

MPS/Int. ML/V 67-2
PR/amm - 9.5.1967

IRRADIATION SOUS VIDE DES MATERIAUX ORGANIQUES

M. Brouet, P. Riboni, P. Simon

M. Van de Voorde

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
I. INTRODUCTION	3
II. APPAREILLAGE	
a) Description	3
b) Utilisation de l'appareillage	4
c) Méthode de mesure du dégazage	4-5
III. IRRADIATION	
a) Caractéristiques et préparation de l'échantillon	6
b) Conditions d'irradiation	6-7
c) Température	7-8
IV. RESULTATS	9
V. CONCLUSION	10

I. INTRODUCTION

Les polymères jouent un rôle important dans la construction d'un accélérateur. Compte tenu que leur résistance à l'irradiation est limitée par comparaison avec celle des matériaux inorganiques (métaux, céramiques, etc.), il est nécessaire d'en limiter l'usage aux cas où des exigences particulières excluent l'emploi d'autres matériaux, p.e. isolants électriques, joints d'étanchéité, etc.

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de gaz qui est libéré par les polymères soumis à l'irradiation dans un vide poussé ($\sim 10^{-6}$ Torr). Dans cette première étape, on s'est limité aux résines époxy car leur résistance mécanique à l'irradiation est déjà bien étudiée.

Après une description de l'appareillage, de la méthode de mesure et des conditions d'irradiation, quelques résultats préliminaires sont donnés.

II. APPAREILLAGE

a) Description (Fig. 1)

Le système à vide est constitué par une pompe à palettes à deux étages, une pompe à diffusion d'huile de 650 l/s, un piège à azote liquide (en acier inoxydable d'une contenance de 3 litres), un dôme en acier inoxydable sur lequel est bridé un analyseur de gaz AEI type MS 10.

La pression limite dans l'analyseur se situe aux environs de 1×10^{-8} Torr. La partie Haut-Vide est montée avec des joints métalliques de deux types: des joints or pour la partie étuvable à 400° C qui comprend le dôme-analyseur, le piège à azote liquide, les vannes, les robinets de fuite, les jauges, et des joints d'indium pour les tubes de by-pass et d'introduction de gaz dans l'analyseur, les ballons et les vannes d'isolement. Ces joints sont étuvables à 110° C.

Le ballon (Fig. 2) est en pyrex, les embouts (brides Leybold) sont en acier inoxydable soudés électriquement au Kovar. Le volume est de

3.550 cm³, la surface de 1.284 cm²; le taux de dégazage atteint 4×10^{-10} t/s cm⁻² dans la zone 10^{-4} Torr.

b) Utilisation de l'appareillage.

L'échantillon est introduit dans le ballon qui est ensuite évacué par la pompe de prévidage à travers le piège à azote liquide. Lorsque la pression atteint 10^{-3} Torr, le ballon est étuvé. Il est ensuite réuni au groupe de pompage par la fermeture de la vanne de prévidage et l'ouverture de la vanne B (fig. 1). Lorsque la pression limite dans le ballon est atteinte ($1 \text{ à } 3 \times 10^{-6}$ Torr avec échantillon) on mesure le taux de dégazage en isolant l'échantillon en fermant la vanne B. Par fermeture de la vanne A et ouverture de la vanne B, le spectre peut être enregistré par passage des gaz dans l'analyseur à travers la fuite réglable 11.

Pour l'irradiation, le ballon contenant l'échantillon est à nouveau pompé jusqu'à la pression limite. Le ballon est ensuite déconnecté du système à vide, après que les vannes A et B aient été fermées. L'échantillon est alors irradié à l'aide du faisceau du Linac. Le ballon est ensuite reconnecté sur le bâti de pompage et le volume du tube entre les vannes A et B est pompé par le groupe jusqu'à la pression limite et l'on étuve le tombac de liaison. La vanne A est ensuite fermée, la vanne B ouverte et l'on détend le gaz dû à l'irradiation dans l'analyseur à travers la fuite réglable, et le spectre est enregistré.

Il est important dans cette méthode que la pression dans le ballon reste aussi constante que possible pendant toute la durée d'enregistrement du spectre. Cela est possible en réduisant la vitesse de pompage dans le dôme en fermant partiellement l'ouverture de la vanne située entre le piège à azote et la pompe à diffusion.

c) Méthode de mesure du dégazage

Le taux de dégazage est déterminé en mesurant la remontée de pression à volume constant. Si l'on suppose que le gaz est idéal, on peut dire que le taux de dégazage $Q = \frac{dP}{dt} V$ ou V est le volume du ballon.

La méthode pour mesurer les taux de dégazage avant, pendant et après l'irradiation est schématisée à la fig. 3. Les pressions enregistrées juste avant et après irradiation, permettent de définir Q_1 proportionnel au taux de dégazage avant irradiation, Q_2 proportionnel au taux de dégazage pendant irradiation et Q_3 dû à l'irradiation seule. D'une manière semblable, on mesure ΔP proportionnel à la quantité de gaz produit pendant l'irradiation et ΔPr dû à l'irradiation seule.

Le taux de dégazage est en principe indépendant de la pression, c.à.d. que l'on devrait obtenir une droite dans un diagramme donnant le taux de dégazage en fonction de la pression. Par contre, on constate que le taux de dégazage commence toujours à diminuer dans les premières minutes qui suivent la fermeture de la vanne d'isolement. Cette diminution est due à l'adsorption des gaz de l'échantillon par les parois du ballon et ce phénomène est d'autant plus marqué que la pression est plus basse. Il en résulte que la méthode de remontée de pression ne peut pas être utilisée en-dessous d'une pression de quelque 1×10^{-4} Torr (fig. 4). Le même phénomène a été constaté ailleurs (1).

Les jauges ont posé un problème supplémentaire dans la zone de pression considérée. L'analyse du gaz a montré que les jauges à ionisation libèrent du H_2 et du CO par réaction de $H_2 O$ et O_2 sur les carbures de tungstène du filament (2) :



Cet inconvénient a été diminué en enclenchant les jauges, avec une émission réduite, le moins longtemps possible.

