moyen était de  $1,9 \times 10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Comme dans le cas de la lame mince irradiée précédemment à -180 °C (Cf partie IV.2.1), la majorité des atomes d'or traversent l'échantillon tout en induisant des dommages dans l'épaisseur considérée. Des observations au MET ont été effectuées *in situ* à plusieurs fluences. Pour réaliser ces observations, la température est redescendue à 25 °C afin d'éviter un éventuel recuit des défauts. Moins de 10 min sont nécessaires pour atteindre 600 °C ou pour retourner à la température ambiante.

##### Résultats

La **Figure IV.9** présente l'évolution de la microstructure au cours de l'irradiation Avant l'irradiation, l'échantillon ne présente aucun défaut visible (Cf **Figure IV.9 (a)**). Dès la première fluence d'irradiation ( $1 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>), des petits points noirs en champs clair sont observés (Cf **Figure IV.9 (b)**). Certains éléments peuvent déjà être clairement identifiés comme des petites boucles de dislocation. Jusqu'à  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, les boucles grossissent, comme illustré par la **Figure IV.9 (b - e)**. À partir de cette fluence, des lignes de dislocation commencent à apparaître. Puis, dès  $3 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, un réseau de lignes enchevêtrées est visible, avec toujours des petites boucles situées entre les lignes. Enfin, la microstructure n'évolue plus jusqu'à notre dernière fluence d'irradiation ( $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>).

Des cavités, d'une taille de l'ordre du nanomètre, ont également été observées dès la première fluence d'irradiation.

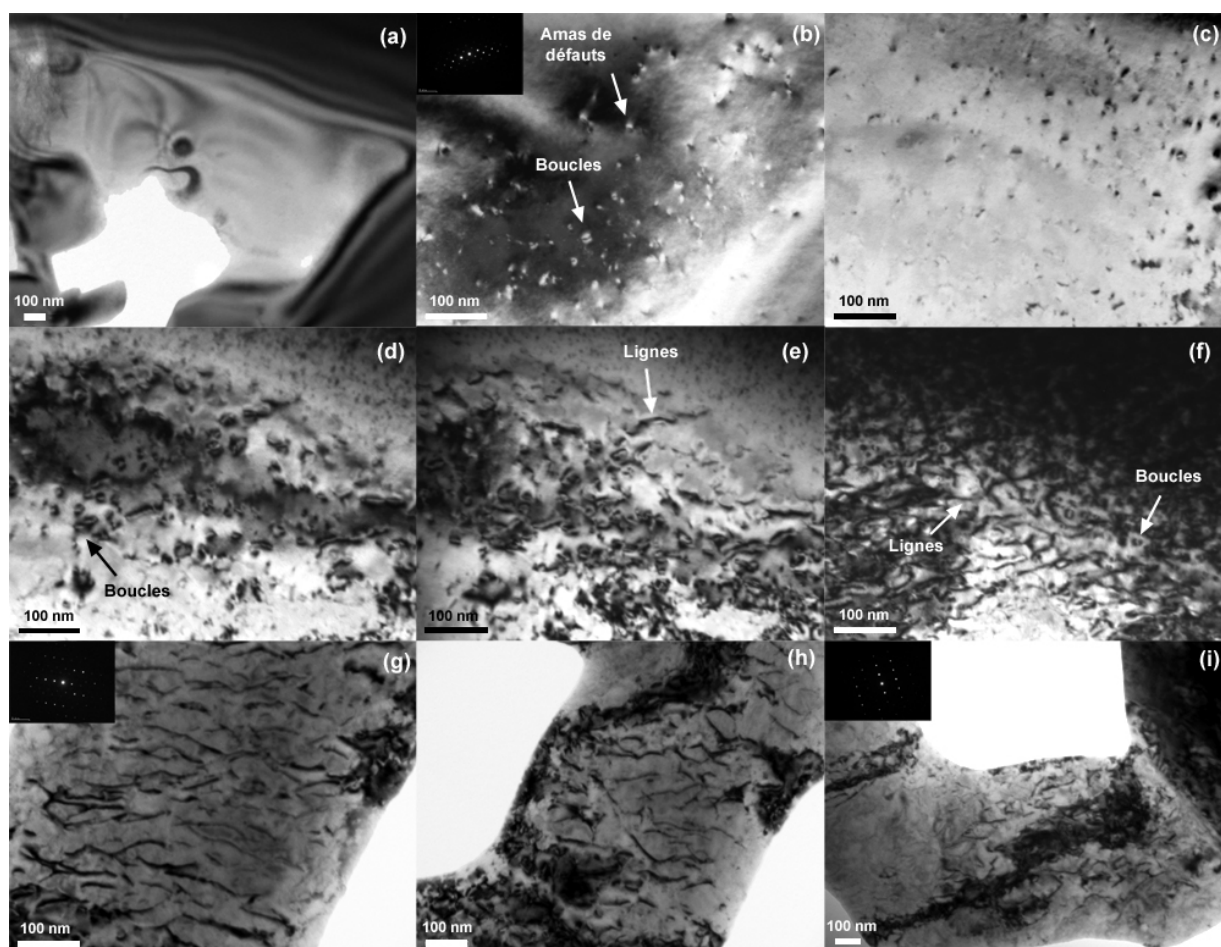


Figure IV.9 : Evolution de la microstructure de l'UO<sub>2</sub> irradié aux ions Au 4 MeV à 600 °C : (a) non-irradié, (b)  $1 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, (c)  $3 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, (d)  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, (e)  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, (f, g)  $3 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, (h)  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, (i)  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>. Les observations ont été faites avec des vecteurs de diffraction  $\mathbf{g}$  selon les directions  $\langle 220 \rangle$ , les clichés de diffraction sont visibles en insert sur b, g et i.

Les valeurs de densité des boucles et des lignes, ainsi que la taille moyenne des boucles sont regroupées dans le **Tableau IV.2** et sur la **Figure IV.10** pour les différentes fluences. Tout d'abord, nous pouvons remarquer, comme dans la partie précédente IV.2.1, que la densité de boucles mesurée avec un vecteur de diffraction selon la direction  $\langle 111 \rangle$  est moins élevée que celle mesurée avec un vecteur selon la direction  $\langle 220 \rangle$ . Nous pouvons également vérifier que les densités réelles de boucles, obtenues à partir des densités mesurées selon les deux vecteurs de diffraction (en multipliant respectivement par 2 et 1,2 [128]), sont les mêmes aux incertitudes près. Cette observation confirme, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre III*, que les boucles étudiées ont un vecteur de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ .

Ensuite, nous pouvons constater (pour les deux vecteurs de diffraction) que jusqu'à  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, la densité de boucles est constante, compte tenu des incertitudes, alors que leur taille moyenne augmente, en bon accord avec les résultats obtenus dans le cas des irradiations aux neutrons [15] [37]. Ainsi contrairement à l'irradiation réalisée à -180 °C, il y a un grossissement global des boucles sous irradiation à 600 °C, en bon accord avec la littérature [37] [39] [148]. Par ailleurs, les valeurs de densité obtenues sont du même ordre de grandeur que la valeur maximale obtenue par He *et al.* [39] dans le cas de l'UO<sub>2</sub> implanté avec des ions Kr 150 keV à la même température.

Fluence (Au/cm <sup>2</sup> ) $\times 10^{14}$	Domage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{16}$ – <i>g</i> selon <111>	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{16}$ – <i>g</i> selon <220>	Diamètre moyen des boucles (nm) (± 15 %)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) $\times 10^{10}$ – <i>g</i> selon <111>	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) $\times 10^{10}$ – <i>g</i> selon <220>
0,1	0,056	2,3 ± 1,4	4,0 ± 2,4	4,8 ± 0,7	/	/
0,3	0,17	3,0 ± 1,7	5,7 ± 3,2	5,7 ± 0,9	/	/
0,7	0,39	6,6 ± 4,0	6,0 ± 3,3	8,7 ± 1,3	/	/
1	0,56	6,4 ± 3,6	7,1 ± 4,0	12,2 ± 1,8	0,4 ± 0,03	1,0 ± 0,1
3	1,7	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	7,0 ± 1,0	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,2
5	2,8	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	6,0 ± 0,9	2,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3
10	5,6	0,3 ± 0,08	0,3 ± 0,07	6,3 ± 0,9	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,3

Tableau IV.2 : Densités des boucles et des lignes et taille moyenne des boucles induites par une irradiation à 600 °C avec des ions Au 4 MeV dans UO<sub>2</sub>.

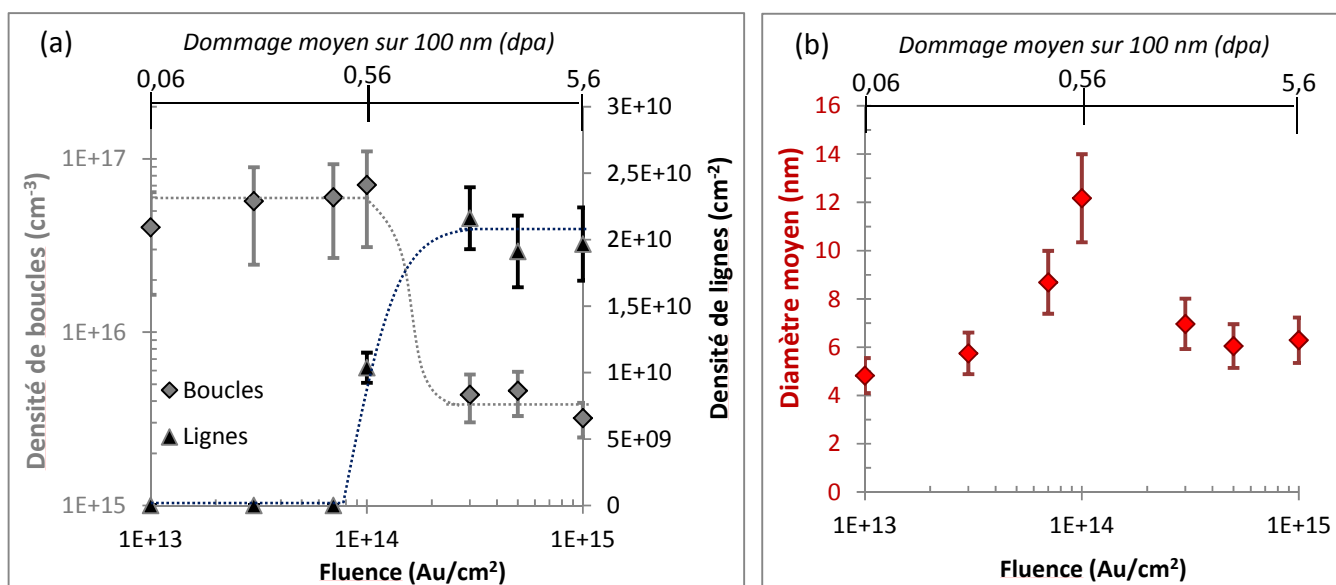


Figure IV.10 : (a) Densités des boucles et des lignes, (b) taille moyenne des boucles, induites par des ions Au 4 MeV à 600 °C dans UO<sub>2</sub> en fonction de la fluence. Valeurs obtenues pour  $g$  selon la direction  $\langle 220 \rangle$ . Les lignes en pointillés indiquent les tendances d'évolution.

Dans le but de déterminer les mécanismes de grossissement, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la distribution en taille des boucles avec la fluence, donnée par la **Figure IV.11**. Tout d'abord, nous pouvons constater que la densité des petites boucles ( $[0-5]$  nm) est constante entre  $0,3$  et  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>. Dans cette même gamme de fluence, la densité des boucles de taille moyenne ( $[5-10]$  nm) diminue de presque un facteur 2 au profit des boucles de plus grande taille. En effet dans un premier temps, entre  $1$  et  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, la densité des boucles de  $[10-15]$  nm de diamètre augmente de presque un ordre de grandeur, et il y a apparition de deux nouvelles classes en taille des boucles ( $[15-20]$  nm, puis  $> 20$  nm). Puis dans un deuxième temps, il y a diminution de la densité de ces boucles ( $[10-15]$  nm) et augmentation de la densité des boucles d'une taille supérieure à 15 nm. Ainsi, avec l'augmentation de la fluence, **les boucles les plus petites ( $[0-5]$  nm) restent en nombre constant, et les boucles de taille moyenne ( $[5-10]$  puis  $[10-15]$  nm) disparaissent au profit des plus grandes**. Cela indique une **nucléation continue des petites boucles** sous irradiation et un **mécanisme de grossissement principalement par murissement d'Ostwald et/ou par coalescence** ; ce qui explique que la densité de boucles reste constante dans cette gamme de fluence.

Cependant, il est également possible que les interstitiels formés suite aux cascades de déplacements puissent contribuer dans une moindre mesure au grossissement des boucles par capture.

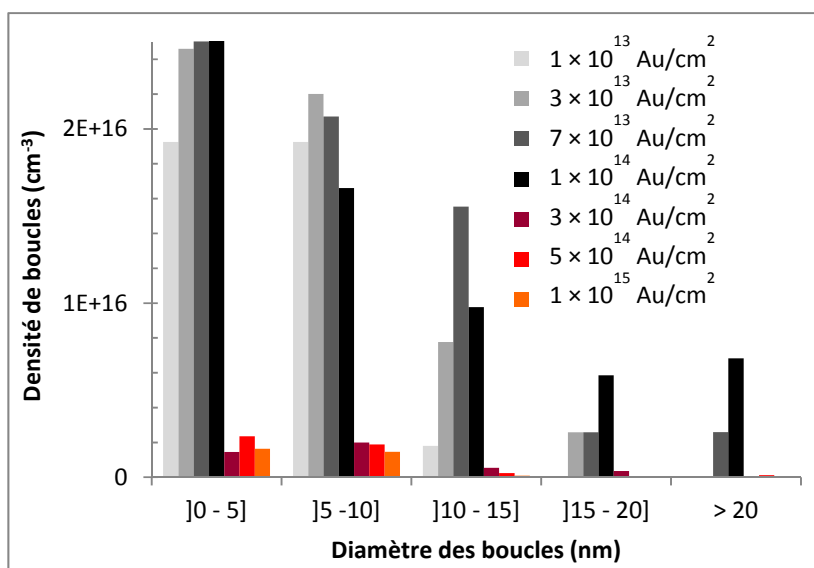


Figure IV.11 : Répartition en taille des boucles induites par une irradiation à 600 °C avec des ions Au 4 MeV dans  $UO_2$ , pour différentes fluences d'irradiation.

Entre 1 et  $3 \times 10^{14}$   $Au/cm^2$ , la **Figure IV.10 (a)** montre une chute de la densité de boucles et une augmentation de la densité de lignes, comme illustré sur la **Figure IV.9 (e, f)** où on peut voir l'apparition du réseau de lignes enchevêtrées. La **Figure IV.10 (b)** indique également une diminution de la taille moyenne des boucles, à la différence de l'étude de He *et al.* [39]. Sur la **Figure IV.11**, on peut voir que cette chute de la densité de boucles est associée, d'une part à la disparition des boucles les plus grandes ( $> 10$  nm), et d'autre part, à une diminution du nombre de boucles dont le diamètre est inférieur à 10 nm. On peut alors supposer que les boucles de dislocation sont devenues tellement larges qu'elles ont interagi entre elles et/ou avec les surfaces (épaisseur de la zone d'intérêt de 100 nm au maximum), et ont formé des lignes. Il y a donc transformation en lignes des boucles les plus grandes avec l'augmentation de la fluence. Ce changement impacte aussi la population des plus petites boucles ( $< 10$  nm). En effet, ces dernières ne peuvent nucléer que dans des zones vierges ; or la proportion d'espace vierge est fortement réduite après l'apparition des lignes, c'est-à-dire à partir de  $3 \times 10^{14}$   $Au/cm^2$ .

Enfin, entre 0,3 et  $1 \times 10^{15}$   $Au/cm^2$ , les densités de lignes et de boucles, ainsi que la taille moyenne des boucles sont constantes (Cf **Figure IV.10**). On peut voir sur la **Figure IV.11** qu'il n'y a plus de boucles d'une taille supérieure à 10 nm, et que la densité des boucles de diamètre inférieur à 10 nm est constante. On peut ainsi mettre en évidence un état d'équilibre dynamique, ou il y a compétition entre la nucléation de petites boucles et leur disparition avec les surfaces ou avec les lignes.



### IV.3.1.b. Irradiation à température ambiante

#### Conditions expérimentales

Une irradiation a été réalisée avec des ions Au 4 MeV à 25 °C sur une lame mince d'UO<sub>2</sub> sur la plateforme JANNuS d'Orsay à l'aide de l'accélérateur ARAMIS. Le flux moyen était de  $3,0 \times 10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Compte tenu du temps alloué sur la plateforme, il n'a pas été possible de réaliser plus de deux fluences d'irradiation.

#### Résultats

Les microstructures sont présentées sur la **Figure IV.12** ; avant irradiation et pour les deux fluences ( $0,7$  et  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>).

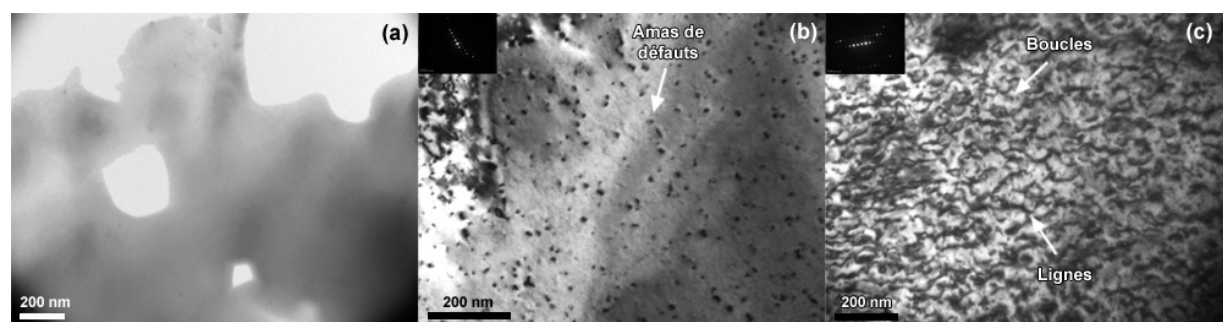


Figure IV.12 : Evolution de la microstructure de l'UO<sub>2</sub> irradié aux ions Au 4 MeV à 25 °C : (a) non-irradié, (b)  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, (c)  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>. Les observations ont été faites avec un vecteur de diffraction  $g$  selon  $\langle 111 \rangle$ .

Le **Tableau IV. 3** regroupe les valeurs de densités des boucles et des lignes, et la taille moyenne des boucles.

Fluence (Au/cm <sup>2</sup> ) × <b>10<sup>14</sup></b>	Dommage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × <b>10<sup>16</sup></b> – $g$ selon $\langle 111 \rangle$	Diamètre moyen des boucles (nm) (± 15 %)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × <b>10<sup>10</sup></b> – $g$ selon $\langle 111 \rangle$
0,7	0,39	$1,2 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,9$	/
5	2,8	$0,2 \pm 0,03$	$6,5 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,09$

Tableau IV. 3 : Densités des boucles et des lignes et taille moyenne des boucles induites par une irradiation à 25 °C avec des ions Au 4 MeV dans UO<sub>2</sub>.

Initialement, l'échantillon ne présente pas de défauts (Cf **Figure IV.12 (a)**). A la fluence de  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> des petits points noirs, d'une taille moyenne de 6 nm, correspondant aux premiers stades de formation des boucles de dislocation, sont visibles (Cf **Figure IV.12 (b)**). À la fluence de  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> des lignes de dislocation enchevêtrées, ainsi que des petites boucles (~ 6,5 nm) situées entre les lignes, sont présentes. A cette fluence, la transformation des boucles en lignes a déjà eu lieu, et la présence des petites boucles indique toujours une nucléation continue.

#### IV.3.1.c. Discussion : Comparaison entre les irradiations hautes et basses températures

##### Densité de boucles

La **Figure IV.13** illustre l'évolution de la densité de boucles en fonction de la fluence pour les irradiations réalisées à -180, 25 et 600 °C. Entre 0,1 et  $1 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>, pour l'irradiation réalisée à 600 °C, les valeurs de densité de boucles de dislocation sont constantes et plus élevées (environ un ordre de grandeur) que celles de l'irradiation à -180 °C. La valeur de densité de boucles dans le cas de l'irradiation réalisée à 25 °C à  $7 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, se situe entre les valeurs des irradiations réalisées à 600 et -180 °C. Dans cette gamme de fluences, la saturation de la densité n'a pas été encore atteinte pour l'irradiation à -180 °C. Ceci est en bon accord avec les calculs de DMC, qui montrent que lorsque la température augmente, la proportion d'interstitiels formants des amas de défauts augmente [21]. Pour les premières fluences d'irradiation, il y aura donc un nombre plus important de boucles à 600 °C. À cet égard, il est logique que la saturation de la densité de boucles soit atteinte à une fluence plus faible lorsque la température d'irradiation augmente.

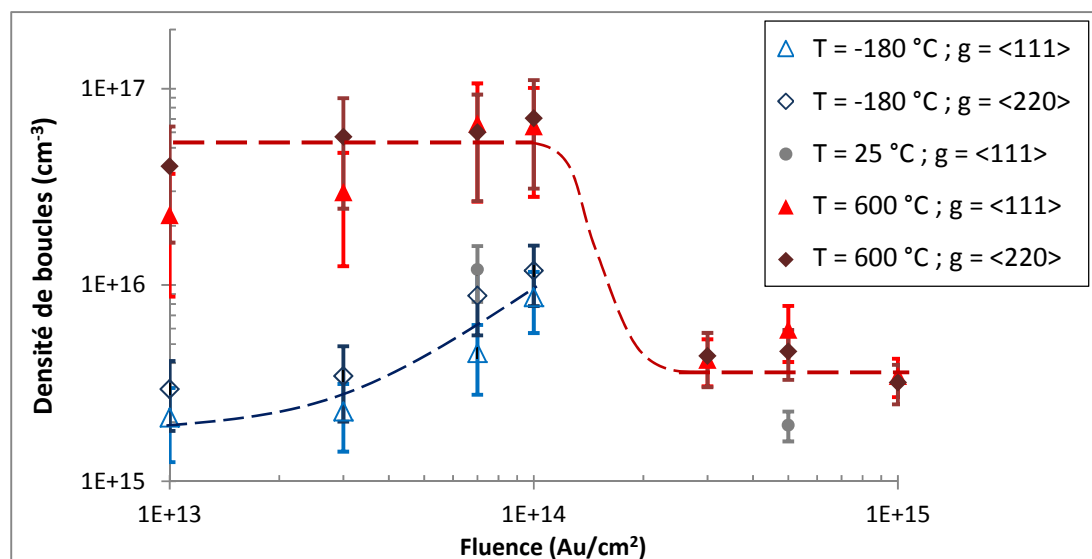


Figure IV.13 : Evolution de la densité de boucles en fonction de la fluence pour des irradiations réalisées avec des ions Au 4 MeV à -180, 25 et 600 °C.

### Transformation des boucles en lignes

Nous avons également observé que dans le cas d'une irradiation à -180 °C, la transformation des boucles en lignes avait lieu dans la gamme de fluence  $]1-5[ \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ , alors qu'à 600 °C cette transformation commence déjà à  $1 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ . Un décalage en termes de fluence est ainsi mis en évidence. Ce décalage est vraisemblablement lié au grossissement des boucles à 600 °C. En effet à -180 °C, l'interaction des petites boucles de 6,5 nm de diamètre pour évoluer en lignes, ne se fait que par saturation géométrique en volume ; il est donc nécessaire d'augmenter la fluence afin d'atteindre une valeur de densité de boucle supérieure ( $3,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), tandis qu'à 600 °C ce sont des boucles de plus de 15 nm de diamètre qui interagissent. Ainsi puisqu'à 600 °C, à fluences égales, la densité et la taille des boucles sont supérieures, il est cohérent d'observer un décalage en terme de fluence pour la transformation en lignes.

### Grossissement des boucles

La **Figure IV.14** présente la répartition en taille des boucles à la fluence de  $7 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$  pour les irradiations réalisées à 600, 25 et -180 °C. Cette répartition est présentée en termes de proportion de boucles car les densités diffèrent d'une température à l'autre. A 25 °C la proportion de boucles de diamètre supérieur à 10 nm est plus élevée que celle de l'irradiation à -180 °C, et inférieure à celle de l'irradiation à 600 °C. Le grossissement des boucles sous irradiation à 25 °C est ainsi mis en évidence, dans une moindre mesure qu'à 600 °C. Ceci est cohérent avec les observations de Ye [148] dans  $\text{CeO}_2$  irradié aux ions Kr 1 MeV à 25, 600 et 800 °C. En effet, Ye observe qu'à 25 °C, les boucles se développent moins vite qu'à 600 et 800 °C.

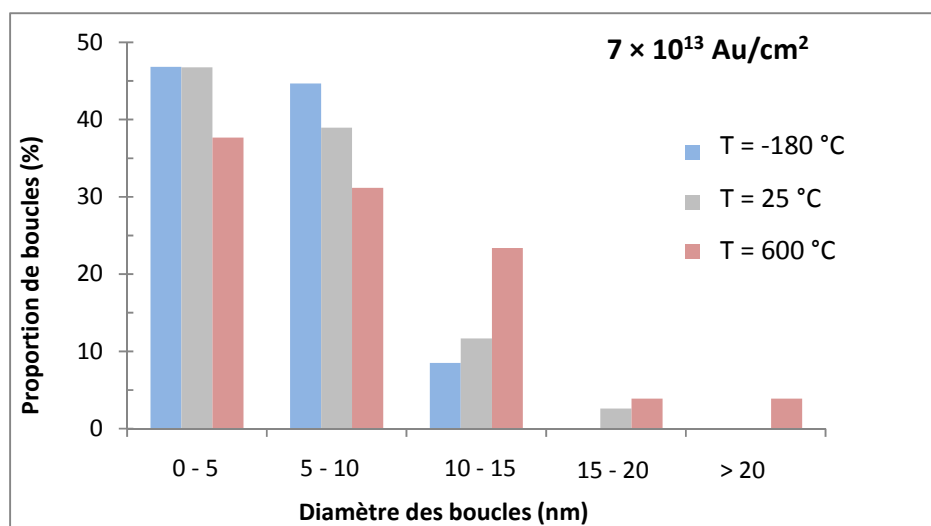
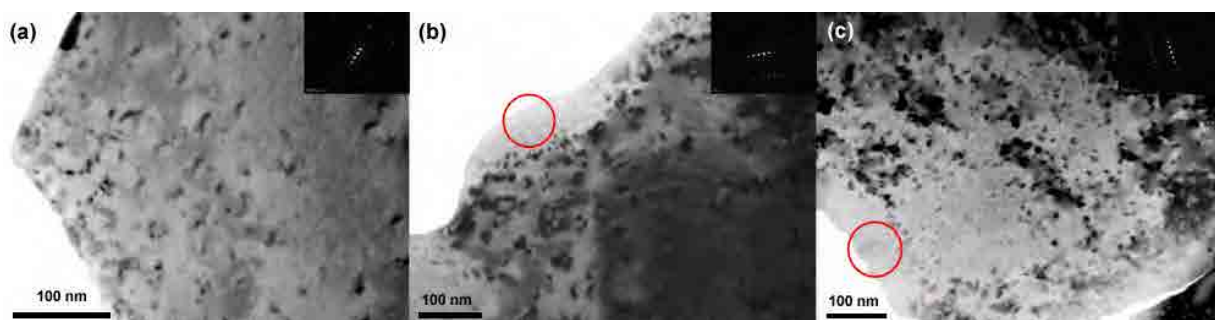


Figure IV.14 : Répartition en taille des boucles induites par des irradiations d'Au 4 MeV à  $7 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ , pour différentes températures d'irradiation.

La **Figure IV.15** présente les bords de lame pour les différentes irradiations. Les épaisseurs de ces zones ont été déterminées par EELS, et sont du même ordre de grandeur (13, 11 et 10 nm pour les irradiations réalisées à -180, 25 et 600 °C respectivement). On peut voir que pour les **irradiations réalisées à 25 et 600 °C**, contrairement à l’irradiation réalisée à -180 °C, les zones en bord de lame ne présentent pas d’amas de défauts. Les épaisseurs étant équivalentes, on peut ainsi mettre en évidence une **mobilité des défauts plus élevée** dans le cas de ces irradiations ; ils pourront alors contribuer au grossissement des boucles.



*Figure IV.15 : Images MET des bords de lames (a) -180 °C, (b) 25 °C, (c) 600 °C. Les épaisseurs en bord de lame sont équivalentes (de l’ordre de 10 nm).*

En conclusion, pour **l’irradiation réalisée à 600 °C**, la saturation de la densité de boucles est atteinte dès les premières fluences d’irradiation ( $1 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$ ), et un **grossissement des boucles de dislocation par murissement d’Ostwald et/ou par coalescence** a lieu. Un grossissement des boucles sous irradiation à 25 °C est également mis en évidence. Les boucles les plus grandes interagissent ensuite pour former des lignes de dislocation, ce qui se traduit par une diminution de la taille moyenne des boucles. Cette **transformation est alors observée pour un taux d’endommagement plus faible que dans le cas d’une irradiation réalisée à -180 °C**, au cours de laquelle la taille moyenne des boucles reste constante autour de 6 nm. La diffusion des défauts sous irradiation en dessous de 1000 °C, ne semble donc pas être totalement athermique, comme le suggérait Matzke [50] (*Cf Chapitre I, partie I.3.2.d*).

### IV.3.2. Effet de la présence d’atomes exogènes dans la matrice $\text{UO}_2$ : implantation de Xe

#### IV.3.2.a. Conditions expérimentales

Afin d’étudier l’impact de la présence d’atomes exogènes sur la cinétique d’évolution des dislocations, nous avons réalisé des implantations de Xe 390 keV dans des lames minces d’ $\text{UO}_2$ , à -180, 25 et 600 °C, sur la plateforme JANNuS d’Orsay avec l’implanteur IRMA. Le flux moyen est de  $1 \times 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . La **Figure IV.16** montre que dans la zone d’intérêt il y a, à la fois création de dommages et implantation d’atomes de xénon. Par exemple, à  $1 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ ,

le pourcentage moyen d'atomes de xénon implantés sur 100 nm est de  $1,1 \times 10^{-2} \%$ , soit deux ordres de grandeur plus élevé que pour l'Au 4 MeV. De plus, les dommages moyens induits par les ions Xe 390 keV sur une épaisseur de 100 nm, sont équivalents à ceux induits par les ions Au 4 MeV. Ces deux expériences sont donc comparables en termes d'endommagement dans la zone considérée (épaisseur inférieure à 100 nm) ; mais dans le cas de l'Au 4 MeV la majorité des ions traversent l'échantillon, alors que dans le cas du Xe 390 keV, ces derniers s'implantent dans la matrice UO<sub>2</sub>.

Le ratio des pertes d'énergie électronique sur les pertes d'énergie nucléaire est quelque peu différent entre l'Au 4 MeV et le Xe 390 keV, et sera discuté dans la partie IV.3.2.e.

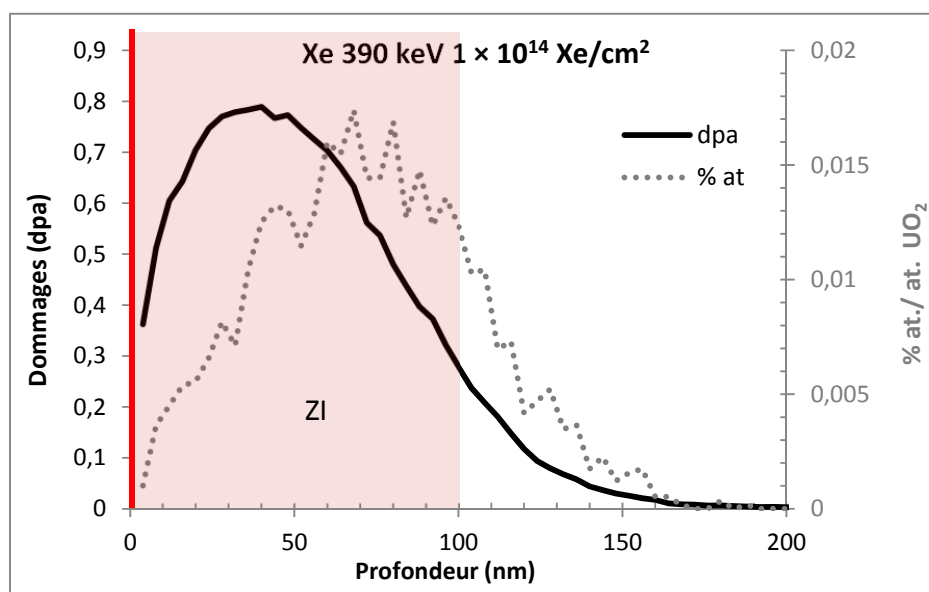


Figure IV.16 : Profils d'implantation et de répartition des dommages dans le cas d'une implantation avec des ions Xe 390 keV dans UO<sub>2</sub>. La surface d'implantation est symbolisée par la ligne rouge et la zone d'intérêt (ZI), correspondant à l'épaisseur de la lame, par le rectangle rouge.

#### IV.3.2.b. Implantation de Xe à -180 °C

Une première implantation a tout d'abord été réalisée à -180 °C. La **Figure IV.17** présente l'évolution de la microstructure pour les différentes fluences. Le **Tableau IV.4** et la **Figure IV.18** rassemblent les valeurs de densités et de tailles des boucles.

Entre 0,04 et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> (Cf **Figure IV.17 (a - f)**), la densité de boucle augmente alors que leur diamètre moyen n'évolue pas (environ 4 nm). Dans cette gamme de fluences, une phase de nucléation des boucles peut alors être identifiée.

Ensuite entre 1 et  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la densité continue d'augmenter et la taille moyenne des boucles a tendance à augmenter légèrement. Puis entre 3 et  $4 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la densité de boucles

diminue de presque un ordre de grandeur, la taille moyenne continue d'augmenter et des lignes commencent à apparaître (Cf **Figure IV.17 (g)**). La chute de la densité de boucles est concomitante avec l'apparition des lignes de dislocation. Il semble donc que les boucles interagissent pour évoluer vers des lignes de dislocation.

Enfin entre  $4$  et  $6 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, les densités de boucles et de lignes ont tendance à se stabiliser et la taille des boucles diminue puis tend à se stabiliser également autour de 4 nm. La microstructure finale présente des lignes enchevêtrées, ainsi que des petites boucles, indiquant une nucléation continue. A l'aide d'un enregistrement vidéo, nous avons effectivement pu observer la nucléation continue des petites boucles tout au long de l'implantation, dès les premières secondes et jusqu'à la dernière fluence ( $6 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>).

Enfin, des bulles/cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre ont également été observées dès la première fluence d'irradiation.

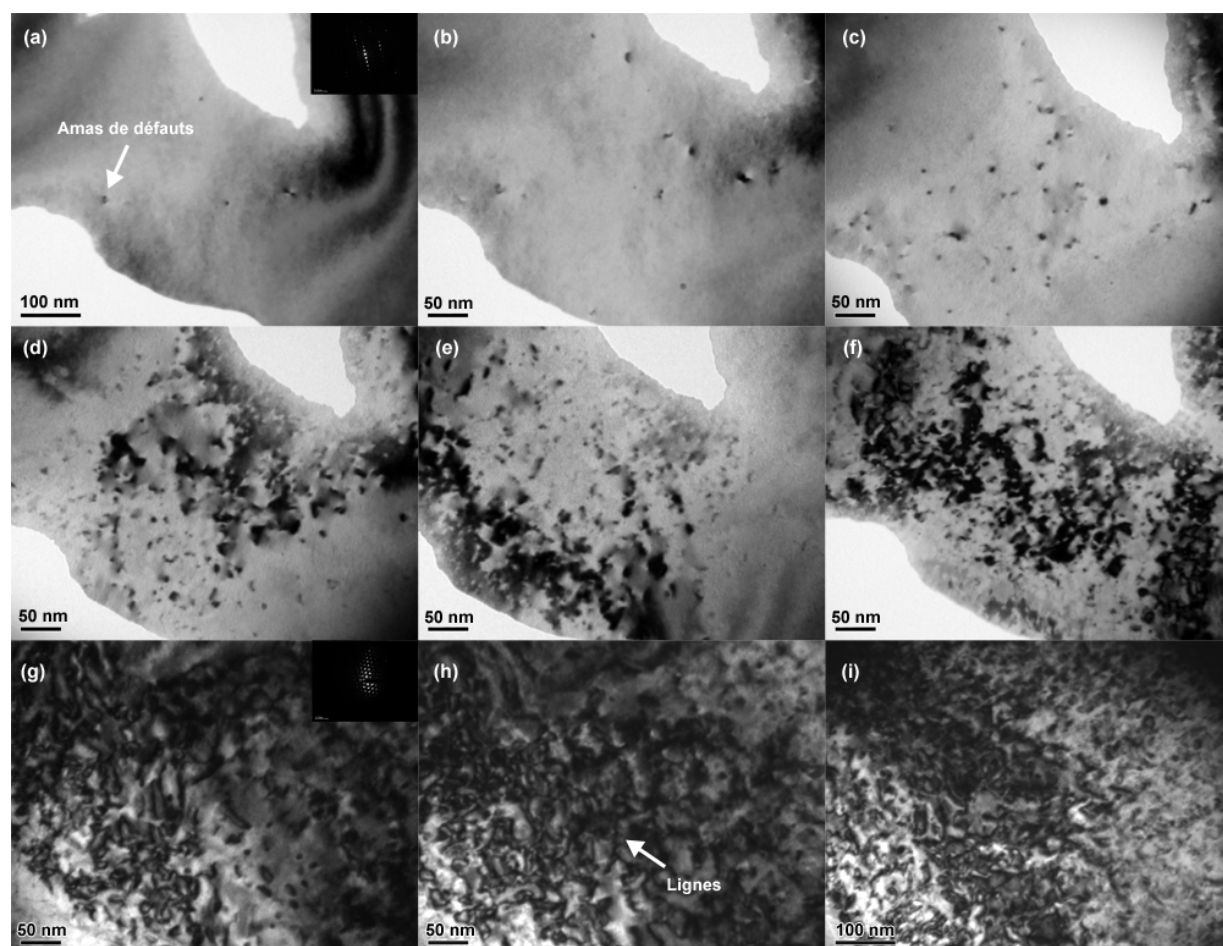


Figure IV.17 : Evolution de la microstructure de l'UO<sub>2</sub> implanté aux ions Xe 390 keV à -180 °C : (a)  $4 \times 10^{12}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (b)  $1 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (c)  $3 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (d)  $7 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (e)  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (f)  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (g)  $4 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (h)  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (i)  $6 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Les observations ont été faites avec un vecteur de diffraction  $g$  selon  $\langle 111 \rangle$ .

Fluence (Xe/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>14</sup>	Domage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>16</sup> – g selon <111>	Diamètre moyen des boucles (nm) (± 15 %)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>11</sup> – g selon <111>
0,04	0,024	0,06 ± 0,03	4,3 ± 0,6	/
0,1	0,059	0,2 ± 0,09	4,1 ± 0,6	/
0,3	0,18	0,6 ± 0,2	3,7 ± 0,6	/
0,7	0,41	3,0 ± 0,7	3,8 ± 0,6	/
1	0,59	4,9 ± 1,5	4,1 ± 0,6	/
3	1,8	13 ± 2,7	5,2 ± 0,8	0,2 ± 0,04
4	2,4	2,7 ± 0,8	6,7 ± 1,0	0,8 ± 0,2
5	3,0	2,7 ± 0,9	4,8 ± 0,7	1,2 ± 0,2
6	3,5	3,1 ± 0,9	4,4 ± 0,7	1,1 ± 0,2

Tableau IV.4 : Densités des boucles et des lignes et taille moyenne des boucles induites par une implantation d'ions Xe 390 keV à -180 °C.

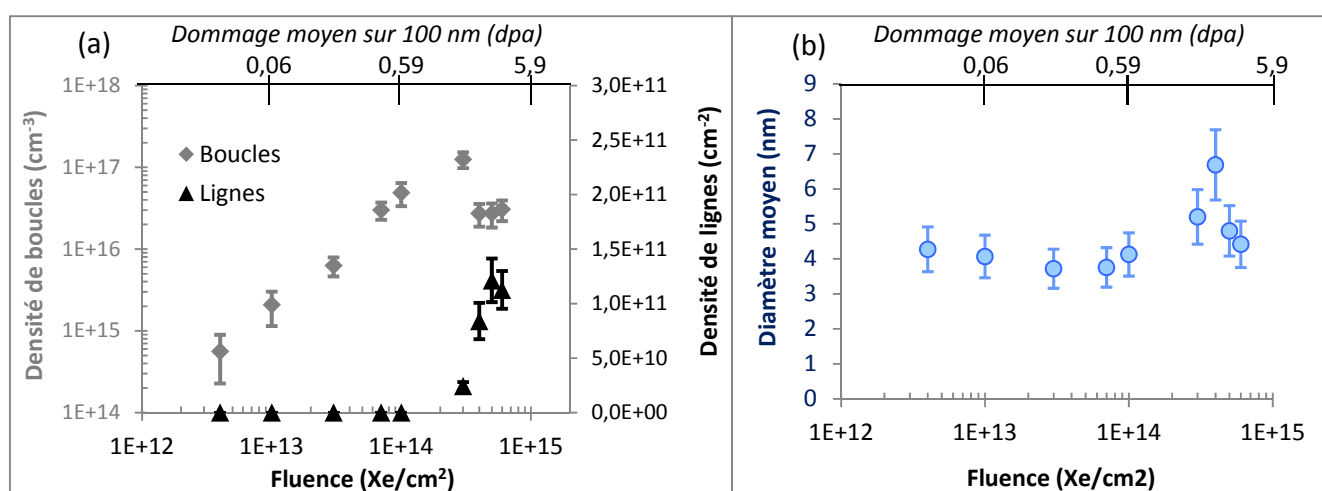


Figure IV.18 : (a) Densités des boucles et des lignes, (b) taille moyenne des boucles, induites par des ions Xe 390 keV à -180 °C dans UO<sub>2</sub> en fonction de la fluence. Valeurs obtenues pour g selon la direction <111>.

#### IV.3.2.c. Implantation de Xe à 25 °C

Une seconde implantation a ensuite été réalisée avec des ions Xe 390 keV à 25 °C, mais seulement à la fluence de  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Les densités de boucles et de lignes et la taille moyenne des boucles induites par cette implantation, sont données dans le **Tableau IV.5**.

Fluence (Xe/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>14</sup>	Domage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>16</sup> – <i>g</i> selon <111>	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>16</sup> – <i>g</i> selon <220>	Diamètre moyen des boucles (nm) (± 15 %)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>9</sup> – <i>g</i> selon <111>	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>9</sup> – <i>g</i> selon <220>
5	3,0	0,8 ± 0,2	1,4 ± 0,4	11,3 ± 1,7	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,3

Tableau IV.5 : Densité des boucles et de lignes et taille moyenne des boucles induites par une implantation d'ions Xe 390 keV à 25 °C à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> dans UO<sub>2</sub>.

La **Figure IV.19** présente les microstructures des lames minces implantées et irradiées respectivement avec les ions Xe 390 keV et Au 4 MeV à cette même fluence (soit à environ 3 dpa) et à la même température (25 °C). Dans le cas du xénon, de larges boucles (diamètre moyen de 11,3 nm) qui commencent à interagir, ainsi que quelques lignes sont présentes, alors que pour l'or un réseau de lignes enchevêtrées est déjà visible.

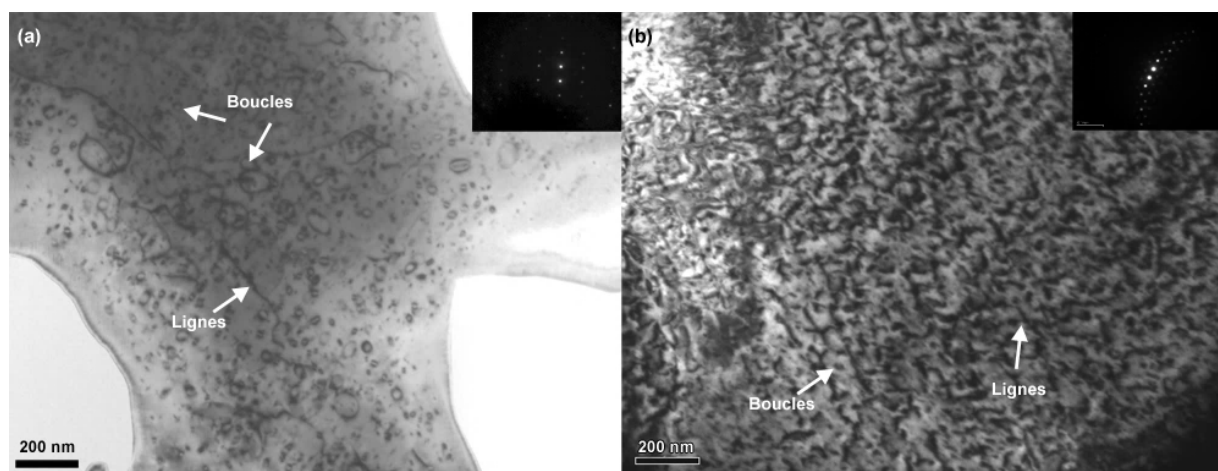


Figure IV.19 : Implantation/irradiation à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, (a) Xe 390 keV, (b) Au 4 MeV. Les observations ont été faites avec un vecteur de diffraction *g* selon la direction <220>.

#### IV.3.2.d. Implantation de Xe à 600 °C

Une troisième implantation a enfin été réalisée à 600 °C. L'évolution de la microstructure en fonction de la fluence est présentée par la **Figure IV.20**. Initialement l'échantillon ne présente pas de défauts (Cf **Figure IV.20 (a)**). Au cours de l'implantation, nous avons pu réaliser un enregistrement vidéo. Nous avons ainsi pu observer l'apparition de la première boucle de dislocation dès les premières secondes d'implantation, soit à partir de  $1 \times 10^{11}$  Xe/cm<sup>2</sup>.



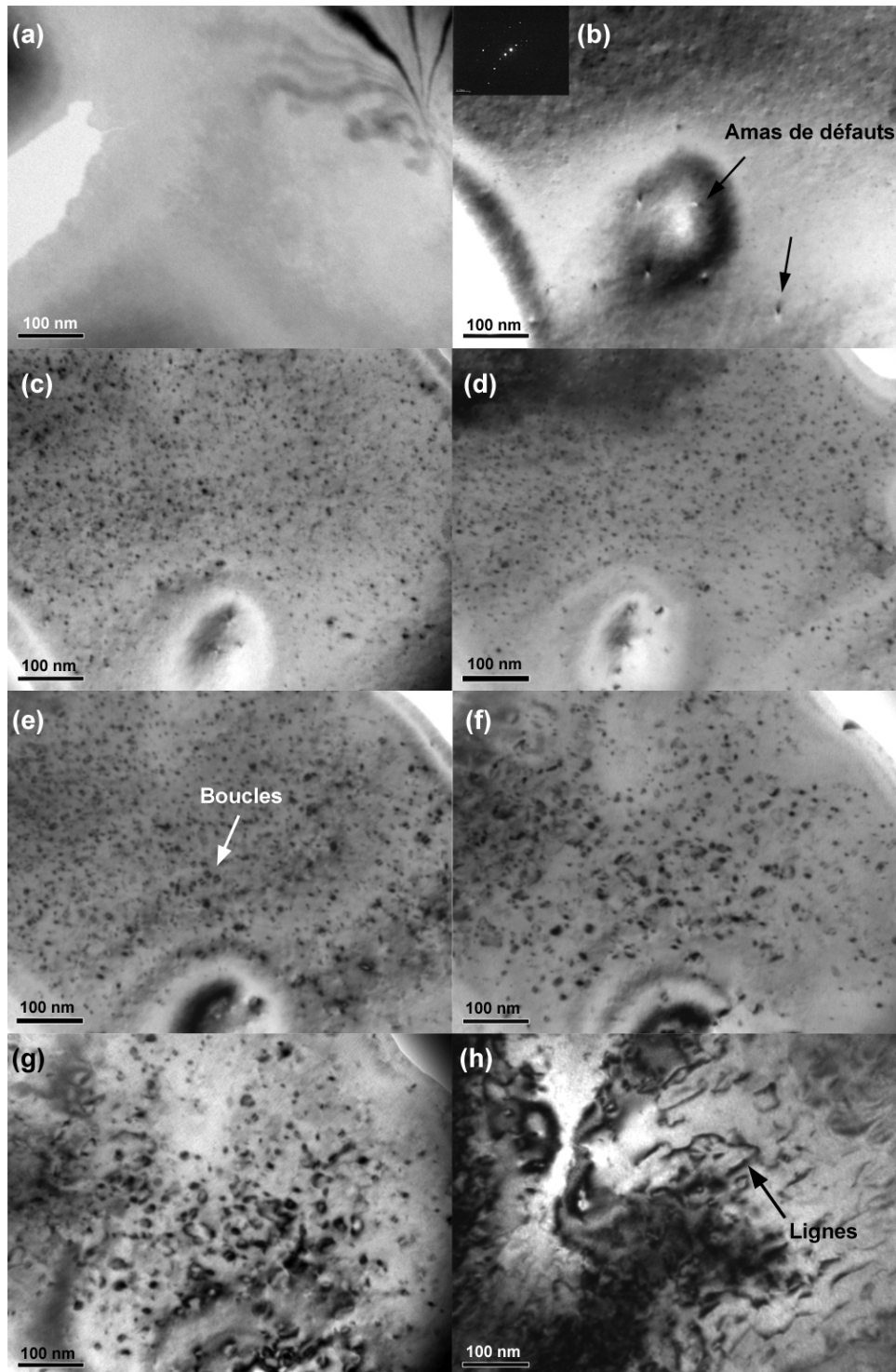


Figure IV.20 : Evolution de la microstructure de l' $\text{UO}_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à 600 °C : (a) non-irradié, (b)  $1 \times 10^{13} \text{ Xe/cm}^2$ , (c)  $3 \times 10^{13} \text{ Xe/cm}^2$ , (d)  $7 \times 10^{13} \text{ Xe/cm}^2$ , (e)  $1 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$ , (f)  $3 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$ , (g)  $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$ , (h)  $1 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$ . Les observations ont été faites avec un vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$  selon la direction  $\langle 220 \rangle$ .

Les densités des boucles et des lignes, ainsi que la taille moyenne des boucles sont rassemblées dans le **Tableau IV.6** et sur la **Figure IV.21**.

Fluence (Xe/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>14</sup>	Dommages moyen sur 100 nm (dpa)	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>16</sup> – g selon <111>	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>16</sup> – g selon <220>	Diamètre moyen des boucles (nm) (± 15 %)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>10</sup> – g selon <111>	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>10</sup> – g selon <220>
0,06	0,036	0,6 ± 0,4	/	/	/	/
0,1	0,059	1,7 ± 0,7	3,3 ± 1,5	3,8 ± 0,6	/	/
0,3	0,18	5,4 ± 1,8	9,2 ± 2,8	3,9 ± 0,6	/	/
0,7	0,41	6,1 ± 2,3	7,8 ± 2,3	4,4 ± 0,7	/	/
1	0,59	5,4 ± 1,8	8,8 ± 1,9	5,2 ± 0,8	/	/
3	1,8	3,4 ± 0,8	5,5 ± 1,3	5,7 ± 0,9	/	/
5	3,0	2,3 ± 0,6	3,8 ± 1,0	8,9 ± 1,3	0,2 ± 0,03	0,3 ± 0,05
10	5,9	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,4	7,1 ± 1,1	2,9 ± 0,3	3,7 ± 0,6

Tableau IV.6 : Densité et taille des défauts étendus induits par une implantation d'ions Xe 390 keV à 600 °C dans UO<sub>2</sub>.

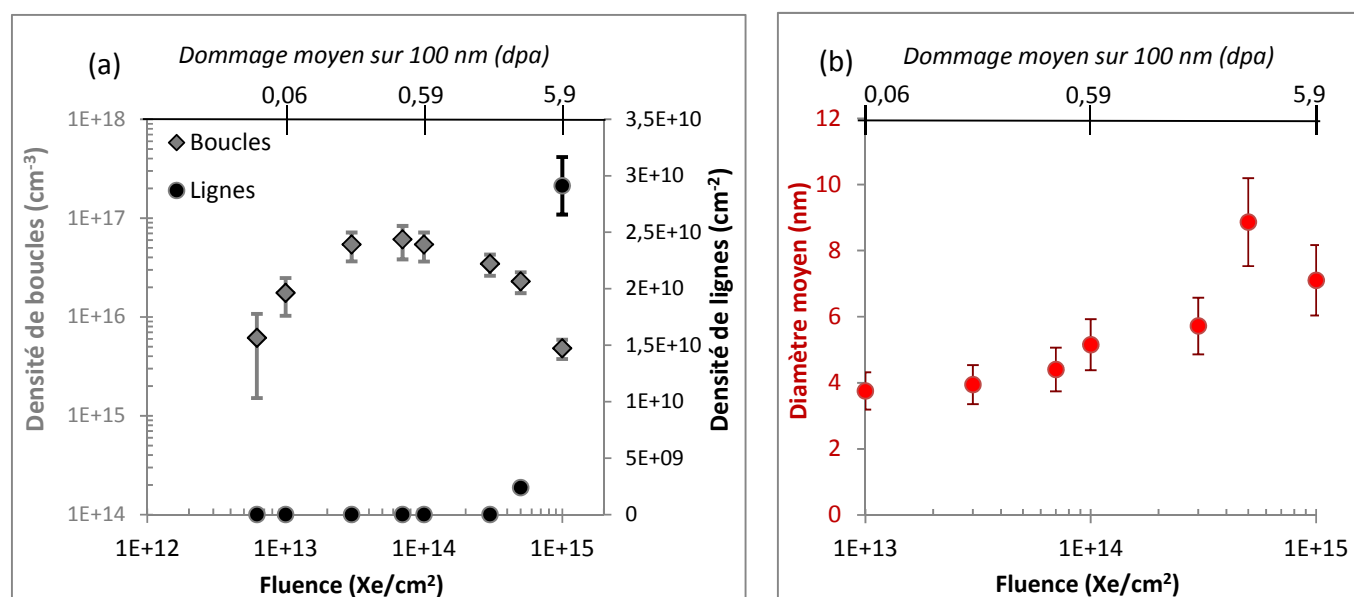


Figure IV.21 : (a) Densités des boucles et des lignes, (b) taille moyenne des boucles, induites par des ions Xe 390 keV à 600 °C dans UO<sub>2</sub> en fonction de la fluence. Valeurs obtenues pour g selon la direction <111>.

La **Figure IV.22** présente l'évolution de la répartition en taille des boucles avec la fluence.

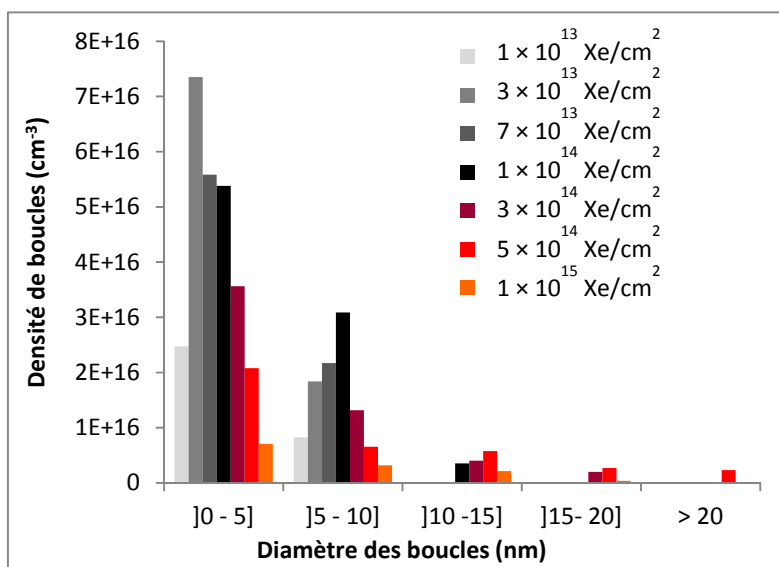


Figure IV.22 : Répartition en taille des boucles induites par une irradiation à 600 °C avec des ions Xe 390 keV dans UO<sub>2</sub>, pour différentes fluences.

Jusqu'à la fluence de  $3 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la **Figure IV.21** indique que la densité de boucles augmente et que leur taille moyenne reste constante (autour de 4 nm), comme illustré par la **Figure IV.20 (b - c)**. La **Figure IV.22** indique que les densités des petites (]0-5] nm) et moyennes (]5-10] nm) boucles augmentent, et qu'il n'apparaît pas de nouvelle classe en taille des boucles. Il s'agit donc d'une phase de nucléation des petites boucles.

Entre 0,3 et  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la saturation de la densité de boucles est atteinte et leur taille moyenne augmente d'un facteur 1,5 (Cf **Figure IV.21**). Entre 3 et  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, les boucles continuent à grossir (augmentation d'un facteur 1,5), mais leur nombre a tendance à diminuer et des lignes commencent à apparaître. La **Figure IV.22** indique qu'entre 0,3 et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la densité des boucles de taille moyennes (]5-10] nm) augmente de presque un facteur 2. De plus, il apparaît une nouvelle classe en taille des boucles à  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> (]10-15] nm). Puis, entre 1 et  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, la proportion des boucles de taille moyenne (]5-10] nm) diminue de presque un facteur 5. Cette diminution s'accompagne de l'apparition de nouvelles classes de taille des boucles (]15-20], puis > 20 nm). Ainsi, les boucles de taille moyenne disparaissent au profit des plus grandes. Le grossissement des boucles par murissement d'Ostwald et/ou coalescence est alors mis en évidence.

L'évolution de la densité des boucles les plus petites (]0-5] nm), entre 0,3 et  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, n'est pas facile à analyser au premier abord. Tout d'abord, elle est relativement stable entre 0,3 et  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>; les valeurs de densité totales (Cf **Tableau IV.6**) étant proches, la proportion de

ces petites boucles n'évolue pas. Puis à partir de  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, en considérant les barres d'erreur, la densité totale est constante, mais les valeurs ont tendances à diminuer (Cf **Tableau IV.6**). La densité des petites boucles diminue donc aussi. Cependant en termes de proportion, ces dernières restent entre 70 et 60 %. Nous pouvons donc quand même mettre en évidence une nucléation continue des petites boucles ([0-5] nm).

Grâce aux enregistrements vidéo, nous avons effectivement pu observer cette nucléation continue des petites boucles tout au long de l'implantation. Par ailleurs, nous n'avons observé ni la migration ni la coalescence des boucles. La **Figure IV.23** illustre le grossissement d'une boucle au cours de l'implantation. Entre 0,3 et  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, le diamètre de la boucle passe de 4,1 à 16,8 nm. Or, pendant l'implantation cette boucle n'a ni bouger ni coalescer. De plus, nous pouvons constater qu'avec l'augmentation de la fluence, les boucles plus petites qui l'entouraient ont disparu. Le mécanisme prépondérant de grossissement semble donc être le murissement d'Ostwald.

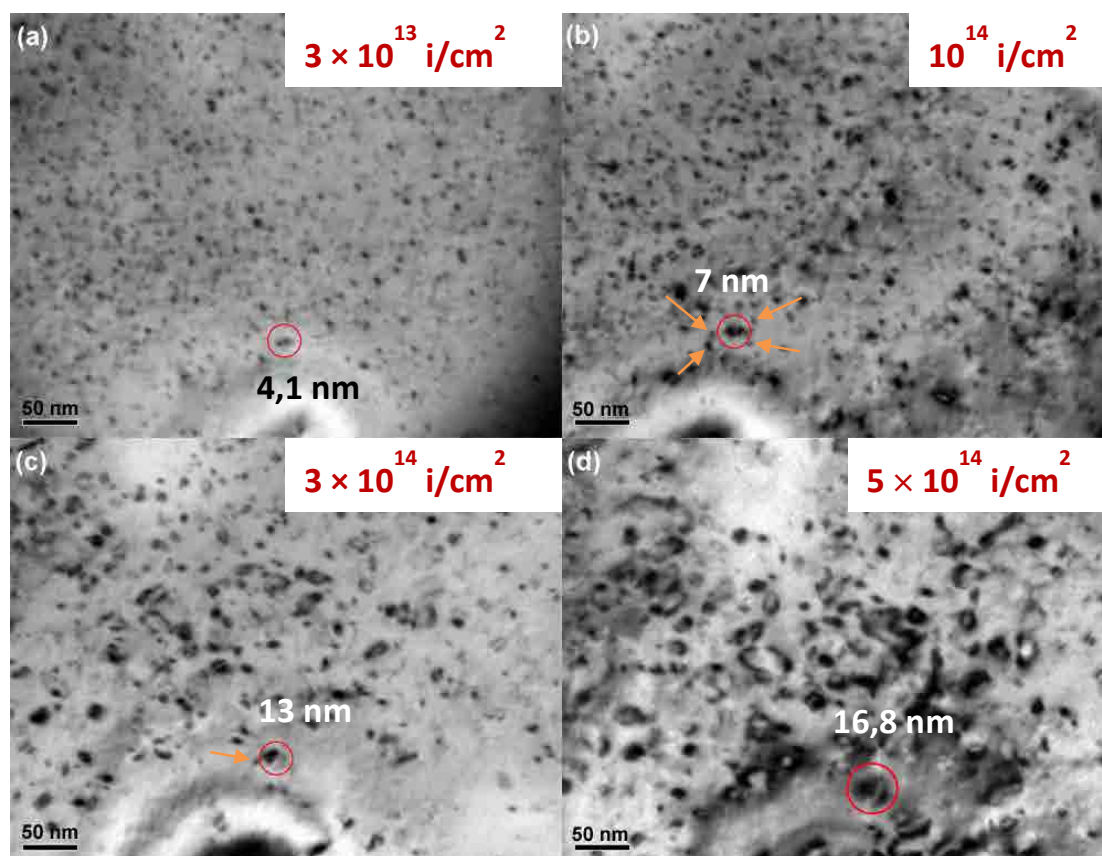


Figure IV.23 : Grossissement d'une boucle (entourée en rouge) au cours de l'implantation aux ions Xe 390 keV à 600 °C : (a)  $3 \times 10^{13}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (b)  $1 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (c)  $3 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (d)  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Les boucles voisines plus petites, indiquées par les flèches orange, disparaissent au cours de l'implantation.

Enfin à la fluence de  $1 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$ , des lignes de dislocation sont présentes (**Figure IV.20 (h)**). Ainsi entre  $0,5$  et  $1 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$ , la densité de boucles continue de diminuer et la densité de lignes d'augmenter. La **Figure IV.22** montre la disparition des boucles les plus grandes. Ce sont donc ces dernières qui interagissent et évoluent en lignes.

#### IV.3.2.e. Discussion

#### Comparaison entre les implantations de Xe hautes et basses températures

La **Figure IV.24** présente l'évolution de la densité des boucles en fonction de la fluence pour les implantations à  $-180$  et  $600$  °C aux ions Xe 390 keV. Deux remarques peuvent être faites à partir de cette figure. Tout d'abord, la densité de boucles à saturation est plus faible à  $600$  °C ( $\sim 5,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) qu'à  $-180$  °C ( $1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Ceci est en bon accord avec les simulations de dynamique moléculaire classique, qui prévoient un nombre total de défauts (uranium et oxygène) généré par irradiation plus faible à  $1400$  K qu'à  $700$  K [53].

Par la suite, un léger décalage en termes de fluence est mis en évidence pour l'apparition des lignes ; les boucles commencent à interagir pour former des lignes à partir de  $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$  dans le cas de l'implantation réalisée à  $600$  °C, et à partir de  $3 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$  dans le cas de l'implantation réalisée à  $-180$  °C.

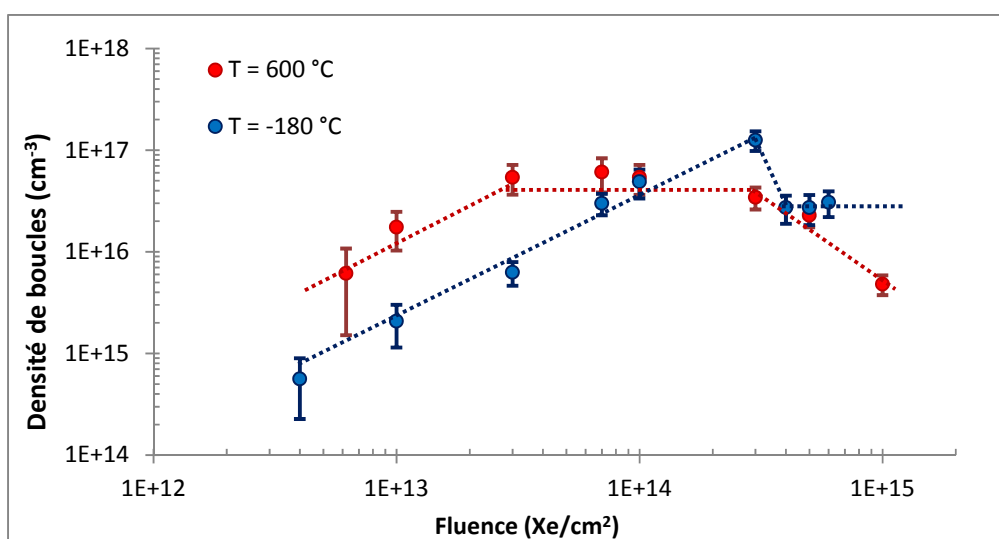


Figure IV.24 : Densité des boucles en fonction de la fluence, pour des implantations aux ions Xe 390 keV à  $-180$  et  $600$  °C dans  $\text{UO}_2$ . Valeurs obtenues pour  $g$  selon la direction  $\langle 111 \rangle$ .

#### Comparaison avec les irradiations Au 4 MeV

Le **Tableau IV.7** ci-dessous regroupe les fluences à partir desquelles les lignes de dislocation commencent à apparaître, ainsi que les densités et tailles moyennes des boucles juste avant la

transformation des boucles en lignes, dans le cas des irradiations Au 4 MeV et des implantations Xe 390 keV à -180 et 600 °C.

Conditions	Fluence d'apparition des lignes ( $i/cm^2$ ) $\times 10^{14}$	Dommage moyen sur 100 nm (dpa)	Densité moyenne de boucles à saturation ( $cm^{-3}$ ) $\times 10^{16}$ – <i>g selon &lt;111&gt;</i>	Taille moyenne des boucles avant l'apparition des lignes (nm)
Au 4 MeV -180 °C	<i>Valeur calculée</i> 3,7	2,1	<i>Valeur calculée</i> ~ 200	6,5
Xe 390 keV -180 °C	3	1,8	13	5,2
Au 4 MeV 600 °C	1	0,56	~ 3,7	12,2
Xe 390 keV 600 °C	5	3	~ 4,2	8,9

Tableau IV.7 : Comparaison entre les irradiations Au 4 MeV et implantations Xe 390 keV réalisées à -180 et 600 °C.

Dans le cas d'une température d'irradiation de -180 °C, les mécanismes et la cinétique d'évolution des défauts étendus sont les mêmes pour une irradiation aux ions Au 4 MeV et pour une implantation aux ions Xe 390 keV : quelle que soit la fluence, la nucléation de petites boucles sous irradiation a lieu. Entre 3 et  $4 \times 10^{14}$   $i/cm^2$  la densité de boucles est suffisamment élevée pour que ces dernières puissent interagir et donner lieu à la formation des lignes de dislocation. Cette transformation des boucles en lignes a donc lieu pour les mêmes taux d'endommagement, c'est-à-dire autour de 2 dpa (Cf **Tableau IV.7**). La présence d'atomes implantés n'a donc pas d'impact sur les mécanismes et sur la cinétique d'évolution des défauts étendus à -180 °C.

Dans le cas des irradiations et implantations réalisées à 600 °C, les mécanismes d'évolution des défauts étendus sont également les mêmes : quelle que soit la fluence, il y a nucléation continue de petites boucles ([0-5] nm). Lorsque le matériau atteint la limite du nombre de boucles individuelles qu'il peut contenir, la densité de boucles se stabilise. Les boucles grossissent alors, principalement par murissement d'Ostwald. Enfin, les boucles les plus grandes interagissent pour former des lignes.

Cependant, comme illustré par la **Figure IV.25**, il y a un décalage en termes de dommages concernant le grossissement et la chute de la densité des boucles. En effet, les premières lignes sont visibles à partir de 0,56 dpa dans le cas de l'or, alors qu'elles n'apparaissent qu'à partir de 3 dpa dans le cas du xénon (Cf **Tableau IV.7**). Les résultats obtenus avec l'implantation de xénon sont en bon accord avec les résultats de He *et al.* pour une implantation de Kr 150 keV à la même température [39]. En effet, le réseau de dislocations enchevêtrées apparaît entre 1 et

$2 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>, soit entre 2,2 et 4,4 dpa. **La présence d'atomes de Xe ou de Kr implantés dans la matrice UO<sub>2</sub> a donc un impact sur la cinétique d'évolution des défauts étendus.**

Ce décalage en termes de dommages est également visible dans le cas des irradiations/implantations réalisées à 25 °C (Cf *Figure IV.19*), mais n'est pas observé pour les irradiations/implantations à -180 °C. La présence des atomes exogènes semble alors impacter la mobilité des défauts, ce qui ralentirait le grossissement des boucles, et donc retarderait leur interaction ainsi que la formation des lignes.

