

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Option :Chimie Physique Organique

ETUDE DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES INDUITES PAR IRRADIATION DANS UN DETECTEUR SOLIDE DE TRACES NUCLEAIRES DE TYPE ORGANIQUE

Par

Mme Sounila BRAHIMI Epouse MOUSSA

Devant le jury composé de :

Mr. M.Bezzina	Professeur, U. de Blida	Président
Mme. Y.Daghbouche	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
Mme. O.Mohammedi	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
Mr. S.Hamlat	Docteur d'état, C.R.N.A., Alger	Examineur
Mr. H.Boutoumi	Docteur d'état, U. de Blida	Invité
Mr. B.Kadri	Chargé de recherche, C.R.N.D., Alger	Invité
Mme. Z.Mokrani	Maître de Recherche, C.R.N.A., Alger	Rapporteur

Blida, Mai 2005

ملخص

تتأثر استجابة CR39 للإشعاعات المؤينة بعدة عوامل أهمها الإضافات (IPP, DOP إلخ)، الحرارة، مدة المعالجة و تركيز المحلول القاعدي.

تتطلب أمثلة عوامل الكشف لهذا البوليمير معرفة خصائصه الفيزيائية و الكيميائية الأساسية و تغيراتها بدلالة جرعة التشعيع التي يتلقاها، و من جهة أخرى الدراسة المفصلة لآلية الهجوم الكيميائي الذي يتم أثناء ظهور الأثر.

في هذا الإطار، تم تعيين استجابة نوعين من مواد CR39، أحدهما من الدرجة المعيارية و الآخر من درجة قياس الجرعة، وفق الطبيعة و الطاقة الموضوعة (جرعة قبلية) من طرف الإشعاعات المؤينة (قاما أو جسيمات ألفا) و ذلك بدلالة سرعة انحلال الكواشف المشعة و غير المشعة مع إضافة تقنيات مختلفة للتمييز مُكملة مثل قياس طيوف فوق البنفسجي- المرئي (UV-Visible)، قياس طيوف تحت الحمراء، التحليل الحريري التفاضلي، و المجهر الضوئي.

كما تم تعيين الشروط المثلى للتطبيق لأغراض قياس الجرعة لا سيما تخفيض حد الكشف.

الكلمات الأساسية :

CR39 - جرعة قاما - انحلال - الصودا NaOH - ثنائي الإثيلين فليكول - قياس طيوف فوق البنفسجي- المرئي (UV-Visible) - قياس طيوف تحت الحمراء.

RESUME

La réponse du CR-39 aux rayonnements ionisants dépend de nombreux facteurs dont les plus importants sont les dopants (IPP, DOP...), la température, temps et concentration de la solution basique.

L'optimisation des paramètres de détection de ce polymère nécessite d'une part, une connaissance des caractéristiques physico-chimiques fondamentales et de leurs variations en fonction de la dose d'irradiation reçue et, d'autre part, l'étude détaillée du mécanisme de l'attaque chimique réalisée lors des révélations des traces.

A cet effet, la réponse de deux types de matériaux CR-39 l'un de grade standard et l'autre de grade dosimétrique est déterminée en fonction de la nature et de l'énergie déposée (pré-dose) par les rayonnements ionisants (gamma ou particules alpha), en terme des vitesses de dissolution du matériau vierge et irradié associés à une caractérisation par différentes techniques d'analyse complémentaires telles que la spectrométrie UV-visible, la spectrométrie infrarouge, l'analyse calorimétrique différentielle et la microscopie optique. Les conditions optimales l'application à des fins de dosimétrie notamment pour la réduction de la limite de détection sont déterminés.

Mots clés : CR-39, rayonnement gamma, NaOH, D.EG, UV-Visible, IRTF , DSC.

RESUME EN ARABE

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Dosimétrie au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger sous la direction de Madame Z. LOUNIS-MOKRANI. Je tiens tout particulièrement à lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, guidée par ses conseils judicieux et avisés et encouragée tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier très respectueusement Monsieur M.BEZZINA pour m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury.

Je remercie très sincèrement Madame Y. DAGHBOUCHE, Madame O. MOHAMEDI, Monsieur S. HAMLAT et Monsieur BOUTOUMI d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de Dosimétrie Madame F. BOUZID , Messieurs D. IMATOUKENE, A. BADREDDINE, H. BRAHIMI et F. BOUCHENEB pour les discussions fructueuses et constructive qu'ils ont apportée pour le bon déroulement de ce travail

Je tiens à remercier les membres du laboratoire d'analyse du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, qui m'ont beaucoup aidée et ont mis à ma disposition tout le matériel nécessaire à la réalisation de certaines mesures, en particulier Monsieur B. KADRI.

Je remercie, Messieurs R. YEFSAH et B. MANSOURI, qui m'ont aidée pour effectuer les irradiations.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	10
1 INTERACTIONS DES RAYONNEMENTS AVEC LA MATIERE	13
1.1 Introduction	13
1.2 Interaction des rayonnements Electromagnétiques - matière	13
1.3 Interactions des particules chargées-matière	16
1.4 Interactions rayonnements - polymère	21
2 DETECTEURS SOLIDES DE TRACES NUCLEAIRES	31
2.1 Introduction	31
2.2 Nature des Détecteurs Solides de Traces Nucléaires	31
2.3 Mécanisme de formation des traces	33
2.4 Révélation des traces latentes	34
2.5 Bruit de fond et efficacité d'enregistrement d'un détecteur solide de traces	39
2.6 Le Polycarbonate d'Allyl Diglycol (CR-39) et son application en dosimétrie	40
2.7 Position du problème.	40
3 TECHNIQUES D'ANALYSES ET METHODES EXPERIMENTALES	44
3.1 Matériau utilisé	44
3.2 Irradiations	44
3.3 Détermination des conditions optimales pour un développement chimique	45
3.4 Techniques d'analyse	52
3.5 Etude du mécanisme de l'attaque chimique	61
4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS	70
4.1 Etude de l'effet de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque chimique sur les réponses du CR-39	70
4.2 Etude des Modifications Physico-chimiques du CR-39 sous rayonnement	93
4.3 Etude de l'effet de l'attaque chimique	101

CONCLUSION	114
APPENDICE	116
Liste des symboles	
REFERENCES	117

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1 : Effet photoélectrique.	14
Figure 2 : Diffusion Compton.	15
Figure 3 : Schématisation de traces latentes créées par des ions dans la matière.	20
Figure 4 : Schématisation du parcours de photon ou d'électrons dans la matière	20
Figure 5 : Schéma du macro radical primaire.	22
Figure 6 : Schéma de scission de chaîne (a) et de réticulation (b).	26
Figure 7 : Formation d'une liaison éthylénique après irradiation du polyéthylène.	27
Figure 8: Caractère atomique d'une trace de particule dans un cristal (a) et dans un polymère (b).	32
Figure 9 : Evolution de la trace révélée en fonction du temps de révélation : effet des deux vitesses VB et VT.	35
Figure 10 : Géométrie de la trace selon le modèle de la trace conique	36
Figure 11 : Sur développement d'une trace à incidence normale	38
Figure 12 : Formule développée plane du monomère allyl diglycol carbonate	40
Figure 13 : Réseau tridimensionnel du polymère CR-39	41
Figure 14 : Dispositif de développement chimique	48
Figure 15 :Variation de la température à l'intérieur des cellules de développement en fonction du temps à des températures de 64 °C (a) et 66°C (b).	51
Figure 16 : Système d'analyse d'image vidéo disponible au Laboratoire de Dosimétrie	53
Figure 17 : Principe de l'interféromètre de Michelson	54
Figure 18 : Spectre I.R. d'un film de CR-39 obtenu par transmission	55
Figure19: Spectre IR obtenu pour une pastille de CR-39 dans du KBr en mode transmittance	56
Figure 20 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux	58
Figure 21 : Variation de l'absorbance du CR-39 en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible	59
Figure 22: Diagramme d'état de conversion température-transformation pour un polymère thermodurcissable.	60
Figure 23 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 vierge.	61

Figure 24 : Schéma de la réaction de dissolution du monomère diéthylène glycol bis allyl carbonate dans une solution basique.	62
Figure 25: Spectre d'absorption de DEG.	66
Figure 26 : Spectre d'absorption de l'échantillon à analyser.	67
Figure 27 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.	69
Figure 28: Variation de la densité de traces du bruit de fond en fonction de la pré-dose gamma.	71
Figure 29 : Variation de la densité de traces du bruit de fond en fonction de la pré dose gamma et de la nature de la concentration de la solution pour PMS (a) le PM355 (b).	73
Figure 30: Photographies des traces de particules alpha de 2.5 MeV, révélées dans une solution KOH 6.25 M à différentes pré-dose gamma.	74
Figure 31 : Variation de la densité de traces en fonction de la pré dose gamma des polymères PMS et PM355	76
Figure 32 : Variation de la masse en fonction du temps de développement dans les quatre solutions PEW.	78
Figure 33: Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355 obtenue par la méthode de variation de la masse	80
Figure 34 : Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355 obtenue par la méthode de variation de l'épaisseur	81
Figure 35 : Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS dans la solution PEW 0%.	83
Figure 36: Evolution des diamètres des traces de particules alpha de 2.5 MeV en fonction de la pré-dose gamma à différents temps de révélation pour le PMS et PM355	85
Figure 37 : Variation des carrés des diamètres des traces de particules alpha de 2.5 MeV en fonction du temps de révélation pour des détecteurs PMS et PM355	86
Figure 38 : Variation de la sensibilité moyenne en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355	88
Figure 39 : Variation de la limite inférieure de détection en fonction de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque PMS	90
Figure 40 : Distribution de la dose autour de la trajectoire d'une particule alpha	92
Figure 41: Spectres IRTF du CR-39 vierge et irradiés dans la région 4000 - 2000 cm ⁻¹	94
Figure 42: Spectres IRTF du CR-39 vierge et irradiés dans la région 2000 – 500 cm ⁻¹	94
Figure 43 : Spectre UV-Visible du CR-39 vierge et irradiés à différentes doses	96

Figure 44 : Déconvolution des spectres de différence UV-Visible	97
Figure 45 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 vierge	99
Figure 46 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 7500 Gy	99
Figure 47 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 25 000 Gy	100
Figure 48 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 200 000 Gy	100
Figure 49 : Spectres d'absorption UV-Visible de CR39 avant et après attaque chimique	102
Figure 50: Variation de la concentration du DEG après dégradation de CR-39 dans la solution de NaOH 6.25 M en fonction de la dose Gamma	103
Figure 51 : Variation de la concentration du D.E.G en fonction du temps pour de faibles doses	105
Figure 52 : Variation de la concentration du D.E.G en fonction du temps pour des doses élevées	105
Figure 53 : Polymérisation de l'allyl-diglycol carbonate par réaction radicalaire	107
Figure 54: Scission de chaînes carbonates par rayonnement gamma	108
Figure 55 : Réarrangement des radicaux : Abstraction d'atomes d'hydrogène et formation du groupement hydroxyde (OH) selon les voies (a) et (b).	109
Figure 56 : Propagation radicalaire et début de formation d'un nouveau polymère.	110
Figure 57: Proposition du mécanisme de formation de DEG (a) et l'alcool polyallylique (b).	111
Figure 58 : Dégradation finale du CR-39 par rayonnement gamma.	112
Figure 59 : L'effet de l'attaque chimique.	113

Tableau 1 : Gaz formés après irradiation de deux polymères	28
Tableau 2 : Variation de la température dans les cellules de développement	50
Tableau 3 : Identification des bandes d'absorption du spectre IR du CR-39	55
Tableau 4 : Détermination de la longueur d'onde en fonction de la concentration de D.E.G	65
Tableau 5 : Variation de la masse et de l'épaisseur en fonction de la pré-dose gamma à différentes solutions pour le PMS	78
Tableau 6 : Variation de la masse et de l'épaisseur en fonction de la pré-dose gamma à différentes solutions pour le PM355	79
Tableau 7 : Fichier des résultats donnés par le logiciel Quantimet 500	84
Tableau 8 : Coefficients a_i et b_i , parcours développable L, temps de développement associé et vitesse d'attaque V_T des particules alpha de 2.5 MeV dans le PMS	86
Tableau 9 : Coefficients a_i et b_i , parcours développable L, temps de développement associé et vitesse d'attaque V_T des particules alpha de 2.5 MeV dans le PM355	87
Tableau 10 : Sensibilité moyenne en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355	89
Tableau 11 : Limite inférieure de détection en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS	90

INTRODUCTION

La progression significative de l'utilisation des techniques nucléaires dans différents domaines de la santé, l'industrie, l'agriculture, la recherche scientifique etc. a engendré une augmentation considérable du nombre de travailleurs soumis au risque d'exposition aux rayonnements ionisants de par le monde et notamment dans notre pays. La réduction de ce risque nécessite l'application de l'un des principes fondamentaux de la protection radiologique à savoir celui de la limitation des doses d'exposition. A cet effet, un contrôle dosimétrique doit être périodiquement effectué par des dosimètres individuels fiables permettant d'estimer convenablement la dose à laquelle sont exposés ces travailleurs. Le développement de tels dosimètres est l'activité principale du laboratoire de dosimétrie des rayonnements, du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Durant ces deux dernières décades, l'équipe de recherche de ce laboratoire a mis au point un dosimètre individuel de neutrons basé sur l'utilisation d'un Détecteur Solide de Traces Nucléaires (DSTN). Elle s'est particulièrement intéressée à l'utilisation du polycarbonate d'allyl diglycol (polymère commercialement connu sous le nom du CR-39), comme détecteur et élément de base pour le dosimètre développé. L'optimisation des paramètres de révélation des traces pour l'obtention d'une réponse peu dépendante de l'énergie et de l'angle d'incidence des neutrons avec un bruit de fond relativement bas et une faible limite de détection a constitué le principal objectif. En dépit de tous les efforts fournis et des études entreprises dans ce sens par différents laboratoires dont celui du CRNA le problème de la limite ou seuil inférieur de détection (D_m) qui est relativement élevé, reste toujours non résolu.

Les résultats obtenus par différentes équipes de recherche ont souligné la dispersion importante du bruit de fond et la variation considérable de la sensibilité qui pouvaient se manifester suivant la provenance, le lot de fabrication où même de l'endroit de découpe.

Ces résultats ont montré que la qualité du produit CR-39 commercialisé pose de réels problèmes. De ce fait, certains fabricants ont proposé des produits CR-39 de grade dosimétrique avec des concentrations particulières des adjuvants et particulièrement l'initiateur I.P.P ou le dioctylphtalate (D.O.P). Ainsi, les études entreprises sur ces produits montrent qu'effectivement, une réduction de la déviation standard sur le bruit de fond a été observée. Malheureusement, cette réduction est accompagnée par une diminution de la sensibilité du détecteur. De ce fait, son effet sur la limite de détection n'était pas tellement appréciable.

Dans ce travail, et afin de réduire D_m , nous proposons d'augmenter la sensibilité de notre détecteur sans affecter la déviation standard sur le bruit de fond. A cet effet, deux approches ont été adoptées. La première consiste en un traitement de sensibilisation de notre matériau détecteur par un rayonnement gamma d'une source de Cobalt 60. Tandis que dans la seconde approche, on s'intéresse à la solution de révélation des traces où l'effet de la concentration en ions hydroxydes sur la sensibilité du détecteur est mis en évidence.

La méthodologie adoptée consiste à :

- Etudier l'effet de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque chimique sur la variation de bruit de fond, l'efficacité d'enregistrement des traces et les vitesses de dissolution du matériau CR-39 dans une solution basique et par conséquent sur sa sensibilité et sa limite de détection.
- Etudier les modifications physico-chimiques induites par irradiation gamma sur le matériau CR-39 par différentes techniques (IRTF, UV-Visible, DSC).
- Caractérisation de l'un des produits de cette dissolution par UV-Visible.

Nous consacrons le premier chapitre à la description des différents modes d'interaction des rayonnements avec la matière et on s'intéresse particulièrement aux effets des irradiations dans les polymères.

Le second chapitre expose les propriétés générales des détecteurs solides de traces nucléaires, les grandes lignes des différentes théories proposées pour expliquer le mécanisme de formation des traces ainsi que les résultats obtenus antérieurement sur la révélation chimique de ces traces.

Dans le troisième chapitre, les dispositifs d'irradiation et de caractérisation sont décrits. Nous rappelons les principes des différents techniques (microscopie optique conjuguée

avec analyseur d'image, spectrométrie infrarouge, spectrométrie UV-Visible, analyse calorimétrique différentielle).

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et aux interprétations. On conclura cette étude par une proposition des différents mécanismes qui régissent les phénomènes induits par les rayonnements gamma et par l'attaque chimique.

CHAPITRE 1

INTERACTIONS DES RAYONNEMENTS AVEC LA MATIERE

1.1 Introduction

L'étude des aspects fondamentaux de l'irradiation des polymères et la caractérisation des modifications physico-chimiques qui en résultent sont à la base de nos travaux.

Ainsi, ce chapitre est consacré à rappeler quelques définitions liées aux interactions des rayonnements avec la matière et aux calculs de certaines grandeurs caractérisant cette interaction ainsi qu'à une présentation générale des modifications induites dans les polymères irradiés.

1.2 Interaction des rayonnements Electromagnétiques - matière

L'émission de photons gamma (γ) produit souvent la désexcitation d'un noyau dans un processus de radioactivité.

Les photons, ayant une énergie comprise entre une dizaine de keV et quelques MeV, cèdent toute ou une partie de leur énergie aux atomes du milieu traversé selon trois mécanismes prépondérants qui dépendent, de l'énergie du photon ainsi de la nature du milieu cible. Ces trois mécanismes sont :

- L'effet Photoélectrique
- L'effet Compton
- La production de paires ou l'effet de matérialisation.

1.2.1 Effet photoélectrique

Les photons d'énergie supérieure à 10 keV et jusqu'à quelques centaines de keV, peuvent être entièrement absorbés par un atome, lequel revient à un état plus stable en émettant un électron appelé photoélectron.

Un photon d'énergie $h\nu$ (ν : fréquence de rayonnement) cède son énergie à un électron orbital qui est éjecté avec une énergie cinétique E_{cin} .

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_l \quad (1.1)$$

E_l : Energie de liaison de l'électron.

Cette énergie est émise sous forme de photons X (voir figure 1.1).

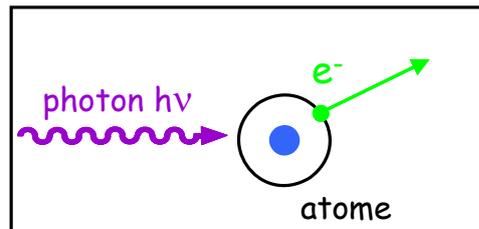


Figure 1.1 : Effet photoélectrique.

Lorsque l'énergie du photon incident est trop faible pour pouvoir ioniser les atomes du milieu cible, il peut tout de même les exciter si son énergie est supérieure à l'énergie d'excitation [1].

1.2.2 L'effet Compton

Le photon ne cède qu'une partie de son énergie (E) à un électron (e^-) ; le reste de son énergie (E') est emporté par le photon secondaire diffusé à un angle θ par rapport au photon primaire (voir figure 1.2).

$$E_{\text{cin}} = E - E' \quad (1.2)$$

avec $E = h\nu$ et $E' = h\nu'$.

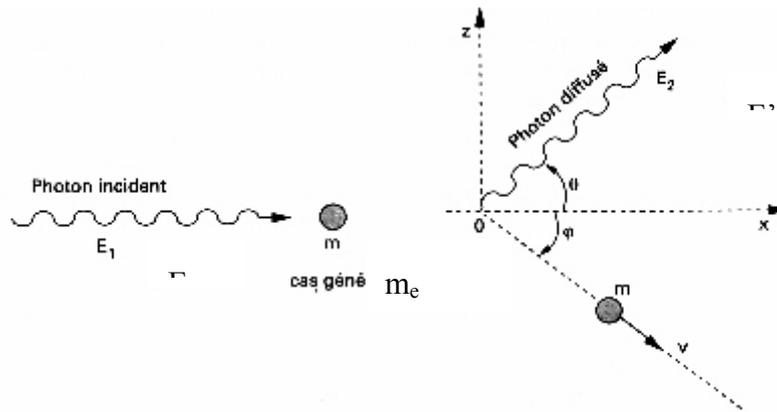


Figure 1.2 : Diffusion Compton.

L'angle de diffusion de l'électron éjecté (électron de recul) peut être calculé à l'aide de la formule suivante [2] :

$$\Delta\lambda = h(1 - \cos\phi) / m_e c \quad (1.3)$$

où :

$\Delta\lambda$: la différence de longueur d'onde entre le photon incident et le photon diffusé

m_e : la masse de l'électron

La diffusion Compton dépend essentiellement de la densité d'électrons au sein du matériau. Dans les matériaux organiques, c'est l'effet prédominant pour des photons ayant une énergie entre 0.5 et 5 MeV [3].

1.2.3 Production de paires ou effet de matérialisation

Le photon primaire disparaît en créant une paire électron -positon (e^-e^+) ; son énergie $h\nu$ se partage entre l'énergie au repos de l'électron et du positon ($m_e c^2$) et leur énergie cinétique.

$$h\nu = 2m_e c^2 + E_l + E_p \quad (1.4)$$

où $2 m_e c^2$ = énergie du photon au repos.

Il n'y a pas d'expression simple pouvant d'écrire la probabilité de production de paires, on peut seulement dire que sa valeur augmente avec l'énergie des gamma et qu'elle est proportionnelle approximativement au carré du numéro atomique de l'atome cible .

Il faut noter que nous travaillons avec des photons d'énergie voisine de 1.25 MeV et que notre cible est constituée de polymères d'atomes de numéros atomiques faibles, il n'y aura pratiquement que l'effet Compton [4].

1.2.4 Pénétration d'un pinceau de photons

Si N photons de même énergie, de trajectoires parallèles, tombent normalement sur une cible plane, dN photons produisent des interactions dans la cible sur la longueur élémentaire dl. Le coefficient linéique d'atténuation est :

$$\mu = (dN/N) \cdot dl \quad (1.5)$$

μ est caractéristique du matériau de la cible, tant que celle-ci est mince. Cela signifie que les photons interagissent une seule fois. L'atténuation des photons est exponentielle. Le libre parcours moyen des photons est l'épaisseur L de la cible pour laquelle le nombre des photons est divisé par e, base des logarithmes népériens. On définit ainsi le coefficient massique d'atténuation qui est égal à μ / ρ , ρ étant la masse volumique du milieu.

1.3 Interactions des particules chargées-matière

1.3.1 Diffusion inélastique ou électroniques

Elles correspondent à des diffusions inélastiques de l'ion incident sur un électron d'un atome de la cible et constituent la principale cause de perte d'énergie de la particule chargée dans le matériau. Ce type de collision conduit à l'excitation ou à l'ionisation des atomes du milieu.

1.3.2 Interactions élastique ou nucléaire

Lorsque l'énergie de la particule chargée devient relativement faible (quelques keV), c'est-à-dire à la fin de son parcours dans le matériau, l'interaction élastique entre l'ion incident et un noyau d'un atome de la cible devient majoritaire. Contrairement à l'interaction inélastique avec un électron, il y'a déplacement des atomes ; celle-ci peut avoir pour effet la modification de la trajectoire du projectile.

La trajectoire d'une particule chargée nucléaire dans un matériau est donc rectiligne sur la majorité de son parcours car les interactions inélastiques avec les électrons ne permettent pas de la modifier ; par contre en fin de parcours, la part des collisions élastiques avec les noyaux augmente et la trajectoire subit alors des déviations importantes. L'ensemble de ces interactions, considérées comme indépendantes, ralentit voire même arrête la particule incidente [5].

A la différence des rayonnements électromagnétiques qui disparaissent à l'intérieur du matériau, les particules chargées capturent, tout au long de leur parcours dans le matériau cible, des électrons qui conduisent à leur thermalisation (leur énergie devient égale à quelques KT) si l'épaisseur de la cible est suffisante.

1.3.3 Pouvoir d'arrêt linéaire S_L

On le définit comme :

$$S_L = -dE_S / dx \quad (1.6)$$

où dE_S : l'énergie moyenne perdue par l'ion d'énergie E_S lorsque celui-ci se déplace d'un trajet élémentaire de longueur dx dans la cible.

S_L a les dimensions d'une force et s'exprime en $eV \cdot \mu m^{-1}$ ou $keV \cdot \mu m^{-1}$

On distingue les contributions des interactions avec les électrons d'une part, et avec les noyaux d'autre part. On définit alors :

Le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n , qui est défini comme le pouvoir d'arrêt linéaire correspondant à l'énergie cédée dans les collisions atomiques, dites nucléaires.

Le pouvoir d'arrêt électronique S_e , qui est le pouvoir d'arrêt linéique correspondant à l'énergie cédée dans les interactions électroniques.

La loi de conservation de l'énergie cédée permet d'écrire :

$$S_L = S_n + S_e \quad (1.7)$$

Cette égalité n'est pas aussi triviale qu'elle paraît, en effet, elle présume que les deux modes de perte d'énergie : par collision nucléaires d'une part et par interactions

électroniques d'autre part ne sont pas corrélés. Cette propriété, si elle a été démontrée dans deux semi-conducteurs [6], ne l'a jamais été pour les polymères.

1.3.4 Pouvoir d'arrêt massique (S_a)

Si l'on note par n_z le nombre d'atomes de la cible par unité de volume, le pouvoir d'arrêt massique S_a qui représente l'énergie cédée par la particule incidente par unité de longueur et par atome.cm⁻³ sera défini comme suit :

$$S_a = S_L / n_a \quad (1.8)$$

1.3.5 Transfert linéique d'énergie (TLE)

Si l'on note par dE_l l'énergie localement transmise au milieu cible sur une épaisseur élémentaire dx le long du parcours de l'ion incident, le transfert d'énergie linéique (TEL) sera défini comme suit :

$$TLE = dE_l / dx \quad (1.9)$$

Remarquons que le concept de pouvoir d'arrêt (énergie perdue par l'ion incident) est différent de celui du transfert linéique d'énergie « TLE » (énergie transmise au milieu). Le premier se rapporte à la particule incidente sans notion de limite locale de l'énergie cédée, alors que le second se réfère à la cible recevant de l'énergie dans un volume donné. Le terme « localement transmise » implique l'existence soit d'une distance limite latérale à l'axe de la trajectoire de l'ion incident, soit d'une valeur seuil de l'énergie transmise (de l'ordre de 100 eV) au-delà de laquelle le dépôt d'énergie ne peut rester « local ». Si cette valeur seuil est considérée comme infinie, les valeurs du pouvoir d'arrêt et du TLE devraient être identiques.

1.3.6 Parcours pour un faisceau d'ions mono-énergétiques

Le parcours total R_L est donné par :

$$R = \int (dE/dx)^{-1} \quad (1.10)$$

Il correspond à la distance totale parcourue par la particule avant d'être complètement arrêtée.

1.3.7 Autres paramètres :

Les paramètres importants permettant de définir une irradiation sont multiples, nous considérons essentiellement :

Le flux (Φ) : est le nombre de particules incidentes envoyées sur la cible, par unité de surface et par unité de temps ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

La fluence (F) : correspond au nombre total de particules reçues par la cible par unité de surface (cm^{-2}) ; $F = \Phi \times t$, t étant le temps total de l'irradiation exprimé en seconde.

La dose (D) : c' est l'énergie absorbée par la matière par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Gray ($\text{Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$) et se calcule à partir de la fluence et du pouvoir d'arrêt électronique :

$$D = 1,602 \times 10^{-13} F (dE/dx)_E \quad (1.11)$$

où D est en MGy, F est en cm^{-2} et $(dE/dx)_E$ est exprimé en $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$. Dans le cas des ions rapides, le pouvoir d'arrêt nucléaire, $(dE/dx)_n$, est négligeable devant le pouvoir d'arrêt électronique, $(dE/dx)_e$, l'énergie étant essentiellement transférée à la cible via des collisions inélastiques. Dans les calculs, nous utilisons une valeur du $(dE/dx)_E$ correspondant à la moyenne entre la valeur du $(dE/dx)_E$ à l'entrée de la cible et celle à la sortie. La zone de dépôt d'énergie diffère selon la nature du rayonnement ionisant incident. Dans le cas des ions rapides, l'énergie transmise au milieu est localisée dans une région que l'on peut, en première approximation, assimiler à un cylindre centré sur la trajectoire de l'ion (voir figure 1.3). La zone endommagée par le passage de l'ion est appelée trace nucléaire ou trace latente. En dehors des traces nucléaires, le matériau peut être considéré comme vierge c'est-à-dire n'ayant subi aucune irradiation. L'irradiation par des ions conduit donc à un dépôt d'énergie hétérogène et la notion de fluence est utilisée comme paramètre d'irradiation. La fluence, notée F , correspond au nombre d'ions qui pénètrent dans un matériau à travers l'unité de surface (F en particules. cm^{-2}).

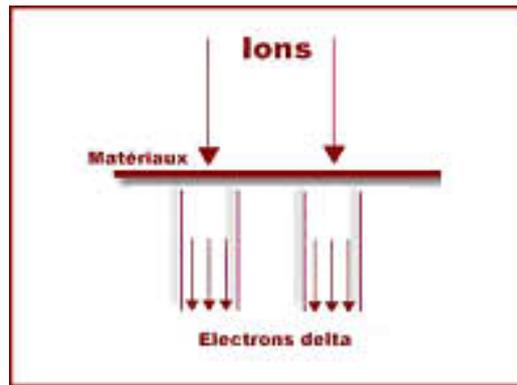


Figure 1.3 : Schématisation de traces latentes créées par des ions dans la matière.

Le parcours en lignes brisées des photons et des électrons dans la matière ne permet pas de localiser de façon simple le lieu du dépôt d'énergie. Etant donné la fluctuation du parcours de ces deux types de rayonnements ionisants, électron ou photon (voir figure 1.4). Nous pouvons considérer que l'ensemble du matériau, jusqu'à une certaine profondeur qui dépend de l'énergie initiale du rayonnement, est soumis à l'irradiation et donc que l'irradiation est homogène : le concept de dose est alors utilisé.

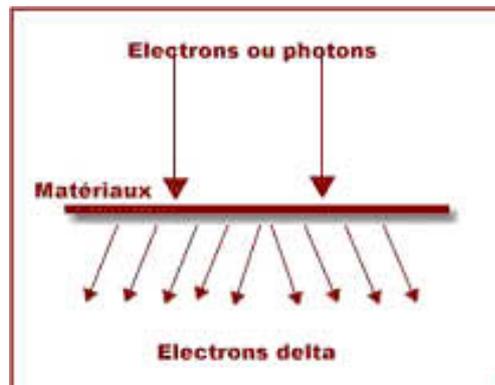


Figure 1.4 : Schématisation du parcours de photon ou d'électrons dans la matière

Il est très difficile de comparer la fluence et la dose car la dose fournit une information sur l'énergie déposée dans la globalité du matériau irradié, tandis que la fluence nous permet seulement de connaître le nombre de particules ayant cédé leur énergie dans un matériau donnée. M.P.R. Waligorski et al. ont établi une relation qui détermine la dose déposée radialement dans une trace latente [7]. Cette relation ne permet pas encore de faire correspondre la fluence et la dose car elle détermine uniquement la dose dans une trace latente et ne fait pas intervenir la fluence.