La température joue aussi un rôle dans la mesure du dégazage. Les résultats obtenus avec la même jauge à deux températures différentes sont représentés à la fig. 4. Bien que la méthode soit imparfaite, elle nous donne, en prenant les précautions voulues, des résultats suffisamment reproductibles pour justifier son emploi dans cette étude.

III. IRRADIATION

a) Caractéristiques et préparation de l'échantillon.

La composition des échantillons étudiés jusqu'à présent est donnée à la table 1.

TABLE 1

Composition des échantillons	Conditions de durcissement
Proportions de mélange	
I) Araldite B (CT 200) 100 parties Durcisseur HT 901 30 parties	120° C/6 hrs + 140° C/10 hrs
II) Araldite EPN 1138 100 parties Durcisseur HT 976 35 parties	80° C/12 hrs + 140° C/24 hrs

Les échantillons ont un volume de 10.8 cm³, une surface de 50 cm² et un poids de 13 g. (fig. 5).

Après nettoyage à l'alcool éthylique et au trichloréthylène, les échantillons ont été séchés et pompés pendant 48 heures à 150° C dans un dessiccateur. L'alumine activée a été employée comme déshydratant.

b) Conditions d'irradiation.

Toutes les irradiations ont été faites en utilisant les protons de 50 Mev accélérés par l'accélérateur linéaire du PS. (fig. 6).

Afin d'éviter une irradiation trop étendue du ballon et de l'appareillage on a disposé en amont de l'échantillon un collimateur en plomb ayant une ouverture rectangulaire supérieure de 1 mm aux dimensions de l'échantillon. La présence du collimateur a surtout l'avantage de faciliter la détermination de la dose reçue par l'échantillon.

La distribution des protons dans le faisceau du Linac à la fenêtre de sortie du tube à vide est représentée à la fig. 7. La position de l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau n'étant pas exactement définie, il n'est pas possible de connaître avec précision le nombre de protons qui frappent l'échantillon. Pour le déterminer on utilise des détecteurs par activation du carbone 12 (DC 12). Ces détecteurs permettent de connaître la proportion entre le nombre de protons accélérés, ceux qui traversent le collimateur et ceux que l'on retrouve après l'échantillon (Pos. A, B, C, Fig. 9). Si l'on connaît ces proportions et les caractéristiques du faisceau Linac (intensité et durée de l'impulsion) il est possible de calculer la dose absorbée par l'échantillon. La fig. 8 a été établie pour une dose de 10^8 rad avec un taux de répétition de 2 sec. en tenant compte que les protons de 50 Mev perdent 0,5 Mev dans la fenêtre en Al, et 6 Mev dans la paroi du ballon (3) (fig. 9). On peut considérer que la dose reçue par l'échantillon est le nombre de protons compté en B, moins les particules comptées en C. (fig. 9). Si ce nombre est p.e. 1.4×10^{12} p/imp, l'énergie reçue par l'échantillon est

$$1.4 \times 10^{12} \text{ p} \times 43.5 \times 10^6 \text{ ev} \times 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg/ev} = 9.7 \times 10^7 \text{ erg/imp}$$

et alors la dose absorbée par l'échantillon pour 2.410^3 impulsions est de :

$$\frac{9.7 \times 10^7 \text{ erg/imp} \times 2.4 \times 10^3 \text{ imp.}}{10^2 \text{ erg/g rad} \times 13 \text{ g}} = 1.8 \times 10^8 \text{ rad.}$$

c) Température.

La température à laquelle l'échantillon arrive peut être calculée en supposant que : 1) l'énergie frappant l'échantillon est transformée en chaleur, et 2) la dispersion de chaleur de l'échantillon sous vide s'effectue seulement par rayonnement. Exemple : pour l'échantillon une dose de 1.8×10^8 rad correspond à une énergie de 5.5 Kcal. La quantité de chaleur dissipée par rayonnement et pour augmenter sa température de T_2 à T_1 , (Q) est donné par : (4)

$$Q = S'K' (T_1^4 - T_2^4) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - 1 \right)^{-1} + CP (T_1 - T_2)$$

ou

la constante de Stefan-Boltzman	$K = 4,88 \times 10^{-8} \text{ Kcal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-4}$
le coefficient d'émissivité de l'échantillon	$a_1 \cong 0.95$
le coefficient d'émissivité du ballon	$a_2 \cong 0.85$
la surface rayonnante de l'échantillon	$S = 30 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
la chaleur spécifique de l'échantillon	$C \cong 0,35 \text{ Kcal Kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
le poids de l'échantillon	$P \cong 13 \times 10^{-3} \text{ Kg}$
la température du ballon	$T_2 \cong 300^\circ \text{ K}$
la température de l'échantillon	$T_1 \cong 470^\circ \text{ K}$

L'échantillon tend à prendre une température d'équilibre T_1 donnée par la solution de l'équation ci-dessus, c'est-à-dire 190° C environ. Cette température ne devrait pas influencer nos résultats pour les raisons suivantes :

- 1) La dégradation thermique des résines époxy non irradiées se produit seulement aux températures plus élevées (350 à 450° C). On a aussi constaté que jusqu'à une température de 300° C l'araldite B durcie avec HT 901 ne libère pas de gaz. Des gaz se développent seulement à une température de 400° C . Ces résultats sont en accord avec ceux déjà publiés (5), (6), (7).
- 2) Les analyses de gaz produits par dégradation thermique (8) sont tout à fait différentes de celles faites sur des gaz obtenus par dégradation nucléaire. Il semble que la dégradation thermique soit plus une dépolymérisation qu'une dégradation des chaînes moléculaires donnant des produits avec un petit poids moléculaire.
- 3) Les doses d'irradiation sont limitées à 10^8 rad, un niveau auquel les propriétés mécaniques de ces produits ne sont pas affectées, (9) et il est probable qu'à 10^8 rad les caractéristiques thermiques soient aussi restées inchangées. Par contre, la température jouera probablement un grand rôle au moment où les caractéristiques mécaniques se dégradent à cause de l'irradiation ($2 \cdot 10^9$ rad).