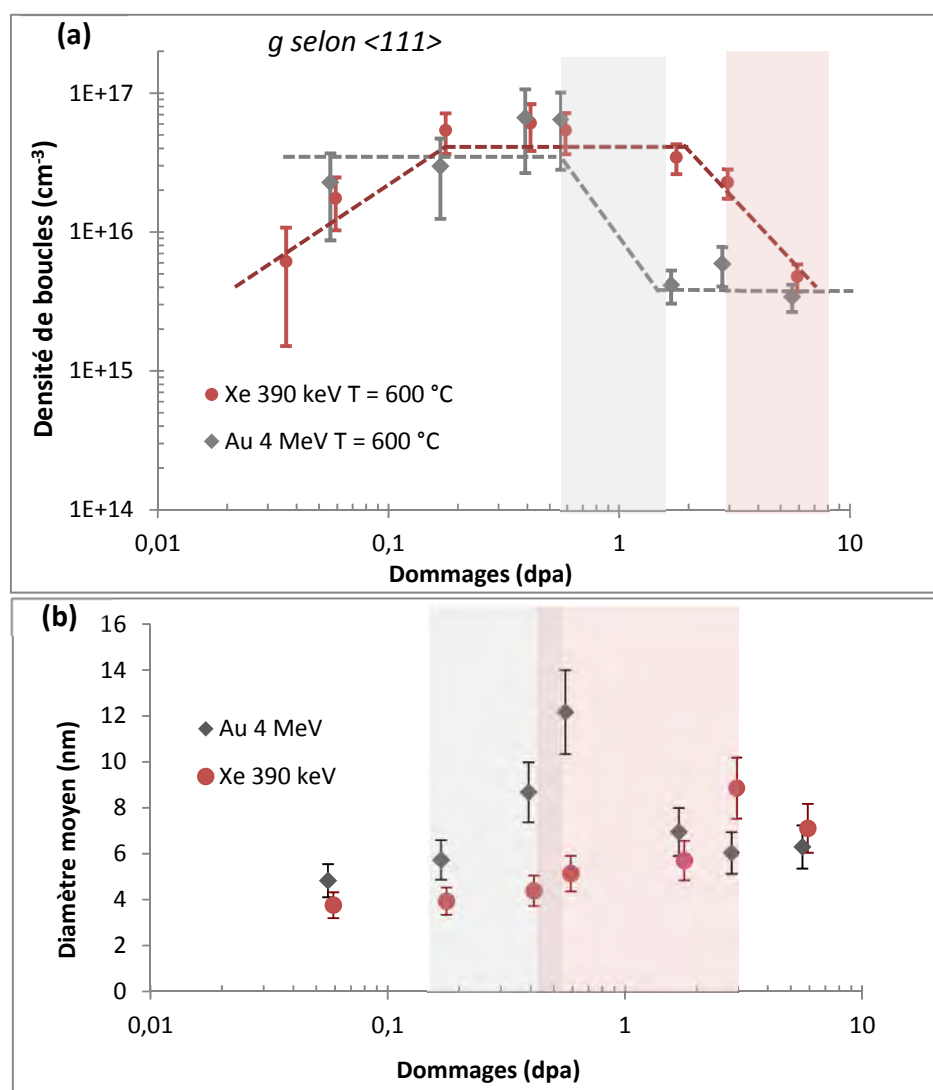


Figure IV.25 : Evolutions (a) des densités de boucles, (b) du diamètre moyen des boucles, en fonction des dommages, pour des irradiations/implantations à 600 °C. Les rectangles de couleur (gris pour l'or et rouge pour le xénon) symbolisent les plages de dommages (a) correspondant à la transformation des boucles en lignes, (b) correspondant au grossissement des boucles.

Pour finir, dans le cas du Xe 390 keV, la taille moyenne des boucles semble être légèrement plus petite, et leur densité plus élevée. Par exemple à  $-180\text{ °C}$  et à environ 0,6 dpa, la taille moyenne des boucles est de  $4,1 \pm 0,6\text{ nm}$  pour le xénon, contre  $6,6 \pm 1,0\text{ nm}$  pour l'or, et la densité de boucles est de  $4,9 \pm 1,5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  contre  $8,7 \pm 3,0 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  pour le xénon et l'or respectivement (Cf **Tableau IV.2** et **Tableau IV.6**). Or d'après la **Figure IV.26**, dans le cas de l'Au 4 MeV il y a des pertes d'énergie par interaction électronique presque 10 fois plus élevées que dans le cas du xénon, dans la zone d'intérêt. Il est alors envisageable que l'échauffement dû aux pertes électroniques puisse induire un recuit des défauts, expliquant la différence de densité entre l'Au 4 MeV et le Xe 390 keV. Ce paramètre sera discuté dans la partie suivante **IV.3.4.b**.

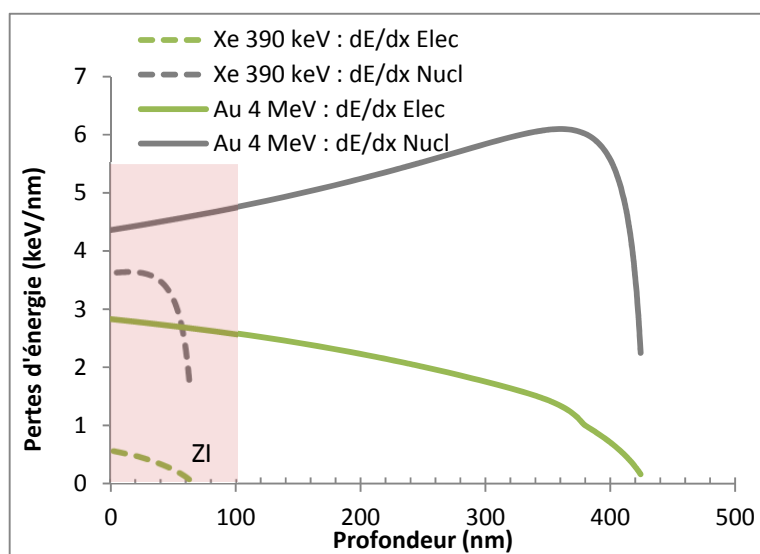


Figure IV.26 : Pertes d'énergie par interaction nucléaire et électronique des ions Au MeV et Xe 390 keV en fonction de la profondeur calculées avec le logiciel SRIM.

### IV.3.3. Comparaison entre les implantations dans des disques massifs et dans des lames minces

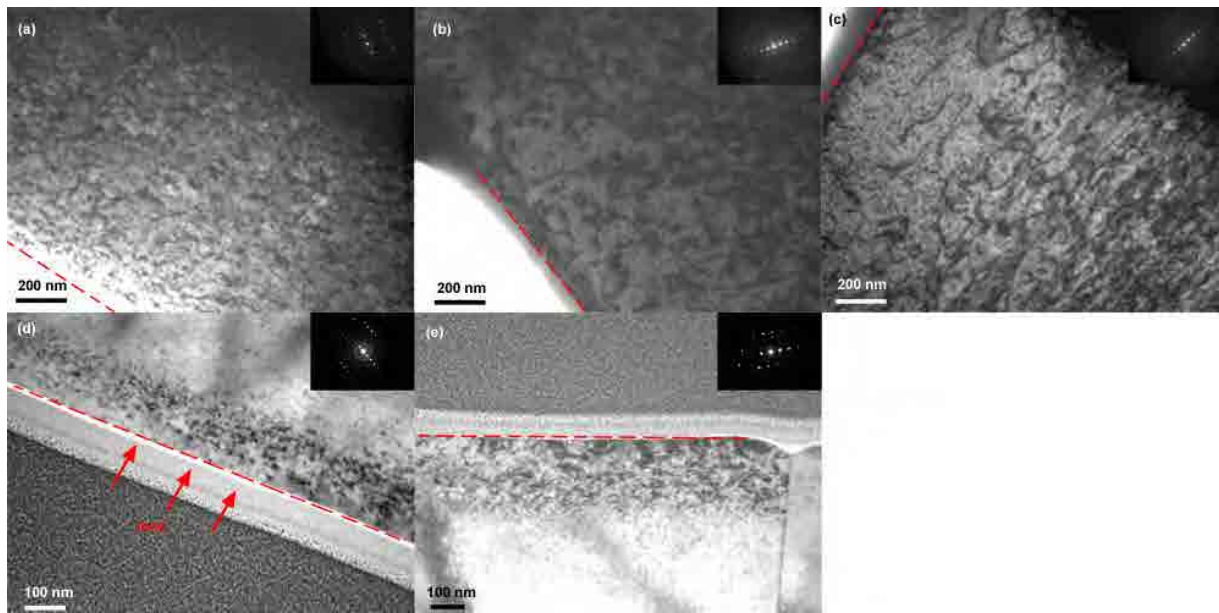
#### IV.3.3.a. Etude par MET

L'objectif de cette partie est de confronter, les microstructures et les densités (de boucles et de lignes) obtenues pour des échantillons d' $\text{UO}_2$  massifs implantés, avec les lames minces précédemment présentées, afin de déterminer si la présence des surfaces libres, dans le cas des lames minces, joue un rôle important dans l'évolution des défauts étendus.

Pour cela, des disques de  $500\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été implantés sur les plateformes JANNuS d'Orsay et de Saclay et à l'InESS. Des coupes transverses par FIB ont ensuite été réalisées afin d'observer la zone d'implantation sur toute sa profondeur. La **Figure IV.27** regroupe les différentes microstructures. Les échantillons ont été implantés avec des ions Kr 4 MeV (**Figure**



**IV.27 (a, b, c)** et Xe 390 keV (**Figure IV.27 (d, e)**) dans différentes conditions de température et de fluence.



*Figure IV.27 : Sections transverses des disques massifs d'UO<sub>2</sub> implantés dans différentes conditions : (a) Kr 4 MeV  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 25 °C, (b) Kr 4 MeV  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 600 °C, (c) Kr 4 MeV  $1,26 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 500 °C, (d) Xe 390 keV  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 500 °C, (e) Xe 390 keV  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 500 °C. Des vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 220 \rangle$  (a, d),  $\langle 200 \rangle$  (b, c) et  $\langle 111 \rangle$  (d) ont été utilisés. Les lignes en pointillés indiquent les surfaces d'implantation.*

Tout d'abord, l'évolution des défauts étendus avec la fluence est la même que dans le cas de l'implantation directe des lames minces. En effet, pour une faible fluence (**Figure IV.27 (d)**), seules des boucles sont présentes. Avec l'augmentation des dommages les boucles se transforment en lignes (**Figure IV.27 (b et e)**), puis forment à leur tour un réseau de lignes enchevêtrées (**Figure IV.27 (c)**).

Par la suite, le décalage en termes de fluence entre les irradiations hautes et basses températures est également mis en évidence. En effet, l'échantillon implanté à 25 °C avec des ions Kr 4 MeV, présente majoritairement des boucles et quelques lignes (**Figure IV.27 (a)**), alors que dans l'échantillon implanté à 600 °C dans les mêmes conditions, des lignes sont principalement visibles (**Figure IV.27 (b)**). La transformation des boucles en lignes a donc lieu pour un taux d'endommagement plus faible à 600 °C qu'à 25 °C.

Les profils d'endommagement induit par les différentes implantations ont été obtenus à partir du logiciel SRIM (Cf **Figure IV.6** et **Figure IV.16**). Les densités de boucles et de lignes sont rassemblées dans le **Tableau IV.8** en fonction des dommages moyens et de la profondeur d'implantation. Cependant, le logiciel SRIM ne permet pas de prendre en compte la température

d'irradiation. Les dommages donnés pour les implantations à 500 - 600 °C sont donc les mêmes que pour les implantations à 25 °C.

Conditions	Profondeur d'implantation (μm)	Dommages moyens (dpa)	Densités	
			Boucles (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>15</sup> g selon <220>	Lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>10</sup> g selon <200>
Kr 4 MeV 25 °C 5 × 10 <sup>15</sup> Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	8,4	4,5 ± 1,1	0,5 ± 0,07
Kr 4 MeV 600 °C 5 × 10 <sup>15</sup> Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	8,4	3,5 ± 0,9	1,0 ± 0,2
	]0,5 - 1]	13,9	Non mesurable	1,6 ± 0,2
Kr 4 MeV 500 °C 1,3 × 10 <sup>17</sup> Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	218	1,9 ± 0,3	0,9 ± 0,1
	]0,5 - 1]	361	Non mesurable	1,6 ± 0,2
Xe 390 keV 500 °C 5 × 10 <sup>14</sup> Xe/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,2]	1,7	63 ± 24	Pas de lignes
Xe 390 keV 500 °C 5 × 10 <sup>15</sup> Xe/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,2]	17	13 ± 3,6	3,4 ± 0,5

Tableau IV.8 : Densités de boucles et de lignes de dislocation en fonction des dommages et de la profondeur d'implantation. Les densités de boucles ont été obtenues avec un vecteur de diffraction selon la direction <220>, et les densités de lignes avec un vecteur de diffraction selon <200>.

Tout d'abord, une augmentation de la densité de lignes avec la profondeur d'implantation est visible pour les échantillons implantés en profondeur, c'est-à-dire avec des ions Kr 4 MeV. Cette augmentation est ainsi corrélée à l'augmentation des dommages, et a également été observée par Nogita *et al.* [149] dans le cas de l'UO<sub>2</sub> irradié aux ions I 100 MeV à température ambiante. Cependant, les échantillons implantés aux ions Kr 4 MeV à 500 - 600 °C à deux fluences différentes (5 × 10<sup>15</sup> et 1,3 × 10<sup>17</sup> Kr/cm<sup>2</sup>) présentent les mêmes densités de lignes à une profondeur donnée. La densité de lignes est donc constante avec l'augmentation des dommages pour une même profondeur. Cette évolution est cohérente avec les observations faites *in situ* sur les lames minces. En effet, nous avons mis en évidence qu'une fois les lignes formées, leur densité était constante avec l'augmentation des dommages. Enfin, les densités de lignes et de boucles déterminées pour les différents échantillons sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des lames minces (selon Hirsch et Steeds [128] la proportion de dislocations éteintes pour g selon <200> est de  $\frac{1}{3}$ ).

Pour expliquer l'augmentation de la densité de lignes avec la profondeur d'implantation, deux hypothèses sont envisageables : un effet de relaxation par les surfaces et/ou un recuit des défauts

étendus dû aux pertes d'énergie électronique (plus importantes en début de parcours). L'impact des pertes d'énergie par interaction électronique sera discuté dans la partie suivante *IV.3.4.b*.

Pour finir, nous avons étudié l'impact de la microstructure initiale sur l'évolution des défauts étendus au cours de l'irradiation. Pour cela, nous avons comparé les microstructures d'échantillons d'UO<sub>2</sub> vierge, et dopé avec 4 wt % de néodyme en solution solide, implantés aux ions Kr 4 MeV à 600 °C à haute fluence ( $1,3 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup>). Cependant, la taille de grain initiale de l'échantillon dopé, étant très hétérogène et différente, la comparaison entre les deux microstructures finales est limitée (*Cf Annexe 8*).

#### ***IV.3.3.b. Etude par DRX***

Afin de corréliser les déformations macroscopiques et les observations MET, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur les disques massifs après leur implantation. A partir des diffractogrammes, traités par la méthode Rietveld [130] et le logiciel FullProf [131], la déformation élastique  $\varepsilon_{zz}(hkl)$ , le gonflement libre  $\frac{\delta}{3}$ , ainsi que la micro-distorsion ont été calculés (*Cf Chapitre II*).

#### **Etude du gonflement**

En première approche, les déformations élastiques associées aux raies de Bragg 100, 110 et 111, ainsi que le gonflement libre ( $\frac{\delta}{3}$ ) sont regroupés dans le **Tableau IV.9**, pour différentes conditions d'implantation. L'évolution du gonflement libre est donnée sur la **Figure IV.28** en fonction des dommages moyens induits dans les zones d'implantation.

On peut voir que le gonflement varie légèrement selon le type d'ion et l'énergie utilisée, mais principalement en fonction de la température d'irradiation (*Cf Figure IV.28*). Pour une condition d'implantation donnée (température et ions), le gonflement est quasiment constant avec l'augmentation des dommages moyens. On peut également vérifier que le gonflement n'est pas lié à la présence de lignes de dislocation ; car l'échantillon implanté à 500 °C avec des ions Xe 390 keV à faible fluence (1,7 dpa), ne présente pas de lignes de dislocation (*Cf Figure IV.27 (d)*), mais un gonflement de 0,12 % (**Tableau IV.9**).

Comme nous l'avons décrit dans le *Chapitre I* (partie *I.3.3.a*), le gonflement est attribué au premier ordre par plusieurs auteurs à la présence de défauts ponctuels. Cependant, comme proposé par Keating and Goland [150] [151], puis par Krivoglaz [152], quand les boucles de dislocation sont suffisamment larges par rapport à la distance interatomique, mais suffisamment petites par rapport à la taille de grain, elles induisent un gonflement du réseau donné par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} N_l \Delta_v^{boucle} \text{ et } \Delta_v^{boucle} = \pi R_0^2 b$$

avec  $N_l$ , la densité de boucles,  $R_o$  le rayon des boucles,  $b$  la norme du vecteur de Burgers égale à  $\frac{a}{2}\sqrt{2}$ .

Par contre, lorsque les boucles ont une taille comparable à la taille de grain, elles agissent comme des plans additionnels d'atomes, et ne modifient plus les distances inter-réticulaires [153].

Afin de déterminer l'importance de la contribution des boucles au gonflement, nous avons appliqué la formule de Krivoglaz [152] au cas de l'échantillon implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, qui ne présente essentiellement que des boucles (Cf **Figure IV.19 (a)**). Les défauts étendus ont été observés sur une lame mince, mais comme nous l'avons décrit précédemment (IV.3.3.a), les densités de défauts étendus sont comparables entre les échantillons massifs et les lames minces. La densité de boucles réelle a été estimée à  $1,7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> (Cf **Tableau IV.5**). Le rayon moyen des boucles est de 5,7 nm. La taille des boucles est ainsi compatible avec les limites du modèle (taille de grain de 7,6 µm, Cf **Chapitre II**). Les vecteurs de Burgers des boucles ont été déterminés selon les directions <110> dans le **Chapitre III**. L'application numérique nous donne un gonflement égal à 0,022 %, soit un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré en DRX (0,34 %, Cf **Tableau IV.9**).

De cette façon, nous pouvons montrer que le gonflement n'est pas induit au premier ordre par la présence de boucles de dislocation. De plus, comme nous l'avons mentionné dans le **Chapitre I**, ce gonflement cristallographique n'est pas sensible à la présence des bulles/cavités [64] [65]. Il semblerait alors qu'il dépende principalement des défauts ponctuels.

D'autre part, les calculs de DMC, prévoient une augmentation du nombre d'interstitiels sous forme agrégés avec la température, c'est-à-dire moins de défauts ponctuels isolés pouvant contribuer au gonflement cristallographique [21], ce qui est en bon accord avec la diminution observée lorsque la température d'irradiation augmente.

Conditions	$\epsilon_{ZZ}^{111}$ (%)	$\epsilon_{ZZ}^{110}$ (%)	$\epsilon_{ZZ}^{100}$ (%)	$\frac{s}{3}$ (%)	Type de défaut étendu
Xe 390 keV 25 °C $5 \times 10^{14}$ Xe/cm <sup>2</sup>	0,72	0,69	0,50	0,34	<b>Boucles majoritairement</b>
Xe 390 keV 25 °C $5 \times 10^{15}$ Xe/cm <sup>2</sup>	0,67	0,64	0,47	0,31	<i>Lignes et boucles</i>
Xe 390 keV 25 °C $7 \times 10^{15}$ Xe/cm <sup>2</sup>	0,66	0,63	0,44	0,3	<i>Lignes et boucles</i>
Xe 390 keV 500 °C $5 \times 10^{14}$ Xe/cm <sup>2</sup>	0,26	0,23	0,20	0,12	<b>Boucles</b>
Xe 390 keV 500 °C $5 \times 10^{15}$ Xe/cm <sup>2</sup>	0,27	0,25	0,21	0,12	<b>Lignes et boucles</b>
Kr 4 MeV 25 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	0,53	0,53	0,39	0,25	<b>Boucles et quelques lignes</b>
Kr 4 MeV 600 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	0,19	0,18	0,14	0,1	<b>Lignes et boucles</b>
Kr 4 MeV 500 °C $1,3 \times 10^{17}$ Kr/cm <sup>2</sup>	0,20	0,21	0,15	0,1	<b>Lignes et boucles</b>
Au 4 MeV 25 °C $1 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	0,54	Non mesurable	0,52	0,25	<b>Lignes et boucles</b>

Tableau IV.9 : Comparaison du gonflement cristallographique obtenu par DRX et du type de défaut étendu caractérisé par MET, pour des polycristaux d'UO<sub>2</sub> implanté dans des conditions différentes. Les défauts étendus ont été caractérisés sur des lames FIB (prélevée sur des massifs préalablement implantés) lorsqu'ils sont écrits en gras, et sur des lames tripodes (directement implantées) lorsqu'ils sont écrits en gras et en italique. Les défauts étendus indiqués uniquement en italique, ont été extrapolés de l'ensemble des caractérisations MET (pas de caractérisation MET). Le calcul du gonflement libre a été effectué à partir des déformations élastiques normales à la surface de grains orientés suivant 111, 110 et 100.

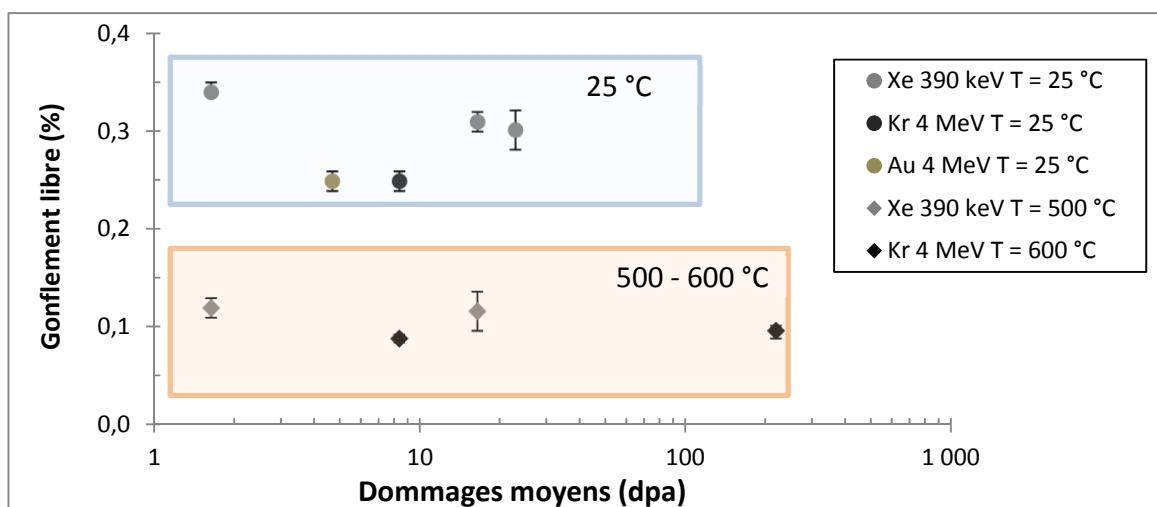


Figure IV.28 : Evolution du gonflement libre en fonction des dommages moyens induits dans les zones implantées.

### Transition domaine élastique- domaine plastique

Pour tous les échantillons, sauf le Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> (1,7 dpa moyen sur 200 nm et 4 dpa au maximum), le domaine plastique (Cf Chapitre ,I partie I.3.3) est déjà atteint, et un élargissement des raies est visible. La **Figure IV.29** illustre cet élargissement dans le cas des Xe 390 keV à 25 °C et à  $0,5$  et  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

Pour les implantations de Xe 390 keV à 25 °C, la transition entre le domaine élastique et le domaine plastique se situe donc aux alentours de 4 dpa, et pour un gonflement de 0,34 %. Ainsi les valeurs seuil (dommage et gonflement) obtenues pour cette étude sont assez proches de celles correspondant à l'implantation de Ce 500 keV (Cf **Figure IV. 30**). Compte tenu des masses ( $Z=54$  et  $Z=58$ ) et des énergies très proches des ions Xe et Ce implantés, il n'est pas surprenant d'observer des gonflements similaires pour des niveaux identiques de dommage. En d'autres termes, ce résultat semble confirmer l'absence d'effet « chimique » de l'ion implanté (le Ce et le Xe présentent des comportements très différents à l'équilibre dans UO<sub>2</sub>).

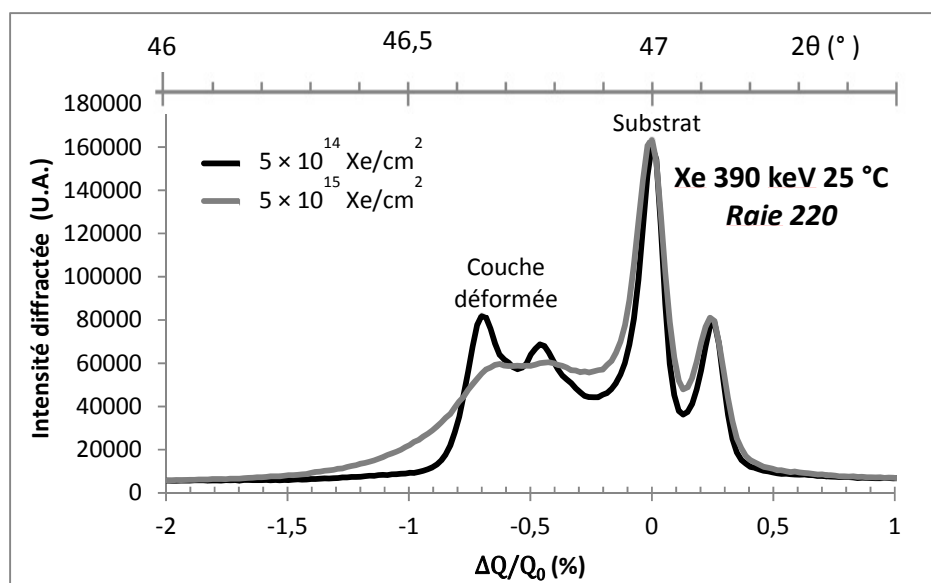


Figure IV.29 : Diffractogrammes obtenus au voisinage de la raie 220, des échantillons d' $UO_2$  implantés avec des ions Xe à 25 °C et à  $0,5$  et  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

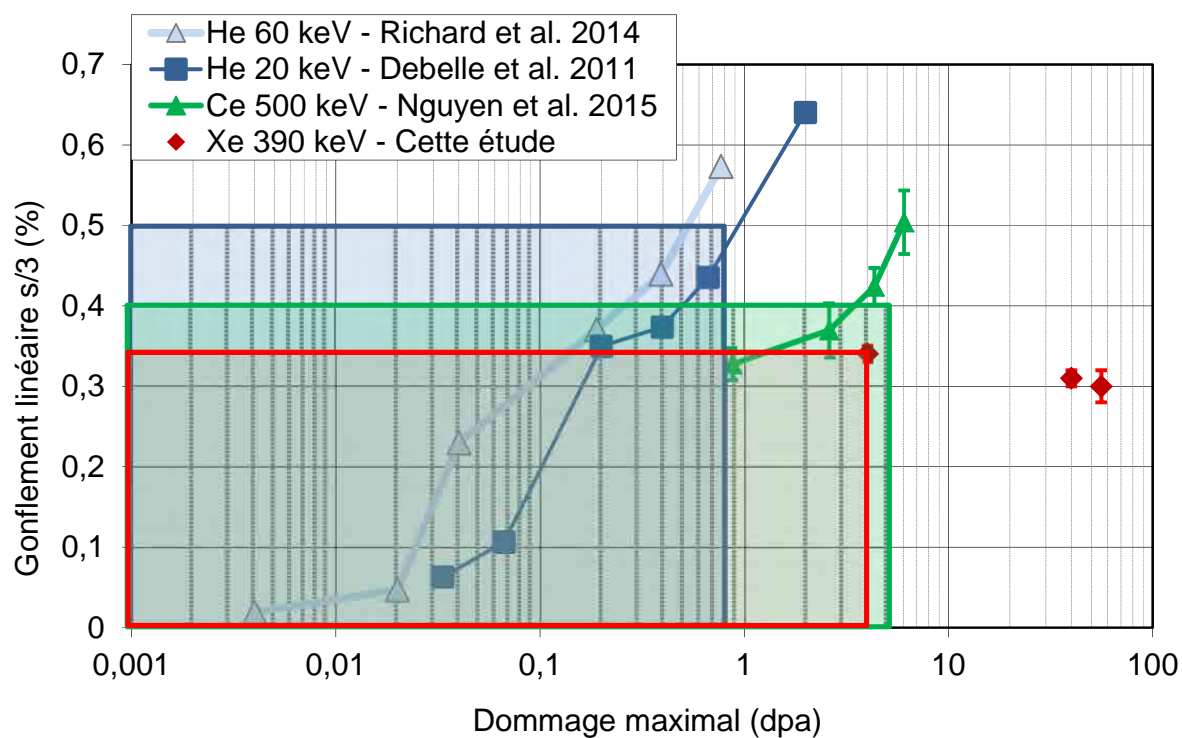


Figure IV. 30 : Evolution du gonflement structural d'échantillons (mono et poly-cristaux) d' $UO_2$  en fonction des conditions d'irradiation [69][68][62]. Les rectangles de couleur symbolisent les domaines élastiques pour les différentes irradiations.

### Etude de la micro-distorsion

La micro-distorsion en fonction des dommages moyens est présentée sur la **Figure IV.31 (a)**. On constate pour les implantations réalisées à température ambiante, une augmentation de la micro-distorsion avec les dommages moyens. Pour les implantations à 500 - 600 °C, les micro-distorsions sont systématiquement plus faibles à dommage équivalent qu'à 25 °C, sauf pour le Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> (soit 1,7 dpa moyen). Ce résultat contre intuitif suggère : soit une erreur d'identification de l'échantillon pour cette mesure, soit ce dernier présente un gradient de déformation en profondeur très (inhabituellement) marqué. Il serait alors impossible de décorréliser cet effet d'hétérogénéité de la déformation de la micro-distorsion sur la base de nos mesures (Cf *Chapitre I, partie I.3.3*). L'utilisation du rayonnement synchrotron haute résolution devrait être appliquée pour aboutir à une dé-corrélation plus propre entre les effets de désordre (micro-distorsion) et de déformation élastique.

Comme nous l'avons mentionné dans le *Chapitre I*, on peut être tenté d'attribuer la micro-distorsion à la présence de lignes de dislocation. La **Figure IV.31 (b et c)** présente l'évolution de la micro-distorsion en fonction de la densité de lignes de dislocation. Pour les implantations à 25 °C, globalement une augmentation de la micro-distorsion peut être corrélée avec l'augmentation de la densité de lignes de dislocation (Cf **Figure IV.31 (b)**). Pour les implantations à 500 - 600 °C, la même tendance est observée (Cf **Figure IV.31 (c)**). Cependant, il serait nécessaire d'assoir cette étude sur une plus grande statistique ; c'est-à-dire d'avoir davantage d'échantillons caractérisés avec les deux techniques (MET et DRX).

Ungar *et al.* [61] ont démontré que la densité de lignes de dislocation peut être obtenue à partir de l'élargissement des raies de diffraction. Cependant, cela nécessite des diffractogrammes de très haute qualité, dont nous n'avons pas disposé dans cette étude ; notamment du fait de la présence de la raie  $K_{\alpha 2}$  du cuivre. Des tests par diffraction de poudre ont été effectués sur UO<sub>2</sub> sur la ligne D2AM (synchrotron ESRF), mais avec une taille de faisceau trop petite pour obtenir un échantillonnage suffisant. Des premiers tests réalisés par le DEC, par diffraction de poudre sur la ligne MARS (synchrotron Soleil) suggèrent que cet instrument présente les caractéristiques nécessaires à l'acquisition de diffractogrammes de bonne qualité.



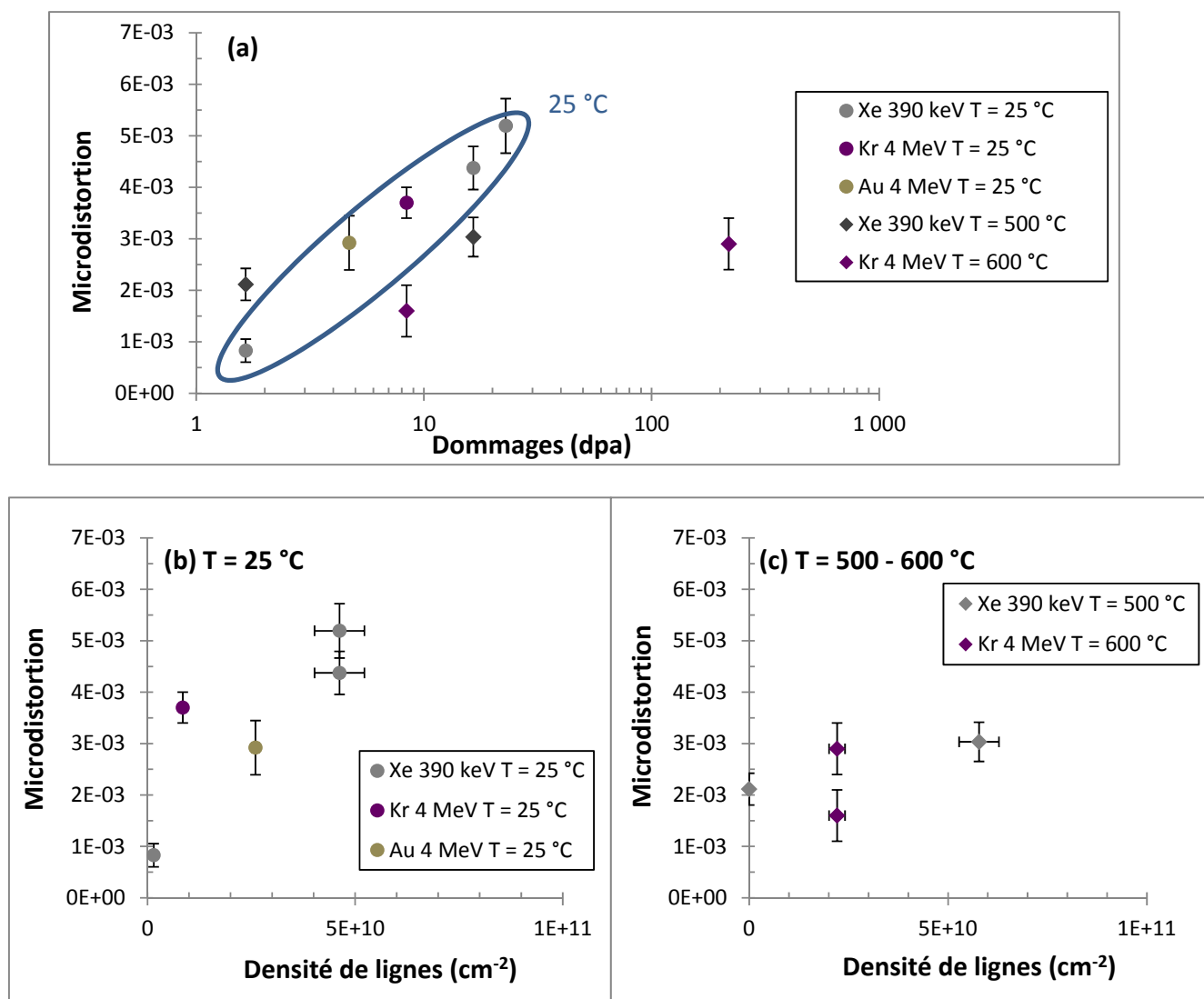


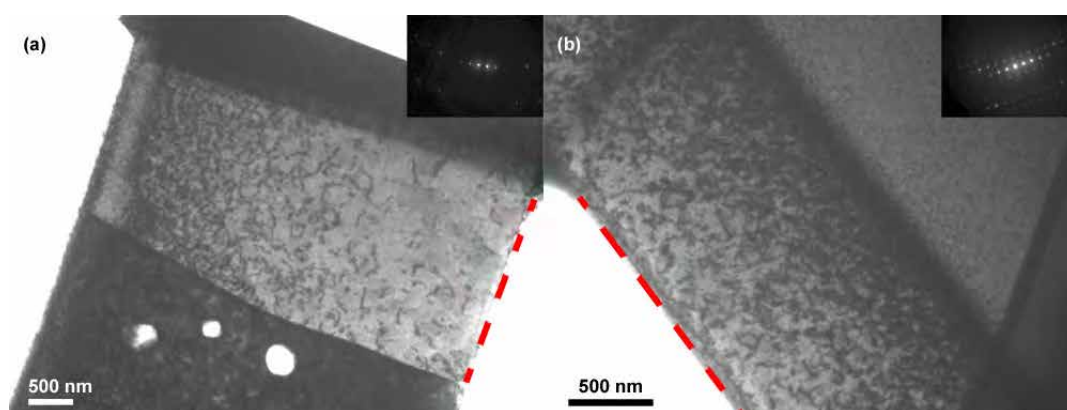
Figure IV.31 : Evolution de la micro-distorsion (a) en fonction des dommages moyens induits dans zones implantées, (b, c) en fonction de la densité de lignes de dislocation.

A ce stade, les deux techniques (MET et DRX) apparaissent très complémentaires. En effet, les défauts ponctuels, non observables au MET, sont accessibles via le gonflement cristallographique, les boucles de dislocation sont visibles au MET et les lignes de dislocation semblent à la fois caractérisables par DRX (via la micro-distorsion) et par MET.

#### IV.3.4. Effet de l'énergie et des pertes d'énergie par interaction électronique

##### IV.3.4.a. Effet de l'énergie

Des produits de fission (PF) de différentes énergies s'implantent dans le combustible au cours de l'irradiation, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre I* (Cf *partie I.2.2*). Afin d'étudier l'effet de l'énergie de ces PF, des disques massifs d' $\text{UO}_2$  ont été implantés sur la plateforme JANNuS de Saclay avec des ions Kr d'énergie 4 et 27 MeV, à la même température (600 °C) et à la même fluence ( $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$ ). La **Figure IV.32** ci-dessous présente les microstructures des échantillons implantés. Les zones implantées s'étendent jusqu'à environ 1,6 et 4,3  $\mu\text{m}$  pour les Kr 4 et 27 MeV, respectivement. Ceci est en bon accord avec les profils d'endommagement calculés par le logiciel SRIM (Cf **Figure IV.33**), qui prévoient des zones implantées étalées respectivement sur 2 et 5  $\mu\text{m}$ . Pour le Kr 27 MeV, il est possible de constater visuellement sur la **Figure IV.32 (a)**, que la concentration des défauts étendus est plus élevée en fin de parcours des ions, comme on peut le voir sur le profil de dommages SRIM, où le maximum du pic de dommage est centré à 3,5  $\mu\text{m}$ .



*Figure IV.32 : Microstructure des échantillons implantés aux ions Kr (a) 27 MeV et (b) 4 MeV à 600 °C et à  $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$ . g selon les directions  $\langle 200 \rangle$ . Les lignes en pointillés indiquent les surfaces d'implantation.*

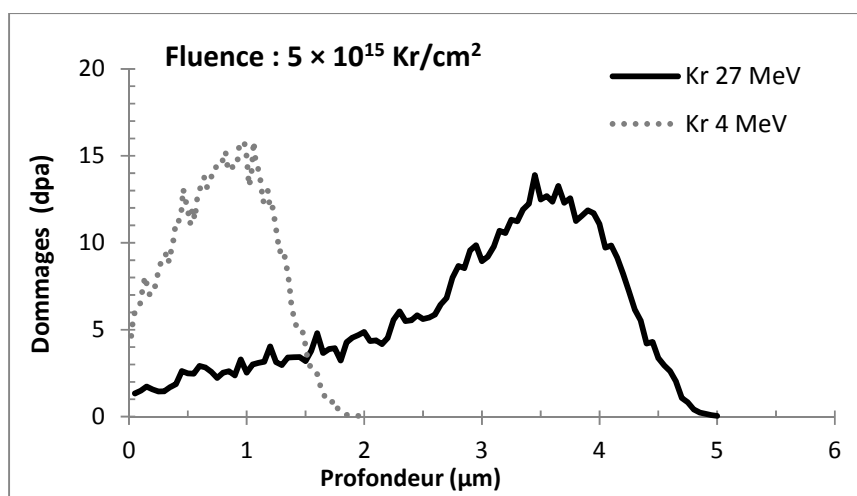


Figure IV.33 : Evolution des dommages en fonction de la profondeur pour des irradiations aux ions Kr 4 et 27 MeV calculés par le logiciel SRIM dans UO<sub>2</sub>.

Le **Tableau IV.10** présente les densités de lignes, induites par des implantations de Kr 4 et 27 MeV, en fonction de la profondeur d'implantation et des dommages moyens associés. Comme nous l'avons montré dans la partie IV.3.3.a, la densité de lignes augmente avec la profondeur d'implantation, c'est-à-dire avec les dommages. De plus, on peut remarquer que pour des dommages équivalents les densités de lignes induites par les Kr 4 et 27 MeV sont du même ordre de grandeur. Ces densités équivalentes sont donc obtenues pour des profondeurs différentes. Par exemple pour des dommages de 6,4 - 8,4 dpa, les densités de ligne sont de l'ordre de  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. Dans le cas du Kr 4 MeV cela correspond à une profondeur de ]0 - 0,5] µm et dans le cas du Kr 27 MeV à une profondeur de ]2 - 3] µm. Dans cette gamme, l'énergie d'implantation a un effet sur la profondeur d'implantation, mais n'a pas d'impact sur la densité de lignes. De plus, nous pouvons en conclure qu'une implantation jusqu'à 1 µm ne génère pas d'effet de relaxation sur la densité de lignes, puisqu'elle est semblable à celle obtenue jusqu'à 3 µm.

Conditions	Profondeur d'implantation ( $\mu\text{m}$ )	Dommages moyens (dpa)	Densité de lignes ( $\text{cm}^{-2}$ ) $\times 10^9$ g selon $\langle 200 \rangle$
<b>Kr 27 MeV</b> 600 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	1,6	$1,9 \pm 0,3$
	]0,5 - 1]	2,9	$3,2 \pm 0,5$
	]1 - 2]	3,7	$5,4 \pm 0,9$
	]2 - 3]	6,4	$8,5 \pm 1,4$
	]3 - 4]	11,6	$12 \pm 1,9$
<b>Kr 4 MeV</b> 600 °C $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	8,4	$10 \pm 1,5$
	]0,5 - 1]	13,9	$16 \pm 2,3$

Tableau IV.10 : Densité de lignes de dislocation en fonction des dommages moyens et de la profondeur d'implantation. Les densités de lignes ont été obtenues avec des vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 200 \rangle$ .

Dans la partie précédente IV.3.3.a, nous avons mis en évidence, une évolution de la densité de lignes différente avec les dommages : d'une part elle augmente avec la profondeur d'implantation, c'est-à-dire avec les dommages, d'autre part à une profondeur donnée, elle est constante avec l'augmentation de la fluence, c'est-à-dire avec les dommages. Or d'après les études *in situ* sur les lames minces, une fois le réseau de lignes enchevêtrées établi, la densité de lignes est constante avec l'augmentation des dommages (Cf parties IV.2 et IV.3). Pour expliquer l'augmentation de la densité avec la profondeur d'implantation, nous avons proposé deux hypothèses : un effet de relaxation par les surfaces, et un effet des pertes d'énergie par interaction électronique.

Nous avons montré dans cette partie, qu'un effet de relaxation par les surfaces ne semblait pas prépondérant. La **Figure IV.34** présente les pertes d'énergie par interaction électronique et nucléaire en fonction de la profondeur d'implantation pour les ions Kr 4 et 27 MeV. Pour le Kr 4 MeV, le rapport des pertes d'énergie nucléaire et électronique dans la région ]0-1]  $\mu\text{m}$  est identique à celui du Kr 27 MeV dans la région ]3-4]  $\mu\text{m}$ . Or les densités de lignes obtenues dans ces régions sont très proches.

Ce paramètre semble avoir un effet important sur les défauts étendus, et est présenté dans la partie suivante IV.3.4.b.

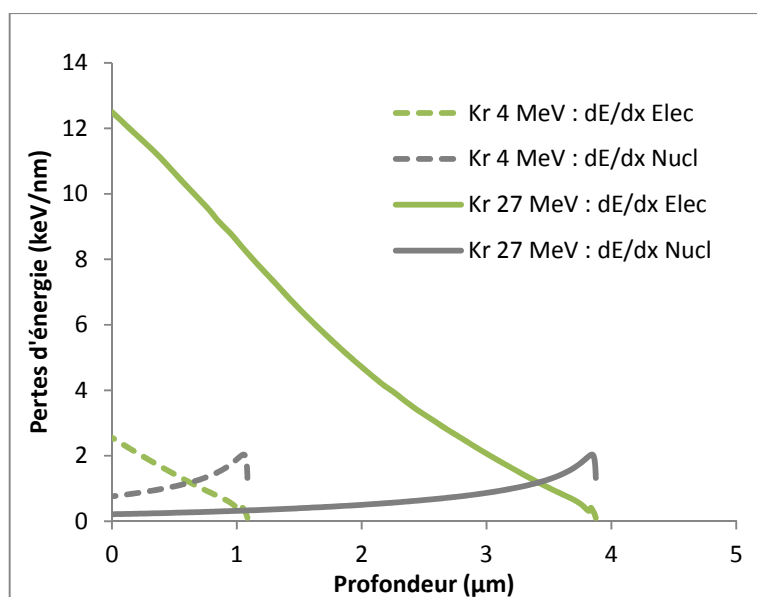


Figure IV.34 : Pertes d'énergie par interaction nucléaire et électronique des ions Kr 4 et 27 MeV en fonction de la profondeur calculées avec le logiciel SRIM.

#### IV.3.4.b. Effet des pertes d'énergie par interaction électronique

Lors de leur passage dans la matière les produits de fissions perdent leur énergie par interaction électronique et nucléaire. Pour des PF de basse énergie, le transfert d'énergie aux noyaux domine ; ce qui induit des déplacements atomiques. Pour des PF de haute énergie, les pertes d'énergie électronique prédominent ; ce qui induit une intense ionisation pouvant causer des dommages, la formation de traces de fission (*ion tracks*) ou un recuit des défauts. Pour des PF d'énergie intermédiaire, les pertes d'énergie nucléaire et électronique sont du même ordre de grandeur ; ce qui peut induire dans certains matériaux une production accrue de dommages (cas de la zircone dopée yttrium (YSZ) [154]), et dans d'autres un recuit des défauts (cas du MgO et du SiC [154] [155]). Une étude à effets séparés a donc été mise en place afin de déterminer si les pertes d'énergie électronique conduisent, dans le cas de l'UO<sub>2</sub>, à un recuit des défauts étendus. Pour cela nous avons dans un premier temps, induit des défauts étendus proches de la surface par une implantation de Xe 390 keV à 500 °C. Puis dans un deuxième temps, nous avons implanté ce même échantillon avec des ions Kr 27 MeV à 600 °C, afin d'induire des pertes d'énergie par interaction électronique élevées dans cette même zone. Les profils des pertes d'énergie par interaction électronique et nucléaire sont donnés par la **Figure IV.35**. Les pertes d'énergie électronique restent inférieures à la valeur seuil de formation de traces de fission (22-29 keV.nm<sup>-1</sup> [8] [9]).

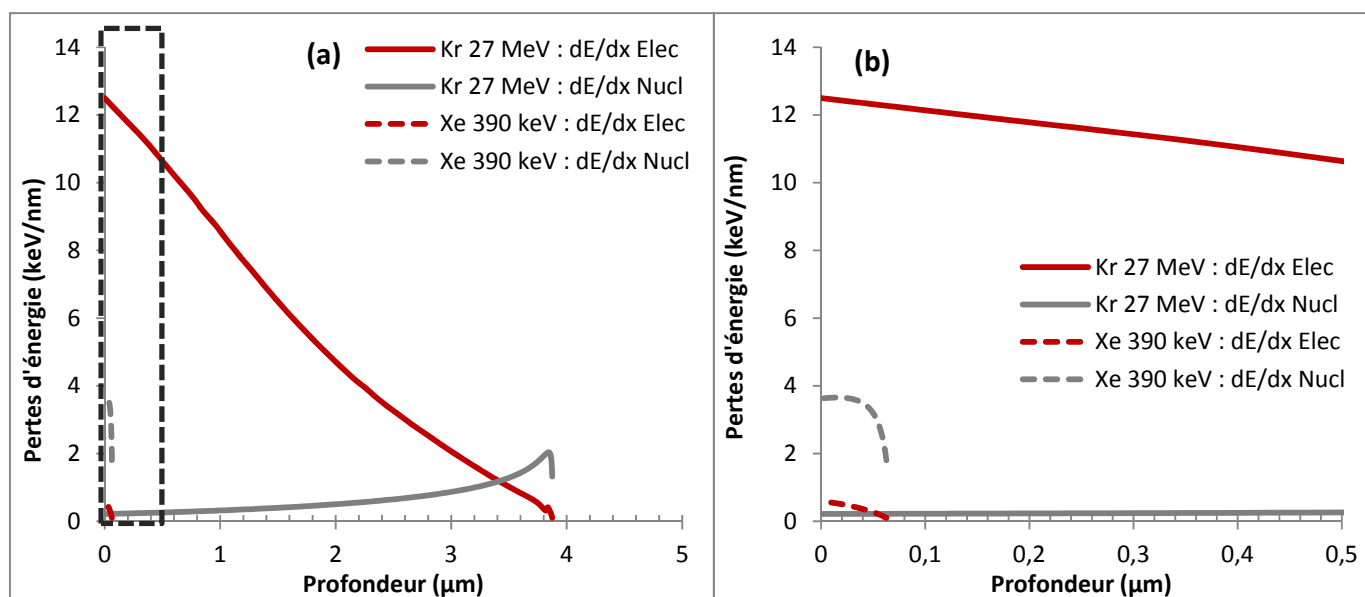


Figure IV.35 : (a) Pertes d'énergie par interaction nucléaire et électronique des ions Xe 390 keV et Kr 27 MeV en fonction de la profondeur calculées avec le logiciel SRIM dans  $UO_2$ , (b) agrandissement de la zone encadrée en pointillés.

A partir des images MET (Cf **Figure IV.36**), les densités de lignes ont été obtenues pour des vecteurs de diffraction selon des directions  $\langle 220 \rangle$ . Les épaisseurs des différentes lames minces ont été déterminées par EELS. Le **Tableau IV.11** montre une diminution de la densité de lignes de presque un ordre de grandeur après l'implantation de Kr 27 MeV.

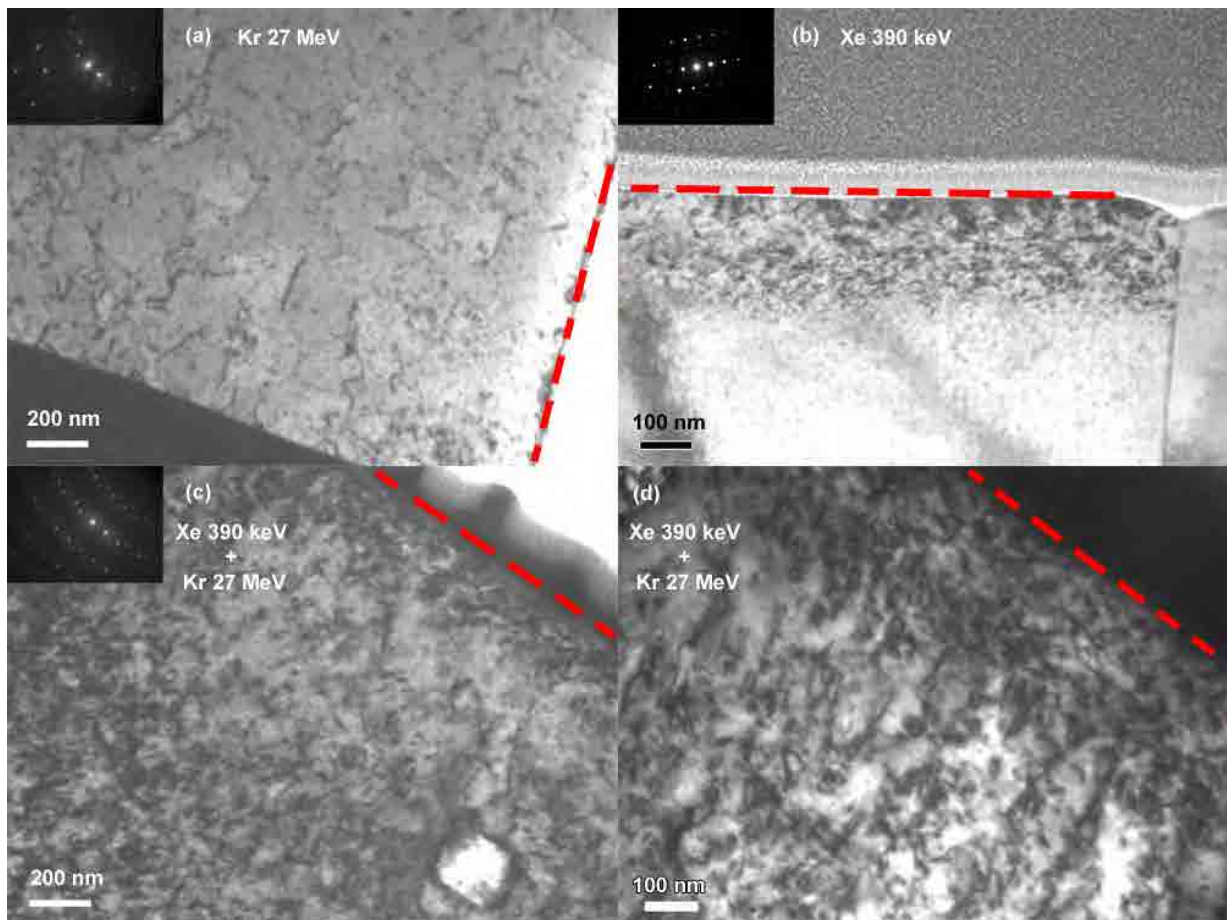


Figure IV.36 : Images MET des zones d'implantation induites par les ions (a) Kr 27 MeV  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> 600 °C, (b) Xe 390 keV  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> 500 °C, (c, d) Xe 390 keV  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> 500 °C + Kr 27 MeV  $2 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> 600 °C. Les observations ont été faites avec des vecteurs de diffraction selon  $\langle 220 \rangle$ . Les lignes en pointillés matérialisent les surfaces d'implantation.

Conditions	Profondeur d'implantation ( $\mu\text{m}$ )	Densité de lignes ( $\text{cm}^{-2}$ ) $\times 10^{10}$ g selon $\langle 220 \rangle$
<b>Kr 27 MeV</b> 600 °C, $5 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	$0,2 \pm 0,03$
<b>Xe 390 keV</b> 500 °C, $5 \times 10^{15}$ Xe/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,2]	$3,4 \pm 0,5$
<b>Xe 390 keV</b> (500 °C, $5 \times 10^{15}$ Xe/cm <sup>2</sup> ) + <b>Kr 27 MeV</b> (600 °C, $2 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup> )	[0 - 0,2]	$0,7 \pm 0,03$

Tableau IV.11 : Densités de lignes pour les différentes conditions d'irradiation.

Par ailleurs des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées *in situ*, avant et au cours de la seconde irradiation (Kr 27 MeV) de ce même échantillon. D'après la **Figure IV.37**, la bande associée aux défauts diminue après une fluence d'irradiation de  $8,3 \times 10^{14}$  Kr/cm<sup>2</sup>. Le rapport des aires (bande de défauts /  $T_{2g}$ ) passe de  $2,2 \pm 0,4$  à  $1,4 \pm 0,2$ . Cette diminution est cohérente avec la diminution de la densité de lignes observée au MET.

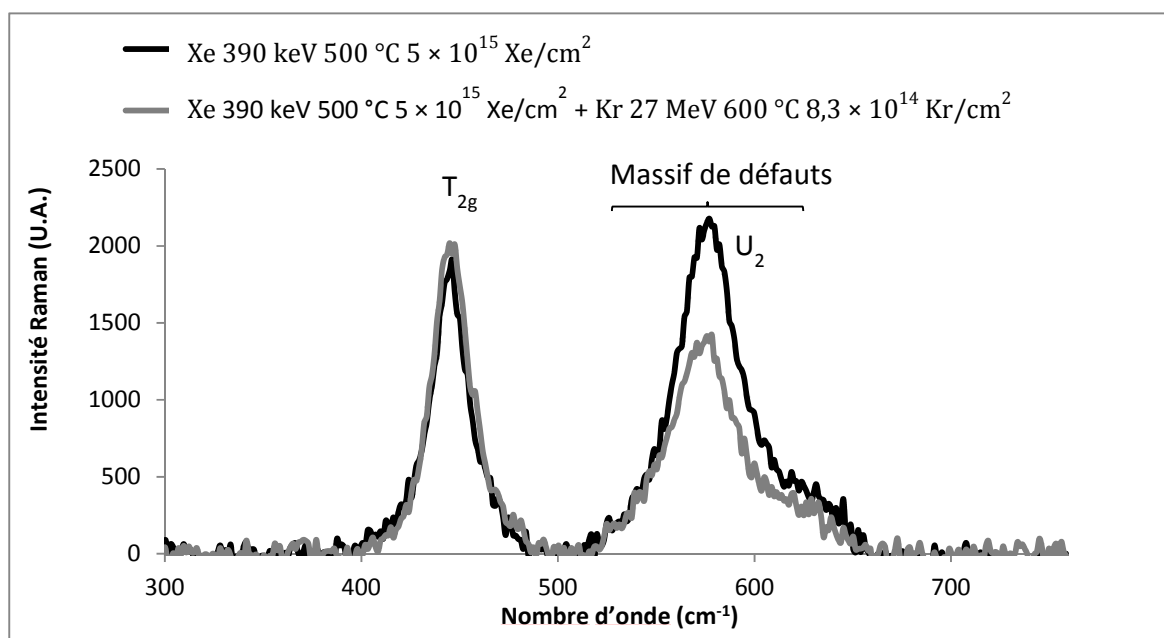


Figure IV.37 : Spectres Raman de l' $\text{UO}_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à 500 °C à  $5 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>, et de l' $\text{UO}_2$  ayant subi une seconde implantation aux ions Kr 27 MeV à 600 °C à  $8,3 \times 10^{14}$  Kr/cm<sup>2</sup>.



Ainsi les pertes d'énergie par interaction électronique induisent un recuit significatif des défauts étendus dans UO<sub>2</sub>. Cela peut être attribué à une augmentation de la mobilité des défauts due aux excitations électroniques et à la création de pointes thermiques. Dans cette optique, les différences de densités (boucles et lignes) entre les implantations de Xe 390 keV et d' Au ou de Kr 4 MeV sont cohérentes, et l'augmentation de la densité avec la profondeur est corrélée avec la diminution des pertes d'énergie électronique.

La réalisation d'irradiations avec un double faisceau d'ions permettrait d'observer simultanément l'effet des pertes d'énergie électronique et nucléaire. La compétition entre la création de défauts et leur recuit pourrait être ainsi étudiée. Dans ces conditions d'irradiation, il a par exemple été mis en évidence dans le cas du SiC [154] [155], que le recuit des défauts était plus important que lors d'irradiations séquentielles.

#### IV.4. Comparaison avec le combustible UO<sub>2</sub> irradié en réacteur

Du fait de sa haute activité, l'étude du combustible irradié en réacteur est difficile à mettre en œuvre et ne peut se faire que sur des équipements dédiés, qui présentent de forts taux d'occupation. L'utilisation de faisceaux d'ions pour simuler l'endommagement et l'implantation des produits de fission constitue une alternative intéressante, et a été mise en œuvre au sein de diverses équipes depuis plusieurs années. L'objectif de cette étude est de comparer les données obtenues pour le combustible irradié en pile et aux ions.

##### IV.4.1. Comparaison à l'échelle microscopique

Le gonflement libre présenté précédemment pour les irradiations aux ions (Cf **Figure IV.28**), est égal à environ 0,11 % dans le cas des implantations à 500 - 600 °C (Cf **Tableau IV.9**). Cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue par Spino *et al.* [156] pour du combustible irradié en réacteur (67 GWj/tM) en périphérie de pastille (à la même température). Cependant, d'après les différentes études regroupées par Spino *et al.* [156], ce gonflement cristallographique augmente au début de l'irradiation jusqu'à cette valeur de saturation, puis il diminue brusquement. La diminution est attribuée à la formation de la structure RIM (Cf **Annexe 2**). Or, d'après nos résultats, le gonflement libre est constant sur une importante plage d'endommagement (de 1,7 à 220 dpa). Cependant, les diffractogrammes ont été analysés comme décrit dans le *Chapitre I* ; c'est-à-dire que le pic correspondant à la couche déformée est centré sur le maximum d'intensité et un élargissement est utilisé pour ajuster la raie. Cette technique de modélisation, qui suppose l'homogénéité de la couche implantée, pourrait expliquer que la déformation soit constante et que la micro-distorsion augmente avec les dommages. Il faudrait vérifier que cette technique est toujours adaptée à notre étude en obtenant le profil de déformation en profondeur (DRX haute résolution), et également réaliser des mesures de DRX sur des disques implantés à très faible fluence.

## IV.4.2. Comparaison à l'échelle nanoscopique

### IV.4.2.a. Comparaison des défauts étendus

Tout d'abord, les densités de lignes (entre  $1$  et  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) obtenues dans cette étude à partir des disques massifs implantés à  $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  avec différents ions et énergies, sont en très bon accord avec celles de Nogita *et al.* [54] ( $1,7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), et de Ray *et al.* [157] ( $2,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) pour des taux de combustion de  $25 \text{ GWj/t}$  et de  $45 \text{ GWj/t}$ , à la même température d'irradiation. Ainsi, la même saturation de la densité de lignes avec l'augmentation du taux d'endommagement est également observée pour du combustible irradié en réacteur.

Ensuite, comme nous l'avons introduit dans le chapitre précédent, nous avons comparé les densités et les tailles des défauts étendus induits dans du combustible  $\text{UO}_2$  irradié en réacteur pendant 1 cycle (taux de combustion moyen d'environ  $13,3 \text{ GWJ/t}_U$ ) aux alentours de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec ceux induits par une implantation de Xe  $390 \text{ keV}$  à  $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$  à la même température. Le pourcentage de Xe implanté est comparable dans les deux cas ( $\sim 0,1 \text{ \% at.Xe/at.UO}_2$ ), bien que légèrement inférieur dans le cas de l'implanté Xe (*Cf Chapitre III*). La lame mince provenant du combustible irradié en pile a été obtenue par broyage et la lame mince implantée aux ions Xe a été fabriquée par polissage mécanique et attaque chimique avant d'être implantée (*Cf Chapitre II*). La préparation par broyage n'impacte pas la création de dislocations (fragmentation plutôt par clivage).

La **Figure IV.38** présente les images MET des différents échantillons, réalisées à ITU pour le combustible irradié en pile, et au CEMES pour l'implanté aux ions. Deux grains ont été caractérisés dans chaque cas. Les microstructures sont comparables, et présentent de nombreuses petites boucles, des boucles plus larges qui ont commencé à interagir, ainsi que des lignes. Le **Tableau IV.12** rassemble les densités et la taille moyenne des boucles pour les deux conditions d'irradiation.

	Densité de lignes ( $\text{cm}^{-2}$ ) $\times 10^9$ g selon <220>	Densité de boucles ( $\text{cm}^{-3}$ ) $\times 10^{15}$ g selon <220>	Diamètre moyen des boucles (nm)
$\text{UO}_2$ irradié en réacteur (1 cycle, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )	$8,5 \pm 0,8$	$5,9 \pm 1,2$	$9,9 \pm 1,5$
$\text{UO}_2$ implanté aux ions Xe $390$ keV ( $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )	$5,0 \pm 1,2$	$14 \pm 3,9$	$9,3 \pm 1,4$

Tableau IV.12 : Densités et taille des défauts étendus induits dans du combustible irradié en pile et aux ions Xe  $390 \text{ keV}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

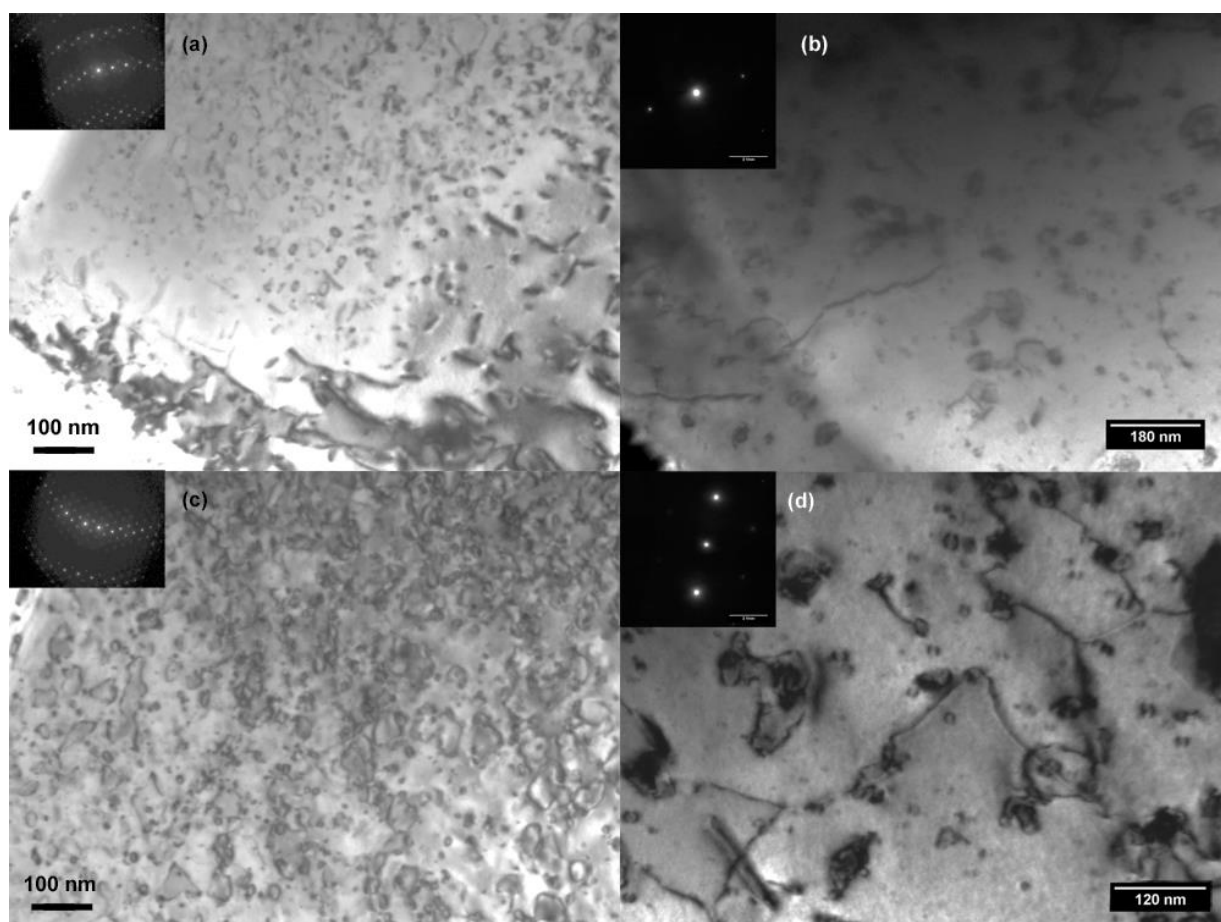


Figure IV.38 : Microstructures de l' $UO_2$  irradié en réacteur 1 cycle à 800 °C (a, b) et implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 800 °C (c, d). Les images ont été obtenues avec des vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 220 \rangle$ .

La densité de boucles est un peu plus élevée, et la densité de lignes un peu plus faible dans le cas de l'échantillon implanté aux ions Xe 390 keV. La transformation des boucles en lignes semble être moins avancée. Cela est corroboré par la **Figure IV.39**, qui indique que la proportion de boucles de diamètre supérieur à 20 nm (qui vont interagir pour former des lignes) est supérieure dans le cas de l'échantillon implanté aux ions Xe. Pour expliquer cette différence nous pouvons proposer comme hypothèse :

- Le flux est différent entre l'implantation aux ions et l'irradiation en réacteur. En effet, pour l'irradiation aux ions il est plus élevé d'environ 2 ordres de grandeur (Cf **Annexe 9**). Ainsi pour obtenir des concentrations d'atomes implantés équivalentes, le combustible irradié en pile est resté plus longtemps en température, permettant aux défauts de diffuser à plus grande échelle et de se recombiner, de s'agréger ou d'être absorbés par des puits.

Toutefois, les valeurs de densité des boucles et des lignes ainsi que les tailles moyennes des boucles restent du même ordre de grandeur.