Une expression simpliste, puisque basée sur les unités, nous permet cependant de relier les notions de fluence et de dose, cette relation donnée par l'équation 1.12, fait intervenir le transfert linéique d'énergie [8]:

$$D = \frac{TLE_{moy} \times \phi}{\rho} \quad (1.12)$$

D : Dose ($\text{keV.g}^{-1} = 1.60210^{-13} \text{ j.kg}^{-1}$)

TLE_{moy} : TLE moyen (keV.cm^{-1})

F : Fluence (particule.cm^{-2})

ρ : Masse volumique du matériau (g.cm^{-3})

Le dépôt d'énergie s'effectue au cours de la phase physique qui est une étape complexe durant laquelle les rayonnements ionisants cèdent leur énergie selon divers processus qui dépendent de leur nature. L'énergie déposée par des électrons ou des photons est considérée comme étant répartie de façon homogène dans la matière irradiée. Il en est différemment lorsque l'irradiation est effectuée avec des ions, en effet, dans ce cas l'énergie déposée est concentrée dans la trace latente. Cependant, il est important de noter que, dans tous les cas, ce sont les électrons delta, générés par ionisation suite au dépôt d'énergie, qui sont responsables des dommages engendrés dans le matériau. Ces dégâts sont à l'origine des modifications physico-chimiques dans le matériau. Durant cette période, l'énergie absorbée se dissipe sous forme d'énergie potentielle des espèces réactives (électron, molécules excitées, ions et radicaux) jusqu'au moment où elles atteignent un niveau thermique stable.

1.4 Interactions rayonnements - polymère

Il est intéressant de noter que l'on peut établir une analogie parallèle entre les rayonnements γ et les ions au niveau du dépôt d'énergie dans le substrat. En effet, ces deux types de rayonnements produisent des électrons primaires et secondaires lors de leurs interactions avec la matière, ils sont responsables de la majeure partie de l'énergie transférée au cours de la traversée du matériau par les rayonnements γ ou les ions. Les effets au sein des polymères soumis à des rayonnements γ sont les mêmes que ceux enregistrés avec des faisceaux d'ions : des phénomènes d'ionisation et d'excitation. Mais, il conviendra de garder en mémoire qu'une certaine réserve est indispensable dans la comparaison des effets des γ et des ions dans les polymères puisque les mécanismes

d'interactions ne sont pas identiques, en particulier apparaîtra ce que nous appelons un « effet de masse » dans le cas des ions.

L'acte primaire de l'interaction rayonnement-polymère est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant à un macro radical du type (voir figure 1.5).

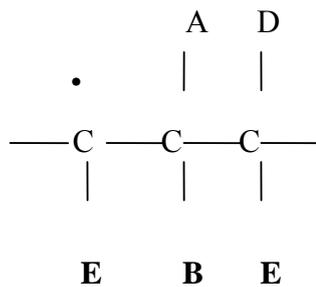


Figure1.5 : Schéma du Macro radical primaire.

L'évolution de macro radical qui conditionne l'évolution des propriétés du polymère dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations. En atmosphère anaérobie, deux réactions antagonistes sont en compétition, à savoir la réticulation et la coupure de chaîne. Sous atmosphère oxydante, une troisième réaction entre en jeu, l'oxydation par voie radicalaire [9]. Cette oxydation modifie profondément la résistance des polymères non seulement durant l'irradiation mais aussi après leur exposition aux rayonnements. C'est l'effet de post irradiation.

D'un point de vue pratique, la résistance des polymères sous irradiation est donc très variable selon le type d'atmosphère.

1.4.1 Modifications induites dans les polymères par le passage des rayonnements ionisants

Généralement, l'interaction d'un rayonnement avec un matériau diélectrique peut être chronologiquement divisée en trois périodes distinctes :

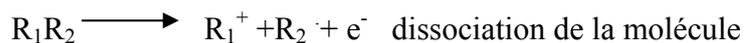
- a- Absorption de l'énergie (étape physique)
- b- Etablissement de l'équilibre thermique et,
- c- Etablissement de l'équilibre chimique (étape physico-chimique).

La phase physique, correspondant au transfert d'énergie de la particule vers le matériau cible, est suivie d'une seconde phase lors de laquelle la majorité d'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Dans certains cas pour une période de l'ordre de 10^{-11} s, la température local augmente et excède quelques centaines de degré centigrade d'où formation d'une trompe amorphe dans les matériaux inorganiques cristallin. Enfin, une phase physico-chimique au cours de laquelle deux processus sont mis en jeu.

L'excitation



L'ionisation



(R_1 ionisée, R_2 stable)+ électron secondaire.

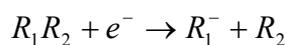
Les électrons delta, générés par l'ionisation, peuvent à leur tour être à l'origine de nouveaux phénomènes d'excitation ou d'ionisation. Les étapes de formations de ces défauts peuvent être expliquées par les réactions suivantes :

Une particule ionisante peut transférer son énergie au polymère par l'intermédiaire d'ionisations ou d'excitations :

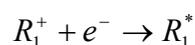


1.4.1.1 Evolution après ionisation

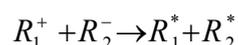
L'électron delta ayant perdu son énergie cinétique peut être capturé par une molécule du milieu conduisant ou non à une dissociation moléculaire selon les réactions suivantes :



Comme ils peuvent être captés dans le champ coulombien d'un ion positif pour donner une molécule excitée.

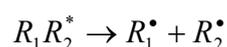


Le piégeage des électrons peut conduire à un nombre suffisant d'ions négatifs pouvant neutraliser les molécules ionisées avec création d'espèces excitées :

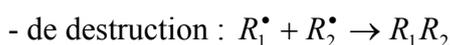
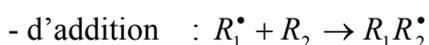
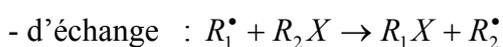


1.4.1.2 Evolution après excitation

Les espèces excitées, provenant de l'interaction directe des ions ou de l'évolution du milieu après une ionisation, peuvent aboutir à des dissociations moléculaires ou à la création des radicaux libres selon le schéma suivant :



Les radicaux libres peuvent être stables ou subir des transformations conduisant à des nouveaux produits plus stables par réactions :



Les entités chimiques formées (molécules excitées ou ionisées) sont les précurseurs des transformations chimiques engendrées dans les polymères par l'irradiation. Les ions et radicaux libres créés évoluent en composés plus stables au cours de la phase chimique qui, comparée aux phases physiques (10^{-15} s) et physico-chimique ($<10^{-9}$ s) peut s'étendre sur des durées beaucoup plus longues allant jusqu'à quelques années. Suite au réarrangement des atomes et molécules excités ou ionisés, différentes modifications physico-chimiques dans les polymères peuvent avoir lieu. La dégradation (scissions des chaînes polymériques) et/ou la réticulation, la formation de liaisons insaturées et la production de gaz constituent les réactions chimiques rencontrées dans la plupart des polymères après irradiation.

1.4.2 Dégradation des polymères

Les différents types de radiations (UV, e^- , gamma, ions) induisent deux types de réactions dans les polymères :

- scission de chaînes polymériques,
- réticulation entre chaînes.

La coexistence ou la prépondérance de l'une de ces deux réactions dépend de la nature du polymère et de la densité d'énergie déposée. Aucune théorie satisfaisante ne permet de déterminer le comportement des polymères, cependant, suite à des études empiriques, ils ont pu être classés selon deux groupes [10].

Groupe I : les polymères qui ont tendance à réticuler, ce sont ceux qui possèdent au moins un atome d'hydrogène par atome de carbone sur leur chaîne principale (ex : polyéthylène).

Groupe II : les polymères qui ont tendance à se dégrader, ces polymères contiennent des atomes quaternaires sur leur chaîne principale (ex : polyisobutylène).

Si la dose γ ou la fluence d'ions dépasse une valeur critique, le phénomène de dégradation devient prédominant.

1.4.2.1 Processus de scission de chaînes

La dégradation (ou scission de chaînes) correspond à la rupture de liaisons existantes entre les différents atomes du milieu. La formation de ces chaînes moléculaires plus courtes conduit à une diminution de la masse molaire moyenne du matériau [11] .

Le phénomène de dégradation est à différencier de la réaction de dépolymérisation au cours de laquelle sont libérées les unités monomériques du polymère [10]. Dans le cas d'une dégradation, la probabilité de rupture d'une liaison dépend de sa position dans la chaîne ou si elle appartient au reste de la chaîne moléculaire.

On pourrait penser que l'énergie de liaison soit un facteur influençant la position des ruptures de chaînes macromoléculaires. Or, bien que l'énergie déposée par les processus d'ionisation et d'excitation soit beaucoup plus grande (supérieure à 20 eV) que les énergies des liaisons dans les molécules organiques simples (3–5 eV), seules certaines liaisons sont rompues préférentiellement par irradiation. De plus, même si les lois de sélectivité ne sont pas clairement établies, il semblerait que dans les chaînes hydrocarbonés linéaires, les

liaisons C-H soient rompues plus fréquemment que les liaisons C-C bien que ces dernières aient une énergie de liaison inférieure [12].

1.4.2.2 Processus de réticulation

La réticulation se produit lorsque deux radicaux créés sur deux unités polymères voisines se recombinent. Il y a ainsi formation à partir de deux molécules linéaires d'une structure tridimensionnelle. Les pontages créés lors de la réticulation ont pour conséquence un accroissement de la masse molaire moyenne [10].

Les deux types de réactions antagonistes (scission de chaîne et réticulation) sont schématisés sur les figures 1.6 (a) et (b) respectivement

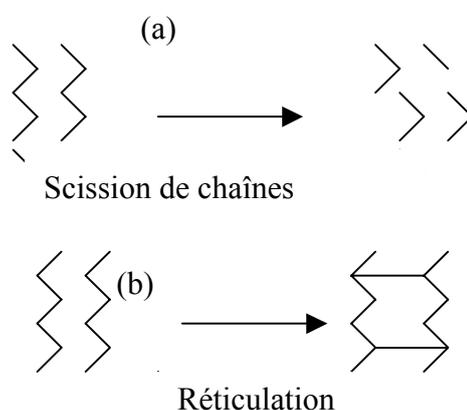


Figure 1.6 : Schéma de scission de chaîne (a) et de réticulation (b).

1.4.3 Phénomènes secondaire

1.4.3.1 Polymérisation par irradiation

La polymérisation de monomères par irradiation γ [13], électronique [14] ou ionique [11] est un procédé connu, qui a été largement étudié.

Dans le cas de matériaux déjà polymérisés (le taux de polymérisation n'atteignant généralement pas 100%), on peut observer une fin de polymérisation qui se produit avant les deux processus principaux.

De nombreuses études [12], [15] ont été menées à ce sujet qui ont montré que pour des doses inférieures à celles provoquant irrémédiablement la dégradation, les propriétés

mécaniques du polymère (résistance thermique, à la rayure...) peuvent s'améliorer grâce à la fin de polymérisation.

1.4.3.2 Formation de liaisons insaturées

Dans beaucoup de polymères, le taux d'insaturation augmente avec l'irradiation [16]. En effet, si deux ruptures de liaison se produisent sur des carbones voisins alors les liaisons pendantes créées peuvent se réarranger pour former une double liaison. La figure 1.7. illustre ce phénomène avec la formation d'une insaturation dans le cas du polyéthylène, dans cet exemple le produit final est un éthylénique [17], [18].

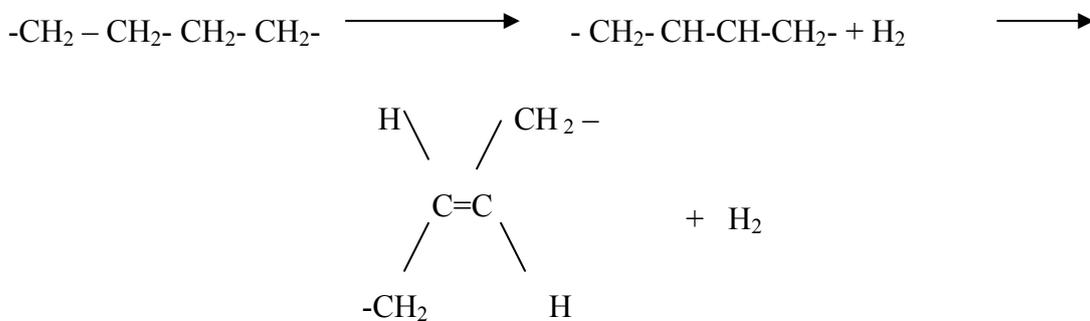


Figure 1.7. Formation d'une liaison éthylénique après irradiation du polyéthylène.

1.4.3.3 Production de Gaz

La scission irréversible de liaisons à l'intérieur d'une macromolécule peut induire la production d'espèces volatiles. La nature des gaz formés dépend de la composition du matériau irradié [19] et des paramètres d'irradiation (fluence, énergie et numéro atomique dans le cas d'une irradiation par ion) [20].

Si le polymère est irradié à une température inférieure à sa température de transition vitreuse (T_g), les gaz formés diffuseront très lentement dans le polymère et par conséquent s'accumuleront à l'intérieur de celui-ci, ce qui engendrera des pressions et des tensions pouvant entraîner des ruptures [21].

Tableau 1.1 : Gaz formés après irradiation de deux polymères.

Polymère	Gaz formés
Polyéthylène	H_2^* , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_2
Polypropylène	H_2^* , CH_4^* , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_2
Polystyrène	H_2^* , CH_4^* , C_2H_4 , C_3H_5 , C_6H_6 , C_8H_8
PMMA	H_2 , CH_4 , CO , CH_2O , CH_4O , CH_2O_2
PVC	H_2 , HCl , C_2H_2 , Cl_2

* Gaz principalement produits

1.4.3.4 Durée de vie des radicaux libres

Certains radicaux libres créés au cours de l'irradiation peuvent avoir une durée de vie très longue (de quelques jours à quelques mois). Par exemple, la recombinaison de radicaux libres, créés à l'intérieur d'une phase cristalline d'un polymère, est ralentie par la faible mobilité des segments de chaîne de cette structure organisée.

1.4.4 Modification des propriétés du matériau après irradiation

Il est évident que les modifications chimiques engendrées par l'irradiation conduisent à changer les propriétés du polymère.

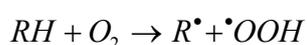
La couleur peut être modifiée par l'irradiation, elle peut varier du jaune au brun, voire noire si la dose est très importante [22].

L'irradiation peut également conduire à un changement de cristallinité : celle-ci peut en effet, diminuer avec l'augmentation de la dose comme c'est le cas par exemple, du polytetrafluorethylène (PTFE) irradié par des électrons [23].

1.4.5 Facteurs influençant les modifications induites par irradiation

1.4.5.1 Influence de l'atmosphère

L'atmosphère joue un rôle déterminant lors de l'irradiation [24], [25]. Par exemple, l'irradiation en présence d'oxygène engendre la formation de radicaux peroxyde qui après réarrangement conduisent à la formation de groupements cétone, aldéhyde [26]. L'oxygène peut en effet induire la formation de radicaux libres (RL) dans le cas d'une oxygénation du CR39, ou réagir avec les radicaux libres provocants, par réactions successives, des phénomènes de scission de chaînes. Ces phénomènes s'ajoutent aux processus chimiques dus à l'irradiation et peuvent conduire à la dégradation de polymères qui se réticulent uniquement en l'absence d'oxygène.



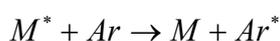
Une illustration caractéristique de l'importance de la présence d'oxygène pendant l'irradiation est celle du Téflon qui peut supporter de hautes doses sous atmosphère inerte mais qui est rapidement dégradé et tombe en poussière lorsqu'il est irradié à l'air libre [21].

1.4.5.2 Influence de certains facteurs sur la stabilité au cours du temps

La nature du polymère, les conditions d'irradiation et de stockage du matériau après irradiation ont une influence considérable sur la stabilité de certaines modifications engendrées dans le polymère. Ainsi, le poids moléculaire intervient-il puisque des polymères de faible poids moléculaire soumis à une dose de 50 kGy voient leur structure se dégrader davantage au cours du temps que des matériaux de poids moléculaire plus élevé [27].

Des substances telles que des antioxydants, ou des stabilisateurs sont parfois utilisées dans la fabrication des polymères afin qu'elles réagissent avec les RL (radicaux libres) et les empêchent par là d'initier le processus de dégradation.

Un autre type d'adjuvant est couramment utilisé dans la fabrication du matériau, dont le but est de détourner l'énergie absorbée par le polymère lors de l'irradiation vers des processus chimiques tels que celui décrit par les schémas réactionnels



où :

M est la molécule étudiée et M^* , la molécule instable.

Ar est le composé aromatique ajouté qui « désactive ».

CHAPITRE 2

DÉTECTEURS SOLIDES DE TRACES NUCLEAIRES

2.1 Introduction

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un milieu matériel, elle se ralentit au fur et à mesure de son parcours par interaction, en cédant une partie ou la totalité de son énergie aux divers constituants du matériau traversé. Dans le cas des détecteurs solides de traces nucléaires (D.S.T.N), l'énergie déposée par la particule incidente, crée d'étroites zones de dommage intense à l'échelle atomique distribuées d'une manière symétrique autour de sa trajectoire. La zone de dommage produite par l'irradiation des détecteurs solides, communément appelée trace latente, dépend non seulement de la nature du rayonnement ionisant mais aussi de la nature du détecteur lui-même [28]. Pour les détecteurs inorganiques, le dommage consiste en un désordre continu composé de sites vacants et d'ions ou d'atomes interstitiels. Pour les détecteurs polymériques, l'irradiation produit des molécules ionisées ou excitées et formation de radicaux libres suite à des scissions des chaînes moléculaires, constituant ainsi des sites chimiquement très réactifs.

2.2 Nature des Détecteurs Solides de Traces Nucléaires

Les détecteurs solides de traces nucléaires peuvent être de deux origines : minérale ou organique.

Les détecteurs minéraux sont des solides tels que le verre, le mica, le quartz, etc.

Les solides plastiques sont des substances organiques telles que les dérivés cellulosique (nitrate de cellulose, di-acétate et tri-acétate de cellulose), les polycarbonates (le lexan et le CR-39), les polytérephtalates d'éthylène (PET, mylar, terphane, etc).

La sensibilité de ces détecteurs aux particules chargées dépend de la nature de la particule ionisante et de son énergie. Il existe en effet un seuil énergétique de détection caractéristique du matériau considéré qui définit la sensibilité du détecteur. Ce seuil varie

d'un type de matériau à un autre. Certains plastiques sont suffisamment sensibles pour enregistrer des protons de faibles énergies, tandis que dans la plupart des minéraux même un ion d'argon à son taux d'ionisation maximum ne pourra pas former une trace révélabile. Les micas dans les conditions habituelles d'utilisation n'enregistrent que des ions de masse supérieure à 30 u.m.a [28].

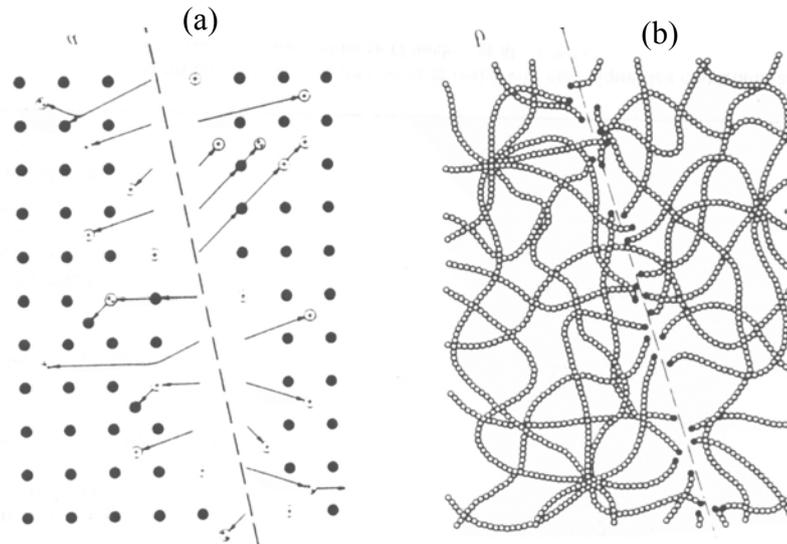


Figure 2.1 : Caractère atomique d'une trace de particule dans un cristal (a) et dans un polymère (b).

Dans le cristal, le dommage consiste en un désordre continu composé de sites vacants et d'ions ou d'atomes interstitiels. Dans les polymères, de nouvelles terminaisons de chaînes et autres sites chimiquement réactifs sont formés [29].

2.3 Mécanisme de formation des traces

Le type de dommage produit par l'irradiation des solides dépend non seulement de la nature du rayonnement ionisant mais aussi de la nature du solide lui-même. Plusieurs modèles et mécanismes ont été proposés pour décrire et expliquer les mécanismes de formation des traces [30], [31], [32], [33], [34] et [35]. Nous exposons dans ce qui suit les principaux modèles utilisés.

2.3.1 La pointe d'explosion ionique

Ce modèle est proposé par Fleisher [30] pour les matériaux inorganiques. Les particules chargées laissent le long de leur parcours une concentration élevée d'ions positifs. Cette accumulation de charge entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions. Des ions sont alors éjectés à l'intérieur du solide entraînant les déplacements d'atomes voisins. Il résulte ainsi une trace de forme cylindrique constituée d'un cœur de faible densité atomique entouré d'une couche d'ions en position interstitielle, responsable de distorsions locales et de contraintes.

2.3.2 Modèle des électrons delta

Ce modèle est le plus approprié aux matériaux organiques type polymère, où leur structure est en général non organisée, et où les dégâts semblent être principalement de nature chimique [31], [32].

Dans cette hypothèse, les électrons secondaires dits aussi rayons delta, jouent un rôle important. Ils provoquent des excitations et des ionisations assez loin du cœur de la trace entraînant entre autres la rupture de liaisons chimiques et la formation des radicaux libres (voir paragraphe I.5.1), ce qui atteste la dégradation du polymère. Cette dégradation se traduit par une réduction de la masse molaire moyenne de la zone endommagée qui devient plus vulnérable à l'attaque chimique.

2.3.3 Modèle de la pointe thermique

Ce modèle consiste à supposer que l'énergie de la particule incidente cédée aux électrons est convertie en partie en énergie thermique. Le dépôt d'énergie est tellement important qu'une région de parcours de la particule incidente peut fondre [35]. L'élévation de la température va dépendre des coefficients de diffusion de la chaleur sur les électrons et du temps d'interaction électron-photons. Plus la valeur de ces paramètres est grande et plus l'énergie sera dissipée dans un volume étendu dont les dimensions ont été déterminées expérimentalement par Meftah et al. [36].

2.4 Révélation des traces latentes

Les dimensions de la zone perturbée dans un solide diélectrique autour de la trajectoire d'une particule incidente sont faibles, son diamètre étant inférieur ou égal à 100Å. Un agrandissement de cette région (de façon à ce que la trace devienne visible au microscope optique) doit donc être opéré et se fait à l'aide de réactifs chimiques qui attaquent préférentiellement les régions endommagées par la particule incidente. Lorsque les dimensions linéaires de la trace atteignent la longueur d'onde de la lumière visible, elle joue le rôle d'un puissant centre de diffusion optique et devient alors visible au microscope optique, soit en lumière transmise, soit en lumière réfléchie.

Les techniques de révélation des traces nucléaires dans les solides mises au point à ce jour sont :

- le développement chimique,
- le développement électrochimique,
- la technique de greffage de polymère.

Nous adopterons la technique du développement chimique[30] pour atteindre notre but recherché à savoir le dénombrement de traces et l'étude approfondie de la structure de la trace (diamètre, longueur, etc.).

2.4.1 Développement Chimique

Un détecteur dans lequel se sont formées des traces latentes est immergé dans un réactif chimique approprié. Au départ, ce dernier diffuse dans les zones endommagées pendant un certain temps appelé « temps d'induction de l'attaque » [37]. Ensuite, le réactif dégrade cette zone en la dissolvant et en déplaçant le matériau endommagé. Cette réaction se poursuit dans le temps, et un canal se développe le long de la trajectoire de la particule d'où la dénomination de « développement ». En même temps, les surfaces du détecteur sont-elles aussi attaquées, mais à un taux plus faible. Enfin, en érodant l'intérieur du canal, le réactif permet d'élargir ses dimensions pour donner une trace visible au microscope optique. Ce processus crée un cône d'attaque avec comme axe la trajectoire de la particule (voir figure 2.2). La surface du détecteur est rongée au fur et à mesure que la trace s'agrandit. Les grandeurs sont directement observables telles que le diamètre et la longueur

de la trace qui sont les résultats de la compétition entre les effets de l'attaque chimique le long de la trace de la particule caractérisée par la vitesse V_T et l'attaque globale de la surface du détecteur et des parois internes de la trace révélée, caractérisée par la vitesse V_B .

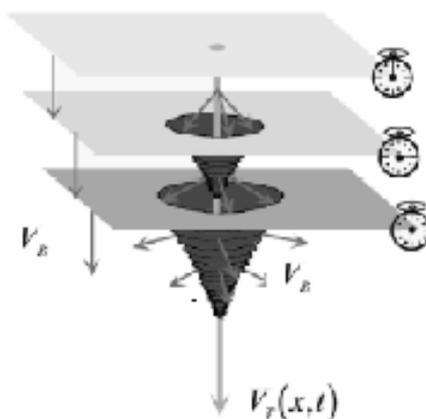


Figure 2.2 : Evolution de la trace révélée en fonction du temps de révélation : effet des deux vitesses V_B et V_T .

La nature et la concentration de la solution d'attaque, la température du bain ainsi que la durée du développement sont des paramètres étroitement liés et appropriés à la nature du détecteur utilisé. On utilise généralement comme réactifs chimiques des acides ou des bases, ces derniers étant les plus couramment utilisées pour les détecteurs polymériques. Les solutions aqueuses de potasse (KOH) donnent de meilleurs résultats d'attaque pour le polycarbonate d'allyl diglycol (CR-39), tandis qu'une solution aqueuse de soude (NaOH) est mieux appropriée dans le cas du nitrate de cellulose (LR-115).

La réactivité des solutions alcalines peut être considérablement augmentée par l'addition d'alcool aux solutions aqueuses. En particulier, pour le lexan (polycarbonate), Somogyi et Hunyadi ont montré que l'addition d'alcool à la solution de KOH augmente considérablement la vitesse d'attaque et la sensibilité du détecteur [38]. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des paramètres expérimentaux du développement des détecteurs organiques les plus courants [39], [40], [41] et [42]. L'influence de la composition de la solution, sa concentration et sa température, le degré d'agitation de la solution et les différents traitements avant le développement ont été expérimentés. De l'ensemble de ces études, il ressort que les conditions optimales de développement ne peuvent être prévues et doivent être déterminées expérimentalement pour chaque laboratoire à et chaque application [43].

2.4.2 Considérations Géométriques de révélation des traces latentes

L'étude de la géométrie des traces nucléaires après développement chimique permet de distinguer, entre les traces « vraies » induites par les particules chargées et les autres dues aux défauts de structure dans les détecteurs. La géométrie et la taille des traces développées dépendent, dans le cas le plus simple, de l'action simultanée de la vitesse d'attaque globale V_B (du mot anglais Bulk) et de la vitesse d'attaque préférentielle V_T [44]. Généralement, V_B dépend des paramètres de développement et V_T est fonction de l'énergie perdue le long de la trajectoire de la particule, localisée au centre de la trace, celle-ci varie d'une trace à une autre.

2.4.2.1 Incidence normale

Considérons le cas le plus simple, soit une particule qui arrive perpendiculairement sur le détecteur comme le montre la figure 2.3, où V_T et V_B sont constantes. Dans ce cas, le modèle de la trace conique [30] est appliqué.

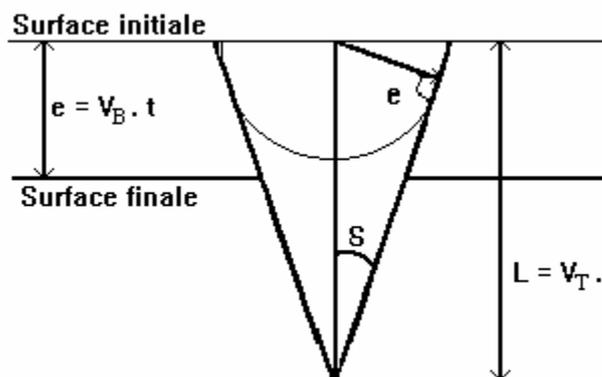


Figure 2.3 : Géométrie de la trace selon le modèle de la trace conique

e : épaisseur décapée du détecteur sous l'action de V_B pendant une durée de révélation t ,
 L : longueur initiale de la trace (avant révélation),
 d : diamètre d'entrée à la surface de la trace révélée.

La longueur initiale de la trace L est développée pendant une durée de révélation t . Au cours de ce temps t , la surface initiale est réduite d'une hauteur $e = V_B \cdot t$. Simultanément, la zone endommagée est rongée avec une vitesse V_T , considérée comme constante. Donc les

quantités directement observables à savoir le diamètre de la trace et la longueur visible de la trace sont le résultat de la compétition entre les effets de V_B et V_T .

Notons que la détermination expérimentale de ces deux vitesses est indispensable pour la détermination :

➤ du taux de révélation des traces, donné par le rapport $V=V_T/V_B$ (2.1)

➤ de la sensibilité du détecteur définie par : $S = V-1 = (V_T-V_B)/V_B$ (2.2)

Dans la présente étude, la vitesse d'attaque V_B sera déterminée par deux techniques complémentaires à savoir la technique de variation de masse et la technique de variation d'épaisseur.

2.4.2.2 Phénomène de sur-développement

Dans cette étude on s'intéresse particulièrement à la détection des particules alpha d'énergie inférieure à 3 MeV. Sachant que le parcours de telles particules est très court dans le cas du CR-39, les traces sont surdéveloppées après un très court temps de révélation. Ainsi, le modèle de la trace conique ne peut être utilisé pour la détermination expérimentale de la vitesse V_T . Cette dernière est calculée à partir de la méthode de la trace sur-développée.

Cette méthode d'analyse a été proposée par Fromm [45]. Elle stipule que toutes les traces quelles que soient les incidences et les énergies des particules qui les produisent, tendent vers la forme de calottes sphériques après un temps de développement suffisamment grand pourvu que le parcours développable soit dépassé. L'ouverture de ces traces surdéveloppées tendra donc vers un cercle quelles que soient les caractéristiques initiales (énergie, incidence, charge et masse) de la particule ralentie dans le CR-39. L'approche proposée est une approche géométrique du phénomène de sur - développement pour le cas des incidences normales. Le modèle utilisé est basé sur l'hypothèse que la trace latente correspondant au parcours développable L , est assimilable à un segment de l'ordre du micron et prend ensuite en compte deux vitesses de développement, l'une V_B , constante et isotropique qui attaque le polymère vierge, et l'autre V_T , longitudinale et variable le long de la trace latente. Comme le montre la figure 2.4, pour un temps de développement $t \gg t_L$, où t_L est le temps nécessaire pour dissoudre l'épaisseur L , l'épaisseur du matériau a été

réduite d'une longueur $V_B \cdot t$ et le fond de la trace d'une longueur correspondante à $L + V_B (t - t_L)$. La profondeur de la calotte est alors donnée par :

$$E_c = L - V_B \cdot t_L \quad (2.3)$$

et le diamètre de la trace d par :

$$d = 2 \cdot BC = 2 \cdot \sqrt{AC^2 - AB^2} \quad (2.4)$$

et

$$AC^2 = [V_B \cdot (t - t_L)]^2$$

On obtient alors :

$$d = 2 \cdot \sqrt{t(2V_B \cdot L - 2V_B^2 \cdot t_L) + V_B^2 \cdot t_L^2 - L^2} \quad (2.5)$$

Finalement

$$d^2 = 8(V_B \cdot L - V_B^2 \cdot t_L) \cdot t + 4(V_B^2 \cdot t_L^2 - L^2) \quad (2.6)$$

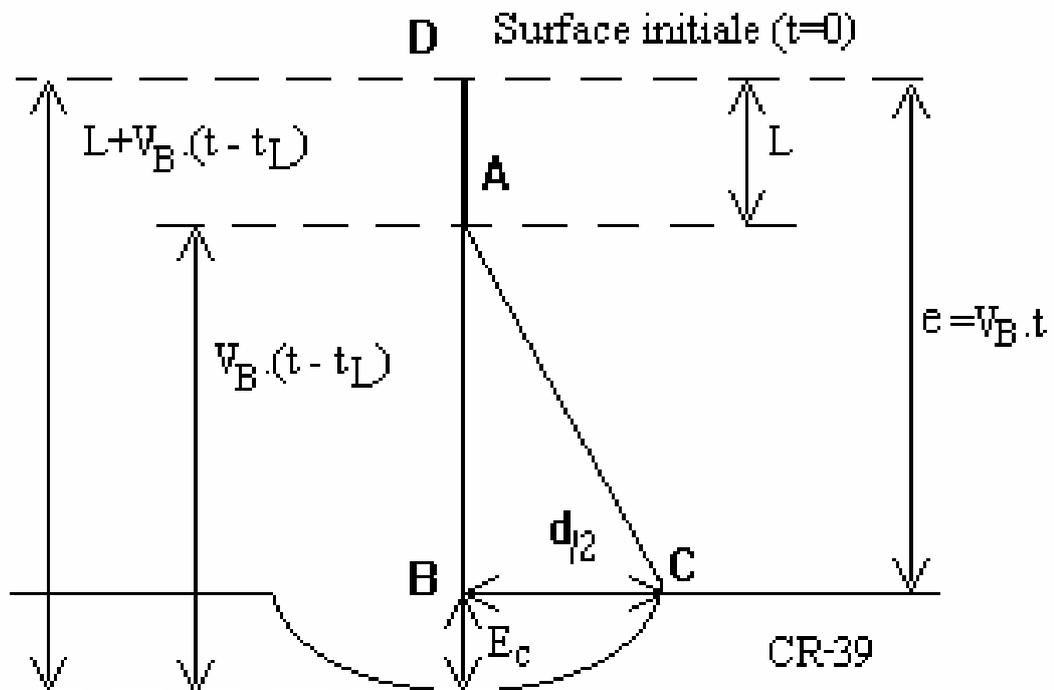


Figure 2.4 : Surdéveloppement d'une trace à incidence normale (Fromm, 1990).