IV. RESULTATS

Le nombre de molécules libérées par l'absorption d'une énergie incidente de 100 ev détermine le facteur (10)

$$G = \frac{\text{nombre de molécules développées}}{100 \text{ ev énergie absorbée}}$$

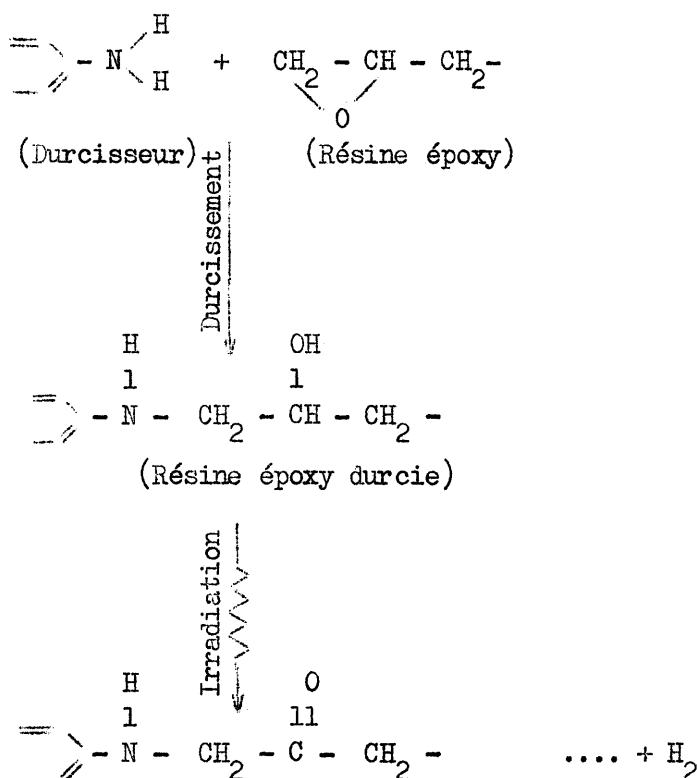
Des doses de $1,8 \times 10^8$ rad, ($\approx 1,4 \times 10^{23}$ ev pour un échantillon de 13 g) ont développé $\approx 1,4 \times 10^{18}$ molécules pendant l'irradiation. La valeur G que l'on obtient est donc :

$$G \approx \frac{1,4 \times 10^{18}}{1,4 \times 10^{23} \times 10^{-2}} \approx 10^{-3}$$

Cette valeur correspond à un volume de gaz libéré de ≈ 180 l/sec g à 10^{-7} Torr pour des taux d'irradiation de 6×10^4 rad/sec.

L'analyse des gaz développés a montré que l' H_2 est le composant le plus important (90 + 95 %). Les autres composants sont CO , CO_2 , H_2O , CH_4 .

La cause de la formation de la grande quantité d'hydrogène peut être trouvée dans le mécanisme de la réaction suivante :



Le groupe C = O dans la molécule irradiée est identifié par analyse infra-rouge (11).

V. CONCLUSIONS

La valeur moyenne "G" des résines époxy étudiées est environ de 10^{-3} . Cette valeur est petite en comparaison avec d'autres polymères. A titre d'exemple, la table 2 donne la valeur "G" pour quelques polymères irradiés (12).

TABLE 2

<u>POLYMERE</u>	<u>G</u>
- Polystyrène	0,03 - 0,07
- Polyéthylène	2,1
- Polychlorure de vinyle (P.v.c.)	0,25 - 0,35
- Polyisoprène	0,45
- Alcool polyvinylique	1,7
- Polyisobutylène	0,87
- Polytétrafluoroéthylène (Téflon)	0,02 - 0,05
- Polyméthacrylate de méthyle (plexiglas)	1,3

On peut dire que les résines époxy présentent relativement un bon comportement sous vide. On a obtenu la même conclusion en ce qui concerne l'effet de l'irradiation sur leurs propriétés mécaniques (9).

La suite du programme prévoit la mesure du taux de dégazage et l'analyse de gaz des polymères suivants :

- a) résines époxy
- b) thermoplastiques comme le polyimide (kapton-vespel), oxyde de polyphénylène (PPO - C 1.001) etc.
- c) les élastomères comme les polyuréthanes, butadiène-acrylonitrile, éthylène-propylène, etc.

On essayera également de mesurer la température de l'échantillon pendant l'irradiation.

Remerciements

On remercie P. Coet pour l'intérêt qu'il a toujours montré pour ce travail; A. Rindi et les personnes de la HP qui ont collaboré à la dosimétrie de l'irradiation; M. Tetu et les autres personnes du Linac qui ont irradié les échantillons; M. Opitz qui a fait la verrerie nécessaire . -