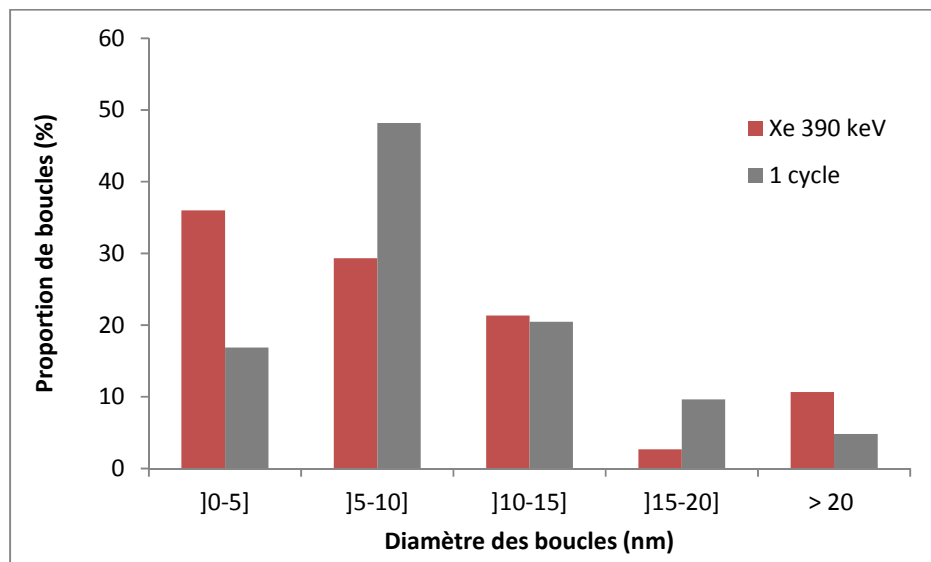


Figure IV.39 : Répartition en taille des boucles induites par irradiation en réacteur et par implantation aux ions Xe 390 keV dans  $UO_2$  à 800 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

Nous pouvons donc mettre en évidence un bon accord entre les implantations aux ions et l’irradiation en pile concernant les densités et les tailles des défauts étendus.

#### IV.4.2.b. Comparaison des bulles/cavités

Concernant les bulles et/ou cavités, dans le cas du combustible irradié en réacteur, nous avons observé deux familles (Cf **Figure IV.40 (a)**). Une première famille, d’une taille sub-nanométrique, situé dans la matrice  $UO_2$ , et une seconde, d’une taille de l’ordre de la dizaine de nanomètres, située au voisinage des précipités et des boucles de dislocation. Dans le cas du combustible irradié aux ions Xe, seule la première famille de bulles/cavités, d’une taille nanométrique, est visible (Cf **Figure IV.40 (b)**). Pour observer le grossissement des bulles/cavités au voisinage des défauts étendus, il est nécessaire de réaliser des recuits thermiques. Ainsi A. Michel, a pu observer cette deuxième famille de boucles lors de recuit à 1500 °C pendant 2 h d’un échantillon implanté aux ions Xe 400 keV à la fluence de  $7 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> [32]. Les populations de bulles/cavités ne sont donc pas complètement similaires.

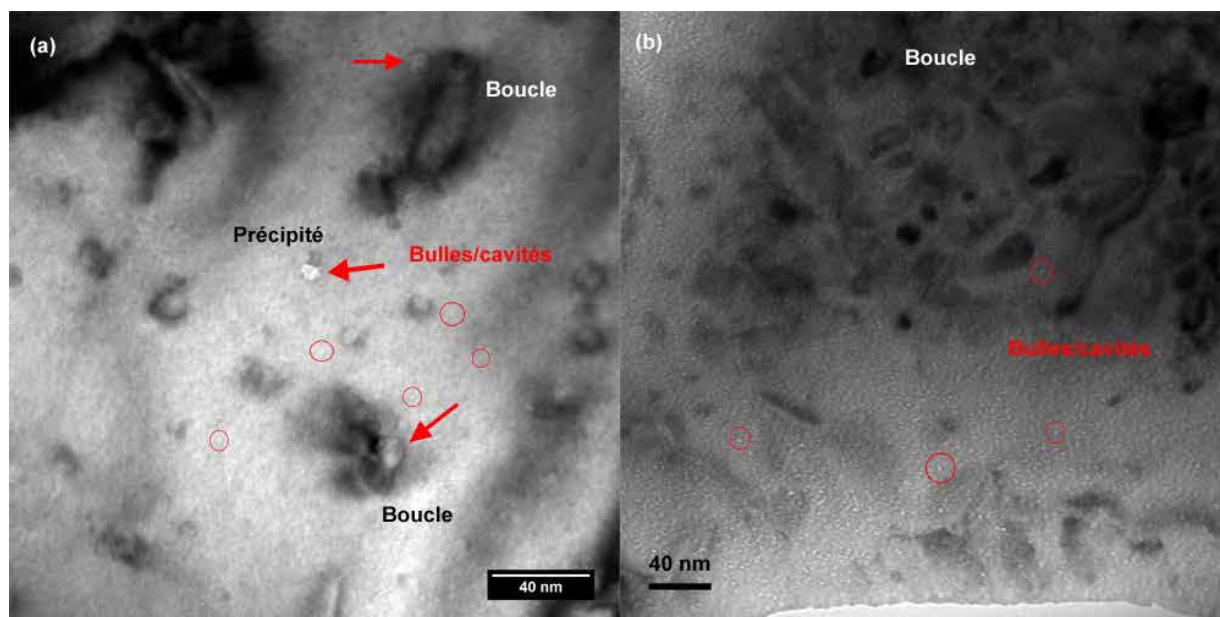


Figure IV.40 : Images MET en condition de sur-focalisation illustrant les bulles/cavités observées dans (a) le combustible irradié en réacteur (1 cycle), et (b) irradié aux ions Xe 390 keV, tous les deux à 800 °C. Les flèches rouges indiquent des bulles/cavités d'une taille de la dizaine de nanomètres, et des bulles/cavités sub-nanométriques sont entourées en rouge.

## IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'évolution des défauts étendus sous irradiation ainsi qu'à l'impact des différents paramètres d'irradiation sur leur cinétique d'évolution. Pour cela nous avons mis en place des expériences d'irradiation et/ou d'implantations aux ions suivies de caractérisations au microscope électronique en transmission, en diffraction des rayons X et en spectroscopie Raman. Les paramètres d'irradiation auxquels nous nous sommes intéressés sont le taux d'endommagement, la température d'irradiation, l'énergie des ions incidents, les pertes d'énergie par interaction électroniques et la présence d'atomes exogènes gazeux. Leurs effets respectifs ont été étudiés grâce à une étude à effets séparés.

- Les irradiations et implantations caractérisées *in situ* au MET nous ont permis de déterminer les mécanismes d'évolution des défauts étendus, grâce à l'étude des densités (boucles et lignes) et des distributions en taille des boucles. Cette approche expérimentale nous a permis de mettre en évidence avec l'augmentation de la fluence :

1. La **nucléation continue** de petites boucles (diamètre de l'ordre de 5 nm), pour toutes les températures d'irradiation, ions et énergies, au travers des cascades de déplacements et de l'accumulation de dommages.
  2. Lorsque le matériau a atteint la limite du nombre de boucles individuelles qu'il peut contenir la **densité de boucle se stabilise**, en bon accord avec les irradiations aux neutrons [15] [37]. Lorsque la **température d'irradiation est de 25 ou de 600 °C**, le **grossissement des boucles principalement par murissement d'Ostwald** a été mis en évidence. En effet, les boucles les plus petites disparaissent au profit des boucles plus grandes et la réalisation d'enregistrements vidéo au cours des implantations n'a pas révélé la migration-coalescence des boucles.
  3. La **transformation en lignes des boucles par recouvrement géométrique**. En effet, lorsque leur densité et leur taille le leur permettent, les boucles interagissent entre elles et/ou avec les surfaces. Dans le cas des irradiations en température, ce sont les boucles les plus grandes qui interagissent et forment des lignes.
  4. L'observation d'un **état stationnaire avec la présence de lignes de dislocation et toujours de petites boucles (~ 5 nm) entre les lignes**. Les densités de boucles et de lignes sont alors constantes.
- La **température d'irradiation** et la **présence d'atomes gazeux implantés** ont un impact sur la cinétique d'évolution des défauts étendus. Lorsque les irradiations /implantations sont réalisées à 25 et 600 °C, un **grossissement** des boucles est observé, dû vraisemblablement à une mobilité des défauts plus grande sous irradiation en température, comme proposé par Matzke [50]. Cependant, cette diffusion des défauts sous irradiation ne semble pas être athermique puisque nous observons des différences entre les irradiations à -180 et 600 °C. Dans le cas d'une irradiation en température, la **transformation des boucles en lignes est donc accélérée (observée pour un taux d'endommagement plus faible)**. En revanche, la **présence de Xe implanté ralentit ce grossissement et ainsi retarde la transformation en ligne**.

Nous avons également comparé les irradiations/implantations sur des lames minces et sur des disques massifs :

- Les **densités de défauts étendus** obtenues à partir d'échantillons **implantés en volume**, dans la région proche de la surface d'implantation, sont en **très bon accord** avec les **densités obtenues à partir des lames minces** implantées, à dommage équivalent.

- La chute de la densité de dislocation a été observée à l'issue d'une irradiation où la composante des pertes d'énergie par interaction électronique est prépondérante devant celle des pertes par interaction nucléaire. Nous avons donc mis en évidence un **recuit des défauts étendus par les pertes d'énergie par interaction électronique**.

Les caractérisations à l'échelle nanoscopique ont pu être complétées à l'aide d'analyses aux échelles supérieures comme la DRX et la spectroscopie Raman :

- La cinétique d'évolution du signal Raman (massif de défauts) est en bon accord avec celle des défauts étendus. La présence de défauts étendus semble contribuer fortement à la présence du massif de défauts entre 510 et 640  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie Raman est donc une technique prometteuse pour l'étude des matériaux irradiés. Cependant, cette nouvelle technique manque encore d'abaque afin d'attribuer les différents pics à un type de défaut particulier.
- Le gonflement induit par l'irradiation n'est pas lié au premier ordre à la présence des défauts étendus, mais semble réellement lié aux défauts ponctuels. Les valeurs seuil (gonflement et dommages) correspondant à la transition entre le domaine élastique et le domaine plastique dépendent de l'espèce implantée ainsi que de son énergie. Les résultats obtenus avec le Xe 390 keV sont donc différents de ceux obtenus dans le cas de l'He 20-60 keV, et très proches de ceux du Ce 500 keV. Enfin, la présence de lignes de dislocation semble contribuer à la micro-distorsion, mais davantage de caractérisations sont nécessaires.

Enfin, grâce à la comparaison entre le **combustible irradié en réacteur** et les échantillons **implantés aux ions**, nous avons montré :

- Des **microstructures très similaires et des densités de défauts étendus du même ordre de grandeur**. L'utilisation de faisceaux d'ions permet donc de reproduire correctement les défauts étendus induits par les produits de fission dans le combustible  $\text{UO}_2$ .
- Cependant dans le combustible irradié en réacteur, une **distribution très différente des bulles/cavités** a été trouvée par rapport à celle obtenue à l'issue d'une implantation aux ions. En effet, en plus des bulles/cavités d'une taille nanométrique situées dans la matrice  $\text{UO}_2$ , des bulles/cavités jusqu'à des tailles de la dizaine de nanomètres sont observées, accrochées aux précipités et aux boucles de dislocation.

# Chapitre V

---

## Evolution des défauts étendus sous recuit thermique

<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>184</b>
<b>V.2. Recuits de 25 à 1100 °C .....</b>	<b>184</b>
V.2.1. Caractérisations DRX .....	185
V.2.2. Observations MET .....	193
V.2.3. Caractérisations Raman .....	203
V.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques .....	206
<b>V.3. Recuits de 1100 à 1500 °C .....</b>	<b>207</b>
V.3.1. Recuit isotherme à 1300 °C .....	208
V.3.2. Recuits isochrones .....	210
V.3.3. Recuit à 1500 °C sur un échantillon massif .....	218
V.3.4. Discussion .....	221
<b>V.4. Conclusion .....</b>	<b>222</b>



## Chapitre V - Evolution des défauts étendus sous recuits thermiques

### V.1. Introduction

Comme observé dans CeO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 1 MeV à 25, 600 et 800 °C [148], nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent, que les boucles induites par irradiation grossissent lorsque cette dernière est réalisée en température (25, 600 °C). Afin de dé-corréler l'impact de la température et de l'irradiation sur l'évolution des défauts étendus, nous avons réalisé des recuits thermiques sur des disques massifs et sur des lames minces d'UO<sub>2</sub>, préalablement irradiés/implantés dans différentes conditions (fluence, température, espèces implantées). Il sera ainsi possible de juger si la cinétique de recuit des défauts étendus varie selon les conditions initiales d'implantation/d'irradiation.

Les mécanismes et la cinétique de recuit des boucles et des lignes de dislocation ont été étudiés grâce à des observations *in situ* au MET du CEMES. L'atout et l'inconvénient de ces expériences est que l'évolution des défauts est affectée par la présence des surfaces libres due à la configuration en lame mince. L'atout est que les surfaces procurent les forces images nécessaires au mouvement des défauts sans apport de contrainte externe. L'inconvénient est que ces mouvements ne sont pas totalement représentatifs du matériau massif puisque nombre d'interaction entre défauts sont écartées ou supprimées. Nous avons donc confronté ces observations avec des caractérisations MET *post mortem*, DRX et Raman *in situ*, sur des échantillons massifs implantés, réalisées respectivement au CEMES à Toulouse, au LEFCA à Cadarache, et sur la plateforme JANNuS de Saclay.

Dans ce chapitre, les objectifs sont de déterminer l'évolution des défauts étendus sous l'effet de la température, ainsi que l'impact des conditions initiales d'irradiation/d'implantation (température, quantité d'atomes implantés) sur leur cinétique de recuit. D'après l'étude de Nogita *et al.* sur du combustible irradié en réacteur [54], il n'y a pas de recuit des défauts étendus induits par irradiation en dessous de 1150-1450 °C. En revanche, Whapham et Sheldon [37] ont observé pour de l'UO<sub>2</sub> irradié aux neutrons, l'apparition d'une seconde famille de boucles entre les lignes de dislocation à 1100 °C. Nous commencerons donc par présenter l'évolution des échantillons d'UO<sub>2</sub> pour des températures de recuit allant de la température ambiante à 1100 °C, puis nous présenterons l'évolution des défauts étendus entre 1100 et 1500 °C.

### V.2. Recuits de 25 à 1100 °C

Dans cette partie, nous comparerons le comportement au cours de recuits thermiques, de lames minces d'UO<sub>2</sub> préalablement irradiées aux ions Au 4 MeV avec des échantillons massifs implantés avec des ions Kr et Au 4 MeV, et Xe 390 keV. Les températures d'irradiation sont

comprises entre -180 et 600 °C, et les fluences, entre 0,05 et  $7 \times 10^{15}$  i/cm<sup>2</sup>; ce qui permet d'observer soit des boucles, soit des boucles et des lignes de dislocation simultanément.

## V.2.1. Caractérisations DRX

### V.2.1.a. Conditions initiales d'implantation

Des caractérisations DRX ont été effectuées *in situ* au LEFCA sous atmosphère He - 5% H<sub>2</sub> sec sur deux échantillons implantés à température ambiante dans les conditions suivantes : Xe 390 keV à  $7 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> et Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>. Les fluences ont été choisies de manière à ce que la totalité des dommages induits dans les zones d'implantation (entièrement sondées dans les deux cas par les rayons X, Cf Chapitre II) soient équivalents (~ 4600 dpa). Cependant, les profondeurs d'implantation étant très différentes (Cf Figure V.1), les dommages au maximum d'implantation le sont également ; 54 dpa pour le xénon et 10 dpa pour l'or. Les dommages moyens induits sur les profondeurs d'implantation sont de 23 dpa dans le cas du xénon (sur 200 nm), et de 4,7 dpa pour l'or (sur 1 μm). Cependant, comme nous l'avons montré dans le Chapitre IV, pour ces taux d'endommagement, les échantillons devraient présenter des microstructures similaires, c'est-à-dire des lignes de dislocation enchevêtrées ainsi que des petites boucles. En revanche, les quantités d'atomes implantés sont très différentes (Cf Figure V.1). En effet, les concentrations au maximum du pic sont de 1,2 et de 0,042 % at./at.UO<sub>2</sub>, pour le Xe et l'Au respectivement. La concentration moyenne en atomes de Xe est de 0,48 %, at./at.UO<sub>2</sub> sur 200 nm, et dans le cas de l'or, elle est de 0,014 % at./at.UO<sub>2</sub> sur 1 μm.

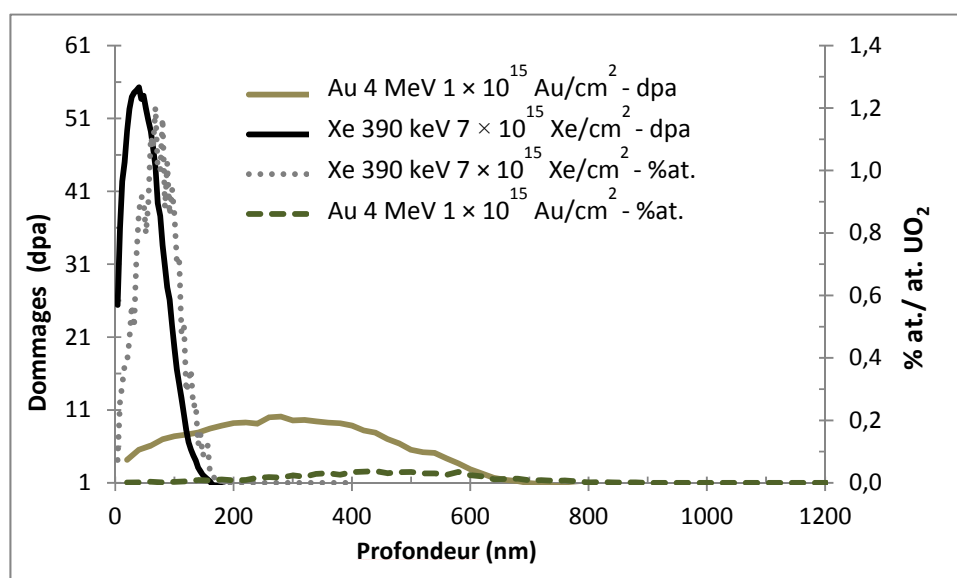


Figure V.1 : Profils SRIM d'implantation et de répartition des dommages induits par des implantations d'Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> et de Xe 390 keV à  $7 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup> dans UO<sub>2</sub>.

### V.2.1.b. Recuits isothermes

Les deux échantillons ont subi les mêmes étapes de recuit. Des diffractogrammes complets (12 raies de Bragg) ont été acquis entre 100 et 1100 °C, avec un pas en température de 100 °C. Les études disponibles sur UO<sub>2</sub> irradié avec des particules alpha ou des neutrons [71] [72] ont montré des étapes de recuit entre 200 et 300 °C, ainsi qu'entre 500 et 600 °C. Nous avons donc également acquis des diffractogrammes à 250 et 550 °C. Après chaque montée en température, des paliers de 50 min ont été réalisés avant l'acquisition du diffractogramme complet. Au cours de ces paliers, des diffractogrammes centrés sur une raie de Bragg ont été acquis. Les ions Au 4 MeV et Xe 390 keV s'implantant à des profondeurs très différentes (pic de concentration à 68 nm pour le Xe et à 430 nm pour l'Au, Cf **Figure V.1**), des raies de Bragg différentes ont alors été utilisées. En effet, comme nous l'avons décrit dans le *Chapitre II* (partie II.5.1, **Figure II.24**), plus les raies de Bragg correspondent à un grand angle  $2\theta$ , plus les rayons X sondent l'échantillon en profondeur. Dans le cas du Xe, pour avoir une intensité de la couche déformée élevée, nous avons utilisé une raie obtenue avec un petit angle  $2\theta$  (raie 220), alors que dans le cas de l'Au, pour avoir une intensité du substrat suffisante nous avons utilisé une raie obtenue avec un angle  $2\theta$  plus grand (raie 422). La **Figure V.2** présente l'évolution de la déformation élastique normale à la surface de l'échantillon en fonction du temps de recuit, pour la raie 220 ( $\epsilon_{zz}^{220}$ ) dans le cas du xénon, et pour la raie 422 ( $\epsilon_{zz}^{422}$ ) dans le cas de l'or. Deux remarques peuvent être faites d'après ces graphiques :

- Tout d'abord avec l'augmentation de la température,  $\epsilon_{zz}^{hkl}$  diminue. Cela sera discuté dans la partie suivante V.2.1.c.
- Puis, à chaque température, la déformation élastique n'évolue plus significativement dès les 15 premières minutes de recuit. Ceci est en bon accord avec les observations de Weber sur l'UO<sub>2</sub> monocristallin irradié aux particules alpha [72] et de Palancher *et al.* [65] dans le cas de l'UO<sub>2</sub> poly-cristallin implanté aux ions He. Ainsi il semblerait que lors de l'acquisition des diffractogrammes complets (durée d'environ 1 h 30), la déformation élastique n'évolue plus significativement.

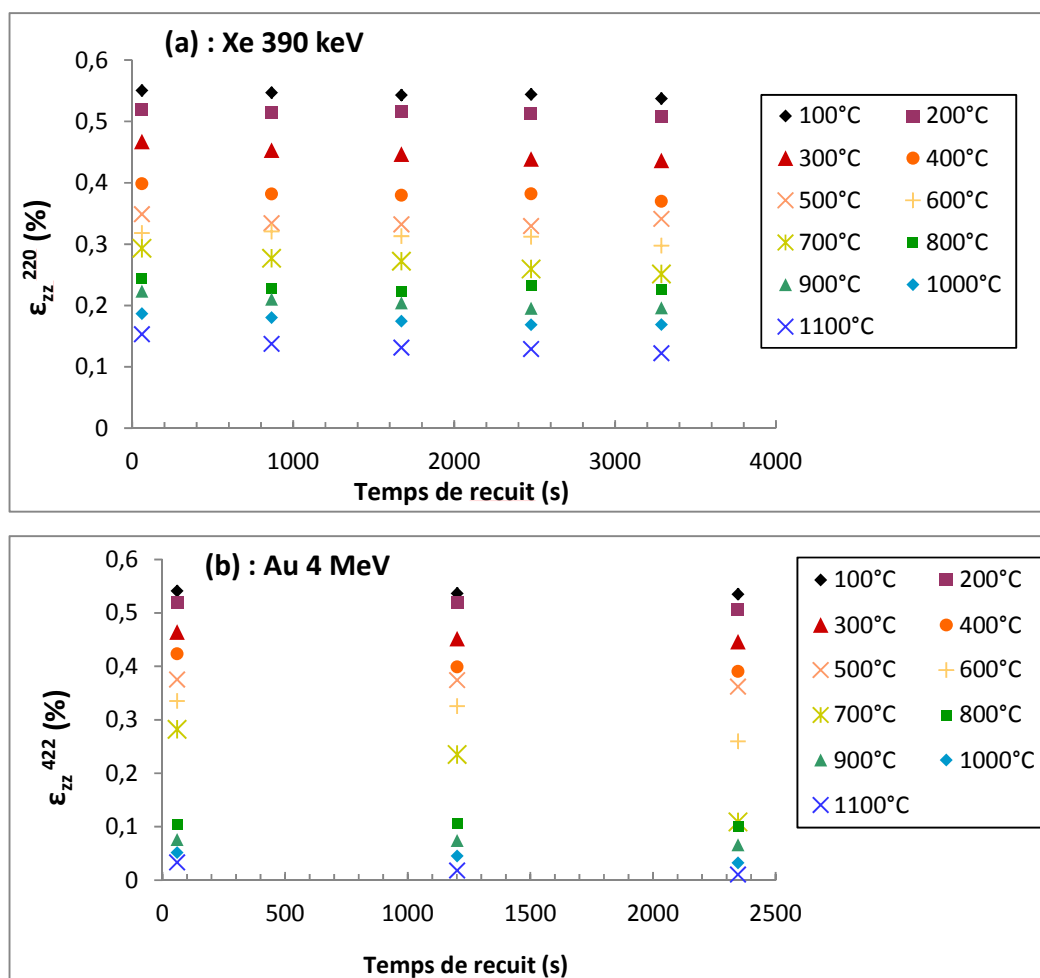


Figure V.2 : Déformation élastique normale à la surface de l'échantillon ( $\epsilon_{zz}^{hkl}$ ) en fonction du temps de recuit, pour les différentes températures. (a) Raie de Bragg 220, cas du Xe 390 keV, (b) Raie de Bragg 422, cas de l'Au 4 MeV.

Cependant, Weber [72] a également observé dans le cas de recuits de plus de 10 h, une légère mais constante évolution de la déformation avec le temps de recuit. Par exemple, à 600 °C, pour un recuit de 17 h, la variation du paramètre de maille ( $\frac{\Delta a}{a_0}$ ) est de 0,1 %.

Un disque d'UO<sub>2</sub> implanté avec des ions Kr 4 MeV à température ambiante à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> a donc été recuit dans le four du LCU sous atmosphère d'Ar - H<sub>2</sub> (5 %) à 600 °C pendant 12 h. Des mesures de DRX ont ensuite été faites au LCU. La concentration moyenne d'atomes de Kr implantés sur toute la profondeur d'implantation (2 μm d'après SRIM) à cette fluence, est de 0,034 %. Elle est du même ordre de grandeur que celle de l'Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> (0,014 %). La **Figure V.3** présente les diffractogrammes d'un échantillon vierge, de l'échantillon tel qu'implanté, et de l'échantillon implanté puis recuit, pour la raie de Bragg 422. Après implantation, le diffractogramme présente un doublet de pics (Cu K $\alpha_1$  et K $\alpha_2$ ) additionnel du côté

des faibles angles, correspondant à la couche déformée par l'implantation. Après le recuit à 600 °C 12 h, le diffractogramme ne présente presque plus de pic additionnel. En revanche, le pic restant est beaucoup plus large que celui de l'UO<sub>2</sub> vierge.

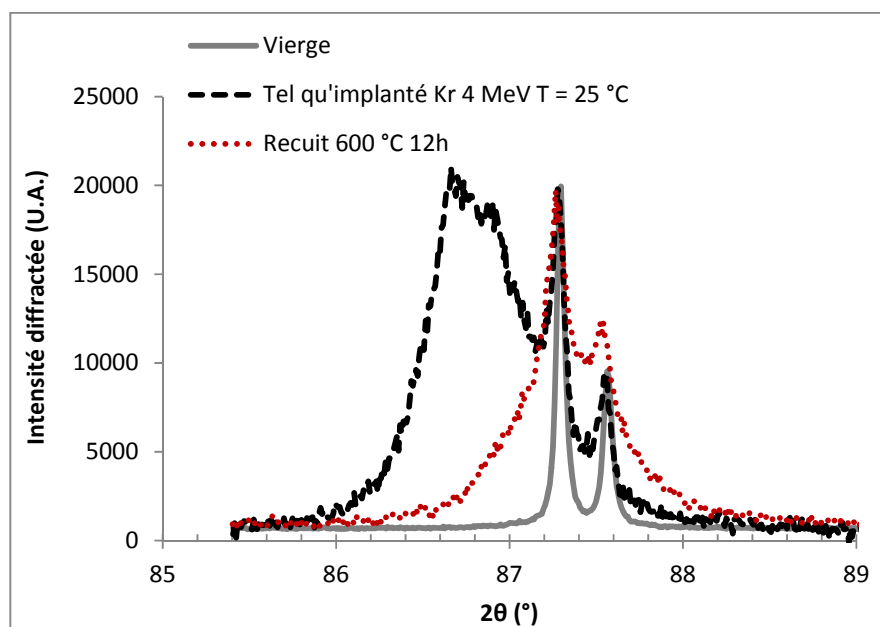


Figure V.3 : Diffractogrammes mesurés à température ambiante sur trois disques poly-cristallins d'UO<sub>2</sub> : un disque vierge, un poly-cristal tel qu'implanté (Kr 4 MeV, 25 °C,  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>), et un poly-cristal identique mais recuit à 600 °C 12 h, au voisinage de la raie de Bragg 422.

Le **Tableau V.1** regroupe les valeurs des déformations élastiques normales à la surface de l'échantillon ( $\varepsilon_{zz}(hkl)$ ) pour les raies de Bragg 100, 110 et 111, ainsi que le gonflement libre ( $\frac{S}{3}$ ) et la micro-distorsion. Après un recuit à 600 °C pendant 12 h, la micro-distorsion n'a pas évolué, alors que le gonflement est presque entièrement relaxé.

Conditions de recuit	$\varepsilon_{zz}(100)$ (%)	$\varepsilon_{zz}(110)$ (%)	$\varepsilon_{zz}(111)$ (%)	$\frac{S}{3}$ (%)	Micro-distorsion ( $\times 10^{-3}$ )
Tel qu'implanté à 25 °C	0,39	0,53	0,53	0,25	$3,7 \pm 0,3$
600 °C 12 heures	0,035	0,07	0,048	0,022	$3,9 \pm 0,6$

Tableau V.1 : Déformations élastiques normales à la surface de l'échantillon pour les raies de Bragg 100, 110 et 111, gonflement libre et micro-distorsions obtenus pour un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 4 MeV à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 25 °C, et après un recuit à 600 °C 12 h.

### V.2.1.c. Recuits isochrones

La **Figure V.4** illustre l'évolution des diffractogrammes avec la température du recuit, acquis au voisinage de la raie 420 dans le cas de l'or, et de la raie 220 dans le cas de xénon. Après implantation, les diffractogrammes présentent toujours le doublet de pics ( $\text{Cu } K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) additionnel du côté des faibles angles, correspondant à la couche déformée par l'implantation. Dans le cas de l'or (Cf **Figure V.4 (a)**), cette partie correspondant à la couche déformée tend à disparaître dès 400 °C. À 1100 °C, le diffractogramme est presque superposable à celui de l' $\text{UO}_2$  vierge. Dans le cas du xénon, la partie correspondant à la couche implantée tend également à disparaître dès 400 °C, mais à partir de 800 °C, le recuit est significativement ralenti. A 1100 °C, le diffractogramme est encore très différent de celui de l' $\text{UO}_2$  vierge.

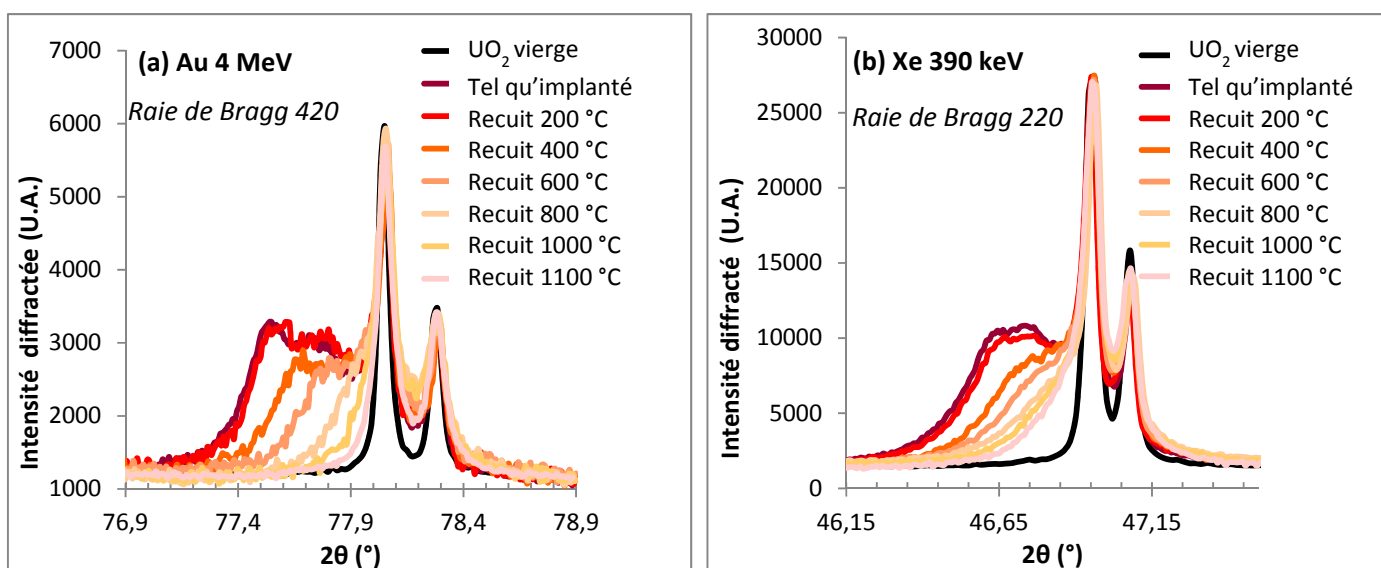


Figure V.4 : Diffractogrammes correspondants à différentes températures de recuit, (a) au voisinage de la raie de Bragg 420 dans le cas d'une implantation d'Au 4 MeV, (b) au voisinage de la raie 220 dans le cas d'une implantation de Xe 390 keV.

De récents résultats [65] ont montré que le recuit de la déformation élastique n'est pas identique pour chacune des raies de Bragg. Ce résultat, à priori surprenant, n'est pas encore totalement compris. A partir des raies de Bragg exploitables (entre 6 et 9), la déformation élastique moyennée ( $\epsilon_{zz\_moyen}(T)$ ), puis la déformation résiduelle ( $\Delta\epsilon_{zz\_moyen}(T) = \frac{\Delta\epsilon_{zz\_moyen}(T)}{\Delta\epsilon_{zz\_moyen}(T_{amb})} \times 100$ ), sont calculées pour toutes les températures de recuit (Cf Chapitre II). La **Figure V.5** présente l'évolution de la déformation résiduelle moyennée en fonction de la température de recuit pour les deux échantillons. Les barres d'erreur ne représentent pas une incertitude de mesure. Elles correspondent aux valeurs maximales et minimales de la déformation résiduelle (obtenues pour les 6 à 9 raies de Bragg individuelles).

Comme nous l’avons montré dans le *Chapitre IV* (partie *IV.3.3.b*), initialement les gonflements sont très proches (0,3 et 0,25 % pour le Xe et l’Au respectivement). Cela signifierait que les populations initiales de défauts ponctuels sont similaires. Jusqu’à environ 600 °C, les courbes des deux échantillons sont assez proches. Pour les deux échantillons, la diminution de  $\Delta\varepsilon_{zz\_moyen}$  avec l’augmentation de la température est observée dès 250 °C. Cette diminution n’est pas linéaire avec la température. La cinétique de relaxation de la déformation élastique dépend donc de la température.

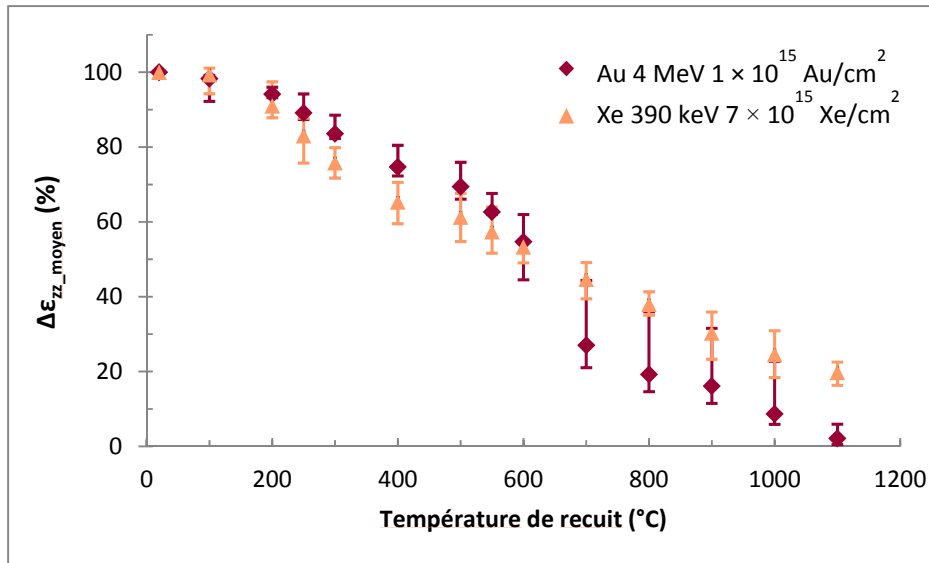


Figure V.5 : Evolution de la déformation élastique moyenne résiduelle ( $\Delta\varepsilon_{zz\_moyen}$ ) avec la température de recuit.

Afin de mieux visualiser les différentes étapes de recuit, les points expérimentaux ont été modélisés à l’aide de fonctions splines cubiques [158], et la dérivée au premier ordre obtenue est présentée sur la *Figure V.6*. Une première étape de recuit, entre 250 et 300 °C, est observée pour les deux échantillons. Dans le cas du Xe, le taux maximal de relaxation est à 260 °C, et pour l’Au à 280 °C. Cette étape de recuit, déjà observée dans la littérature [71] [72], a été attribuée par les auteurs à la migration des défauts ponctuels dans le sous-réseau oxygène (lacunes ou interstitiels).

Une seconde étape de recuit est ensuite clairement visible entre 500 et 750 °C dans le cas de l’or. Le taux maximal de relaxation est à 650 °C. Dans le cas du Xe, cette étape de recuit est moins franche, mais existe néanmoins. Le taux maximal de relaxation est à 680 °C. Cette étape de recuit a été attribuée par plusieurs auteurs [71] [72] à la migration des lacunes d’uranium.

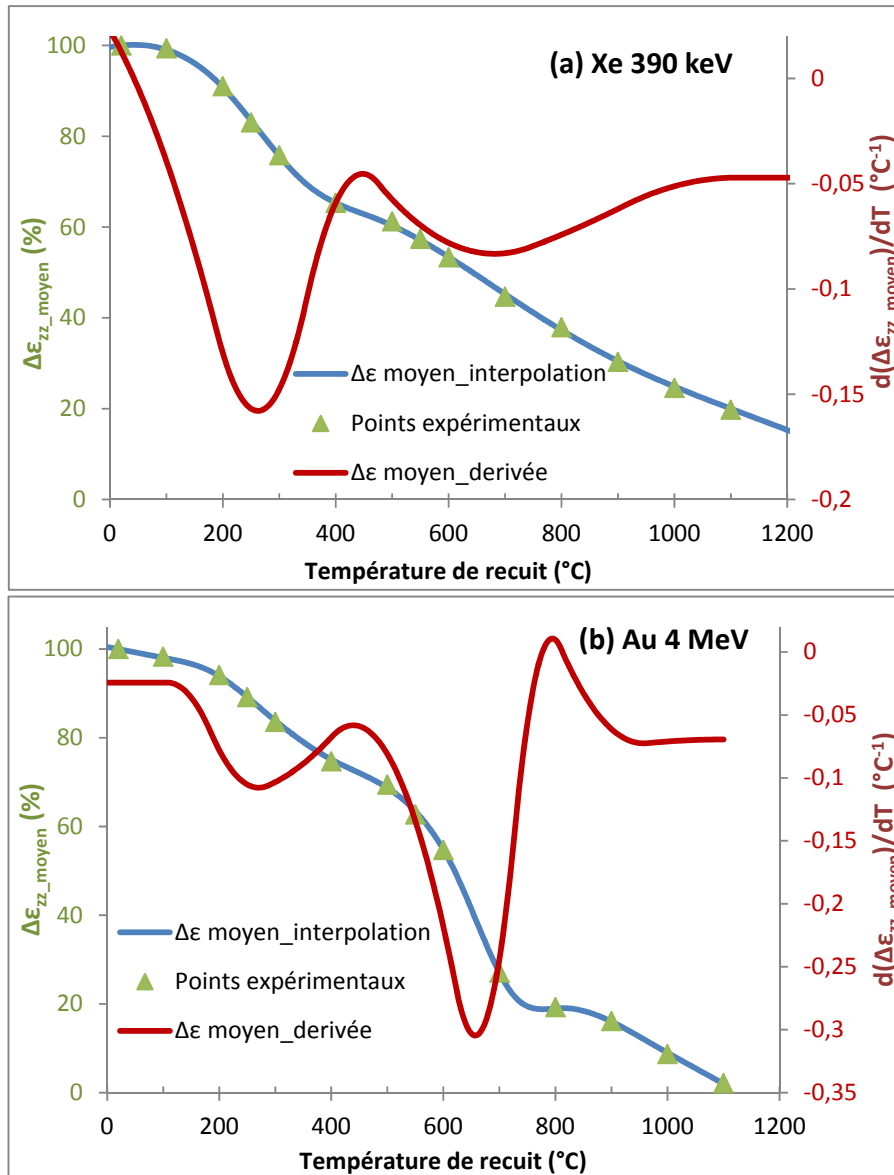


Figure V.6 : Evolutions de la déformation élastique moyenne (points expérimentaux et courbes lissées,) ainsi que de la dérivée au premier ordre avec la température de recuit, dans le cas (a) du Xe 390 keV implanté à 25 °C et à  $7 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>, (b) de l’Au 4 MeV implanté à 25 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>.

Enfin pour l’Au, on peut mettre en évidence un troisième stade de recuit entre 850 et 1100 °C. Le taux maximal de recuit est à 950 °C. Cependant cette étape ne peut pas être associée à la dissociation de l’He comme l’avait proposé Weber pour la même température [72].

Ainsi à 1100 °C, la déformation élastique est presque entièrement relaxée dans le cas de l’or, alors que pour le xénon, cette troisième étape ne peut être mise en évidence et la déformation résiduelle est encore de 20 %.



L'évolution de la micro-distorsion avec la température de recuit est donnée sur la **Figure V.7** pour les deux échantillons, implantés avec les ions Au 4 MeV et Xe 390 keV. Dans le cas de l'or, elle est constante jusqu'à 700 °C (valeur moyenne de  $3,2 \times 10^{-3}$ ). A partir de cette température elle diminue et, est quasiment restaurée à 1100 °C. Dans le cas du Xe, la micro-distorsion n'évolue pas avec la température de recuit. De plus la valeur moyenne, de  $4,5 \times 10^{-3}$ , est supérieure à celle de l'or. Même après un recuit à 1100 °C pendant 24 h, elle est toujours égale à  $4,7 \times 10^{-3}$ . L'**Annexe 10** regroupe les courbes de Williamson-Hall illustrant ces évolutions.

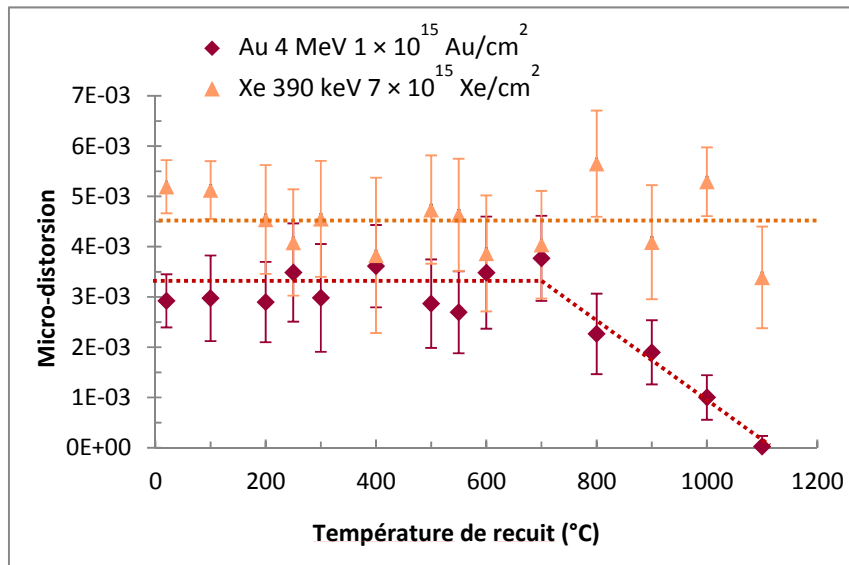


Figure V.7 : Evolution de la micro-distorsion avec la température de recuit pour des implantations dans  $UO_2$  à 25 °C de Xe 390 keV à  $7 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$ , et d'Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ .

#### V.2.1.d. Discussion

Les évolutions de la déformation élastique et de la micro-distorsion sont assez différentes pour l'échantillon implanté aux ions Xe 390 keV à  $7 \times 10^{15} \text{ Xe/cm}^2$  par rapport à celui implanté avec de l'Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ . En effet, dans le cas du xénon, à partir d'une température de recuit de 500 °C, la déformation élastique se relaxe beaucoup plus lentement et la micro-distorsion ne diminue pas avec la température, même après un recuit de 24 h à 1100 °C. Deux paramètres pourraient expliquer ces différences :

- L'importante concentration d'atomes de xénon implantés. Il serait possible, comme proposé dans le *Chapitre IV*, que la mobilité des défauts soit limitée par la présence de ces atomes implantés et que l'efficacité de recuit en soit affectée.

- La répartition des dommages et des atomes implantés concentrés sur une épaisseur restreinte. En effet, même si les dommages totaux sont égaux, dans le cas du xénon ils sont concentrés sur 200 nm, alors que pour l'or ils sont répartis sur 1  $\mu\text{m}$ .

## V.2.2. Observations MET

L'objectif est de mettre en évidence les mécanismes et la cinétique de recuit des boucles et des lignes de dislocation induites par différentes conditions d'irradiation/d'implantation.

### V.2.2.a. Cas des faibles fluences : présence de boucles de dislocation

#### Conditions expérimentales

Une lame mince d' $\text{UO}_2$ , préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C a subi des recuits *in situ* dans le MET du CEMES : 15 min à 500, 950 et 1050 °C et 5 min à 1100 °C. Comme nous l'avons montré dans le *Chapitre IV*, la majorité des ions or de cette énergie traversent la lame mince (épaisseur maximale de 100 nm) en générant des défauts. Sur 100 nm, la concentration moyenne d'atomes d'or est de 0,0001 % pour cette fluence. Elle a été choisie de manière à observer uniquement des petites boucles.

#### Résultats

La *Figure V.8 (a - b)* présente l'évolution de la microstructure au cours du recuit. Avant le recuit thermique, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre IV*, l'échantillon ne présente que des petits amas de défauts correspondants aux premiers stades de formation des boucles de dislocation (Cf *Figure V.8 (a)*). Grâce à un enregistrement vidéo, nous avons pu suivre *in situ* l'évolution de la microstructure avec la température de recuit. Aux alentours de 500 °C, de nouveaux petits amas de défauts apparaissent, puis jusqu'à 1100 °C, aucune autre évolution n'a été observée. La *Figure V.8 (b)* présente la microstructure après le recuit à 1100 °C.

Un deuxième échantillon, irradié dans les mêmes conditions, a été recuit à 500 °C pendant 15 min. L'apparition des nouveaux petits amas de défauts a de nouveau été observée (Cf *Figure V.8 (c - d)*).

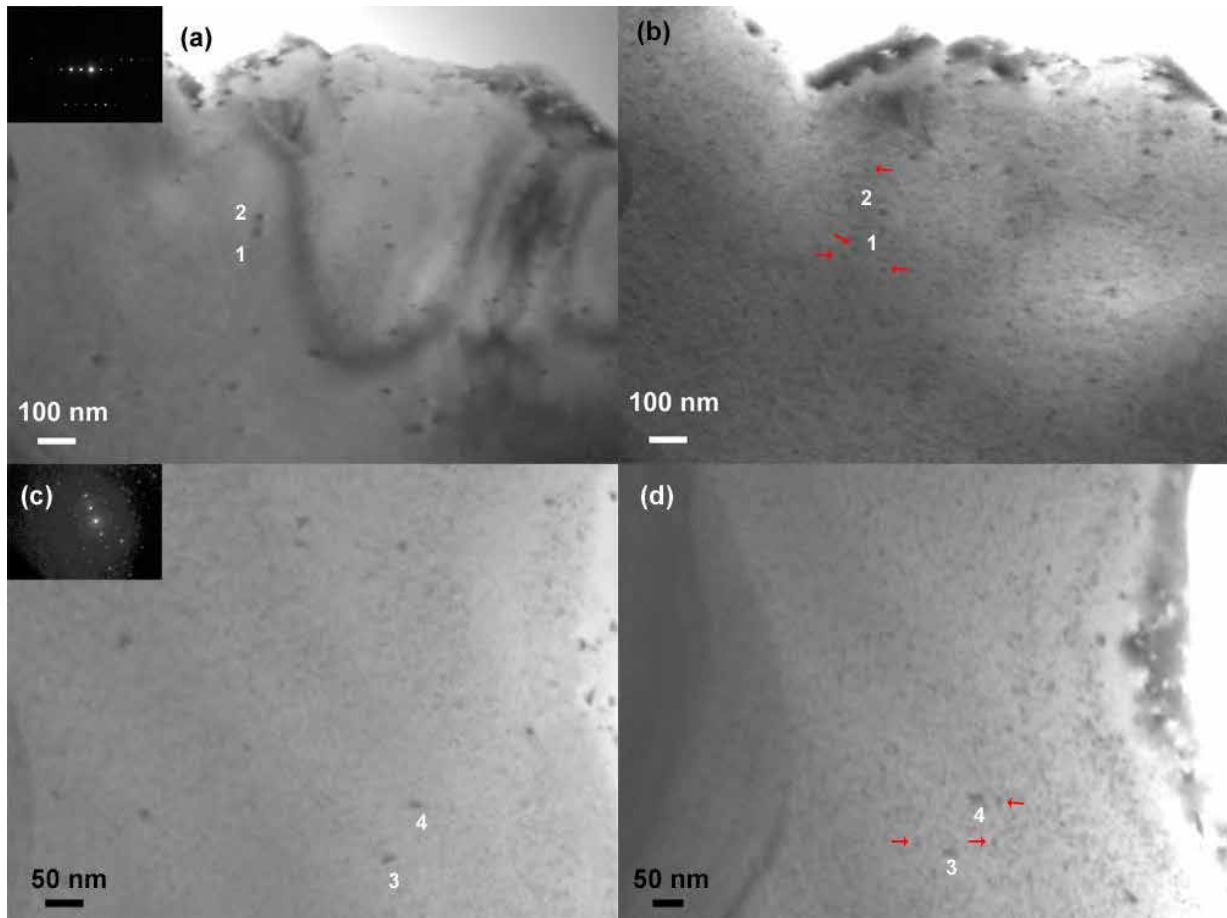


Figure V.8 : Evolution de la microstructure de deux lames mince d'UO<sub>2</sub>, irradiées aux ions Au 4 MeV à -180 °C à  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, au cours d'un recuit thermique. (a) échantillon 1, tel qu'implanté, (b) recuit à 1100 °C, (c) échantillon 2, tel qu'implanté, (d) recuit à 500 °C. Les images ont été obtenues avec des vecteurs de diffraction identiques avant et après recuit : selon les directions  $\langle 200 \rangle$  (a, b) et  $\langle 220 \rangle$  (c, d). Les flèches rouges indiquent la nouvelle famille de boucles qui apparait aux alentours de 500 °C.

Le **Tableau V.2** regroupe les densités et les tailles des boucles pour les différentes températures de recuit. Une augmentation de la densité de boucles, d'environ un ordre de grandeur, est observée entre 25 et 500 °C. La taille moyenne des boucles a tendance à diminuer légèrement. Puis, entre 500 et 1100 °C, la densité et la taille des boucles sont constantes.

Au 4 MeV -180 °C $5 \times 10^{13}$ Au/cm <sup>2</sup>		25 °C	500 °C 15 min	950 °C 15 min	1050 °C 15 min	1100 °C 5 min
Echantillon 1	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{16}$ <b>g</b> selon <200>	0,3 ± 0,1	2,2 ± 1,3	1,4 ± 0,4	1,8 ± 0,5	1,5 ± 0,4
	Taille moyenne (nm)	7,7 ± 1,2	<i>Non mesurable</i>	4,7 ± 0,8	4,3 ± 0,7	4,3 ± 0,7
Echantillon 2	Densité de boucles (cm <sup>-3</sup> ) $\times 10^{16}$ <b>g</b> selon <220>	0,1 ± 0,08	2,7 ± 0,9			
	Taille moyenne (nm)	6,9 ± 1,0	5,7 ± 0,9			

Tableau V.2 : Densités et tailles moyennes des boucles, obtenues pour deux lames minces irradiées aux ions Au 4 MeV à -180 °C et à  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, puis recuites à différentes températures.

#### V.2.2.b. Cas des fortes fluences : présence de lignes et de boucles de dislocation

##### Conditions expérimentales

Deux lames minces d'UO<sub>2</sub>, préalablement irradiées aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> ont subi des recuits *in situ* dans le MET du CEMES. La première a été irradiée à -180 °C et la seconde à 600 °C. L'échantillon irradié à -180 °C a subi des recuits de 15 min à 200, 500, 600, 800 et 900 °C et de 5 min à 1100 °C. L'échantillon irradié à 600 °C a subi des recuits de 15 min à 400 et 600 °C et de 5 min à 850, 1000 et 1100 °C. Sur 100 nm, la concentration moyenne d'atomes d'or est de 0,0022 % à cette fluence. Elle a été choisie de manière à observer des lignes de dislocation enchevêtrées, ainsi que des petites boucles.

##### Résultats

L'évolution de la microstructure de l'échantillon irradié à -180 °C avec la température de recuit, est donnée par la **Figure V.9**.

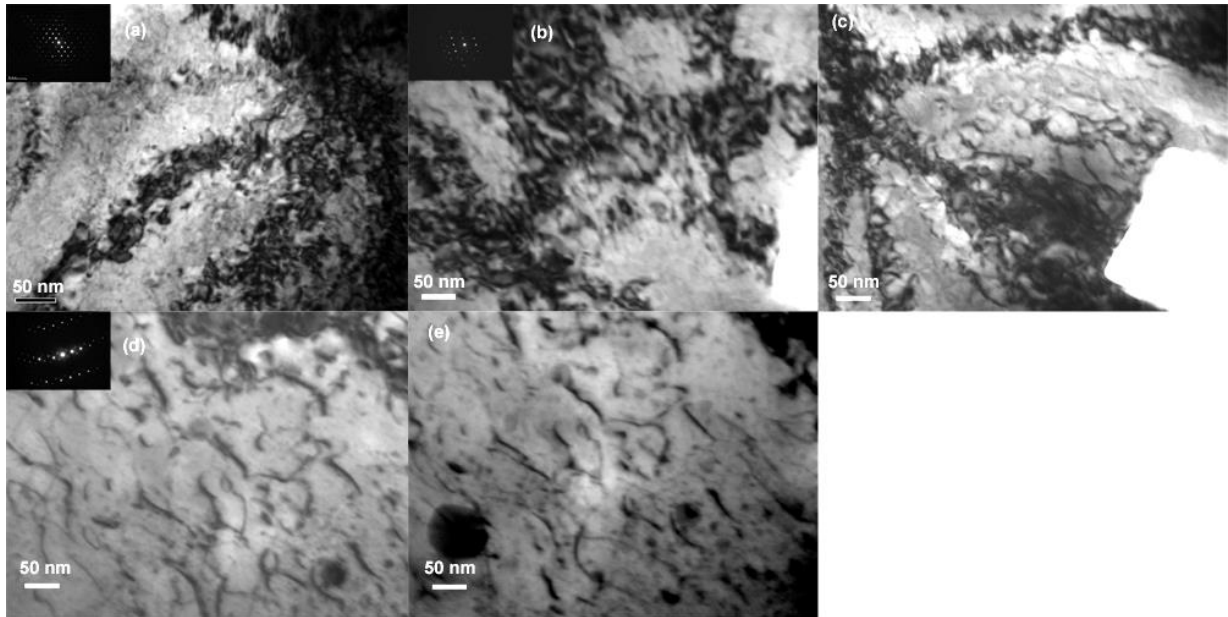


Figure V.9 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d' $\text{UO}_2$ , irradiée aux ions Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  à  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$ , au cours d'un recuit thermique. (a) telle qu'implantée, (b) recuit à  $500\text{ °C}$ , (c)  $800\text{ °C}$ , (d)  $900\text{ °C}$ , (e)  $1100\text{ °C}$ . Les images ont été obtenues avec les vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 111 \rangle$  (a),  $\langle 200 \rangle$  (b, c) et  $\langle 220 \rangle$  (d, e).

L'évolution de la microstructure de l'échantillon irradié à  $600\text{ °C}$  avec la température de recuit, est donnée par la **Figure V.10**.

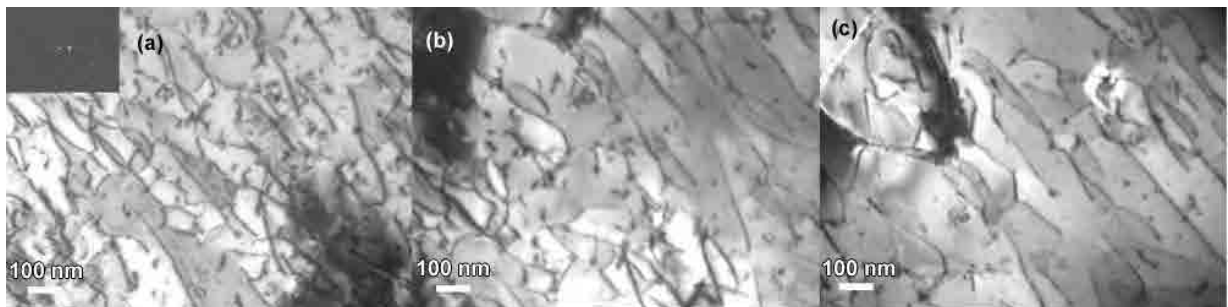


Figure V.10 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d' $\text{UO}_2$ , irradiée aux ions Au 4 MeV à  $600\text{ °C}$  à  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$ , au cours d'un recuit thermique. (a) recuit à  $600\text{ °C}$ , (b)  $850\text{ °C}$ , (c)  $1100\text{ °C}$ . Les images ont été obtenues avec le vecteur de diffraction selon la direction  $\langle 220 \rangle$ .

Initialement, les deux échantillons irradiés à  $-180$  et  $600\text{ °C}$ , contiennent des lignes de dislocation et des petites boucles, comme nous l'avons montré dans le *Chapitre IV*. Les densités de lignes et

de boucles sont données par la **Figure V.11** en fonction de la température de recuit. Cependant, l'échantillon irradié à  $-180\text{ °C}$  étant très contraint (présence de contours d'extinction), les défauts étendus sont difficiles à distinguer. Il n'a donc pas été possible de les quantifier pour les premières températures de recuit (jusqu'à  $900\text{ °C}$ ). D'après la **Figure V.11**, il n'y a pas d'évolution notable des densités de boucles et de lignes, pour des températures de recuit variant entre  $25$  et à  $1100\text{ °C}$ .

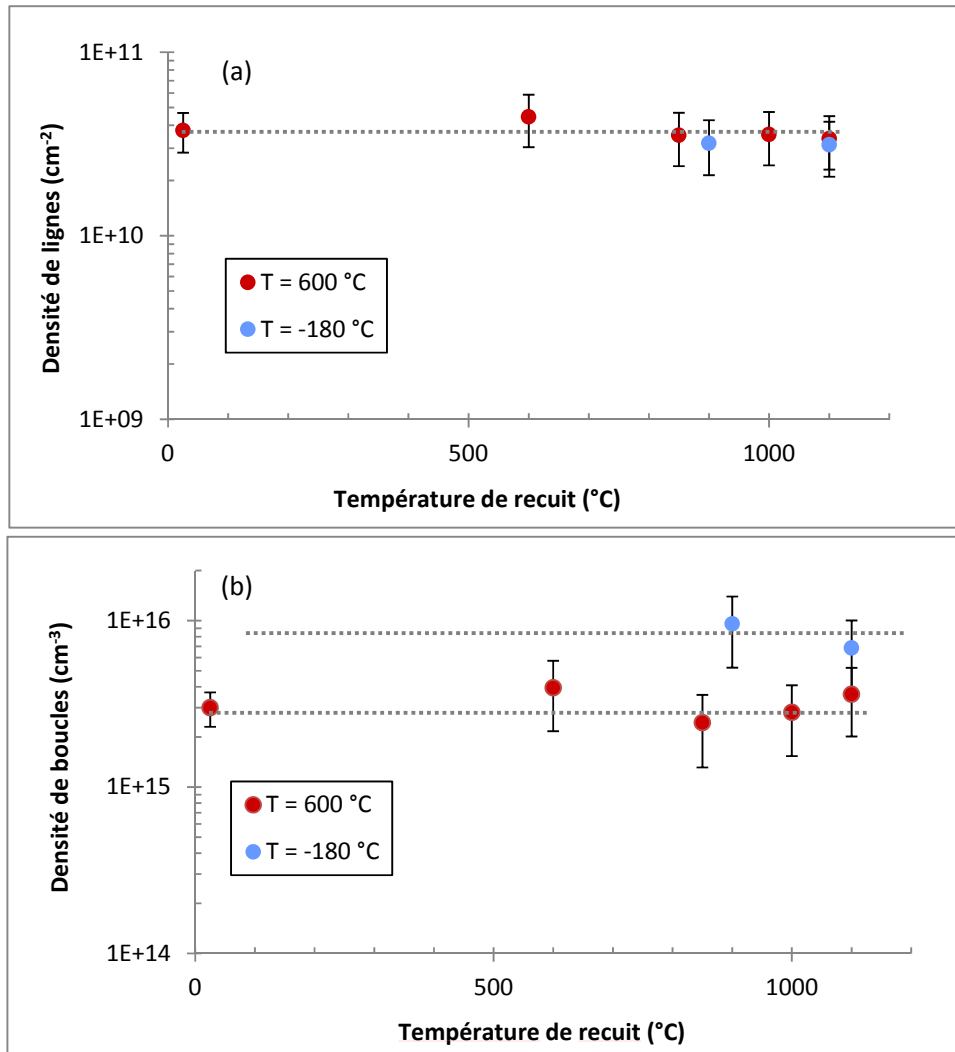
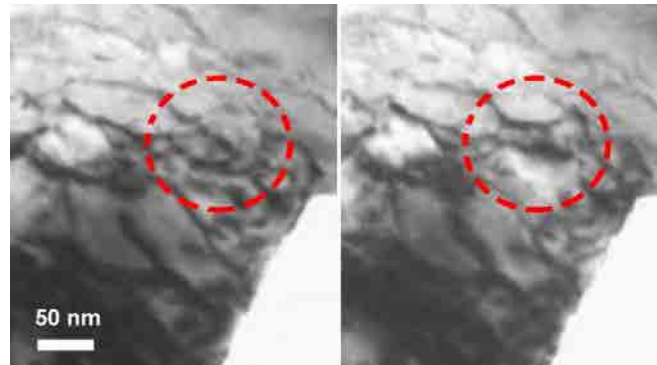


Figure V.11 : Evolutions des densités (a) de lignes, et (b) de boucles, induites par des irradiations Au 4 MeV à  $-180$  ou  $600\text{ °C}$  et à  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$ , avec la température de recuit.

Grâce à des enregistrements vidéo, nous avons pu suivre *in situ* l'évolution des microstructures au cours des recuits. Quelle que soit la température initiale d'irradiation, les évolutions des défauts étendus avec la température de recuit sont très similaires.

Dans le cas de l'échantillon irradié à  $-180\text{ °C}$ , entre  $200\text{ °C}$  et  $900\text{ °C}$ , la recombinaison des lignes de dislocation et la disparition de certains brins avec les surfaces par glissement et/ou montée ont été observés, en particulier entre  $800\text{ °C}$  et  $900\text{ °C}$ , comme illustré par la **Figure V.12**, où on peut voir que les lignes ont glissé ou monté sur une courte distance et se sont réarrangées pour minimiser leur longueur. L'échantillon est alors moins contraint, et les défauts étendus deviennent clairement visibles (Cf **Figure V.9 (d)**).



*Figure V.12 : Séquence d'images MET illustrant les recombinaisons et annihilations par glissement ou montée des lignes de dislocation à  $800\text{ °C}$ , pour l'échantillon irradié aux ions Au  $4\text{ MeV}$  à  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$  et à  $-180\text{ °C}$ .*

Dans le cas de l'échantillon irradié à  $600\text{ °C}$ , ces réarrangements et annihilations ont également été observée pour des températures supérieures à la température d'irradiation, c'est-à-dire entre  $850\text{ °C}$  et  $1000\text{ °C}$ , comme illustré par la **Figure V.13**.

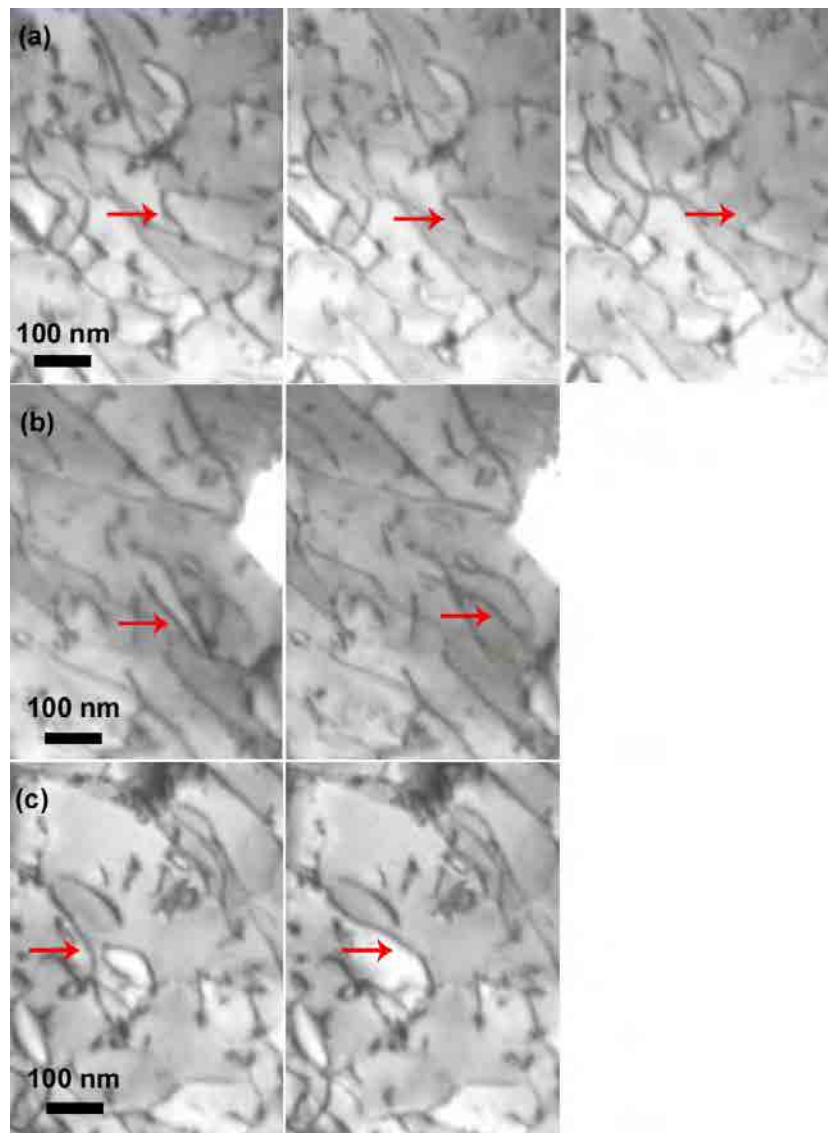


Figure V.13 : Séquence d'images MET illustrant les recombinaisons et annihilations par glissement ou montée des lignes de dislocation entre 850 et 1000 °C, pour l'échantillon irradié aux ions Au 4 MeV à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> et à 600 °C. Ces évolutions ont lieu en moins d'une seconde typiquement.

#### V.2.2.c. Effets des surfaces : comparaison avec le recuit d'un échantillon massif

##### Conditions expérimentales

Des observations MET ont été réalisées sur des disques massifs d'UO<sub>2</sub> implantés aux ions Kr 4 MeV à température ambiante à la fluence de  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>, puis recuit à 600 °C pendant 12 h pour l'un d'eux. L'objectif est de comparer les densités de boucles et de lignes, ainsi que les



microstructures après recuit, avec celles obtenues dans le cas des lames minces. La concentration moyenne d'atomes de Kr à cette fluence, sur toute la profondeur d'implantation (2  $\mu\text{m}$  selon SRIM), est de 0,034 %, et sur la zone proche de la surface d'implantation (entre 0 et 500 nm), de 0,008 %. La concentration est un peu plus élevée que dans le cas des lames minces (0,0001 % ou 0,0022 %). Cette différence est donc à prendre en compte, dans la mesure où nous avons montré précédemment (Cf partie V.2.1) que la concentration en atomes implantés pouvait avoir un impact sur le recuit des échantillons. Cependant, la quantité d'atomes implantés dans ce cas est très inférieure (1 ordre de grandeur en dessous) à celle du Xe 390 keV (0,48 %) pour lequel le recuit des défauts était limité.

L'échantillon massif a été recuit dans le four du LCU sous atmosphère d'Ar - 5% H<sub>2</sub>. Des sections transverses par FIB ont été réalisées *post mortem*.

## **Résultats**

La **Figure V.14** présente les microstructures de l'échantillon tel qu'implanté, et de l'échantillon recuit à 600 °C pendant 12 h. Avant le recuit, la zone implantée est très contrainte (Cf **Figure V.14 (a)**) et l'échantillon présente des boucles qui commencent à interagir ainsi que quelques lignes de dislocation (Cf **Figure V.14 (b)**). Après le recuit, la zone implantée est toujours visible, mais l'échantillon semble moins contraint (Cf **Figure V.14 (c)**), en bon accord avec l'étude de DRX, présentée précédemment (Cf partie V.2.1), qui montrait une baisse importante des déformations élastiques à cette température. En revanche, les défauts étendus sont toujours présents (Cf **Figure V.14 (d)**).