L'équation 2.6 est de la forme $d^2 = a \cdot t + b$. Elle peut être considérée comme celle d'une asymptote vers laquelle tend d^2 pour $t \gg t_L$.

En utilisant les définitions de la pente a et de l'ordonnée à l'origine b , on déduit L et t_L :

$$L = \frac{a}{16V_B} - \frac{b}{a} V_B \quad (2.7)$$

et

$$t_L = \frac{a}{16V_B^2} - \frac{b}{a} \quad (2.8)$$

A partir du parcours développable L et du temps de développement qui lui est associé t_L , la vitesse d'attaque moyenne est déduite par :

$$V_T = \frac{L}{t_L} \quad (2.9)$$

avec L et t_L donnés par les équations (2.7 et 2.8).

Pour la vitesse d'attaque moyenne du matériau CR-39 le long de la trace latente la méthode d'analyse proposée par Fromm [45] sera utilisée.

2.5 Bruit de fond et efficacité d'enregistrement d'un détecteur solide de traces

Le bruit de fond d'un détecteur solide de traces nucléaires (b.d.f) est défini comme étant le nombre de traces enregistrées en l'absence de toute irradiation artificielle. Il peut être de deux origines [43]. La première est due à la radioactivité naturelle (particule alpha du radon, rayonnements cosmiques), tandis que la seconde source est essentiellement liée aux soins apportés lors de la fabrication du détecteur (présence d'impuretés dans le monomère, phénomène d'oxydation etc.). La première cause de l'augmentation du bruit de fond peut être atténuée par l'utilisation d'une couche protectrice en polyéthylène. Les détecteurs solides utilisés sont complètement protégés par une couche en polyéthylène de 100 μm d'épaisseur, suffisante pour éliminer la contribution de la première source de bruit de fond [46]. L'augmentation des valeurs du bruit de fond ne peut être attribuée qu'à la seconde source où les changements physico-chimiques produits au sein de ces derniers durant leurs stockages sont à l'origine de ces observations. Pour comprendre ces phénomènes, une étude sur les modifications structurales induites dans ces détecteurs s'impose.

L'efficacité d'enregistrement d'un détecteur solide est défini comme le rapport entre le nombre de traces observées et le nombre de particules incidentes (traces latentes). Elle dépend de la nature du détecteur, de la solution d'attaque et les moyens d'observation.

2.6 Polycarbonate d'Allyl Diglycol (CR-39) et son application en dosimétrie

Les détecteurs les plus appropriés à la détection des protons et des particules alpha (ions léger) sont le polycarbonate d'allyl diglycol (CR-39) et le nitrate de cellulose (LR115) [43].

Le polycarbonate d'allyl diglycol est commercialement connu sous le nom de CR-39. La dénomination CR-39 provient de la contraction de « Carbonate Rubber 1939 » ou encore « columbia Resin ». Il est obtenu par polymérisation du liquide monomère diéthylène glycol bis(allyl carbonate). Ce dernier est une résine d'allylique contenant le groupement fonctionnel suivant $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2]$.

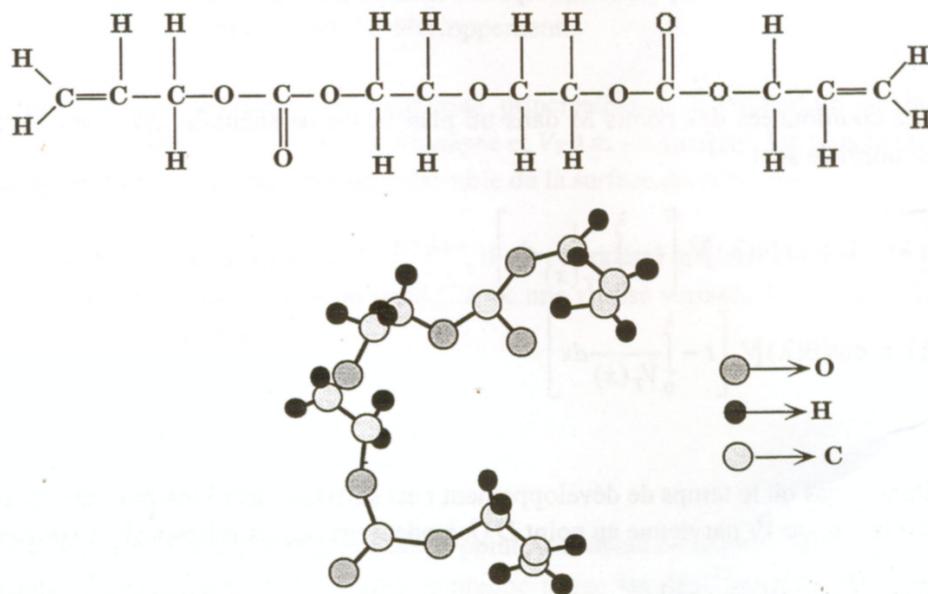


Figure 2.5 : Formule développée plane du monomère allyl diglycol carbonate

En raison de la présence des deux groupes fonctionnels d'allylique, le monomère peut non seulement se polymériser mais également la réticuler ce qui a comme conséquence un plastique caractérisé comme dur, infusible et insoluble dans tous les solvants. Le monomère est polymérisé en lui ajoutant du peroxydicarbonate diisopropylique de catalyseur (I.P.P) avant d'être chauffé.

des nodules irréguliers indésirables apparaissant comme bruit de fond au cours du développement chimique [50].

Par ailleurs, il est actuellement reconnu que la compréhension du mécanisme de l'attaque chimique dans le CR-39 constituerait une information fondamentale pour une meilleure reproductibilité des résultats. La connaissance de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses du résidu polymérique de l'attaque doit évidemment dépendre du degré de polymérisation, du taux de réticulation et de l'uniformité de polymérisation. La connaissance de variations éventuellement produites par l'irradiation permettrait donc de déterminer dans quelle mesure cette partie de la chaîne macromoléculaire peut intervenir dans la sensibilité à l'irradiation. Malheureusement, les données expérimentales sur l'étude du mécanisme de l'attaque du CR-39 en milieu basique sont peu disponibles dans la littérature. Seules des prédictions théoriques concernant la nature et la concentration des produits de dégradations [44] et des études de distributions des masses moléculaires de l'un de ces produits de dégradation qui l'alcool polyallylique sont publiées [51].

En outre, il est important de signaler que certaines études ont porté sur des matériaux CR-39 produits avec des concentrations particulières des adjuvants et particulièrement l'initiateur I.P.P. [52] ou le dioctylphtalate (D.O.P) [53]. Les résultats de ces études ont montré l'influence de ces adjuvants sur la sensibilité, la reproductibilité et la réduction du bruit de fond. Il est donc possible de produire du CR-39 de grade dosimétrique (degré dosimétrique).

En dépit de tous les efforts fournis et des études entreprises dans ce sens par différents laboratoires dont celui du CRNA en particulier, le problème de la limite ou seuil inférieur de détection, reste toujours posé. Il est important de préciser que cette limite de détection est définie par :

$$L_D = 2\sigma / \langle S \rangle \quad (2.10)$$

où σ , est la déviation standard sur le bruit de fond (bdf) et $\langle S \rangle$, la sensibilité moyenne du détecteur. Elle représente la plus faible valeur de la grandeur mesurée que le dosimètre ne peut différencier de son bruit de fond. Elle doit être inférieure à 0.17 mSv pour une dosimétrie mensuelle selon les recommandations de la Commission Internationale de la Protection Radiologique dans sa publication N°60 [54].

Afin de réduire L_D , nous visons dans la présente étude l'augmentation de la sensibilité de notre détecteur sans affecter pour autant la déviation standard sur le bruit de fond. A cet effet, deux approches sont adoptées. La première consiste en un traitement de sensibilisation de notre matériau détecteur par un rayonnement gamma à l'aide d'une source de Cobalt 60, la seconde approche, on s'intéresse à la solution de révélation des traces où l'effet de la concentration en ion hydroxyde sur la déviation standard du bruit de fond, la sensibilité et l'efficacité de détection sont mis en évidence.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES D'ANALYSES ET METHODES EXPERIMENTALES

3.1 Matériau utilisé

Le matériau détecteur CR-39 utilisé, est manufacturé par Pershore Mouldings, UK (lot 1999) avec une épaisseur moyenne de $500 \pm 25 \mu\text{m}$. Deux types de matériaux sont investigués : Le premier matériau est le standard grade dénommé ci-après PMS (2.6% IPP, 0.2% DOP) et le second est de grade dosimétrique dénommé PM355 et dont la concentration des adjuvants est inconnue pour des raisons commerciales. Ils se présentent sous forme de feuilles de dimensions $(32 \times 49)\text{cm}^2$ et $(10 \times 10)\text{cm}^2$ respectivement. Ces feuilles ont été découpées manuellement en petites pièces de dimensions $(2.5 \times 3.5)\text{cm}^2$.

3.2 Irradiations

3.2.1 Irradiation du CR-39 aux rayonnements gamma

Les irradiations ont été effectuées au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Le dispositif d'irradiation est du type pilote. Il est composé de trois sources cylindriques de Cobalt 60 (^{60}Co) de type « COP4 » fabriquées par ORIS (France). Elles sont disposées verticalement dans un porte source en acier inoxydable. Les sources de 38,4 cm de hauteur et 2,66 cm de diamètre, ainsi disposées, forment une hauteur active de 115,2 cm. A son installation, le 20 avril 2002, la source avait une activité de 36 395 Ci. Lors de l'irradiation des échantillons en Janvier 2003, la partie inférieure de la source se trouve à une hauteur de 40 cm de la platine et avait une activité de 33073 Ci

Les différentes pièces du CR-39 ont été placées dans des petits sachets en polyéthylène puis irradiées à différentes doses (1 Gy, 10 Gy, 50 Gy, 100 Gy, 1kGy, 10 kGy et 100 kGy). Pour les faibles doses (inférieures à 1kGy), les paramètres d'irradiation sont :

- Distance source - détecteur 178 cm,
- Débit de dose 1.69 Gy/min.

Pour les fortes doses (supérieures à 1kGy) les paramètres d'irradiation sont :

- Distance source - détecteur 20 cm,
- Débit de dose 45.34 Gy/min.

3.2.2 Irradiation du CR-39 aux particules alpha

Certaines pièces de CR-39, destinées à l'étude de l'efficacité d'enregistrement et de la sensibilité, ont été irradiées aux particules alpha d'une source de plutonium de 3055 Bq et de 5.1 MeV d'énergie. Un collimateur d'air de 22 mm a été utilisé pour dégrader l'énergie à 2.5 MeV.

3.3 Détermination des conditions expérimentales optimales pour un développement chimique

Nous avons vu dans le paragraphe 2.5 que les traces latentes induites par le passage des particules chargées dans les détecteurs solides de traces nucléaire ne sont pas directement visibles au microscope optique. Pour agrandir leur taille de manière à les rendre observables, nous avons utilisé la technique de développement chimique conventionnel.

Le développement chimique, dit conventionnel dépend de trois paramètres interdépendants à savoir, la nature et la concentration du réactif chimique, la température de la solution d'attaque et le temps de développement.

3.3.1 Nature et concentration de la solution

De nombreux travaux effectués dans différents laboratoires dont celui du CRNA [28], [33], [34], [37], [38] et [43] ont montré que la soude et la potasse paraissent comme étant les solutions les plus satisfaisantes pour la révélation des traces dans le CR39. En effet, la présence des ions hydroxydes dans ces solutions dégradent plus rapidement le matériau le long de la trace que dans la masse du détecteur.

C'est ainsi qu'une étude sur l'effet de la concentration de la solution chimique sur les vitesses d'attaque V_B et V_T a été entreprise. A cet effet deux types de solutions d'attaque sont utilisés. Le premier composé de solution NaOH ou de KOH (en pastilles) à une

concentration de 6.25 M obtenus après dissolution de 249.9g et 350.68 g dans un (1) litre d'eau respectivement ;

Le second type de solution est composé de Potasse (KOH) dans l'eau et dans l'éthanol, connue sous le nom de solution PEW (Potassium, Ethanol, Water) aux proportions suivantes :

- Solution 1 (0%) : 0 ml d'éthanol avec 100 ml KOH 6.25 M
- Solution 2 (20%) : 20ml d'éthanol avec 80 ml de KOH 6.25 M
- Solution 3 (40%) : 40ml d'éthanol avec 60 ml de KOH 6.25 M
- Solution 4 (60%) : 60ml d'éthanol avec 40 ml de KOH 6.25 M.

Des attaques chimiques sur le polymère CR-39 vierge et irradié au rayonnement gamma ont été effectuées en utilisant ces différentes solutions afin d'étudier l'effet combiné de la pré-dose gamma et de la concentration en ion hydroxyde sur les vitesses de dissolution du matériau, sur sa sensibilité au rayonnement ainsi que sur sa limite de détection. Les traces latentes dues au passage des particules alpha sont révélées dans la solution (1) seulement. Le premier type de solution c.-à-d. NaOH 6.25 M est utilisée pour étudier le mécanisme de dégradation du CR-39 dans une solution basique.

3.3.2 Température du bain de développement

La température du bain de développement a une grande influence sur le développement chimique des détecteurs. Une augmentation de la température permet d'accélérer les vitesses d'attaques des traces et par conséquent réduire la durée du développement. Une stabilisation de la température est donc recommandée d'où la nécessité d'utiliser une régulation thermostatique précise pour maintenir une température constante du bain et réduire le gradient de température. Des études antérieures ont montrés que des températures de 60°C à 65°C et de 70°C à 75°C sont recommandées pour des solutions de KOH et NaOH respectivement [34]. Lors de la présente étude, nous avons du effectuer le développement de plus d'une trentaine de détecteurs CR-39 au même temps et sous les mêmes conditions. Pour cela, on a procédé d'abord par la réalisation d'un dispositif expérimental permettant d'assurer une température plus ou moins constante pour l'ensemble des détecteurs. Ce dispositif est décrit dans le paragraphe 3.3.4.

3.3.3 Temps de développement

Le temps de développement est choisi expérimentalement ; il est fonction généralement du réactif chimique utilisé, de sa concentration et de sa température ainsi que de l'application envisagée. Il est à noter que la densité moyenne des traces dans un détecteur est un paramètre qu'il faut considérer afin de fixer le temps de révélation. Ainsi pour une densité importante de traces, il faut choisir des courtes durées de révélation afin d'éviter le problème de chevauchement des traces et faciliter leur dénombrement.

Pour cela, nous avons procédé d'abord à la détermination du temps optimal d'irradiation. Trois détecteurs de CR-39 vierge (non irradié en gamma, considéré comme 0 Gy) ont été exposés à des particules alpha de 2.5 MeV pendant trois temps différents (3 min, 6 min et 10 min). Après un développement chimique dans une solution de KOH (6.25 M) pendant 3 heures, une lecture au microscope optique a été réalisée pour dénombrement. Les résultats ont montré que pour les détecteurs exposés durant 3 et 6 min, le nombre de traces est très faible par rapport à ceux exposés durant 10 minutes, d'où le choix d'un temps d'irradiation de 10 minutes.

Les conditions optimales pour la révélation des traces de particules alpha dans le CR-39 utilisé au laboratoire de dosimétrie sont : Solution aqueuse de potasse KOH(6.25 M ou 350.68 g/l), une température de 60°- 65°C pendant 3 à 9 heures de développement selon l'application envisagée [56] .

3.3.4 Dispositif expérimental

Pour effectuer un développement chimique, il est indispensable de disposer de l'équipement suivant :

- Un bain thermostaté qui peut contenir une dizaine de litres d'eau distillée.
- Des cellules de développement chimique

Afin de pouvoir développer une trentaine de détecteurs dans les mêmes conditions, on a réalisé un dispositif comprenant (voir figure 3.1.) :

- Un bac constitué de douze compartiments;
- Un couvercle comportant douze orifices permettant la mesure de la température au niveau de chaque compartiment.
- Des portes détecteurs.

L'ensemble du dispositif expérimental a été réalisé au niveau de l'atelier mécanique du centre de recherche nucléaire d'Alger. En utilisant du téflon le choix de cette matière a été justifié par sa grande résistance aux produits chimiques utilisés et à la chaleur ainsi qu'à son anti-adhérence.

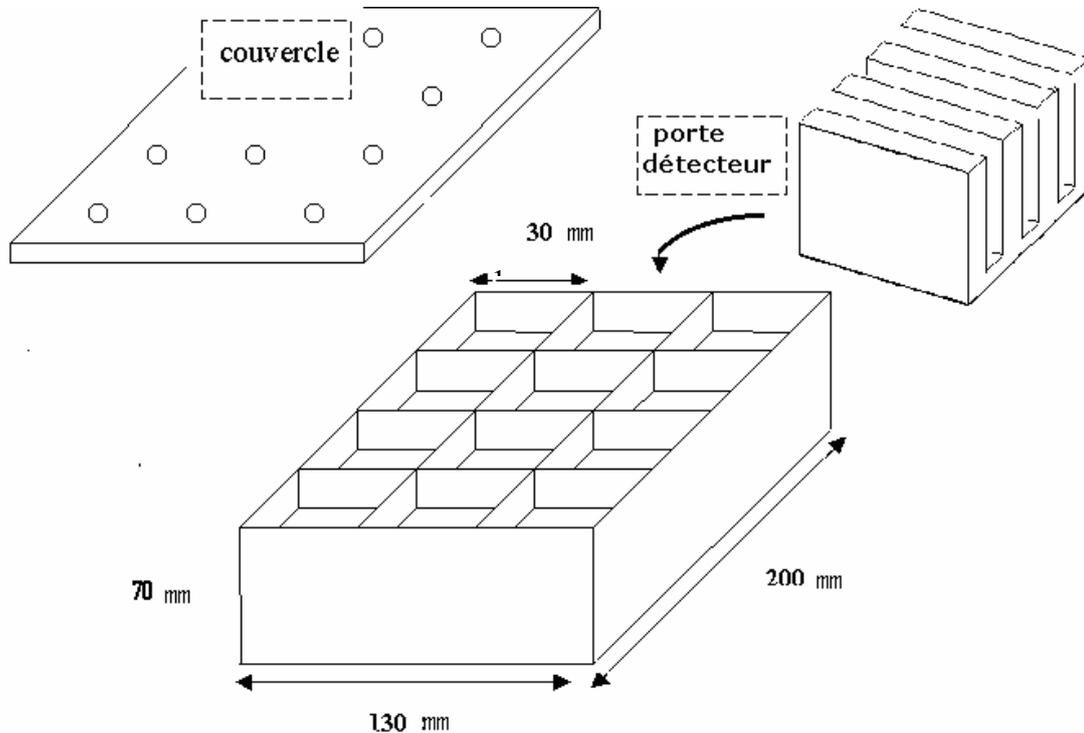


Figure 3.1 : Dispositif de développement chimique.

Les détecteurs vierges et irradiés sont disposés dans les portes-détecteurs qui leur servent de support et permettent l'attaque par le réactif chimique des deux surfaces. Chaque porte-détecteur peut contenir trois détecteurs. L'ensemble (détecteurs et porte-détecteurs) est plongé dans le réactif chimique de concentration donnée. Il faut fixer la température au préalable pour que le développement des détecteurs se déroule à une température constante.

3.3.5 Détermination des conditions d'utilisation du dispositif

Une étude permettant le suivi de l'évolution de la température en fonction de temps à l'intérieur des cellules (compartiments) pour une température fixée du bain thermostaté a été menée. Pour ce faire, on a procédé au remplissage de chaque cellule par une solution de KOH (6.25M). La température du bain thermostaté est fixée de 35°C à 80°C par pas de 5°C. A chaque palier de température, on procède à la mesure de la température à l'intérieur de chaque cellule toutes les 30 minutes pendant cinq heures. A titre d'exemple, le tableau

3.1. présente l'évolution des températures à l'intérieur des douze cellules de développement après trente minutes de mise en fonctionnement du bain.

D'après le tableau 3.1., on remarque la grande variation de la température dans les différentes cellules. Cette variation peut atteindre 18°C. Les plus grandes variations sont observées pour la cellule 7. Comme la température de développement utilisée au laboratoire de dosimétrie se situe entre 60°C et 65°C, il est judicieux de compléter notre étude par deux autres températures, la première à 64°C et la seconde 66°C. Les courbes de la figure 3.2 (a et b). montrent clairement que les températures à l'intérieur de toutes les cellules deviennent uniformes et se stabilisent autour de 61.5 ± 1 °C et 62.5 ± 1 °C pour des températures extérieures fixées à 64°C et 66°C respectivement et ce après deux heures de mise en fonctionnement du bain thermostaté.

Tableau 3.1 : Variation de la température dans les douze cellules de développement après trente minutes de mise en fonctionnement du bain thermostaté

Température du bain thermostaté (°C)	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Cellule 1	29.2	33.7	38.5	42.8	46.7	47.7	57.5	64.3	69.6	74.1
Cellule 2	28.2	32.1	37.2	40.8	44.5	44.6	56	63.4	68.7	73.6
Cellule 3	27.9	31.5	36.7	40.1	44	44	55.7	63.3	68.7	73.5
Cellule 4	29.0	32.9	38.1	41.7	45.9	47	57.2	64.6	70	74.3
Cellule 5	28.6	32.5	37.9	41.6	45.5	45.7	55.8	63.1	68.7	72.9
Cellule 6	27.1	30.3	35.5	38.9	42.8	44.4	53.3	61.4	67.1	71.3
Cellule 7	26.9	30.2	32.2	38.6	42.6	42.8	53.3	61.4	67.1	71.9
Cellule 8	28.0	31.6	36.6	40.4	44.8	46.7	55.6	62.7	68.4	72.9
Cellule 9	30.1	34.2	39.4	43.5	47.9	51.4	57.7	64.1	69.7	74.1
Cellule 10	28.8	32.5	37.9	41.6	45.8	47.7	55.9	63.1	68.3	72.6
Cellule 11	29.2	33	37.9	41.9	46	48.2	56.3	63.4	68.7	73.6
Cellule 12	29.8	33.9	38.7	42.6	47	50.3	57.5	64.3	69.1	74.1

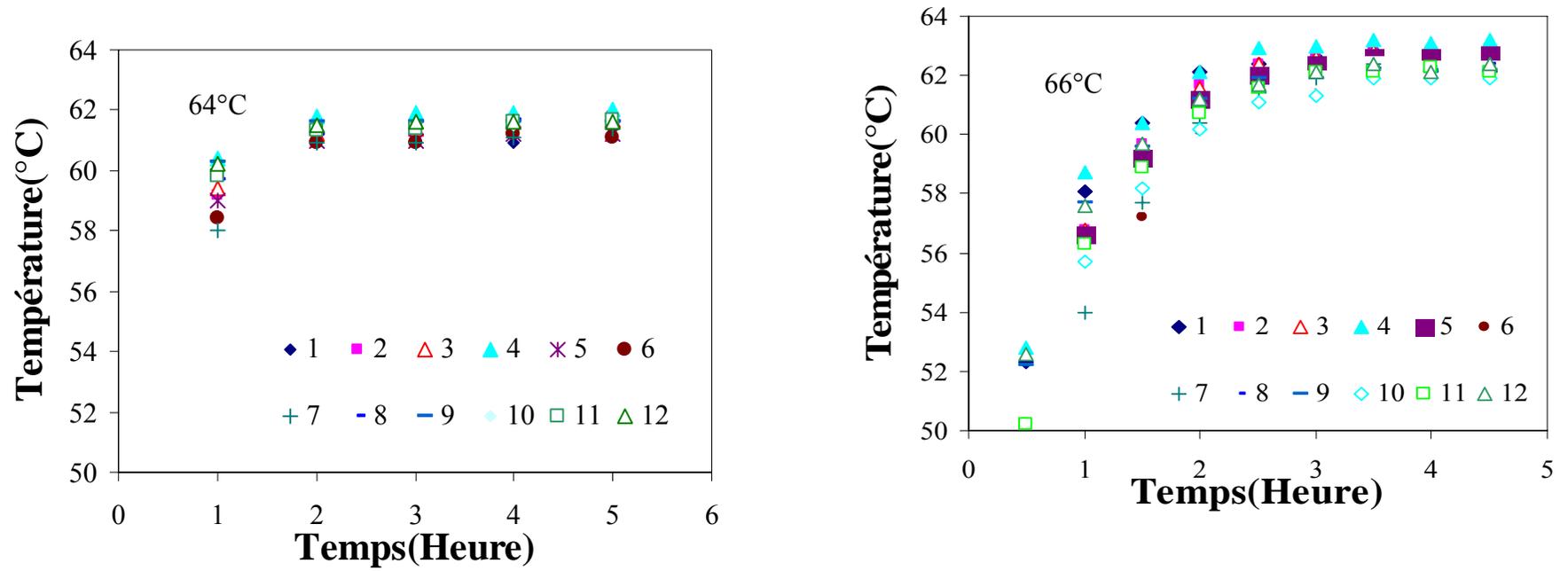


Figure 3.2 : Variation de la température à l'intérieur des cellules de développement en fonction du temps à des températures de 64 °C (a) et 66°C (b).

Pour conclure, nous pouvons dire que, pour assurer une reproductibilité des conditions expérimentales lors du développement chimique, le dispositif doit être régulé en température à $(\pm 1^\circ\text{C})$, ce qui permet de stabiliser de la température à l'intérieur des cellules de développement chimique. Comme, il est illustré par les figures 3.2, il faut allumer le bain thermostaté au moins 3 heures avant l'introduction des détecteurs afin d'obtenir une uniformité et une stabilité de la température dans la quasi totalité des cellules pendant toute la durée de développement.

3.4 Techniques d'analyse

3.4.1 Caractérisation par microscope optique relié à un système d'analyse vidéo

Le microscope optique est l'élément de base pour l'étude et l'observation des traces révélées. Dans le cas du CR-39, matériau transparent, la lecture s'effectue par transmission avec éclairage en lumière visible et les traces apparaissent sombres sur un fond clair.

Le microscope optique permet donc de localiser les traces révélées avec une grande précision, de suivre leur forme, de mesurer leurs dimensions et de déterminer leur densité (leur dénombrement par unité de surface).

Le système de lecture par analyseur d'image vidéo dont dispose le laboratoire de dosimétrie des rayonnements est composé de :

- Un microscopie optique de type Nykon,
- une caméra CCD Panasonic, munie d'un tube de haute sensibilité,
- un micro ordinateur couplé à un moniteur vidéo et un lecteur de disquette,
- une carte de traitement de l'image jouant le rôle d'interface entre la caméra et le micro-ordinateur.

L'ensemble constitue le système de lecture avec ses périphériques de stockage des données et d'impression des résultats. Le principe consiste à présenter une image donnée par l'intermédiaire du microscope, à une caméra vidéo et d'analyser le signal résultant pour obtenir des informations quantitatives sur le champ observé. Ce système peut mesurer des paramètres tels que la surface, la longueur projetée sur un axe ou simplement le comptage des traces sur une aire délimitée. Les résultats sont recueillis, traités et stockés instantanément par le logiciel de type Quantimet 500 implanté à cet effet sur le micro-

ordinateur. La figure 3.3 présente une photographie de ce système ainsi qu'une image d'un champ présenté sur l'écran où les traces apparaissent sombres sur un fond clair.

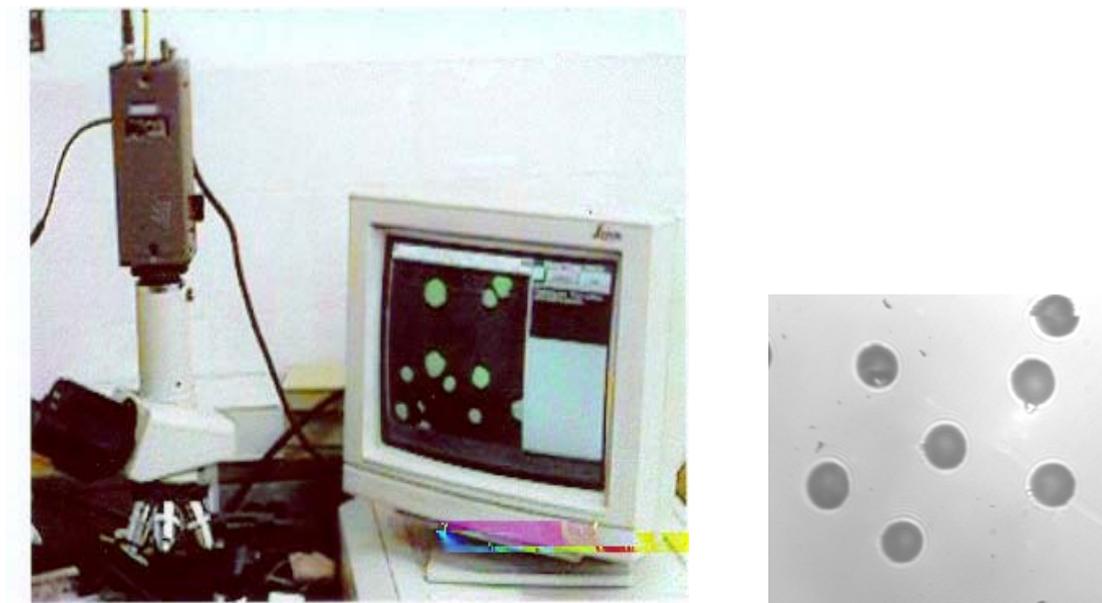


Figure 3.3 : Système d'analyse d'image vidéo disponible au Laboratoire de Dosimétrie

3.4.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge (IRTF)

Le rayonnement infrarouge, dont le domaine moyen s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , permet l'analyse des groupements et liaisons moléculaires existants dans une matière organique. Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit. La région 100 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} , particulièrement riche en informations, est appelée empreinte digitale de la molécule. Ainsi, à un spectre donné, correspond une seule molécule.

L'apport de la transformée de Fourier à cette technique permet l'étude de produits relativement peu concentrés. De nouvelles méthodes d'analyse infrarouge dites « de réflexion », telles que la réflexion totale atténuée (A.T.R) et la réflexion spéculaire permettent d'obtenir un spectre infrarouge de substance pure sans les matrices usuelles (cheveu, plastique, etc.) ou de composés en solution aqueuse sans être gêné par l'absorbance de l'eau.