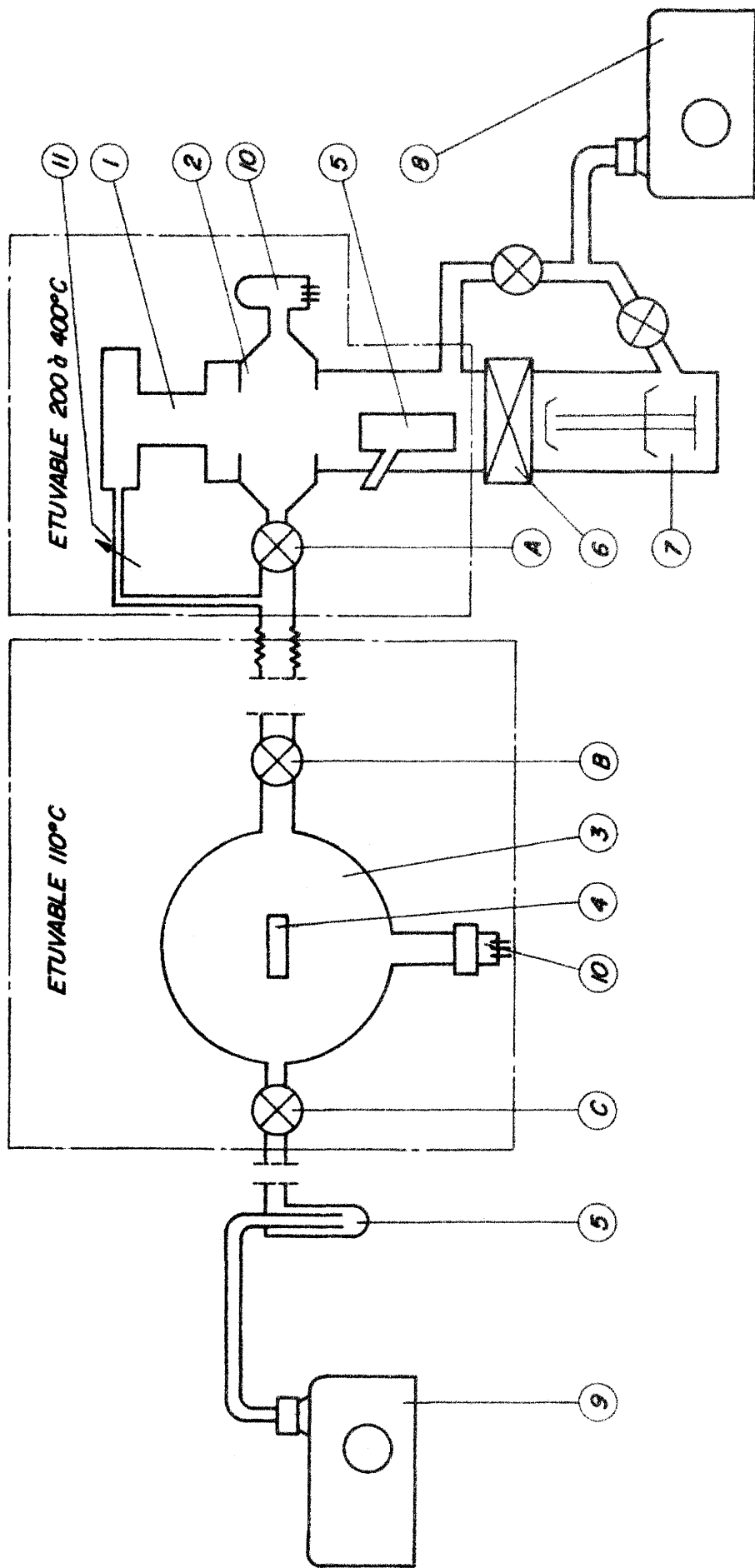
REFERENCES

- (1) F. MARKLEY et Al.-Trans. 8th Sym. AVS (1961) Vol. I, 78
- (2) AEI Technical Inform. Sheet AI27 DBW General
- (3) W.H. BARKAS - M.J. BERGER - NASA SP-3013 (1964)
- (4) W.H. McADAMS - Heat Transmission - McGraw-Hill Co. (1954)
- (5) H.C. ANDERSON - Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere -
184 (1962) 26
- (6) H.C. ANDERSON - Journ. of Appl. Polym. Sc. VI, 22 (1962)
- (7) L.H. LEE - Journ. of Polym. Sci. 3 (1965) 859
- (8) N.B. WEIMAN et Al. - IUPAC Int. Symp. on Macro-Molecular chemistry -
Moscow (June 1960)
- (9) G. PLUYM et M.H. VAN de VOORDE - MPS/CO 66-25 (1966)
- (10) R.O. BOLT- J.G. CARROL - Radiation effects on organic materials -
Academic Press - N.Y. (1963)
- (11) M.H. VAN de VOORDE - à paraître.
- (12) A. CHAPIRO - Radiation Chemistry of polymeric systems - Interscience
Publishers - London (1962) 358

Distribution (ouverte) :

Personnel de la Section Vide

et sur demande



- ① Analyseur
- ② Dôme de mesure
- ③ Ballon
- ④ Echantillon
- ⑤ Piège N_2 liquide

- ⑥ Vanne papillon
- ⑦ Pompe à diffusion d'huile 650 l/s
- ⑧ Pompe à palettes 2 étages
- ⑨ Pompe à palettes de pré-étage
- ⑩ Jauges à ionisation

- ⑪ Fuite réglable
- A Vanne métallique
- B Vanne métallique (In)
- C Vanne métallique (In)