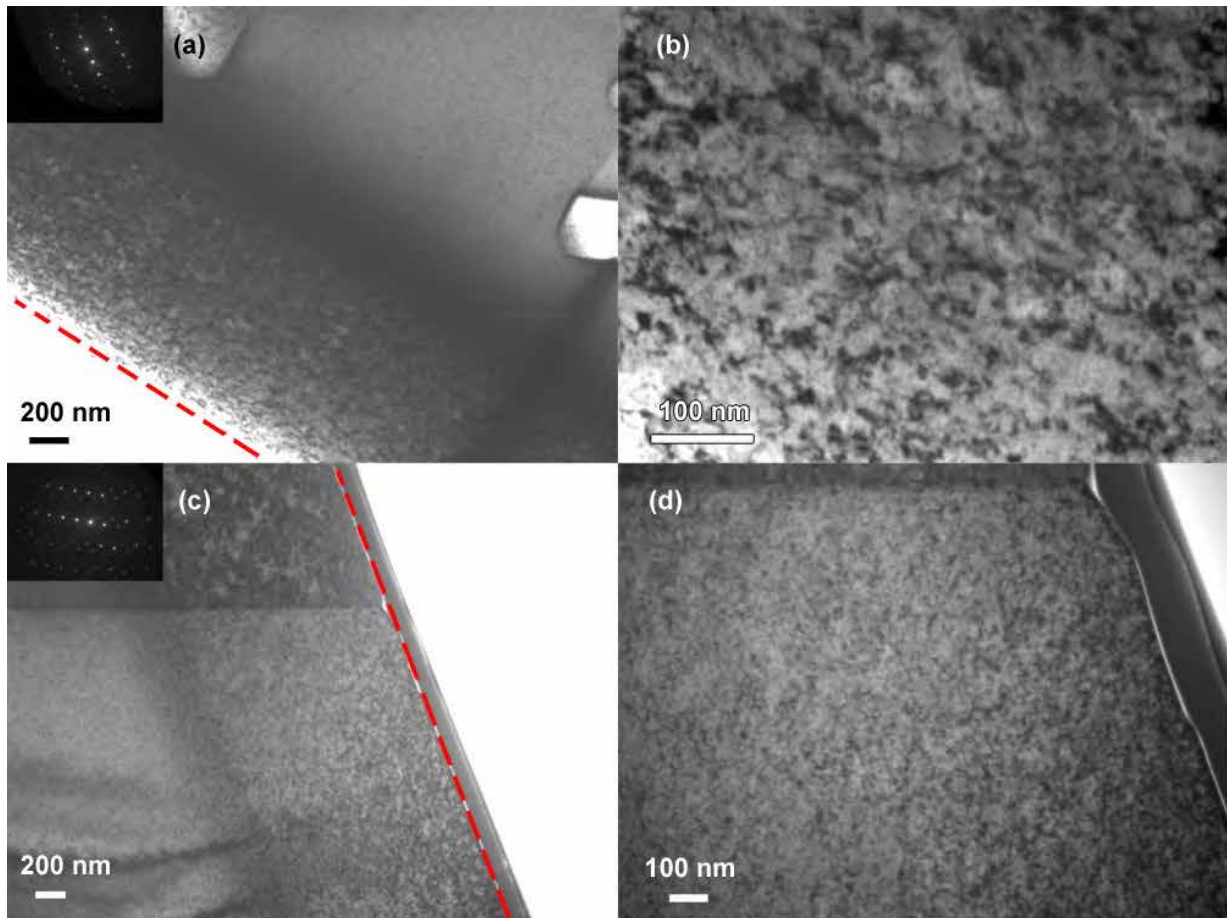


Figure V.14 : Sections transverses (a, b) échantillon tel qu'implanté (25 °C, Kr 4 MeV,  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>), (c, d) recuit à 600 °C 12 h. Les images ont été faites avec les vecteurs de diffraction suivant les directions  $\langle 220 \rangle$ . Les surfaces d'implantation sont matérialisées par les lignes en pointillés.

Le **Tableau V.3** regroupe les valeurs de densités des défauts étendus, obtenues dans la zone proche de la surface d'implantation ([0-500] nm). Il n'a pas été possible de compter les défauts dans la zone proche du pic d'implantation pour l'échantillon tel qu'implanté, en raison de l'importante contrainte accumulée, combinée à l'épaisseur de l'échantillon (~ 160 nm).

Après un recuit à 600 °C 12 h, les densités de défauts étendus n'ont pas significativement évoluées. A cette température, il n'y a pas eu de recuit des boucles et des lignes de dislocation, comme nous l'avons observé dans le cas des lames minces recuites. Cela reste cependant à nuancer, du fait de la présence non négligeable d'atomes de Kr implantés, qui pourraient limiter le recuit des défauts.

Conditions de recuit	Densité de boucles ( $\text{cm}^{-3}$ ) $\times 10^{15}$ g selon <220>	Densité de lignes ( $\text{cm}^{-2}$ ) $\times 10^9$ g selon <200>
Tel qu'implanté à 25 °C	4,5 ± 1,1	5,2 ± 0,7
600 °C 12 heures	3,0 ± 0,7	4,0 ± 0,6

Tableau V.3 : Densités de lignes et de boucles obtenues sur les 500 premiers nm de profondeur, pour un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 4 MeV à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 25 °C, et après un recuit à 600 °C 12 h.

#### V.2.2.d. Discussion

Tout d'abord, quel que soit le type de défauts étendus que contient initialement l'échantillon (boucles uniquement ou boucles et lignes de dislocation), leur évolution contribue à minimiser l'énergie du système, entre 500 et 1100 °C :

- Dans le cas de l'échantillon ne contenant que des petites boucles induites par une irradiation à -180 °C, l'apparition d'une seconde famille de boucles (diamètre inférieur à 5 nm) est observée aux alentours de 500 °C, ce qui induit une augmentation de la densité de boucles et une légère diminution de leur taille moyenne. Ces nouveaux amas pourraient être dus à la condensation des défauts ponctuels isolés ou des amas d'interstitiels trop petits pour être visibles au MET, induits par l'irradiation à -180 °C. En effet, il est moins coûteux en énergie pour le matériau de former des boucles plutôt que de conserver des défauts ponctuels isolés [159]. Par ailleurs, nous avons observé en DRX, en bon accord avec littérature [71] [72] [70], le recuit des défauts ponctuels induits par irradiation entre 200 et 300 °C (interstitiels et/ou lacunes d'oxygène), et entre 500 et 700 °C (lacunes d'uranium). Ainsi, les défauts ponctuels induits par l'irradiation pourraient s'agréger ou être absorbés par les amas existants.
- Dans le cas des échantillons contenant des lignes enchevêtrées ainsi que des petites boucles, le glissement à courte distance et/ou la montée des lignes de dislocation a été observé, pour une température supérieure à la température d'irradiation et inférieure à 1000 °C ; mais principalement entre 800 et 1000 °C. Ces dernières disparaissent alors avec les surfaces ou se recombinent, minimisant ainsi leur longueur et donc leur énergie (Cf Chapitre I.4.1, où l'énergie élastique est proportionnelle à  $\mu b^2 L$ , où  $\mu$  est le module de cisaillement du cristal,  $b$  le vecteur de Burgers et  $L$  la longueur de la ligne de dislocation). L'apparition d'une nouvelle famille de boucles n'a pas été observée. Il est possible que les défauts ponctuels soient plutôt absorbés par les lignes ou les boucles de dislocation, car la

densité de défauts étendus est plus bien élevée à ces hautes fluences ; ce qui pourrait contribuer aux mouvements observés.

Dans les deux cas, il n'y a pas de variation significative des densités de boucles/lignes entre 500 et 1100 °C, en bon accord avec Nogita et Une [54] sur du combustible irradié en réacteur.

Enfin, nous pouvons également remarquer, dans le cas de l'échantillon massif implanté aux ions Kr 4 MeV à 25 °C à  $5 \times 10^{15}$  Kr.cm<sup>-2</sup>, puis recuit à 600 °C pendant 12 h, qu'il n'y a pas eu d'augmentation de la densité de lignes, ni de diminution de la densité de boucles, comme c'est le cas pour l'échantillon implanté dans les mêmes conditions, mais à 600 °C (Cf Chapitre IV, partie IV.3). En effet, cet échantillon présentait majoritairement des lignes et quelques boucles. Ce dernier ayant été implanté avec un flux de  $2 \times 10^{12}$  Kr.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, à la fluence de  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>, il est donc resté moins de 45 min à 600 °C. Ainsi en 45 min à 600 °C et sous flux d'ions, les boucles ont évolué en lignes pour cet échantillon implanté en température, alors que dans le cas de l'échantillon implanté à 25 °C à la même fluence, puis recuit à 600 °C pendant 12 h, les boucles initialement présentes n'ont pas évolué en lignes. Nous pouvons donc mettre en évidence une différence de mobilité des défauts entre une irradiation réalisée en température et un recuit effectué à cette même température (600 °C). Ceci conforte l'hypothèse d'**une diffusion favorisée par l'irradiation et la température**, comme nous en avons discuté dans le Chapitre IV.

### V.2.3. Caractérisations Raman

#### V.2.3.a. Condition expérimentales

Un échantillon massif d'UO<sub>2</sub> implantés aux ions Kr 4 MeV à -160 °C à la fluence de  $6,8 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> a été recuit dans la chambre d'irradiation de la plateforme JANNuS de Saclay, 15 min à 200, 400, 600 et 800 °C. Des spectres Raman ont été acquis *in situ*, avec un laser vert, à la fin de chaque pallier, à température ambiante. Sur l'épaisseur sondée par le Raman (toute la zone implantée, 2 µm), la concentration moyenne d'atomes de Kr à cette fluence est de 0,047 %.

#### V.2.3.b. Résultats

La **Figure V.15** présente les spectres Raman acquis *in situ* pour les différentes températures de recuit. Une diminution de l'intensité du massif de défauts à 200 °C est visible. Puis, tout au long du recuit son intensité reste stable, mais sa largeur semble diminuer légèrement de façon continue. En parallèle, une augmentation de l'intensité du pic correspondant à la T<sub>2g</sub>, à 800 °C, est clairement observée. À cette température, le spectre Raman mesuré sur cet échantillon implanté tend à se rapprocher de celui de l'UO<sub>2</sub> vierge.

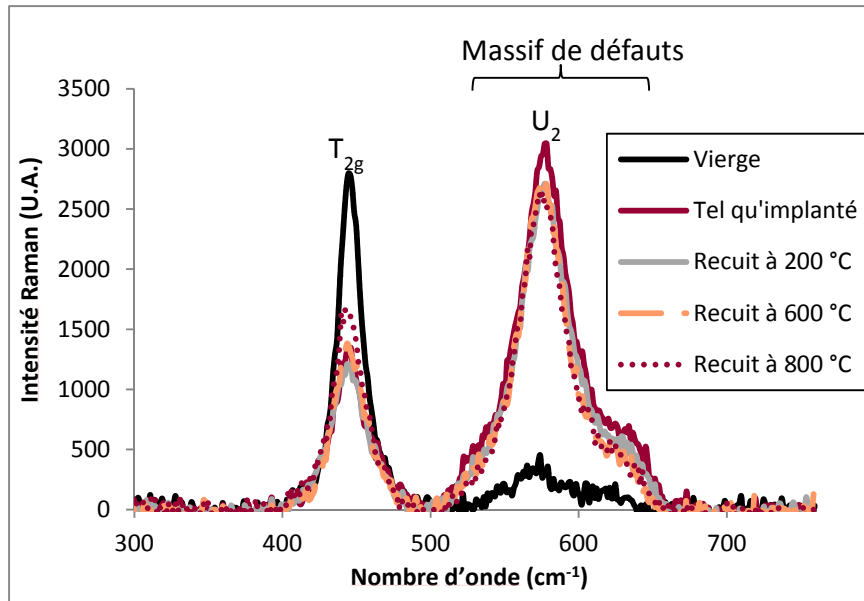


Figure V.15 : Spectres Raman de l' $UO_2$  implanté aux ions Kr 4 MeV à  $-160\text{ °C}$  à  $6,8 \times 10^{15}\text{ Kr/cm}^2$  puis recuit, acquis *in situ*.

Les rapports de l'aire du massif de défauts sur l'aire du pic de la  $T_{2g}$  ont été obtenus à partir du logiciel Origin9.1, et sont donnés par la **Figure V.16**. Pour une température de recuit de  $200\text{ °C}$ , une légère diminution du rapport des aires peut être mise en évidence. Puis, il n'y a pas d'évolution significative du rapport des aires avec l'augmentation de la température de recuit en dessous de  $600\text{ °C}$ . Enfin à  $800\text{ °C}$ , une diminution significative (presque 50 %) du rapport des aires est observée. La diminution du rapport des aires à  $800\text{ °C}$ , semble être principalement liée à l'augmentation de l'intensité du pic de la  $T_{2g}$  (Cf **Figure V.15**). Cela indique une restauration de la symétrie.

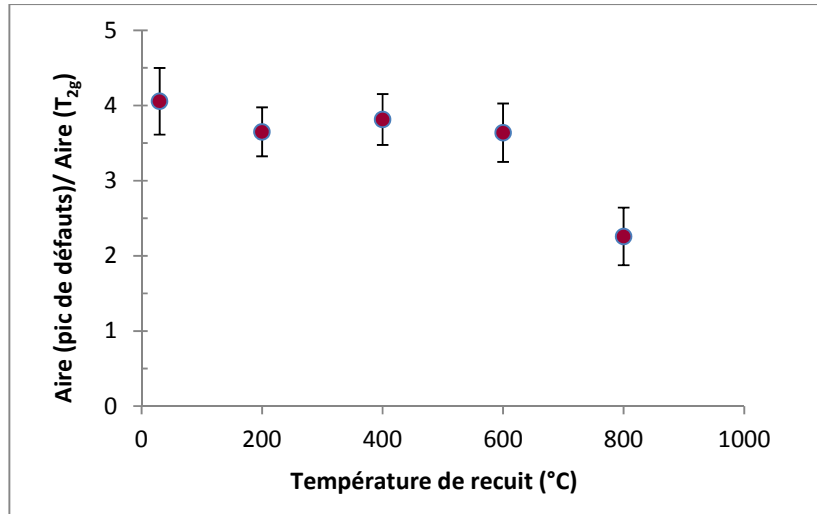


Figure V.16 : Evolution du rapport des aires du massif de défauts sur la T<sub>2g</sub> en fonction de la température de recuit pour un échantillon implanté avec des ions Kr 4 MeV à -160 °C et à  $6,8 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>.

A la température de recuit de 200 °C, il a été possible d'acquérir un spectre en température. La **Figure V.17** compare les spectres acquis *in situ*, pour l'un à 200 °C à la fin du pallier de 15 min, et pour le second à 25 °C après ce même pallier. Les intensités du pic de la T<sub>2g</sub> et du massif de défauts chutent significativement lors de l'acquisition du spectre en température. Il n'est donc pas souhaitable de réaliser des mesures en température, si l'on souhaite conserver une intensité suffisante du signal, et donc une meilleure précision.

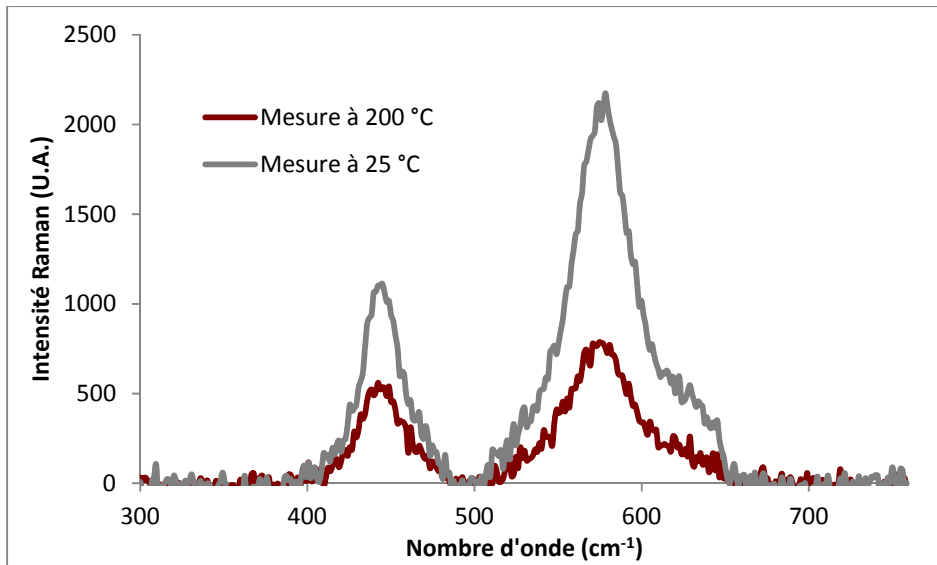


Figure V.17 : Spectres Raman de l'UO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 4 MeV à -160 °C à  $6,8 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> puis recuit à 200 °C pendant 15 min, acquis in situ à 200 °C à la fin du pallier, et à 25 °C.

#### V.2.4. Comparaison des résultats obtenus avec les différentes techniques

Bien que les conditions d'implantation soient différentes, les informations obtenues à partir des diverses techniques de caractérisation (MET, DRX et Raman) peuvent néanmoins être corrélées. D'après le **Tableau V.4**, qui regroupe les différentes conditions d'implantation associées aux trois techniques de caractérisations, même si les dommages induits dans les épaisseurs sondées par les différents ions ne sont pas les mêmes, ils sont suffisamment élevés pour que les microstructures soient a priori semblables (c'est-à-dire un réseau de lignes enchevêtrées et des petites boucles). De plus, les concentrations moyennes d'atomes implantés, dans le cas des études faites par DRX et par Raman, sont peu élevées et du même ordre de grandeur. Cependant, dans le cas du MET, la concentration moyenne est un ordre de grandeur plus faible.

Technique de caractérisation	Condition d'implantation	Dommage moyen sur l'épaisseur sondée (dpa)	Concentration moyenne sur l'épaisseur sondée (% at./at.UO <sub>2</sub> )	Température de recuit entre 25 et 1100 °C	Température de recuit de 800 °C
MET	Au 4 MeV $1 \times 10^{15}$ Au/cm <sup>2</sup> -180 et 600 °C	5,6 (sur 0,1 µm)	0,0022	<b>Densités de boucles et de lignes constantes</b>	Lignes minimisent leur longueur
DRX	Au 4 MeV $1 \times 10^{15}$ Au/cm <sup>2</sup> 25 °C	4,7 (sur 1 µm)	0,014	<b>Diminution des déformations élastiques</b>	Chute de la micro-distorsion
Raman	Kr 4 MeV $6,8 \times 10^{15}$ Kr/cm <sup>2</sup> -160 °C	11,4 (sur 2 µm)	0,047	<b>Rapport des aires (pic de défauts/T<sub>2g</sub>) constant entre 200 et 600 °C</b>	Augmentation de l'intensité du pic de la T <sub>2g</sub>

Tableau V.4 : Comparaison des différentes techniques de caractérisation (MET, DRX et Raman) pour l'étude des recuits entre 25 et 1100 °C.

Tout d'abord, nous pouvons mettre en évidence, comme indiqué dans le **Tableau V.4**, que pour des températures de recuit inférieures à 1100 °C, les densités de boucles et de lignes obtenues au MET n'évoluent pas, alors que la déformation élastique obtenue en DRX se relaxe, notamment entre 500 et 700 °C. Cela confirme, comme discuté dans le *Chapitre IV*, que ce paramètre n'est pas dépendant au premier ordre de la quantité de boucles et de lignes, mais plutôt de la quantité de défauts ponctuels.

Ensuite nous avons pu remarquer, que même si cela n'impacte pas significativement la densité de lignes, ces dernières participent à la diminution de l'énergie du système en se réorganisant, en particulier entre 800 et 1000 °C. Cette température (800 °C) correspond également à la diminution de la micro-distorsion en DRX et à l'augmentation de l'intensité du pic de la T<sub>2g</sub> en Raman. Tout cela semble indiquer une restauration de l'ordre et de la symétrie. Cependant, nous observons une chute de la micro-distorsion alors que la densité de lignes n'évolue pas. Il est donc probable que la micro-distorsion soit également impactée par les caractéristiques des lignes (disparition possible de certaines familles).

### V.3. Recuits de 1100 à 1500 °C

Dans cette partie, nous comparerons le comportement au cours de recuits réalisés entre 1100 et 1500 °C, des échantillons irradiés/implantés présentés précédemment. L'objectif est de mettre en évidence la cinétique et les mécanismes de recuit des boucles et des lignes de dislocation induites



par irradiation. Du fait des hautes températures de recuit, les caractérisations *in situ* n'ont pu être réalisées qu'au MET du CEMES, grâce à un porte objet chauffant, développé et fabriqué par le CEMES. Nous avons pu atteindre une température de recuit de 1450 °C.

### V.3.1. Recuit isotherme à 1300 °C

Un recuit isotherme *in situ* dans le MET du CEMES à 1300 °C, sur une lame mince d'UO<sub>2</sub> préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C, a tout d'abord été réalisé. La **Figure V.18** présente l'évolution de la microstructure au cours du recuit. Avant le recuit thermique, comme nous l'avons montré dans la partie précédente (Cf partie V.2.2.a), l'échantillon ne présente que des petits amas de défauts (Cf **Figure V.18 (a)**). Puis, aux alentours de 500 °C, de nouveaux petits amas de défauts apparaissent (Cf **Figure V.18 (b)**). La densité de boucles est alors de  $2,7 \pm 0,9 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> et la taille moyenne de 5,7 nm. La température est ensuite augmentée très rapidement pour atteindre 1300 °C.

Dès les premières secondes à 1300 °C, nous avons observé le brusque et très rapide mouvement et grossissement des boucles (Cf **Figure V.18 (c)**). Après environ 60 s de recuit, les mouvements deviennent plus lents et très épisodiques. La microstructure n'évolue plus significativement (Cf **Figure V.18 (d - f)**).

On peut voir sur la **Figure V.18 (f)** de la contamination de surface, qui commence à se déposer sur l'échantillon au bout de 300 s de recuit.

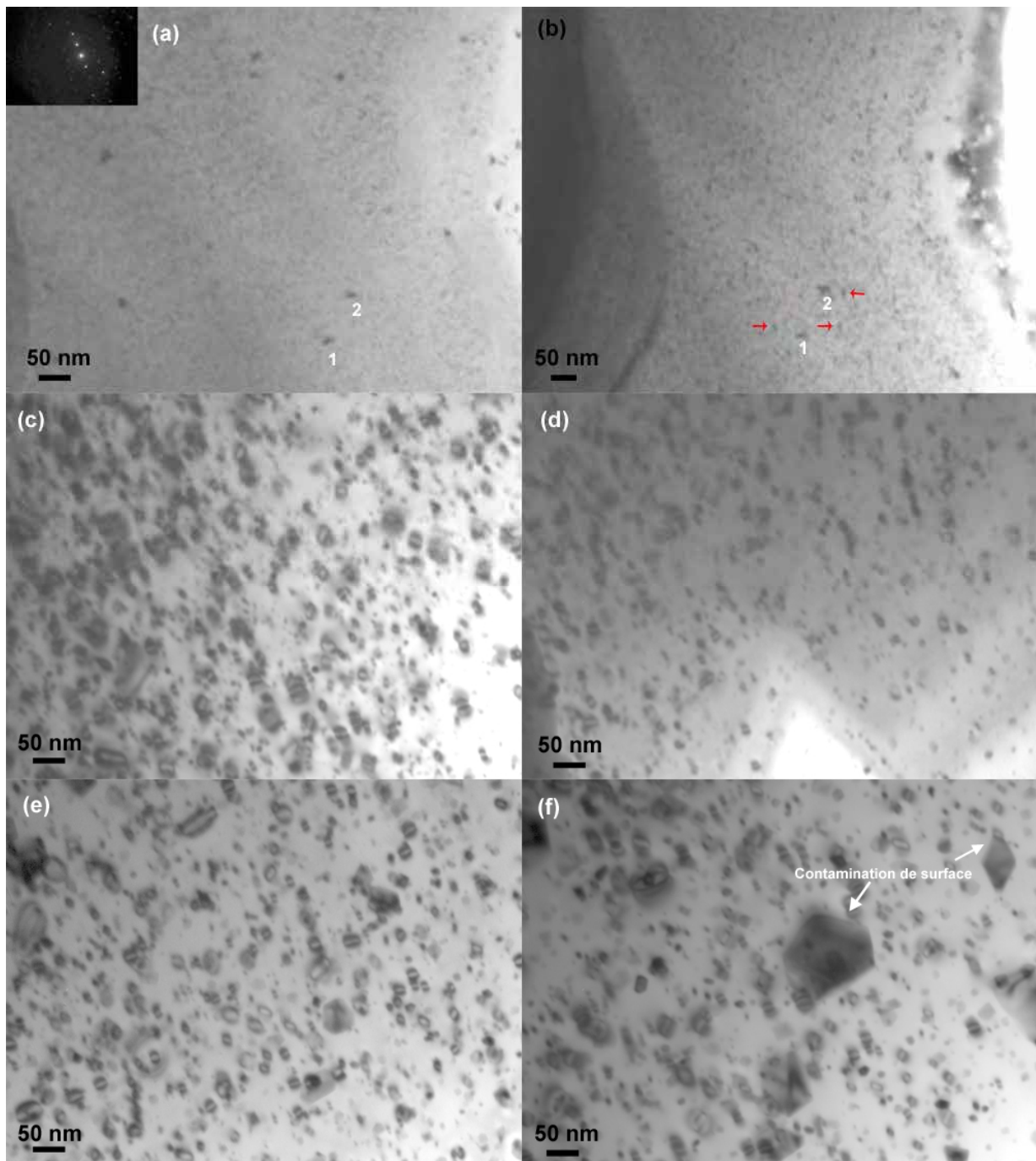


Figure V.18 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d' $\text{UO}_2$ , irradiée aux ions Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  à  $5 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$ , au cours d'un recuit thermique isotherme. (a) telle qu'implantée, (b) recuit à  $500\text{ °C}$  (15 min), (c) recuit à  $1300\text{ °C}$  30 s, (d) 60 s, (e) 120 s, (f) 300 s. Les images ont été obtenues avec un vecteur de diffraction selon la direction  $\langle 220 \rangle$ .

Les évolutions de la densité et de la taille des boucles sont données sur la **Figure V.19**. Au tout début du recuit, la diminution de la densité de boucles de plus d'un facteur 2, s'accompagne de l'augmentation de leur taille. A partir de 60 s de recuit la densité et la taille des boucles sont constantes, compte tenu des incertitudes.

Ainsi, les boucles de dislocation n'évoluent plus significativement après les toutes premières minutes de recuit à 1300 °C.

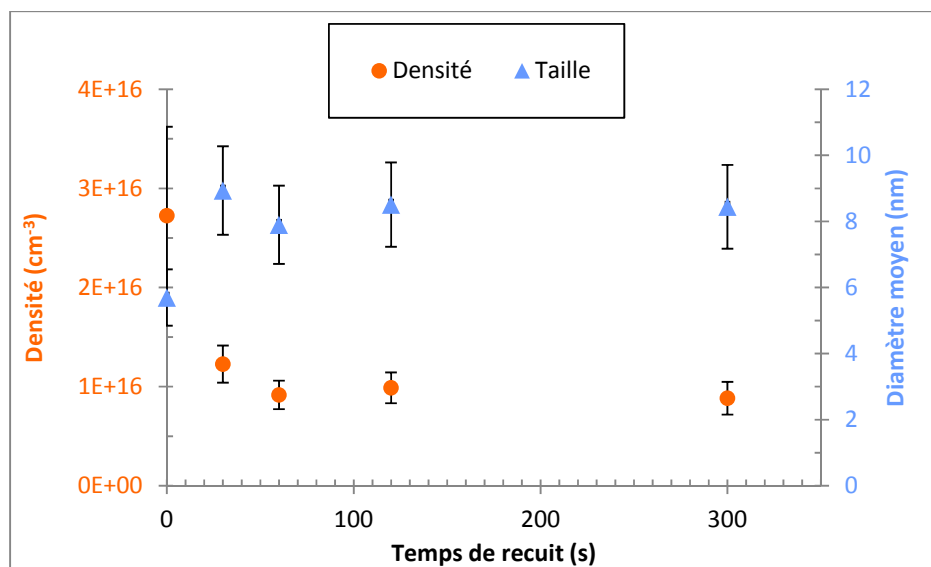


Figure V.19 : Evolution de la densité et de la taille des boucles avec le temps de recuit à 1300 °C, pour une lame mince d'UO<sub>2</sub> préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C.

### V.3.2. Recuits isochrones

#### V.3.2.a. Cas des faibles fluences : présence de boucles de dislocation

La lame mince d'UO<sub>2</sub>, préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C, a subi des recuits isochrones *in situ* dans le MET du CEMES : 5 min à 1100, 1150, 1300, 1350, 1400 et 1450 °C. La **Figure V.20** présente l'évolution de la microstructure et la **Figure V.21** regroupe les densités et les tailles des boucles pour les différentes températures de recuit. Comme nous l'avons montré précédemment (Cf partie V.2.2.a) aux alentours de 500 °C, de nouveaux petits amas de défauts apparaissent ce qui induit une augmentation de la densité et une diminution de la taille moyenne des boucles.

Jusqu'à 1300 °C, aucune évolution de la microstructure n'a été observée. La densité et la taille des boucles sont constantes. A partir de 1300 °C, la densité de boucles diminue et leur taille augmente. Comme nous l'avons montré dans la partie V.3.1, après seulement 1 ou 2 min de recuit la microstructure n'évolue plus, et il faut augmenter la température pour continuer à recuire les

défauts. A la dernière température de recuit (1450 °C), la densité chute de plus d'un ordre de grandeur et la **Figure V.20 (d)** montre la présence de lignes de dislocation et de très larges boucles. Cependant à cette température, une couche de contamination se dépose sur la surface de l'échantillon. Pour observer la microstructure finale, nous avons dû retirer cette couche à l'aide du FIB (ions Ga d'énergie 16 puis 5 keV). Des petits défauts additionnels ont donc été induits au cours de cette opération.

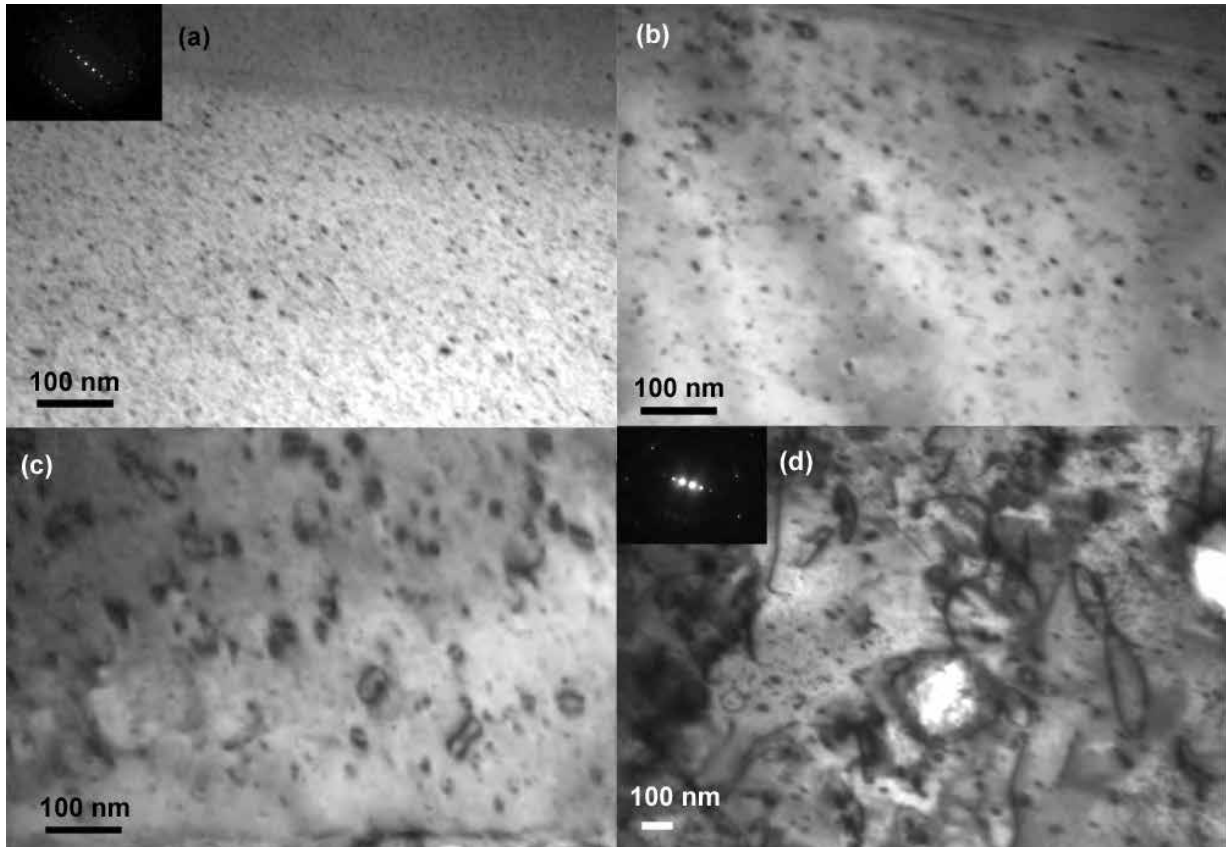


Figure V.20 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d'UO<sub>2</sub>, irradiée aux ions Au 4 MeV à -180 °C à  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup>, au cours d'un recuit thermique isochrone (5 min). (a) recuit à 1100 °C, (b), 1300 °C (c) 1350 °C, (d) 1450 °C après décapage de la surface par le FIB. Les images ont été obtenues avec des vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 200 \rangle$ .

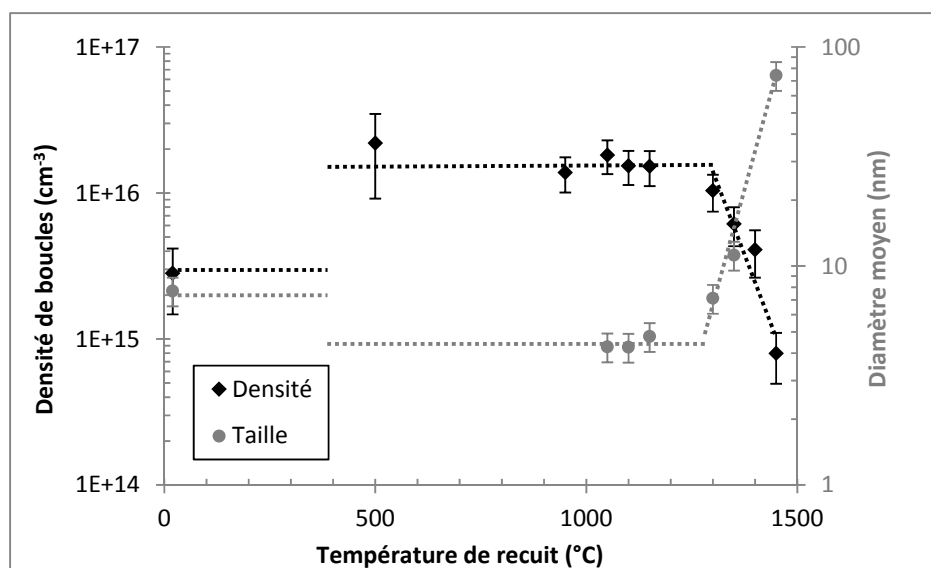


Figure V.21 : Evolution de la densité et de la taille des boucles avec la température de recuit pour une lame mince d'UO<sub>2</sub> préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C. Les lignes en pointillés indiquent les tendances d'évolution.

Pour déterminer les mécanismes de grossissement des défauts étendus sous l'effet de la température, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la répartition en taille des boucles, donnée par la **Figure V.22**. La densité de boucles n'étant pas constante au cours du recuit, cette répartition est présentée en termes de proportion. Après l'apparition des nouveaux amas de défauts, ce qui provoque l'augmentation de la proportion des petites boucles ([0-5] nm), la répartition en taille n'évolue plus jusqu'à 1300 °C. À partir de cette température, la disparition des plus petites boucles au profit des plus grandes est visible. En effet avant 1300 °C, la majorité des boucles sont de petite taille ([0-5] nm). Puis à 1300 °C, la proportion de boucles dans cette classe chute alors que la proportion des moyennes boucles augmente ([5-10] nm) et qu'une nouvelle classe de taille apparaît ([15-20] nm). A 1350 °C, la proportion des moyennes boucles diminue ([5-10] nm) alors qu'une nouvelle classe apparaît encore (> 20 nm) et que la proportion des boucles de diamètre supérieur à 10 nm augmente. Enfin à 1450 °C, il n'y a presque plus qu'exclusivement des boucles de diamètre supérieur à 20 nm. Cette évolution de la distribution en taille des boucles (disparition des petites boucles au profit des plus grandes) suggère un grossissement par murissement d'Ostwald et/ou par coalescence.

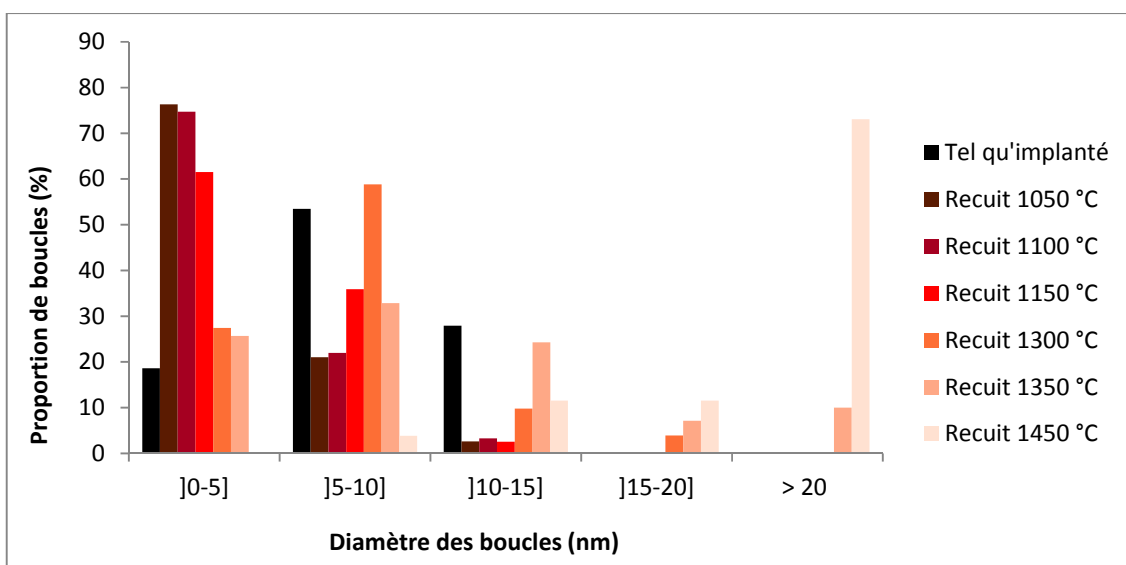


Figure V.22 : Evolution de la répartition en taille des boucles avec la température de recuit, pour une lame mince d'UO<sub>2</sub> préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C.

La réalisation d'enregistrements vidéo au cours du recuit, nous a permis d'observer le mouvement des boucles dès 1300 °C. Ces dernières « glissent » sans variation de leur diamètre selon des directions  $\langle 110 \rangle$ . Ce type de mouvement semble correspondre à du **pencil glide** [85] [86]. Le pencil glide est un glissement des boucles prismatiques dans la direction de leur vecteur de Burgers (Cf Chapitre I, partie I.4). Par ailleurs, nous avons montré dans le Chapitre III que les boucles induites par irradiation étaient prismatiques avec des vecteurs de Burgers selon les directions  $\langle 110 \rangle$ . Ceci est donc en bon accord avec les mouvements observés. Les boucles en se déplaçant, disparaissent parfois avec les surfaces ou interagissent avec d'autres boucles. Le grossissement des boucles par **coalescence** a notamment été observé. **La diminution de la densité est donc due à la fois au grossissement des boucles et à leur disparition avec les surfaces.**

La **Figure V.23** illustre les mouvements par pencil glide, et la **Figure V.24** le grossissement par coalescence des boucles.

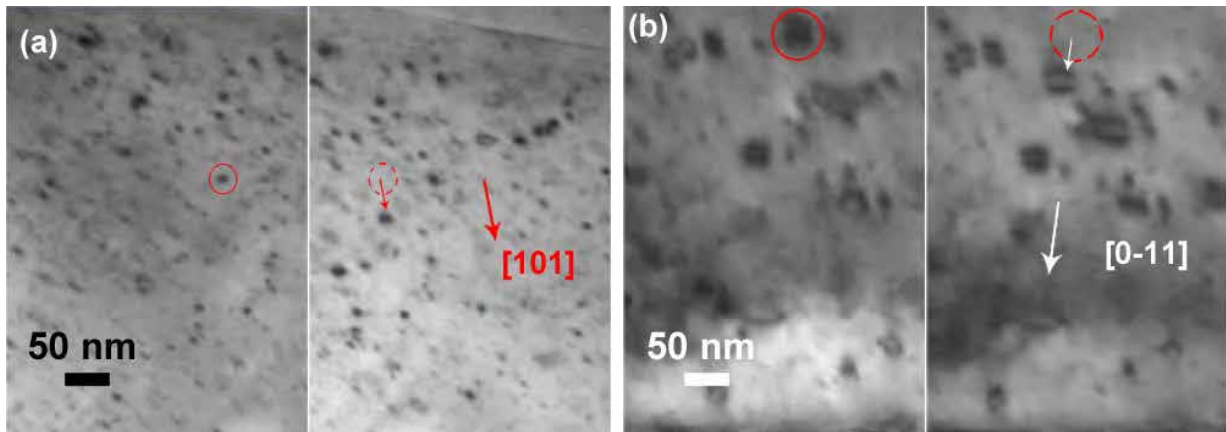


Figure V.23 : Séquence d'images MET illustrant les mouvements par pencil glide selon les directions  $\langle 110 \rangle$  des boucles de dislocation, induites par une irradiation Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  et à  $5 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$ , au cours des recuits à (a)  $1300\text{ °C}$  et (b)  $1400\text{ °C}$ . Les positions initiales des boucles sont symbolisées par des cercles rouges en pointillés. Les flèches indiquent les directions de glissement.

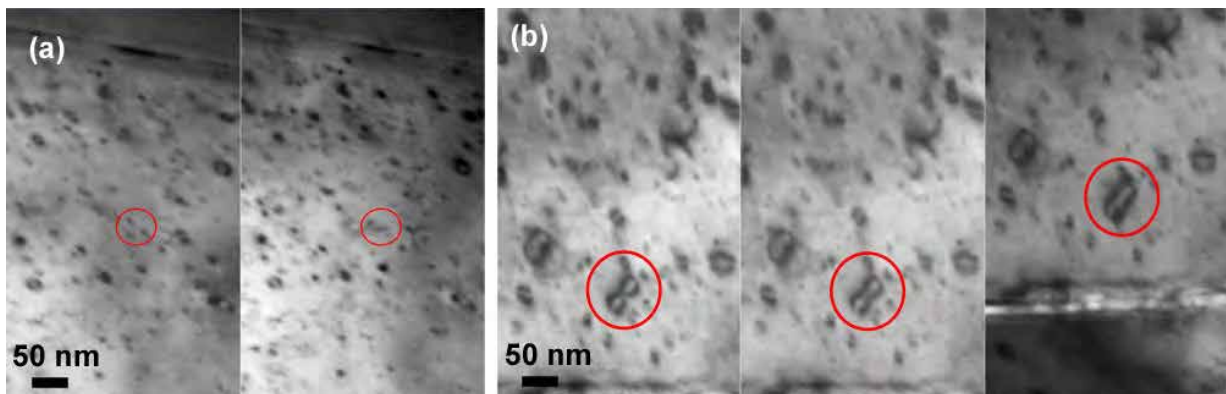


Figure V.24 : Séquence d'images MET illustrant le grossissement par coalescence des boucles induites par une irradiation Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  et à  $5 \times 10^{13}\text{ Au/cm}^2$ , au cours des recuits à (a)  $1300\text{ °C}$  et (b)  $1400\text{ °C}$ . Les boucles qui coalescent sont entourées en rouge.

### V.3.2.b. Cas des fortes fluences : présence de lignes et de boucles de dislocation

Les deux lames minces d' $\text{UO}_2$ , préalablement irradiée aux ions Au 4 MeV à la fluence de  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$  à  $-180$  et  $600\text{ °C}$ , ont subi des recuits isochrones *in situ* dans le MET du CEMES.

L'échantillon irradié à  $-180\text{ °C}$  a subi des recuits de 5 min à 1100, 1200, 1300, 1350, 1380, 1400 et 1450  $\text{°C}$ . L'évolution de la microstructure avec la température de recuit est donnée par la **Figure V.25**. Sur cette figure, on peut malheureusement voir que dès 1350  $\text{°C}$ , des impuretés se déposent sur l'échantillon (contamination de surface).

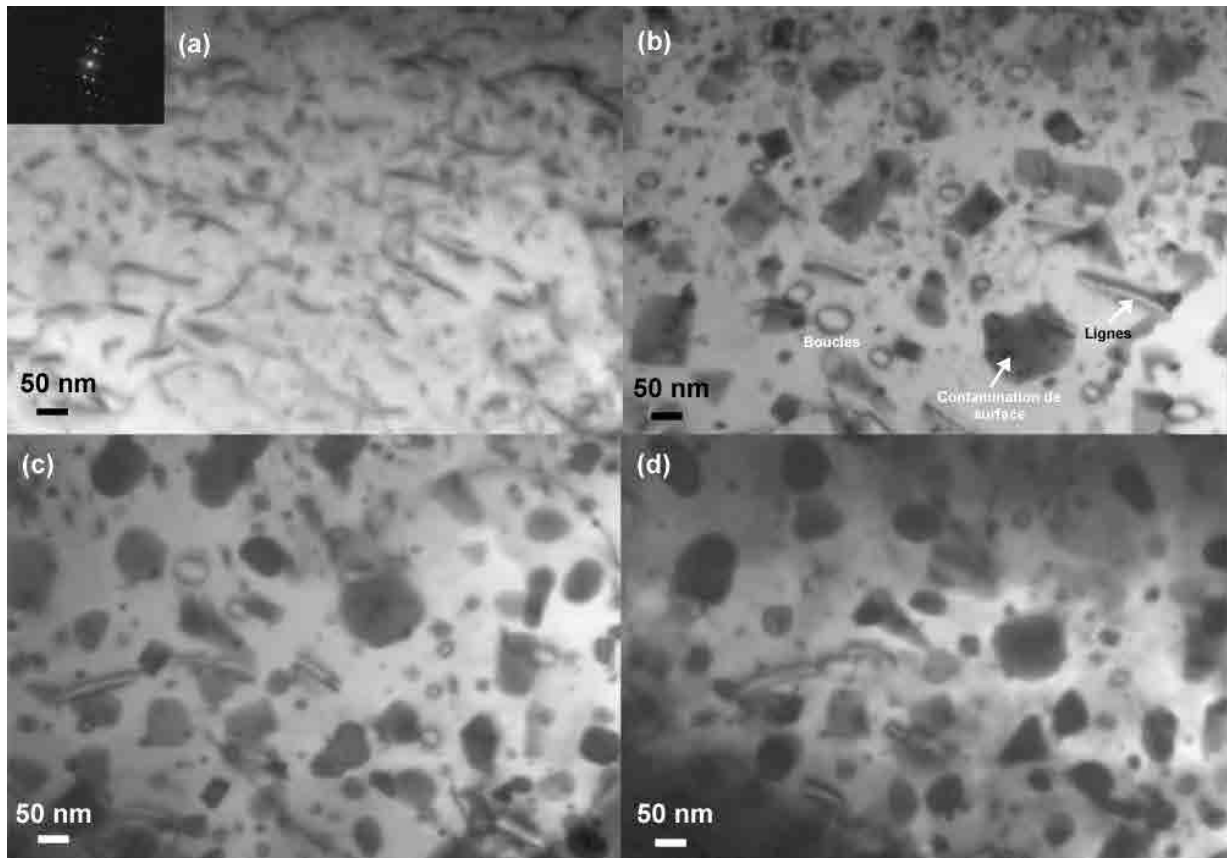


Figure V.25 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d' $\text{UO}_2$ , irradiée aux ions Au 4 MeV à  $-180\text{ °C}$  à  $1 \times 10^{15}\text{ Au/cm}^2$ , au cours d'un recuit thermique isochrone (5 min). (a) recuit à 1200  $\text{°C}$ , (b) 1350  $\text{°C}$ , (c) 1400  $\text{°C}$ , (d) 1450  $\text{°C}$ . Les images ont été obtenues avec les vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 220 \rangle$ .

L'échantillon irradié à 600  $\text{°C}$  a subi des recuits 5 min à 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 et 1400  $\text{°C}$ . L'évolution des défauts étendus est présentée par la **Figure V.26**. On retrouve également la contamination de surface dès 1250  $\text{°C}$ .



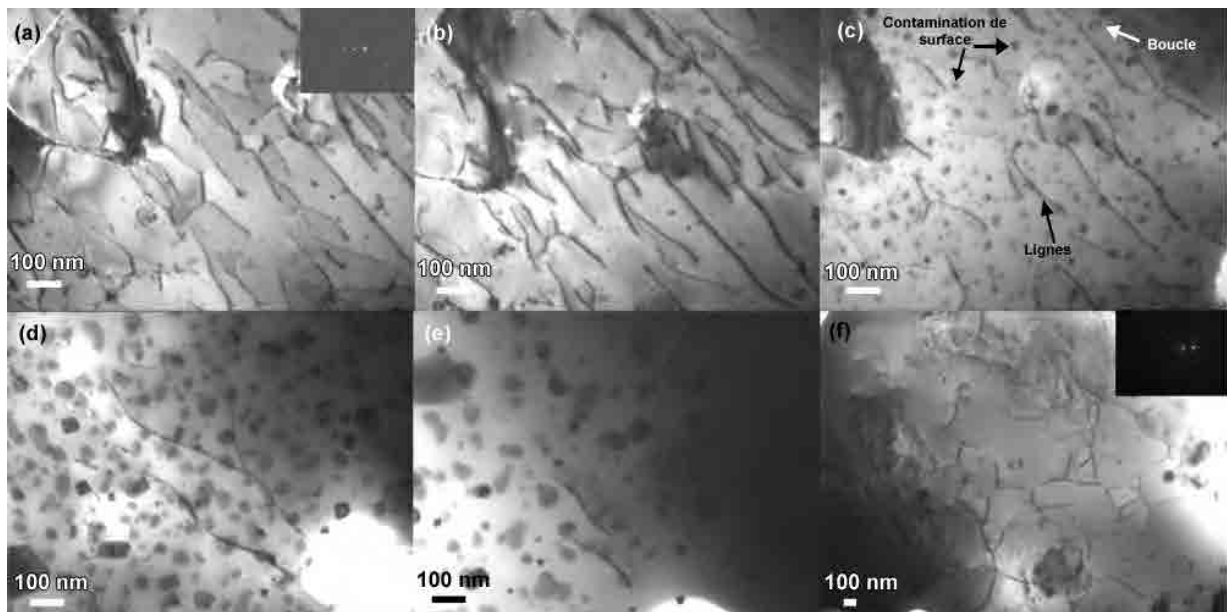


Figure V.26 : Evolution de la microstructure d'une lame mince d'UO<sub>2</sub>, irradiée aux ions Au 4 MeV à 600 °C à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, au cours d'un recuit thermique isochrone (5 min). (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1250 °C, (d) 1300 °C, (e-f) 1400 °C. Les images ont été obtenues avec les vecteurs de diffraction selon les directions  $\langle 220 \rangle$ .

Dans les deux cas, l'évolution des défauts étendus est la même avec la température. Jusqu'à 1250 - 1300 °C, la microstructure n'évolue pas significativement, puis la disparition des lignes et des boucles avec les surfaces a été observée. Les lignes de dislocation disparaissent assez lentement, en quelques dizaines de secondes. Leur longueur diminue petit à petit (Cf **Figure V.27**). Elles semblent disparaître par glissement et/ou par montée. Pour déterminer plus précisément ce mécanisme, des caractérisations plus détaillées sont nécessaires. Les boucles disparaissent quant à elles par pencil glide, comme illustré par la **Figure V.28**, selon les directions  $\langle 110 \rangle$ .

Comme dans les cas précédents, après quelques minutes à une température donnée, il est nécessaire d'augmenter de nouveau la température pour continuer à recuire les défauts étendus.

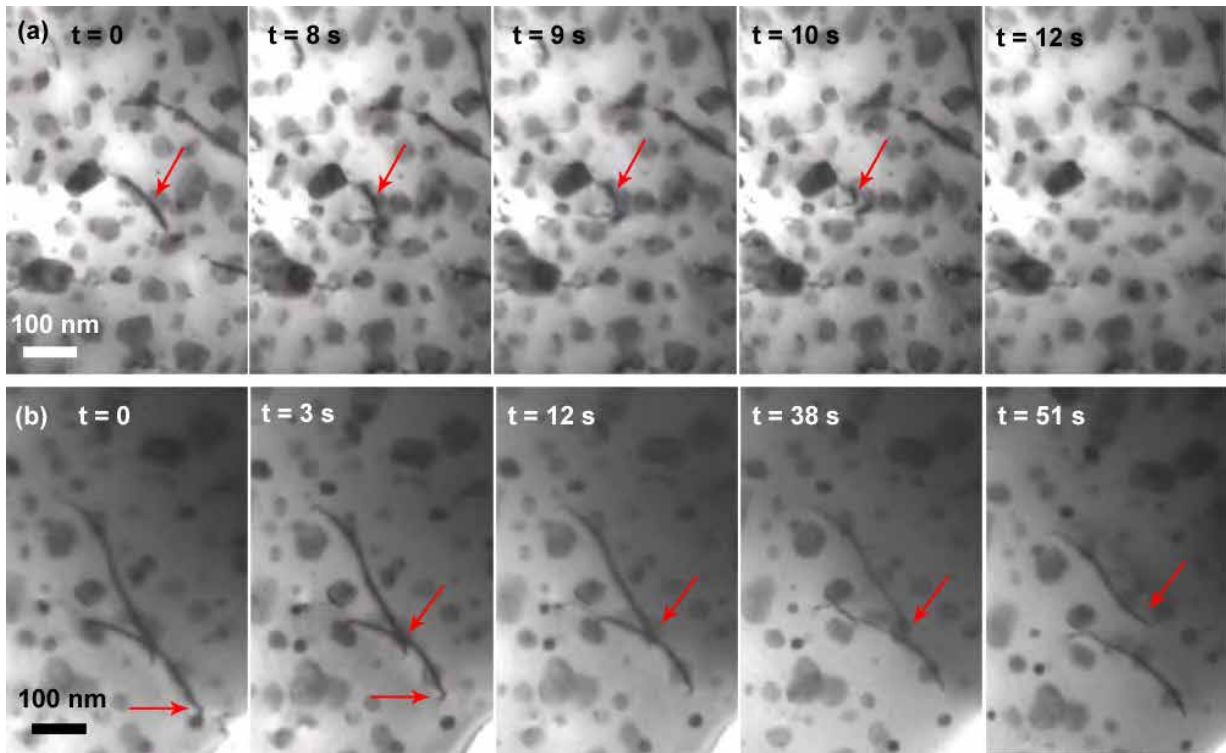


Figure V.27 : Séquence d'images MET illustrant le glissement et/ou la montée des lignes de dislocation de l'échantillon irradié aux ions Au 4 MeV à 600 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, pour des températures de recuit de : (a) 1350 °C et (b) 1400 °C.

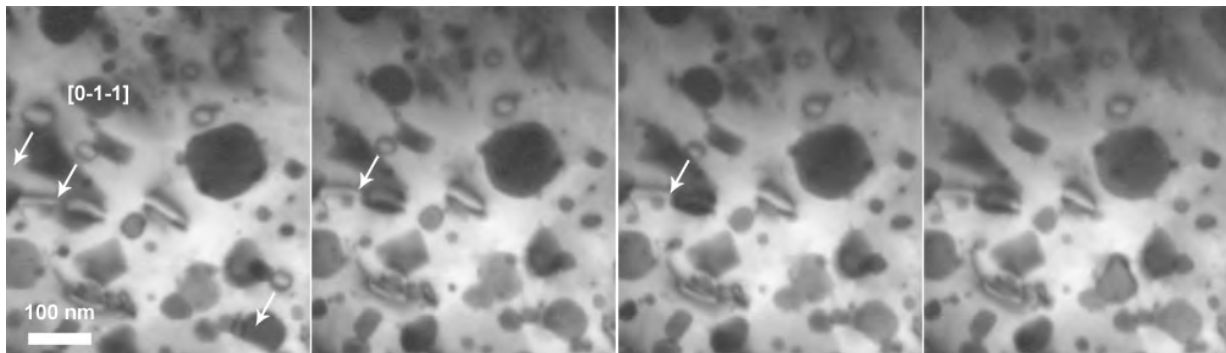


Figure V.28 : Séquence d'images MET illustrant le mouvement des boucles de dislocation de l'échantillon irradié aux ions Au 4 MeV à -180 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, par pencil glide selon la direction  $\langle 110 \rangle$  à 1450 °C.

Les densités de lignes et de boucles sont données par la **Figure V.29** en fonction de la température de recuit pour les deux échantillons irradiés à -180 et 600 °C. En dessous de 1250 -

1300 °C, il n’y a pas d’évolution notable des densités. Puis, entre cette gamme de températures et 1400 - 1450 °C, les densités de boucles et de lignes chutent de presque un ordre de grandeur.

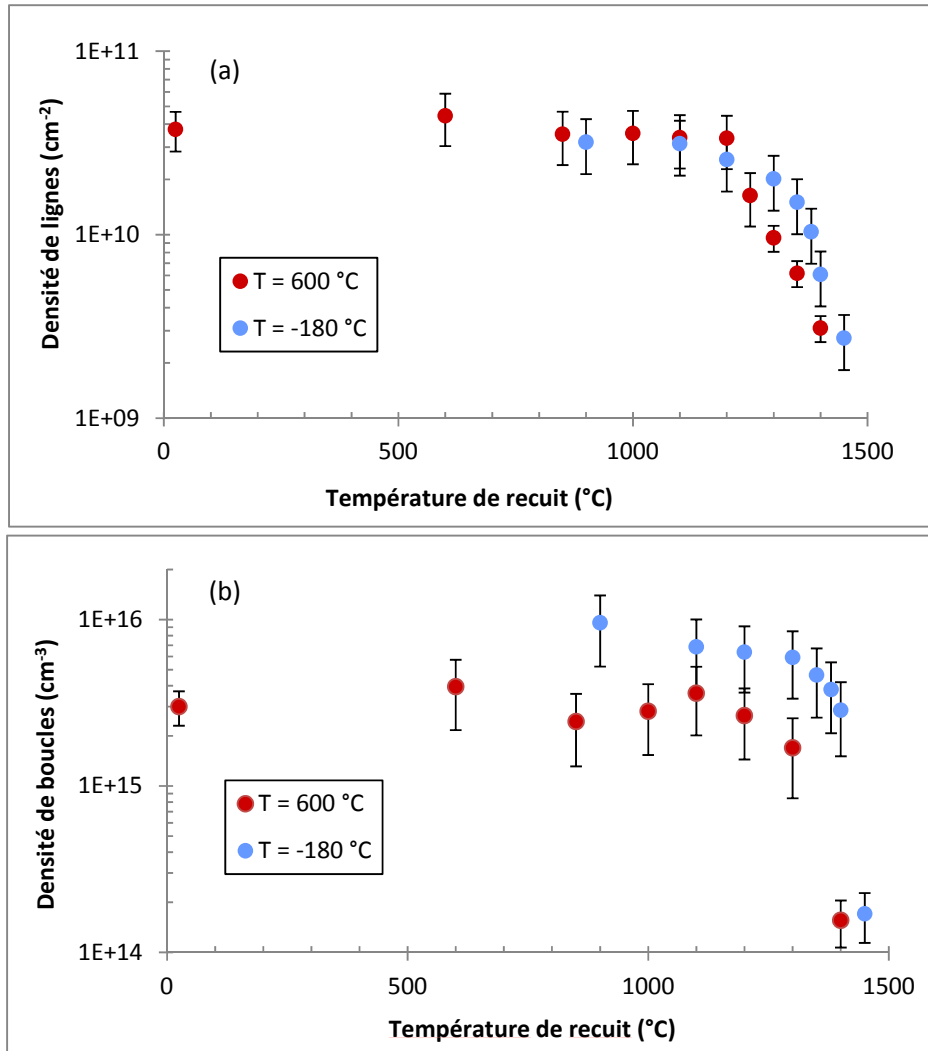


Figure V.29 : Evolutions des densités (a) de lignes, et (b) de boucles, induites par des irradiations Au 4 MeV à -180 ou 600 °C et à  $1 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ , avec la température de recuit.

### V.3.3. Recuit à 1500 °C sur un échantillon massif

#### V.3.3.a. Caractérisation MET

Un disque massif implanté aux ions Kr 4 MeV à 25 °C et à  $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$  a été recuit dans le four du LCU sous atmosphère d’Ar - 5 % H<sub>2</sub> à 1500 °C pendant 2 h. Des sections transverses par

FIB ont ensuite été réalisées. La **Figure V.30** présente les microstructures avant et après le recuit. On peut clairement remarquer sur la **Figure V.30 (b)** qu'après le recuit à 1500 °C, la zone d'implantation (matérialisée par des pointillées rouges), qui s'étendait initialement jusqu'à une profondeur de 1,2 µm (mesurée sur la **Figure V.30 (a)**), n'est plus visible. Quelques lignes et boucles de dislocation sont encore présentes. Certains défauts étendus se trouvent même au-delà de la zone implantée. Cela semble indiquer que les défauts étaient mobiles et qu'ils ont diffusé dans tout le matériau pour se recombinaison, se réarranger ou s'annihiler aux surfaces. La présence de défauts après ce recuit de 2 h à 1500 °C, est en bon accord avec les observations de Whapham et Sheldon [37] et de Nogita et Une [54] (sur du combustible irradié en réacteur), qui observent toujours des défauts étendus, même après des recuits à 1800 °C pendant 5 h. Cela corrobore également nos observations concernant le mouvement des défauts étendus pendant seulement quelques minutes à une température donnée (Cf partie V.3.1). Pour continuer à les recuire, il faudrait augmenter encore la température.

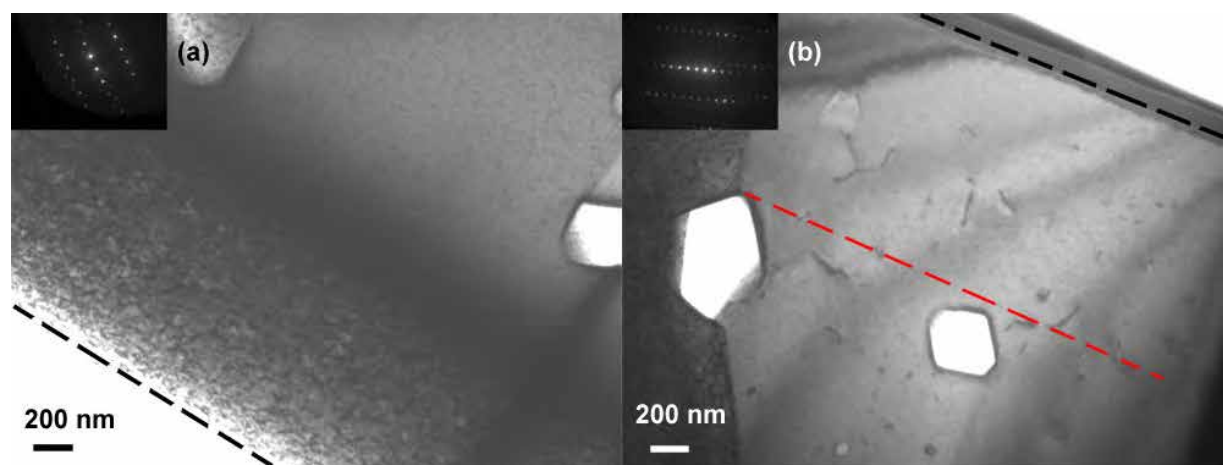


Figure V.30 : Sections transverses (a) échantillon tel qu'implanté (25 °C, Kr 4 MeV,  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>), (b) recuit à 1500 °C 2 h. Les images ont été faites avec les vecteurs de diffraction suivant les directions  $\langle 220 \rangle$  (a) et  $\langle 111 \rangle$  (b). Les lignes en pointillés noirs indiquent les surfaces d'implantation, et la ligne en pointillés rouge matérialise la profondeur d'implantation à 1,2 µm.

Le **Tableau V.5** regroupe les valeurs des densités des défauts étendus, obtenues dans la zone proche de la surface d'implantation ([0-500] nm). Après le recuit à 1500 °C, les densités de boucles et de lignes chutent respectivement de presque deux et un ordre de grandeur. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs obtenues dans le cas des lames minces. Cependant, la température de recuit est un peu plus élevée.

Conditions de recuit	Densité de boucles ( $\text{cm}^{-3}$ ) $\times 10^{15}$ <b>g</b> selon $\langle 220 \rangle$	Densité de lignes ( $\text{cm}^{-2}$ ) $\times 10^9$ <b>g</b> selon $\langle 200 \rangle$
Tel qu'implanté à 25 °C	$4,5 \pm 1,1$	$5,2 \pm 0,7$
1500 °C 2 heures	$0,02 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,09$

Tableau V.5 : Densités de lignes et de boucles obtenues directement après implantation aux ions Kr 4 MeV à 25 °C et  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> et à l'issue après un recuit à 1500 °C 2 h (entre 0 et 500 nm de profondeur).

### V.3.3.b. Caractérisation DRX

Des mesures de DRX ont ensuite été effectuées au LCU. La **Figure V.31** présente les différents diffractogrammes pour la raie de Bragg 422. Après implantation, le diffractogramme présente un doublet de pics (Cu  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) additionnel du côté des petits angles, correspondant à la couche déformée par l'implantation. Après le recuit à 1500 °C 2 h, le diffractogramme est presque superposable à celui de l'UO<sub>2</sub> vierge.

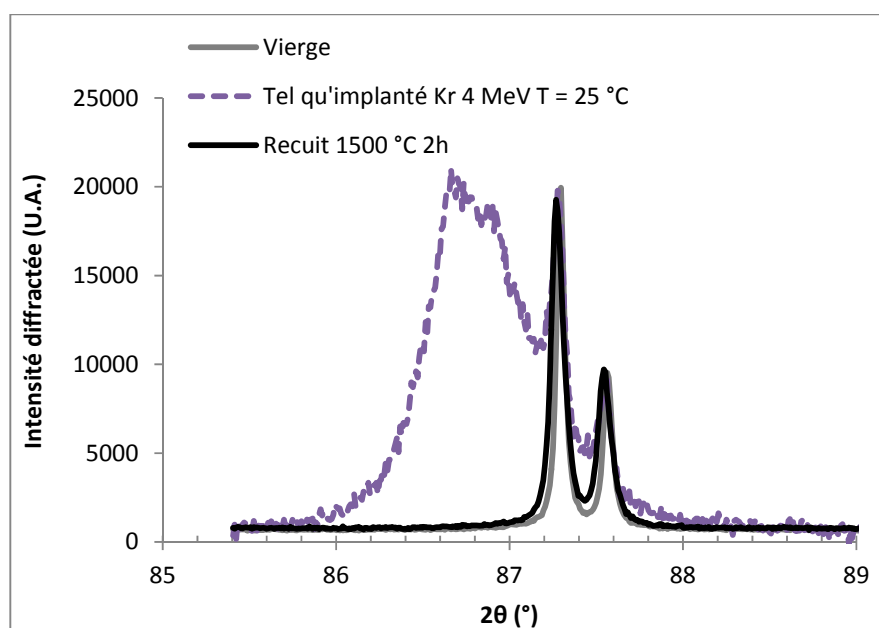


Figure V.31 : Diffractogrammes de l'UO<sub>2</sub> vierge, tel qu'implanté (Kr 4 MeV 25 °C  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup>), et recuit à 1500 °C 2 h, au voisinage de la raie de Bragg 422.

Le **Tableau V.6** regroupe les valeurs de déformation élastique normales à la surface de l'échantillon pour les raies de Bragg 100, 110 et 111, le gonflement libre ainsi que la micro-

distorsion. Après un recuit à 1500 °C, il n'y a plus de déformation mesurable et la micro-distorsion a chuté d'un ordre de grandeur. La densité de lignes de dislocation ayant également chuté (Cf V.3.3.a), ce résultat tend à confirmer le lien entre lignes de dislocation et micro-distorsion.

Température de recuit (°C)	$\varepsilon_{zz}(100)$ (%)	$\varepsilon_{zz}(110)$ (%)	$\varepsilon_{zz}(111)$ (%)	$\frac{s}{3}$ (%)	Micro-distorsion ( $\times 10^{-3}$ )
25	0,39	0,53	0,53	0,25	$3,7 \pm 0,3$
1500 2 heures	/	/	/	/	$0,3 \pm 0,05$

Tableau V.6 : Déformations élastiques normales à la surface de l'échantillon pour les raies de Bragg 100, 110 et 111, gonflement libre et micro-distorsions obtenus après un recuit à 1500 °C 2 h d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> implanté aux ions Kr 4 MeV à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> à 25 °C.

#### V.3.4. Discussion

Les observations expérimentales recueillies dans cette partie, nous ont permis de mettre en évidence, grâce aux recuits *in situ* réalisés au MET sur des lames minces préalablement irradiées, que :

- Les cinétiques de recuit des boucles et des lignes sont similaires en première approximation. En effet, en dessous de 1250 - 1300 °C, il n'y a pas de recuit significatif des défauts étendus. Au-dessus de cette gamme de températures, les densités chutent et les défauts étendus sont mobiles. Ils peuvent alors interagir entre eux ou disparaître avec les surfaces. Cette gamme de températures est en bon accord avec l'étude de Nogita et Une sur du combustible irradié en réacteur [54]. En effet, ces derniers observent un recuit des défauts étendus à partir de 1150 - 1450 °C.
- Les boucles sont mobiles par **pencil glide**. Nous avons notamment observé leur **coalescence** et leur disparition avec les surfaces.
- Le **glissement et/ou la montée** des lignes de dislocation ont également été observés, provoquant la diminution de leur longueur, puis leur disparition par interaction ou avec les surfaces.
- Le recuit des défauts étendus, dans le cas d'un échantillon massif, ainsi que leur présence en-dessous de la zone implantée, prouvent bien que les défauts étaient mobiles. Ainsi leur recuit, dans le cas des lames minces, n'est pas simplement dû à un effet de surface.