3.4.2.1 Principe

La particularité d'un spectromètre IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson (voir figure 3.4).

Le principe de ce dispositif est le suivant : une lame séparatrice partage le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un est dirigé vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile qui peut se déplacer sur une distance x . Un aller-retour du miroir mobile permet une analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde du rayon infrarouge incident.

Le détecteur fonctionne sur le principe de la transformation de l'énergie thermique du rayonnement infrarouge en énergie électrique.

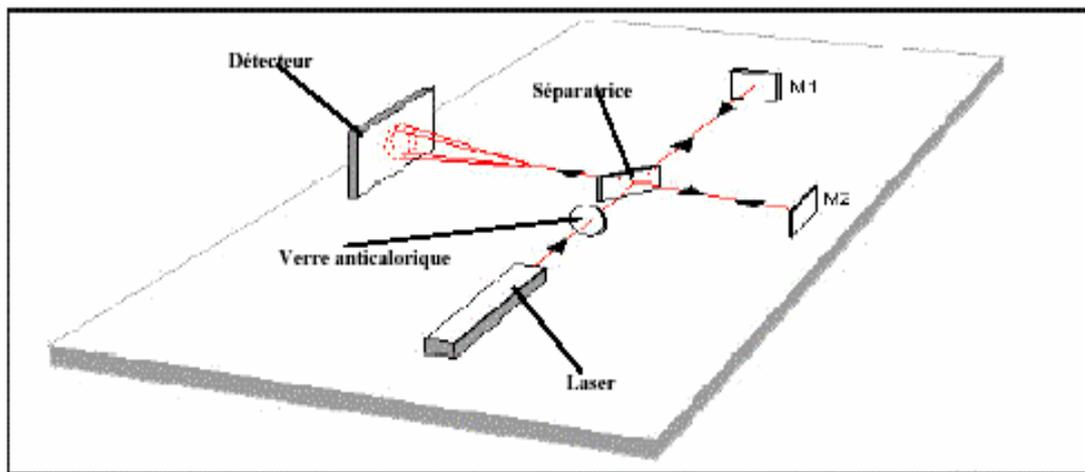


Figure 3.4 : Principe de l'interféromètre de Michelson. L'un des deux miroirs M1 mobile M2 est fixe.

La figure 3.5 présente un spectre d'absorption en I.R. d'un film de CR-39 vierge (non irradié), de $15\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, obtenu en mode transmission, par un spectromètre Infra Rouge à transformée de Fourier de type Nicolet 5 PC, au niveau du laboratoire de microanalyses nucléaires (Besançon) [55].

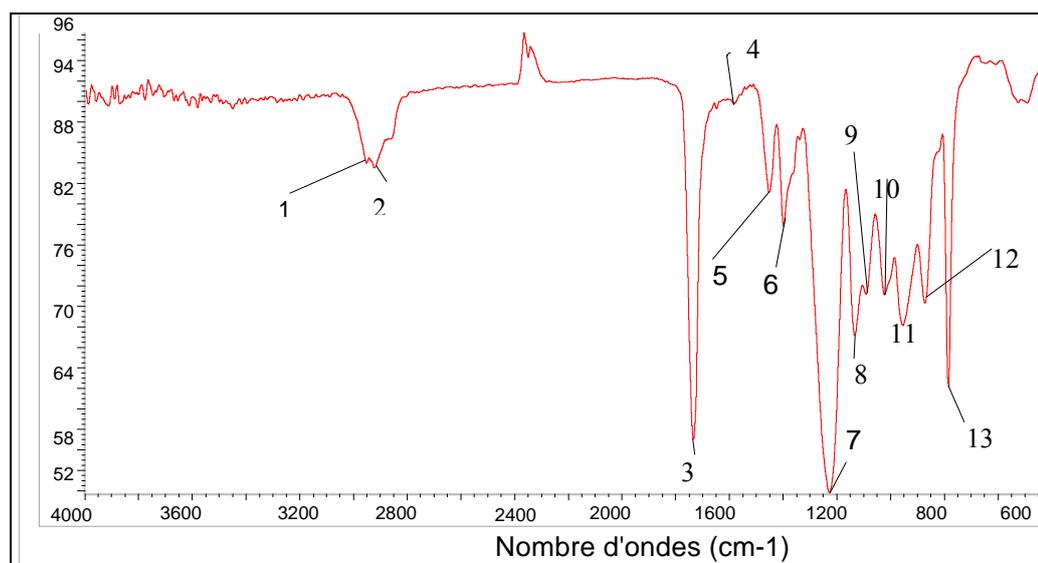


Figure 3.5 : Spectre I.R. d'un film de CR-39 de 15 μm d'épaisseur, obtenu par mode transmission A.T.R

L'identification des groupements correspondants aux différentes bandes d'absorption est consignée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Identification des bandes d'absorption du spectre IR du CR-39.

Pics	Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaisons
1	2960	$\nu(\text{C-H}_2)$
2	2923	$\nu(\text{C-H}_2)$.
3	1735	$\nu(\text{C=O})$
4	1650	$\nu(\text{C=C})$
5	1453	$\delta(\text{C-H}_2)$
6	1396	$\delta(\text{C-H}_2)$
7	1226	$\nu(\text{C-O})$ (carbonate)
8	1132	$\nu(\text{C-O-C})$
9	1091	
10	1022	
11	953	$\nu(\text{C-O-C})$ et $\delta(\text{C-H})$
12	872	$\gamma(\text{C-H})$
13	783	$\delta(\text{C-H})$

3.4.2.2 Procédure expérimentale

Dans la présente étude, les spectres I.R sont enregistrés au moyen du spectromètre IRTF de type GENESIS II, en mode de transmission à partir d'échantillons CR-39 vierges et irradiés, réduits en poudre. Nous avons mélangé 1mg d'échantillon avec 250 mg de KBr. Le mélange est broyé puis pastillé sous une pression de 15 bars.

Ces analyses ont été effectuées au laboratoire d'analyses à la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Blida, dont les paramètres sont les suivant : Résolution de 1 cm^{-1} avec un nombre de balayage égal à 60.

D'après la figure 3.6, on remarque que les plus importantes bandes d'absorption caractéristiques des liaisons dans le CR-39 sont présentes. Toute fois, on note un certain décalage au niveau des nombres d'ondes éventuellement dû à la différence dans les procédures expérimentales.

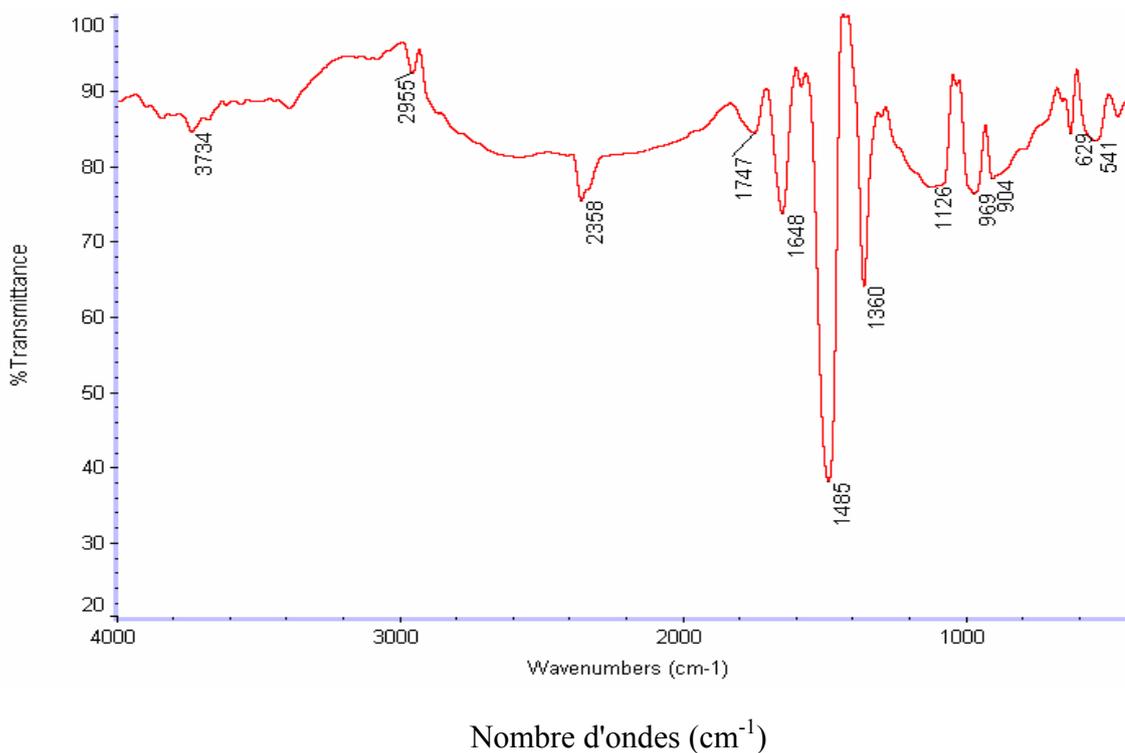


Figure 3.6 : Spectre IR obtenu pour une pastille de $135\text{mg}/\text{cm}^2$ de CR-39 dans du KBr en mode transmission

3.4.3 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie dans les régions du proche ultra-violet et du visible permet la mise en évidence des transitions électroniques. Les électrons qui interviennent dans les transitions électroniques sont ceux des orbitales π et n qui vont passer de l'état fondamental à l'état excité π^* par absorption dans le domaine UV-Visible.

Un faisceau de lumière monochromatique est envoyé, à travers une cellule contenant la substance à étudier vers une cellule photoélectrique qui donne une intensité I . En général, on compense l'absorption du solvant (dans le cas où la substance à étudier est une solution) et de la cellule en envoyant simultanément un faisceau de la même lumière, à travers une cellule contenant le solvant pur, vers une deuxième cellule photoélectrique qui donne une intensité I . La densité optique est donc aisément obtenue. La lumière monochromatique est elle-même obtenue en envoyant sur un prisme la lumière d'une lampe à hydrogène (pour l'UV lointain) ou d'une lampe à filament de tungstène (pour l'UV proche et le visible). La lumière émergente est envoyée à travers une fente vers les cellules contenant la solution et le solvant pur. La rotation du prisme permet de faire varier λ . En principe, l'optique de l'appareil est en quartz, le verre devenant opaque vers 300 μm .

3.4.3.1 Principe général

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles à savoir : une source lumineuse, un monochromateur, un compartiment d'échantillon et un détecteur composé d'une photodiode (semi-conducteur) et d'un photomultiplicateur (voir figure 3.7).

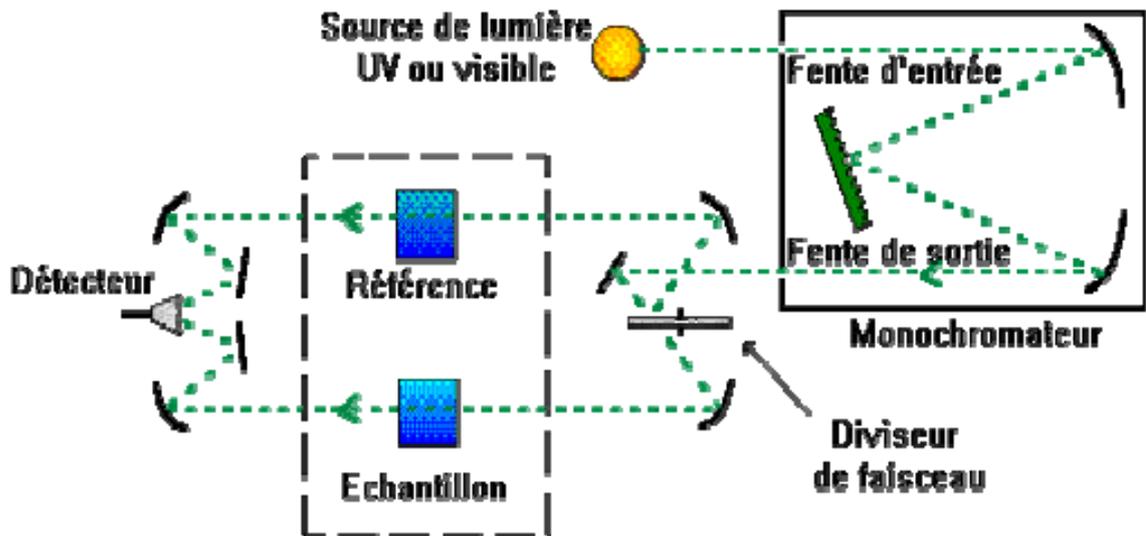


Figure 3.7 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux

3.4.3.2 Procédure expérimentale

Les analyses ont été effectuées au laboratoire d'analyses du Centre de Recherche Nucléaire de Draria. Les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type GBC Cintra. Des échantillons CR-39 vierges et irradiés de (250mm x 350mm) de dimensions et de 500 μm d'épaisseur sont directement analysés. Pour l'analyse de l'un des produits de dégradation de l'attaque chimique du CR-39 par une solution basique, l'échantillon liquide est mis dans une cellule en quartz alors qu'une seconde cellule remplie de solvant est introduite afin de constituer la référence. Concernant la ligne de base, cette dernière est établie avec l'air pour les échantillons solides et le solvant analytique (l'eau) pour les échantillons liquide. Un modèle de spectre d'absorption UV-Visible d'un échantillon CR-39 est présenté dans la figure 3.8. Il apparaît clairement que l'intensité de l'absorbance augmente avec l'augmentation de l'épaisseur et que le CR-39 présente une importante zone de transparence UV-Visible.

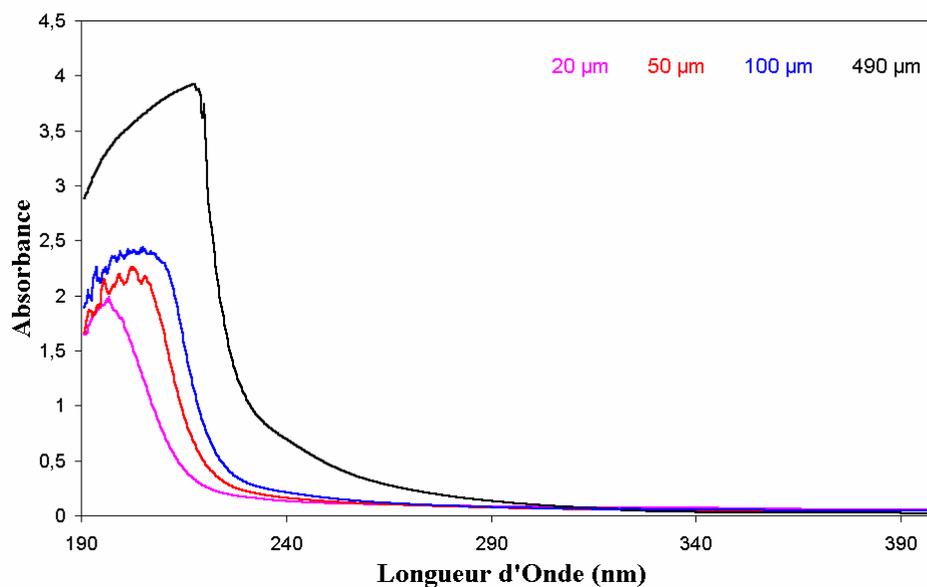


Figure 3.8 :Variation de l'absorbance du CR-39 en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible (190-400 nm).

3.4.4 Analyse Calorimétrique Différentielle, DSC

L'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique qui permet de détecter et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant une transformation (cristallisation ou fusion) ou une évolution structurale du matériau (vieillessement).

3.4.4.1 Principe général

Lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique (fusion, cristallisation...), de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. L'analyse calorimétrique différentielle, est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer ces flux de chaleur en fonction de la température et du temps. Le dégagement ou l'absorption d'énergie par le matériau sont mesurés par rapport à une référence matérialisée par un creuset vide. La figure 3.9 présente le diagramme d'état de conversion température-transformation pour un polymère thermodurcissable caractérisé par la température de transition vitreuse(T_g). Elle correspond, en toute généralité, au changement de phase entre le matériau liquide visqueux et le solide à l'état vitreux, lors de la polymérisation. On distingue :

T_{g_0} : la température de transition vitreuse du monomère,

$T_{g_{gel}}$: la température correspondant au point de gélification du milieu,

T_{g_1} : la température correspondant à la conversion totale du polymère,

X_{gel} : le taux de conversion au point de gélification.

Le point de gélification correspond au point où les fragments épars du matériau se connectent pour former le réseau lui-même.

Le CR-39, objet de cette étude, étant un polymère thermodurcissable, la fraction de groupements allyls non polymérisés, la concentration en liaisons diéthylène glycol dicarbonates joignant deux chaînes polyallyls (voir figure 2.6) et la longueur de la chaîne polyallyl contribuent conjointement à la densité de réticulation. Celle ci correspond au nombre de liaisons permettant la connexion entre les nœuds du réseau par unité de volume dite aussi densité de réticulation.

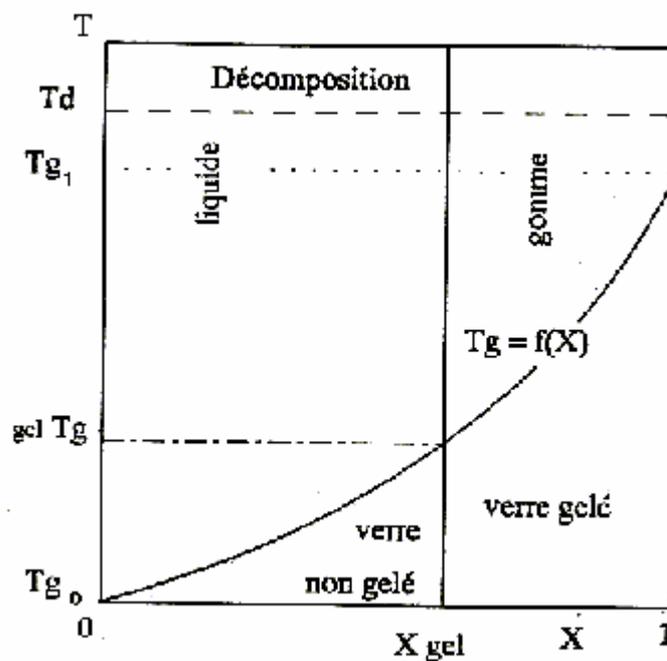


Figure 3.9 : Diagramme d'état de conversion température-transformation pour un polymère thermodurcissable.

3.4.4.2 Procédure expérimentale

Les analyses ont été effectuées au laboratoire d'analyses du Centre de Recherche Nucléaire de Draria. Les thermogrammes sont enregistrés à l'aide d'un appareil DSC de type SETARAM.DSC (LabsysTM.DSC 8). Les échantillons CR-39 de 500 µm d'épaisseur, de masse comprise entre 15 et 25 mg sont introduits dans une capsule en aluminium de 100 µl et sont portés à une température allant de 25°C à 350°C à une vitesse de 5°C/min, sous atmosphère azote. A titre d'exemple, la figure 3.10 présente le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 vierge.

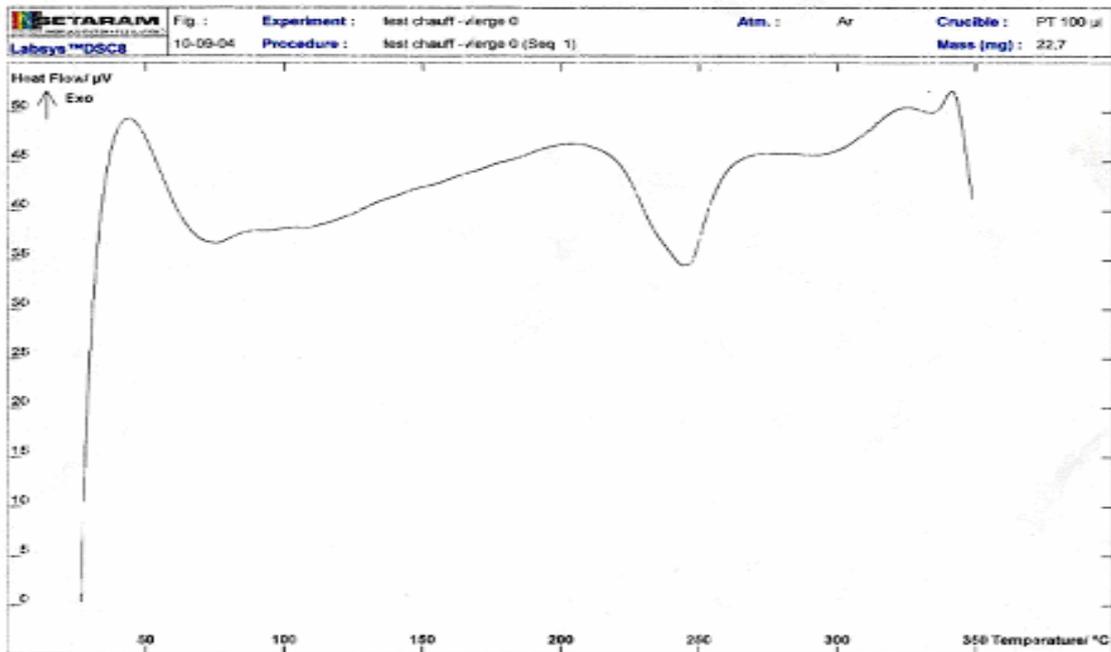


Figure 3.10 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 vierge.

3.5 Etude du mécanisme de l'attaque chimique

Afin d'étudier l'effet du rayonnement gamma sur la structure chimique du CR-39, on s'intéresse à la détermination de la concentration de DEG dans la solution résiduelle de l'attaque chimique du polymère irradié à différentes doses allant de 0 Gy à 200 kGy par une solution basique. L'étude de la dissolution a consisté à suivre l'évolution de l'un des produits de dégradation en fonction du temps (cinétique isotherme). Les produits de la réaction de dégradation selon la littérature et comme le montre la figure 3.11 sont : le diéthylène glycol (DEG), l'alcool polyallylique et le carbonate de sodium. On s'intéresse particulièrement au DEG du fait qu'il se présente après dissolution sous forme de liquide huileux, miscible dans l'eau, donc facile à séparer et à analyser. Une étude qualitative et quantitative a été réalisée par spectrométrie UV-Visible. Cette étude consiste d'abord dans l'extraction du DEG de la solution résiduelle de l'attaque chimique, puis son identification par analyse de son spectre UV-Visible enfin sa quantification dans les solutions d'attaque résiduelles des détecteurs soumis aux différentes doses d'irradiation.

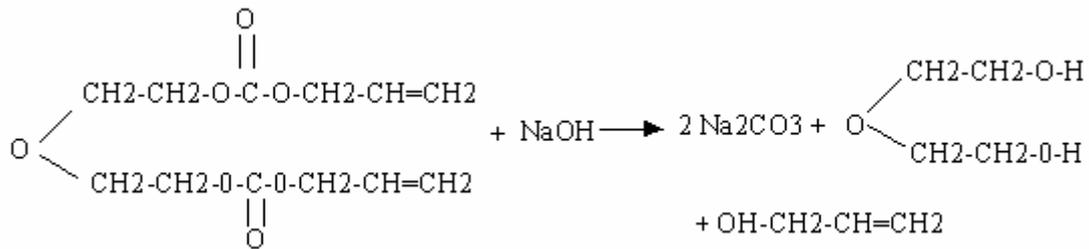


Figure 3.11 : Schéma de la réaction de dissolution du monomère diéthylène glycol bis allyl carbonate dans une solution basique.

3.5.1 Extraction de DEG

3.5.1.1 Dissolution du polymère dans la solution d'attaque

On dissout 3.5 g de polymère non irradié dans 100 ml d'une solution NaOH (6.25M). L'ensemble est introduit dans un récipient et porté à 75°C pendant 7 jours, la solution étant occasionnellement agitée. A l'ouverture du récipient, on constate qu'il subsiste une mince pellicule de polymère ; le milieu réactionnel dégage une odeur prononcée ; ce dernier est constitué d'une solution relativement limpide sur laquelle surnage un résidu huileux, brun jaunâtre qui s'agglomère le long des parois de récipient. L'huile jaunâtre et la solution sont séparées et cette dernière est recueillie dans un récipient en polyéthylène. La majeure partie de l'huile est dissoute dans l'eau pure à l'aide d'un agitateur à ultra son puis ajoutée à la solution basique.

3.5.1.2 Neutralisation de la solution et élimination de l'eau et des substances volatiles

Le PH de la solution avant neutralisation est de 13.6. La totalité de la solution résultant de l'attaque par NaOH (solution basique+solution contenant l'huile) est neutralisée à l'aide d'une micro-burette par une solution d'acide chlorhydrique (HCl 6.25M) jusqu'à obtention d'un milieu légèrement acide. A ce moment, il se produit un dégagement de CO₂ indiquant la présence importante de Na₂CO₃ dans la solution. Ce dernier ne peut provenir que de la dégradation des groupements carbonates du CR-39 (au cours de la neutralisation, le Na₂CO₃ est transformé en NaCl avec dégagement de CO₂). A la fin du dégagement de CO₂, la solution est ramenée à PH=7 par addition d'un peu de solution de NaOH 6.25N, le milieu réactionnel est hétérogène.

3.5.1.3 Analyse de la partie aqueuse

Après filtration, la partie aqueuse est soumise à distillation sous vide de manière à éliminer l'eau et les substances volatiles éventuellement présentes. Une fraction de distillation a été récupérée à $T=55^{\circ}\text{C}$ et pression 0.6 bar. Cette dernière est analysée par un réfractomètre et l'indice de réfraction est $n_r=1.33$ (indice de l'eau) .

A la fin de la distillation, il reste dans le ballon une solution légèrement colorée en jaune, ce qui indique la présence d'un résidu d'attaque peu ou non volatil, vraisemblablement le DEG.

3.5.1.4 Récupération du résidu d'attaque

Le dépôt constitué de NaCl et d'un résidu non volatil est lavé et filtré. La température de fusion de ce précipité n'a pu être déterminée même à une température de 350°C . Ceci atteste que la structure de notre polymère est complètement amorphe.

3.5.2. Etude qualitative par spectrométrie UV-Visible de DEG

3.5.2.1 Principe

L'analyse qualitative consiste à identifier le composé pur (déterminer la présence ou l'absence d'une espèce particulière dans le mélange) ainsi que les groupes fonctionnels (présence de carbonyles, aromatiques, nitro et les diènes conjugués).

L'identification d'un échantillon à partir de son spectre d'absorption UV-Visible se fait suite à une comparaison empirique entre les détails de son spectre (les maximums, minimums et les points d'inflexion) avec celui du composé pur. Une partie exacte du spectre est considérée comme preuve, particulièrement si les pics sont bien définis et fins.

3.5.2.2 Solvants

Le choix du solvant est important. Il dépend de la solubilité de la substance à examiner et de la transparence du solvant dans le domaine envisagé. La nature du solvant peut affecter les spectres d'absorption maximale. Il faut utilisé des solvants identiques au cours de la comparaison des spectres d'absorption pour l'identification des composées. Dans notre étude le solvant utilisé est l'eau.

3.5.2.3 Préparation de l'étalon

On a procédé à la préparation de solutions de DEG à différentes concentrations allant de 0.001 à 1 mol/l. Le DEG utilisé se présente sous forme de liquide légèrement huileux avec une masse molaire de 106,12g, une densité de 1.113 et une pureté de 98% (d'après le fournisseur FLUKA.AG).

La procédure de préparation consiste à effectuer des dilutions à partir d'une solution mère de concentration 1 mol/l, pour obtenir une série de solutions de concentration allant de 1 mol/l à 0.001 mol/l.

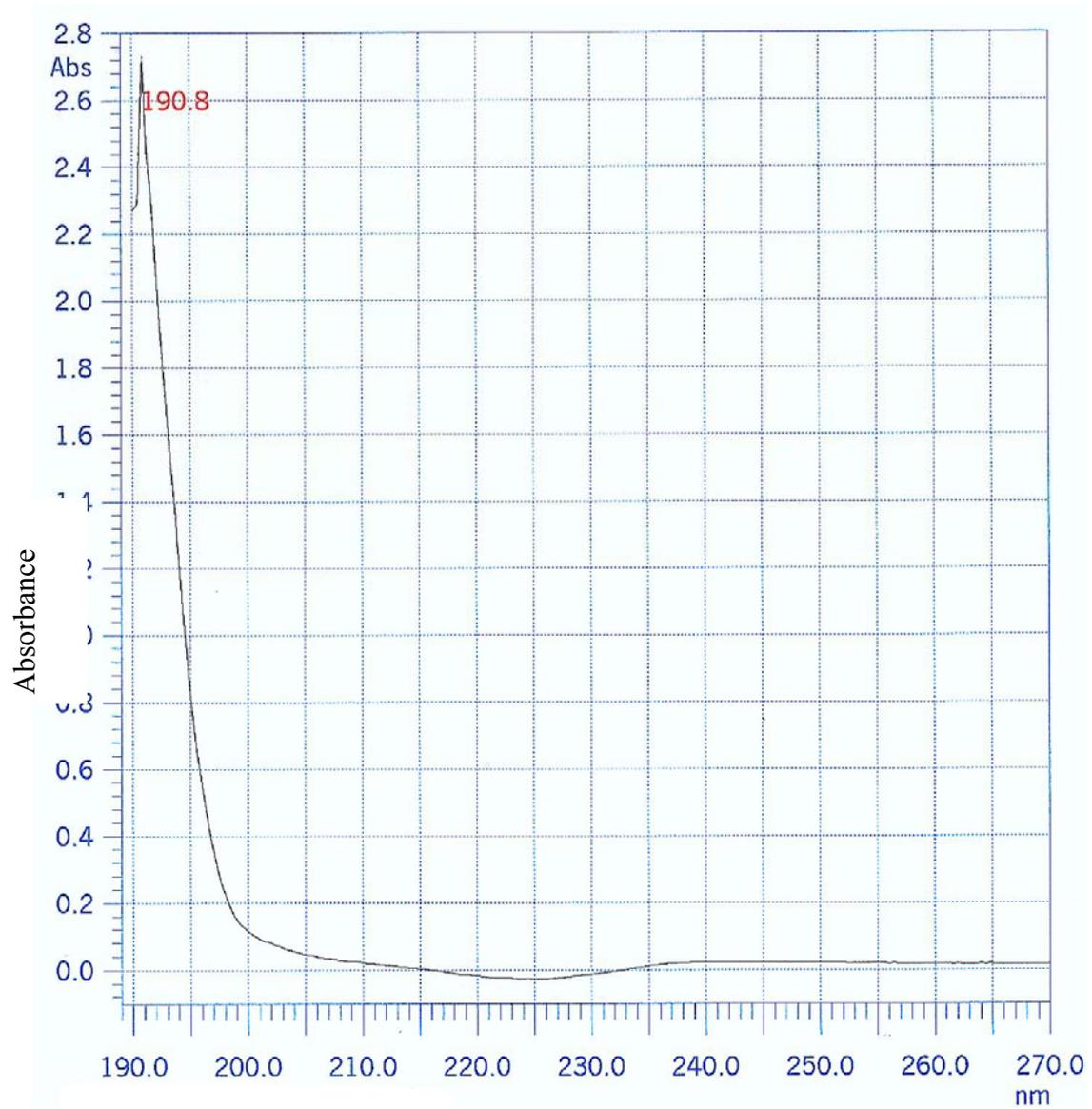
3.5.2.4 Identification de DEG dans la solution résiduelle

Les spectres d'absorption UV-Visible des échantillons à différentes concentrations sont enregistrés. Pour chaque spectre, on procède à l'identification des principaux pics ainsi que leur densité optique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.3. Il est à noter que la longueur d'onde relative au maximum d'absorption n'est pas fixe et varie en fonction de la concentration dans la gamme 190.8 nm - 195 nm. Les figures 3.12 et 3.13 montrent les spectres obtenues pour une solution de DEG (0.07 mol/l à titre d'exemple) et l'échantillon à analyser (composition inconnue). Il apparaît clairement que ces deux spectres présentent une même allure avec présence d'un maximum d'absorption à 190.8 et 192.2 respectivement. Il est clair que le DEG est effectivement présent dans notre échantillon.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans la figure 3.14. On mesure la valeur de l'absorbance de la solution inconnue, ensuite on extrapole cette valeur au niveau de la courbe d'étalonnage et l'on détermine sa concentration.