Fig. 1 SCHEMA D'APPAREILLAGE

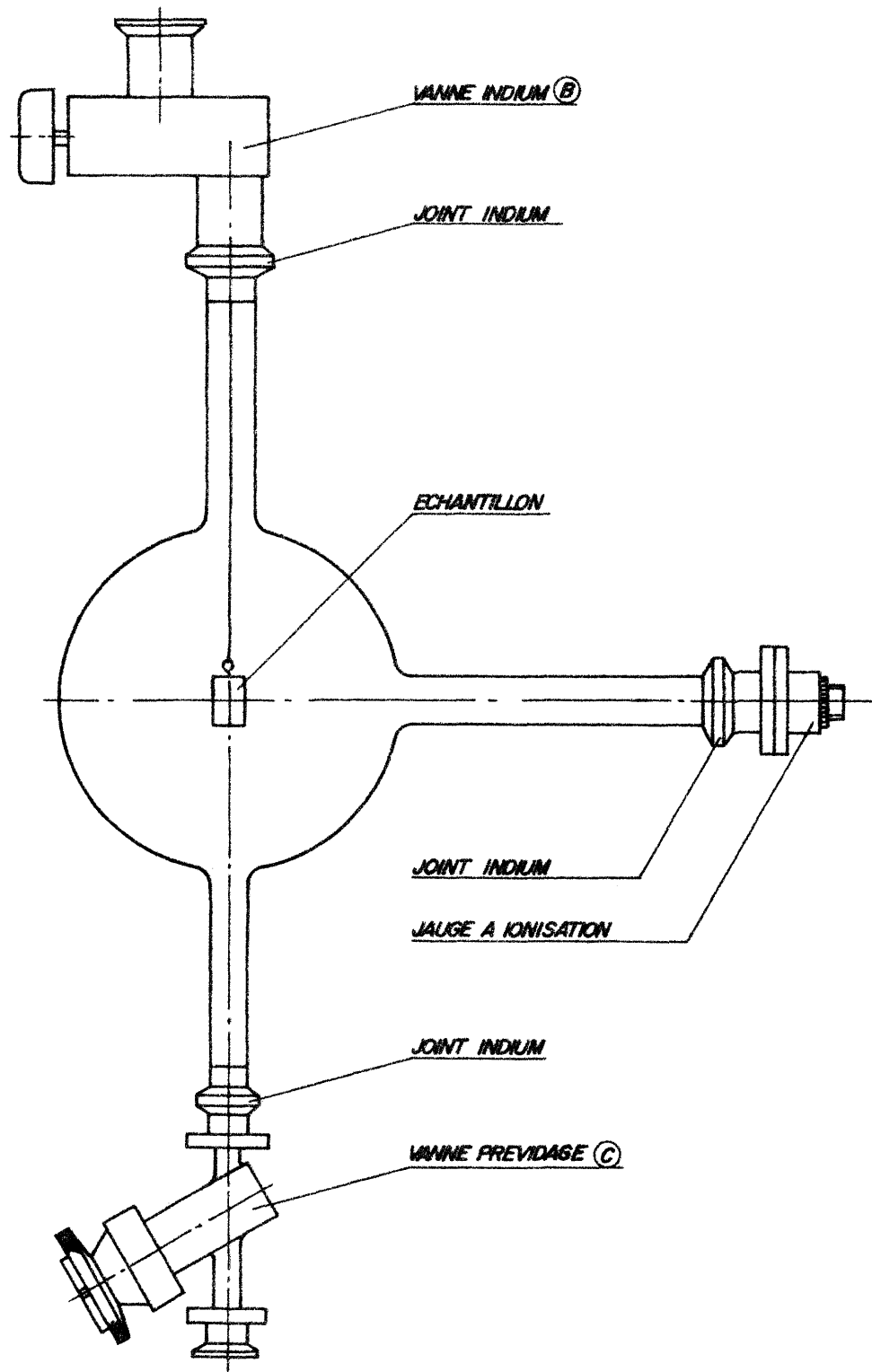


Fig.2 BALLON

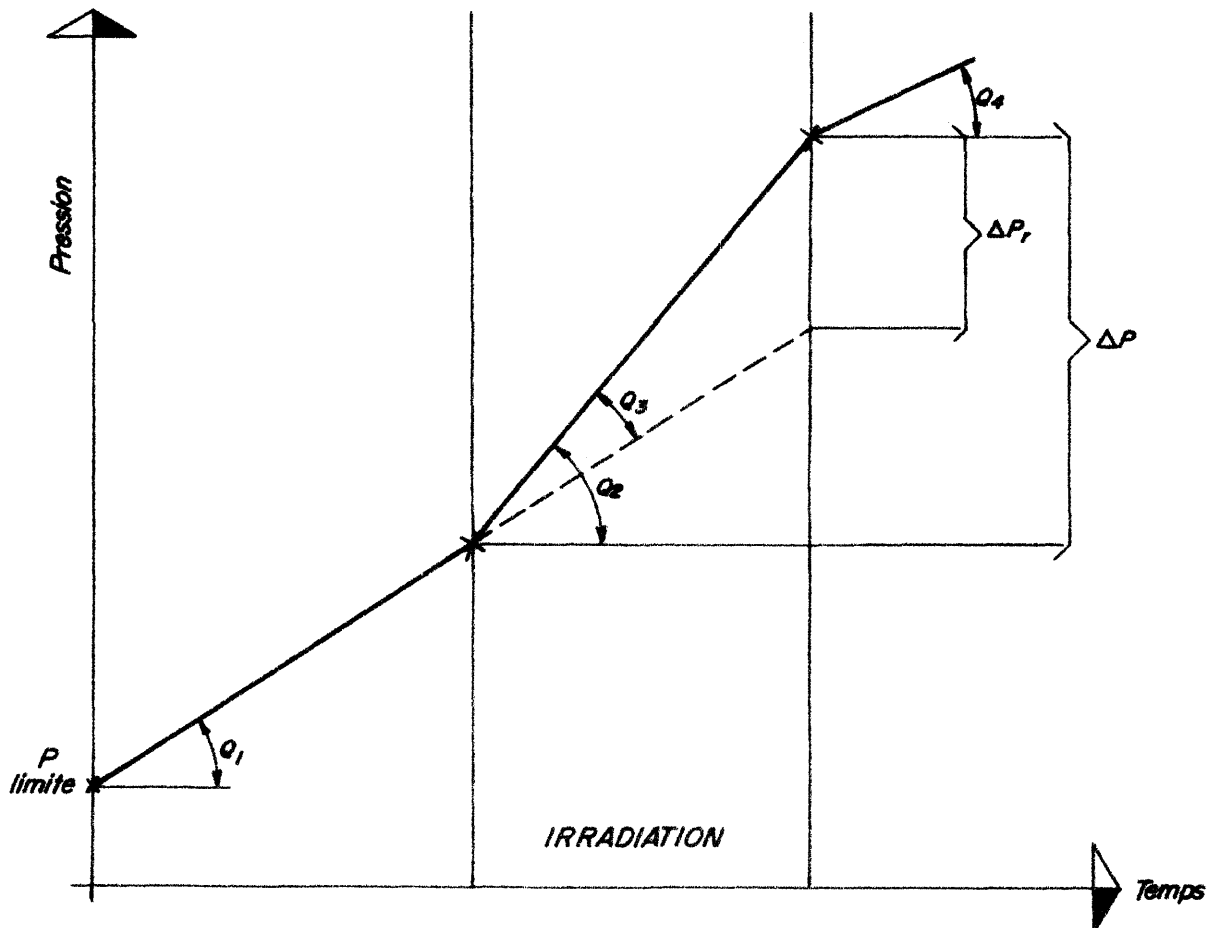


Fig. 3 TAUX DE DEGASAGE AVANT, PENDANT ET APRES IRRADIATION