- En revanche, les défauts étendus ne sont significativement mobiles que pendant les premières minutes à une température donnée. Il est nécessaire d'augmenter la température pour continuer à les mettre en mouvement. Ainsi, même après un recuit de 2 h à 1500 °C dans un échantillon massif, des défauts étendus sont toujours présents, en bon accord avec la littérature [37] [54].
- Il semble donc que pour une température donnée, les défauts ne se recuisent que jusqu'à une densité et/ou une taille d'équilibre ; la densité diminuant et la taille augmentant avec la température. Par exemple, le mouvement par pencil glide des boucles ne semble avoir lieu, à une température donnée, que pour des boucles jusqu'à une certaine taille. En effet, lorsque la température augmente, toutes les boucles glissent, certaines disparaissent avec les surfaces et d'autres grossissent, provoquant la baisse de la densité et l'augmentation de la taille des boucles. Les boucles plus larges nouvellement formées ne sont alors pas mobiles à cette température donnée. Au bout de quelques minutes, le système n'évolue donc plus. En augmentant la température, elles se mettent également à glisser et le même scénario recommence.

#### V.4. Conclusion

Afin de dé-corréler l'impact de la température et de l'irradiation sur l'évolution des défauts étendus, nous avons réalisé des recuits thermiques sur des disques massifs et sur des lames minces d'UO<sub>2</sub>, préalablement irradiés/implantés dans différentes conditions de fluence (afin de caractériser le recuit des boucles et/ou des lignes de dislocation), de température (entre -180 et 600 °C), et avec divers ions et énergies. Des observations *in situ* et *ex situ* au MET ont été confrontées à des caractérisations plus macroscopiques par spectroscopie Raman et DRX *in situ*.

- Tout d'abord, pour des lames minces et des échantillons massifs irradiés/implantés à des températures comprises entre -180 et 600 °C, et présentant un réseau de lignes enchevêtrées ainsi que des petites boucles, aucune évolution significative des densités de boucles et de lignes n'a été mise en évidence jusqu'à des températures de 1250 - 1300 °C, en bon accord avec la littérature.
- Dans cette même gamme de températures, la déformation élastique normale à la surface de l'échantillon, se relaxe. Cette diminution n'est pas linéaire avec la température. Une première étape de recuit, entre 250 et 300 °C, est observée, puis une seconde de plus grande envergure, entre 500 et 750 °C et enfin une troisième entre 850 et 1100 °C. Cela semble confirmer, comme discuté dans le *Chapitre IV*, que ce paramètre n'est pas dépendant au premier ordre de la quantité de boucles et de lignes de dislocation, mais principalement de la quantité de défauts ponctuels. Dans le cas d'un échantillon où la quantité d'atomes de Xe implantés est très importante et/ou très concentrée sur une faible

profondeur (200 nm), la cinétique de recuit est beaucoup plus lente à partir de 500 °C. Ce qui tend à confirmer l'impact des atomes de Xe implantés.

- Bien que leur densité n'évolue pas, grâce aux enregistrements vidéo réalisés au cours des recuits, nous avons pu observer entre 500 et 1100 °C :
  - Dans le cas d'un échantillon ne contenant que des petites boucles induites par une irradiation à -180 °C, l'apparition d'une seconde famille de boucles (diamètre inférieur à 5 nm) est observée aux alentours de 500 °C, ce qui induit une augmentation de la densité de boucles. Cette dernière est ensuite constante jusqu'à 1300 °C. Ces nouveaux amas pourraient être dus à la condensation des interstitiels isolés ou formant des amas trop petits pour être visibles au MET. En effet, il est moins coûteux en énergie pour le matériau de former des petites boucles de dislocation plutôt que de conserver des défauts ponctuels isolés.
  - Dans le cas des échantillons contenant des lignes enchevêtrées ainsi que des petites boucles, le glissement à courte distance et/ou la montée des lignes de dislocation a été observé, principalement entre 800 et 1000 °C. Ces dernières minimisent leur longueur, et donc leur énergie.
- Dans cette même gamme de température (800 – 1000 °C), nous avons pu corréler ces observations avec la diminution de la micro-distorsion en DRX (dans le cas d'un échantillon faiblement implanté et dont la répartition des atomes et des dommages s'étale sur 1 µm), et avec l'augmentation de l'intensité du pic de la T<sub>2g</sub> en Raman. Tout cela semble indiquer une restauration de l'ordre et de la symétrie.
- Nous avons également pu mettre en évidence une différence de mobilité des défauts dans le cas d'une irradiation réalisée en température et d'un recuit effectué à cette même température. En effet, pour des conditions d'implantation similaires (ions, énergie et niveau d'endommagement), dans le cas d'une implantation réalisée à 600 °C, la mobilité des défauts est suffisante pour que les boucles aient évolué en lignes, alors qu'à 25 °C des boucles sont majoritairement présentes, et qu'après un recuit à 600 °C, aucune évolution de la microstructure n'a été observée. Cela nous permet de mettre en évidence, comme mentionné dans le *Chapitre IV*, une **mobilité des défauts favorisée par l'irradiation et la température**.
- Enfin, à partir de 1250 - 1300 °C, les défauts étendus se recuisent. Les cinétiques de recuit des boucles et des lignes sont similaires. Au-dessus de cette gamme de températures, les boucles sont mobiles par pencil glide. Nous avons notamment observé leur coalescence et leur disparition avec les surfaces. Le glissement et/ou la montée des lignes de dislocation



ont également été observés, provoquant la réduction de leur longueur, puis leur disparition. Une disparition similaire des défauts étendus a été observée dans le cas d'un échantillon massif recuit à 1500 °C après implantation, ce qui prouve bien que les défauts se recuisent sans effet de surface.

- En revanche, les défauts étendus ne sont significativement mobiles que pendant les premières minutes à une température donnée. Il est nécessaire d'augmenter la température pour continuer à les recuire de la même façon. Il semble donc que pour une température donnée, les défauts se recuisent jusqu'à une densité et/ou une taille d'équilibre, qui diminue avec l'augmentation de la température.

# Conclusion générale et perspectives

---

Les défauts étendus ont un impact important sur le grossissement des bulles contenant les gaz de fission, ainsi que sur leur relâchement. De ce fait, la **connaissance de leurs caractéristiques**, de leurs **mécanismes** ainsi que de leur **cinétique d'évolution**, constitue une étape importante vers une meilleure compréhension de l'évolution du combustible sous irradiation. La littérature faisant apparaître de nombreuses interrogations, à la fois sur les caractéristiques (vecteurs de Burgers, plan d'habitat ou de glissement...) et sur les mécanismes d'évolution des défauts étendus sous irradiation, leur étude a donc constitué l'objectif principal de ce travail.

Pour ce faire, des **études à effets séparés**, basées sur la réalisation d'irradiations/implantations aux ions et sur des caractérisations à différentes échelles, telles que la **Microscopie Electronique en Transmission** (CEMES, JANNuS Orsay), la **Diffraction des Rayons X** (CEA Cadarache) et la **spectroscopie Raman** (CEA Saclay) ont été réalisées. Les faisceaux d'ions sont utilisés pour simuler la production de produits de fission ainsi que l'endommagement qu'ils génèrent à l'intérieur du combustible. Leur utilisation offre l'opportunité d'étudier séparément les contributions des différents paramètres en jouant sur les conditions d'irradiation, ainsi que l'avantage de manipuler des échantillons de faible activité. Les échantillons d'UO<sub>2</sub> sous forme de disques massifs ou de lames minces ont été implantés sur les plateformes JANNuS d'Orsay et de Saclay.

**Quelles que soient les conditions d'irradiation** (température entre -180 et 600 °C, Au 4 MeV et Xe 390 keV), les **mécanismes d'évolution** (*Cf Chapitre IV*) et les **caractéristiques** (*Cf Chapitre III*) des défauts étendus sont les suivants avec **l'augmentation de la fluence** :

- La **nucléation continue de petites boucles** (diamètre de l'ordre de 5 nm) au travers des cascades de déplacements et de l'accumulation des dommages.
- Le **grossissement** de ces boucles par un mécanisme de **murissement d'Ostwald**, lorsque la température est de **25** ou **600 °C**, et que la saturation de la densité de boucles est atteinte. En effet, nous avons observé la disparition des boucles de taille moyenne ([5 - 10[ puis [10 - 15[ nm) au profit des boucles de plus grande taille.
  - Les boucles étudiées présentent toutes des **vecteurs de Burgers** orientés selon les **directions <110>**.
  - Les **plans d'habitat** (boucles de diamètre supérieur à 10 nm) sont les plans {**110**} ou {**111**}. Plus de la moitié des boucles étudiées sont **prismatiques pures**, c'est-à-dire que leur plan d'habitat est le plan {110} perpendiculaire à leur vecteur de Burgers. L'autre part des boucles est localisée dans des plans {110} ou {111} qui ne sont pas perpendiculaires au vecteur de Burgers, mais qui ne le contiennent pas. Ces boucles ne sont donc pas des boucles de cisaillement.

- Les boucles sont toutes de nature **interstitielle**.
- La **transformation des boucles en lignes par un recouvrement géométrique**.
  - L'étude des caractéristiques des lignes de dislocation induites par irradiation n'a jamais été réalisée à notre connaissance. Les lignes se trouvent dans les **systèmes de glissement primaire** ( $\langle 110 \rangle \{100\}$ ) ou **secondaire** ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) de l' $\text{UO}_2$  et sont essentiellement de type coin ou mixte.
- La mise en place d'un **régime stationnaire**, caractérisé par la présence de **lignes enchevêtrées** et de **petites boucles** entre les lignes, dues à une nucléation continue.

En faisant varier certains paramètres, tels que la géométrie de l'échantillon (lame mince ou disque massif), la nature de l'ion implanté et son énergie, ou la température (d'irradiation ou au cours de recuits thermiques), nous avons pu déterminer les effets respectifs de la **température**, de la **présence d'atomes exogènes**, et des **pertes d'énergie par interaction électronique**, sur la **cinétique d'évolution** des défauts étendus (*Cf Chapitres IV et V*) :

- Pour des **températures d'irradiation** de 25 et 600 °C, les boucles grossissent et la **transformation des boucles en lignes a lieu pour un taux d'endommagement plus faible** que lorsque l'irradiation est réalisée à -180 °C. En effet, ce sont des boucles de plus de 15 nm de diamètre qui interagissent, alors qu'à -180 °C les boucles ne grossissent pas et leur taille reste constante, autour de 6 nm. Nous pouvons ainsi mettre en évidence une **mobilité des défauts sous irradiation, qui dépend de la température à laquelle elle est réalisée**.
- Le **comportement en température** (sans irradiation) des boucles et des lignes de dislocation est similaire. Aucune évolution significative des densités de boucles et de lignes n'a été mise en évidence jusqu'à des températures de recuit de 1250 - 1300 °C, en bon accord avec la littérature. Au-dessus de 1300°C, les **boucles** sont mobiles par **pencil glide** (glissement selon la direction du vecteur de Burgers des boucles prismatiques). Nous avons notamment pu observer leur **coalescence** et leur disparition avec les surfaces. Les **lignes** disparaissent quant à elles, par **glissement et/ou par montée**. En revanche, les défauts étendus ne sont significativement mobiles que pendant les premières minutes de recuit à une température donnée : en d'autres termes il est nécessaire d'augmenter la température pour continuer à les recuire de la même façon.
- Lorsque des **atomes de Xe sont implantés** dans le matériau **en température** (25 ou 600 °C), nous observons **la transformation des boucles en lignes pour un taux d'endommagement plus élevé** que dans le cas où les atomes ne s'implantent pas. La présence de Xe implanté semble limiter la mobilité des défauts, ce qui ralentit le grossissement et retarde la transformation des boucles en lignes.

- La chute de la densité de dislocation a été observée à l'issue d'irradiations séquentielles où la composante des **pertes d'énergie par interaction électronique est prépondérante** devant celle des pertes par interaction nucléaire. Nous avons donc mis en évidence, pour la première fois dans le combustible  $\text{UO}_2$ , un **recuit des défauts étendus par les pertes d'énergie par interaction électronique**.
- Les densités de défauts étendus, obtenues à partir d'échantillons implantés en volume, sont en très bon accord avec les densités obtenues à partir des lames minces implantées, à dommage et recuit équivalent. **L'effet des surfaces n'est donc pas prépondérant**.

Des analyses à des échelles plus macroscopiques, par DRX et par spectroscopie Raman, ont également été réalisées, afin de corréliser l'évolution nanoscopique des défauts étendus à celle des déformations élastiques, micro-distorsion... ; l'objectif étant de mieux comprendre les mécanismes macroscopiques de déformation liée à l'irradiation.

- La cinétique d'évolution du signal Raman attribué aux défauts créés par l'irradiation est en bon accord avec celle des défauts étendus mise en évidence au MET. La spectroscopie Raman est donc une technique prometteuse pour l'étude des matériaux irradiés. Cependant, cette nouvelle technique manque encore d'abaque afin d'attribuer les différents pics à un type de défaut particulier. La modélisation des spectres Raman pourrait être un moyen de corréliser un type de défaut avec les pics observés.
- La **déformation élastique**, que l'on peut relier au gonflement cristallographique induit par l'irradiation dans le matériau, est **dépendante au premier ordre de la présence de défauts ponctuels**. En effet, lors de recuits de 25 à 1100 °C d'échantillons implantés, elle se relaxe alors que la quantité de boucles et de lignes de dislocation ne varie pas dans cette gamme de température. La cinétique de relaxation dépend de la température. Une première étape de recuit, entre 250 et 300 °C, est observée, puis une seconde de plus grande envergure, entre 500 et 750 °C, et enfin une troisième entre 850 et 1100 °C. Lorsqu'une importante quantité d'atomes de Xe est implantée et/ou se trouve très concentrée sur une faible profondeur, la cinétique de recuit est beaucoup plus lente à partir de 500 °C. Ce qui tend à confirmer l'influence de la présence de Xe implanté.
- **La micro-distorsion** est quant à elle, plutôt liée à la **présence de lignes de dislocation** (densité et caractéristiques).
- Une complémentarité importante entre les deux techniques (MET et DRX) peut alors être mise en évidence pour la caractérisation des défauts. En effet, les défauts ponctuels, non observables au MET, sont accessibles via le gonflement cristallographique, les boucles de dislocation sont visibles au MET et les lignes de dislocation sont à la fois caractérisables par DRX (par la micro-distorsion) et par MET. A l'issue de ce travail des améliorations sont envisageables, principalement, grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron : pour l'acquisition de diffractogrammes de poudre de haute qualité (afin de corréliser quantitativement l'élargissement des raies et les lignes de dislocation), et pour effectuer

des mesures haute résolution afin de mieux dé-corréler les profils de déformation et de désordre.

Enfin, une comparaison avec le combustible  $\text{UO}_2$  irradié en réacteur a également été faite à l'Institut des Transuraniens (ITU), permettant de confirmer l'utilisation des faisceaux d'ions pour simuler notamment l'endommagement créé pendant l'irradiation en réacteur.

- Des microstructures et des caractéristiques des défauts étendus très similaires ont été obtenues. L'utilisation de faisceaux d'ions permet donc de reproduire correctement les défauts étendus induits par les produits de fission dans le combustible  $\text{UO}_2$ .
- Cependant, dans le combustible irradié en réacteur, une distribution très différente des bulles/cavités a été trouvée par rapport à celle obtenue à l'issue d'une implantation aux ions. En effet, en plus des bulles/cavités d'une taille nanométrique situées dans la matrice  $\text{UO}_2$ , des bulles/cavités jusqu'à des tailles de la dizaine de nanomètres sont observées, accrochées aux précipités et aux boucles de dislocation.

L'effet d'autres paramètres reste encore à investiguer, tels que la taille de grain initiale ou le flux d'irradiation. En effet lors d'une irradiation en réacteur, le flux est très inférieur à celui que nous utilisons pour les irradiations aux ions. Cela pourrait avoir un impact important, notamment dans le cas des irradiations en température. La réalisation d'une irradiation à plus haute température, de l'ordre de 1100 - 1300 °C, tout en essayant aussi de diminuer le flux d'irradiation d'un ordre de grandeur, permettrait également d'étudier la compétition entre la création et le recuit des défauts étendus. Enfin, la réalisation d'irradiations avec un double faisceau d'ions permettrait d'étudier la synergie des pertes d'énergie électronique et nucléaire, et de se rapprocher des conditions d'irradiation réelles.

Concernant les caractéristiques des défauts étendus, il serait intéressant de réaliser des observations au MET haute résolution, d'une part pour valider les structures des boucles proposées dans la littérature [96], et d'autre part pour étudier les boucles les plus petites (diamètre inférieur à 10 nm). La littérature comporte également des informations contradictoires concernant les caractéristiques des boucles induites par des irradiations aux électrons, qui pourraient être différentes de celles induites aux ions ou aux neutrons. Il serait alors intéressant de les étudier dans une prochaine étude.

Enfin, les lignes de dislocation formées par irradiation vont pouvoir glisser relativement facilement sous contrainte mécanique et en température, puisqu'elles appartiennent aux systèmes de glissement « faciles » de l' $\text{UO}_2$ . Cependant, les boucles formées par irradiation étant prismatiques, elles ne vont pas pouvoir glisser facilement. Elles pourront uniquement grossir et se déplacer par montée, ainsi que par pencil glide. Elles agiront donc vraisemblablement comme des points d'ancrage pour les lignes. Il serait alors pertinent d'observer *in situ* le comportement du combustible contenant des lignes et/ou des boucles d'irradiation, sous sollicitation mécanique en température.

Pour finir, les observations MET ne nous permettent pas de suivre l'évolution des défauts ponctuels, ainsi que des amas les plus petits (< 1 nm). La comparaison de nos résultats avec des

### *Conclusion générale et perspectives*

modélisations, en dynamique moléculaire par exemple, nous permettrait d'accéder aux tous premiers stades de nucléation des défauts qui n'ont pas pu être visualisés dans ce travail. Notamment, la modélisation suggère la nucléation de petites boucles <111> fautées, et la cohérence entre cette proposition et nos observations doit être démontrée. Plus généralement, les résultats obtenus dans cette thèse, ainsi que les perspectives proposées dans sa continuité, permettront d'alimenter et de valider les modèles visant l'amélioration de la compréhension des phénomènes d'irradiation dans le dioxyde d'uranium ; l'objectif final étant de renforcer le caractère prédictif des modèles de comportement physico-chimique, avec une meilleure prise en compte des mécanismes élémentaires.



# Bibliographie

---

- [1] Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement. Ed. H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, CEA, Eyrolles, Série Synthèses, 1996.
- [2] G. Leinders, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft. Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 459 (2015) 135.
- [3] G. Delette, M. Charles. Thermal conductivity of fully dense unirradiated UO<sub>2</sub>: a new formulation from experimental results between 100 °C and 2500 °C, and associated fundamental properties. Technical Committee Meeting on 'Water Reactor Fuel Element Modelling at High Burnup and Experimental Support', A.I.E.A, Bowness-on-Windermere, 1994.
- [4] Pannetier. *Vade-mecum* du technicien nucléaire. Tome II, deuxième édition, Ed. S.C.F. du Bastet, Massy, 1980.
- [5] Produits de fission [**en ligne**]. Disponible sur : [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Produits\\_de\\_fission.png?uselang=fr](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Produits_de_fission.png?uselang=fr) (Consulté le 09.01.2014).
- [6] S. Valin. Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié. Thèse : Energétique physique, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [7] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, 2008.
- [8] T. Wiss, Hj. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, S. Klaumünzer, Radiation damage in UO<sub>2</sub> by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 122 (1997) 583.
- [9] Hj. Matzke, P. G. Lucuta, T. Wiss. Swift heavy ion and fission damage effects in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 920 (2000) 166.
- [10] T. Sonoda, M. Kinoshita, N. Ishikawa, M. Sataka, A. Iwase, K. Yasunaga. Clarification of high density electronic excitation effects on the microstructural evolution in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3277.



- [11] R. Fleischer, P. Price, R. Walker, Eds. Nuclear Tracks in Solids ; University of California Press : Berkeley, CA, 1975.
- [12] F. Seitz, J. Koehler. Displacement of atoms during irradiation. *Journal of Solid State Physics* 2 (1956) 305.
- [13] M. Toulemonde, E. Paumier, Ch. Dufour. Thermal spike Model in the electronic stopping power regime. *Radiation Effects and Defects in Solids* 126 (1993) 205.
- [14] G. Kinchin, R. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on Progress in Physics* 18 (1955) 1.
- [15] J. Soullard. Contribution à l'étude des défauts de structure dans le bioxyde d'uranium. Thèse : division de métallurgie et d'étude des combustibles nucléaire, Faculté des sciences de Poitiers, 1977.
- [16] C. Meis, A. Chartier. Calculation of the threshold displacement energies in UO<sub>2</sub> using ionic potentials. *Journal of Nuclear Materials* 341 (2005) 25.
- [17] M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design* 33 (1975) 50.
- [18] J. Soullard, A. Alamo. Etude du ralentissement des ions dans une cible diatomique, II Calcul du Nombre d'Atomes Déplacés. *Radiation Effects* 38 (1978) 113.
- [19] G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot. A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 385 (2009) 351.
- [20] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, S. Maillard. Effect of cascade energy on defect production in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 1727.
- [21] G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, S. Maillard. Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 352 (2015) 135.
- [22] Communication privée de G. Martin, janvier 2016.

- [23] V. G. Kapinos, D. J. Bacon. A model for the formation mechanism of depleted zones with a high concentration of vacancies in displacement cascades in metals. *Philosophical Magazine A* 68 (1993) 1165.
- [24] T. Diaz de la Rubia, M. W. Guinan. New mechanism of defect production in metals: a molecular dynamics study of interstitial-dislocation-loop formation in high-energy displacement cascades. *Physical Review Letters* 66 (1991) 2766.
- [25] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. Van Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard. Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide. *Physics Letters A* 374 (2010) 3038.
- [26] S. Maillard, G. Martin, C. Sabathier. Why a steady state void size distribution in irradiated UO<sub>2</sub> ? A modeling approach. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 374 (2016) 58.
- [27] G. Brilliant, F. Gupta, A. Pasturel. Fission products stability in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 412 (2011) 170.
- [28] N. Djourellov, B. Marchand, H. Marinov, N. Moncoffre, Y. Pipon, N. Béreard, P. Nédélec, L. Raimbault, T. Epicier. Study of temperature and radiation induced microstructural changes in Xe-implanted UO<sub>2</sub> by TEM, STEM, SIMS and positron spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*. 443 (2013) 562.
- [29] R. Bès, P. Martin, E. Vathonne, R. Delorme, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus, P. Glatzel. Experimental evidence of Xe incorporation in Schottky defects in UO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 106 (2015) 114102.
- [30] C. Sabathier, G. Martin, A. Michel, G. Carlot, S. Maillard, C. Bachelet, F. Fortuna, O. Kaitasov, E. Oliviero, P. Garcia. *In situ* TEM observation of nano-void formation in UO<sub>2</sub> under irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 326 (2014) 247.
- [31] A. Michel, C. Sabathier, G. Carlot, O. Kaïtasov, S. Bouffard, P. Garcia, C. Valot. An *in situ* TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272 (2012) 218.
- [32] A. Michel. Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, de nucléation et de grossissement de bulles. Thèse : Structure, Information, Matière et Matériaux, Université de Caen, 2012.

- [33] S. T. Murphy, E. E. Jay, R. W. Grimes. Pipe diffusion at dislocation in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 447 (2014) 143.
- [34] S. T. Murphy, P. Fossati, R. W. Grimes. Xe diffusion and bubble nucleation around edge dislocations in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 634.
- [35] A. D. Whapham. Electron microscope observation of the fission-gas bubble distribution in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Applications 2* (1966) 123.
- [36] T. Sonoda, M. Kinoshita, I. L. F. Ray, T. Wiss, H. Thiele, D. Pellottiero, V. V. Rondinella, Hj. Matzke. Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO<sub>2</sub> disk fuel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 622.
- [37] A. D. Whapham, B. E. Sheldon. Radiation damage in uranium dioxide. *Philosophical Magazine* 12 (1965) 1179.
- [38] C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot. *In situ* TEM Study of Temperature-induced Fission Product Precipitation in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 3027.
- [39] L. F. He, M. Gupta, C. A. Yablinsky, J. Gan, M. A. Kirk, X. M. Bai, J. Pakarinen, T. R. Allen. *In situ* TEM observation of dislocation evolution in Kr-irradiated UO<sub>2</sub> single crystal. *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013) 71.
- [40] L. F. He, J. Pakarinen, M. A. Kirk, J. Gan, A. T. Nelson, X.-M. Bai, A. El-Azab, T. R. Allen. Microstructure evolution in Xe-irradiated UO<sub>2</sub> at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 330 (2014) 55.
- [41] B. Ye, M. A. Kirk, W. Y. Chen, A. Oaks, J. Rest, A. Yacout, J. F. Stubbins. TEM investigation of irradiation damage in single crystal CeO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 414 (2011) 251.
- [42] B. Ye, A. Oaks, M. Kirk, D. Yun, W. Y. Chen, B. Holtzman, J. F. Stubbins. Irradiation effects in UO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 441 (2013) 525.
- [43] K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sonoda. Electron energy-dependent formation of dislocation loops in CeO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2877.

- [44] J. Jonnet, P. Van Uffelen, T. Wiss, D. Staicu, B. Rémy, J. Rest. Growth mechanisms of interstitial loops in  $\alpha$ -doped  $\text{UO}_2$  samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 3008.
- [45] A. B. Auskern, J. Belle. Uranium ions self-diffusion in  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials* 3 (1961) 311.
- [46] C. B. Alcock, R. J. Hawkins *et al.* *Thermodynamics of Nuclear Materials* (Vienna, IAEA, 1966) 2 (1966) 57.
- [47] Hj. Matzke. Atomic transport properties in  $\text{UO}_2$  and mixed oxides (U, Pu) $\text{O}_2$ . *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 2 83 (1987) 1121.
- [48] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, F. Millot. First study of uranium self-diffusion in  $\text{UO}_2$  by SIMS. *Journal of Nuclear Materials* 257 (1998) 180.
- [49] R. A. Lambert. The diffusion of plutonium and uranium/plutonium mixed oxide single crystals at varying oxygen to metal ratio. Thèse, Université de Surrey, 1978.
- [50] Hj. Matzke. Radiation enhanced diffusion in  $\text{UO}_2$  and (U, Pu) $\text{O}_2$ . *Radiation effects* 75 (1983) 317.
- [51] D. A. Andersson, B. P. Uberuaga, P. V. Nerikar, C. Unal, C. R. Stanek. U and Xe transport in  $\text{UO}_{2\pm x}$ : Density functional theory calculations. *Physical review B* 84 (2011) 054105.
- [52] J. A. Turnbull, C. A. Friskney. The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 107 (1982) 168.
- [53] G. Martin, P. Garcia, S. Maillard, L. Van Brutzel, B. Dorado. Etude par dynamique moléculaire classique de l'endommagement du dioxyde d'uranium sous irradiation. Note technique SESC/LLCC 09-006-indice 0- mars 2010.
- [54] K. Nogita, K. Une. Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated  $\text{UO}_2$  fuels. *Journal of Nuclear Science and Technology* 30 (1993) 900.
- [55] W. J. Nellis. The effect of self-irradiation on crystal volume. *Inorganic Nuclear Chemistry Letters* 13 (1977) 393.
- [56] H. Palancher, P. Goudeau, A. Bouille, F. Rieutord, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, G. Martin, J. Fouet, C. Onofri. Strain profiles in ion implanted ceramic polycrystals: An approach based on reciprocal-space crystal selection. *Applied Physics Letters* 108 (2016) 031903.

- [57] A. Richard, H. Palancher, E. Castellier, J.-S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron and P. Garcia. Strains in light-ion-implanted polycrystals: influence of grain orientation. *Journal of Applied Crystallography* 45 (2012) 826.
- [58] W. J. Weber. Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated UO<sub>2</sub> single crystals. *Journal of Nuclear Materials* 98 (1981) 206.
- [59] H. P. Klug, L. E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [60] P. Scardi, M. Leoni. Whole powder pattern modelling. *Acta Crystallographica A* 58 (2002) 190.
- [61] T. Ungar, J. Gubicza, P. Hanak, I. Alexandrov. Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis. *Materials Science and Engineering A* 319-321 (2001) 274.
- [62] T. H. Nguyen, A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thomé, V. Demange. Mechanical response of UO<sub>2</sub> single crystals submitted to low-energy ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 467 (2015) 505.
- [63] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, M. Uno, M. Katsura. Study of the thermodynamic properties of (U, Ce)O<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 247 (1997) 289.
- [64] P. Garcia, G. Martin, P. Desgardin, G. Carlot, T. Sauvage, C. Sabathier, E. Castellier, H. Khodja, M.-F. Barthe. A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 430 (2012) 156.
- [65] H. Palancher, R. Kachnaoui, G. Martin, A. Richard, J.-C. Richaud, C. Onofri, R. Belin, A. Boulle, H. Rouquette, C. Sabathier, G. Carlot, P. Desgardin, T. Sauvage, F. Rieutord, J. Raynal, Ph. Goudeau, A. Ambard. Strain relaxation in He implanted UO<sub>2</sub> polycrystals under thermal treatment: An in situ XRD study. *Journal of Nuclear Materials* 476 (2016) 63.
- [66] A. Boulle, A. Debelle. Statistical nature of atomic disorder in irradiated crystals. *Physical Review Letters* 116 (2016) 24551.
- [67] Communication privée de A. Richard et H. Palancher, juillet 2016.
- [68] A. Debelle, A. Boulle, F. Garrido, L. Thomé. Strain and stress] build-up in He-implanted UO<sub>2</sub> single crystals: an X-ray diffraction study. *Journal of Material Science* 46 (2011) 4683.

- [69] A. Richard, E. Castelier, H. Palancher, J.S. Micha, H. Rouquette, A. Ambard, P. Garcia, P. Goudeau. Multi-scale X-ray diffraction study of strains induced by He implantation in UO<sub>2</sub> polycrystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 326 (2014) 251.
- [70] N. Nakae, Y. Iwata, T. Kirihata. Thermal recovery of defects in neutron irradiated UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* 80 (1979) 314.
- [71] R. P. Turcotte. Alpha radiation damage in the actinide dioxides. Battelle, Pacific Northwest Laboratories Richland. <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/4172799/>
- [72] W. J. Weber. Thermal recovery of lattice defects in alpha irradiated UO<sub>2</sub> crystals. *Journal of Nuclear Materials* 114 (1983) 213.
- [73] HJ. Matzke. Radiation damage in crystalline insulators, oxides and ceramic nuclear fuels. *Radiation Effects* 64 (1982) 3.
- [74] B. Dorado. Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations. Thèse : Sciences des matériaux, physique, chimie et nanosciences, Université Aix – Marseille II, 2010.
- [75] W. Primak. Kinetics of Processes Distributed in Activation Energy. *Physical Review* 100 (1955) 1677.
- [76] HJ. Matzke. Radiation damage in nuclear materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 65 (1992) 30.
- [77] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus. An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 400 (2010) 103.
- [78] B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Fraczkiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Siméone, M. Bertolus. First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide. *Physical Review B* 83 (2011) 035126.
- [79] E. Vathonne, D. A. Andersson, M. Freyss, R. Perriot, M. W. D. Cooper, C. R. Stanek, M. Bertolus. Determination of krypton diffusion coefficient in uranium dioxide using atomic scale calculations. *Soumis le 20 mai 2016 dans Inorganic Chemistry*.
- [80] B. Dorado, D. A. Andersson, C. R. Stanek, M. Bertolus, B. P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia. First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide. *Physical Review B* 86 (2012) 035110.

- [81] J. Jonnet. A contribution to the understanding of the high burn-up structure formation in nuclear fuels. Thèse : Mécanique et Energétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [82] J. Douin. Mécanique des milieux continus : introduction à la plasticité des matériaux. Diderot Éditeur, 1997.
- [83] U. Messerschmidt. Dislocation Dynamics During Plastic Deformation. Springer Series in Materials Science, 2010.
- [84] Boucles prismatiques [**en ligne**]. Disponible sur : <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM3uc2-2.html>  
(Consulté le 22.06.2016)
- [85] F. R. N. Nabarro, J. P. Hirth. Dislocations in Solids. Volume 12, Elsevier 2004.
- [86] T. H. Courtney. Mechanical behavior of materials. Waveland Press 2005.
- [87] S. Amelinckx. Dislocations in ionic crystals. *Il Nuovo Cimento*, 2 (1958) 569.
- [88] A. G. Evans, P. L. Pratt. Dislocations in the fluorite structure. *Philosophical Magazine* 20 (1969) 1213.
- [89] K. H. G. Ashbee, F. C. Frank. Dislocations in the fluorite structure. *Philosophical Magazine* 21 (1970) 211.
- [90] W. A. Brantley, C. L. Bauer. Geometric analysis of charged dislocations in the fluorite structure. *Physica Status Solidi* 40 (1970) 707.
- [91] P. Fossati, L. Van Brutzel, B. Devincere. Molecular Dynamics simulation of dislocations in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013) 359.
- [92] N. D. Morelon, D. Ghaleb, J. M. Delaye, L. Van Brutzel. A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide. *Philosophical Magazine* 83 (2003) 1533.
- [93] P. Fossati. Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du combustible nucléaire : modélisation atomistique de la déformation du dioxyde d'uranium. Thèse : Science des Matériaux, Ecole Centrale Paris, 2012.
- [94] C. Roy, Thèse, Université de Londres 1962.

- [95] P. T. Sawbridge, E. C. Sykes. Electrostatic charges on dislocations in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials* 35 (1970) 122.
- [96] A. Le Prioux, P. Fossati, S. Maillard, T. Jourdan, P. Maugis. Empirical potential simulations of interstitial dislocation loops in uranium dioxide. Soumis à *Journal of Nuclear Materials* 2016.
- [97] R. J. Gaboriaud, M. Boisson, J. Grilhe. Calculation of stacking fault energy in the fluorite structure. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8 (1975) 3499.
- [98] E. J. Rapperport, A. M. Huntress. Deformation modes of single crystal uranium dioxide from 700 °C to 1900 °C. U.S. At. Energy Comm. NMI-1242 (1960) 1-29.
- [99] K. H. G. Ashbee. Stacking faults in uranium dioxide. Proceedings of the Royal Society of London, A280 (1964) 37-46.
- [100] C. S. Yust, C. J. McHargue. Dislocation substructures in deformed uranium dioxide single crystals. *Journal of Nuclear Materials* 31 (1969) 121.
- [101] A. Alamo, J. M. Lefebvre, J. Soullard. Déformation plastique du bioxyde d'uranium : Observation des sous-structures de dislocations [Plastic deformation of uranium dioxide: observation of dislocation sub-structures]. *Journal of Nuclear Materials* 75 (1978) 145.
- [102] C. Sabathier, C. Onofri. Caractérisation de la nature des défauts étendus dans UO<sub>2</sub> induits par l'irradiation. Note technique CEA/DEN/CAD/DEC/SESC/LLCC NT 15-010 – Indice 0, 2015.
- [103] D. C. Parfitt, C. L. Bishop, M. R. Wenman, R. W. Grimes. Strain fields and line energies of dislocations in uranium dioxide. *Journal of Physics : Condensed Matter* 22 (2010) 175004.
- [104] J. Soullard. Mise en évidence de boucles de dislocation imparfaites dans des échantillons de bioxyde d'uranium irradiés. *Journal of Nuclear Materials* 78 (1978) 125.
- [105] W. Y. Chen, J. Wen, M. A. Kirk, Y. Miao, B. Ye, B. R. Kleinfeldt, A. J. Oaks, J. F. Stubbins. Characterization of dislocation loops in CeO<sub>2</sub> irradiated with high energy Krypton and Xenon. *Philosophical Magazine* 93 (2013) 4569.
- [106] D. S. Aidhy, P. C. Millett, T. Desai, D. Wolf, S. R. Phillpot. Kinetically evolving irradiation-induced point defect clusters in UO<sub>2</sub> by molecular dynamics simulation. *Physical Review B* 80 (2009) 104107.



[107] K. Yasunaga, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sonoda. Nucleation and growth of defect clusters in CeO<sub>2</sub> irradiated with electrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 250 (2006) 114.

[108] A. Claverie, B. Colombeau, G. Ben Assayag, C. Bonafos, F. Cristiano, M. Omri, B. de Mauduit. Thermal evolution of extended defects in implanted Si: impact on dopant diffusion. *Materials Science in Semiconductor Processing* 3 (2000) 269.

[109] F. Cristiano, B. Colombeau, J. Grisolia, B. de Mauduit, F. Giles, M. Omri, D. Skarlatos, D. Tsoukalas, A. Claverie. Influence of the annealing ambient on the relative thermal stability of dislocation loops in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 178 (2001) 84.

[110] D. S. Gelles, A Frank loop unfauling mechanism in fcc metals during neutron irradiation. Proceedings of the International Conference on dislocation modelling of physical systems, HEDL-SA-2078, 1980.

[111] Hj. Matzke, A. Turos. Surface damage in UO<sub>2</sub> due to mechanical polishing and ion bombardment. *Journal of Nuclear Materials* 114 (1983) 349.

[112] C. Sabathier, P. Garcia. Préparation de lames minces d'UO<sub>2</sub> polycristallin pour la caractérisation par microscopie électronique en transmission. Note Technique SESC/LLCC 04 - 013, 2004.

[113] A. J. Manley. Transmission electron microscopy of irradiated UO<sub>2</sub> fuel pellets. *Journal of Nuclear Materials* 27 (1968) 216.

[114] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A. M. Lamoise, H. Bernas. A medium energy facility for variable temperature implantation and analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189 (1981) 193.

[115] M. O. Ruault, J. Chaumont, H. Bernas. Transmission electron microscopy study of ion implantation induced Si amorphization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209/210 (1983) 351.

[116] E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, R. Meunier. ARAMIS: an Accelerator for Research on Astrophysics, Microanalysis and Implantation in Solids. *Materials Science and Engineering B* 2 (1989) 217.

[117] L. Beck, Y. Serruys, S. Miro, P. Trocellier, E. Bordas, F. Leprêtre, D. Brimbal, T. Loussouarn, H. Martin, S. Vaubaillon, S. Pellegrino and D. Bachiller-Perea. Ion irradiation and

radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility. *Journal of Materials Research* 30 (2015) 1183.

[118] Cours M1-MP057 par N. Menguy. Microscopie Electronique en Transmission, Diffraction, Imagerie, Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés.

[119] Diffraction [en ligne]. Disponible sur :  
<http://mon.univmontp2.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX01BU0NfMTJfLV9NRVRfMi5wZGY%3D&cidRest=true&cidReq=PMAT62> (consulté le 20/01/2016).

[120] M. Karlik, B. Jouffrey. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission. Formation des images. M4 135.

[121] Contraste ligne de dislocation [en ligne]. Disponible sur :  
<http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html> (consulté le 20/01/2016).

[122] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, III Imaging, Springer, 1996.

[123] P. M. Kelly, R. G. Blake. The determination of dislocation loop plane normals by transmission electron microscopy. *Physica Status Solidi (a)* 25 (1974) 599.

[124] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, Electron microscopy of thin crystals, New York Plenum Press, London Butterworths, 1967.

[125] Electron Diffraction, version 7.2 (06/03/2006). J. P. Morniroli, LMPCM UMR CNRS 8517 USTL & ENSCL.

[126] R. F. Egerton. Electron-loss spectroscopy in the electron microscope. Third edition, Springer, 2011.

[127] C. Degueldre, R. Schaeublin, J. Krbanjevic, E. Minikus. Electron energy loss spectroscopy investigation through a nano ablated uranium dioxide sample. *Talanta* 106 (2013) 408.

[128] P. B. Hirsch, J. W. Steeds, N.P.L Symposium No. 15, p 39. London; H.M.S.O, 1964.

[129] R. C. Belin, M. Strach, T. Truphémus, C. Guéneau, J.-C. Richaud, J. Rogez. *In situ* high temperature X-Ray diffraction study of the phase equilibria in the UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 407.

- [130] H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65.
- [131] J. Rodriguez-Carvajal, Introduction to the program FullProf: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data, 2004.
- [132] I. Fritz. Elastic properties of  $\text{UO}_2$  at high pressure. *Journal of Applied Physics* 47 (1976) 4353.
- [133] G. K. Williamson, W. H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22.
- [134] H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels. Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening. *Journal of Applied Crystallography* 15 (1982) 308.
- [135] G. Dolling, R. A. Cowley, A. D. B. Woods. *Can. J. Phys.* 43 (1965) 1397.
- [136] R. A. Cowley, G. Dolling. Magnetic Excitations in Uranium Dioxide. *Physical Review* 167 (1968) 464.
- [137] S. D. Senanayake, R. Rousseau, D. Colegrave, H. Idriss. The reaction of water on polycrystalline  $\text{UO}_2$ : Pathways to surface and bulk oxidation. *Journal of Nuclear Materials* 342 (2005) 179.
- [138] T. Livneh, E. Sterer. Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in  $\text{UO}_2$ . *Physical Review B* 73 (2006) 085118.
- [139] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M. R. Ammar, P. Simon. Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut  $\text{He}^{2+}$  irradiated  $\text{UO}_2$ . *Applied Physics Letters* 100 (2012) 251914.
- [140] R. Mohun. Characterizing the evolution of spent nuclear fuel during long term interim storage using Raman spectroscopy. Note technique CEA/DEN/CAD/DEC/SESC/LLCC NT 16-004 – Indice 0, 2016.
- [141] CaRIne. C. Boudias, D. Monceau, 1989-1998.
- [142] C. T. Kelly. Iterative Methods for Optimization. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, Society for Industrial and Applied Mathematics Philadelphia, 1999.

- [143] H. Föll, M. Wilkens. A simple method for the analysis of dislocation loops by means of the inside-outside contrast on transmission electron micrographs. *Physica Status Solidi (a)* 31 (1975) 519.
- [144] O. A. Maslova. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Thèse : Physique des Matériaux, Université d'Orléans, 2014.
- [145] J. D. Axe, G. D. Pettit. Infrared Dielectric Dispersion and Lattice Dynamics of Uranium Dioxide and Thorium Dioxide. *Physical Review* 151 (1966) 676.
- [146] L. Desgranges G. Guimbretière, P. Simon, F. Duval, A. Canizares, R. Omnee, C. Jégou, R. Caraballo. Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO<sub>2</sub> irradiated by 25 MeV He<sup>2+</sup> ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 327 (2014) 74.
- [147] L. Van Brutzel, J. P. Crocombette, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 981:0981-JJ01-01, 2007.
- [148] B. Ye. Formation and growth of irradiation-induced defect structures in ceria. Thèse, Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [149] K. Nogita, K. Hayashi, K. Une, K. Fukuda. Depth profiles of damage accumulation in UO<sub>2</sub> and (U,Gd)O<sub>2</sub> pellets irradiated with 100 MeV iodine ions. *Journal of Nuclear Materials* 273 (1999) 302.
- [150] D. T. Keating, A. N. Goland. *Journal of Applied Physics* 39 (1968) 6018.
- [151] A. N. Goland, D. T. Keating. Lattice Parameter, Volume, and Length Changes in Crystals Containing Dislocation Loops. *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 814.
- [152] M. A. Krivoglaz. X-Ray and Neutron Diffraction in Non ideal Crystals, Springer, Berlin, 1995, Chapitres 3 et 4.
- [153] J. R. Willis, R. Bullough, A. M. Stoneham. The effect of dislocation loops on the lattice-parameter, determined by X-ray-diffraction. *Philosophical Magazine A* 48 (1983) 95.
- [154] W. J. Weber, D. M. Duffy, L. Thomé, Y. Zhang. The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 19 (2015) 1.
- [155] Lionel Thomé, A. Debelle, F. Garrido, S. Mylonas, B. Décamps, C. Bachelet, G. Sattonnay, S. Moll, S. Pellegrino, S. Miro, P. Trocellier, Y. Serruys, G. Velisa, C. Grygiel, I. Monnet, M.

Toulemonde, P. Simon, J. Jagielski, I. Jozwik-Biala, L. Nowicki, M. Behar, W.J. Weber, Y. Zhang, M. Backman, K. Nordlund, F. Djurabekova. Radiation effects in nuclear materials: Role of nuclear and electronic energy losses and their synergy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 307 (2013) 43.

[156] J. Spino, D. Papaioannou. Lattice parameter changes associated with the rim-structure formation in high burn-up UO<sub>2</sub> fuels by micro X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials* 281 (2000) 146.

[157] I. L. F. Ray, H. Thiele, H.J. Matzke, *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, (Ed. S.E. Donnelly, J.H Evans), 457 (1991), Plenum Press, New York.

[158] Communication privée de E. Castelier, juin 2016.

[159] C. Lemaignan. *Science des matériaux pour le nucléaire*. EDP Sciences, 2004.

# Annexe 1

## Les réacteurs à eau pressurisée (REP)

Le parc nucléaire mondial compte 437 réacteurs nucléaires en fonctionnement, répartis dans 30 pays. Plus de 60 % de ces tranches sont des **réacteurs à eau pressurisée (REP)**, comme celles installées en France. Parmi les 58 REP français, 34 délivrent une puissance électrique de 900 MWe (MégaWatt électrique), 20 une puissance de 1300 MWe et 4 une puissance de 1450 MWe. Actuellement, ces installations fournissent près de 77 % de l'électricité produite en France.

### I. Fonctionnement des REP

La production d'électricité des centrales nucléaires est basée sur la transformation de chaleur en électricité. La production de chaleur est assurée par des réactions nucléaires, la fission des noyaux atomiques, qui libèrent une énergie de l'ordre de 200 MeV par fission. Cette énergie est récupérée en faisant circuler de l'eau dans le cœur du réacteur. Cette eau est confinée dans un circuit fermé, appelé le *circuit primaire*. L'eau du circuit primaire chauffe l'eau contenue dans un autre circuit, le *circuit secondaire*, à travers des échangeurs de chaleur appelés *générateurs de vapeur*. L'eau est alors transformée en vapeur, et la pression de cette vapeur permet de faire tourner une turbine couplée à un alternateur qui produit l'électricité (Cf **Figure 1**).

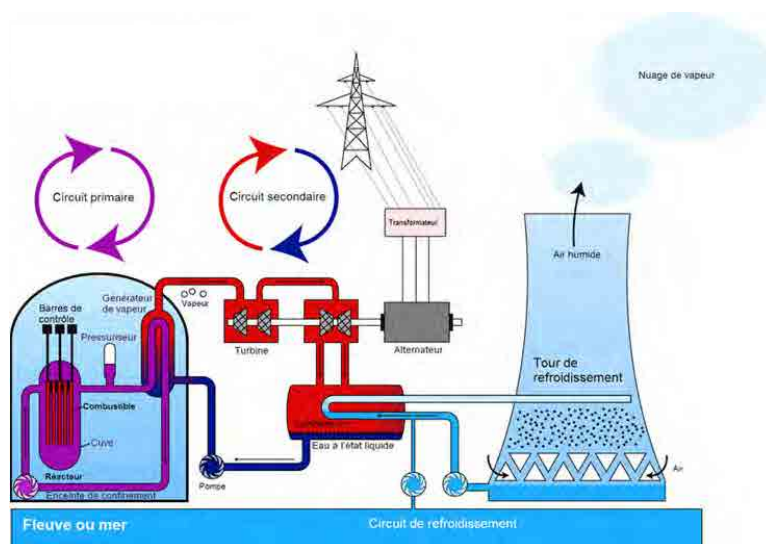


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée [1].

## II. Les différents éléments des REP

Un réacteur nucléaire à eau pressurisée comprend essentiellement :

- Un **cœur** à base de combustible, qui contient les éléments fissiles (principalement  $^{235}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ ). Les nucléides fissiles, sous l'impact d'un neutron, fissionnent en libérant de l'énergie et en créant deux à trois neutrons ainsi que des produits de fissions. Les neutrons ainsi créés permettent de fissionner à nouveau d'autres nucléides fissiles. C'est cette réaction que l'on nomme *réaction en chaîne*.
- Un **modérateur**, jouant le rôle de ralentisseur de neutrons. En effet, la probabilité pour qu'un noyau fissile subisse la fission (appelée *section efficace de fission*) croît de façon importante si l'énergie du neutron qui le heurte se situe dans la plage de quelques eV. Comme l'énergie moyenne des neutrons émis lors de la fission est élevée (environ 2 MeV), un modérateur est utilisé pour les ralentir par chocs successifs avant leur capture par la matière fissile. On parle alors de réacteurs à neutrons thermiques, car leur énergie (< 1 eV) est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique du milieu dans lequel ils évoluent.
- Un **fluide caloporteur**, qui évacue la chaleur produite au sein du combustible. Dans les REP, de l'eau sous haute pression (environ 150 bar) est utilisée à la fois comme fluide caloporteur, ainsi que comme modérateur.

## III. Description du cœur des REP

Le matériau constituant le combustible des REP est soit du **dioxyde d'uranium enrichi**, soit un oxyde mixte d'uranium et de plutonium. Le combustible des REP se présente sous forme de **pastilles** (hauteur = 13 mm et diamètre = 8 mm) obtenues par pressage puis frittage à 1700 °C d'une poudre d' $\text{UO}_2$  et/ou de  $\text{PuO}_2$  (Cf **Figure 2**). La stœchiométrie (rapport oxygène/uranium) visée des pastilles d' $\text{UO}_2$  industrielles est égale à  $2,00 \pm 0,01$ , et la densité visée est voisine de  $95 \% \pm 0,5 \%$  de la densité théorique (pour à la fois garantir une faible re-densification, et accommoder le gonflement de la pastille sous irradiation en réacteur). Or les poudres d' $\text{UO}_2$  frittées seules peuvent atteindre des valeurs de densité supérieures à 98 %. Pour atteindre la densité visée, des produits organiques se décomposant au frittage et laissant une porosité (pyrogènes) sont ajoutés à la poudre d' $\text{UO}_2$ .



Figure 2 : Pastilles d'UO<sub>2</sub>.

Les pastilles sont empilées et maintenues dans des **gaines** en alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. L'alliage le plus couramment utilisé jusqu'à ce jour en REP a été le Zircaloy-4, mais il est actuellement remplacé par de nouveaux alliages à base de zirconium – niobium, aussi appelés M5, plus résistants à la corrosion. La gaine constitue la première barrière permettant d'éviter la dissémination des produits de fission et de l'oxyde d'uranium. L'ensemble (pastilles et gaine) est appelé **crayon**. Les crayons (longueur d'environ 4 m) sont agencés sous forme d'**assemblages** dont la tenue mécanique est assurée par des grilles (Cf **Figure 3**). Selon les modèles de REP, entre 120 et 250 assemblages combustibles sont placés dans la cuve du réacteur.

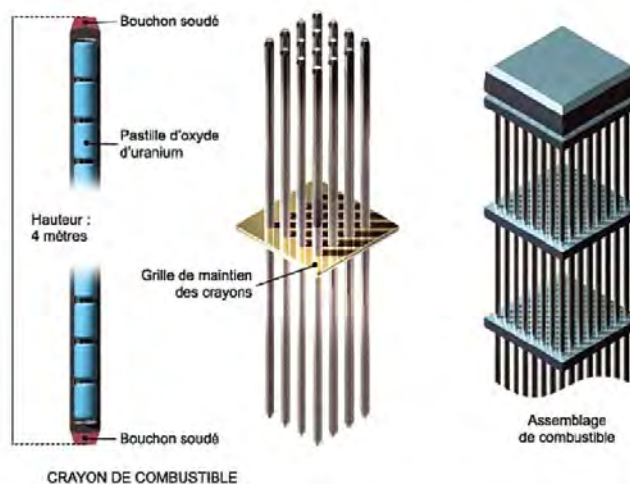


Figure 3 : Schéma d'un crayon et d'un assemblage combustible [2].

Actuellement le combustible reste en réacteur pendant 3 ou 4 cycles d'environ 300 jours chacun. A la fin de chaque cycle de fonctionnement, la disposition des assemblages est modifiée et ils sont rechargés par tiers ou par quart. Le combustible produit au maximum une énergie d'environ 50 GW.j.t<sub>U</sub><sup>-1</sup> (GigaWatt jour par tonne d'uranium).



*Annexe 1 – Les réacteurs à eau pressurisée*

[1] Réacteur à Eau Pressurisée [**en ligne**]. Disponible sur :

[http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur\\_%C3%A0\\_eau\\_pressuris%C3%A9](http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9acteur_%C3%A0_eau_pressuris%C3%A9)

(Consulté le 09.01.2014).

[2] Crayon combustible [**en ligne**]. Disponible sur :

<http://diren.mines-paristech.fr/Sites/ISIGE/uved/risques/2.2.1/html/2.html>

(Consulté le 09.01.2014)

## Annexe 2

---

### Evolution macroscopique du combustible sous irradiation

#### I. Fissuration des pastilles

Au cours de l'irradiation, l'apparition de nombreux défauts ponctuels et agrégés (cavités et dislocations) ainsi que l'implantation des produits de fission (PF) dans l' $UO_2$ , entraîne une dégradation progressive mais très nette de la conductivité thermique. Cette **baisse de la conductivité thermique**, combinée avec à la dissipation de l'énergie au sein du matériau et les conditions d'échange avec le caloporteur à la surface de la gaine, contribue à augmenter le gradient thermique radial dans le combustible. La différence de température entre le centre d'une pastille et sa périphérie, varie fortement au cours d'une irradiation, et est de l'ordre de 500 à 700 °C.

Ce **fort gradient de température** induit des dilatations différentielles entre le centre et la périphérie de la pastille, et conduit à plusieurs effets : une déformation viscoplastique (**fluage**) au niveau du centre de la pastille qui est en compression, et un comportement fragile au niveau de la périphérie qui est en traction et où apparaissent des **fissures** radiales et transversales dès la première montée en puissance. De plus, sous l'effet des contraintes élastiques induites par le champ de température, les pastilles ne restent pas cylindriques mais adoptent une forme particulière dite « de diabolo ».

#### II. Gonflement

Dès les premiers temps en réacteur, l'irradiation provoque la disparition des porosités de taille inférieure à 2 ou 3  $\mu m$  issues du frittage. En effet, l'interaction des pointes de fission avec des pores du matériau disperse des lacunes dans le réseau. La diffusion de ces lacunes jusqu'aux joints de grains conduit à une densification globale du matériau. Cela se traduit dans un premier temps, par une contraction du matériau.

Ensuite, la création par fission de deux atomes à partir d'un seul noyau lourd conduit à un **gonflement du combustible**. De plus, les PF gazeux (xénon et krypton) peuvent dans certaines conditions former des bulles qui participent au gonflement global des pastilles. Ainsi, après un taux de combustion d'environ 15 GWj/t, la densité initiale étant à nouveau atteinte. Ce gonflement du combustible, ainsi que la réduction du diamètre de la gaine par fluage sous irradiation (du fait de la pression du caloporteur), conduit à une **fermeture du jeu combustible / gaine**. Un contact de plus en plus étendu se développe donc entre le combustible et la gaine. Il est

presque complet autour de 30 GWj/t. La **Figure 1** illustre l'évolution d'une pastille d' $UO_2$  au cours de l'irradiation.

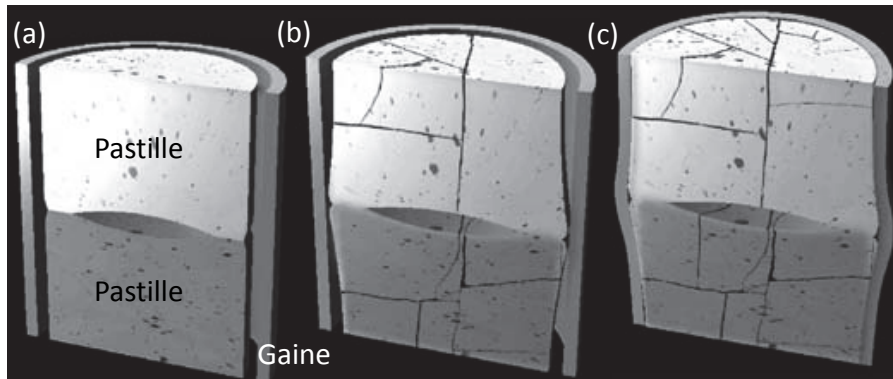


Figure 1 : Représentation de la facturation, de la mise en diablo et de l'évolution du jeu entre les pastilles et la gaine pendant l'irradiation ; (a) pastilles et gaine avant irradiation, (b) après 1 cycle d'irradiation, (c) en fin d'irradiation (> 3 cycles) [1].

### III. Relâchement des PF gazeux

De plus, tout au long de l'irradiation, des PF gazeux (principalement le xénon et le krypton) sont relâchés par la céramique vers les volumes libres du crayon. Le premier des phénomènes impliqués dans ce relâchement est la diffusion athermique et l'éjection des PF gazeux aux surfaces libres du combustible, par les cascades de déplacements. Ils représentent une fraction faible de la totalité des PF gazeux produits dans le combustible. Ce phénomène est en augmentation constante, au cours de l'irradiation, du fait de l'augmentation de la teneur en PF gazeux du combustible et de l'évolution des surfaces libres. Au-delà d'un taux de combustion de 30 GWj/t, le taux de **relâchement des gaz** augmente plus vite et dépend nettement de la température du combustible. Des mécanismes de diffusion thermiquement activés des atomes de gaz en solution solide dans les grains et de formation de chemins de relâchement par les joints de grains du combustible sont alors mis en cause. En effet les atomes de gaz vont former des bulles intergranulaires, qui grossissent et s'interconnectent libérant par percolation le gaz qu'elles contiennent. La conséquence de ce relâchement est une **augmentation de la pression dans les volumes libres**.

### IV. Formation de la structure RIM

Enfin, dans les réacteurs à eau pressurisée, certains des neutrons émis par la fission se ralentissent par chocs successifs avec les atomes du modérateur. Compte tenu des résonances dans les sections efficaces de capture de l'uranium 238 (c'est-à-dire que le neutron apporte exactement l'énergie nécessaire à la formation d'un état excité du noyau cible), ces neutrons épithermiques

vont être capturés par les atomes d'uranium 238, dès qu'ils en rencontrent, c'est-à-dire en périphérie. Peu à peu, la périphérie du combustible va donc être enrichie en plutonium 239. Ce plutonium étant fissile, la périphérie (RIM) s'enrichit en matière fissile. A fort taux de combustion moyen ( $BU = 45 \text{ GW.j.t}_u^{-1}$ ), on obtiendra dans cette zone périphérique un taux de combustion local très élevé ( $BU = 150 \text{ GW.j.t}_u^{-1}$ ). De plus la périphérie étant la région la moins chaude de la pastille (environ  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le recuit des défauts d'irradiation et la diffusion des produits de fission est la plus faible. Il apparaît donc dans cette zone, lorsque les défauts d'irradiation se sont suffisamment accumulés, une microstructure particulière appelée **RIM structure** ou **High Burn up Structure (HBS)**, illustrée par la *Figure 2*.

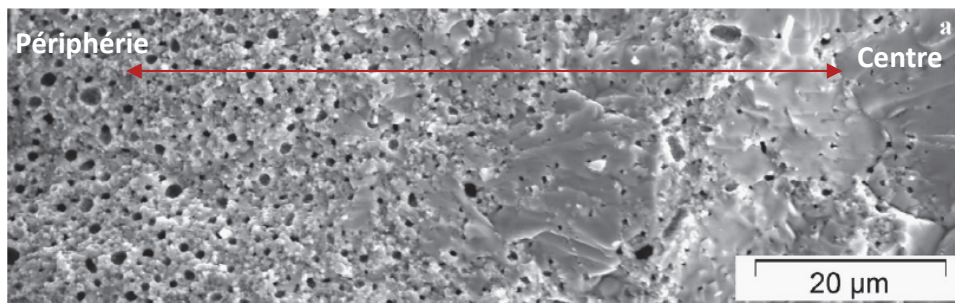


Figure 2 : Fractographie MEB d'une pastille d' $UO_2$  irradiée en pile à  $73 \text{ GWj/t}$ , illustrant la High Burn-up Structure [2].

Cette structure est caractérisée par une subdivision, ou une recristallisation des grains selon les auteurs, ainsi que par une redistribution des gaz de fission et des défauts étendus. La taille des grains initiale, de l'ordre de  $5$  à  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , est complètement modifiée. On observe des grains très fins entre  $0,1$  et  $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ , ainsi qu'une très importante concentration de microporosités intergranulaires (la fraction de porosité peut dépasser  $20 \%$  dans la HBS), contenant les gaz de fission et très pressurisées [2]. Il se forme également des précipités de produits de fission métalliques. La microstructure des grains subdivisés ne présente plus de défauts étendus.

D'après les travaux de Sonoda *et al.* [3], pour observer cette structure RIM le taux de combustion limite à atteindre est compris entre  $55$  et  $82 \text{ MWj/kgU}$ , et la température à ne pas dépasser est de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En effet, au-dessus d'une telle température le recuit des défauts deviendrait significatif pour que leur accumulation soit suffisante pour initier la RIM structure.

Les mécanismes de formation de la structure RIM sont encore soumis à controverse. Deux paramètres semblent néanmoins indispensables pour observer la structure RIM : une forte concentration en produit de fission (sous forme de bulles et/ou de précipités métalliques) et un important taux d'endommagement/de déformation [3] [4] [5] [6] [7] [8]. Il est néanmoins considéré, que la subdivision des grains et la formation des nouvelles bulles contenant les gaz de fission, sont corrélées.

Un des mécanismes, proposé par Sonoda *et al.* [3], consiste en l'empilement des dislocations initié par des interactions avec les précipités de produits de fission et les bulles de gaz de fission. Ce réarrangement des dislocations en mur de dislocations (polygonisation) conduit à la formation de sous-joints de grain faiblement désorientés et ancrés de bulles de gaz de fission. Jonnet considère également que la formation de la RIM structure a lieu par polygonisation [6]. Ce modèle s'appuie sur la nucléation, le grossissement et l'accumulation des lignes de dislocation pouvant glisser, et des boucles de dislocation interstitielles ; les premières étant nécessaires à l'empilement des dislocations et les suivantes la conséquence de la redistribution des défauts ponctuels dans le combustible. Le modèle développé par Baranov *et al.* [9], basé sur la dynamique des dislocations, permet d'observer la formation de murs de dislocations à partir des densités obtenues expérimentalement.

D'une manière ou d'une autre, il semble que les dislocations soient impliquées dans les mécanismes de formation de la structure RIM. Il a d'ailleurs été montré par différentes études [10] [11] [12], que des réseaux de dislocations enchevêtrées sont présents à haute fluence.

[1] Les combustibles nucléaires, Monographies DEN, Éditions le Moniteur, 2008.

[2] J. Noirot, L. Desgranges, J. Lamontagne. Detailed characterizations of high burn-up structures in oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 318.

[3] T. Sonoda, M. Kinoshita, I. L. F. Ray, T. Wiss, H. Thiele, D. Pellottiero, V. V. Rondinella, H. Matzke. Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up  $UO_2$  disk fuel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 622.

[4] H. Matzke, A. Tuross, G. Linker. Polygonization of single crystals of the fluorite-type oxide  $UO_2$  due to high dose ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 91 (1994) 294.

[5] J. Spino, D. Baron, M. Coquerelle, A. D. Stalios. High burn-up rim structure: evidences that xenon-depletion, pore formation and grain subdivision start at different local burn-ups. *Journal of Nuclear Materials* 256 (1998) 189.

[6] J. Jonnet. A contribution to the understanding of the high burn-up structure formation in nuclear fuels. Thèse : Mécanique et Energétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.

[7] D. Baron, M. Kinoshita, P. Thevenin, R. Largenton. Discussion about HBS transformation in high burn-up fuels. *Nuclear Engineering and Technology* 41 (2009) 199.

[8] K. Nogita, K. Une. Irradiation-induced recrystallization in high burn-up  $UO_2$  fuel. *Journal of Nuclear Materials* 226 (1995) 302.

[9] V. G. Baranov, A. V. Lunev, A. V. Tenishev, A. V. Khlunov. Interaction of dislocations in  $UO_2$  during high burn-up structure formation. *Journal of Nuclear Materials* 444 (2014) 129.

*Annexe 2 – Evolution macroscopique du combustible UO<sub>2</sub> en réacteur*

[10] A. D. Whapham, B. E. Sheldon. Radiation damage in uranium dioxide. *Philosophical Magazine* 12 (1965) 1179.

[11] C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot. *In situ* TEM Study of Temperature-induced Fission Product Precipitation in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 3027.

[12] L. F. He, M. Gupta, C. A. Yablinsky, J. Gan, M. A. Kirk, X. M. Bai, J. Pakarinen, T. R. Allen. *In situ* TEM observation of dislocation evolution in Kr-irradiated UO<sub>2</sub> single crystal. *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013) 71.

## Annexe 3

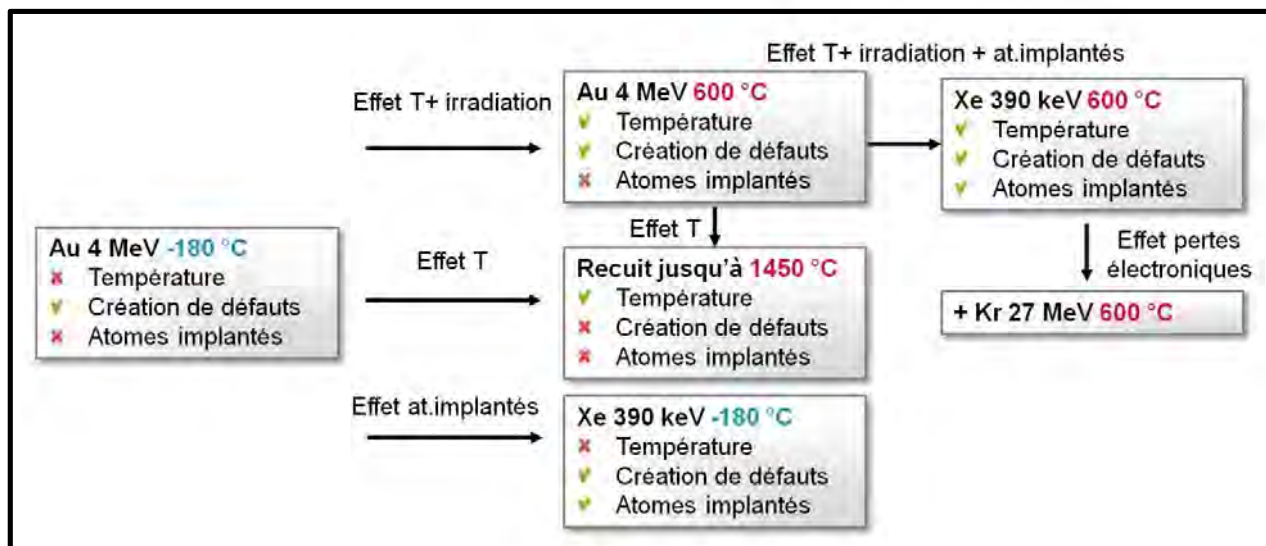
## Liste des échantillons étudiés

Ions Energie Fluence (i/cm <sup>2</sup> ) Température d'irradiation (°C)	Température (°C) Temps de recuit	Accélérateur ou implanteur ionique	Forme de l'échantillon	Profondeur d'implantation	Dommage moyen induit sur la zone sondée	% moyen d'at./at.UO <sub>2</sub> sur la zone sondée	Caractérisation
Kr 4 MeV $5 \times 10^{15}$ 25	600-12 h 1500-2 h	InESS	Disque massif	2 µm	8,4	0,035	DRX, MET (FIB : SERMA)
Kr 4 MeV $5 \times 10^{15}$ 600	/	ÉPIMÉTHÉE JANNuS Saclay	Disque massif	2 µm	8,4	0,035	DRX, MET (FIB : SERMA)
Kr 27 MeV $5 \times 10^{15}$ 600	/	ÉPIMÉTHÉE JANNuS Saclay	Disque massif	5 µm	4,1 (3 µm)	0,0015	DRX, MET (FIB : SERMA)
Kr 4 MeV $1,3 \times 10^{17}$ 500	/	ÉPIMÉTHÉE JANNuS Saclay	Disque massif	2 µm	218	0,90	DRX, Raman, MET, (FIB : SERMA)
Kr 4 MeV $6,8 \times 10^{15}$ -160	800-15 min	ÉPIMÉTHÉE JANNuS Saclay	Disque massif	2 µm	11,4	0,047	Raman
Xe 390 keV $5 \times 10^{14}$ 25	/	IRMA JANNuS Orsay	Disque massif	0,2 µm	1,7	0,034	DRX
Xe 390 keV $5 \times 10^{15}$ 25	/	IRMA JANNuS Orsay	Disque massif	0,2 µm	16,5	0,34	DRX
Xe 390 keV $5 \times 10^{14}$ 500	/	IRMA JANNuS Orsay	Disque massif	0,2 µm	1,7	0,034	DRX, MET (FIB : CP2M)
Xe 390 keV $5 \times 10^{15}$ 500	/	IRMA JANNuS Orsay	Disque massif	0,2 µm	16,5	0,34	DRX, MET (FIB : CP2M)
Xe 390 keV $5 \times 10^{15}$ 500 + Kr 27 MeV $2 \times 10^{15}$ 600	/	IRMA JANNuS Orsay + ÉPIMÉTHÉE JANNuS Saclay	Disque massif	5 µm	non accessible	non accessible	Raman, MET (FIB : CEMES)
Xe 390 keV $7 \times 10^{15}$ 25	1100-24 h	IRMA JANNuS Orsay	Disque massif	0,2 µm	22,9	0,48	DRX
Au 4 MeV $1 \times 10^{15}$ 25	1100-2 h	ARAMIS JANNuS Orsay	Disque massif	1 µm	4,7	0,014	DRX
Au 4 MeV $5 \times 10^{14}$ 25	/	ARAMIS JANNuS Orsay	Lame mince	/	2,8 (100 nm)	0,0011	MET (Tripode)

Annexe 3 – Liste des échantillons étudiés et plan d'expérience

Ions Energie Fluence ( $i/cm^2$ ) Température d'irradiation (°C)	Température (°C) Temps de recuit	Accélérateur ou implanteur ionique	Forme de l'échantillon	Profondeur d'implantation	Dommage moyen induit sur la zone sondée	% moyen d'at./at.UO <sub>2</sub> sur la zone sondée	Caractérisation
Au 4 MeV $1 \times 10^{15}$ 600	1400-5 min	ARAMIS JANNuS Orsay	Lame mince	/	5,6 (100 nm)	0,0022	MET (Tripode)
Au 4 MeV $1 \times 10^{15}$ -180	1450-5 min	ARAMIS JANNuS Orsay	Lame mince	/	5,6 (100 nm)	0,0022	MET (Tripode)
Au 4 MeV $5 \times 10^{13}$ -180	1450-5 min	ARAMIS JANNuS Orsay	Lame mince	/	0,28 (100 nm)	0,00011	MET (Tripode)
Xe 390 keV $5 \times 10^{14}$ 25	/	IRMA JANNuS Orsay	Lame mince	/	3 (100 nm)	0,054	MET (Tripode)
Xe 390 keV $1 \times 10^{15}$ 600	/	IRMA JANNuS Orsay	Lame mince	/	5,9 (100 nm)	0,11	MET (Tripode)
Xe 390 keV $1 \times 10^{15}$ -180	/	IRMA JANNuS Orsay	Lame mince	/	5,9 (100 nm)	0,11	MET (Tripode)
Xe 390 keV $5 \times 10^{14}$ 800	/	IRMA JANNuS Orsay	Lame mince	/	3 (100 nm)	0,054	MET (Tripode)

## Plan d'expérience





## Annexe 4

### La projection stéréographique

La projection stéréographique permet de connaître l'orientation, par rapport au faisceau d'électrons, du cristal étudié à tilt nul ; c'est-à-dire la position des traces des plans et des pôles principaux.