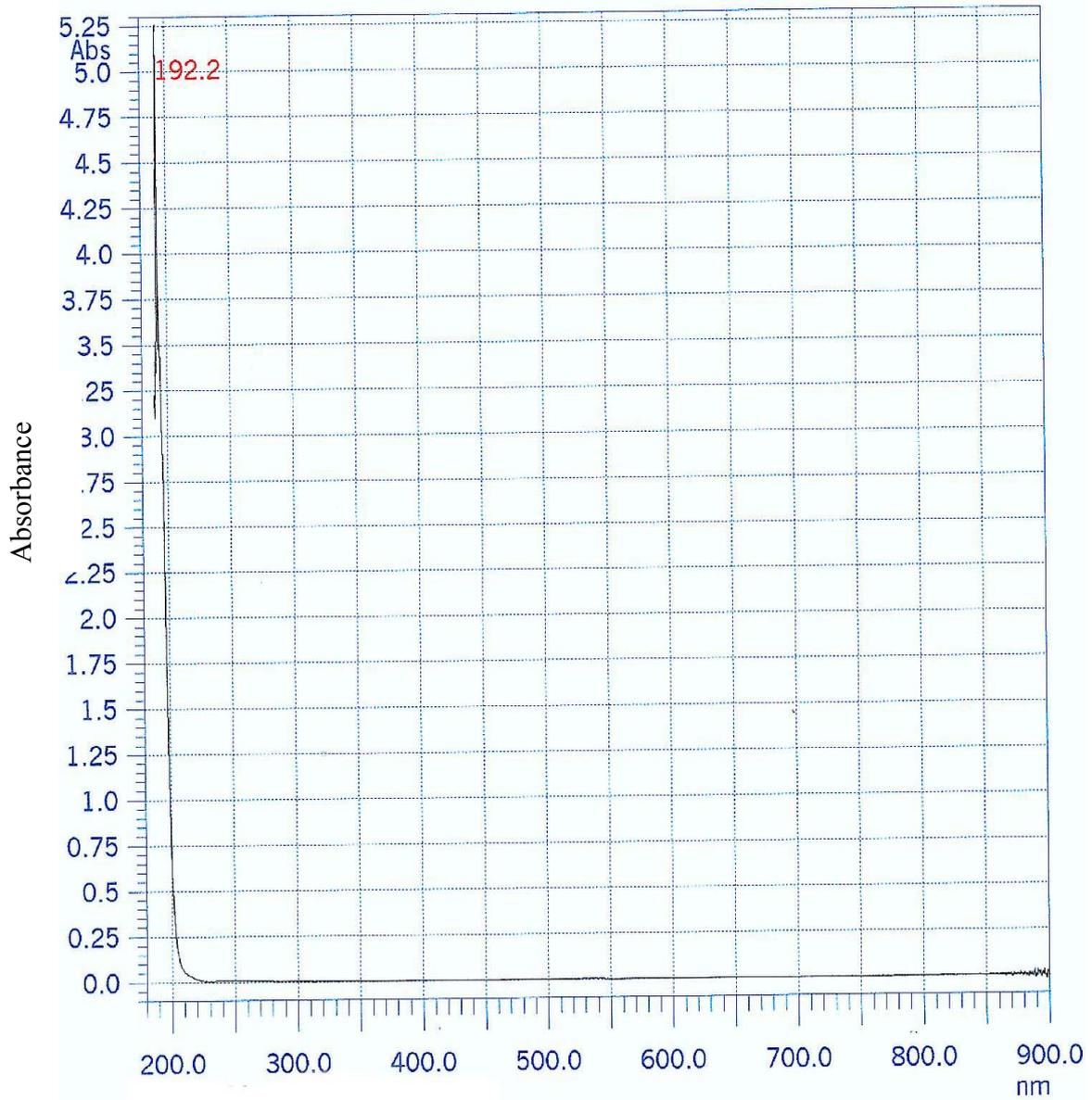
Tableau 3.3 : Détermination de la longueur d'onde d'absorption en fonction de la concentration de DEG.

Concentration (Mole/l)	Longueur d'onde (nm)	Densité optique Absorbance
0.001	---	---
0.01	---	---
0.02	---	---
0.03	---	---
0.04	---	---
0.05	---	---
0.06	---	---
0.07	190.8	2.735
0.1	190.8	3.207
0.3	191.20	5.446
	192.80	3.928
0.6	191.20	5.447
	193.60	4.134
0.9	194	5.431
	191.6	4.180
2	194.88	4.291
4	194.88	4.805
6	193.44	4.866
	231.60	0.144
	245.28	0.154
	252.48	0.156
8	194.16	5.119
	231.60	0.188
	246	0.200
	252.48	0.203
10	193.44	5.977
	222.96	0.254
	230.88	0.270
	246	0.274
	253.20	0.274
DEG	191.28	5.985
	197.04	4.782
	222.88	0.279
	245.28	0.298
	253.20	0.295



Longueur d'onde (λ)nm

Figure 3.12 : Spectre d'absorption de DEG.



Longueur d'onde (λ)nm

Figure 3.13 : Spectre d'absorption de l'échantillon à analyser.

3.5.3 Etude quantitative par spectrophotométrie UV-Visible de DEG

3.5.3.1 Principe

L'analyse quantitative est utilisée pour la détermination des concentrations d'une ou plusieurs espèces dans le mélange. La méthode la plus employée pour la détermination des substances organiques et inorganiques est basée sur la loi de Beer-Lambert.

Généralement, la courbe d'étalonnage est obtenue en mesurant l'absorbance des solutions de concentrations connues. La loi de Beer Lambert n'est valable que dans le domaine de linéarité (faibles concentrations). On détermine d'abord la courbe d'absorbance en fonction de la concentration.

3.5.3.2 Détermination de la courbe d'étalonnage

On s'intéresse seulement à des solutions de faible concentration (0.07 à 0.1mol/l). La procédure consiste à tracer une première courbe d'étalonnage qui représente la concentration de DEG en fonction de l'absorbance pour une longueur d'onde fixe et commune au domaine de concentration. A partir du tableau 3.3, on constate que la longueur d'onde d'absorption 190.8 ou 191 est présente pour toute les solutions étalons. La figure 3.14 présente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la solution dans le domaine 0.07-0.3 mol/l pour une longueur d'onde de 190.8 nm. Ces résultats montre que la courbe d'étalonnage est une droite linéaire d'équation,

$A = 5.62 [C] + 2.24$ avec un coefficient de corrélation de 99%.

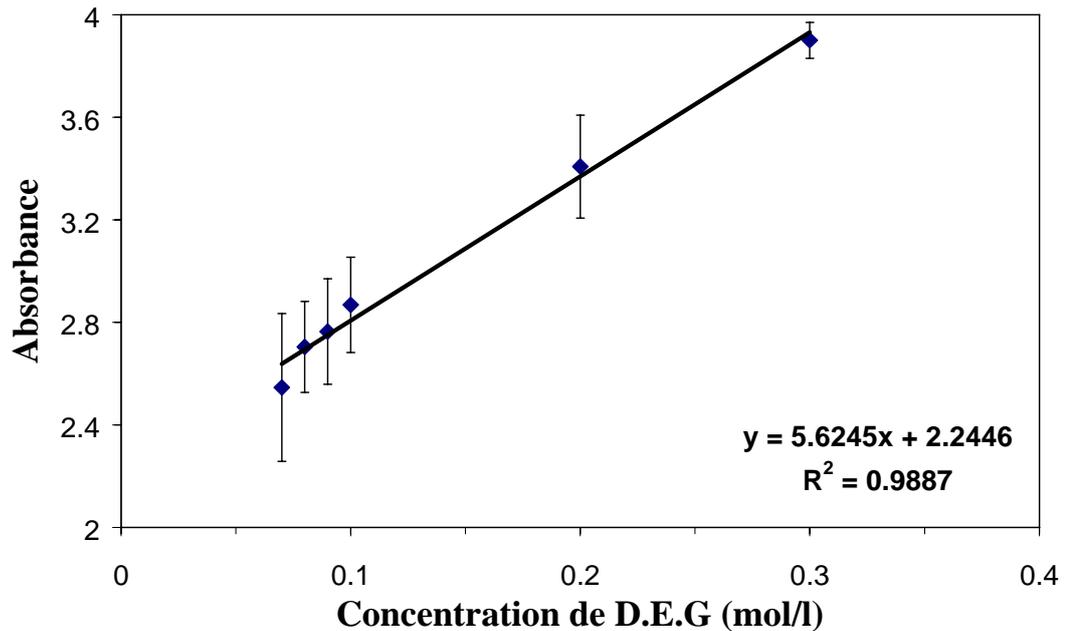


Figure 3.14 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.

3.5.3.3 Détermination de la concentration de DEG

Une fois que la courbe d'étalonnage est établie, il suffit de mesurer l'absorbance d'une solution inconnu, de vérifier si elle appartient au domaine de linéarité puis déterminer la concentration de D.E.G par interpolation.

Conclusion

Afin de mettre en évidence l'importance de la qualité du matériau utilisé sur les propriétés dosimétriques, une étude comparative entre deux matériaux CR-39 produits par un même fabricant (Pershore-Moulding, UK) est entreprise. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant. On s'intéresse particulièrement à l'effet de la pré-dose gamma et la concentration de la solution d'attaque sur les valeurs du bruit de fond, leurs dispersions, l'efficacité d'enregistrement des traces ainsi que la sensibilité de ces deux types de détecteurs.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 Etude de l'effet de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque chimique sur les réponses du CR-39

Nous présentons d'abord les résultats de l'étude sur l'effet combiné de la pré-dose gamma et de la concentration en ions hydroxydes de la solution d'attaque chimique sur les réponses du polymère CR-39 à savoir : son bruit de fond (bdf), son efficacité d'enregistrement de traces, sa sensibilité à travers ses deux vitesses d'attaques globale (V_B) et le long de la trace (V_T) et enfin sa limite de détection (L_D).

4.1.1 Variation du bruit de fond

Comme nous l'avons signalé au chapitre 2, la présence et la concentration des adjuvants particulièrement l'initiateur I.P.P et le dioctylphtalate (D.O.P) ont une importante influence sur la sensibilité, la reproductibilité et la réduction du bruit de fond. Cette étude comparative comprend l'influence du rayonnement gamma sur le bruit de fond et sur sa dispersion.

4.1.1.1 Effet de la pré-dose gamma sur la variation de bruit de fond

Le bruit de fond de deux séries de détecteurs CR-39 Pershore Moulding (PMS et PM355) préalablement soumis à différentes doses gamma a été déterminé suite à un développement chimique dans une solution KOH 6.25M à 60° pendant 6 heures de développement. Les détecteurs sont récupérés, lavés à l'eau distillée, séchés dans une étuve à 50°C puis observés au microscope optique et lus au moyen de l'analyseur d'image vidéo. Le bruit de fond correspondant à la densité de traces par unité de surface (cm^2) est déterminé par la moyenne de lecture de traces pour une centaine de champs d'observations. Chaque champ d'observation correspondant à un carré de $380\mu\text{m} \times 420\mu\text{m}$ en utilisant un agrandissement $\times 10$ (l'objectif 10). La figure 4.1 montre la dispersion des valeurs moyennes du bruit de fond en fonction de la dose gamma. Ces valeurs varient entre 100 et 600 traces/ cm^2 pour le PMS et entre 188 et 375 traces/ cm^2 pour le PM355. D'autre part, cette figure met en

évidence la grande dispersion sur les valeurs moyennes du bruit de fond surtout dans le cas de PMS ainsi que la dispersion sur la valeur moyenne du bdf (déviation standard, σ) qui varie entre 10% et 40% pour des doses de 750 Gy et 7500 Gy respectivement. Il faut noter aussi la grande stabilité de PM355 surtout pour des doses inférieures à 100 Gy avec une dispersion sur la valeur moyenne inférieure à 6%.

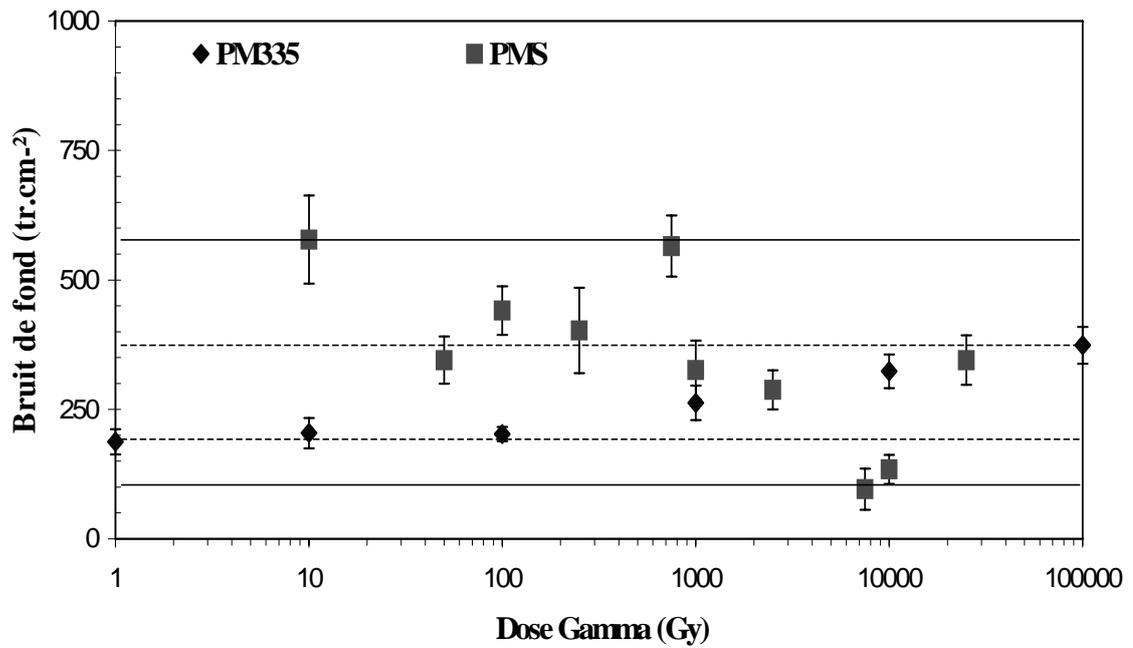


Figure 4.1 : Variation de la densité de traces du bruit de fond en fonction de la pré-dose gamma.

4.1.1.2 Effet de la nature de la solution sur la variation de bruit de fond

On a procédé à la détermination du bruit de fond des détecteurs CR-39 (PMS et PM355) préalablement soumis à différentes pré-doses gamma dans trois solutions de révélation de type PEW à 0%, 20% et 40%. Les figures 4.2 (a) et (b) illustrent la dispersion sur les valeurs moyennes du bruit de fond en fonction de la pré-dose gamma pour les différentes solutions d'attaque. Comme on peut clairement le constater, l'attaque dans la solution PEW à 20% réduit significativement les valeurs moyennes des bdf ainsi que leurs dispersions. A titre d'exemple, on peut observer une réduction de 580 traces/cm² à 190 traces/cm² pour le PMS à une pré-dose de 10 Gy. En outre une réduction de la dispersion sur la valeur moyenne de bdf (σ) est enregistrée où la faible valeur de σ atteint 7% pour une pré-dose de 750 Gy.

Par ailleurs, et d'après la figure 4.2 (b), on peut observer que les plus faibles valeurs de bdf sont obtenues pour une concentration de 20 %. Ainsi, l'augmentation de la concentration en ions éthanoate de la solution d'attaque ne constitue pas le seul paramètre responsable de cette réduction. Enfin, il est à signaler que la plus importante réduction de bdf est obtenue pour le PMS à 10 Gy et la plus faible valeur de σ est observée toujours pour le PMS à 750 Gy dans une solution PEW à 20%.

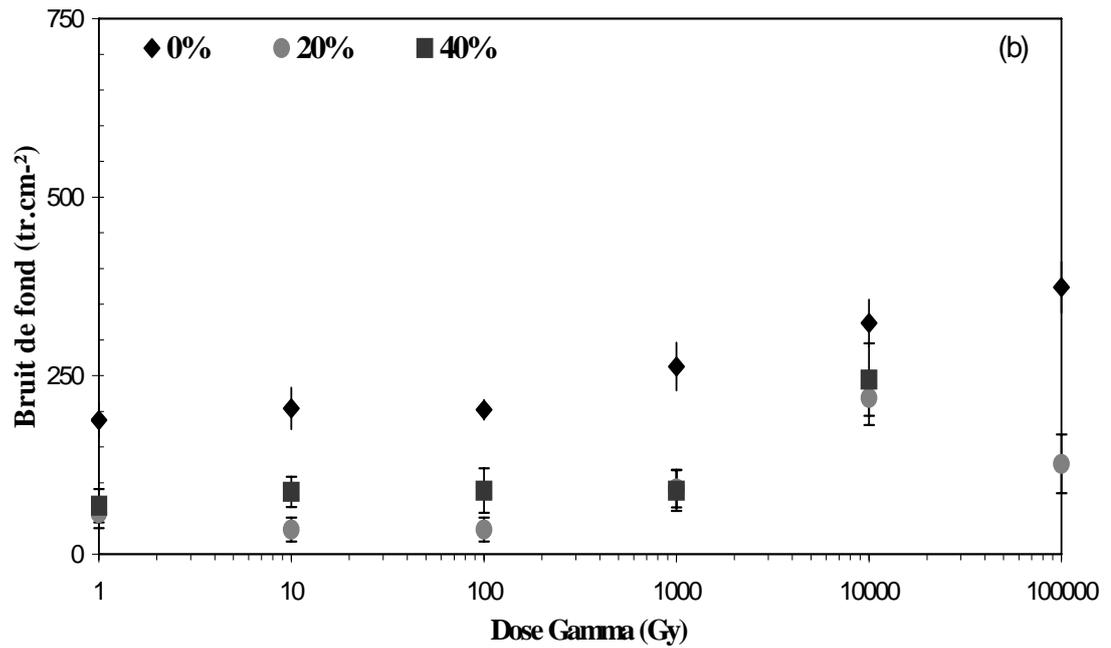
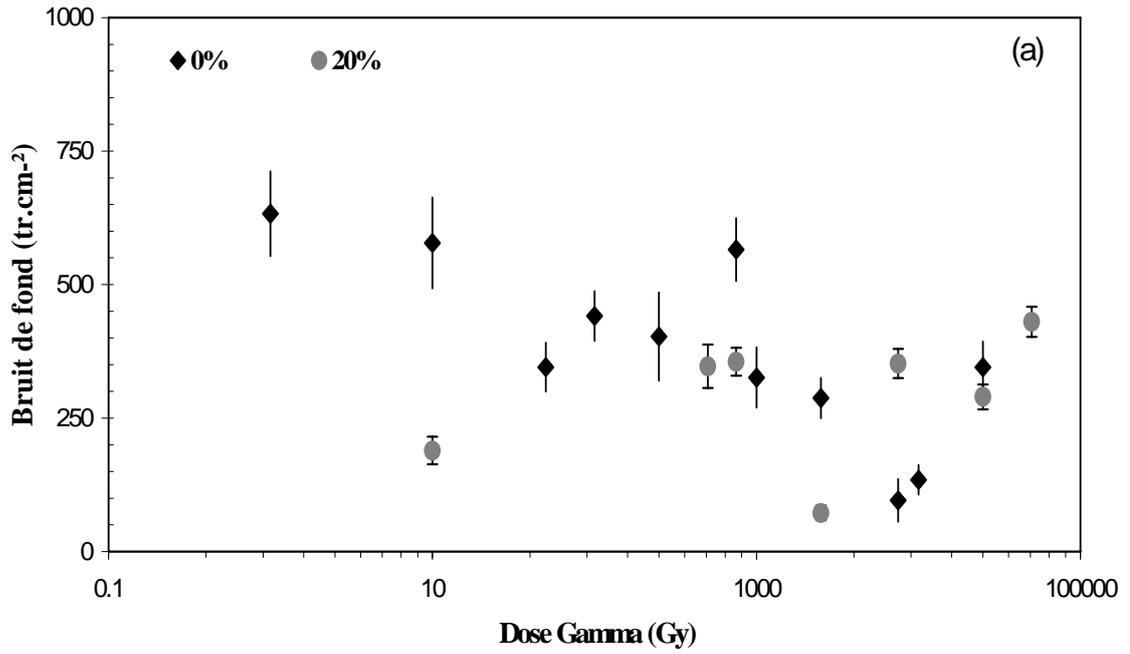


Figure 4.2. : Variation de la densité de traces du bruit de fond en fonction de la pré dose gamma et de la nature de la concentration de la solution pour PMS (a) le PM355 (b).

4.1.2 Effet de la pré -dose gamma sur l'efficacité d'enregistrement des particules alpha dans le CR-39

Deux lots de détecteurs CR-39 Pershore Moulding (PMS et PM355) ont fait l'objet de cette étude. Tous les détecteurs ont été irradiés au niveau de laboratoire de dosimétrie du CRNA, aux particules alpha d'énergie de 2.5 MeV sous les conditions décrites au paragraphe 3.2.2.

Les photographies de la figure 4.3 montrent quelques champs sélectionnés de traces de particules alpha d'énergie de 2.5 MeV dans le PM355, préalablement soumis à différentes pré-doses gamma d'une source de ^{60}Co . La révélation chimique de ces traces a été effectuée dans une solution KOH 6.25 M pendant des temps d'attaque de 3, 6 et 9 heures.

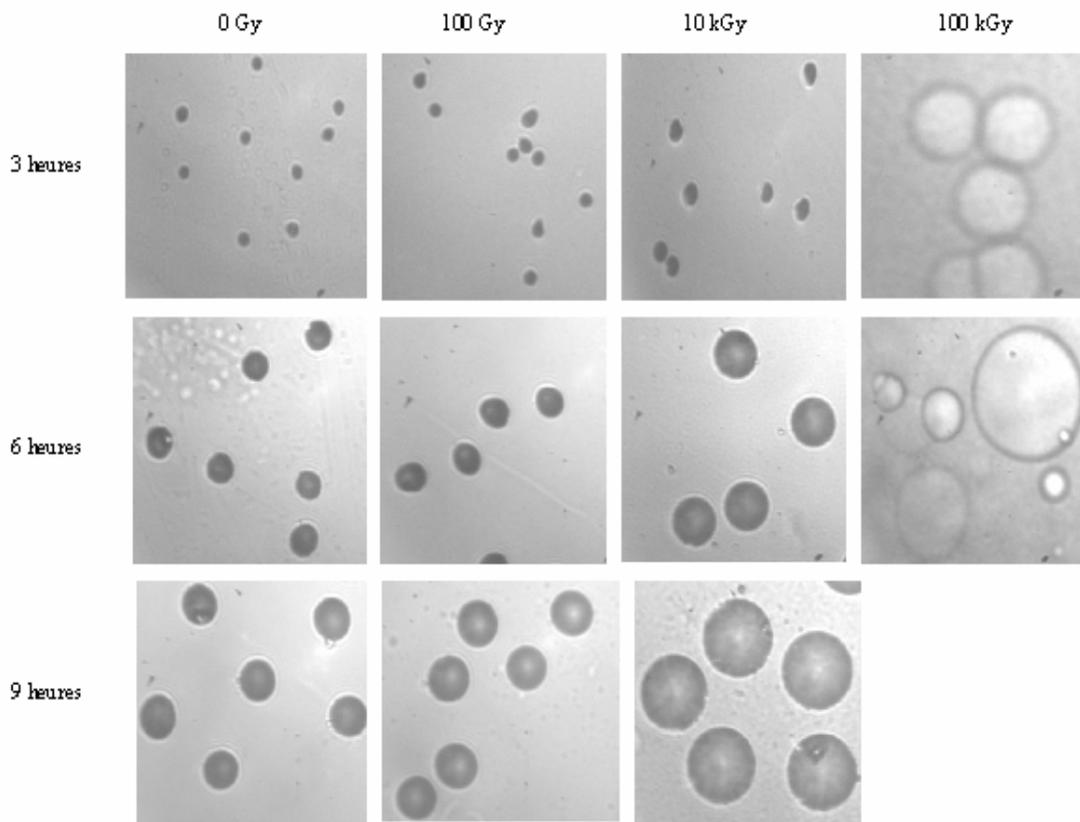


Figure 4.3 . Photographies des traces de particules alpha de 2.5 MeV, révélées dans une solution KOH 6.25 M à différentes pré-doses gamma.

Comme on peut le constater de ces photographies, la géométrie et la taille des traces dépendent énormément de la pré-dose ainsi que du temps de révélation. Pour une même dose, on observe que plus le temps augmente et plus le diamètre de la trace croît en gardant toujours la même géométrie. Lorsqu'on examine l'état des traces pour un même temps de révélation, on note que pour des doses inférieures à 10 kGy les traces présentent

un diamètre plus ou moins constant. Pour des doses supérieures, la géométrie et la taille des traces augmentent, et ces dernières se présentent sous forme de simples empreintes. Au-delà de 6 heures de révélation (le cas de 100 kGy), l'état de surface du détecteur ne permet plus l'observation de la trace ; on ne distingue que le contour des traces et ces dernières tendent à disparaître complètement. Une étude plus détaillée sur l'évolution des diamètres sera présentée au paragraphe 4.4.

Dans les figures 4.4.(a) et (b) correspondants PMS et PM355 respectivement, nous présentons l'évolution de la densité moyenne des traces des particules alpha de 2.5 MeV en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355 respectivement. D'après la figure 4.4 (a), on peut observer que l'évolution de la densité des traces dans le PMS présente deux maximums : le premier à 250 Gy et le second à 10 kGy. En outre, la valeur minimale de la densité est enregistrée pour une pré-dose de 2 500Gy. La figure (b) montre que le PM355 présente une efficacité d'enregistrement de particules alpha quasiment constante dans les limites des barres d'erreurs.

4.1.3 Effet combiné de la pré -dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque sur la sensibilité du CR-39

Afin de déterminer l'effet de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution de révélation sur la sensibilité (définie dans 2.2.), il est indispensable d'étudier l'effet de ces paramètres sur la vitesse de dissolution globale (V_B) et la vitesse d'attaque (V_T).

4.1.3.1 Effet combiné de la pré dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque sur la vitesse de dissolution (V_B) du matériau

Pour étudier l'effet de la pré-dose gamma sur V_B , deux méthodes ont été suivies. La première est basée sur la variation de la masse de l'échantillon pendant l'attaque chimique tandis que la seconde dite conventionnelle, se base sur la variation de l'épaisseur pendant un développement séquentiel à intervalle de temps régulier. Ainsi, des pesées et des mesures d'épaisseur de chaque échantillon sont effectués avant et après chaque attaque chimique à l'aide d'une balance analytique de 0.1mg de précision et un comparateur d'épaisseur de 1 μ m de précision. Quatre solutions PEW ont été utilisées (0%, 20%, 40% et 60%) lors de cette étude.

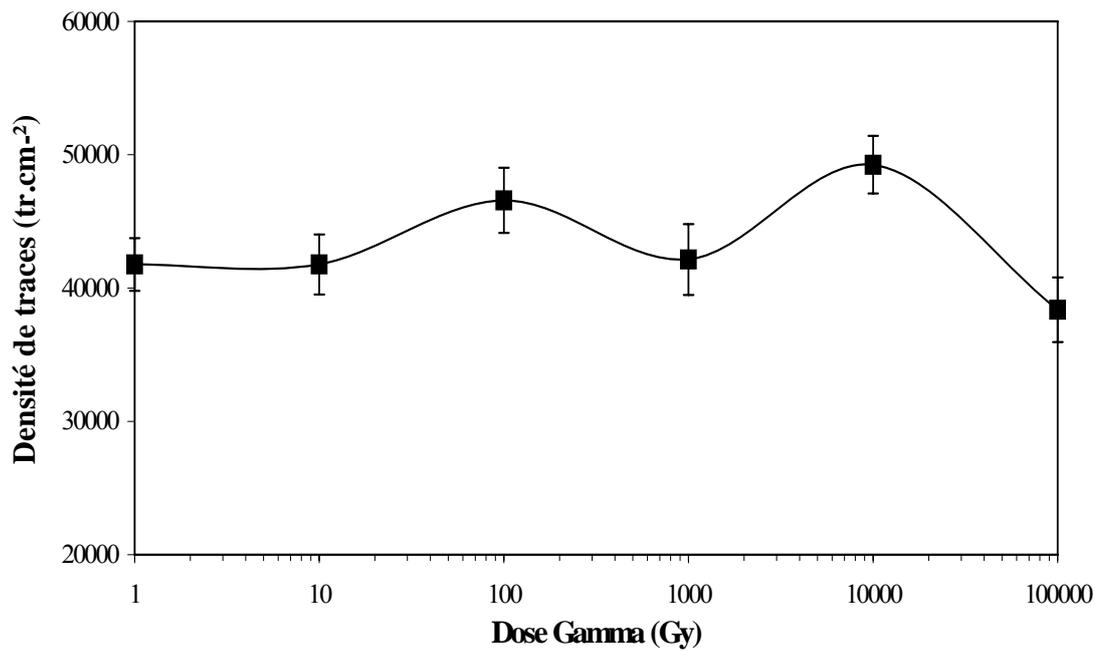
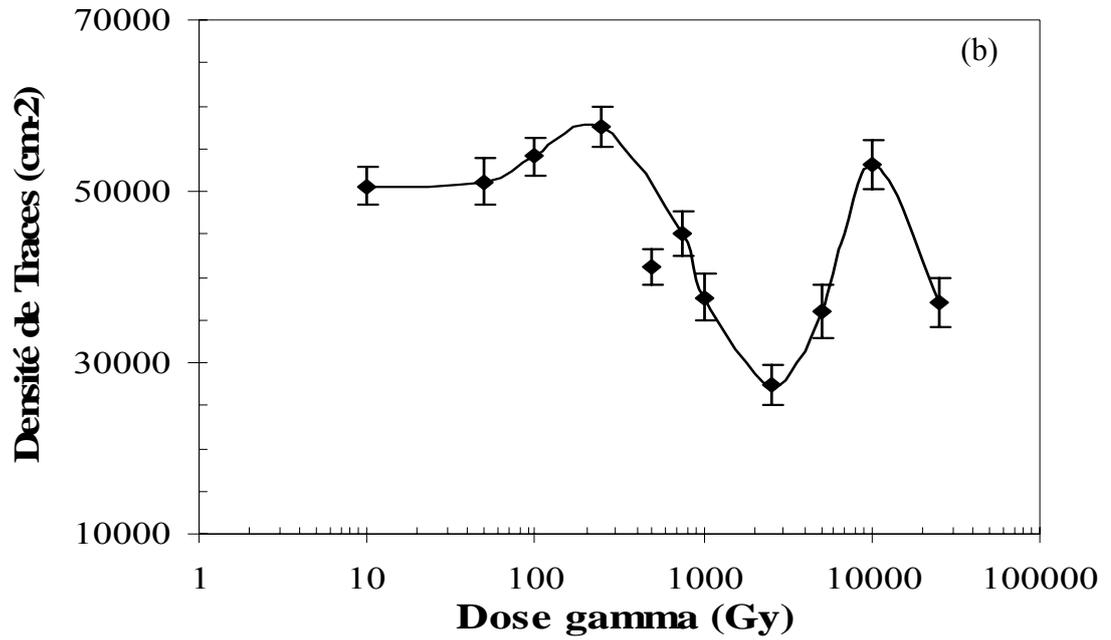


Figure 4.4 : Variation de la densité de traces en fonction de la pré dose gamma des polymères PMS (a) et PM355 (b).