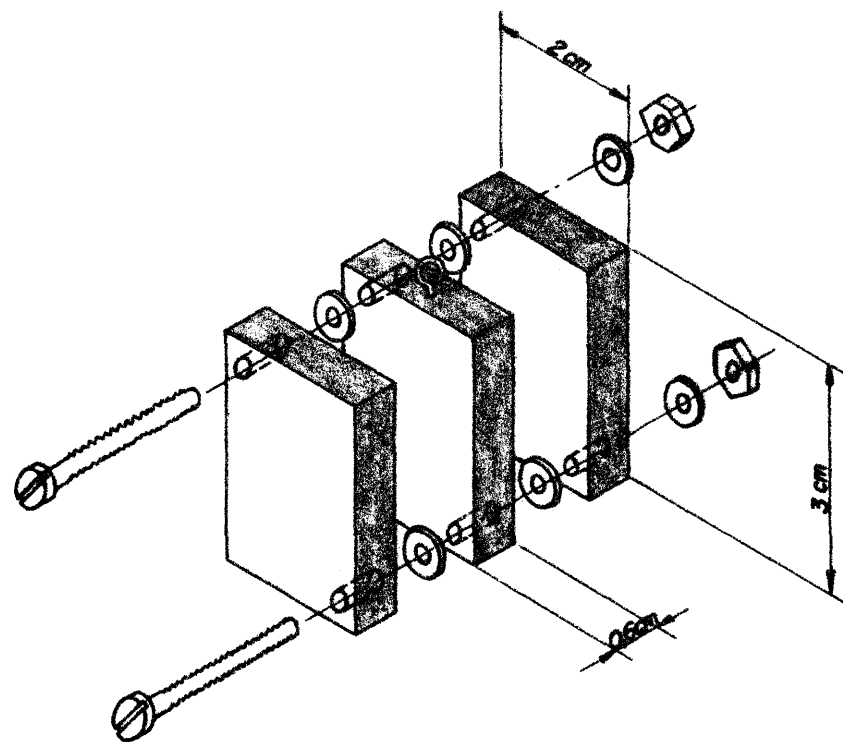


Fig. 5 MONTAGE DE L'ECHANTILLON

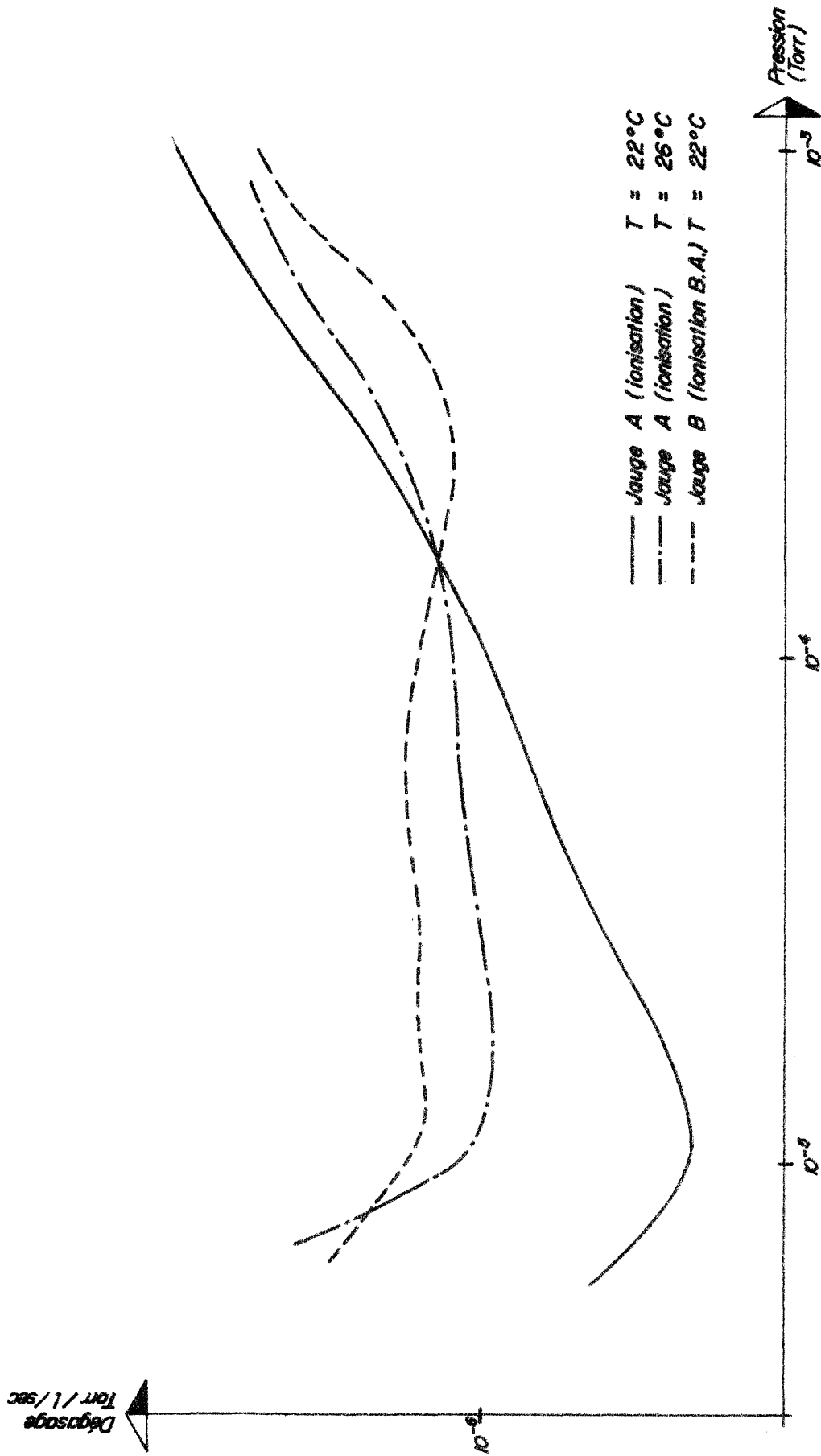


Fig. 4 TAUX DE DEGASAGE EN FONCTION DE LA PRESSION