Le cristal est supposé placé au centre d'une sphère de centre O. Les normales aux faces,  $OP_i$ , interceptent la sphère en  $P_i$  (pôles des faces). NS est un diamètre de la sphère, normal au plan de projection (équatorial). Le point N représente le pôle nord, et le point S le pôle sud.  $p_i$  est l'intersection de  $SP_i$  avec le plan équatorial. On appelle transformée stéréographique du point  $P_i$  le point  $p_i$  (Cf **Figure 1**).

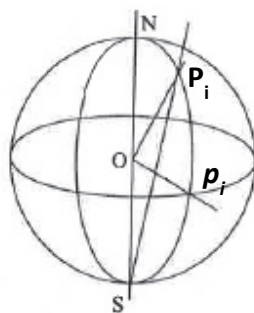


Figure 1 : Définition de la transformée stéréographique. [1]

En pratique, on utilise le logiciel CaRIne 3.1 pour construire la projection stéréographique du grain, ou un « canevas de Wulff » (Cf **Figure 2**). Il s'agit de la projection stéréographique d'un réseau de parallèles (demi-cercles parallèles à l'équateur) et de méridiens (demi-cercles reliant les pôles) tracés sur la sphère de projection selon une vision équatoriale. On obtient ainsi un réseau gradué de  $2^\circ$  en  $2^\circ$  formé de grands cercles orthogonaux à de petits cercles. Cet abaque permet de placer facilement les pôles des faces, les traces des plans et de mesurer des angles.

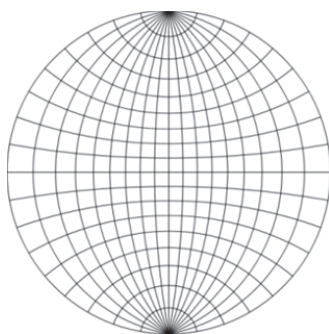


Figure 2 : Canevas de Wulff.

La représentation stéréographique est tracée sur un calque que l'on peut faire tourner au-dessus du canevas de Wulff.

Pour déterminer et placer les directions  $\langle hkl \rangle$  sur le stéréogramme, nous procédons de la manière suivante :

- Nous inclinons l'échantillon autour de son axe de tilt (axe vertical). Nous pouvons ainsi pour certains angles  $\alpha_i$  faire diffracter une seule famille de plans. Deux exemples de clichés de diffraction sont présentés sur la **Figure 3**. Le premier a été obtenu en tiltant l'échantillon de  $34^\circ$  et le second de  $-37^\circ$ .
- Pour déterminer les vecteurs de diffraction  $\mathbf{g}$  associés aux clichés de diffraction, il convient de mesurer la distance entre deux taches de diffraction. Cette distance peut être reliée à la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (donnée par exemple par le logiciel Electron Diffraction). Dans les exemples présentés sur la **Figure 3**, les deux vecteurs de diffraction sont selon des directions  $\langle 111 \rangle$  différentes.
- Afin de placer les directions  $\langle 111 \rangle$  obtenues sur le canevas de Wulff, il convient de mesurer les angles  $\gamma$  entre les directions du réseau réciproque (données par le cliché de diffraction) et l'axe de tilt du cristal (la verticale dans notre cas). La **Figure 3** illustre la mesure de ces angles pour les deux exemples. Il est de  $112^\circ$  dans le cas n°1, et de  $93^\circ$  dans le cas n°2.

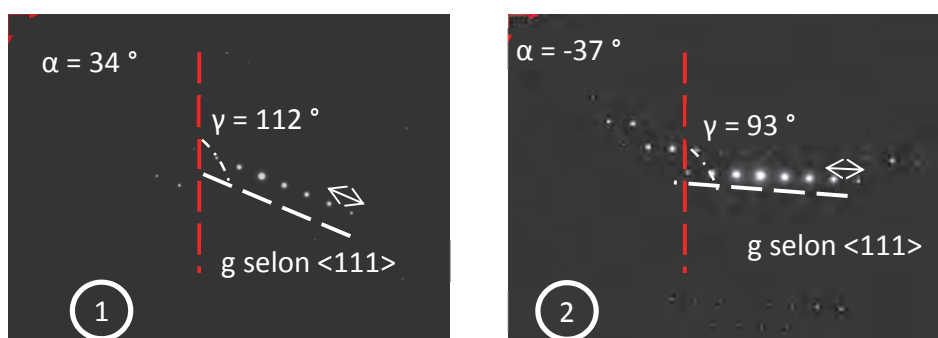


Figure 3 : Clichés de diffraction obtenus en tiltant l'échantillon en  $\alpha$  de  $34^\circ$  (image de gauche) et de  $-37^\circ$  (image de droite).

#### Annexe 4 – Représentation stéréographique

- Les deux vecteurs de diffraction, notés 1 et 2, sont ensuite placés sur le canevas de Wulff, comme indiqué sur la **Figure 4**. Lorsque les angles  $\alpha$  sont négatifs, les angles  $\gamma$  se lisent à droite sur la représentation stéréographique, sur les parallèles de couleur bleue en partant du haut,  $\gamma = 0$  étant au pôle nord. Lorsque les angles  $\alpha$  sont positifs, les angles  $\gamma$  se lisent à gauche sur la représentation stéréographique sur les parallèles de couleur orange en partant du bas,  $\gamma = 0$  étant au pôle sud.

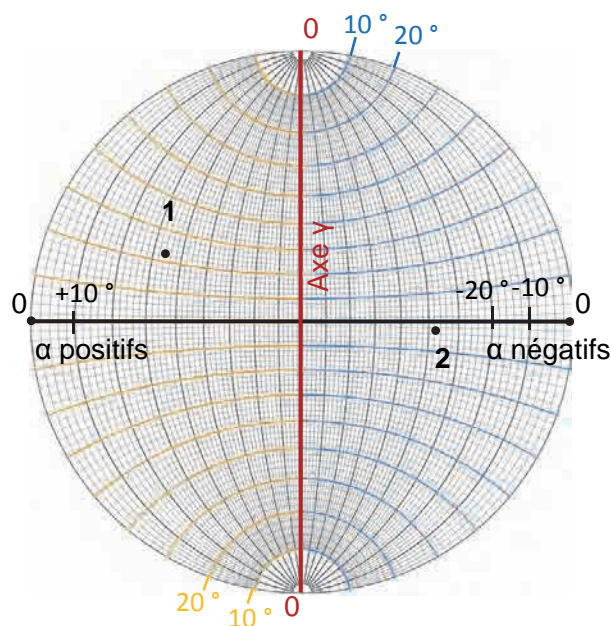


Figure 4 : Les vecteurs de diffraction 1 et 2 sont placés sur le canevas de Wulff. Point 1 ( $\alpha = 34^\circ$ ,  $\gamma = 112^\circ$ ). Point 2 ( $\alpha = -37^\circ$ ,  $\gamma = 93^\circ$ ).

Du fait de la configuration (objet mince traversé par des électrons de 200 keV), les vecteurs de diffraction sont confondus avec les normales aux plans. Pour représenter les traces de ces plans  $\{hkl\}$ , il faut :

- Déplacer les directions, préalablement placées, sur l'équateur (le diamètre principal AB). Pour cela, on fait pivoter la représentation stéréographique comme indiqué par la flèche noire de la **Figure 5** (rotation autour du centre O du cercle). La **Figure 5** illustre cette configuration pour le point 1.
- On peut alors tracer à  $90^\circ$  (axe des  $\alpha$ ) la trace des plans correspondant en suivant le méridien. Dans l'exemple de la **Figure 5** le plan  $\{111\}$  associé à la normale 1 est tracé en vert.

Annexe 4 – Représentation stéréographique

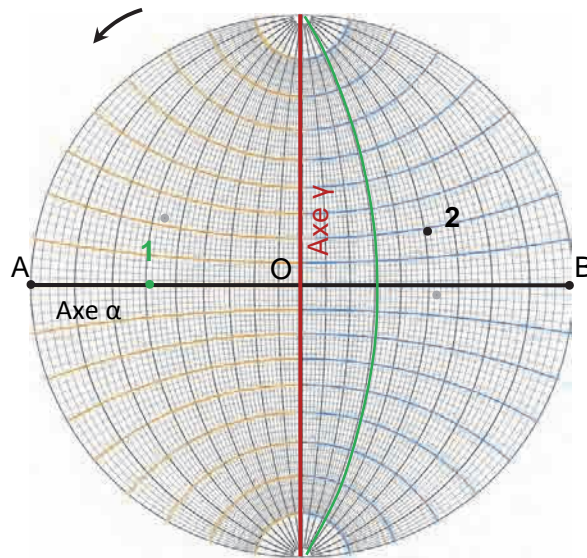


Figure 5 : Obtention de la trace du plan correspondant au point 1 (en vert). Les points en gris représentent les positions des points 1 et 2 avant la rotation pour amener le point 1 sur l'équateur.

[1] *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, J. J. Rousseau, A. Gibaud, Ed. Dunod, 3<sup>e</sup> édition, 2006.

# Annexe 5

---

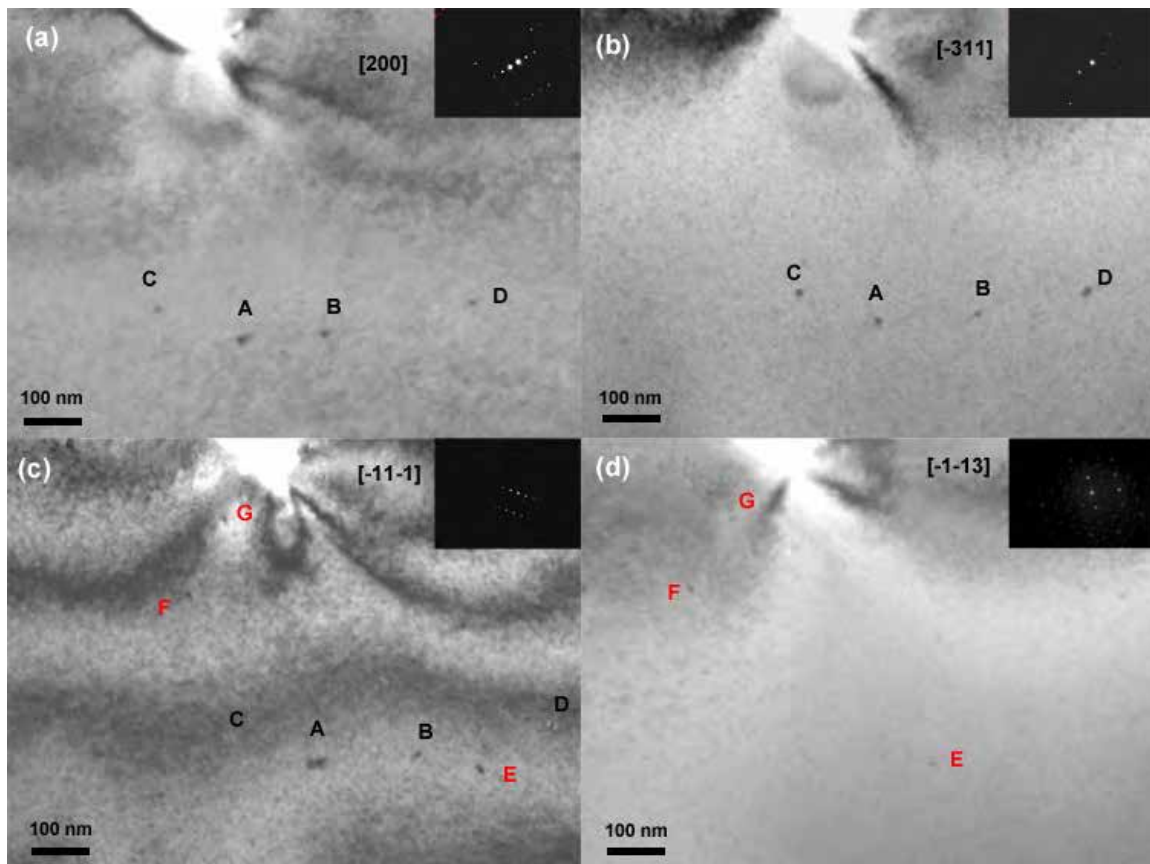
## Caractéristiques des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> irradié/implanté aux ions

<b>I. Au 4 MeV, <math>5 \times 10^{13}</math> Au/cm<sup>2</sup>, T = -180 °C .....</b>	<b>261</b>
I.1. Vecteurs de Burgers .....	261
<b>II. Xe 390 keV, <math>5 \times 10^{14}</math> Xe/cm<sup>2</sup>, T = 25 °C .....</b>	<b>262</b>
II.1. Vecteurs de Burgers.....	262
II.2. Plans d'habitat .....	265
II.3. Nature des boucles.....	274
<b>III. Xe 390 keV, <math>5 \times 10^{14}</math> Xe/cm<sup>2</sup>, T = 800 °C .....</b>	<b>277</b>
III.1. Vecteurs de Burgers .....	277
III.2. Plans d'habitat.....	278
III.3. Nature des boucles.....	279

## I. Au 4 MeV, $5 \times 10^{13}$ Au/cm<sup>2</sup>, T = -180 °C

### I.1. Vecteurs de Burgers

Deux familles de boucles peuvent être identifiées dans cet échantillon en utilisant le critère d'extinction  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ . La première famille de boucles, notées A, B, C et D, est visible avec  $\mathbf{g} = [200]$ ,  $\mathbf{g} = [\bar{3}11]$  et  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  (*Figure 1 (a, b, c)*) et invisible pour  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$  (*Figure 1 (d)*). La deuxième famille de boucles, notées E, F et G, est allumée avec  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  et  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$  et s'éteint pour  $\mathbf{g} = [200]$  et  $\mathbf{g} = [\bar{3}11]$ . En conclusion, les vecteurs de Burgers de la première et de la seconde famille de boucles sont respectivement parallèles à  $\pm [\bar{1}10]$  et  $\pm [0\bar{1}1]$ .



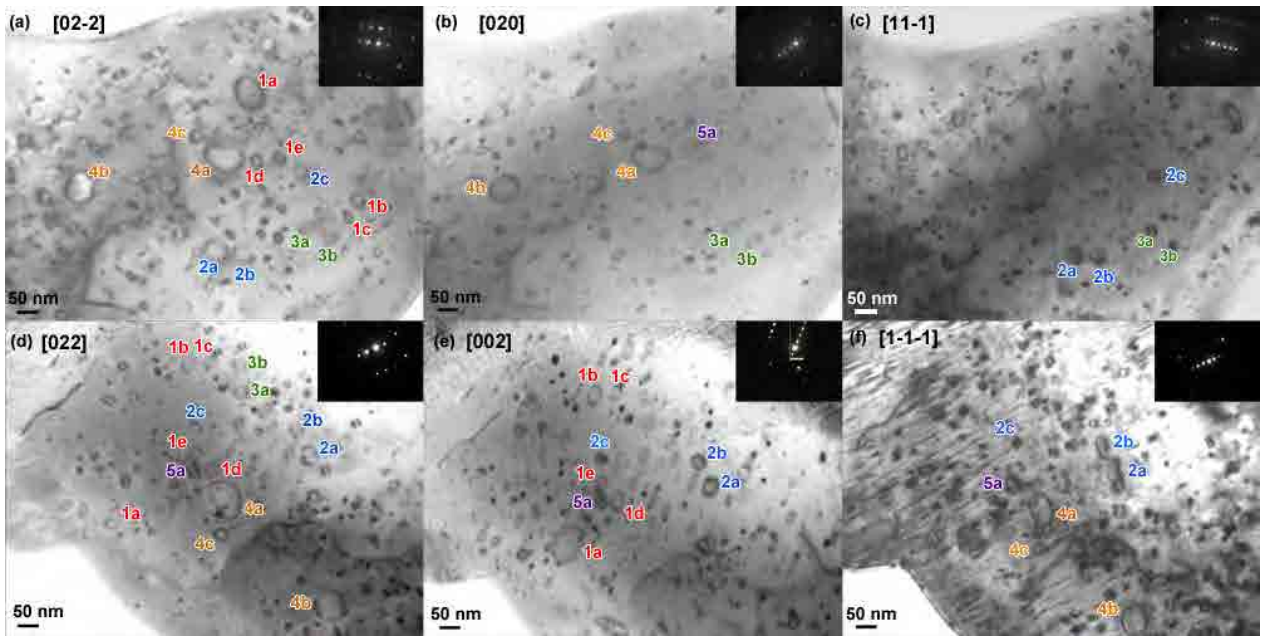
*Figure 1 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles induites dans UO<sub>2</sub> irradié avec des ions Au 4 MeV à  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> à -180 °C ; (a)  $\mathbf{g} = [200]$  extinction des boucles E, F et G, (b)  $\mathbf{g} = [\bar{3}11]$  extinction des boucles E, F et G, (c)  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  pas d'extinction, (d)  $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$  extinction des boucles A, B, C et D.*

## II. Xe 390 keV, $5 \times 10^{14}$ Xe/cm<sup>2</sup>, T = 25 °C

### II.1. Vecteurs de Burgers

Trois zones d'un même grain ont été étudiées permettant de caractériser 23 boucles de dislocation d'une taille comprise entre 10 et 80 nm.

L'analyse des extinctions révèle six familles de boucles. Les extinctions successives sont représentées sur la **Figure 2** pour la zone 1, sur la **Figure 3** pour la zone 2 et sur la **Figure 4** pour la zone 3, et sont regroupées dans le **Tableau 1**.



*Figure 2 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>. Zone 1 : les 5 premières familles sont présentes, (a)  $\mathbf{g} = [02\bar{2}]$  famille 5 éteinte, (b)  $\mathbf{g} = [020]$  familles 1 et 2 éteintes, (c)  $\mathbf{g} = [11\bar{1}]$  familles 1, 4 et 5 éteintes, (d)  $\mathbf{g} = [022]$  pas d'extinction, (e)  $\mathbf{g} = [002]$  familles 3 et 4 éteintes, (f)  $\mathbf{g} = [1\bar{1}\bar{1}]$  familles 1 et 3 éteintes.*

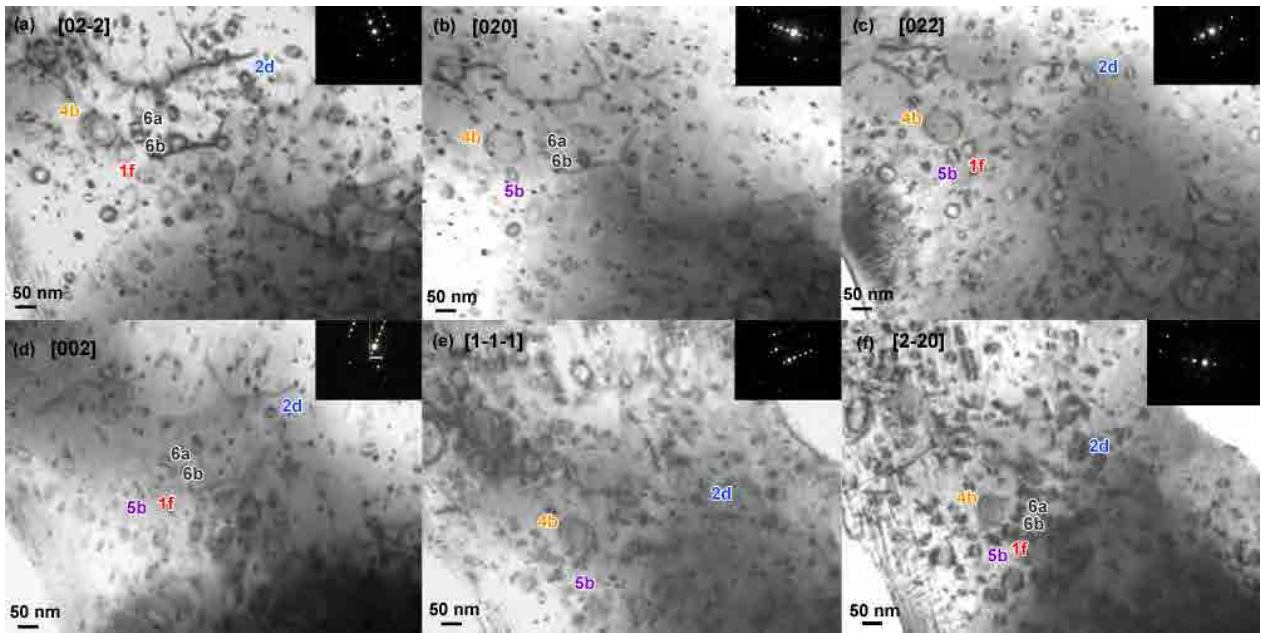


Figure 3 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 25 °C. Zone 2 : les familles 1, 2, 4, 5 et 6 sont présentes, (a)  $g = [02\bar{2}]$  famille 5 éteinte, (b)  $g = [020]$  familles 1 et 2 éteintes, (c)  $g = [022]$  famille 6 éteinte, (d)  $g = [002]$  famille 4 éteinte, (e)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  familles 1 et 6 éteintes, (f)  $g = [2\bar{2}0]$  pas d'extinction.

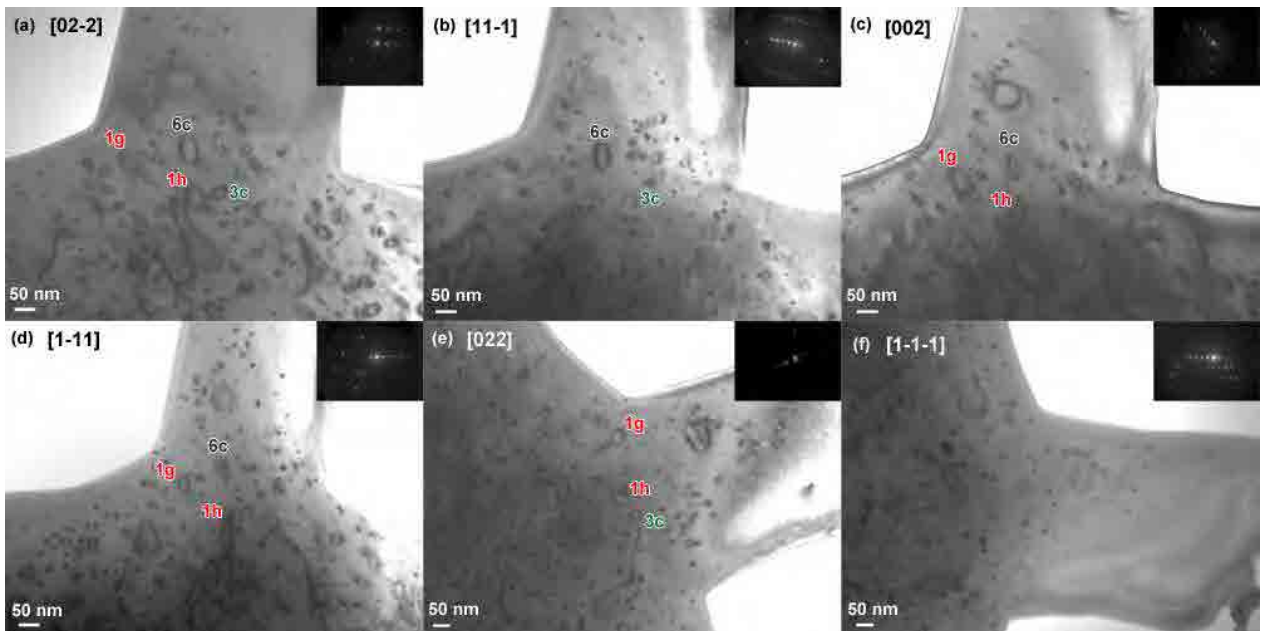


Figure 4 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 25 °C. Zone 3 : les familles 1, 3 et 6 sont présentes, (a)  $g = [02\bar{2}]$  pas d'extinction, (b)  $g = [11\bar{1}]$  famille 1 éteinte, (c)  $g = [002]$  famille 3 éteinte, (d)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  famille 3 éteinte, (e)  $g = [022]$  famille 6 éteinte, (f)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  familles 1, 3 et 6 éteintes.



Vecteur de diffraction	[02 $\bar{2}$ ]	[020]	[002]	[11 $\bar{1}$ ]	[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	[022]	[2 $\bar{2}$ 0]	Direction du vecteur de Burgers
N° famille								
1	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	$\pm [101]$
2	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	$\pm [10\bar{1}]$
3	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✗	$\pm [110]$
4	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓	$\pm [1\bar{1}0]$
5	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✓	$\pm [011]$
6	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	$\pm [01\bar{1}]$

Tableau 1 : Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les boucles de dislocation. Six familles sont ainsi identifiées. Les directions de leur vecteur de Burgers sont également présentées.

Les vecteurs de Burgers des boucles des différentes familles se déduisent facilement des extinctions en utilisant la relation  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ , sauf pour la famille 2 qui ne présente qu'une seule extinction pour  $\mathbf{g} = [010]$ .

Cependant, il est possible de déduire son vecteur de Burgers, comme illustré sur la représentation stéréographique de la **Figure 5**. Sur cette figure, les vecteurs de diffraction permettant d'obtenir le contraste des images sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de la même couleur.

- Le vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = [010]$ , encadré en rouge, éteint les boucles de la famille 2. Donc les vecteurs de Burgers possibles (perpendiculaires à ce vecteur) appartiennent au plan (010), matérialisé en rouge. Ils sont donc parallèles à  $[001]$ ,  $[101]$ ,  $[100]$  ou  $[10\bar{1}]$ .
- Or les vecteurs de diffraction  $[1\bar{1}\bar{1}]$  (encadré en noir),  $[011]$  (encadré en bleu) et  $[1\bar{1}0]$  (encadré en orange) n'éteignent pas les boucles de la famille 2, comme illustré par la **Figure 2 (f)** et par la **Figure 3 (c, f)**. Le vecteur de Burgers n'est donc pas perpendiculaire à ces directions ; il n'appartient donc pas aux plans  $(1\bar{1}\bar{1})$  (tracé en noir),  $(011)$  (tracé en bleu) et  $(1\bar{1}0)$  (tracé en orange). Ce qui élimine respectivement les directions  $[101]$ ,  $[100]$ ,  $[001]$ .
- Le seul vecteur de Burgers possible est donc parallèle à  $[10\bar{1}]$  (entouré en vert).



des boucles et  $\varphi$  la phase, sont utilisées pour interpoler les points. La solution  $\alpha_0 \equiv -\varphi [\pi]$ , correspond à l'angle de tilt pour observer les boucles rectilignes (c'est à dire dans leur plan d'habitat). Dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ , la **Figure 6 (a)** indique que les boucles auront un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv -82^\circ \pm 2^\circ [\pi]$ . En supposant que les boucles sont dans les plans principaux ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  ou  $\{111\}$ ), sur la représentation stéréographique correspondante (Cf **Figure 13**), cela correspond à la normale au plan (101).

Dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ , d'après la **Figure 6 (b)**, la solution est  $\alpha_{02} \equiv -64^\circ \pm 4^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique associée (Cf **Figure 14**), cela correspond à la normale au plan (101).

On retrouve bien la même solution dans les deux configurations. Le plan d'habitat correspond au plan (101). Les boucles de la famille 1 sont alors prismatiques.

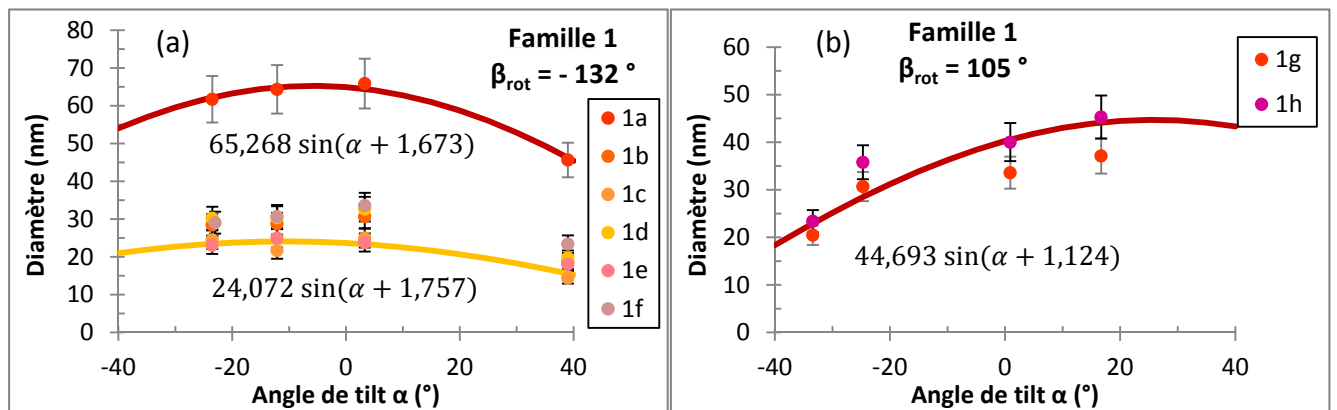


Figure 6 : Evolution du diamètre des boucles de la famille 1 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ . (a) dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ , (b) dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ .

### II.2.b. Famille 2

Pour l'étude du plan d'habitat des boucles de la famille 2, l'échantillon a subi une rotation dans son plan de  $-132^\circ$  à rapport à la configuration initiale. La **Figure 7** présente l'évolution du diamètre des boucles en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ . En procédant de la même manière que précédemment, les boucles présenteront un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv 58^\circ \pm 4^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique associée (Cf **Figure 13**), cela correspond au plan (10 $\bar{1}$ ). Les boucles de la famille 2 sont donc prismatiques également.

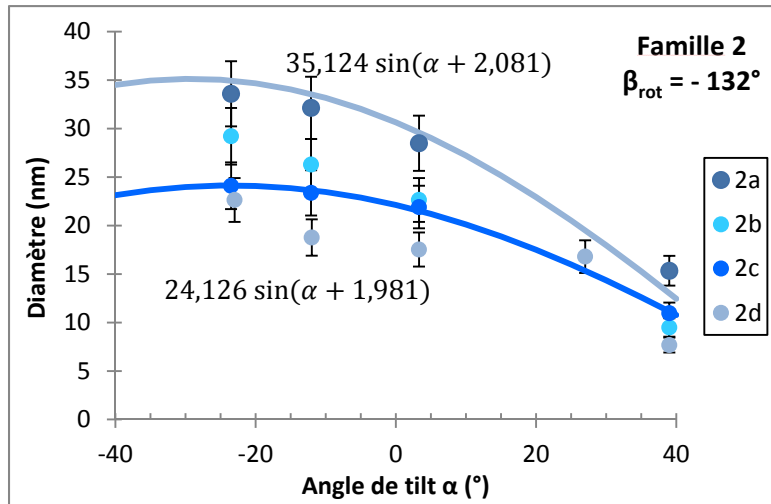


Figure 7 : Evolution du diamètre des boucles de la famille 2 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ .

### II.2.c. Famille 3

Les boucles 3a et 3b n'ont pas pu être étudiées dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$  car le nombre de points est insuffisant. En revanche, la **Figure 8** présente l'évolution du diamètre de la boucle 3c dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ . La boucle présentera un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv 62^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique (Cf **Figure 14**), cela correspond à la normal au plan (110). Ainsi, les boucles de la famille 3 seraient aussi prismatiques.

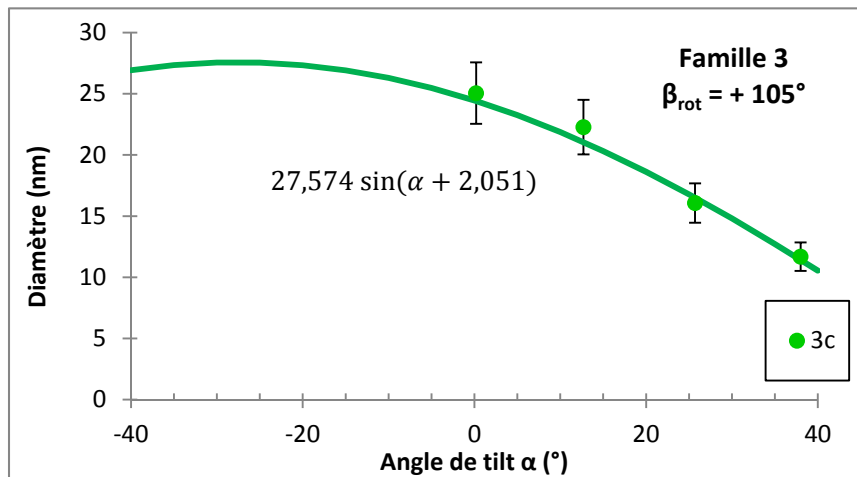


Figure 8 : Evolution du diamètre de la boucle 3c en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ .

### II.2.d. Famille 4

L'évolution du diamètre des boucles de la famille 4 est présentée sur la **Figure 9**. Dans le cas d'une rotation de  $45^\circ$ , les boucles 4a, 4b et 4c présenteraient un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv 86^\circ \pm 1^\circ [\pi]$ . Il s'agit donc du plan habitant (101) (Cf **Figure 15**).

Dans le cas d'une rotation de  $-132^\circ$ , la boucle 4b présenterait un diamètre nul lorsque  $\alpha_0 \equiv -87^\circ [\pi]$ . Cela correspond également au plan d'habitat (101) (Cf **Figure 13**). Les boucles de la famille 4 ne sont donc pas parfaitement prismatiques (leur vecteur de Burgers est hors du plan d'habitat mais n'est pas perpendiculaire à ce dernier). Par ailleurs, avec le vecteur de diffraction de diffraction  $[2\bar{2}0]$  (parallèle à leur vecteur de Burgers), la boucle 4b n'est pas rectiligne (Cf **Figure 3 (f)**) ; ce qui prouve bien qu'elle n'est pas prismatique.

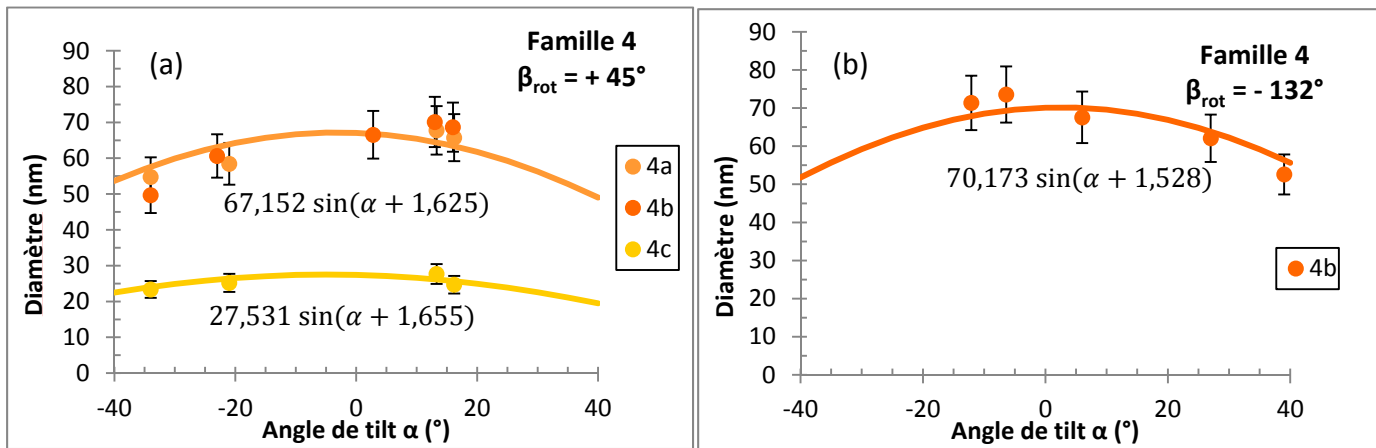


Figure 9 : Evolution du diamètre des boucles de la famille 4 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ . (a) dans la configuration  $\beta_{rot} = 45^\circ$ , (b) dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ .

### II.2.e. Famille 5

L'évolution du diamètre des boucles de la famille 5 en fonction de l'angle de tilt est présentée par la **Figure 10** pour  $\beta_{rot} = -132^\circ$ . Les boucles 5a et 5b présenteront un diamètre nul lorsque  $\alpha_0 \equiv -56^\circ \pm 2^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique (Cf **Figure 13**), cela correspond au plan d'habitat (111) ou au plan (110). Nous n'avons pas pu effectuer l'étude dans une autre configuration, par conséquent nous ne pouvons pas déterminer plus précisément le plan d'habitat. Cependant, nous pouvons mettre en évidence que les boucles de la famille 5 ne sont pas parfaitement prismatiques (ce ne sont pas non des boucles glissiles). En effet, nous pouvons vérifier qu'avec le vecteur de diffraction  $[02\bar{2}]$  (parallèle à leur vecteur de Burgers), les boucles 5a et 5b ne sont pas rectilignes (Cf **Figure 2 (d)** et **Figure 3 (c)**).

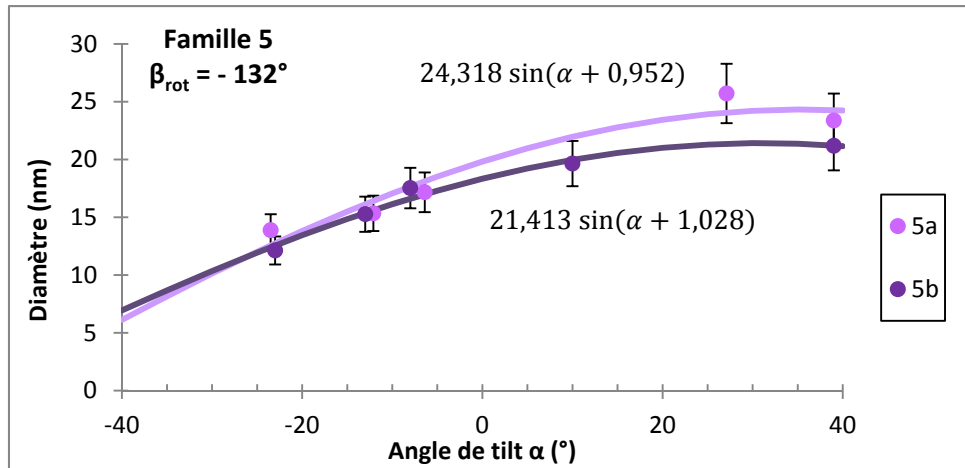


Figure 10 : Evolution du diamètre des boucles de la famille 5 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ , dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ .

### II.2.f. Famille 6

Dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ , la boucle  $6c$  présente un diamètre nul lorsque  $\alpha = -35^\circ$ , comme illustré sur la **Figure 11**. Son plan d'habitat correspond donc au plan  $(1\bar{1}1)$  (Cf **Figure 14**). En se plaçant dans la configuration  $\beta_{rot} = 45^\circ$ , le même plan d'habitat est bien retrouvé. En effet, d'après la **Figure 12 (b)**, la boucle  $6c$  présentera un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv -48^\circ [\pi]$ . Soit sur la représentation stéréographique associée (Cf **Figure 15**) le plan  $(1\bar{1}1)$  également.

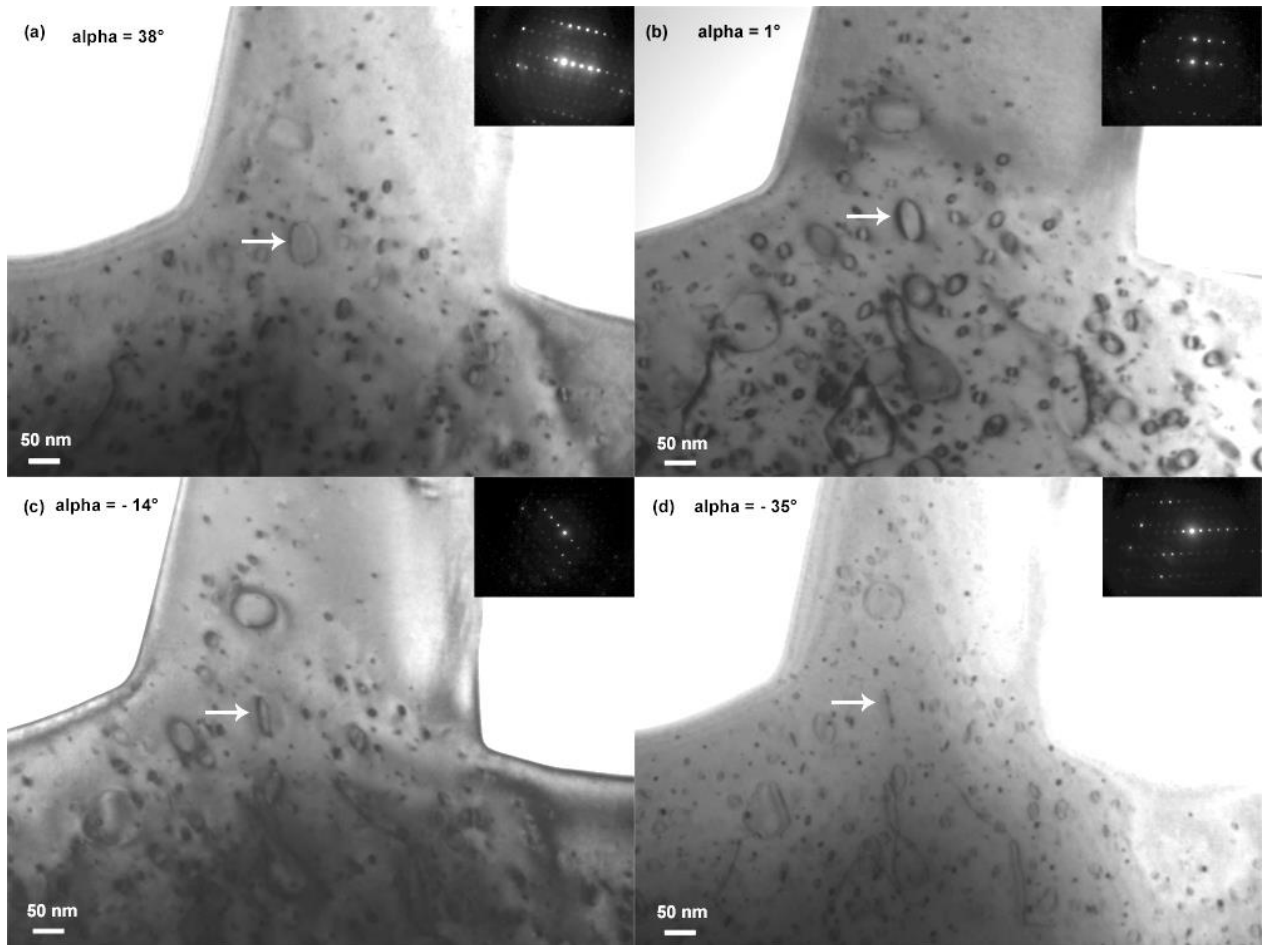


Figure 11 : Images MET en champ clair illustrant la variation de diamètre de la boucle 6c (indiquée par la flèche blanche) en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$  dans la configuration  $\beta_{rot} = 105^\circ$ , (a)  $\alpha = 38^\circ$ , (b)  $\alpha = 1^\circ$ , (c)  $\alpha = -14^\circ$ , (d)  $\alpha = -35^\circ$  (diamètre externe).

Dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ , d'après la **Figure 12 (a)**, les boucles 6a et 6b présenteront un diamètre nul pour  $\alpha_0 \equiv 56^\circ \pm 1^\circ [\pi]$  ; soit sur la représentation stéréographique correspondante (Cf **Figure 13**), les plans  $(1\bar{1}1)$  ou  $(10\bar{1})$ . La solution commune avec la boucle 6c correspond donc au plan  $(1\bar{1}1)$ . Les boucles de la famille  $\delta$  ne sont donc pas parfaitement prismatiques (ce ne sont pas non des boucles glissiles). On peut vérifier sur la **Figure 3 (a)** imagée avec  $\mathbf{g} = [02\bar{2}]$  (parallèle à leur vecteur de Burgers), que les boucles 6a et 6b ne sont pas rectilignes.

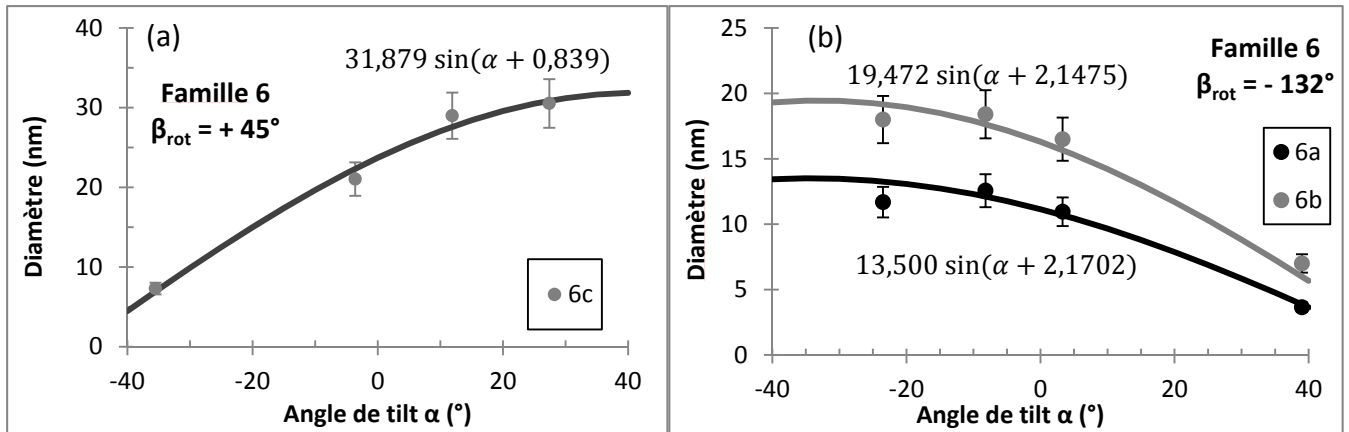


Figure 12 : Evolution du diamètre des boucles de la famille 6 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ . (a) dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$ , (b) dans la configuration  $\beta_{rot} = 45^\circ$ .

### II.2.g. Représentations stéréographique

Les représentations stéréographiques dans les trois configurations :  $\beta_{rot} = -132, 105$  et  $45^\circ$ , sont données respectivement par les **Figure 13**, **Figure 14** et **Figure 15**. Dans ces trois cas, et pour les six familles de boucles, les solutions  $\alpha_0$  correspondant au diamètre nul des boucles sont représentées par les lignes en pointillés et les normales au plan d'habitat des boucles des différentes familles sont entourées.



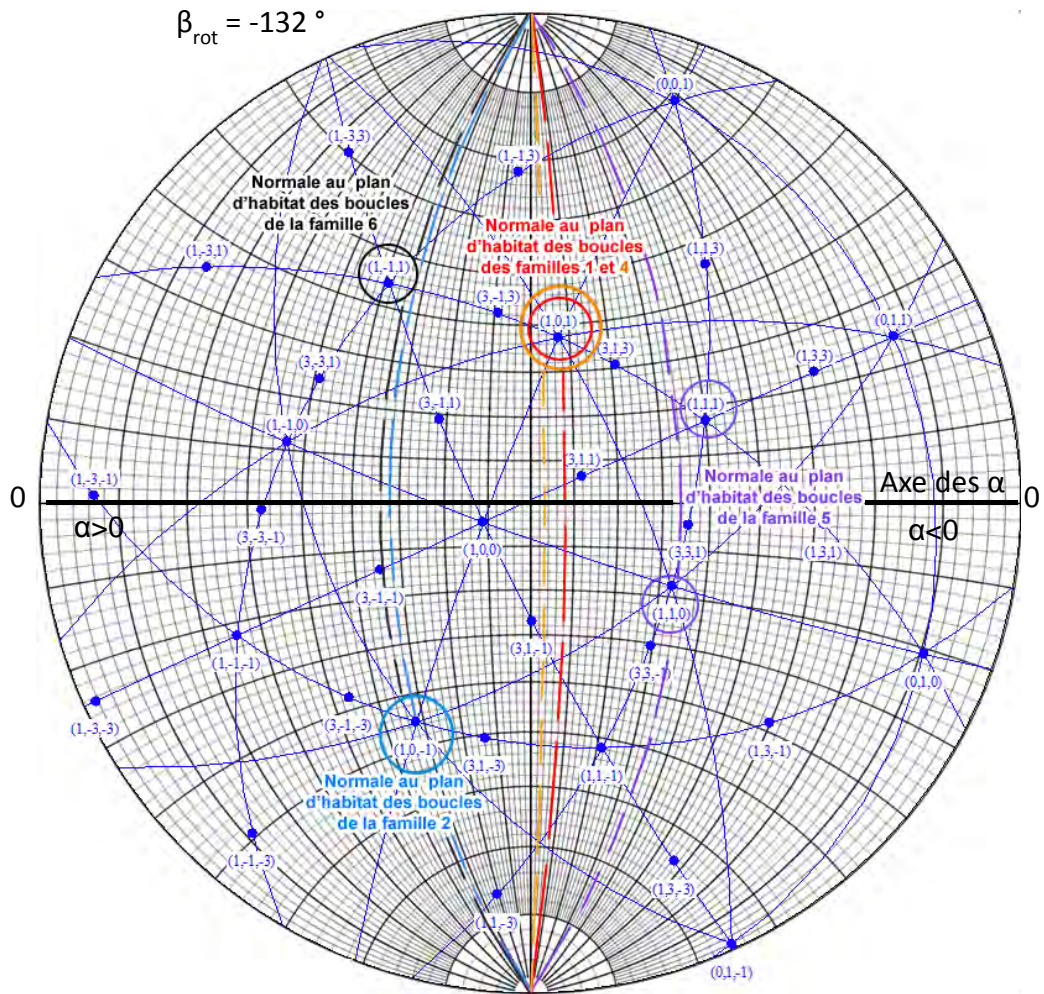


Figure 13 : Représentation stéréographique dans la configuration  $\beta_{rot} = -132^\circ$  (précision  $\pm 4^\circ$ ). Les boucles des familles 1, 2, 4, 5 et 6 présenteront un diamètre nul respectivement pour  $\alpha_0 = -82^\circ \pm 2^\circ$ ,  $\alpha_0 = 58^\circ \pm 4^\circ$ ,  $\alpha_0 = -87^\circ$ ,  $\alpha_0 = -56^\circ \pm 2^\circ$  et  $\alpha_0 = 56^\circ \pm 1^\circ$ . Ces positions sont représentées par les lignes en pointillés de couleur rouge, bleue, orange, violette et noire pour les familles 1, 2, 4, 5 et 6. Les normales aux différents plans d'habitat sont entourées en rouge (famille 1), bleu (famille 2), orange (famille 4), violet (famille 5) et noir (famille 6).





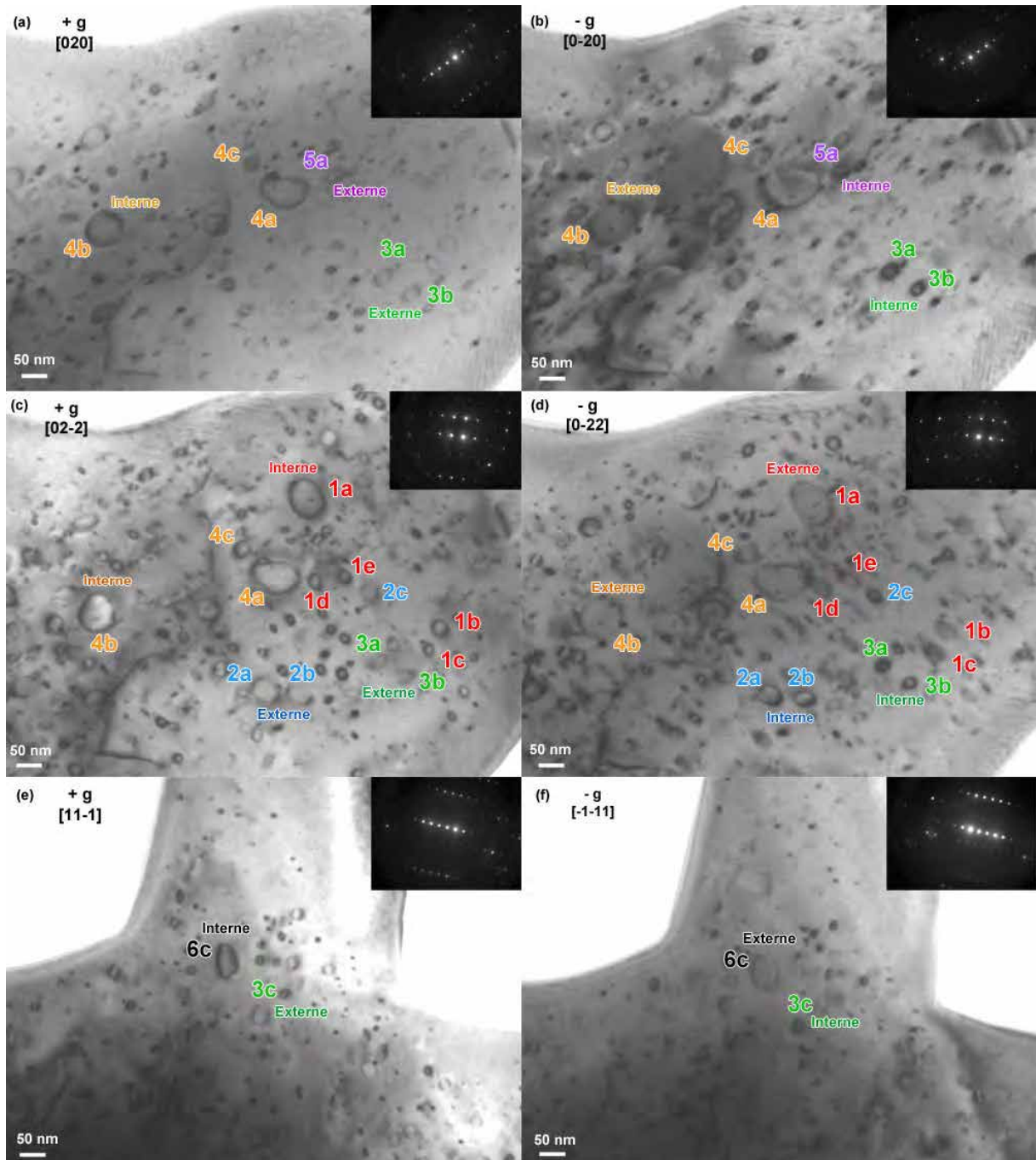


Figure 16 : Images MET prises dans les conditions  $s > 0$ . (a) +g, (b) -g, avec  $g = [020]$ , (c) +g, (d) -g, avec  $g = [02\bar{2}]$  et (e) +g, (f) -g, avec  $g = [11\bar{1}]$ .

Dans le **Tableau 2** ci-dessous, sont regroupés pour les six familles, le contraste des boucles obtenu dans les conditions  $g$  et  $s$  positifs. Selon ce contraste, le signe du vecteur de Burgers  $b$  est déduit (en utilisant la règle  $(g.b).s > 0 \rightarrow$  contraste interne et  $(g.b).s < 0 \rightarrow$  contraste externe). Enfin, la nature des boucles est déduite du signe du produit  $n.b$ , avec  $n$  la normale au plan d'habitat orientée vers le faisceau d'électron. Les six familles de boucles sont donc de nature interstitielle.

Annexe 5 – Caractérisation des boucles de dislocation

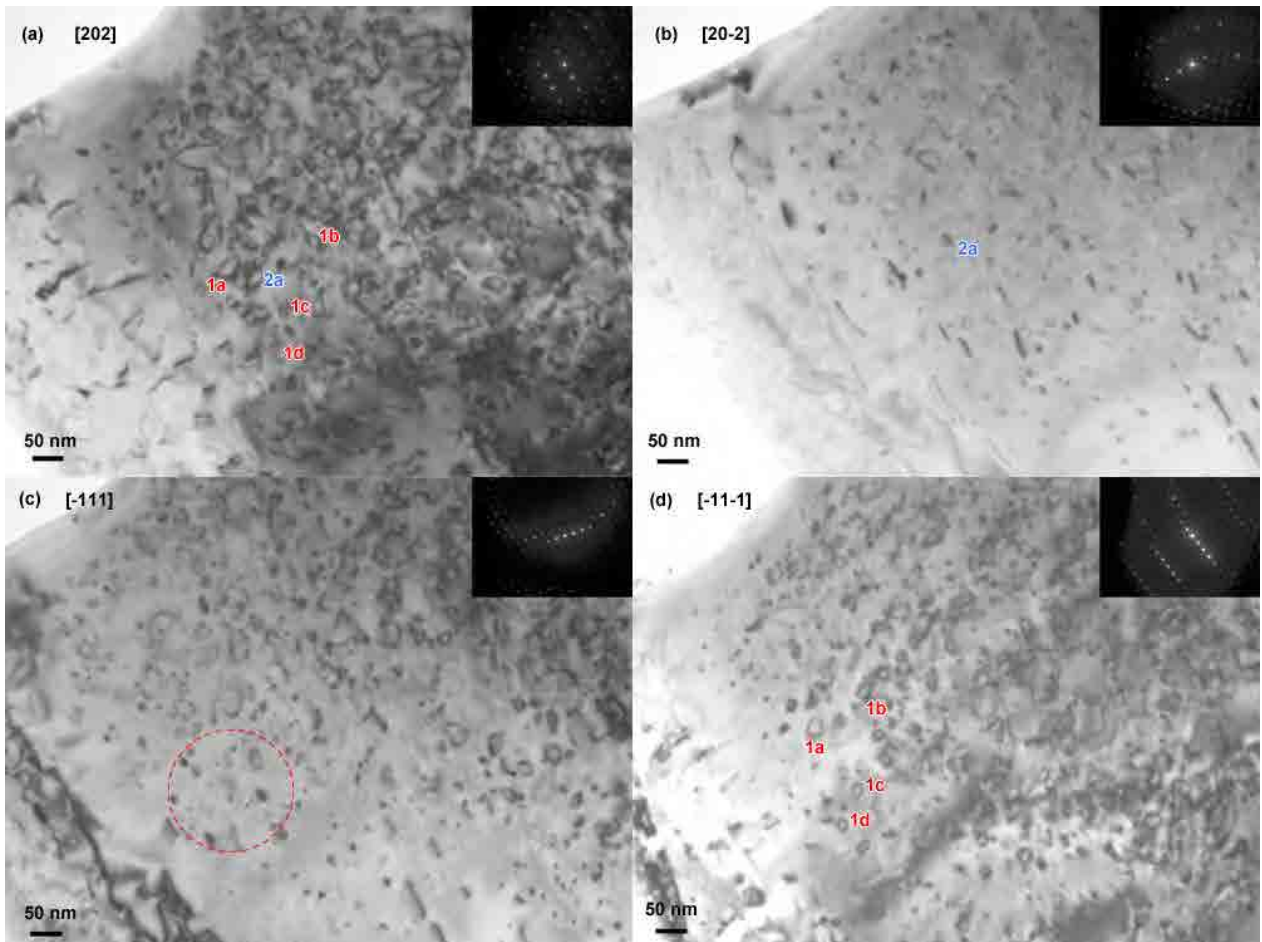
Famille	1	2	3	4	5	6
Direction de <b>b</b>	$\pm [101]$	$\pm [10\bar{1}]$	$\pm [110]$	$\pm [1\bar{1}0]$	$\pm [011]$	$\pm [01\bar{1}]$
Normales <b>n</b> aux plans d'habitat, orientées vers le faisceau d'électrons <b>[1]</b>	$[101]$	$[10\bar{1}]$	$[110]$	$[101]$	$[111]$ ou $[110]$	$[1\bar{1}1]$
Signe de <b>s</b>	$> 0$	$> 0$	$> 0$	$> 0$	$> 0$	$> 0$
+ <b>g</b>	$[02\bar{2}]$	$[02\bar{2}]$	$[020]$	$[02\bar{2}]$	$[020]$	$[11\bar{1}]$
Contraste	<b>Interne</b> $(g.b).s > 0$	<b>Externe</b> $(g.b).s < 0$	<b>Externe</b> $(g.b).s < 0$	<b>Interne</b> $(g.b).s > 0$	<b>Externe</b> $(g.b).s < 0$	<b>Interne</b> $(g.b).s > 0$
Signe de <b>b</b>	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$
Signe de <b>n.b</b>	$< 0$	$< 0$	$< 0$	$< 0$	$< 0$	$< 0$
Nature des boucles	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>I</b>

Tableau 2 : Détermination de la nature (interstitielle ou lacunaire) des boucles.

### III. Xe 390 keV, $5 \times 10^{14}$ Xe/cm<sup>2</sup>, T = 800 °C

#### III.1. Vecteurs de Burgers

La **Figure 17** présente les extinctions des 5 boucles étudiées. Elles sont regroupées dans le **Tableau 3**, qui présente également les directions des vecteurs de Burgers correspondantes.



*Figure 17 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 800 °C ; (a)  $g = [202]$  pas d'extinction, (b)  $g = [20\bar{2}]$  famille 1 éteinte, (c)  $g = [\bar{1}11]$  familles 1 et 2 éteintes, (d)  $g = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  familles 2 éteinte.*

Vecteur de diffraction	[202]	[20 $\bar{2}$ ]	[ $\bar{1}11$ ]	[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	Direction du vecteur de Burgers
N° famille					
1	✓	✗	✗	✓	$\pm [101]$
2	✓	✓	✗	✗	$\pm [110]$

Tableau 3 : Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les boucles de dislocation. Les directions de leur vecteur de Burgers sont également présentées.

### III.2. Plans d'habitat

La variation du diamètre des boucles en fonction de l'angle de tilt est donnée par la **Figure 18**. Les boucles *1a* et *1b* présenteront un diamètre nul pour  $\alpha_{01} \equiv 65^\circ [\pi]$ . Sur la représentation stéréographique associée cela correspond au plan (011) (Cf **Figure 19**). Ces boucles ne sont pas parfaitement prismatiques (leur vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = [101]$  est hors du plan d'habitat mais pas perpendiculaire à ce dernier). On peut également vérifier sur la **Figure 17 (a)**, imagée avec  $\mathbf{g} = [202]$  (parallèle à leur vecteur de Burgers), que les boucles ne sont pas rectilignes, et par conséquent pas parfaitement prismatiques.

Pour la famille 2, la solution est  $\alpha_{02} \equiv -65^\circ [\pi]$ . Ce qui correspond sur la **Figure 19**, au plan (110). Ainsi la boucle *2a* est prismatique.

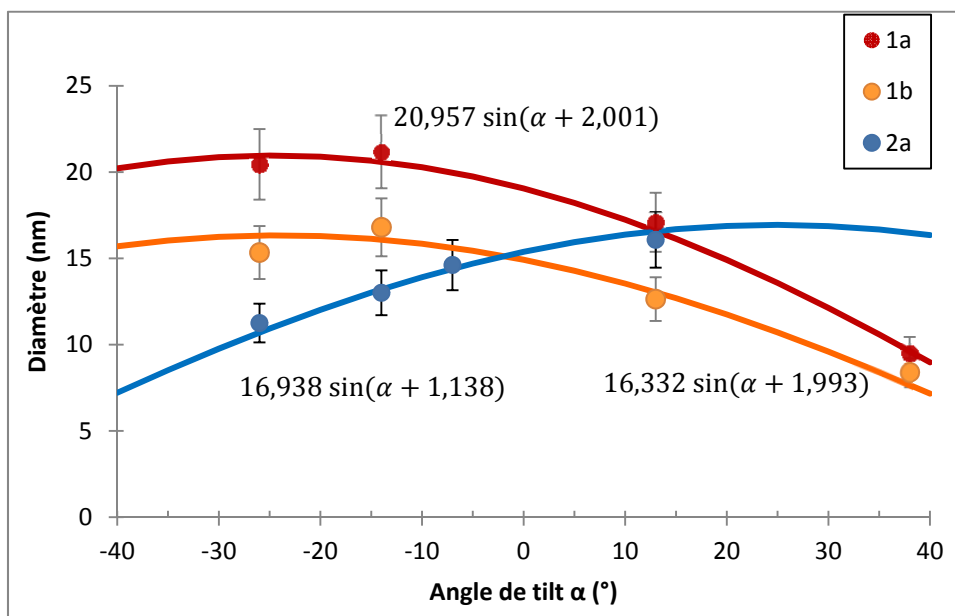


Figure 18 : Evolution du diamètre des boucles de dislocation des familles 1 et 2 en fonction de l'angle de tilt  $\alpha$ .

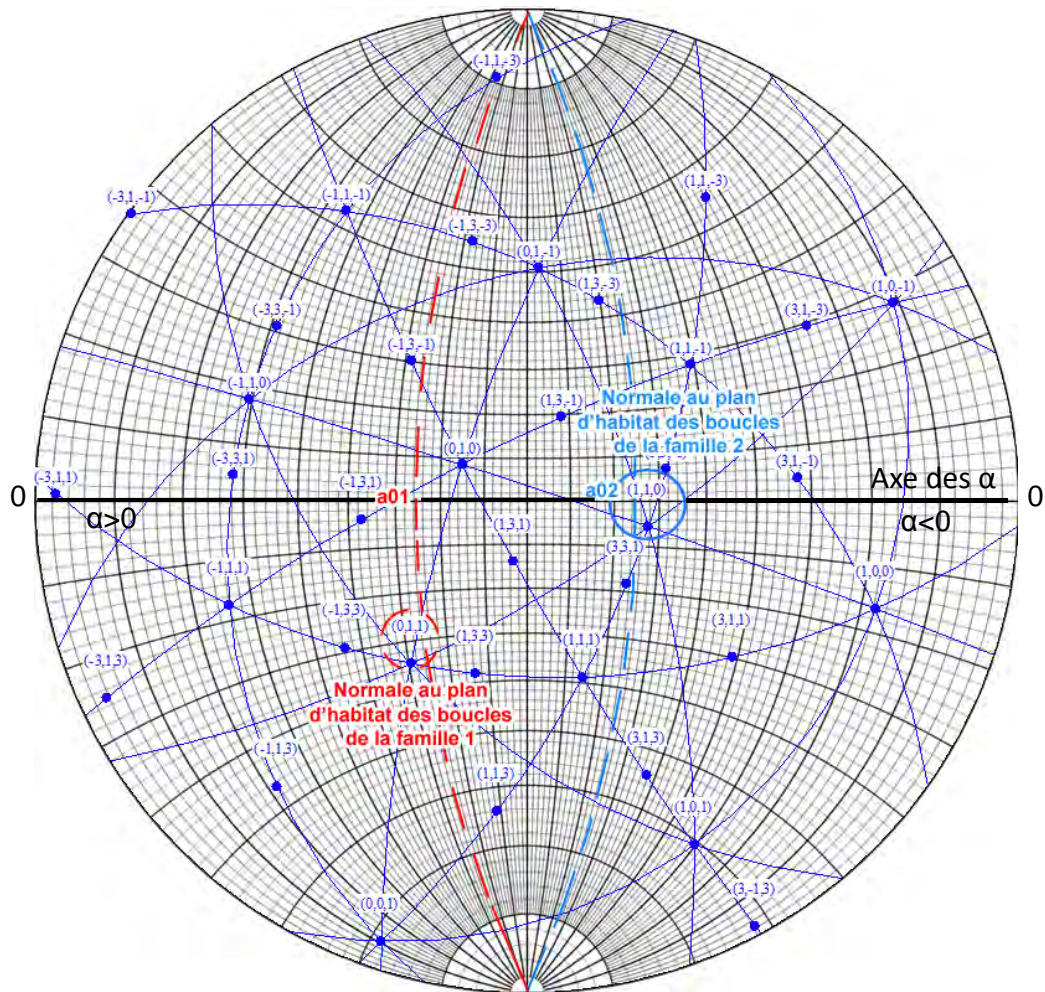


Figure 19 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan d'habitat des boucles (précision  $\pm 4^\circ$ ). Les boucles de la famille 1 présenteront un diamètre nul pour  $\alpha_0 = 65^\circ$  et les boucles de la famille 2 pour  $\alpha_0 = -65^\circ$ . Ces positions sont représentées par les lignes en pointillés rouge et bleu pour les familles 1 et 2 respectivement. Les normales aux différents plans d'habitat sont entourées en rouge (famille 1), et en bleu (famille 2).