En utilisant la méthode de variation de masse, la vitesse de dissolution V_B est donnée par l'équation suivante :

$$V_B = \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{2\rho \cdot s \cdot \Delta t} \quad (4.1)$$

où

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot s \cdot \Delta e$$

ρ : masse volumique du CR-39 ; $\rho = 1.32 \text{ g/cm}^3$

s : surface de l'échantillon

Δm : variation de la masse de l'échantillon pendant une attaque chimique de durée Δt

Tandis que lorsqu'on applique la seconde méthode, la vitesse de dissolution V_B est déterminée par :

$$V_B = \frac{\Delta e}{2\Delta t} = \frac{e_i - e_f}{2\Delta t} \quad (4.2)$$

e_i : l'épaisseur initiale de l'échantillon avant l'attaque chimique

e_f : l'épaisseur finale de l'échantillon après attaque pendant une durée Δt

Il est à noter que ces deux méthodes ont été appliquées pour les deux lots de CR-39 : le PMS et le PM355 développés dans les quatre solutions PEW.

A titre d'exemple, la figure 4.5 présente les graphes illustrant la variation de la masse en fonction du temps pour les quatre solutions P.E.W et pour les détecteurs PMS.

Ainsi, et comme on peut le constater, pour les quatre solutions PEW la variation de la masse en fonction du temps est une droite de la forme $\Delta m = at+b$ où la pente de la droite représente V_b . Les résultats de V_b en fonction de la pré-dose, obtenus par les deux méthodes sont présentés dans les figures 4.6 (a) pour les échantillons PMS et 4.6(b) pour les échantillons PM355.

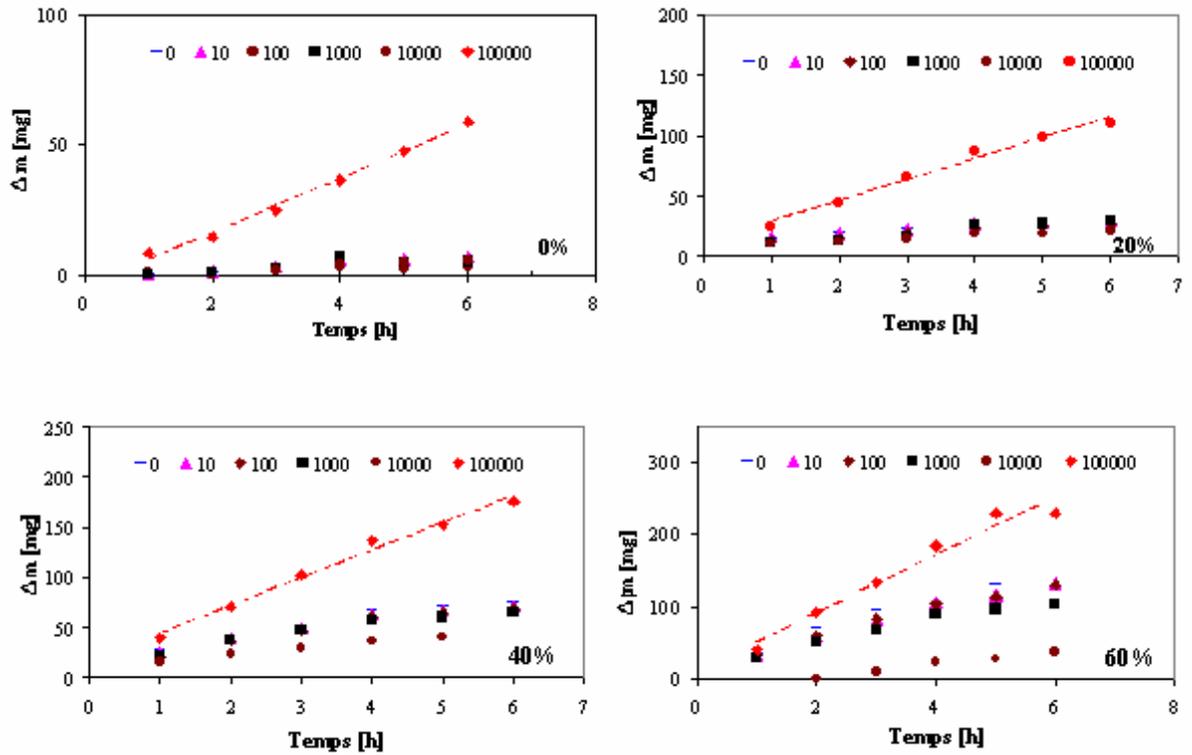


Figure 4.5. Variation de la masse en fonction du temps de développement dans les quatre solutions PEW.

Tableau 4.1 : Variation des masses et épaisseurs en fonction de la pré-dose gamma à différentes solutions pour le PMS

Dose (Gy)	0%		20%		40%		60%	
	Masse (mg)	Epaisseur (μm)						
0	1.35	1.28	2.89	3.84	9.84	12.91	21.47	22
10	1.37	1.98	2.95	3.08	9.23	10.04	19.82	19.87
100	0.68	1.71	2.93	2.87	9.56	10.71	19.31	21.06
1000	1.1	1.57	4.03	3.78	3.29	7.24	15.17	17.7
10 000	1.83	2.68	2.33	2.55	6.36	6.1	20.82	10.1
100000	10.42	11.35	17.37	17.25	27.52	30.14	40.29	49.02

Tableau 4.2 : Variation des masses et épaisseurs en fonction de la pré dose gamma à différentes solutions pour le PM355

	0%		20%		40%		60%	
Dose (Gy)	Masse (mg)	Epaisseur (μm)						
0	0.43	0.25	2.39	5.78	5.01	11.83	15.95	36.64
10	0.46	0.53	2.36	4.59	5.42	10.81	14.23	28.48
100	0.53	0.22	2.56	5.06	4.98	10.91	10.72	32.59
1000	0.51	0.11	2.49	5.25	7.41	14.63	18.94	35.59
10 000	0.67	1.039	6.6	15.44	15.3	34.3	28.57	57.07
100000	15.24	26.16	26.53	62.36	-	-	-	-

Par ailleurs, les graphes des figures 4.6 et 4.7 illustrent l'évolution de la vitesse V_B en fonction de la pré-dose gamma pour les quatre solutions PEW utilisées, obtenues par la méthode de masse et d'épaisseur respectivement. Nous remarquons pour les deux méthodes utilisées, l'allure des courbes représentant les variations des vitesses globales de dissolutions du matériau (V_B) en fonction de la pré-dose pour différentes concentrations de la solution PEW, ne varie pas de la même manière pour les deux types de détecteurs. Ces résultats montrent que les deux polymères CR-39 (PMS ou PM355) présentent une différence dans leur comportement au cours des irradiations au rayonnement gamma. Comme l'illustre clairement les figures 4.6 (a) et 4.7 (a), le polymère PMS est insensible à l'irradiation jusqu'à environ une dose de 100 Gy pour les solutions 40% et 60% et environ une dose de 1000 Gy pour les solutions 0% et 20%. Au-dessus de ces doses et jusqu'à environ 20000 Gy, un phénomène de diminution de la valeur de V_B est observé (présence d'un minimum entre 5000 et 20000 Gy) sauf pour le cas de la solution à 0%. Au-delà de la dose à 20000 Gy une augmentation en exponentielle de la vitesse est observée. Il faut signaler que le phénomène observé entre 5000 et 20000 Gy peut nous renseigner sur la nature de la dégradation du polymère sous l'effet des rayonnements.

Les figures 4.6 (b) et 4.7 (b) montrent clairement que le PM355 est insensible aux irradiations jusqu'à environ 1000 Gy pour les quatre solutions PEW (0%, 20%, 40% et 60%). Au-delà de cette dose, une augmentation exponentielle de la vitesse est aussi observée.

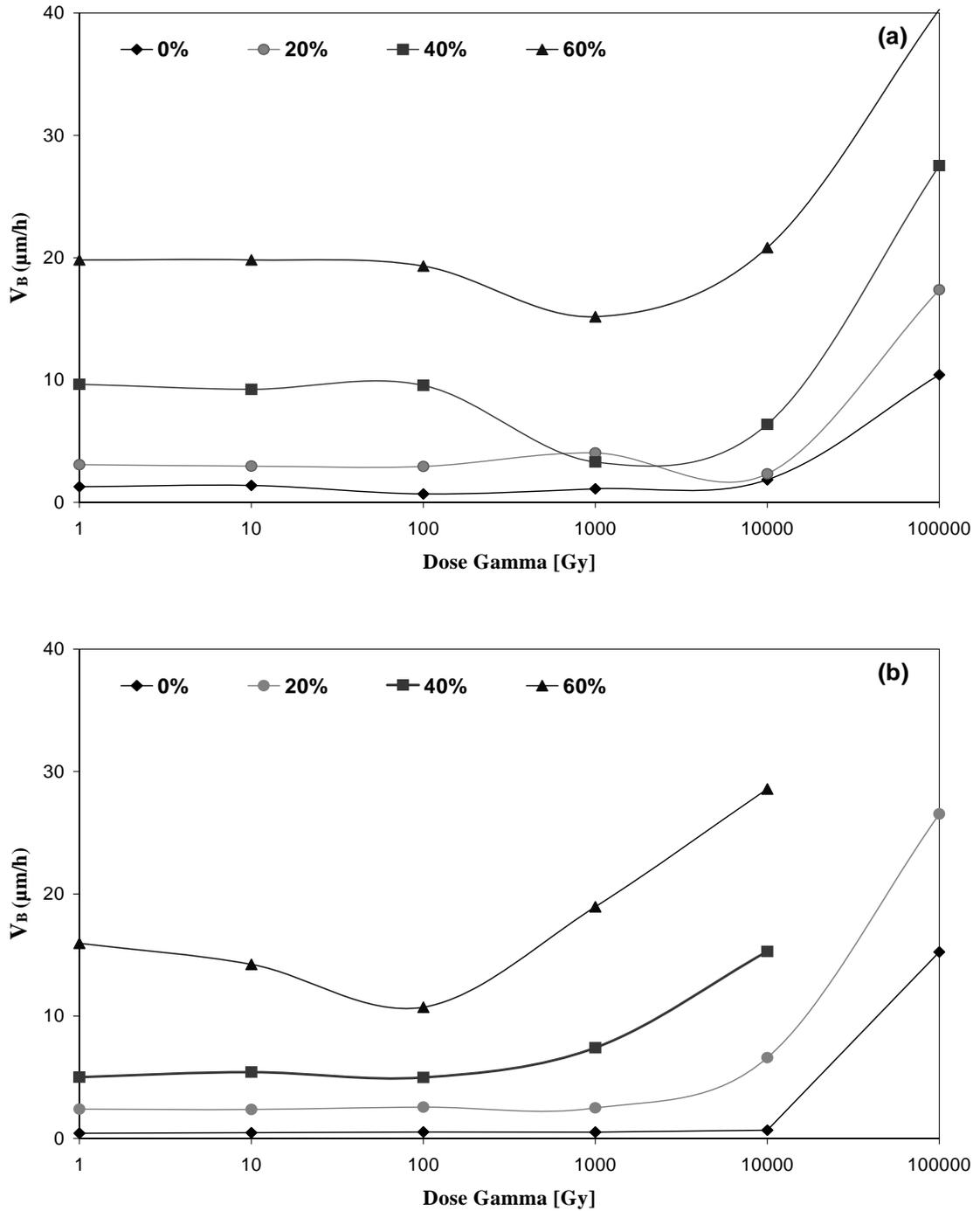


Figure 4.6 : Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS (a) et le PM355 (b) obtenue par la méthode de variation de la masse.

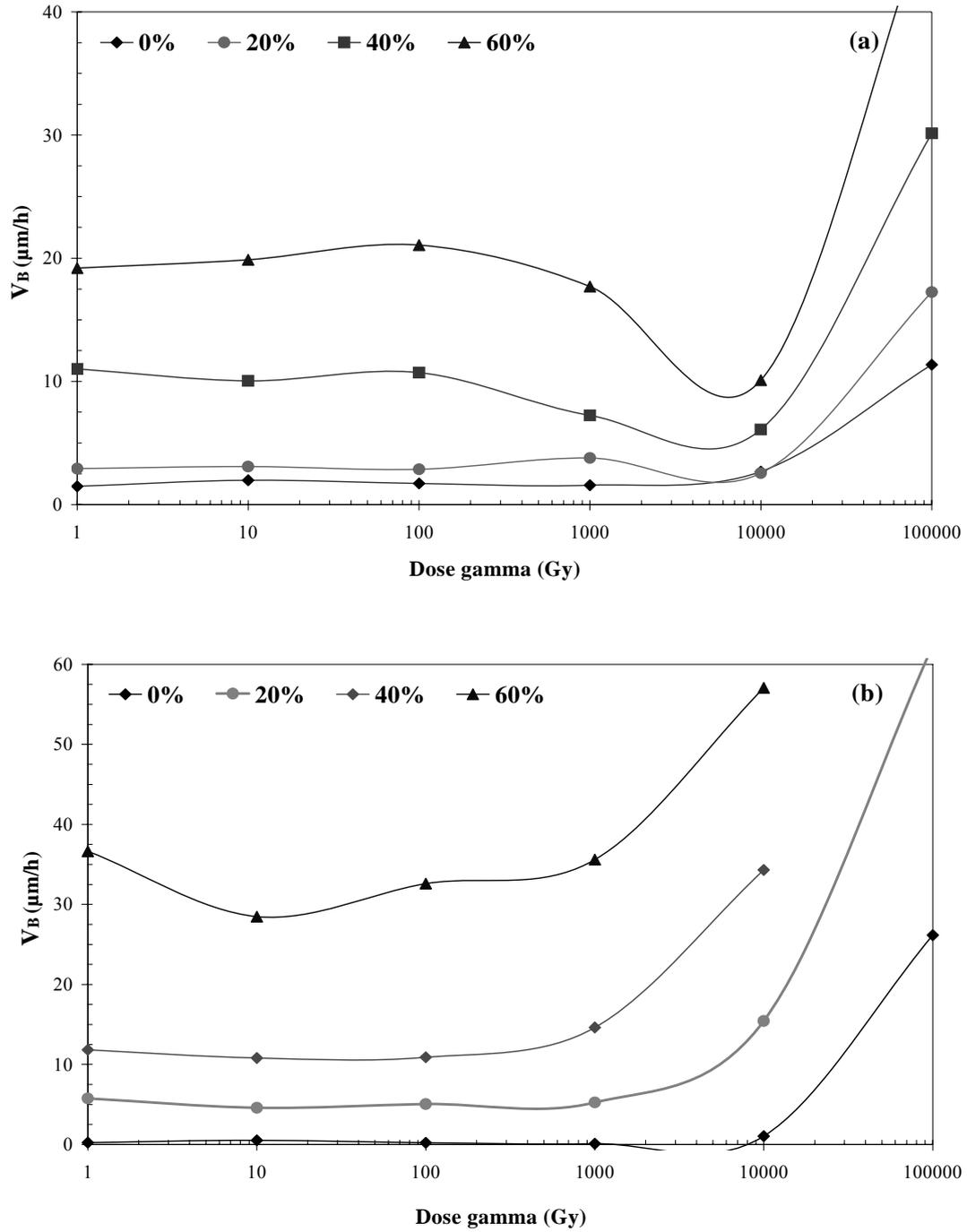


Figure 4.7 : Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS (a) et le PM355 (b) obtenue par la méthode de variation de l'épaisseur.

Dans le cas de PMS et de la solution PEW 0%, des investigations plus poussées ont été entreprises. Ainsi, le même mode opératoire a été suivi avec un lot de détecteurs CR-39 PMS mais en augmentant le nombre de pré-dose gamma dans la gamme 10-25 000 Gy afin de confirmer ou infirmer le résultat observé dans le cas des autres solutions. Les pré-doses utilisées sont : 1, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2500, 5000, 7500, 10 000, 25 000 et 50 000 Gy.

La figure 4. 8 présente la variation de V_B en fonction de la dose où l'on constate, que les valeurs de V_B sont plus ou moins constantes pour des pré-doses inférieures à 500 Gy et augmentent d'une manière exponentielle au-delà d'environ 20 000 Gy. Dans la région 500–20 000 Gy, on observe un phénomène d'instabilité dans les valeurs de V_B (une diminution suivie d'une légère augmentation puis une autre diminution). Ce résultat confirme l'existence d'un phénomène identique à celui qui a été mis en évidence dans les trois autres solutions, 20%, 40% et 60%). Ce phénomène est probablement dû aux modifications physico-chimiques induites dans le polymère pendant les irradiations. Ce phénomène est moins apparent dans le cas du PM355 (voir figures 4.6 (b) et 4.7.(b)).

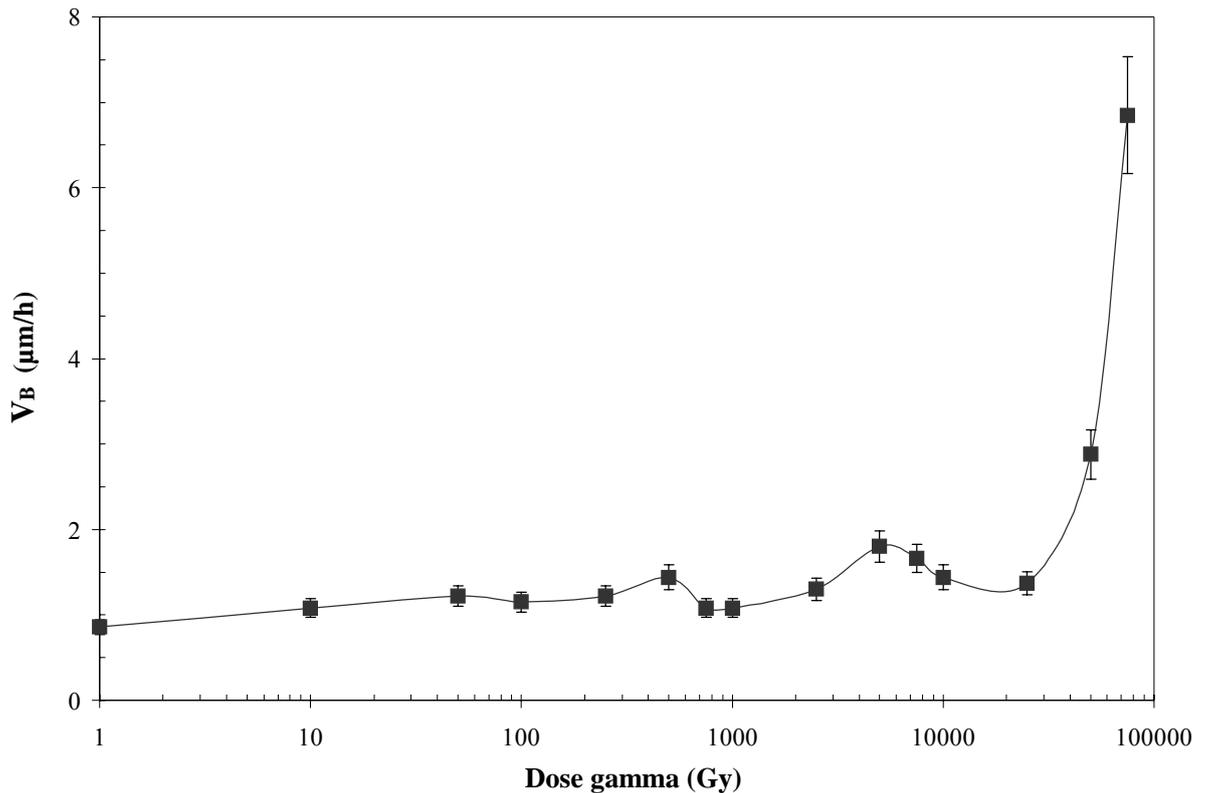


Figure 4.8. Vitesse de dissolution en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS dans la solution PEW 0%.

4.1.3.2 Effet de la pré-dose gamma sur la vitesse d'attaque du matériau le long de la trace (V_T)

Avant de déterminer la vitesse d'attaque du matériau le long de la trace, il est nécessaire de connaître l'allure de la variation des diamètres des traces en fonction de la pré-dose gamma, afin de déterminer le modèle à adopter pour la détermination de V_T .

Les diamètres des traces ont été enregistrés grâce au logiciel quantimet 500 connecté au microscope optique (cf. paragraphe 3.3). Nous présentons ci-dessous un exemple d'un champ sélectionné donnant les détails des traces enregistrées, tel que fourni par ce logiciel.

Tableau 4.3 : Fichier des résultats donnés par le logiciel Quantimet 500.

Measured Units:	microns (μm)
Calibration:	1 pixel = 0.191 μm

Number	Area	Length	Perimeter	EquivDiam
1	15.025	4.578	14.687	4.374
2	15.025	4.578	14.687	4.374
3	15.025	4.578	14.687	4.374
4	10.077	3.624	12.016	3.582
5	12.697	4.005	13.161	4.021
6	6.439	2.861	9.537	2.863
7	10.077	3.624	12.016	3.582
8	10.077	3.624	12.016	3.582
9	10.077	3.624	12.016	3.582
10	12.697	4.005	13.161	4.021

Les graphes des figures 4.9 (a) et (b) correspondants PMS et PM355 respectivement présentent l'évolution des diamètres des traces en fonction de la pré-dose gamma à différents temps de révélation pour le PMS et le PM355 respectivement. On constate les diamètres des traces des particules alpha augmentent en fonction du temps de révélation tout en gardant une même allure générale des courbes. En ce qui concerne la variation des diamètres des traces en fonction de la pré-dose, on remarque qu'elle est quasiment constante jusqu'à environ 5000 Gy, suivie d'une légère augmentation puis d'une diminution dans le cas de PMS, et d'une augmentation dans le cas de PM355.

Du fait que toutes les courbes présentent la même allure pour les trois temps de révélation, on peut supposer que les traces sont en état de sur-développement. Pour confirmer cet état, nous présentons dans la figure 4.10 l'évolution des carrés des diamètres en fonction du temps de révélation des traces pour le PMS à titre d'exemple. La courbe représentant $D^2 = f(t)$ est une droite d'équation $D^2 = a.t + b$. Ceci confirme que les traces présentent des calottes sphériques et sont par conséquent en état de sur-développement.

A cet effet, la vitesse moyenne V_T est déterminée en utilisant l'équation II.9. Ainsi les coefficients a et b et les parcours développables L, les temps de développement associés t_L ont été déterminés par les équations 2.6, 2.7 et 2.8. Nous présentons les résultats en fonction de la pré-dose gamma pour PMS et PM355 dans les tableaux 4.4 et 4.5 respectivement.

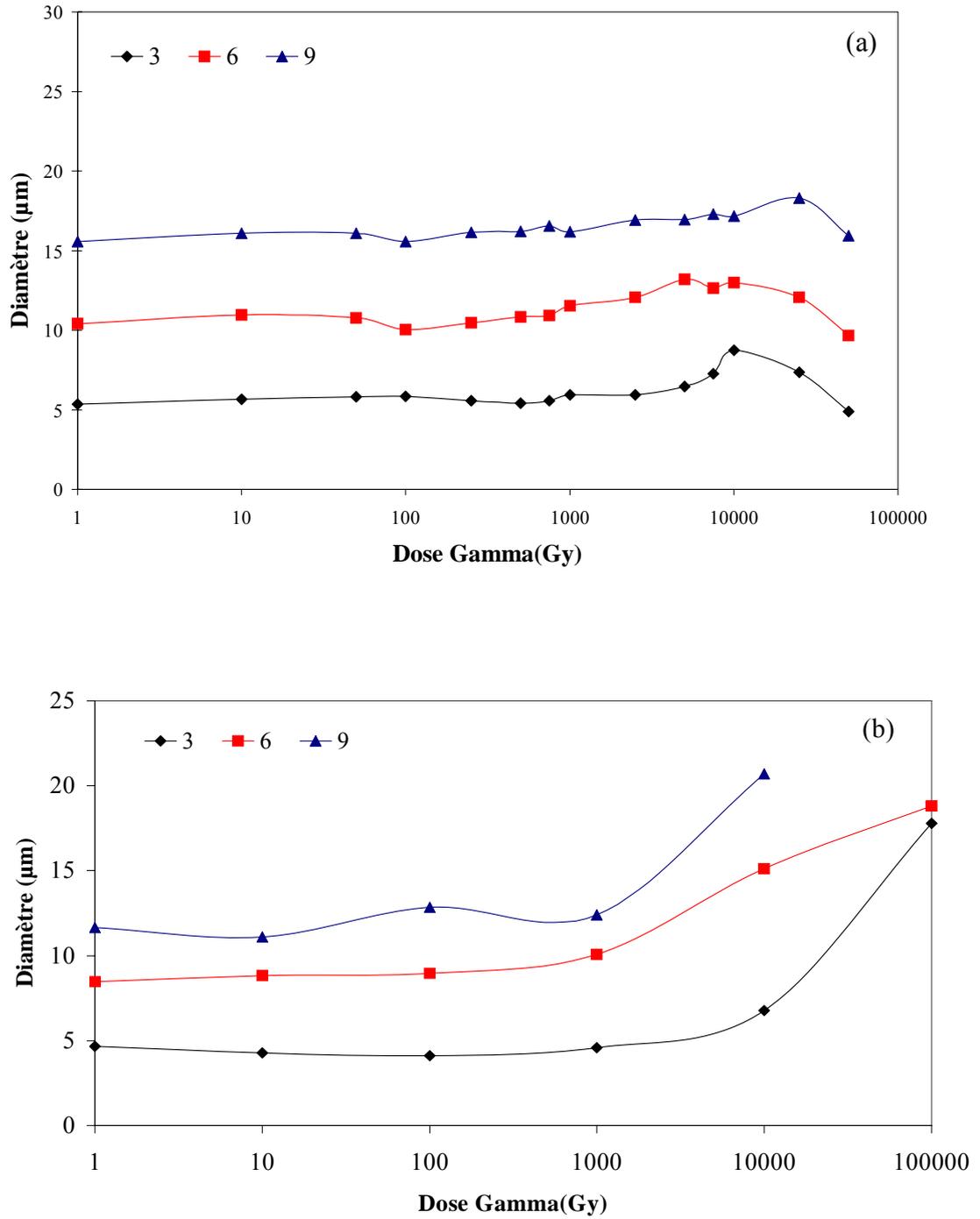


Figure 4.9 : Evolution des diamètres des traces de particules alpha de 2.5 MeV en fonction de la pré-dose gamma à différents temps de révélation pour le PMS (a) et PM355(b).

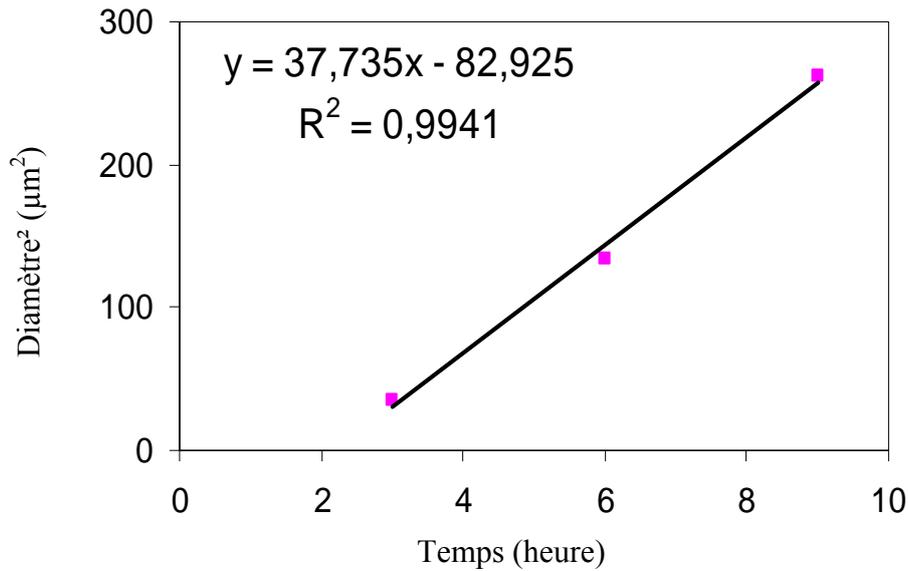


Figure 4.10 : Variation des carrés des diamètres des traces de particules alpha de 2.5 MeV en fonction du temps de révélation pour des détecteurs PMS et PM355

Tableau 4.4 : Coefficients a_i et b_i , parcours développable L , temps de développement associé et vitesse d'attaque V_T des particules alpha de 2.5 MeV dans le PMS.

Dose gamma (Gy)	a_i ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	b_i (μm^2)	Parcours mesuré, L (μm)	T_L (heure)	V_T ($\mu\text{m}/\text{h}$)	V_B
0	36.25	-72.47	4.51	0.99	4.54	1.5
100	34.66	-82.39	5.30	1.62	3.27	1.69
500	38.97	-97.17	5.78	1.70	3.38	1.76
750	40.49	-101.47	5.25	1.11	4.74	1.35
1000	37.74	-82.93	5.65	1.63	3.46	2.04
5000	40.92	-77.73	6.75	1.64	4.12	3.11
7500	41.10	-75.91	5.19	1.30	3.99	2.17
10000	36.40	-38.41	3.52	0.68	5.19	2.45
25000	46.85	-102.87	8.90	1.98	4.49	3.69
50000	38.27	-105.99	17.72	2.70	6.54	6.26

Tableau 4.5 : Coefficients a_i et b_i , parcours développable L , temps de développement associé et vitesse d'attaque V_T des particules alpha de 2.5 MeV dans le PM355.

Dose gamma (Gy)	a_i ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	b_i (μm^2)	Parcours mesuré, L (μm)	T_L (heure)	V_T ($\mu\text{m}/\text{h}$)	V_B
0	23	-51.64	-	-	-	
1	18.98	-37.53	-3.61	-4.44	0.81	0.43
10	17.5	-31.92	3.22	-3.34	0.96	0.46
100	24.72	-60.92	4.22	-3.04	1.39	0.53
1000	22.19	-41.03	3.66	-3.48	1.05	0.51
10000	63.73	-147.97	7.50	-6.55	1.15	0.67
100000	12.74	277.89	-332.37	-21.82	-15.24	

4.1.3.3 Effet de la pré-dose gamma sur la sensibilité moyenne et de la limite inférieure de détection du matériau CR-39

A partir des résultats de V_B et V_T , on calcule d'abord la sensibilité moyenne puis on détermine la limite de détection en utilisant les équations 2.2 et 2.3. En appliquant l'équation 2.2 ($S = V_T/V_B - 1$), on calcule la sensibilité moyenne dont les résultats sont dressés dans le tableau 4.6 pour le PMS et le PM355.

Les figures 4.11 (a) et (b) correspondant PMS et PM355 respectivement présentent les variations de la sensibilité moyenne pour les particules alpha de 2.5 MeV des deux types de détecteurs : le PMS et le PM355 respectivement. On peut noter que les allures des deux courbes ne sont pas identiques. La figure 4.11 (a) relative au PMS, présente une valeur plus au moins constante pour des pré-doses inférieures à 500 Gy. On signale la présence de deux pics de sensibilité l'un à 750 Gy suivi d'un deuxième moins intense à 10000 Gy. Pour le PM355, la variation de la sensibilité est relativement faible avec la présence d'un léger maximum aux alentours de 100 Gy.