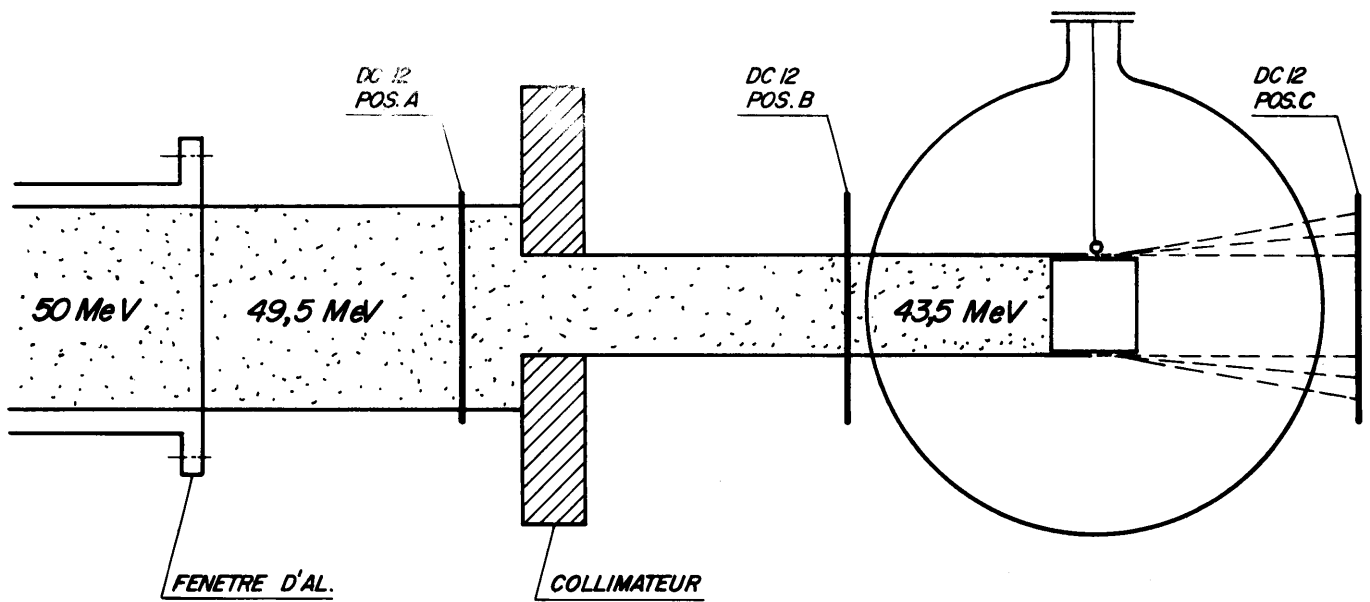


Fig. 9 SCHEMA D'IRRADIATION

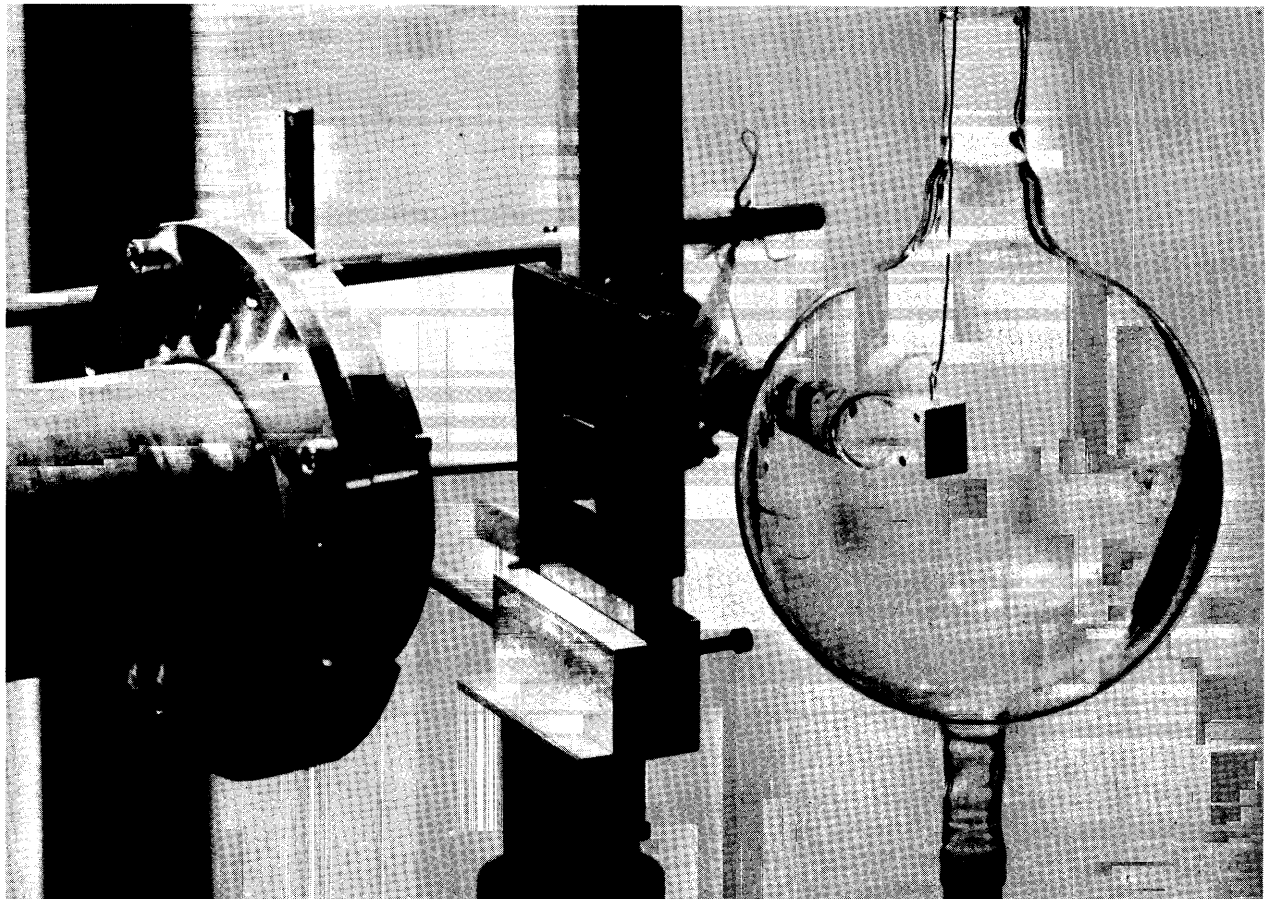


Fig. 6 SORTIE FAISCEAU LINAC

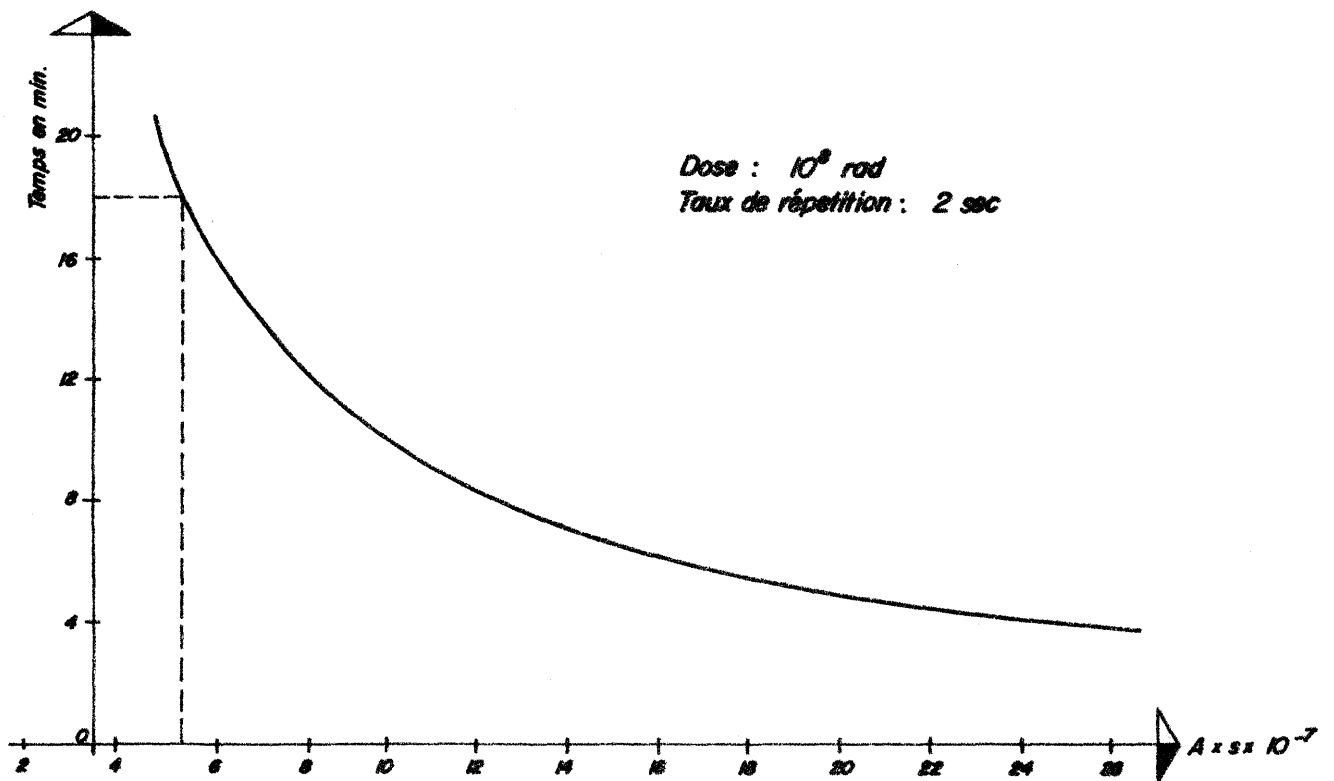