### III.3. Nature des boucles

La **Figure 20** présente la variation de contraste des boucles  $1a$  et  $2a$  par changement de signe du vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = [200]$ , tout en conservant  $s$  positif. On peut voir que dans les conditions  $s$  et  $\mathbf{g}$  positifs, les boucles présentent un contraste externe. Les signes des vecteurs de Burgers peuvent alors être déduits comme précédemment en utilisant la règle  $(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b})\cdot s > 0 \rightarrow$  *contraste interne* et  $(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b})\cdot s < 0 \rightarrow$  *contraste externe*. Il s'agit donc des vecteurs  $[\bar{1}0\bar{1}]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  pour les boucles  $1a$  et  $2a$  respectivement. Les scalaires  $\mathbf{n}\cdot\mathbf{b}$  sont donc négatifs pour les deux familles. Par conséquent les boucles sont de nature interstitielle.



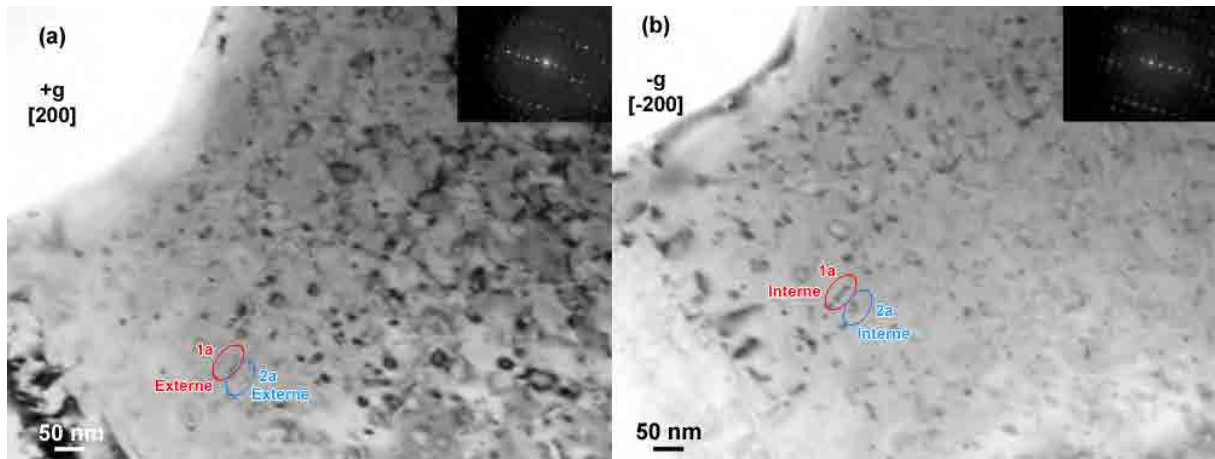


Figure 20 : Images MET prises dans les conditions  $s > 0$ . (a)  $+g$ , (b)  $-g$ , avec  $g = [200]$ .

Le **Tableau 4** ci-dessous regroupe les résultats obtenus :

Famille	<b>1</b>	<b>2</b>
Direction de <b>b</b>	<b><math>\pm [101]</math></b>	<b><math>\pm [110]</math></b>
Normales <b>n</b> aux plans d'habitat, orientées vers le faisceau d'électrons <b>[1]</b>	<b><math>[011]</math></b>	<b><math>[110]</math></b>
Signe de <b>s</b>	<b><math>&gt; 0</math></b>	<b><math>&gt; 0</math></b>
<b>+ g</b>	<b><math>[200]</math></b>	<b><math>[200]</math></b>
Contraste	<b>Externe</b> $(g \cdot b) \cdot s > 0$	<b>Externe</b> $(g \cdot b) \cdot s < 0$
Signe de <b>b</b>	<b><math>[\bar{1}0\bar{1}]</math></b>	<b><math>[\bar{1}\bar{1}0]</math></b>
Signe de <b>n.b</b>	<b><math>&lt; 0</math></b>	<b><math>&lt; 0</math></b>
Nature des boucles	<b>Interstitielle</b>	<b>Interstitielle</b>

Tableau 4 : Caractéristiques des familles de boucles induites par irradiations aux ions Xe 390 keV à 800 °C dans  $UO_2$ .

[1] H. Föll, M. Wilkens. A simple method for the analysis of dislocation loops by means of the inside-outside contrast on transmission electron micrographs. *Phys. Stat. Sol. (a)* 31 (1975) 519.

# Annexe 6

---

## Caractéristiques des lignes de dislocation induites dans $\text{UO}_2$ irradié/implanté aux ions

<b>I. Xe 390 keV, <math>5 \times 10^{14}</math> Xe/cm<sup>2</sup>, T = 25 °C.....</b>	<b>282</b>
I.1. Etude des vecteurs de Burgers .....	282
I.2. Détermination des plans de glissement .....	284
<b>II. Kr 27 MeV, <math>5 \times 10^{15}</math> Kr/cm<sup>2</sup>, T = 600 °C .....</b>	<b>289</b>
II.1. Etude des vecteurs de Burgers .....	289
II.2. Détermination des plans de glissement.....	292
<b>III. Kr 4 MeV, <math>5 \times 10^{15}</math> Kr/cm<sup>2</sup>, T = 600 °C.....</b>	<b>295</b>
III.1. Etude des vecteurs de Burgers.....	295
III.2. Détermination des plans de glissement .....	297
<b>IV. Kr 4 MeV, <math>1,3 \times 10^{17}</math> Kr/cm<sup>2</sup>, T = 500 °C.....</b>	<b>299</b>
IV.1. Etude des vecteurs de Burgers .....	299
IV.2. Détermination des plans de glissement .....	301
<b>V. Au 4 MeV, <math>1 \times 10^{15}</math> Au/cm<sup>2</sup>, T = 600 °C, recuit 600 °C 15 min.....</b>	<b>302</b>
V.1. Etude des vecteurs de Burgers.....	302
V.2. Détermination des plans de glissement.....	304
<b>VI. Xe 390 keV, <math>5 \times 10^{14}</math> Xe/cm<sup>2</sup>, T = 800 °C.....</b>	<b>306</b>
VI.1. Etude des Vecteurs de Burgers.....	306
VI.2. Détermination des plans de glissement .....	307

I. Xe 390 keV,  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup>, T = 25 °C

## I.1. Etude des vecteurs de Burgers

Huit lignes de dislocation ont été caractérisées dans cet échantillon. Les extinctions successives des lignes sont présentées par la *Figure 1* et regroupées dans le *Tableau 1*.

Vecteur de diffraction	[02 $\bar{2}$ ]	[020]	[002]	[11 $\bar{1}$ ]	[022]	[1 $\bar{1}\bar{1}$ ]	Direction du vecteur de Burgers
N° famille							
1	×	✓	✓	×	✓	✓	± [011]
2	✓	✓	✓	✓	×	×	± [01 $\bar{1}$ ]
3	✓	×	✓	✓	✓	✓	± [10 $\bar{1}$ ]
4	✓	✓	×	✓	✓	×	± [110]
5	✓	✓	×	×	✓	✓	± [1 $\bar{1}$ 0]

*Tableau 1 : Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les lignes de dislocation. Les directions des vecteurs de Burgers sont également présentées.*

Les vecteurs de Burgers des familles 1, 2, 4 et 5 se déduisent facilement du critère d'extinction ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ) et sont rassemblés dans le *Tableau 1*.

Pour la famille 3, le vecteur de Burgers se déduit comme indiqué sur la *Figure 2*. Sur cette figure, les vecteurs de diffraction permettant d'obtenir le contraste des images sont entourés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de la même couleur.

- La ligne 3a est éteinte par le vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = [010]$ , entouré en vert. Donc les vecteurs de Burgers possibles (perpendiculaires à ce vecteur) appartiennent au plan (010), matérialisé en vert. Ils sont donc parallèles à [001], [101], [100] ou [10 $\bar{1}$ ].
- Or les vecteurs de diffraction [1 $\bar{1}\bar{1}$ ] (entouré en violet), et [001] (entouré en orange) ne l'éteignent pas, comme illustré par la *Figure 1 (f)* et la *Figure 1 (c)*. Le vecteur de Burgers n'est donc pas perpendiculaire à ces directions ; il n'appartient donc pas au plan (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) (tracé en violet), ni au plan (001) (en orange). Ce qui élimine respectivement les directions [101] et [100].
- Les seuls vecteurs de Burgers possibles sont donc parallèles à [10 $\bar{1}$ ] et à [001].
- D'après les études disponibles dans la littérature et nos précédents résultats, il est plus probable que le vecteur de Burgers soit dans une direction  $\langle 110 \rangle$ . Donc à priori, il s'agit de la direction [10 $\bar{1}$ ] (encadré en vert).

Annexe 6 – Caractérisation des lignes de dislocation

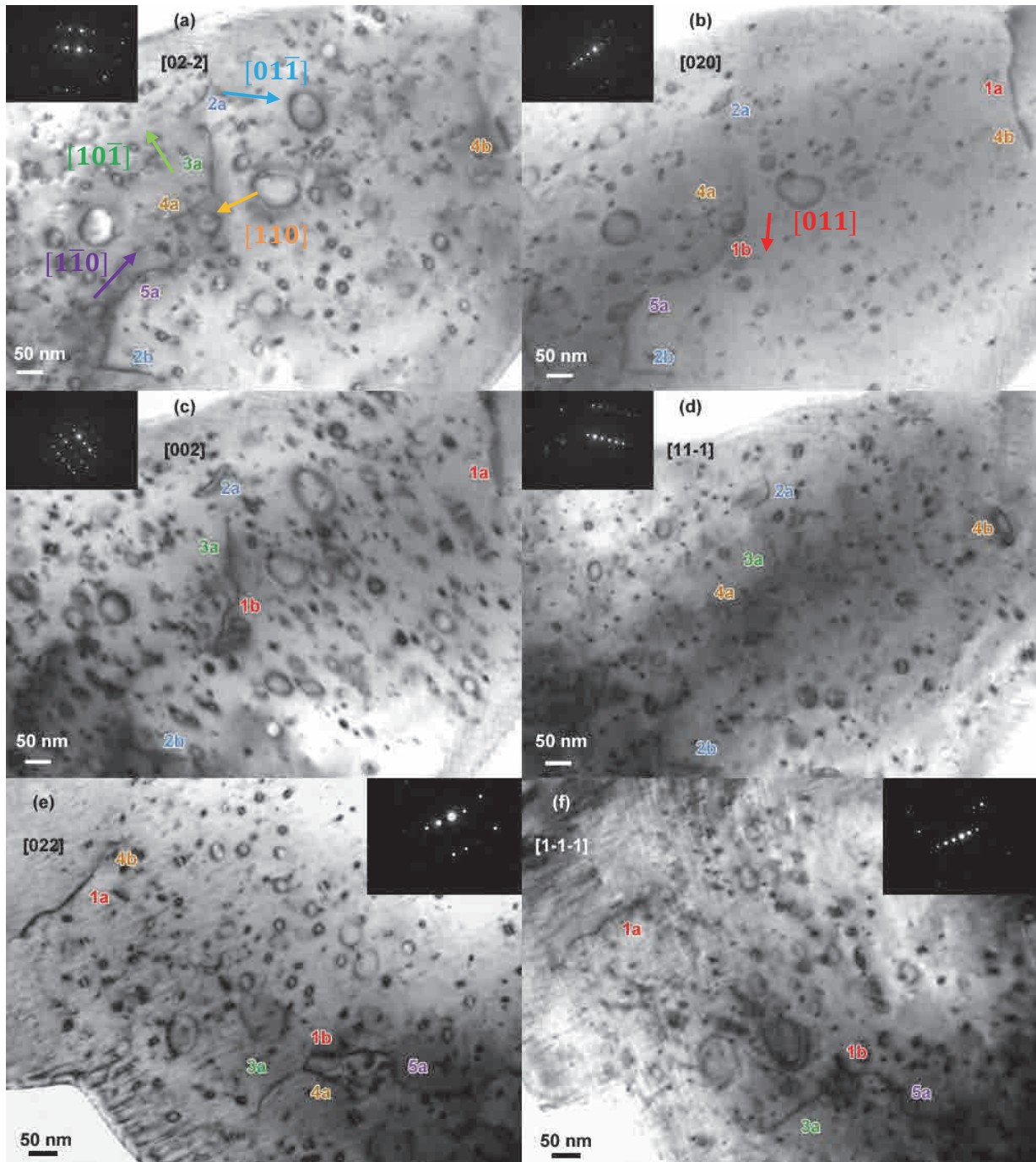


Figure 1 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14}$  Xe/cm<sup>2</sup> et à 25 °C ; (a)  $g = [0\bar{2}2]$  famille 1 éteinte, (b)  $g = [020]$  famille 3 éteinte, (c)  $g = [002]$  familles 4 et 5 éteintes, (d)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  familles 1 et 5 éteintes, (e)  $g = [022]$  famille 2 éteinte, (f)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  familles 2 et 4 éteintes.

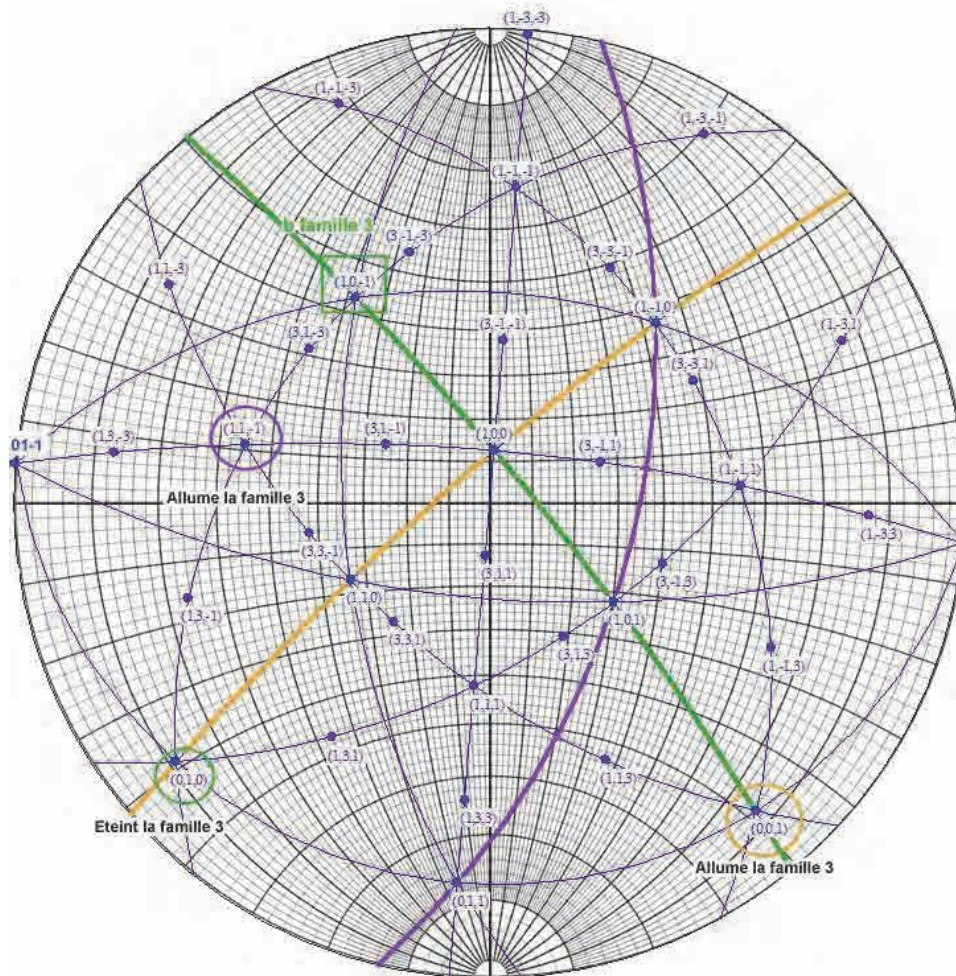
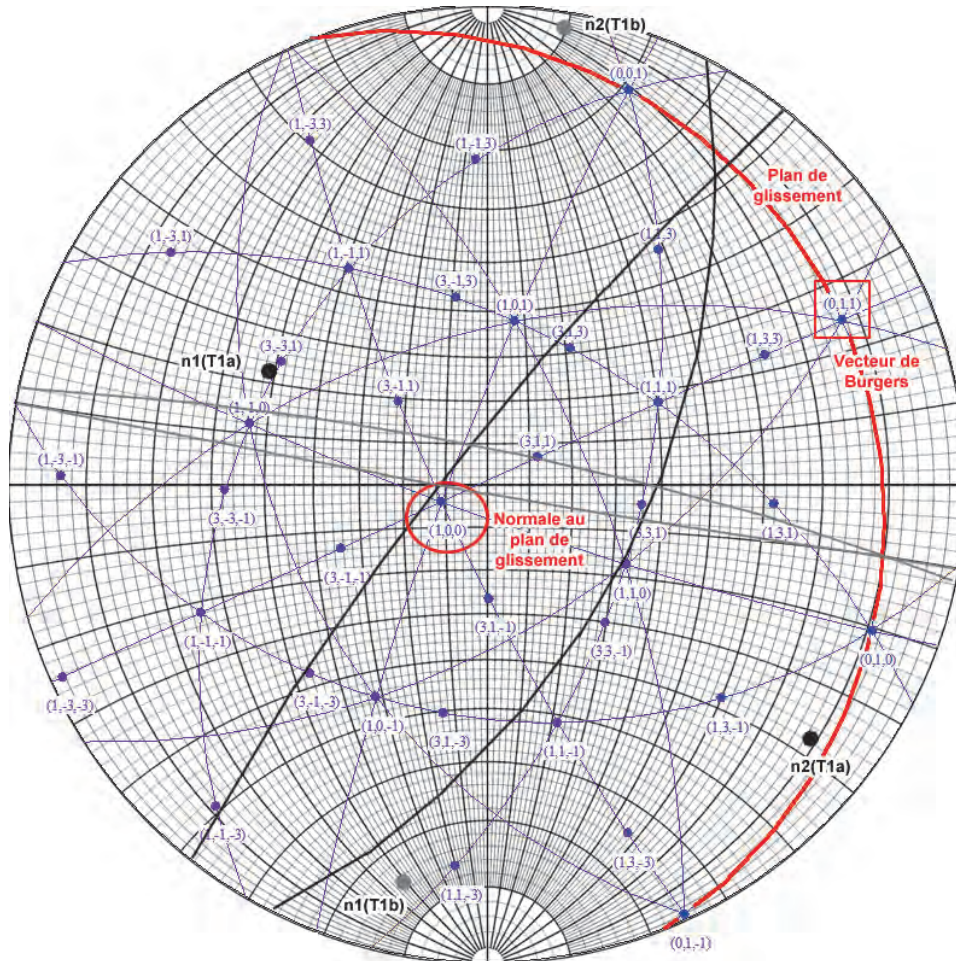


Figure 2 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du vecteur de Burgers de la ligne 3a. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur. La ligne 3a est éteinte pour  $g = [010]$  (entouré en vert). Les vecteurs  $[1\bar{1}\bar{1}]$  (entouré en violet), et  $[001]$  (entouré en orange) n'éteignant pas la ligne, le vecteur de Burgers (selon une direction  $\langle 110 \rangle$ ) est donc parallèle à  $[10\bar{1}]$  (entouré en vert).

## I.2. Détermination des plans de glissement

Le plan de glissement des lignes est déterminé par la méthode des tangentes. Il s'agit du plan (100) pour les lignes 1a et 1b (Cf Figure 3). Celui des lignes 2a et 2b correspond au plan  $(1\bar{1}\bar{1})$  (Cf Figure 4). Le plan de glissement de la ligne 3a est le plan (010) (Cf Figure 5). Les plans de

glissement des lignes  $4a$  et  $4b$  sont respectivement les plans  $(001)$  et  $(1\bar{1}1)$  (Cf **Figure 6**). Enfin, le plan de glissement de la famille 5 correspond au plan  $(001)$  (Cf **Figure 7**).



*Figure 3 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 1a sont représentées par les points noirs  $n1(T1a)$  et  $n2(T1a)$ . Les tangentes à la ligne 1a sont tracées en noir. Les normales aux tangentes à la ligne 1b sont représentées par les points gris  $n1(T1b)$  et  $n2(T1b)$ . Les tangentes à la ligne 1b sont tracées en gris. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est entourée en rouge. Le vecteur de Burgers est également encadré en rouge.*









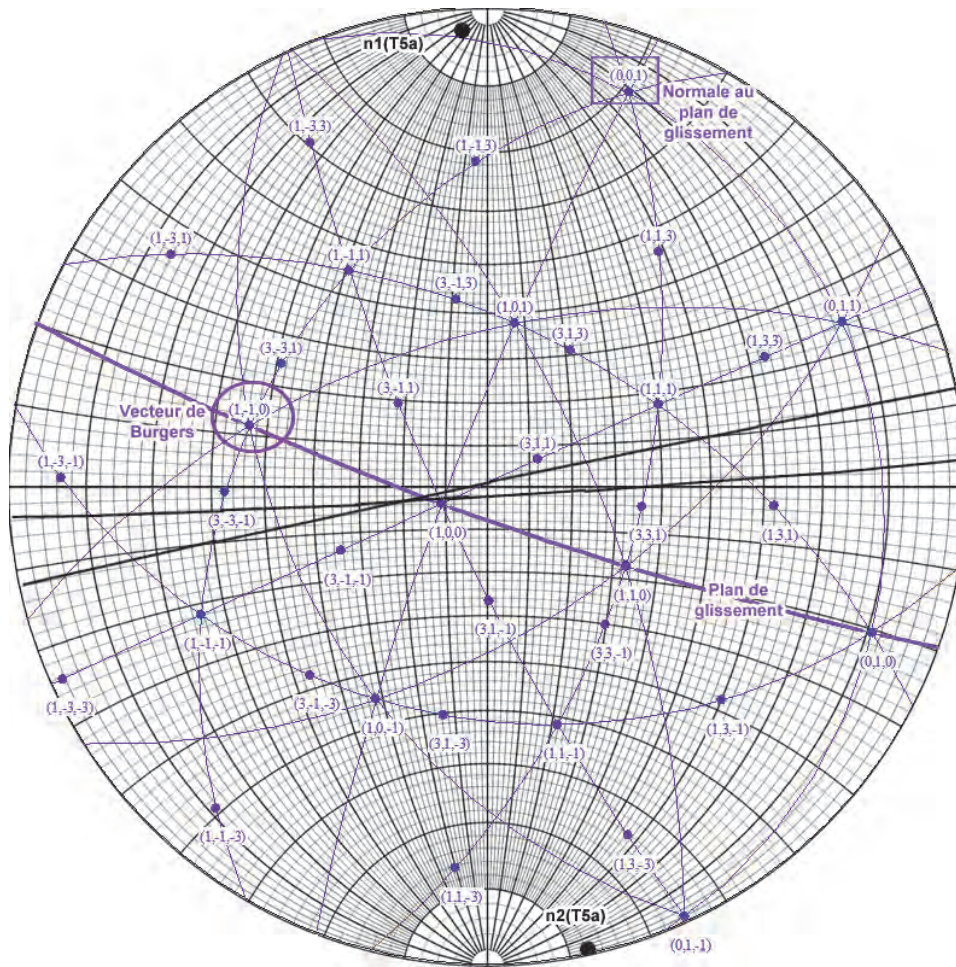


Figure 7 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 5 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 5a sont représentées par les points noirs  $n1(T5a)$  et  $n2(T5a)$ . Les tangentes à la ligne 5a sont tracées en noir. Le plan de glissement est matérialisé en violet et sa normale est encadrée en violet. Le vecteur de Burgers est également entouré en violet.

## II. Kr 27 MeV, $5 \times 10^{15}$ Kr/cm<sup>2</sup>, T = 600 °C

### II.1. Etude des vecteurs de Burgers

Quatre lignes de dislocation ont été caractérisées dans cet échantillon. Les extinctions successives des lignes de dislocation sont présentées sur la **Figure 8**.

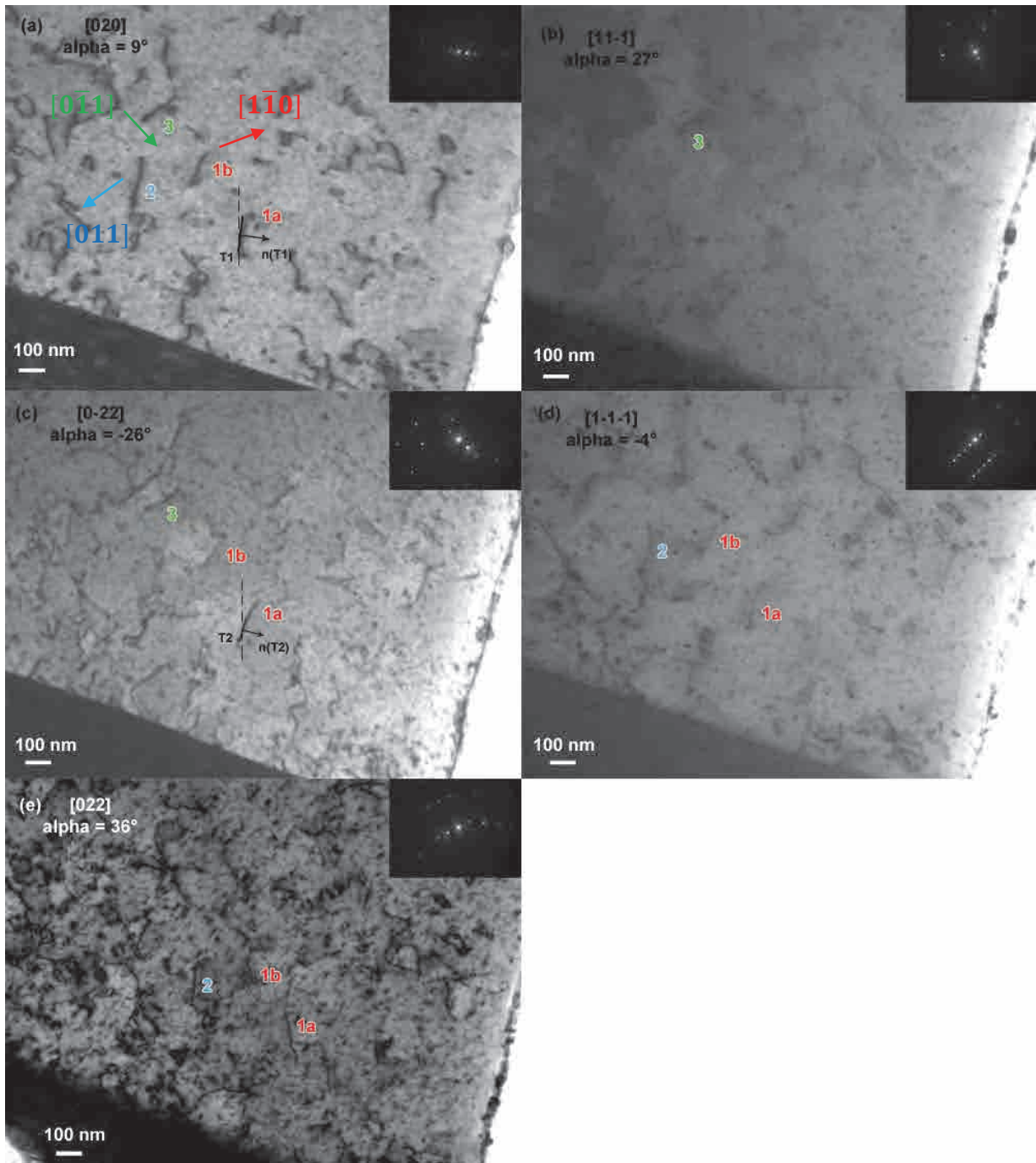


Figure 8 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté aux ions Kr 27 MeV à 600 °C et à  $5 \times 10^{15}$  Kr/cm<sup>2</sup> ; (a)  $g = [020]$  pas d'extinction, (b)  $g = [11\bar{1}]$  lignes 1a, 1b, et 2 éteintes, (c)  $g = [0\bar{2}2]$  ligne 2 éteinte, (d)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  ligne 3 éteinte, (e)  $g = [022]$  ligne 3 éteinte.

Annexe 6 – Caractérisation des lignes de dislocation

En utilisant le critère d’extinction  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , les vecteurs de Burgers des lignes 2 et 3 se déduisent facilement ; respectivement parallèles à  $[011]$  et  $[0\bar{1}1]$ . Les lignes 1a et 1b ne présentent qu’une seule extinction selon le vecteur de diffraction  $[11\bar{1}]$ . Cependant, comme illustré par la **Figure 9**, les vecteurs de Burgers possibles, perpendiculaires à la direction  $[11\bar{1}]$  (encadré en rouge), appartiennent au plan  $(11\bar{1})$  (tracé en rouge). Ils sont donc parallèles à  $[011]$ ,  $[101]$  ou  $[1\bar{1}0]$ . Or les vecteurs de diffraction  $[010]$  (encadré en bleu) et  $[0\bar{1}1]$  (encadré en vert) n’éteignent pas les lignes, les directions appartenant aux plans bleu et vert ne peuvent pas correspondre au vecteur de Burgers. Ce qui exclut respectivement les directions  $[101]$  et  $[011]$ . Le vecteur de Burgers des lignes 1a et 1b est donc parallèle à  $[1\bar{1}0]$  (entouré en noir). Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 2** ci-dessous.

Vecteur de diffraction	$[020]$	$[11\bar{1}]$	$[0\bar{2}2]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[022]$	Direction du vecteur de Burgers
N° dislocation						
<b>1a et 1b</b>	✓	✗	✓	✓	✓	$\pm [1\bar{1}0]$
2	✓	✗	✗	✓	✓	$\pm [011]$
3	✓	✓	✓	✗	✗	$\pm [0\bar{1}1]$

Tableau 2 : Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les lignes de dislocation. Les directions des vecteurs de Burgers sont également présentées.

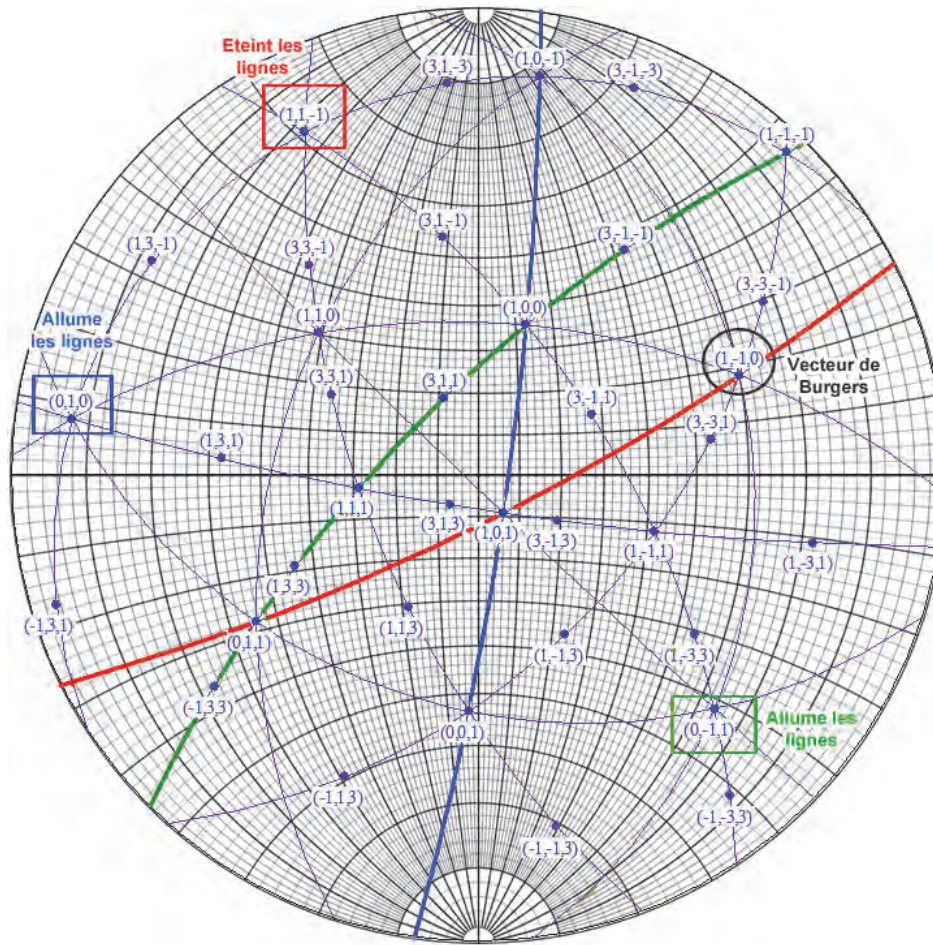


Figure 9 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du vecteur de Burgers des lignes 1a et 1b. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur. Le vecteur  $[11\bar{1}]$  (encadré en rouge) éteint les lignes. Les vecteurs  $[010]$  (encadré en bleu) et  $[0\bar{1}1]$  (encadré en vert) ne les éteignant pas, le vecteur de Burgers est donc parallèle à  $[1\bar{1}0]$  (entouré en noir).

## II.2. Détermination des plans de glissement

Les tangentes en un même point de la ligne 1a, ainsi que leur normale, sont reportées sur la **Figure 8 (a, c)**, obtenues respectivement pour des angles de tilt  $\alpha$  de  $9^\circ$  et de  $-26^\circ$ . Les angles  $\gamma$  entre les normales et l'axe de rotation (la verticale) sont respectivement de  $108^\circ$  et de  $113^\circ$ . Ces angles sont mesurés à l'aide du logiciel GIMP 2. Sur la représentation stéréographique associée (Cf **Figure 10**), les normales notées  $n(T1a)$  et  $n(T2a)$  sont ainsi placées. Les traces des tangentes ( $T1a$  et  $T2a$ ) peuvent alors être reportées. Leur intersection se trouve sur la trace du plan (111).

De plus, ce plan contient bien le vecteur de Burgers de la ligne *1a*. On procède de la même manière pour la ligne *1b*. Le plan de glissement est également le plan (111).

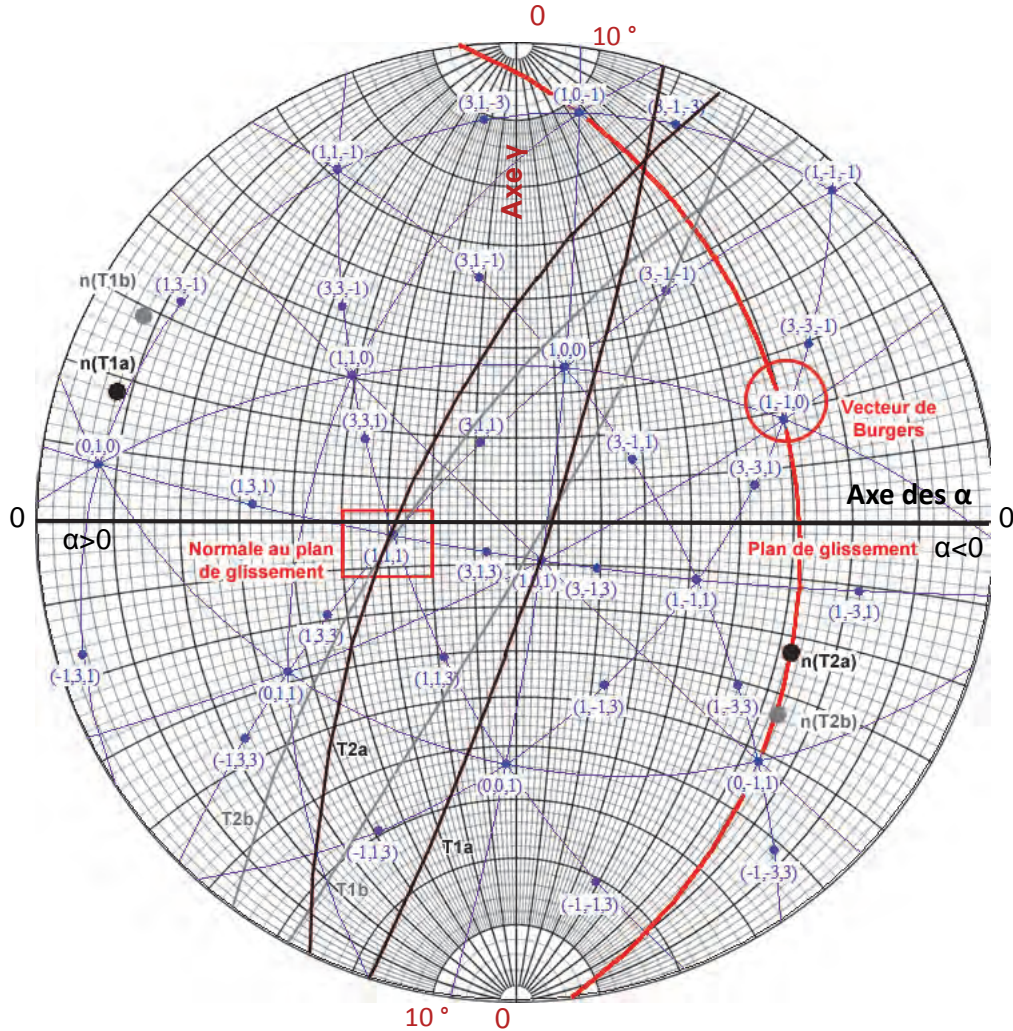


Figure 10 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne *1a* sont représentées par les points noirs *n(T1a)* et *n(T2a)*. Les tangentes *T1a* et *T2a* à la ligne *1a* sont tracées en noir. Les normales aux tangentes à la ligne *1b* sont représentées par les points gris *n(T1b)* et *n(T2b)*. Les tangentes *T1b* et *T2b* à la ligne *1b* sont tracées en gris. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est encadrée en rouge. Le vecteur de Burgers est également entouré en rouge.







correspondant (tracés en vert et en noir), c'est-à-dire les directions  $[101]$  et  $[110]$ . La ligne 1 présente donc un vecteur de Burgers parallèle à  $[0\bar{1}1]$  (entouré en rouge).

La ligne 2 est allumée pour  $\mathbf{g} = [020]$ ,  $\mathbf{g} = [2\bar{2}0]$  et  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$  et éteinte pour  $\mathbf{g} = [0\bar{2}2]$ . Les vecteurs de Burgers possibles, situés dans le plan  $(0\bar{1}1)$  (tracé en bleu sur la **Figure 14**), sont donc parallèles à  $[100]$ ,  $[111]$  ou  $[011]$ . Les vecteurs de diffraction  $[010]$  (entouré en vert) et  $[1\bar{1}0]$  (entouré en noir) n'éteignent pas la ligne, ce qui exclut respectivement les directions  $[100]$  et  $[111]$ . On trouve alors que le vecteur de Burgers de la ligne 2 est parallèle à  $[011]$  (entouré en bleu).

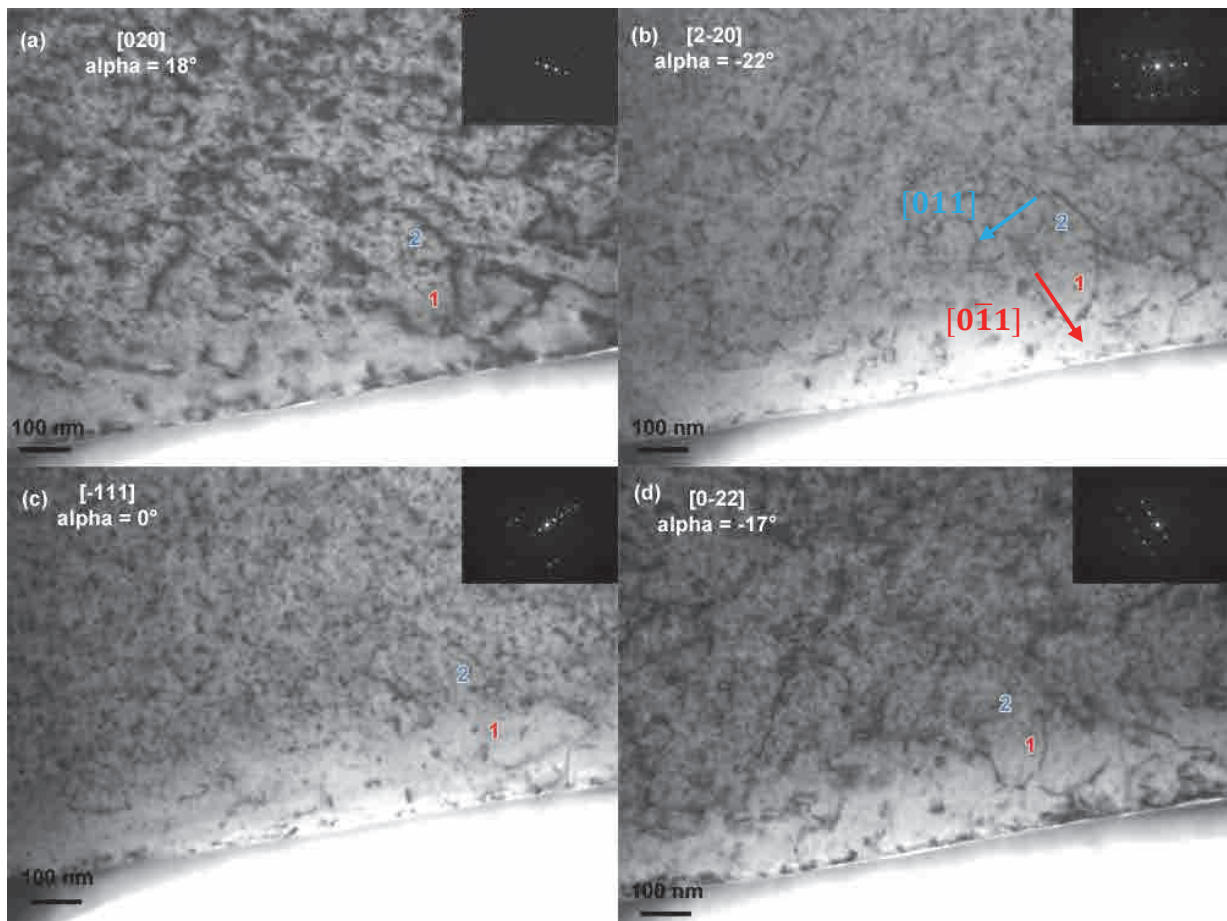


Figure 13 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans  $\text{UO}_2$  implanté aux ions Kr 4 MeV à 600 °C et à  $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$  ; (a)  $\mathbf{g} = [020]$  pas d'extinction, (b)  $\mathbf{g} = [2\bar{2}0]$  pas d'extinction, (c)  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$  ligne 1 éteinte, (d)  $\mathbf{g} = [0\bar{2}2]$  ligne 2 éteinte.

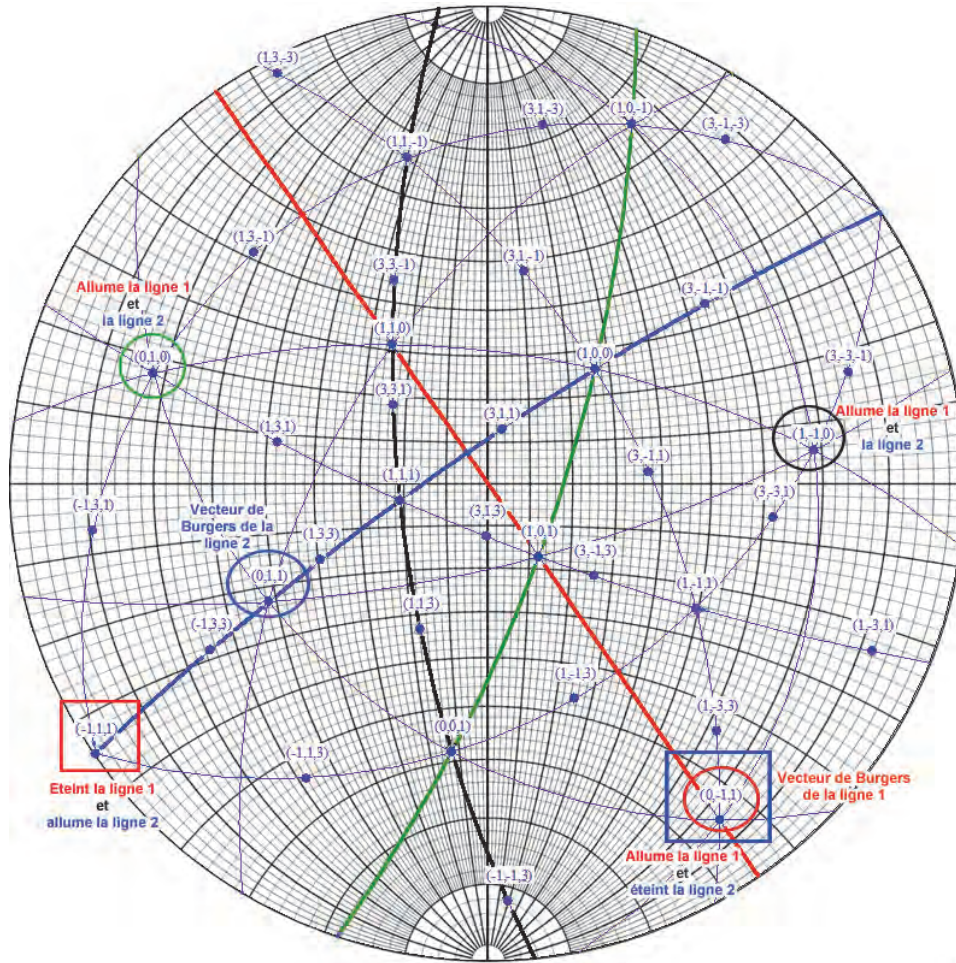


Figure 14 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du vecteur de Burgers des lignes 1 et 2. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur.

### III.2. Détermination des plans de glissement

Pour la ligne 1, le plan de glissement est le plan (111) (Cf **Figure 15**). Pour la ligne 2, le plan de glissement est le plan (100) (Cf **Figure 16**).

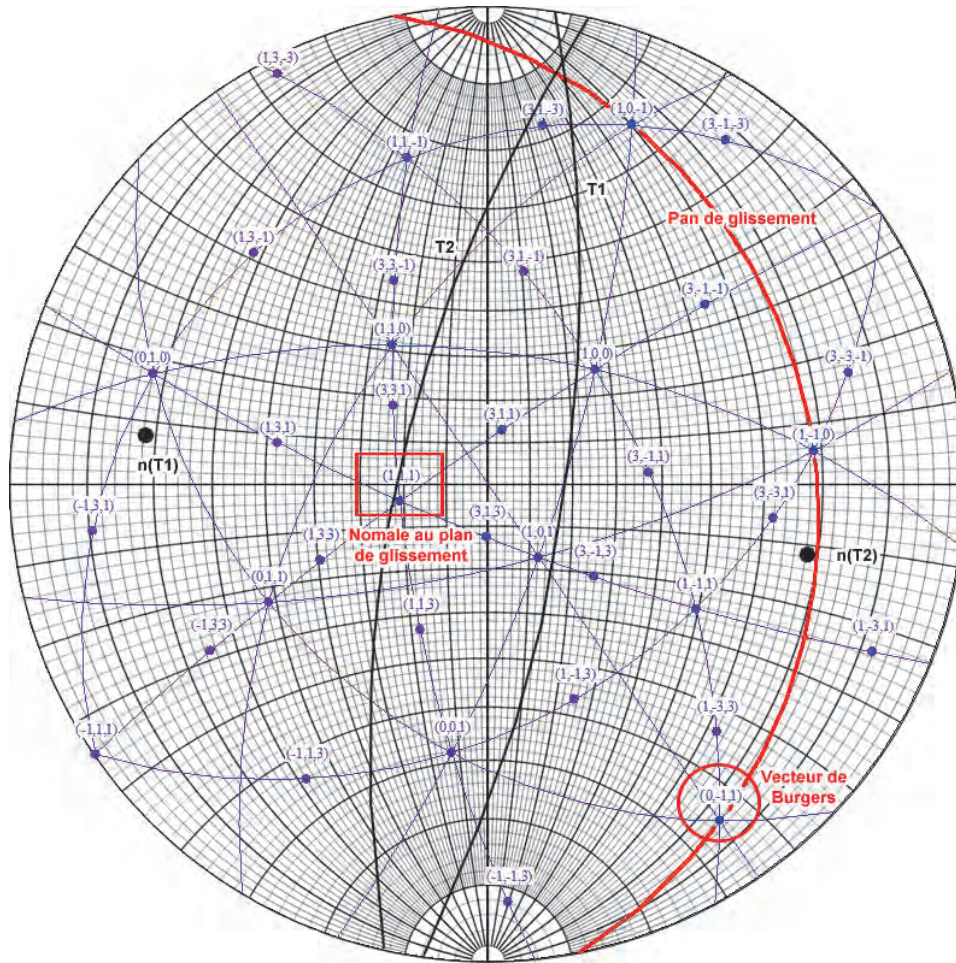


Figure 15 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement de la ligne 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 1 sont représentées par les points noirs  $n(T1)$  et  $n(T2)$ . Les tangentes  $T1$  et  $T2$  à la ligne 1 sont tracées en noir. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est encadrée en rouge. Le vecteur de Burgers est également entouré en rouge.

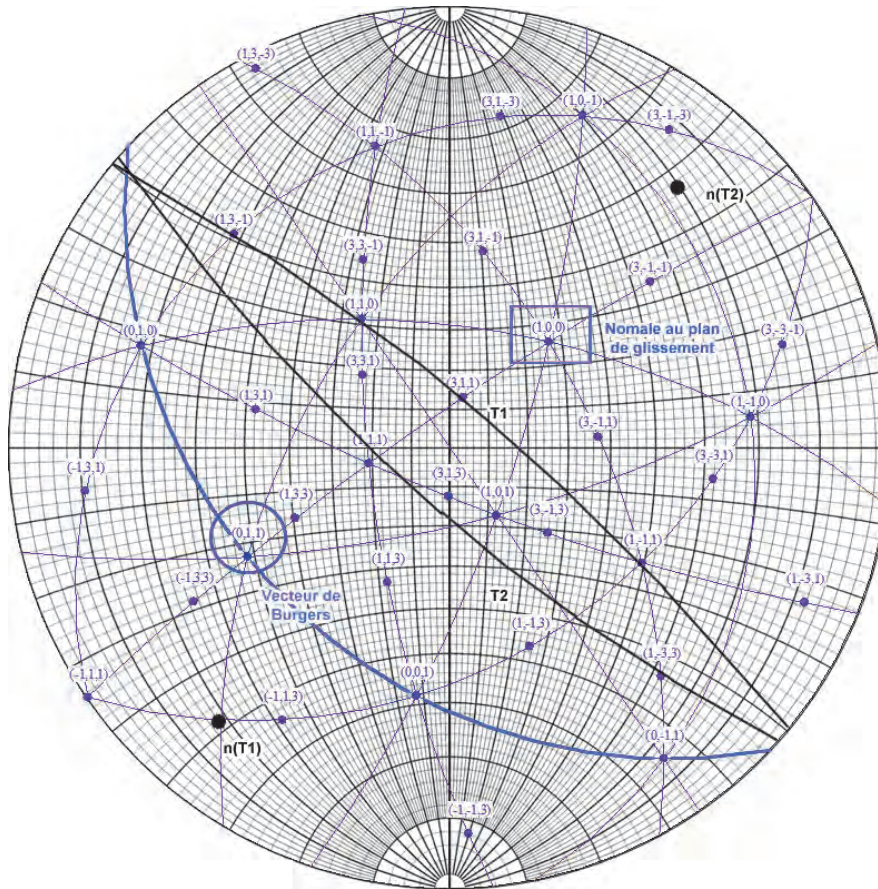


Figure 16 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement de la ligne 2 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 2 sont représentées par les points noirs  $n(T1)$  et  $n(T2)$ . Les tangentes  $T1$  et  $T2$  à la ligne 2 sont tracées en noir. Le plan de glissement est matérialisé en bleu et sa normale est encadrée en bleu. Le vecteur de Burgers est également entouré en bleu.

#### IV. Kr 4 MeV, $1,3 \times 10^{17}$ Kr/cm<sup>2</sup>, T = 500 °C

##### IV.1. Etude des vecteurs de Burgers

Une ligne a été caractérisée dans cet échantillon. La ligne 1 est allumée pour  $\mathbf{g} = [022]$ ,  $\mathbf{g} = [0\bar{2}2]$ ,  $\mathbf{g} = [1\bar{1}1]$ ,  $\mathbf{g} = [020]$  et  $\mathbf{g} = [1\bar{1}\bar{1}]$  et éteinte pour  $\mathbf{g} = [11\bar{3}]$  (Cf Figure 17). Le vecteur de Burgers est donc parallèle à  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Annexe 6 – Caractérisation des lignes de dislocation

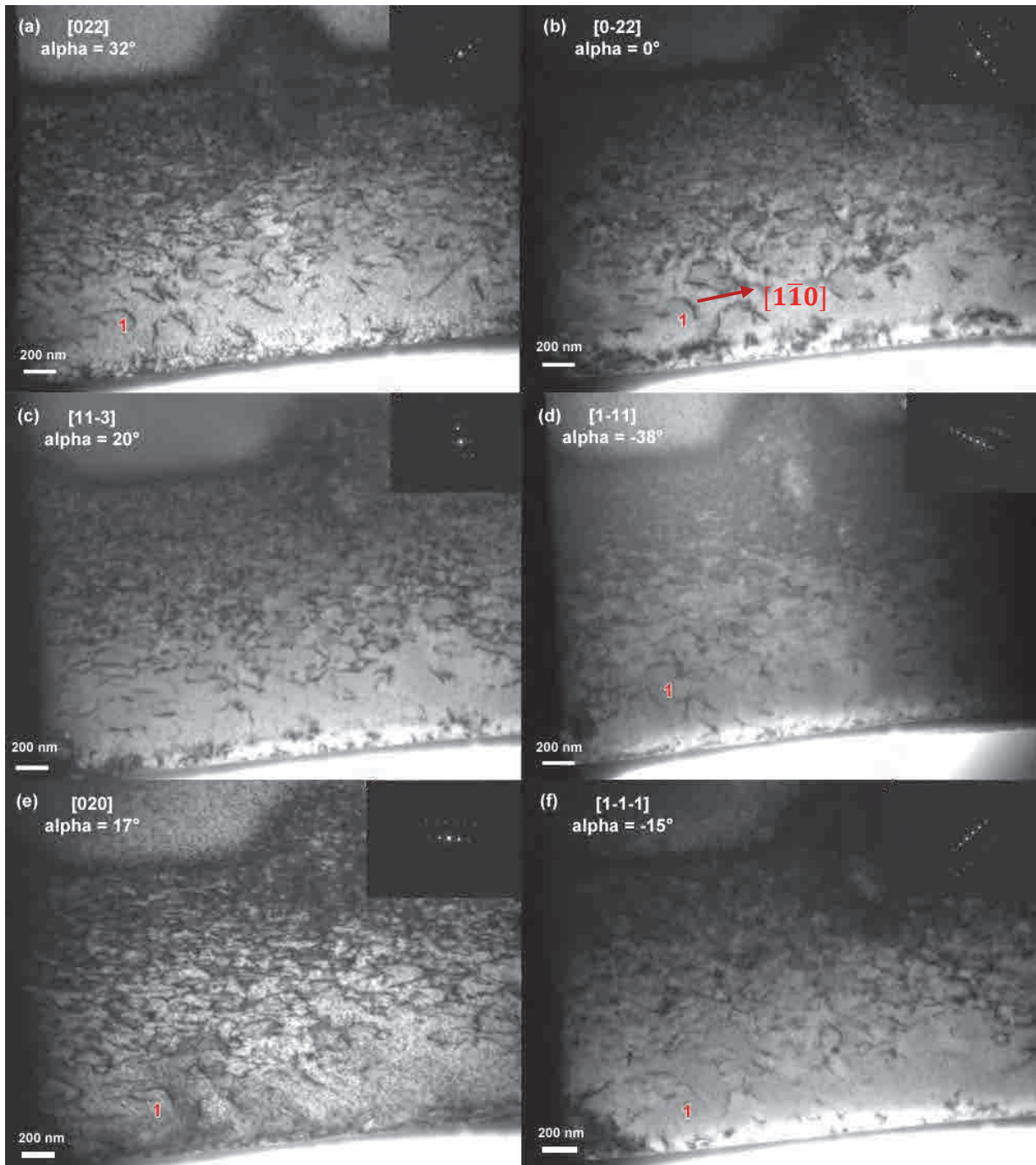


Figure 17 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de induites dans  $\text{UO}_2$  implanté aux ions Kr 4 MeV à 500 °C et à  $1,3 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup> ; (a)  $g = [022]$  pas d'extinction, (b)  $g = [0\bar{2}2]$  pas d'extinction, (c)  $g = [11\bar{3}]$  ligne 1 éteinte, (d)  $g = [1\bar{1}1]$  pas d'extinction, (e)  $g = [020]$  pas d'extinction, (f)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  pas d'extinction.

## IV.2. Détermination des plans de glissement

Le plan de glissement de la ligne 1 est déterminé par la méthode des tangentes. Il s'agit du plan (111) (Cf **Figure 18**). Ce plan contient bien le vecteur de Burgers de la ligne 1.

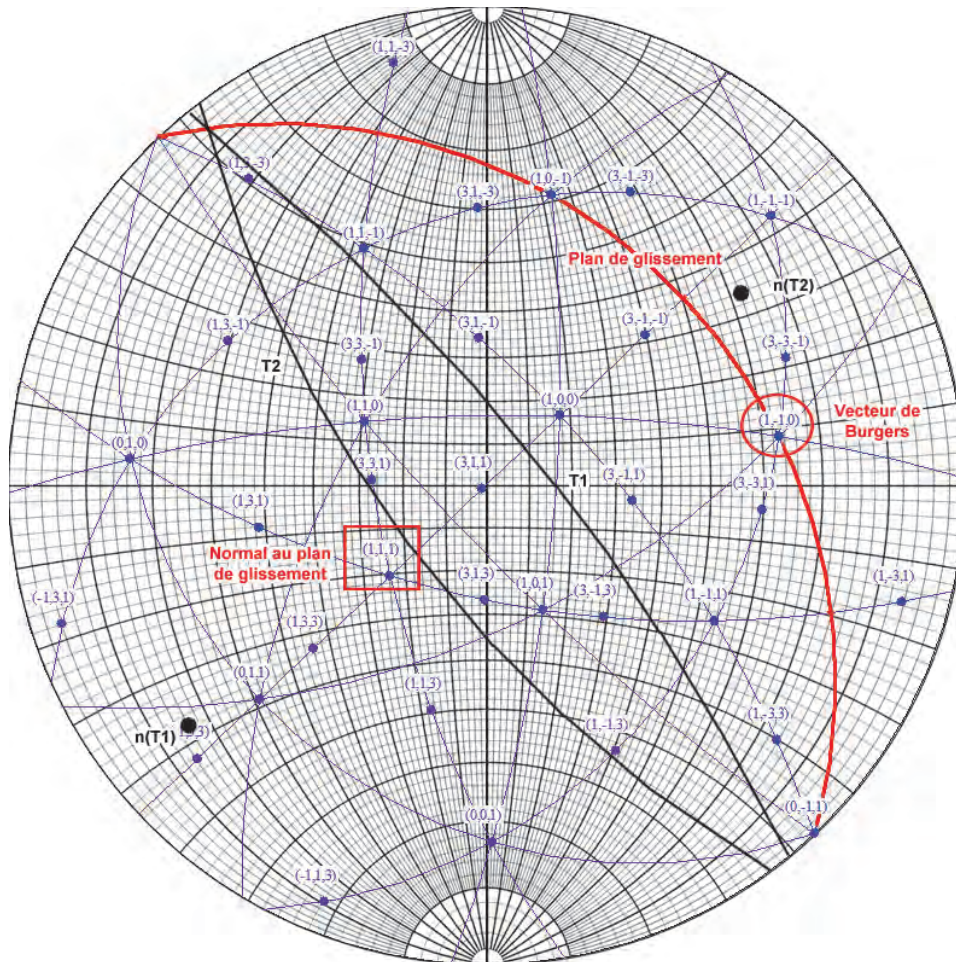


Figure 18 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement de la ligne 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 1 sont représentées par les points noirs  $n(T1)$  et  $n(T2)$ . Les tangentes  $T1$  et  $T2$  à la ligne 1 sont tracées en noirs. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est encadrée en rouge. Le vecteur de Burgers est également entouré en rouge.

V. Au 4 MeV,  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, T = 600 °C, recuit 600 °C 15 min

V.1. Etude des vecteurs de Burgers

Il semblerait que la majorité des lignes sont éteintes par  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  et visibles avec  $g = [11\bar{1}]$ ,  $g = [20\bar{2}]$  et  $g = [0\bar{2}2]$  (Cf **Figure 19**). Ces lignes qui présentent des conditions d'extinction et de visibilité identiques semblent appartenir à la même famille. Trois lignes représentant cette famille ont été étudiées, notées lignes 1a, 1b et 1c. Les quelques lignes restantes sont éteintes pour  $g = [11\bar{1}]$  et allumées pour  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $g = [20\bar{2}]$  et  $g = [0\bar{2}2]$  (Cf **Figure 19**). Une ligne représentant cette seconde famille a été caractérisée, notée ligne 2.

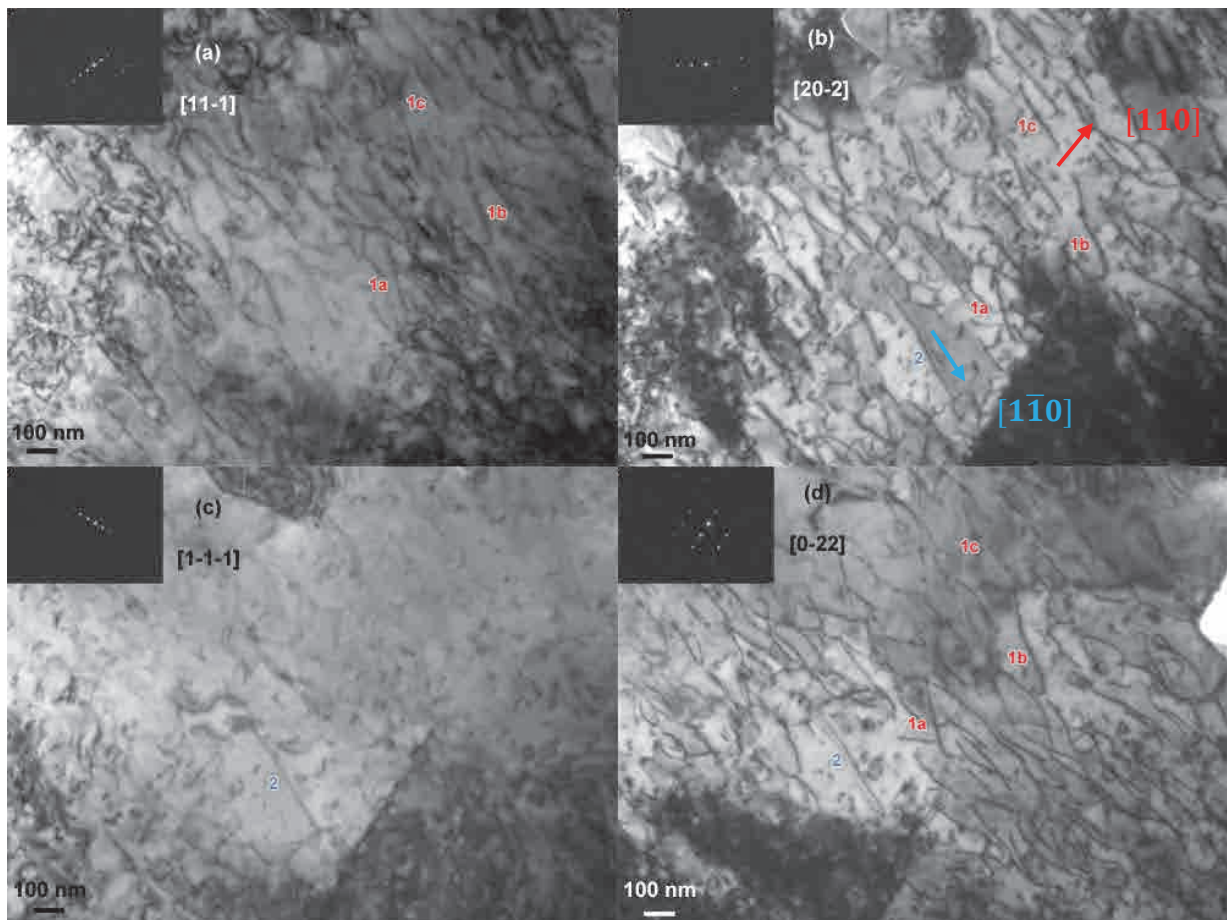


Figure 19 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> implanté aux ions Au 4 MeV à 600 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> ; (a)  $g = [11\bar{1}]$  ligne 2 éteinte, (b)  $g = [20\bar{2}]$  pas d'extinction, (c)  $g = [1\bar{1}\bar{1}]$  famille 1 éteinte, (d)  $g = [0\bar{2}2]$  pas d'extinction.

Le vecteur de Burgers des lignes de la famille 1 est déterminé à l'aide de la **Figure 20**. Les lignes sont éteintes par  $\mathbf{g} = [1\bar{1}\bar{1}]$ , les vecteurs de Burgers possibles sont donc situés dans le plan correspondant (tracé en rouge). Ils sont donc parallèles à  $[110]$ ,  $[101]$  ou  $[0\bar{1}1]$ . Or, les lignes sont visibles avec  $[1\bar{1}\bar{1}]$  (entouré en orange), leur vecteur de Burgers n'est donc pas contenu dans le plan orange. La direction  $[101]$  est ainsi exclue. Avec les informations dont nous disposons, il n'est possible de déterminer plus précisément la direction du vecteur de Burgers entre les deux restantes ( $[110]$  ou  $[0\bar{1}1]$ ). Cependant, comme nous le verrons dans la partie suivante, le plan de glissement contient uniquement le vecteur  $[110]$  (encadré en rouge). Ce dernier est donc le vecteur de Burgers des lignes de la famille 1.

Le vecteur de Burgers des lignes de la famille 2 est déterminé à l'aide de la **Figure 20**. Les lignes de la famille 2 sont éteintes pour  $\mathbf{g} = [1\bar{1}\bar{1}]$ , les vecteurs de Burgers possibles sont donc situés dans le plan correspondant (tracé en orange). Ils sont donc parallèles à  $[011]$ ,  $[101]$  ou à  $[1\bar{1}0]$ . Or, les lignes sont allumées pour  $[1\bar{1}\bar{1}]$  (entouré en rouge) et  $[0\bar{1}1]$  (entouré en bleu). Le vecteur de Burgers n'appartient pas à ces deux plans (tracés en rouge et en bleu). Ce qui exclut respectivement les directions  $[101]$  et  $[011]$ . Son vecteur de Burgers est donc parallèle à  $[1\bar{1}0]$  (encadré en bleu).



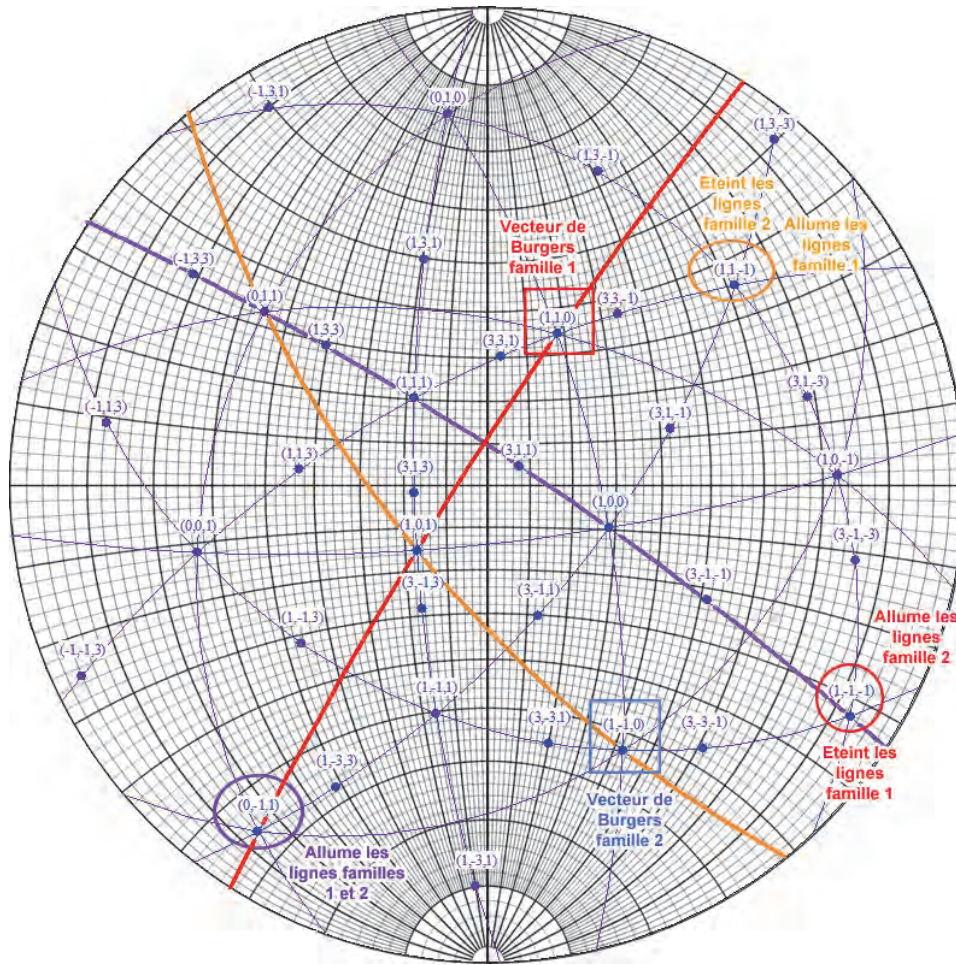


Figure 20 : Représentation stéréographique illustrant la détermination des vecteurs de Burgers des lignes des familles 1 et 2. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur.