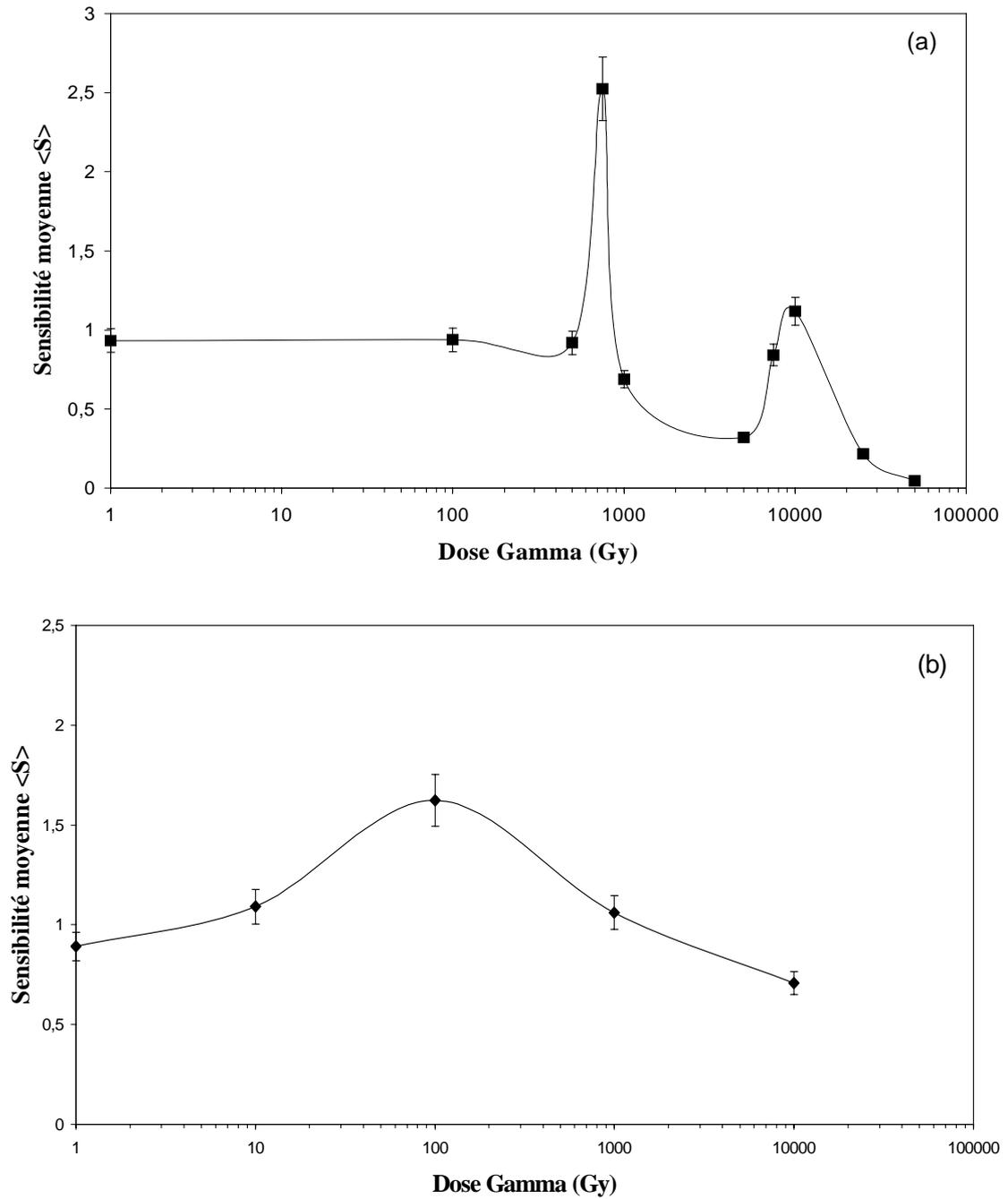


Figure 4.11 : Variation de la sensibilité moyenne en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS(a) et le PM355 (b)

Tableau 4.6 :Sensibilité moyenne en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355

Pré-dose (Gy)	PMS	PM355
0	2.03	-
1	0.93	0.89
10	-	1.1
100	0.94	1.62
1000	0.69	1.06
10 000	1.11	0.71
100 000	0.05	-1.99

Pour conclure notre étude sur les caractéristiques physiques du CR-39, nous présentons la variation de la limite inférieure de détection du CR-39 en fonction de la pré-dose gamma dans deux solutions P.E.W.

Les limites inférieures de détection sont calculées à partir des équations (2.3). Les résultats de ces calculs sont dressés dans le tableau 4.7 et sont aussi présentés dans la figure 4.12 pour le PMS. On note une nette réduction de cette limite pour un prétraitement à une pré-dose de 750 Gy et ce pour les deux solutions (PEW 0% et 20%). Néanmoins les valeurs de L_D obtenues pour la solution PEW 20% sont nettement plus faibles. Enfin, la plus faible limite est enregistrée pour le PMS traité à une pré-dose de 750 Gy ayant subi un prétraitement chimique dans une solution PEW de 20 %.

Tableau 4.7 : Limite inférieure de détection en fonction de la pré-dose gamma pour le PMS et le PM355

Solution	PEW 0%		PEW 20%	
	PMS	PM355	PMS	PM355
Pré-dose (Gy)				
1	170.31	54.57	-	
100	99.73	16.90	-	
750	46.71	62.79	20.72	
7 500	94.87	-	65.05	
10 000	49.88	91.60	-	
25 000	440.31	-	214.84	

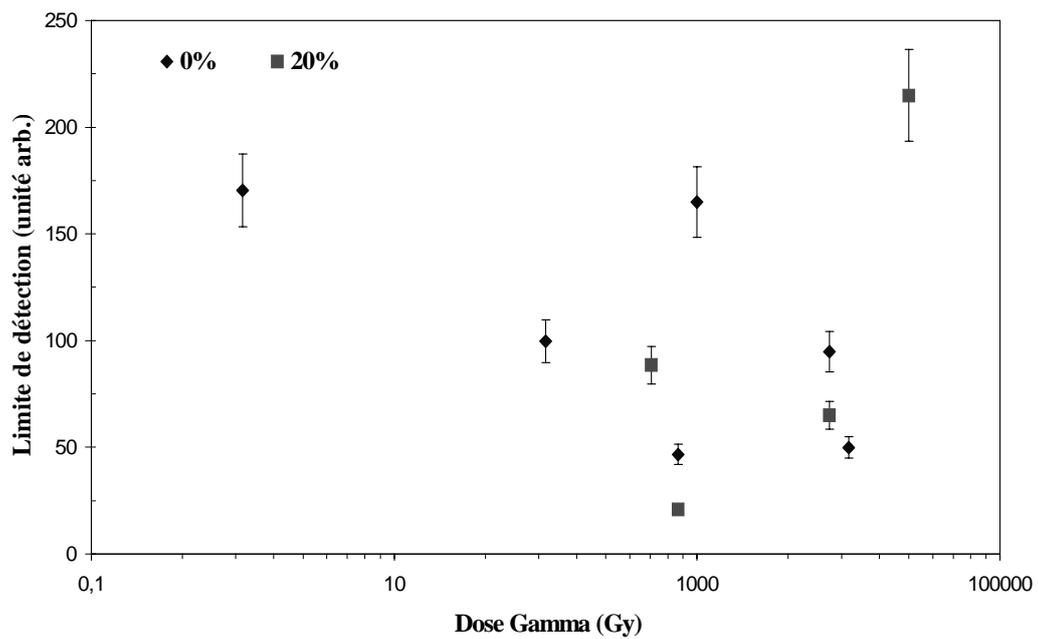


Figure 4.12 : Variation de la limite inférieure de détection en fonction de la pré-dose gamma et de la concentration de la solution d'attaque pour le PMS.

Discussion

La figure 4.11 présente la variation de la sensibilité moyenne du matériau CR-39 (PMS) déterminée à partir de l'équation 2.2 en fonction de la pré-dose gamma. Le maximum de sensibilité est observé pour une pré-dose de 750 Gy

L'étude de l'effet de la pré-dose gamma et de la concentration en ions hydroxydes sur le bruit de fond et la réponse en terme de densité de traces ont montré qu'un maximum d'efficacité d'enregistrement des traces de particules alpha est observé pour une pré-dose de 250 Gy et la plus importante réduction de la limite inférieure de détection est obtenue pour une pré-dose de 750 Gy (correspondant au maximum de sensibilité) dans une solution PEW de 20% (correspondant au minimum de dispersion sur le bdf).

Les variations des vitesses globales de dissolution du matériau (V_B) en fonction de la pré-dose pour différentes concentrations de la solution PEW ont permis de confirmer un résultat très important en chimie des radiations, sur le comportement du polymère CR-39 sous faisceau ionique en fonction de la dose [55]. Ces résultats montrent qu'effectivement le polymère CR-39 se dégrade sous l'effet de l'irradiation gamma de la même manière que les protons c.-à-d. par scission de chaînes et par réticulation en même temps [55]. Ainsi, et comme l'illustrent clairement les figures 4.6 (a) et 4.7. (a), ce polymère est insensible à l'irradiation jusqu'à environ une dose de 100 Gy pour les solutions PEW 40% et 60% et aux environs de 1000 Gy pour les solutions PEW 0% et 20%. Au-dessus de ces doses et jusqu'à environ 25000 Gy, une concurrence entre les phénomènes de scissions et de réticulation est observée et la prédominance du phénomène de réticulation a été enregistrée (réduction de la vitesse V_B avec présence d'un minimum entre 5000 et 10000 Gy). Au-delà de 25000 Gy, c'est le phénomène de scission de chaînes, traduit par une augmentation en exponentielle de la vitesse V_B , qui devient prépondérant. Ce phénomène est mis en évidence d'une manière importante lorsque la concentration en ions hydroxydes dans la solution d'attaque augmente (cas de 40% et 60%).

Pour les propriétés physiques du CR-39, on note que le maximum de sensibilité est obtenu pour un traitement avec une pré-dose de 750 Gy alors que le maximum d'efficacité d'enregistrement est obtenu pour un traitement avec une pré-dose d'environ 250 Gy. Ceci nous a incité à voir de près la distribution de la dose autour de la trajectoire de la particule alpha de 2.5 MeV et d'estimer la dose déposée au niveau de la surface. La figure 4.13 [56]

montre qu'une particule alpha d'énergie 2.5 MeV dépose une dose entre 400 et 600 Gy à la surface du détecteur. De ce fait, il est constaté que la dose globale déposée par la particule alpha et le rayonnement gamma (250 Gy) est entre 650 et 850 Gy. Ce qui implique que le maximum d'efficacité correspond effectivement au maximum de sensibilité.

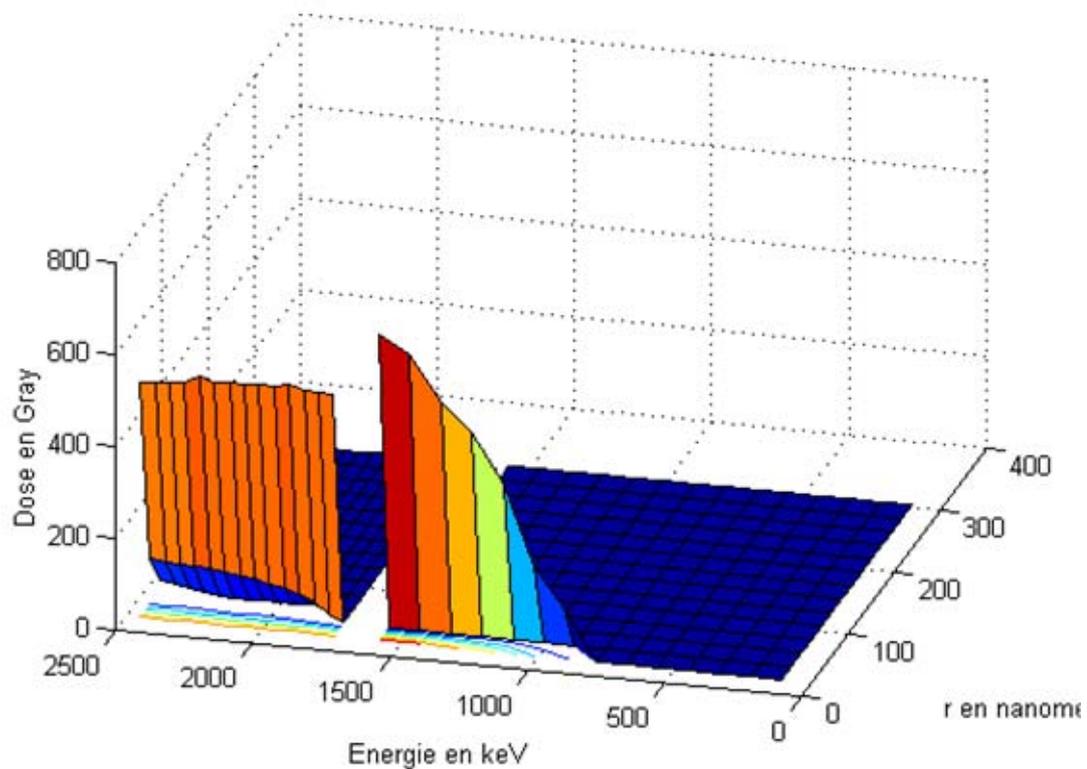


Figure 4.13 : distribution de la dose autour de la trajectoire d'une particule alpha de 2.5 MeV [56].

L'ensemble des résultats de cette étude physique montre que le PMS est le plus affecté par les rayonnements gamma. Afin de comprendre les phénomènes de dégradation de ce matériau sous l'irradiation gamma d'une part et le mécanisme de la réaction de dissolution dans une solution basique d'autre part, une étude physico-chimique s'impose.

4.2 Etude des Modifications Physico-chimiques du CR-39 sous rayonnement gamma

L'étude des modifications physico-chimiques du CR-39 avant et après irradiation a été effectuée à l'aide des techniques suivantes :

- ↪ Spectrométrie d'absorption infra rouge à transformé de Fourier
- ↪ Spectrométrie d'absorption UV-Visible
- ↪ Analyse Enthalpique Différentielle.

4.2.1 Spectrométrie d'absorption infra rouge à transformé de Fourier

Les figures 4.14 et 4.15 représentent les spectres IRTF des échantillons vierges et irradiés par des photons gamma, réduits en poudre (1mg) et incorporés dans des pastilles de KBr (250 mg). Elles illustrent l'influence des doses d'irradiations (0 - 100 kGy) sur la variation d'absorbance en fonction de la fréquence dans la région $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. L'identification de certains groupements correspondants aux différentes bandes d'absorption est consignée dans le tableau 4.8.

Les spectres représentant CR-39 vierge et irradié à 750 et à 7500Gy ne montrent aucune modification physico-chimique, les même bandes d'absorption apparaissent pour les trois détecteurs, contrairement à celui du 25000 Gy qui présente une modification (disparition des bandes C=O et C-O-C et l'apparition d'un pic d'absorption de OH). Concernant le spectre représentant CR-39 irradié à 100000 Gy, il possède les mêmes bandes d'absorption avec ceux de 0, 750 et 7500 Gy. La disparition des bandes C=O et C-O-C pour le CR-39 à 25000 Gy s'explique par le fait que l'irradiation par les photons gamma provoque la rupture des liaisons C=O du groupement carbonate CO_3 en formant des radicaux, au-delà de cette dose d'irradiation il y'a recombinaison de ces radicaux d'où la formation des bandes qui apparaissent sur le spectre de CR-39 irradié à 100000 Gy.

On peut conclure que l'irradiation gamma sur le CR-39 crée des radicaux à la suite de la rupture de la liaison C=O du groupement CO_3 ce qui conduit à un dégagement de CO ou de CO_2 . La formation de la bande d'absorption OH ne peut provenir que de la formation du groupement radical allyl [51].

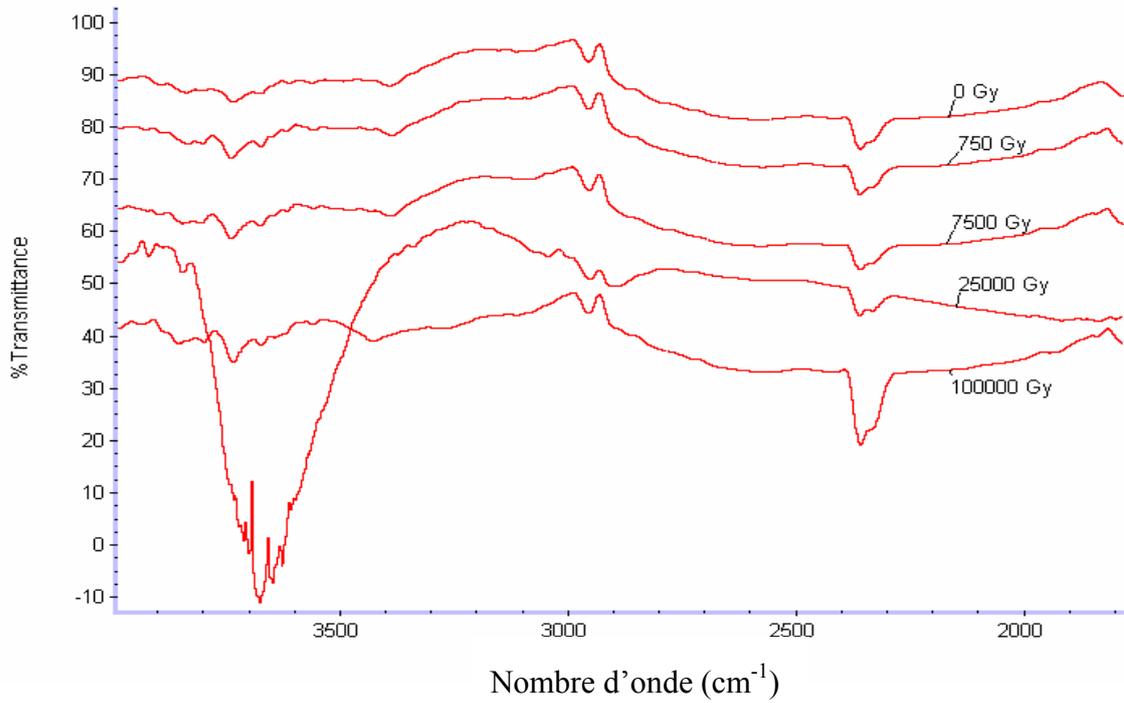


Figure 4.14 : Spectres IRTF du CR-39 vierge et irradiés dans la région 4000 - 2000 cm^{-1} .

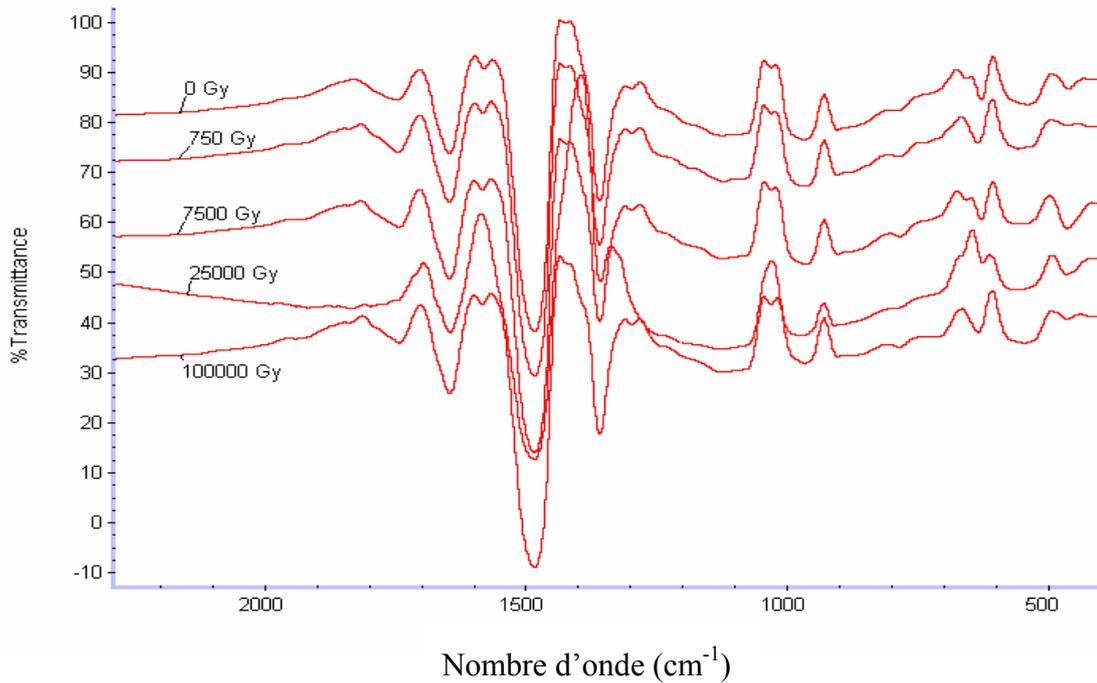


Figure 4.15: Spectres IRTF du CR-39 vierge et irradiés dans la région 2000 – 500 cm^{-1} .

4.2.2 Spectrométrie d'absorption UV-Visible.

Nous avons étudié l'influence du rayonnement gamma sur le spectre UV-Visible du CR-39. Huit échantillons ont été soumis aux photons gamma d'une source de Cobalt (^{60}Co) pour une irradiation à des doses allant de 0 à 1000 kGy. Il faut signaler que l'irradiation était uniforme et que les échantillons ont été complètement irradiés touchés sur toute leurs épaisseurs (500 μm).

La figure 4.16 illustre les spectres UV-Visibles du CR-39 obtenus à des doses gamma allant de 0 à 600 kGy. Il y a lieu de noter que les échantillons ayant subi une dose inférieure à 100 000 Gy, présentent une coloration homogène sur toute leur surface ; au-delà de cette valeur une certaine hétérogénéité apparaît à cause du changement de coloration qui va du jaune clair au jaune brun. La figure 4.16 montre aussi que lorsque la dose augmente le front d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées. On remarque aussi l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à partir de la dose 25 000 Gy.

Pour mettre en évidence l'effet d'irradiation ainsi que l'apparition de cette bande, on a procédé à la déconvolution des spectres de différences entre les spectres UV-Visibles obtenus à différentes doses et celui du vierge.

Les figures 4.17 (a), (b) et (c) présentent les spectres déconvolues pour des doses de 750, 25 000 et 200 000 Gy respectivement. Ces spectres montrent l'existence de deux pics, l'un aux alentours de 235 nm et qui est toujours présent, et l'autre qui est à 270 nm apparaît à partir d'une dose de 7 500 Gy et son intensité augmente avec la dose.

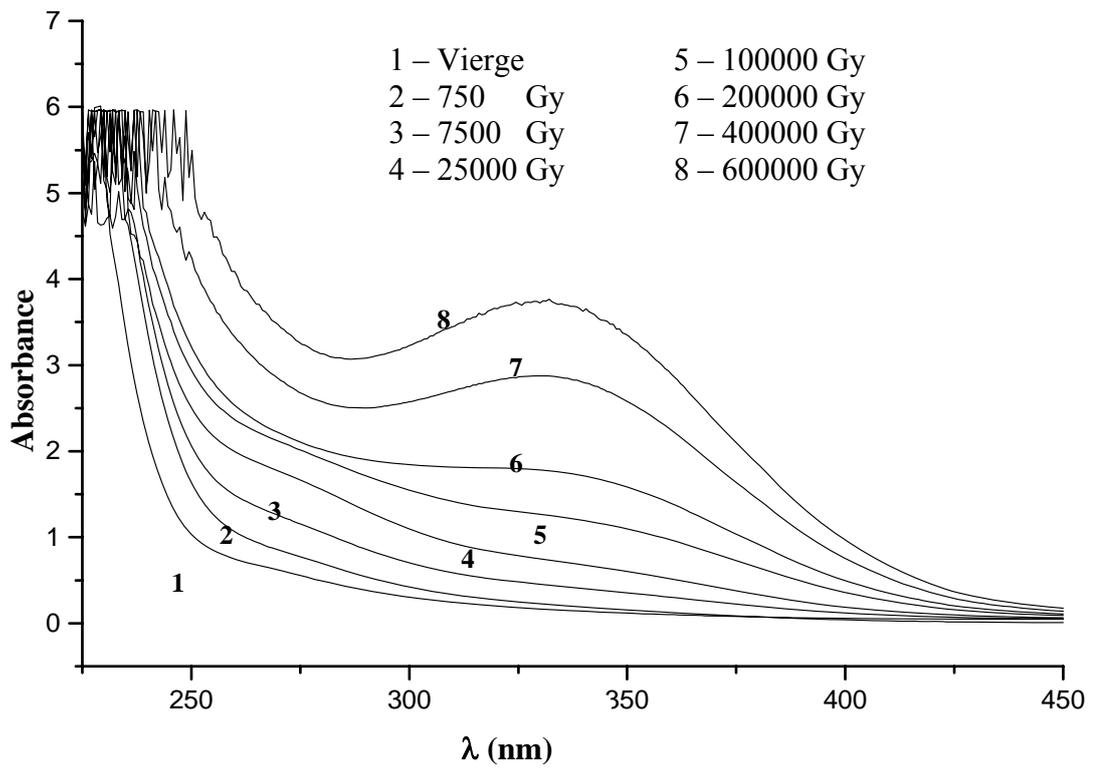


Figure 4.16 : Spectre UV-Visible du CR-39 vierge et irradiés à différentes doses.

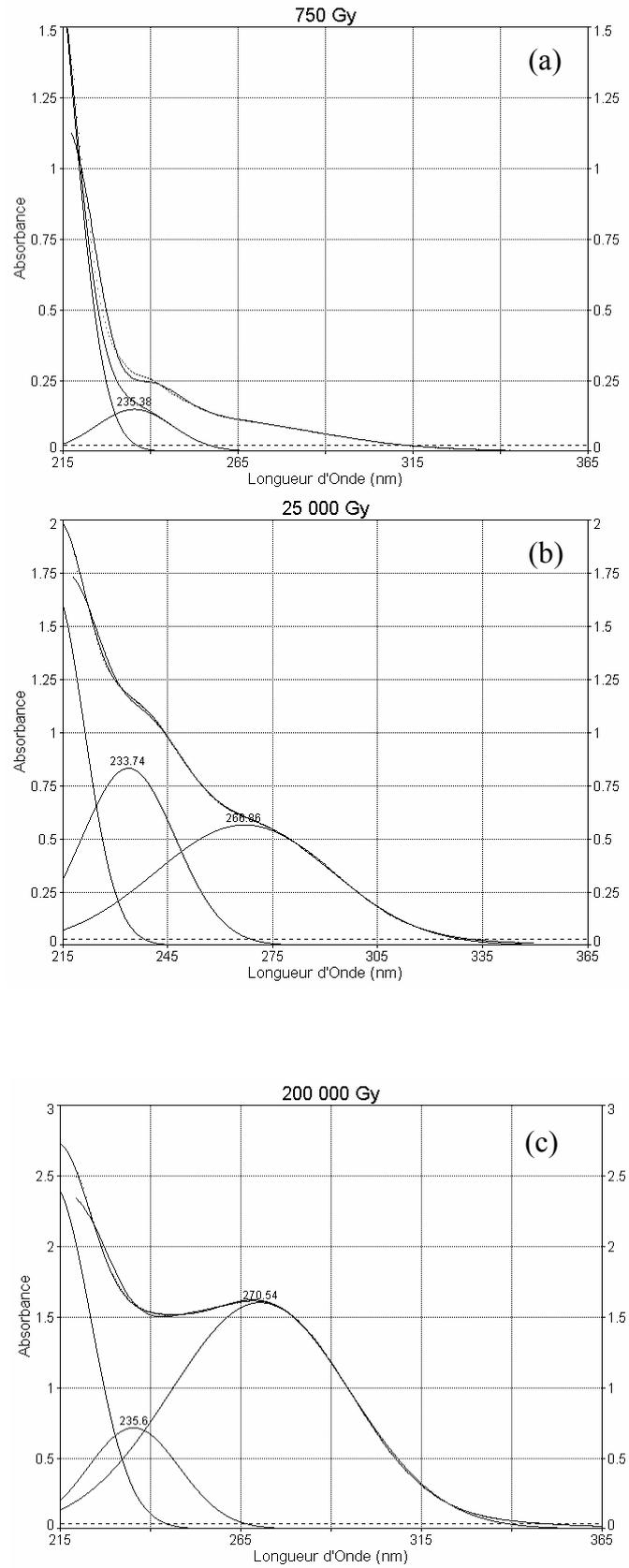


Figure 4.17 : Déconvolution des spectres de différence UV-Visible.

4.2.3 Analyse Enthalpique Différentielle

Une quantité appropriée de polymère, sous forme de film, est introduite dans une capsule en aluminium. Les thermogrammes sont enregistrés sous courant d'azote, dans l'intervalle 50 à 300°C. Les figures 4.18, 4.19, 4.20 et 4.21 représentent les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle des polymères CR-39 vierges et irradiés par des photons gamma. La figure 4.18 présente le thermogramme DSC du polymère CR-39 vierge, on remarque une température de transition vitreuse autour de 85°C n'est pas très apparente suivie d'un pic endothermique aux environs de 240°C, ce qui explique la structure amorphe du polymère.

La figure 4.19 qui illustre le thermogramme DSC du polymère CR-39 irradié à 7500 Gy montre plusieurs événements :

- Deux températures de transition vitreuse ce qui signifie la formation d'un polymère de structure amorphe due à l'irradiation aux rayonnements gamma ;
- Pic exothermique de recristallisation ;
- Pic endothermique.

La première Tg est de 85°C, la seconde température de transition vitreuse du polymère formé est de 140°C. Le pic exothermique de recristallisation traduit le changement de structure de ce polymère en une structure cristalline lors du chauffage, sa température de fusion est à 250°C.

Le thermogramme DSC du CR-39 irradié à 25 kGy représenté dans la figure 4.20 montre une Tg à 85°C appartenant à une chaîne polymérique du CR-39 qui n'a pas été atteinte suivi d'un pic de fusion indiquant que le polymère formé a fondu complètement. Effectivement, on confirme la formation d'un polymère probablement le polyallylique dont la Tg est à 140°C (voir graphe 4.19), on remarque aussi que sa température de fusion dépend de la dose d'irradiation (240°C pour 7500 Gy et environ 180°C pour 25 kGy). Ainsi, on peut réaliser un schéma réactionnel montrant la scission et la réticulation des chaînes (voir le schéma de la réaction de dégradation du CR-39).

La figure 4.21 présente le thermogramme DSC du CR-39 irradié à 200 kGy et indique la dégradation totale du polymère.

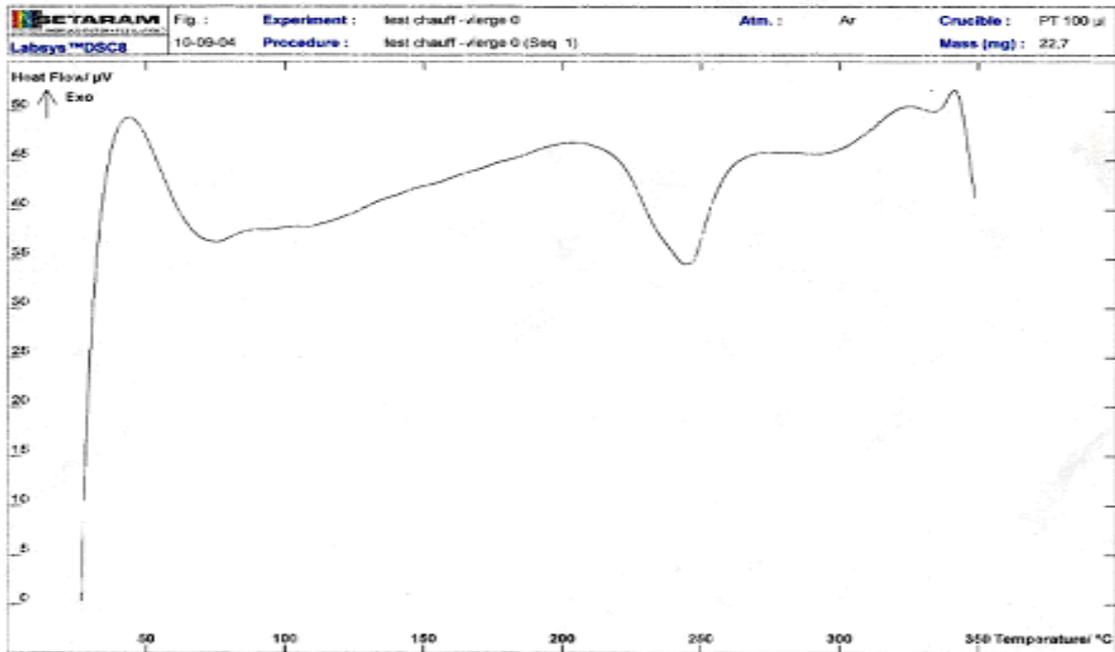


Figure 4.18 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 vierge.