Fig. 8 DUREE D'IRRADIATION EN FONCTION DE L'ENERGIE DU FAISCEAU LINAC

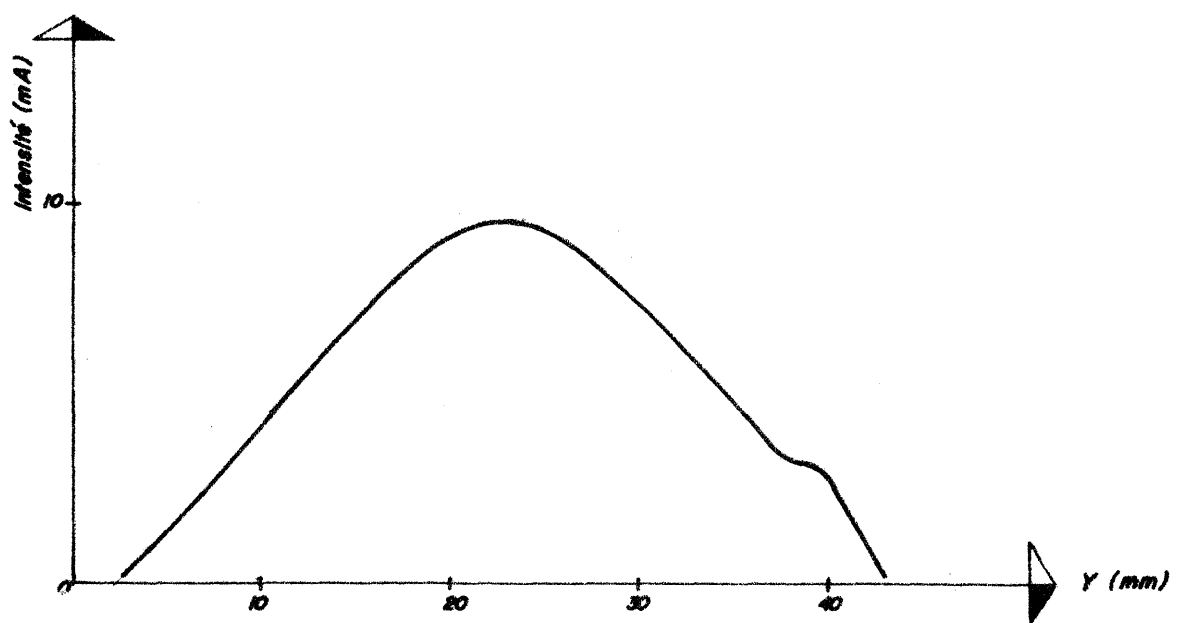


Fig. 7 DISTRIBUTION DES PROTONS DANS LE FAISCEAU LINAC