## V.2. Détermination des plans de glissement

Le plan de glissement des lignes de la famille 1 est déterminé par la méthode des tangentes. Il s'agit du plan (001). La **Figure 21** illustre la détermination de ce plan pour les lignes 1a et 1b.

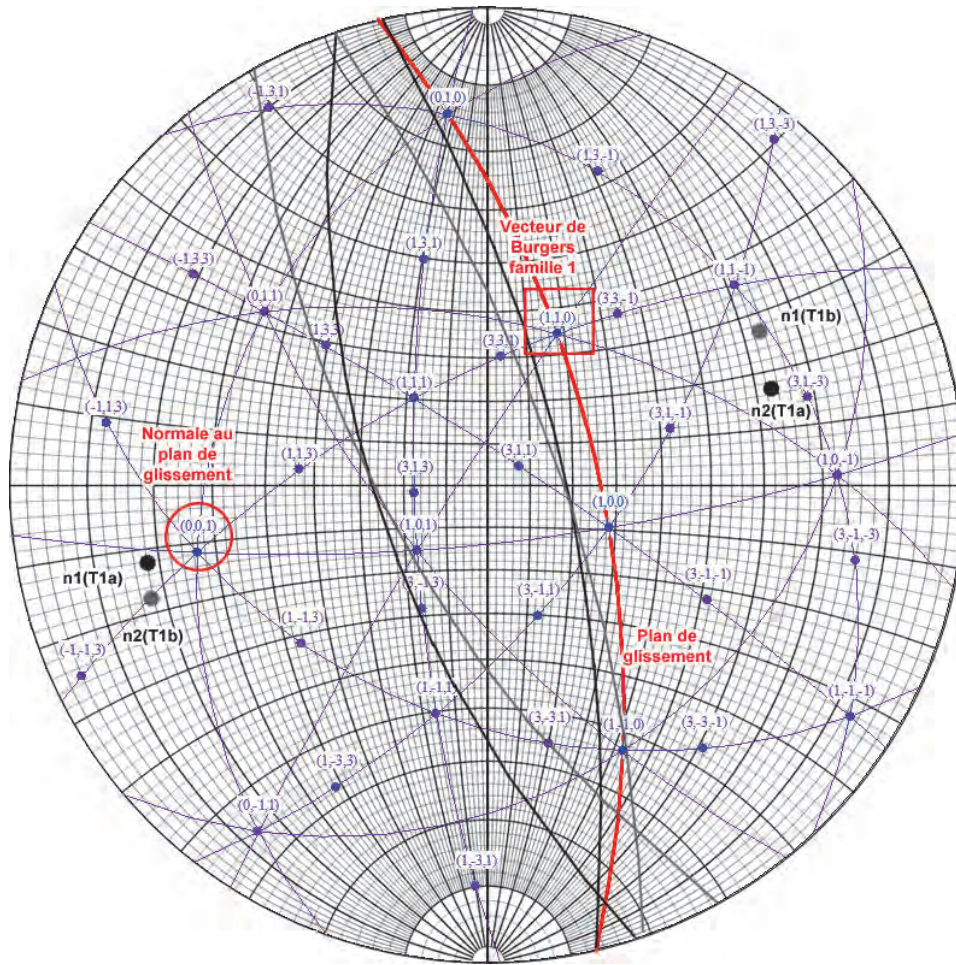


Figure 21 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 1a sont représentées par les points noirs n1(T1a) et n2(T1a). Les tangentes à la ligne 1a sont tracées en noir. Les normales aux tangentes à la ligne 1b sont représentées par les points gris n1(T1b) et n2(T1b). Les tangentes à la ligne 1b sont tracées en gris. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est entourée en rouge. Le vecteur de Burgers est également encadré en rouge.

Le plan de glissement des lignes de la famille 2 est déterminé pour la ligne 2. Il s'agit du plan  $(11\bar{1})$ . La **Figure 22** illustre la détermination de ce plan.



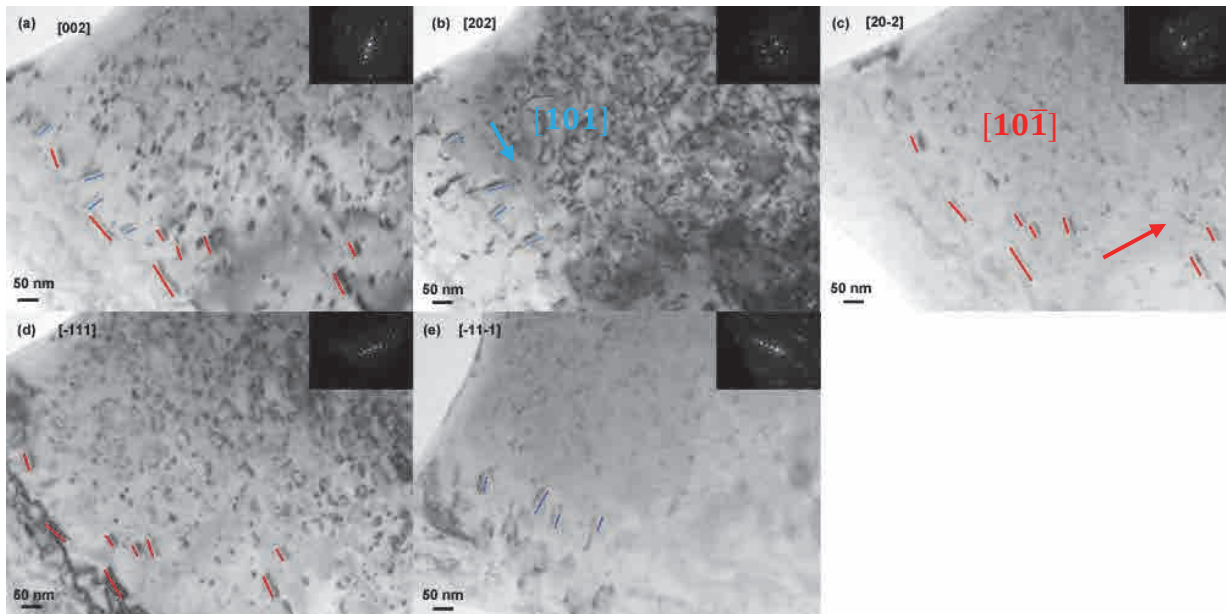


Figure 23 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  implanté aux ions Xe 390 keV à  $5 \times 10^{14} \text{ Xe/cm}^2$  et à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ; (a)  $g = [002]$  pas d'extinction, (b)  $g = [202]$  famille 1 (rouge) éteinte, (c)  $g = [20\bar{2}]$  famille 2 (bleue) éteinte, (d)  $g = [\bar{1}11]$  famille 2 éteinte, (e)  $g = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  famille 1 éteinte.

## VI.2. Détermination des plans de glissement

Le plan de glissement des lignes de la famille 1 correspond au plan (010). La **Figure 24** illustre l'obtention du plan de glissement pour une des lignes. Le plan de glissement des lignes de la famille 2 est également le plan (010). La **Figure 25** illustre l'obtention du plan de glissement pour une des lignes.

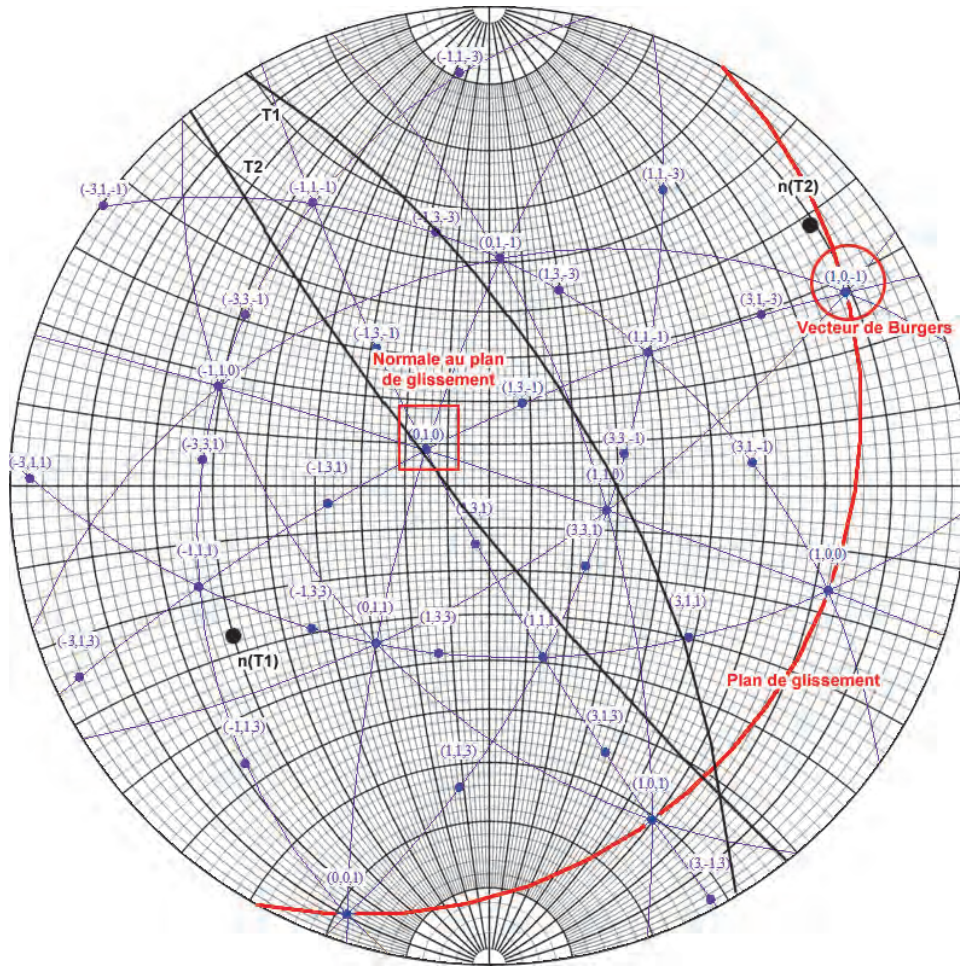


Figure 24 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 1 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 1 sont représentées par les points noirs  $n(T1)$  et  $n(T2)$ . Les tangentes à la ligne 1 sont tracées en noir. Le plan de glissement est matérialisé en rouge et sa normale est encadrée en rouge. Le vecteur de Burgers est également entouré en rouge.



# Annexe 7

---

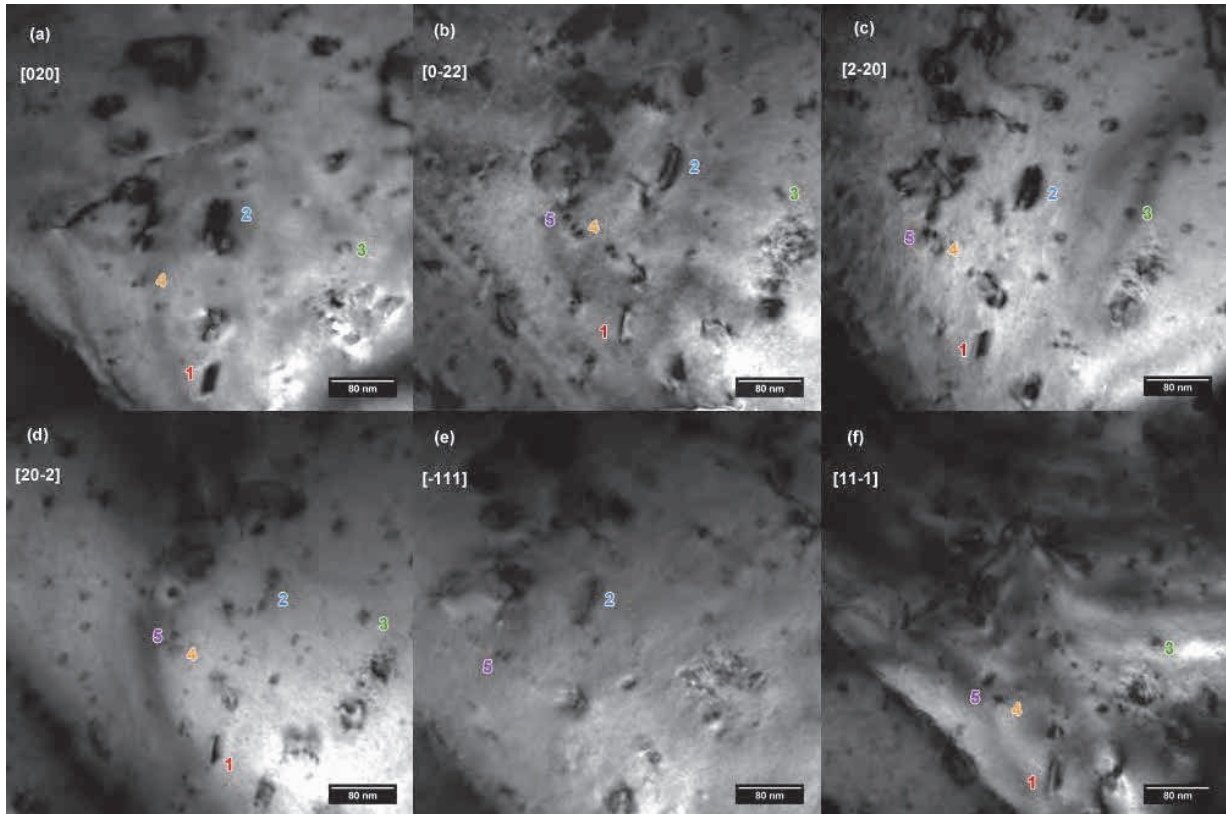
## Caractéristiques des défauts étendus induits par irradiation en pile

<b>I. Etude des boucles .....</b>	<b>311</b>
I.1. Etude des vecteurs de Burgers .....	311
I.2. Détermination des plans d'habitat.....	314
I.3. Détermination de la nature des boucles.....	315
<b>II. Etude des lignes de dislocation .....</b>	<b>316</b>
II.1. Etude des vecteurs de Burgers .....	316
II.2. Détermination des plans de glissement.....	319

## I. Etude des boucles

### I.1. Etude des vecteurs de Burgers

Cinq boucles de dislocation ont été étudiées dans cet échantillon d'UO<sub>2</sub> irradié 1 cycle en réacteur à 800 °C. La **Figure 1** illustre les extinctions successives.



*Figure 1 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation induites dans UO<sub>2</sub> irradié 1 cycle en réacteur aux alentours de 800 °C ; (a)  $g = [020]$  boucle 5 éteinte, (b)  $g = [0\bar{2}2]$  pas d'extinction, (c)  $g = [2\bar{2}0]$  pas d'extinction, (d)  $g = [20\bar{2}]$  pas d'extinction, (e)  $g = [\bar{1}11]$  boucles 1, 3 et 4 éteintes, (f)  $g = [11\bar{1}]$  boucle 2 éteinte.*



Le **Tableau 1** ci-dessous, regroupe les différentes extinctions :

Vecteur de diffraction	[020]	[0 $\bar{2}$ 2]	[2 $\bar{2}$ 0]	[20 $\bar{2}$ ]	[ $\bar{1}$ 11]	[11 $\bar{1}$ ]	Direction du vecteur de Burgers
Boucle							
1	✓	✓	✓	✓	✗	✓	± [0 $\bar{1}$ 1]
2	✓	✓	✓	✓	✓	✗	± [1 $\bar{1}$ 0]
3	✓	✓	✓	✓	✗	✓	± [0 $\bar{1}$ 1]
4	✓	✓	✓	✓	✗	✓	± [0 $\bar{1}$ 1]
5	✗	✓	✓	✓	✓	✓	± [10 $\bar{1}$ ]

*Tableau 1 : Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les boucles de dislocation. Les directions de leur vecteur de Burgers sont également présentées.*

Les différentes boucles ne présentant qu'une seule extinction, la **Figure 2** illustre la détermination de leurs vecteurs de Burgers. Ces derniers sont reportés dans le **Tableau 1**.

Pour les boucles 1, 3 et 4 :

- Le vecteur  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$  (encadré en rouge) éteint les boucles. Le vecteur de Burgers fait donc parti du plan ( $\bar{1}11$ ) (en rouge) ; c'est-à-dire les directions [0 $\bar{1}$ 1], [101] ou [110].
- Or le vecteur  $\mathbf{g} = [11\bar{1}]$  (encadré en bleu) allume les boucles, leur vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan (11 $\bar{1}$ ) (en bleu), ce qui élimine la direction [101].
- De même le vecteur [1 $\bar{1}$ 0] (encadré en violet) allume les boucles, leur vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan (1 $\bar{1}$ 0) (en violet), ce qui élimine la direction [110].
- Par élimination le vecteur de Burgers est selon la direction [0 $\bar{1}$ 1] (encadré en vert foncé).

Pour la boucle 2 :

- Le vecteur  $\mathbf{g} = [11\bar{1}]$  (encadré en bleu) éteint la boucle. Le vecteur de Burgers fait donc parti du plan (11 $\bar{1}$ ) (en bleu) ; c'est-à-dire les directions [1 $\bar{1}$ 0], [101] ou [011].
- Le vecteur  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$  (encadré en rouge) allume la boucle, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan ( $\bar{1}11$ ) (en rouge), ce qui élimine la direction [101].

- De même le vecteur  $[0\bar{1}1]$  (encadré en vert foncé) allume la boucle, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan  $(0\bar{1}1)$  (en vert foncé), ce qui élimine la direction  $[011]$ .
- Par élimination le vecteur de Burgers est selon la direction  $[1\bar{1}0]$  (en violet).

Pour la boucle 5 :

- Le vecteur  $\mathbf{g} = [010]$  (encadré en orange) éteint la boucle. Le vecteur de Burgers fait donc parti du plan  $(010)$  (en orange) ; c'est-à-dire les directions  $[10\bar{1}]$ ,  $[100]$ ,  $[101]$  ou  $[001]$ .
- Le vecteur  $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$  (encadré en rouge) allume la boucle, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan  $(\bar{1}11)$  (en rouge), ce qui élimine la direction  $[101]$ .
- De même le vecteur  $[0\bar{1}1]$  (encadré en vert foncé) allume la boucle, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan  $(0\bar{1}1)$  (en vert foncé), ce qui élimine la direction  $[100]$ .
- Enfin, le vecteur  $[1\bar{1}0]$  (encadré en violet) allume la boucle, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan  $(1\bar{1}0)$  (en violet), ce qui élimine la direction  $[001]$ .
- Par élimination le vecteur de Burgers est selon la direction  $[10\bar{1}]$  (en vert clair).

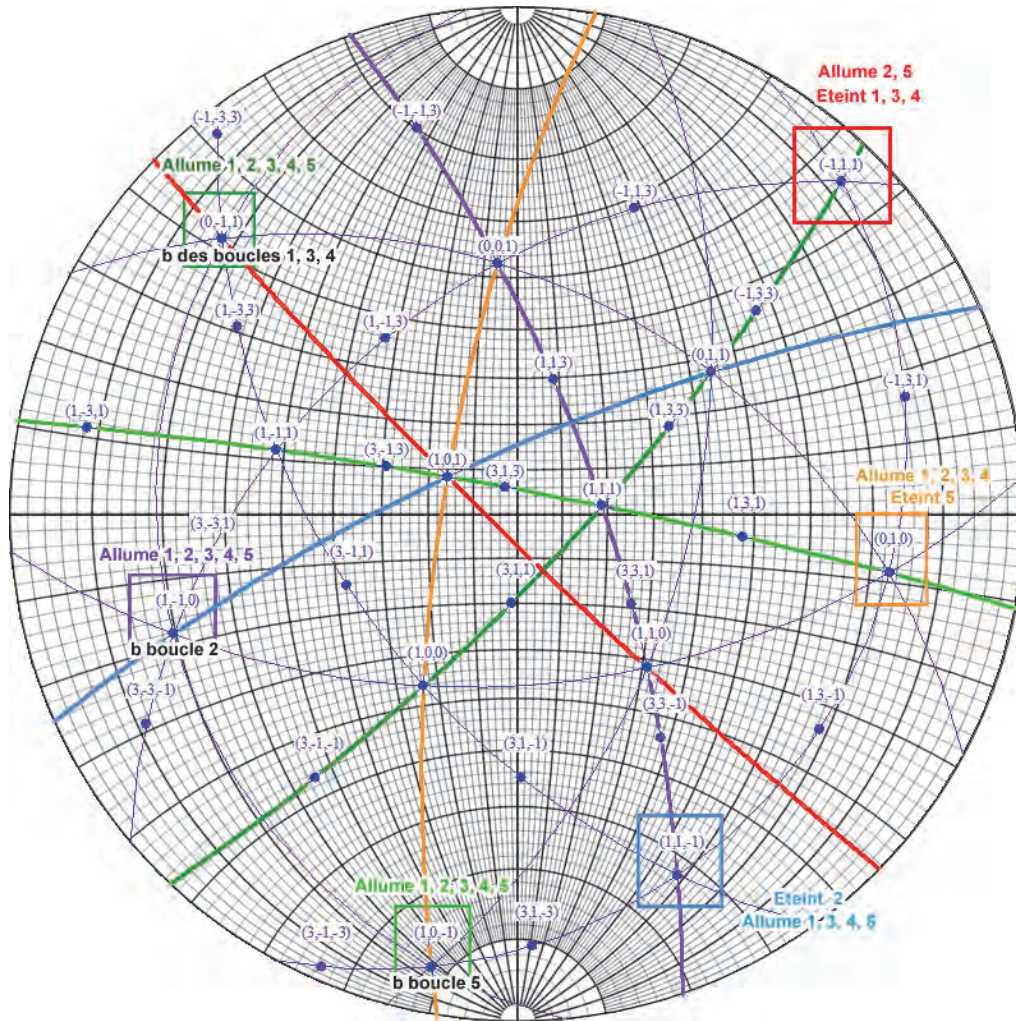


Figure 2 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du vecteur de Burgers des familles 1, 2 et 3. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur.

## I.2. Détermination des plans d'habitat

La **Figure 1 (b)** indique que la boucle 1 est rectiligne lorsqu'elle est imagée avec le vecteur de diffraction  $[0\bar{2}2]$ . Cette boucle se situe donc dans le plan  $(0\bar{1}1)$ . La normale à son plan d'habitat est donc parallèle à son vecteur de Burgers ; elle est par conséquent prismatique. En revanche, les boucles 3 et 4 ne présentent pas un diamètre nul pour ce vecteur ; elles ne sont donc pas prismatiques. Leurs plans d'habitat n'ont pas pu être déterminés.

La boucle 2 n'est pas rectiligne sur la **Figure 1 (c)**, imagée avec un vecteur de diffraction selon la direction  $[2\bar{2}0]$ , c'est à dire parallèle à la direction de son vecteur de Burgers. Cette dernière n'est

donc pas prismatique. Sur la **Figure 1 (d)**, il semble que la boucle 2 soit rectiligne. Elle se situerait alors dans le plan  $(10\bar{1})$ . Ce plan ne contient pas son vecteur de Burgers, ce n'est donc pas une boucle de cisaillement.

Le plan d'habitat de la boucle 5 n'a pas pu être déterminé.

### I.3. Détermination de la nature des boucles

La **Figure 3** illustre la variation de contraste des boucles 1 et 2 par changement de signe de vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = [2\bar{2}0]$ , tout en conservant  $s$  positif. Pour  $\mathbf{g}$  positif, le contraste des boucles est externe. Pour  $\mathbf{g}$  négatif, le contraste des boucles est interne.

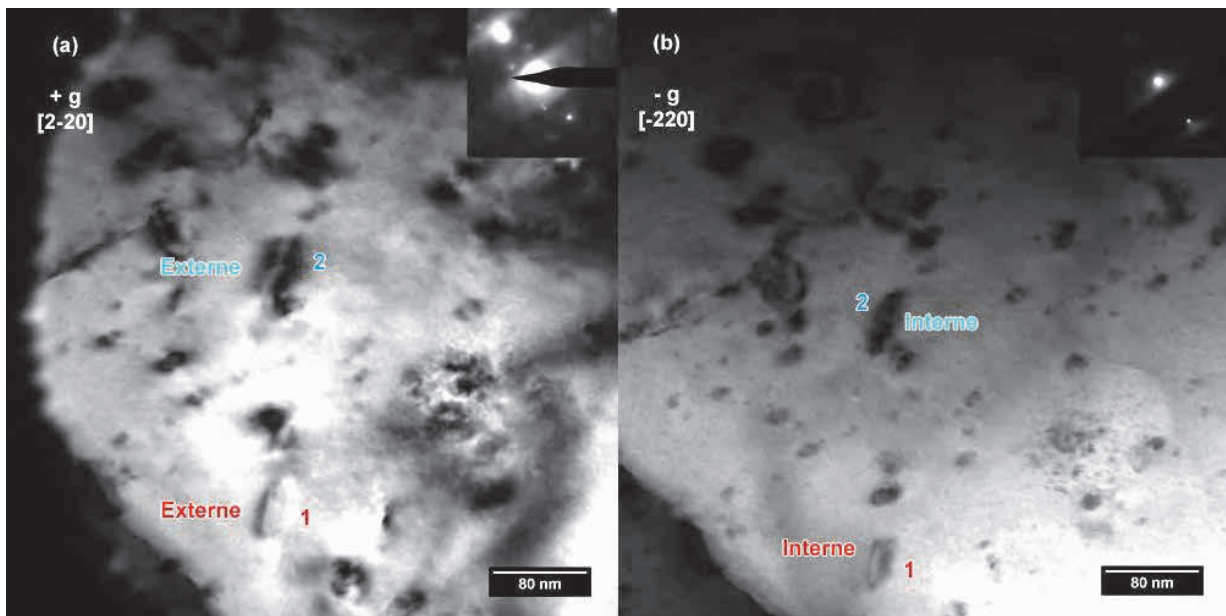


Figure 3 : Images MET prises dans les conditions  $s > 0$ . (a)  $+\mathbf{g}$ , (b)  $-\mathbf{g}$ , avec  $\mathbf{g} = [2\bar{2}0]$ .

Le **Tableau 2** ci-dessous, présente les différentes étapes de la détermination de la nature des boucles 1 et 2. Ces dernières sont toutes deux de nature interstitielle.

Boucle	1	2
Direction de <b>b</b>	$\pm [0\bar{1}1]$	$\pm [1\bar{1}0]$
Normales <b>n</b> aux plans d'habitat, orientées vers le faisceau d'électrons Erreur ! Source du renvoi introuvable.]	$[0\bar{1}1]$	$[10\bar{1}]$
Signe de s	$> 0$	$> 0$
+ <b>g</b>	$[2\bar{2}0]$	$[2\bar{2}0]$
Contraste	<b>Externe</b> $(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}).s < 0$	<b>Externe</b> $(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}).s < 0$
Signe de <b>b</b>	$[01\bar{1}]$	$[\bar{1}10]$
Signe de <b>n.b</b>	$< 0$	$< 0$
Nature	<b>Interstitielle</b>	<b>Interstitielle</b>

Tableau 2 : Caractéristiques des boucles induites par irradiation dans le combustible  $UO_2$  après 1 cycle en réacteur à 800 °C.

## II. Etude des lignes de dislocation

### II.1. Etude des vecteurs de Burgers

La **Figure 4** présente les extinctions successives des cinq lignes de dislocation étudiées. Quatre familles ont été identifiées. Le **Tableau 3** regroupe les extinctions des différentes familles, ainsi que les vecteurs de Burgers associés. Le vecteur de Burgers de la ligne 3 se déduit facilement du critère d'extinction  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ . Pour les lignes des familles 1, 2 et 4, la détermination des vecteurs de Burgers est faite comme illustré par la **Figure 5**.

Pour la ligne 2 :

- Le vecteur  $[0\bar{1}1]$  (encadré en bleu foncé) éteint la ligne. Le vecteur de Burgers fait donc parti du plan tracé en bleu foncé ; il peut correspondre aux directions  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[011]$  ou  $[\bar{1}11]$ .

Annexe 7 – Caractérisation des défauts étendus induits par une irradiation en pile

- Or le vecteur  $g = [010]$  (encadré en bleu clair) allume la ligne, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan tracé en bleu clair, ce qui élimine la direction  $[100]$ .
- De même le vecteur  $[1\bar{1}0]$  (encadré en orange) allume la ligne, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan tracé en orange, ce qui élimine la direction  $[111]$ .
- Par élimination, et en considérant que le vecteur de Burgers est selon les directions  $\langle 110 \rangle$ , ce dernier est parallèle à la direction  $[011]$  (entouré en bleu foncé).

Pour la ligne 4 :

- Le vecteur  $[\bar{1}11]$  (encadré en vert) éteint la ligne. Le vecteur de Burgers fait donc parti du plan tracé en vert ; il peut correspondre aux directions  $[110]$ ,  $[101]$  ou  $[0\bar{1}1]$ .
- Or le vecteur  $g = [010]$  (encadré en bleu clair) allume la ligne, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan tracé en bleu clair, ce qui élimine la direction  $[101]$ .
- De même le vecteur  $[1\bar{1}0]$  (encadré en orange) allume la ligne, son vecteur de Burgers n'appartient donc pas au plan tracé en orange, ce qui élimine la direction  $[110]$ .
- Par élimination, ce dernier est parallèle à la direction  $[0\bar{1}1]$  (entouré en orange).

Les lignes *1a* et *1b* ne présentent aucune extinction, leur vecteur de Burgers est déduit en supposant que sa direction est parallèle à une direction  $\langle 110 \rangle$  :

- Les vecteurs  $[\bar{1}11]$  (encadré en vert),  $[010]$  (encadré en bleu clair),  $[1\bar{1}0]$  (encadré en orange) et  $[0\bar{1}1]$  (encadré en bleu foncé) allument les lignes. Les directions contenues dans les plans associés (tracés en vert, bleu clair, orange et bleu foncé) ne correspondent donc pas à celle du vecteur de Burgers. La seule direction  $\langle 110 \rangle$  possible est donc  $[1\bar{1}0]$ .

Vecteur de diffraction	$[0\bar{2}2]$	$[2\bar{2}0]$	$[\bar{1}11]$	$[020]$	Direction du vecteur de Burgers
N° famille dislocation					
1	✓	✓	✓	✓	$\pm [1\bar{1}0]$
2	✗	✓	✓	✓	$\pm [011]$
3	✓	✓	✗	✗	$\pm [101]$
4	✓	✓	✗	✓	$\pm [0\bar{1}1]$

Tableau 3: Présentation des vecteurs de diffraction qui éteignent (croix rouge) ou allument (symbole vert) les lignes de dislocation. Quatre familles sont ainsi identifiées. Les directions de leur vecteur de Burgers sont également présentées.

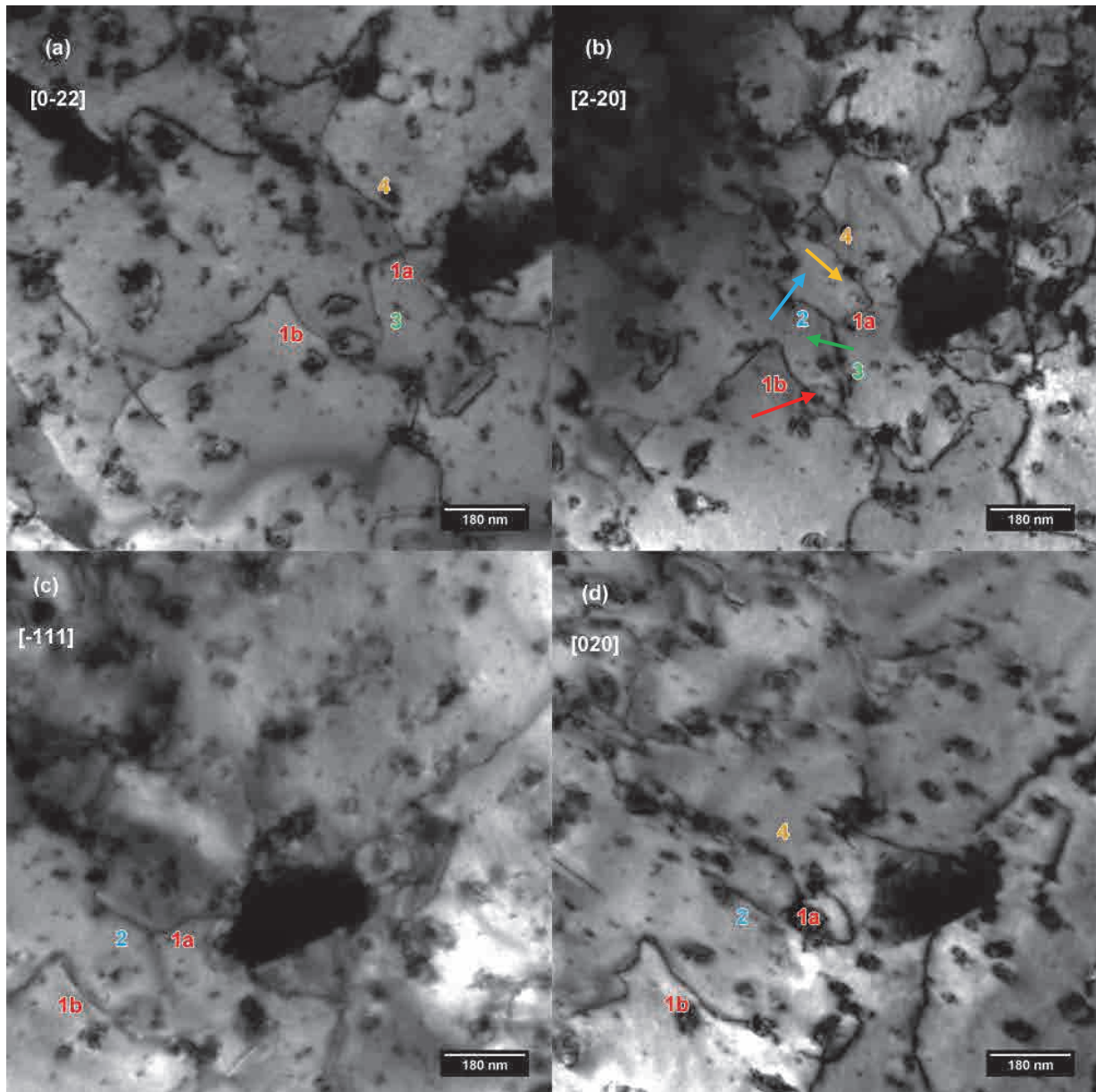


Figure 4 : Images MET en Champ Clair (BF) pour différentes conditions de diffraction, des lignes de dislocation induites dans  $UO_2$  irradié en réacteur 1 cycle à 800 °C ; (a)  $g = [0\bar{2}2]$  ligne 2 éteinte, (b)  $g = [\bar{2}20]$  pas d'extinction, (c)  $g = [\bar{1}11]$  lignes 3 et 4 éteintes, (d)  $g = [020]$  ligne 3 éteinte.

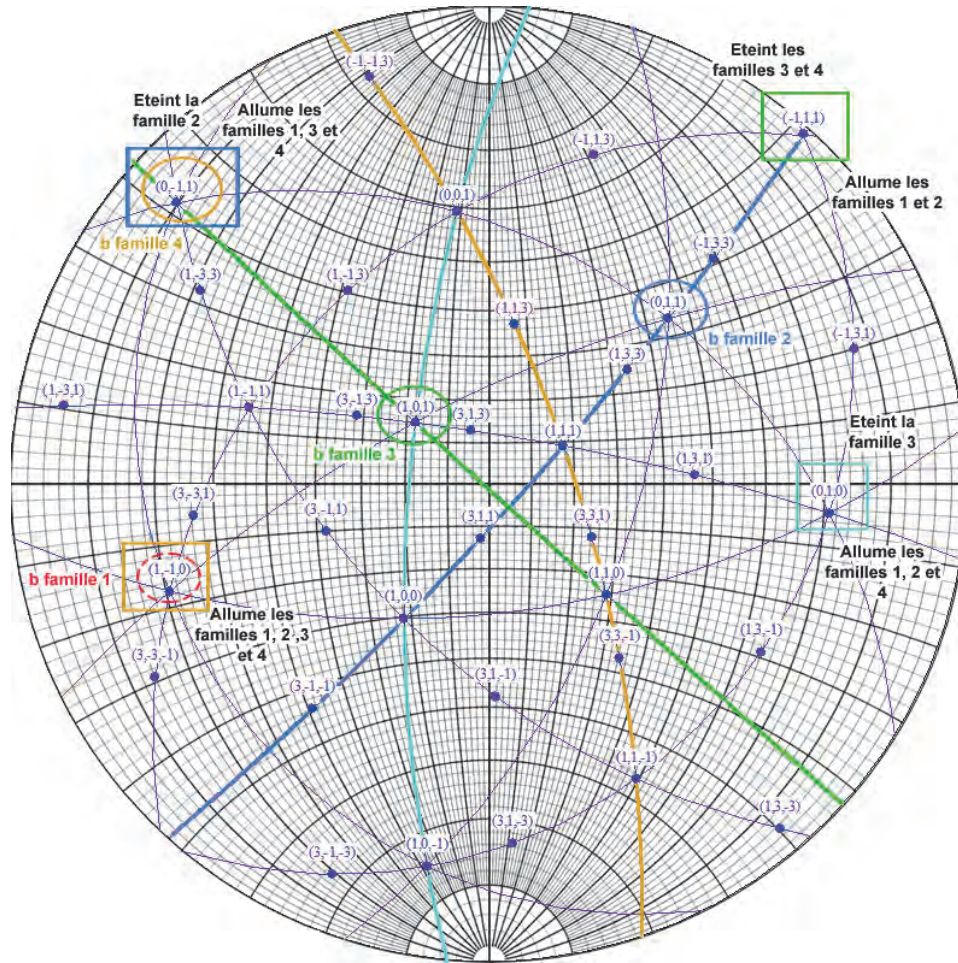


Figure 5 : Représentation stéréographique illustrant la détermination des vecteurs de Burgers des différentes familles de lignes. Les vecteurs de diffraction, confondus avec les normales, sont encadrés de différentes couleurs et les plans correspondants sont matérialisés de cette même couleur

## II.2. Détermination des plans de glissement

Les plans de glissement des différentes lignes ont été déterminés par la méthode des tangentes. Ainsi pour les lignes *1a* et *1b*, le plan de glissement est le plan (111) (Cf **Figure 6**). Pour les lignes 2 et 4, le plan de glissement est le plan (100) (Cf **Figure 7**). Enfin pour la ligne 3, le plan de glissement est le plan (010) (Cf **Figure 8**).





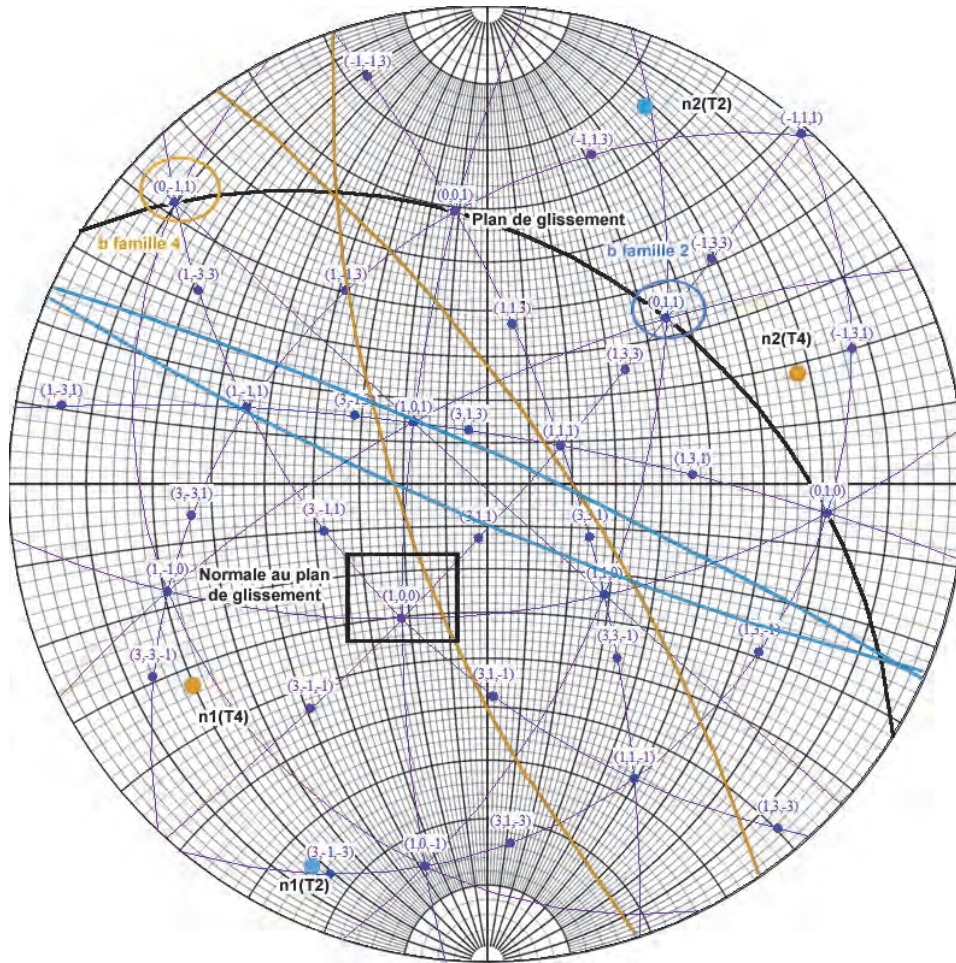


Figure 7 : Représentation stéréographique illustrant la détermination du plan de glissement des lignes de la famille 2 et 4 par la méthode des tangentes. Les normales aux tangentes à la ligne 2 sont représentées par les points bleus  $n1(T2)$  et  $n2(T2)$ . Les tangentes à la ligne 2 sont tracées en bleu. Les normales aux tangentes à la ligne 4 sont représentées par les points orange  $n1(T4)$  et  $n2(T4)$ . Les tangentes à la ligne 4 sont tracées en orange. Le plan de glissement est matérialisé en noir et sa normale est encadrée en noir. Les vecteurs de Burgers sont également entourés en bleu et orange pour les familles 2 et 4.



## Annexe 8

---

### Microstructure d'un échantillon d'UO<sub>2</sub> contenant 4 wt % de Nd en solution solide

Une pastille d'UO<sub>2</sub> appauvri dopée en néodyme (4 wt %) a été implantée avec des ions Kr 4 MeV à 600 °C sur la plateforme JANNuS de Saclay. Le Nd étant un produit de fission très abondant parmi ceux qui s'incorpore au réseau cristallographique [1] [2], l'utilisation de pastilles d'UO<sub>2</sub> dopées avec du Nd permet de s'approcher de la microstructure du combustible à fort taux de combustion. La fabrication des pastilles et leurs caractérisations sont décrites dans la thèse de G. Dottavio [3], dans laquelle il est montré que le Nd, pour cette faible teneur massique (4 wt %), forme une solution solide de substitution. La densité des pastilles, déterminée par pesée hydrostatique, est de 92 % de la densité théorique.

#### I. Préparation des échantillons

Des disques d'environ 1,5 mm d'épaisseur sont obtenus en découpant les pastilles d'UO<sub>2</sub> dopés avec 4 wt% de Nd (7 mm de diamètre) à la scie à fil. Les disques obtenus sont ensuite collés avec de la cire sur des plots afin de subir les différentes étapes de polissage. L'épaisseur finale des échantillons est d'environ 500 µm, contrôlée à l'aide d'un comparateur de mesure. Le polissage est réalisé tout d'abord pendant 6,5 min avec des disques en carbure de silicium possédant une taille de grains de 10 µm, puis pendant 10 min avec une solution diamant (taille de grain 1 µm) répartie sur un drap de polissage. Après chaque étape de polissage, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultra-sons pendant 3 min. Pour finir, les disques sont recuits à 1400 °C pendant 4 h sous atmosphère réductrice d'Ar – 5 % H<sub>2</sub> afin d'éliminer les défauts de polissage [4].

#### II. Microstructure de l'échantillon vierge

Les disques d'UO<sub>2</sub> dopés avec 4 wt % de Nd vierges sont ensuite caractérisés par analyse EBSD (Electron Backscattered-Diffraction) et par observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB). La microstructure (*Cf Figure 1*) est très poreuse et hétérogène, avec des zones présentant de très petits grains (entre 0,2 et 1 µm) et des zones constituées de larges grains (entre 4 et 7 µm). La taille moyenne de grain est d'environ 1 µm (environ 70 % des grains présentent une taille inférieure à 1 µm) et les grains sont fortement désorientés les uns par rapport aux autres (entre 20 et 50 °).

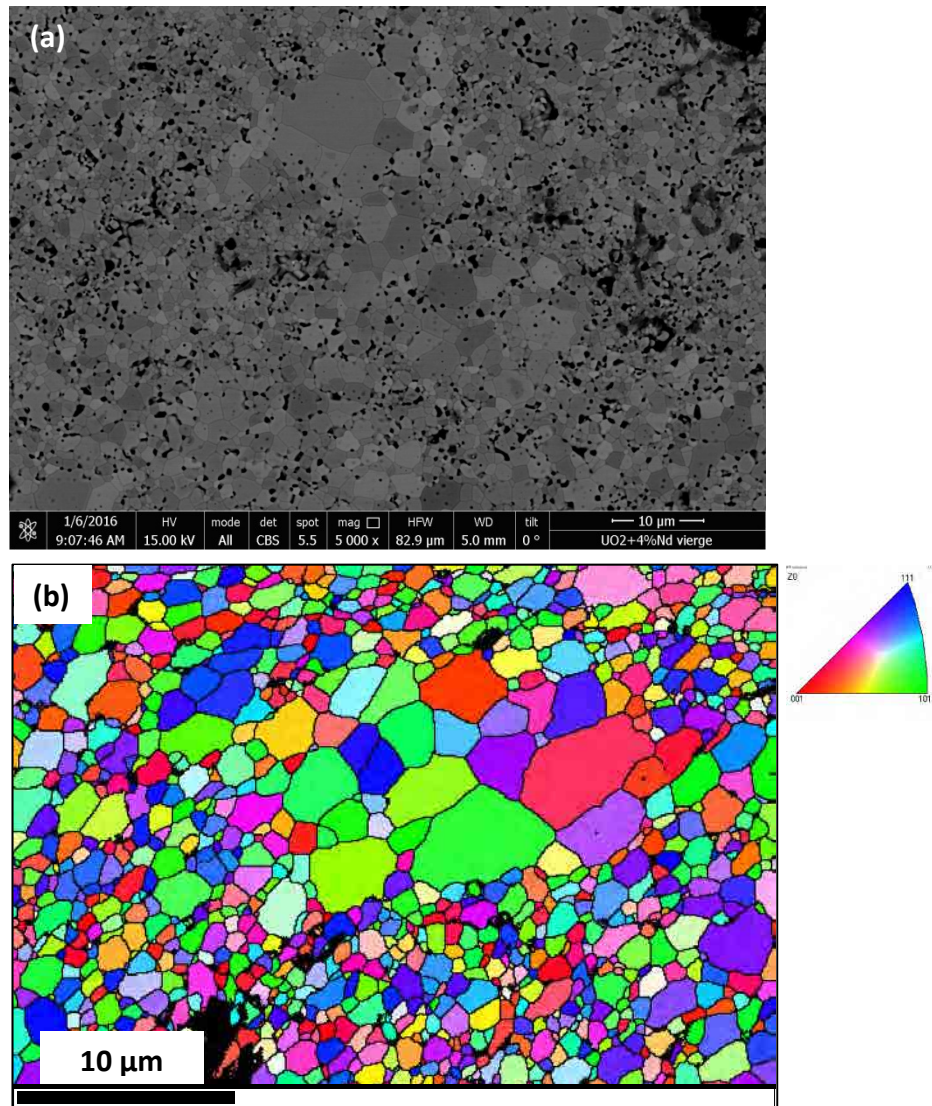


Figure 1 : Disque d'UO<sub>2</sub> + 4 wt% Nd poli miroir et recuit à 1400 °C pendant 4 h

a) Image MEB

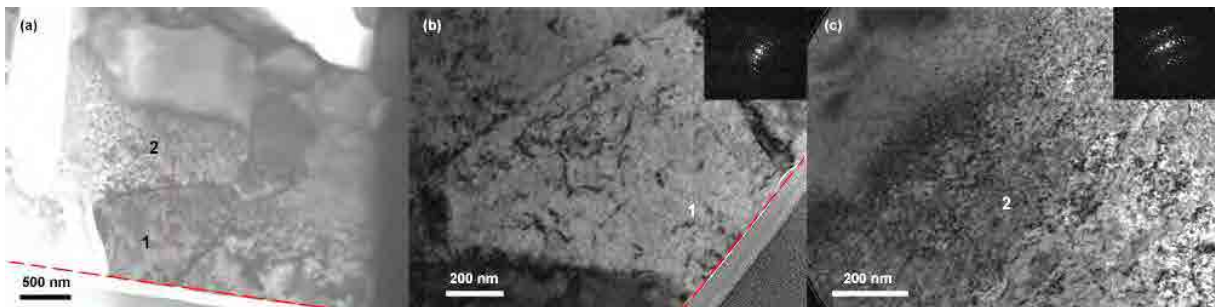
b) Cartographie EBSD, les joints de grain désorientés de plus de 5 ° sont représentés en noir (pas de la carte : 0,068 µm)

La microstructure obtenue est donc très différente de celle des échantillons d'UO<sub>2</sub> non dopés, étudiés dans cette thèse (Cf Chapitre II). La comparaison des microstructures après implantation en sera par conséquent limitée.

### III. Microstructure de l'échantillon implanté

Nous avons comparé les microstructures des deux échantillons d'UO<sub>2</sub> implantés à haute fluence ( $1,3 \times 10^{17}$  Kr/cm<sup>2</sup>), l'un contenant 4 wt % de néodyme en solution solide et l'autre étant sans ajout. L'objectif est de déterminer si la présence d'un produit de fission métallique en solution solide a un impact sur l'évolution de la microstructure à très haute fluence. La **Figure 2** présente la microstructure de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> contenant 4 wt % de Nd, implanté

aux ions Kr 4 MeV à 500 °C et à  $1,3 \times 10^{17} \text{ Kr/cm}^2$ . La microstructure de l'échantillon sans ajout, implanté dans les mêmes conditions, est donnée dans le *Chapitre IV (IV.3.3)*. Comme nous l'avons montré précédemment, l'échantillon dopé présente une taille de grain initiale plus petite que celle des échantillons d' $UO_2$  sans ajout. La zone implantée est donc répartie sur plusieurs grains. La désorientation entre les grains est obtenue avec le logiciel ACOM-ASTAR à partir de cartographies d'orientation obtenues sur le MET CM20 FEG du CEMES. Les grains sont désorientés de plusieurs dizaines de degrés, comme le montre la *Figure 3*. Il est donc clairement visible qu'il n'y a pas eu formation de sous-joints de grain dans la zone implantée. D'après la *Figure 2*, un réseau de lignes de dislocation enchevêtrées est présent, comme dans le cas de l'échantillon sans ajout (*Cf Chapitre IV*). Les microstructures sont donc semblables.



*Figure 2 : Images MET de l'échantillon d' $UO_2$  contenant 4 wt % Nd implanté à 500 °C avec des ions Kr 4 MeV à  $1,3 \times 10^{17} \text{ Kr/cm}^2$ . (a) Image de toute la zone implantée, (b) grain n°1 près de la surface d'implantation, (c) grain n°2 proche du maximum d'implantation. Les observations ont été faites selon des directions  $\langle 220 \rangle$ . La surface d'implantation est matérialisée par la ligne en pointillés rouge.*

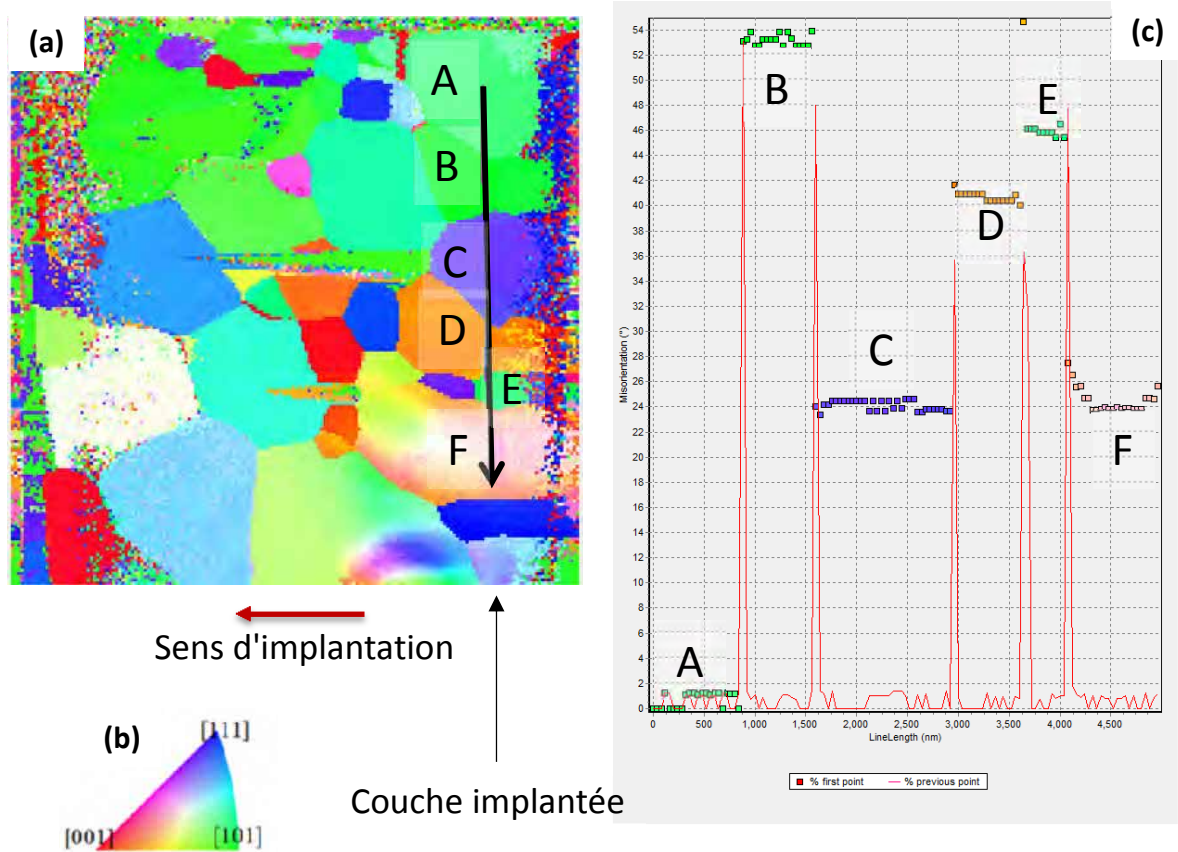


Figure 3 : Orientations cristallines, de l'échantillon d'UO<sub>2</sub> dopé 4 wt% Nd et implanté à 500 °C aux ions Kr 4 MeV, obtenues avec le logiciel ACOM-ASTAR. (a) Cartographie de la lame TEM. L'orientation de chaque grain selon l'axe perpendiculaire à la lame (normale à la figure) est donnée par le code couleur du triangle stéréographique (b). (c) Désorientations entre 6 grains le long de la flèche noire. Le premier grain sert de référence.

Enfin, le **Tableau 1** indique que les densités de lignes sont similaires à celles obtenues pour l'échantillon sans ajout. Pour cette fluence élevée, l'ajout de 4 wt % de néodyme en solution solide ne change ni microstructure, ni la densité de dislocations.

Conditions	Profondeur d'implantation (µm)	Densité de lignes (cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>10</sup> g selon <220>
<b>UO<sub>2</sub> + 4 % Nd</b> Kr 4 MeV 600 °C 5 × 10 <sup>15</sup> Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	0,8 ± 0,2
	]0,5 - 1]	2,2 ± 0,4
<b>UO<sub>2</sub></b> Kr 4 MeV 600 °C 5 × 10 <sup>15</sup> Kr/cm <sup>2</sup>	[0 - 0,5]	1,1 ± 0,2
	]0,5 - 1]	1,7 ± 0,2

Tableau 1 : Densité de lignes de dislocation en fonction de la profondeur d'implantation. Les densités de lignes ont été obtenues avec un vecteur de diffraction selon la direction <220>.

Cependant, il faut souligner que la microstructure de départ de cet échantillon est très différente de celle du combustible standard  $UO_2$ . En effet, la taille de grains est très hétérogène et présente des grains très petits. Dans ces conditions, il est difficile de comparer les microstructures après irradiation et de conclure sur l'effet de la présence d'un élément exogène en solution solide. Un effet de relaxation des défauts étendus au niveau des joints de grains pourrait, en effet, avoir lieu. L'effet de la taille de grain initiale est un paramètre important qu'il serait intéressant d'étudier par la suite.

[1] Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement, Éd. H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, CEA, Eyrolles, Série Synthèses, 1996.

[2] S. Valin. Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié. Thèse : Energétique physique, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

[3] G. Dottavio. Existence d'une lacune de miscibilité dans le ternaire U-Nd-O et son lien avec la structure HBS du combustible nucléaire irradié. Thèse : Science des matériaux, physique, chimie et nanosciences, Aix Marseille Université, 2014.

[4] H.J. Matzke, A. Turos. Surface damage in  $UO_2$  due to mechanical polishing and ion bombardment. *Journal of Nuclear Materials* 114 (1983) 349.



## Annexe 9

---

### Comparaison des taux d'endommagement en réacteur et pour les irradiations aux ions

Une puissance linéique de 210 W/cm correspond à une densité de fission ( $F$ ) de  $1,3 \times 10^{19}$  fissions/(m<sup>3</sup>.s) [1]. Chacune de ces fissions va induire deux produits de fission (PF) d'énergie cinétique totale initiale d'environ 200 MeV. Ces deux fragments perdent la majorité de leur énergie sous forme d'interaction électronique. Nous supposons que ce mécanisme d'interaction ne crée pas de défauts. Les dommages seront donc exclusivement induits par les pertes d'énergie balistique ( $E_N$ ) ; soit environ 14 MeV pour les deux PF. D'après Martin [2], 1 pka uranium produit un nombre de paire de Frenkel proportionnel à son énergie balistique dès que celle-ci excède 1 keV, et cette production de défauts est stœchiométrique. Ainsi, on trouve environ une paire de Frenkel d'U et deux d'O pour 500 eV d'énergie balistique du projectile. Sachant que le volume d'un atome d'U et deux atomes O ( $\Omega$ ) est égal à 0,041 nm<sup>3</sup>, approximativement le taux d'endommagement ( $T$ ) pour une irradiation en réacteur est donné par la relation suivante :

$$(1) T \approx \frac{F \times E_N}{500} \times \Omega$$

soit environ **10<sup>-5</sup> dpa/s**.

Dans le cas des implantations aux ions Xe 390 keV, le flux est de l'ordre de  $2 \times 10^{11}$  ions/(cm<sup>2</sup>.s), et l'épaisseur des lames minces est de l'ordre de 100 nm. La relation (1) donne un taux d'endommagement d'environ **10<sup>-3</sup> dpa/s**.

Le flux généré avec les implantations aux ions Xe est donc 100 fois plus important que ce qu'on peut trouver lors d'une irradiation en réacteur. Avec les ions, il est cependant très difficile d'aller en deçà de ces flux.

[1] Y. Guerin, J. Noiro, D. Parrat. International school in nuclear engineering-Nuclear fuels for light water reactors and fast-reactors. Cours INSTN P967/10/V2, page 18, 2016.

[2] G. Martin, S. Maillard, C. Sabathier. Endommagement de l'UO<sub>2</sub> sous irradiation en régime balistique. Note technique LLCC NT 14-002, 2014.

# Annexe 10

## Diagrammes de Williamson-Hall

### I. Implantation Au 4 MeV, à 25 °C, à $1 \times 10^{15}$ Au/cm<sup>2</sup>

Dans le cas de cet échantillon implanté aux ions Au 4 MeV à 25 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, nous avons observé une diminution de la micro-distorsion à partir d'une température de recuit de 800 °C (Cf Chapitre IV). Comme nous l'avons montré dans le Chapitre II (partie II.5.1.e), en traçant la droite  $\beta_{mat}\cos\theta$  en fonction de  $\sin\theta$ , il est possible de déterminer le taux de micro-distorsion  $\varepsilon$  à partir du coefficient directeur A de la droite :  $\varepsilon = \frac{A(\pi/180)}{4}$

La **Figure 1** ci-dessous, présente les droites obtenues pour l'échantillon tel qu'implanté ainsi que pour les différentes températures de recuit (700, 900 1000 et 1100 °C). On peut clairement voir que pour une température de recuit de 700 °C, la pente n'évolue pas. Par contre, pour une température de recuit de 900 °C, elle chute significativement. Et enfin, pour une température de recuit de 1100 °C, la droite est presque horizontale.

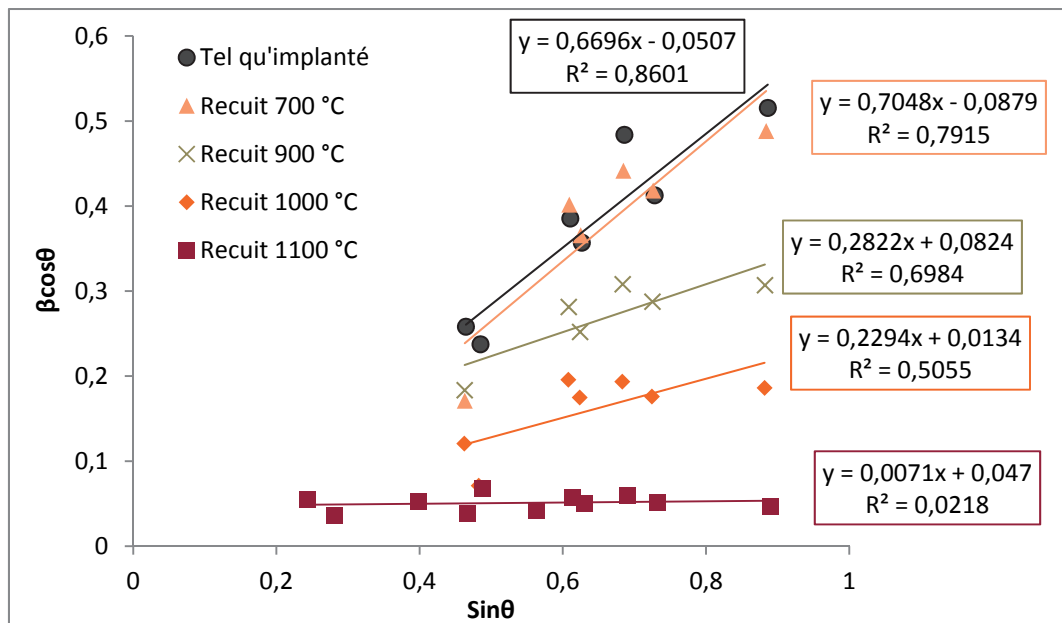


Figure 1 : Diagrammes de Williamson-Hall, obtenus pour un échantillon implanté aux ions Au 4 MeV à 25 °C et à  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup>, puis recuit à 700, 900, 1000 et 1100 °C.

### II. Implantation Xe 390 keV, à 25 °C, à $7 \times 10^{15}$ Xe/cm<sup>2</sup>

Dans le cas de cet échantillon implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et à  $7 \times 10^{15}$  Xe/cm<sup>2</sup>, nous n'avons pas observé de diminution de la micro-distorsion jusqu'à une température de recuit de 1100 °C (Cf Chapitre IV). La **Figure 2** ci-dessous, présente les droites obtenues

pour l'échantillon tel qu'implanté ainsi que pour les différentes températures de recuit (600 et 1100 °C). On peut clairement voir qu'il n'y a pas d'évolution de la pente au cours du recuit.

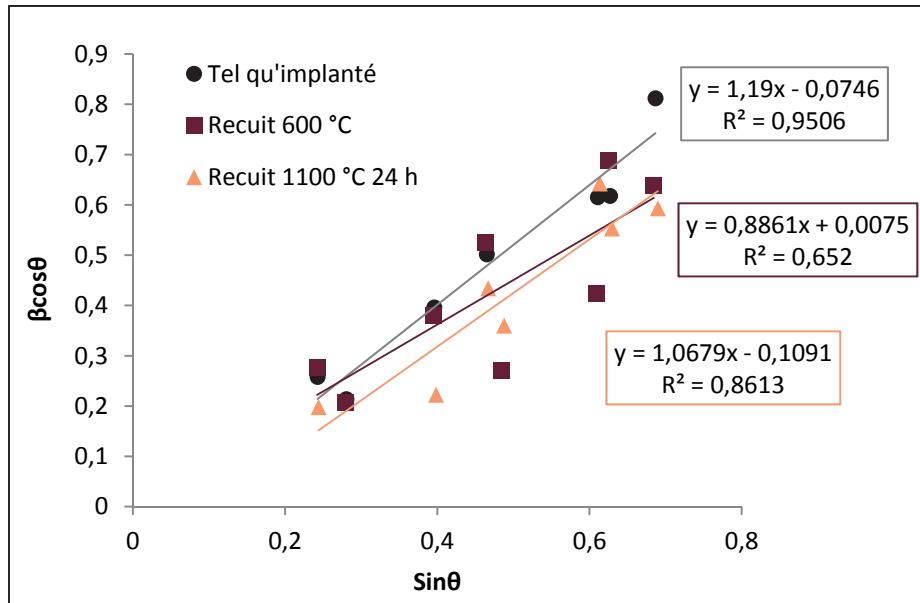


Figure 2 : Diagrammes de Williamson-Hall, obtenus pour un échantillon implanté aux ions Xe 390 keV à 25 °C et à  $7 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ , puis recuit à 600 et 1100 °C.

**TITLE** : Study of extended defects created under irradiation in UO<sub>2</sub> using the transmission electron microscopy

---

## **SUMMARY**

During in-reactor irradiation, several phenomena take place in the uranium dioxide fuel: fission gas bubbles and extended defects (dislocation loops and lines) generation, doping by fission products, etc. Fission gas release is an important nuclear safety issue and represent, among others, a limiting factor for the fuel lifetime in reactors. It has been shown experimentally that the extended defects are preferential growth sites for fission gas bubbles. Hence, the study of extended defects created under irradiation is a significant step to better understand the fuel behavior. The aims of this study are to determine the extended defect characteristics (Burgers vectors, habit planes, interstitial or vacancy nature), their evolution mechanisms and the effect of the different irradiation parameters, such as fluence, temperature and exogenous atoms, on the evolution kinetics. To do that, separated-effects studies have been performed using ion irradiations/implantations (JANNuS facilities in Orsay and in Saclay) followed by *in situ* TEM characterizations (CEMES, JANNuS Orsay), XRD and Raman spectroscopy measurements.

Finally, the characterization of fuel irradiated in reactor performed at JRC-ITU, revealed that extended defects are very much closed to those induced by ion irradiations, in terms of density and characteristics.

**AUTEUR** : Claire ONOFRI

---

**TITRE** : Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO<sub>2</sub> par microscopie électronique en transmission

---

**DIRECTEUR DE THESE** : Marc LEGROS

---

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE** : CEA Cadarache, le 6 octobre 2016

---

**RESUME**

Lors de son irradiation en réacteur, le dioxyde d'uranium subit d'importantes modifications physico-chimiques (génération de bulles de gaz de fission, création de dislocations...). Le relâchement des gaz de fission est un critère important du point de vue de la sûreté nucléaire, limitant le temps de vie du combustible en réacteur. Or, la croissance préférentielle des bulles localisées sur les défauts étendus a été mise en évidence expérimentalement. Le but de ce travail est donc d'étudier les dislocations induites par irradiation, afin d'améliorer la compréhension du comportement du combustible.

Les objectifs sont de déterminer les caractéristiques des défauts étendus (vecteur de Burgers, plan d'habitat, nature interstitielle ou lacunaire), leurs mécanismes d'évolution (nucléation, grossissement), ainsi que l'influence de différents paramètres d'irradiation, tels que la fluence, la température et la présence d'atomes exogènes sur leur cinétique d'évolution. Pour ce faire, des études à effets séparés basées sur la réalisation d'irradiations aux ions (plateformes JANNuS d'Orsay et de Saclay) et de caractérisations *in situ* à différentes échelles comme des observations au Microscope Electronique en Transmission (CEMES, JANNuS Orsay), des mesures de Diffraction des Rayons X et de spectroscopie Raman, ont été mises en place.

Enfin, la caractérisation du combustible irradié en réacteur réalisée à JRC-ITU, a révélé des défauts étendus très semblables à ceux induits par des irradiations aux ions, en termes de densité et de caractéristiques.

---

**MOTS CLES** : Irradiation – UO<sub>2</sub> – MET – Dislocations

---

**DISCIPLINE ADMINISTRATIVE** : Physique de la matière

---

**INTITULE ET ADRESSE DES LABORATOIRES** :

DEC/SESC/LLCC, CEA Cadarache, 13108 St Paul lez Durances  
CEMES, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4