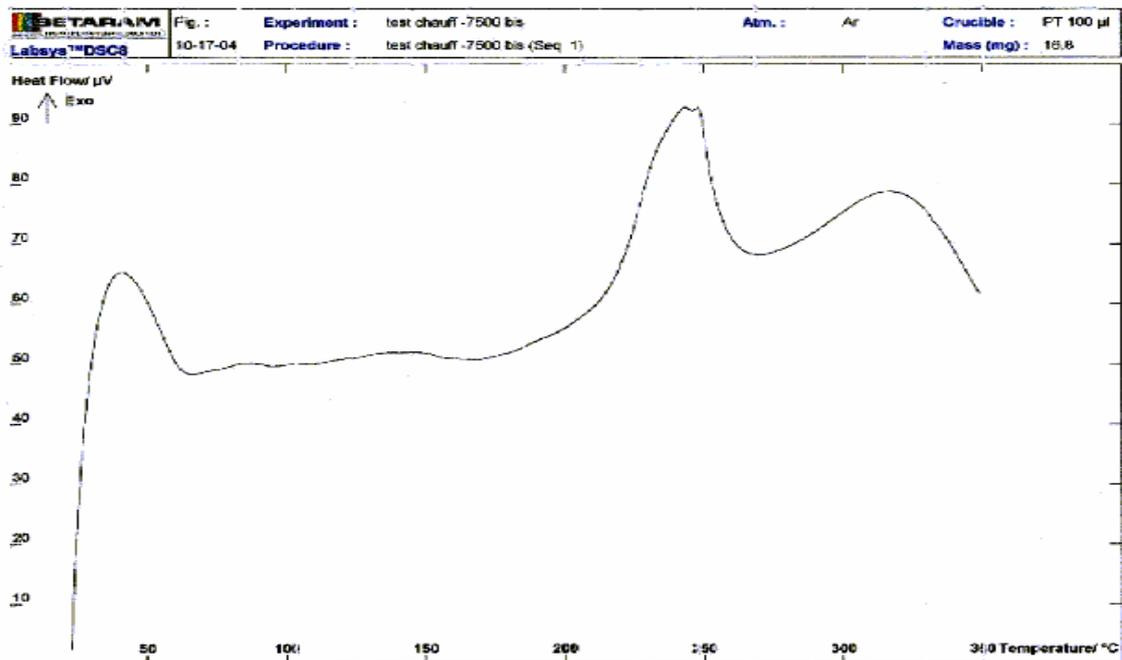


Figure 4.19 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 7500 Gy.

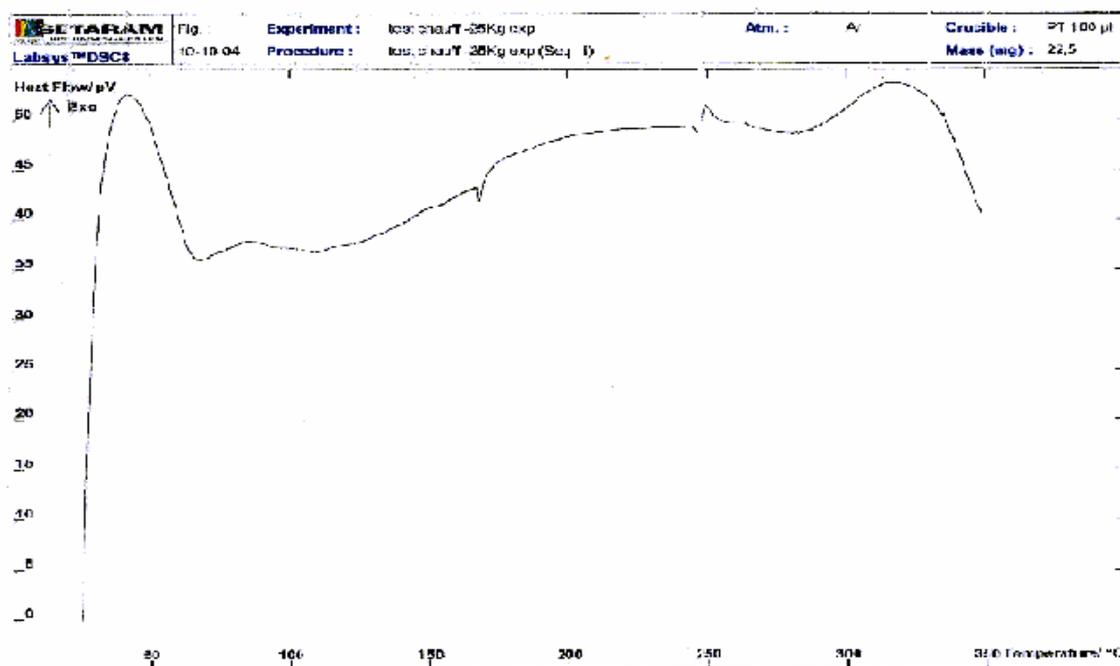


Figure 4.20 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 25 000 Gy.

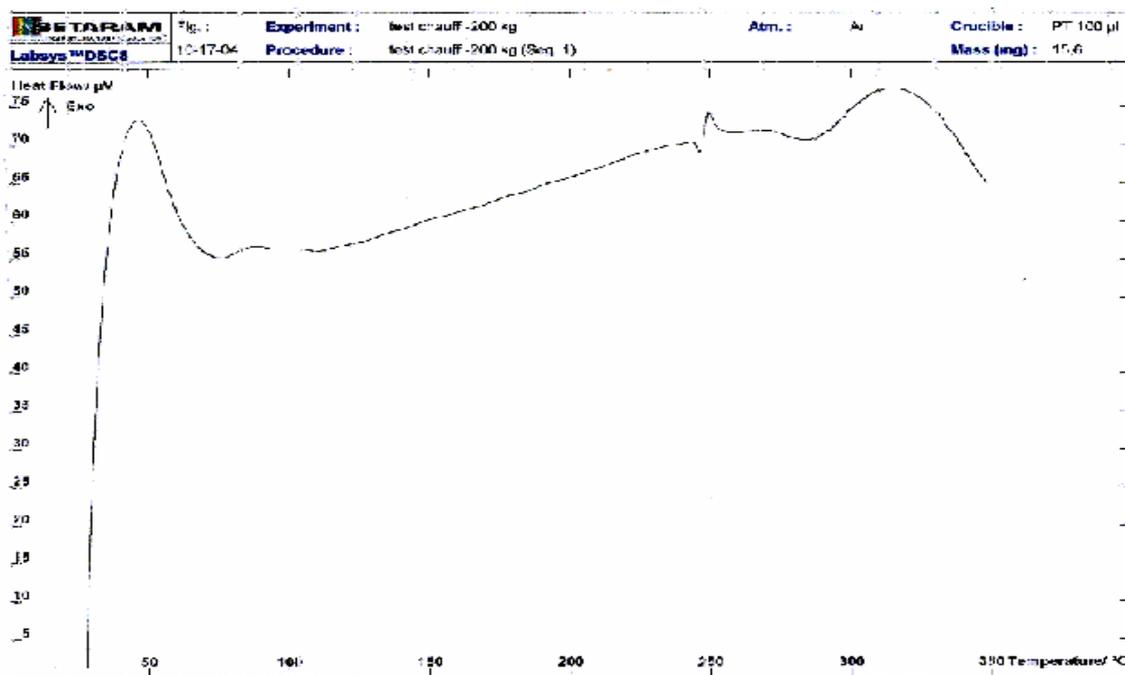


Figure 4.21 : Le thermogramme DSC d'un échantillon CR-39 irradié à 200 000 Gy.

4.3 Etude de l'effet de l'attaque chimique

4.3.1 Spectrométrie d'absorption UV-Visible.

Les figures 4.22 (a), (b) et (c) présentent les spectres d'absorption UV- Visible avant et après attaque chimique des échantillons vierges et irradiés à 1000 Gy et 100 kGy respectivement. Ces figures mettent en évidence l'influence de l'attaque chimique sur l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde et la dose. On remarque que pour une pré-dose donnée, les courbes gardent la même allure avant et après attaque. On note aussi que l'absorbance augmente dans des proportions importantes particulièrement dans le domaine UV compris entre 280 et 230 nm.

4.3.2 Evolution de la concentration de DEG

La dissolution du CR-39 dans une solution NaOH 6.25M, nous a permis d'identifier un des produits de dégradation grâce à l'étude qualitative décrite au chapitre 3, qui est le diéthylène glycol (DEG). Pour cette raison, on a poursuivi notre étude en réalisant l'étude quantitative avec une série de CR-39 irradiés par des doses gamma de 0, 100, 500, 750, 1000, 5000, 7500, 10000, 25000, 50000, 100000 et 200000 Gy. Le même mode opératoire décrit au chapitre 3 a été suivi pour chacun de ces échantillons.

On remarque à l'ouverture des récipients, pour les échantillons irradiés à des faibles doses gamma, ils présentent trois phases : précipité blanc, phase aqueuse et phase organique (résidu huileux). Pour les fortes doses gamma on ne remarque que deux phases : aqueuse et organique. Cette série nous a permis d'étudier la concentration du D.E.G en fonction de la dose d'irradiation gamma représentée dans la figure 4.23 et la concentration du D.E.G. en fonction du temps donnée par la figure 4.24.

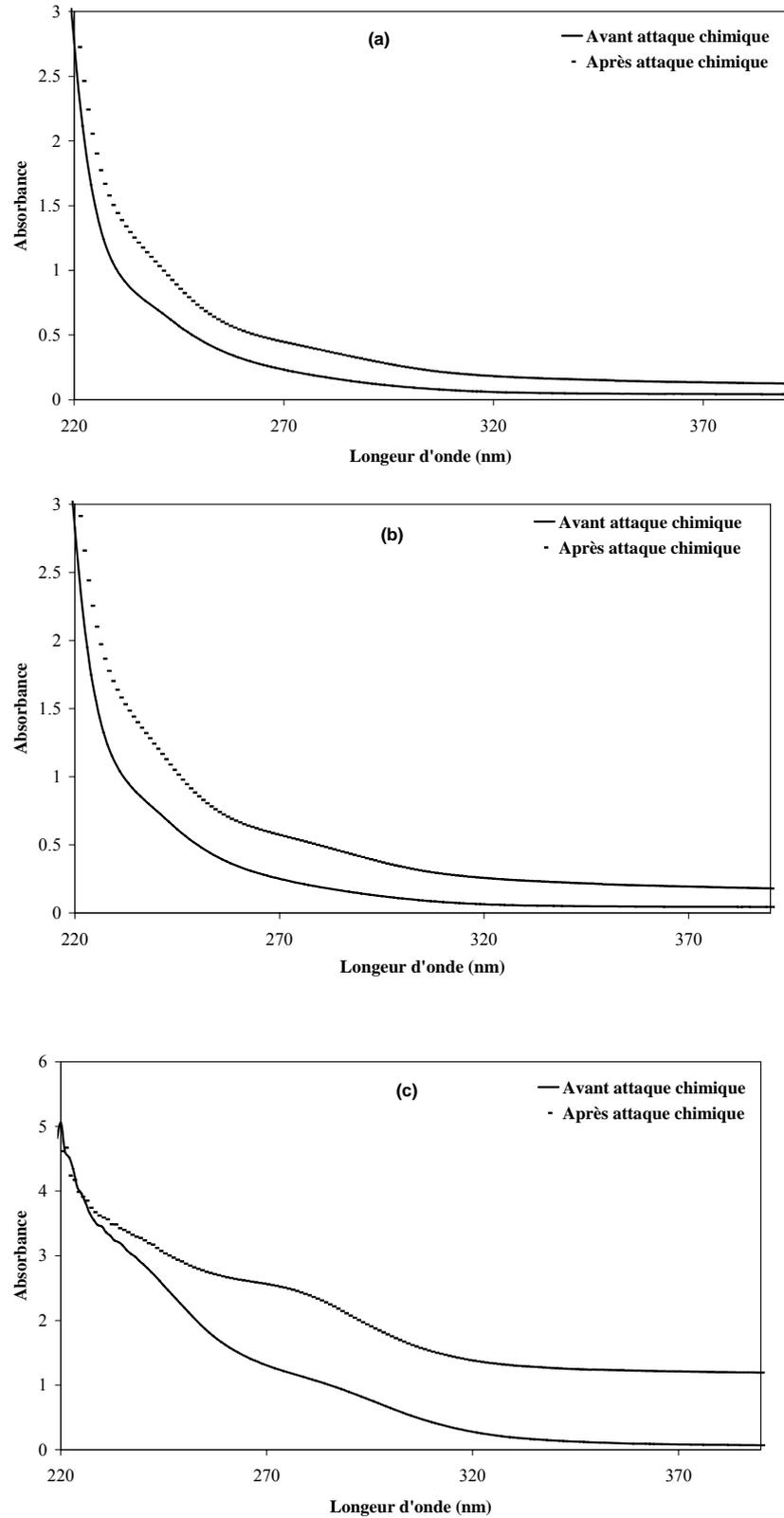


Figure 4.22 : Spectres d'absorption UV-Visible des échantillons CR39 avant et après attaque chimique.

4.3.2.1 Variation de DEG en fonction de la dose gamma

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 4.23. On constate l'existence de trois zones différentes :

La première zone est de 0 à 1000 Gy qui présente un maximum de concentration du DEG à 750 Gy suivi d'une légère décroissance à 1000 Gy. La deuxième zone montre une stabilité en concentration du DEG de 1000 à 10 000 Gy. La troisième zone correspondant aux doses supérieures à 10000 Gy où une très importante diminution du DEG est observée.

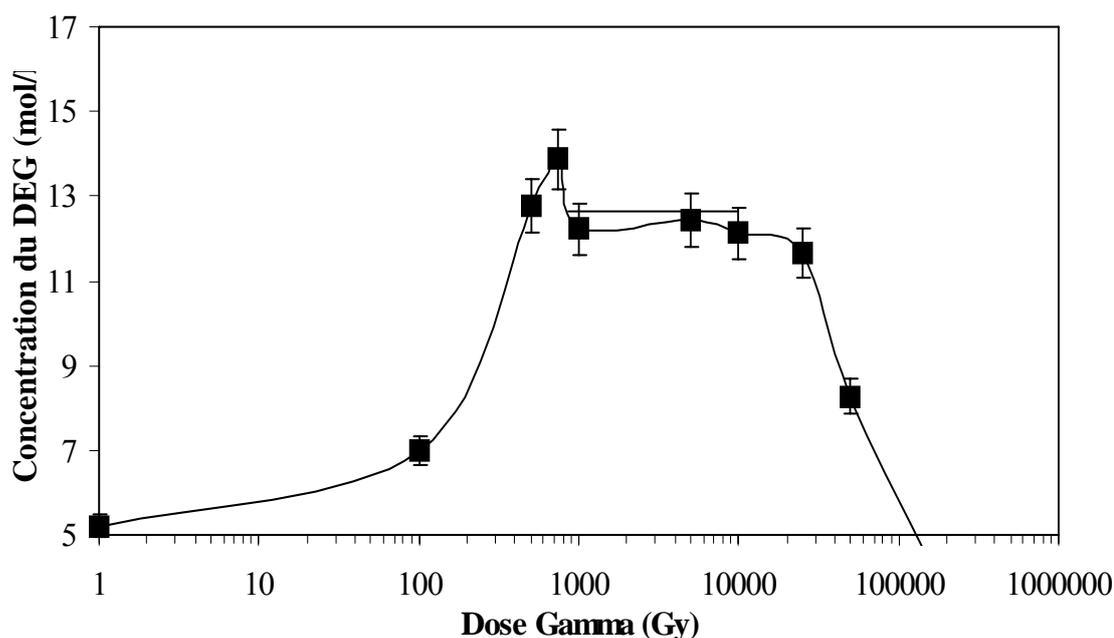


Figure 4.23 : Variation de la concentration du DEG après dégradation de CR-39 dans la solution de NaOH 6.25 M en fonction de la dose Gamma.

-A dose 0 Gy la quantité de DEG formé provient de l'attaque alcaline,

-de 0-750 Gy l'augmentation de DEG s'explique par le fait que les détecteurs irradiés n'ont pas la même structure que le CR-39 vierge (voir figure 4.31), l'irradiation a fragilisés les sites d'attaque, le DEG et le poly allylique sont libérés rapidement par l'attaque alcaline, d'où l'augmentation de la concentration de DEG et ceci jusqu'à sa stabilité.

De 1 000 à 25 000 Gy représente la stabilité en concentration de DEG, on peut l'expliquer par la présence probable de l'alcool poly allylique en état de réticulation tel qu'il illustré par le thermogramme du CR-39 irradié à 7 500 Gy (présence d'un pic exothermique de réticulation) .

-au- delà de 25000 Gy, les groupements carbonyles sont attaqués ainsi que les groupements C-O, il y'a apparition des doubles liaisons d'où l'on déduit que la concentration de DEG diminue à fortes doses.

4.3.2.2 Variation de DEG en fonction du temps

La variation de la concentration du DEG en fonction du temps a été déterminée pour quatre différentes doses gamma. On s'est intéressé à un domaine bien limité représentant le début de la réaction (cinétique initiale de la réaction).

La figure 4.24 illustre la variation de concentrations de DEG en fonction du temps pour les faibles doses (a) et le fortes doses (b).

La figure (a) représente la concentration du DEG en fonction du temps pour des faibles doses où on remarque que l'allure des courbes d'évolution de la concentration en DEG peut-être considérée comme une cinétique de réaction du 1^{er} ordre. Les cinétiques initiales peuvent aussi être un critère de comparaison. Ainsi, on remarque que pour le détecteur irradié à 7500Gy, la concentration est supérieure à celui qui est irradié à 25000 Gy.

La figure (b) représente la concentration du DEG en fonction du temps pour les doses plus importantes (100 kGy et 200 kGy). L'évolution est nettement plus rapide, l'apparition du DEG est suivie, après moins de 20 minutes de sa transformation, soit vers une dégradation, soit par d'autres réactions à identifier. Le matériau devient de plus en plus hétérogène et l'évolution de la cinétique tend à une stabilité.

La compréhension exacte de cette transformation nécessite une investigation basée sur d'autres moyens d'identifications et de séparations. Ceci présente une bonne perspective pour ce travail.

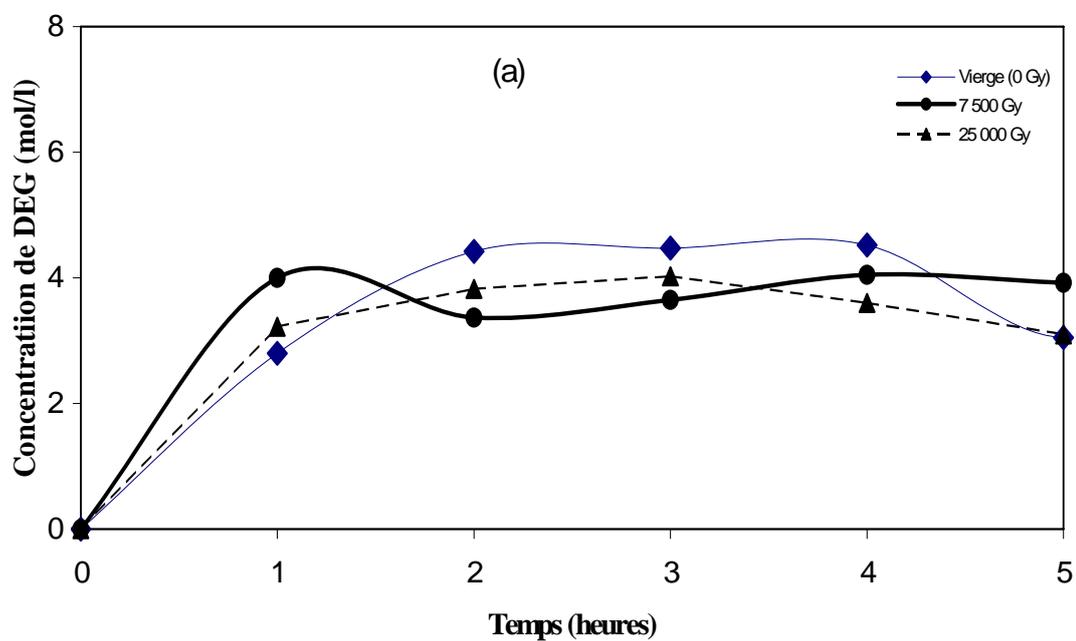


Figure 4.23 : Variation de la concentration du D.E.G en fonction du temps pour de faibles doses

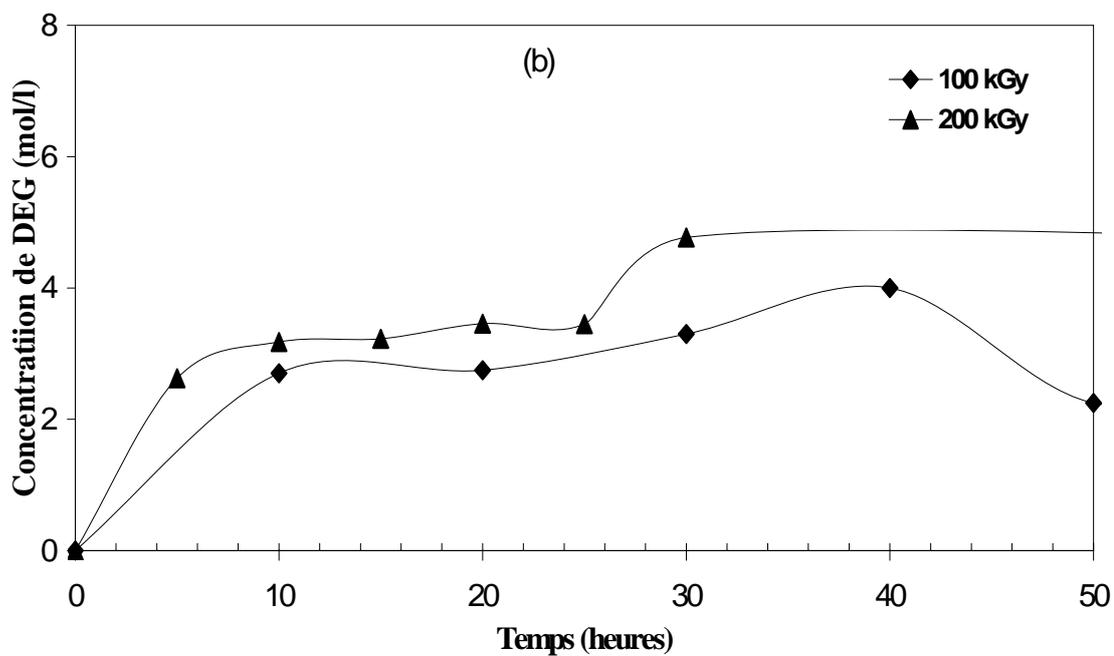


Figure 4. 24 : Variation de la concentration du D.E.G en fonction du temps pour des doses élevées.

Conclusions

Les principales conclusions qui se dégagent de l'étude des modifications physico-chimiques du CR-39 et de l'analyse de la solution d'attaque avant et après irradiation peuvent être résumées de la façon suivante :

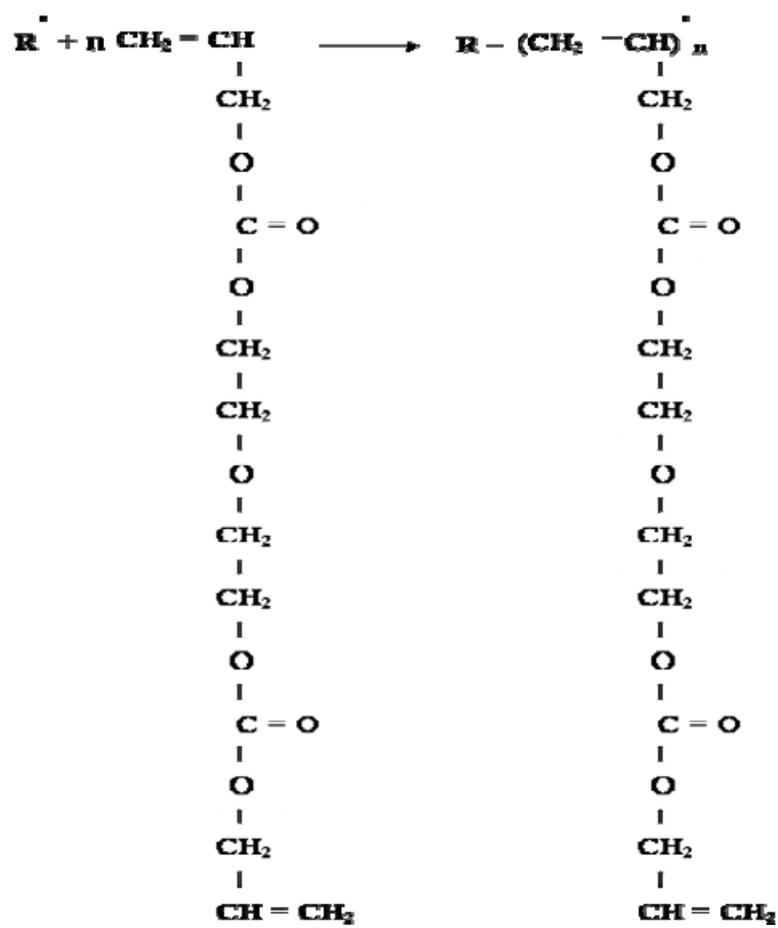
Toutes les prédictions théoriques concernant la nature des produits de dégradation du CR-39 après irradiation ont pu être confirmées par l'utilisation conjuguée des méthodes IRTF , UV-Visible et DSC. Ainsi on a pu mettre en évidence la présence du diéthylène glycol et de l'alcool polyallylique après l'irradiation selon les schémas de dégradation présentés dans les figures 4.27, 4.28, 4.29 et 4.30.

Les groupements OH observés en IRTF ne peuvent provenir que du DEG et du poly allylique (cas du CR-39 irradié à 25000 Gy) (voir figures 4.26 et 4.27).

Les pics d'absorbance observés en UV-Visible à partir de 25000 Gy indiquent la formation des doubles liaisons (celles qui sont formés avant 25000 Gy sont celles des groupements allyliques du monomère n'ayant pas été polymérisé). Ces pics sont plus observable dans le cas du CR-39 irradié à 600 000 Gy (voir figure 4.30).

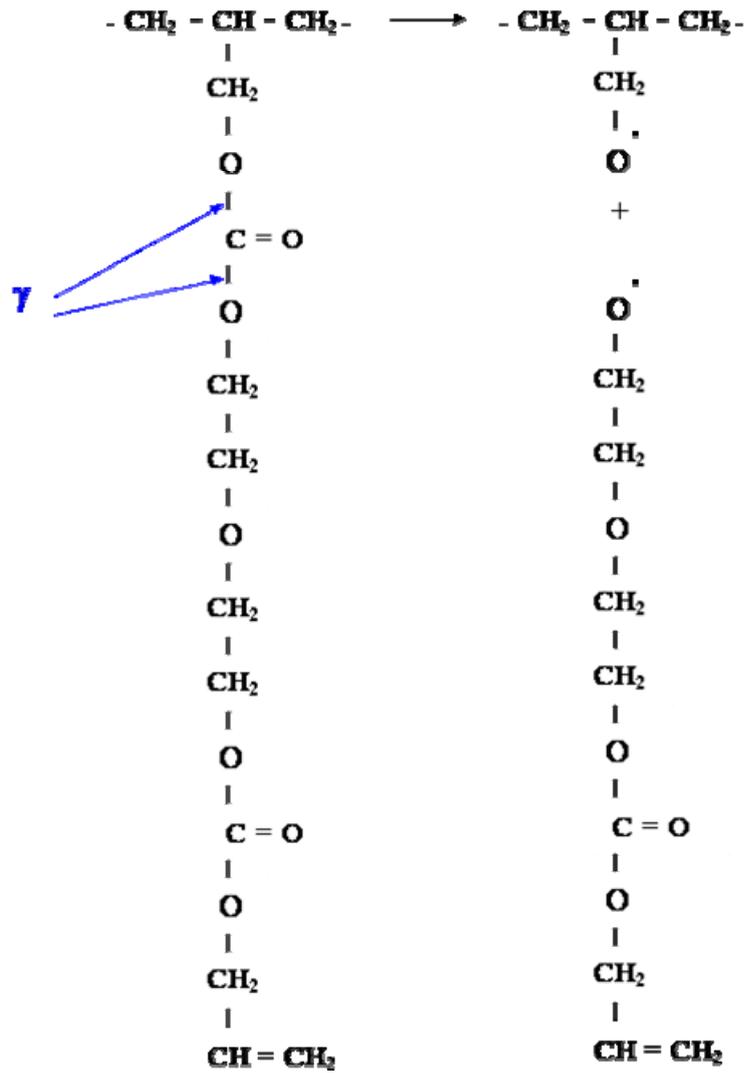
C'est ainsi qu'on confirme que l'irradiation attaque au premier lieu les groupements C-O du groupement carbonyle du polymère en dégageant le gaz CO conduisant à la formation d'un nouveau polymère qui est probablement le poly allylique illustré par le thermogramme de la figure 4.19 (Cas du CR-39 irradié à 7500 Gy) et en parallèle la formation du DEG. Plus la dose d'irradiation augmente et plus les coupures seront vers les groupements C-O du DEG puis vers les liaisons C—C, ainsi on obtiendra des doubles liaisons et enfin des clusters indiquant la dégradation totale du polymère.

De même pour l'analyse de l'attaque chimique on a mis en évidence la présence du DEG résultant de l'hydrolyse alcaline des chaînes polymérique (voir figure 4.31).



Erreur !

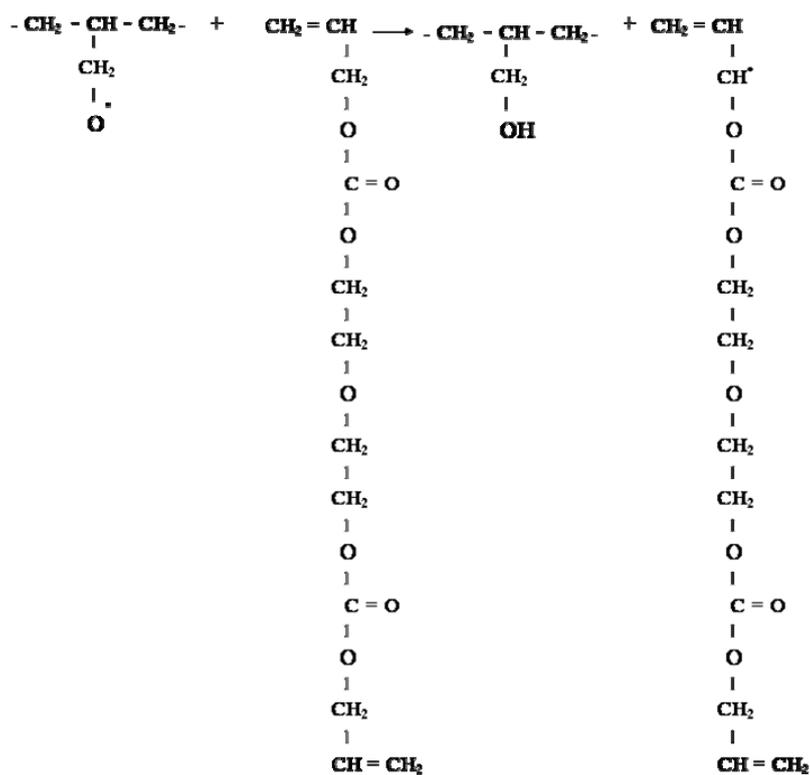
Figure 4.25 : Polymérisation de l'allyl-diglycol carbonate par réaction radicalaire.



Erreur !

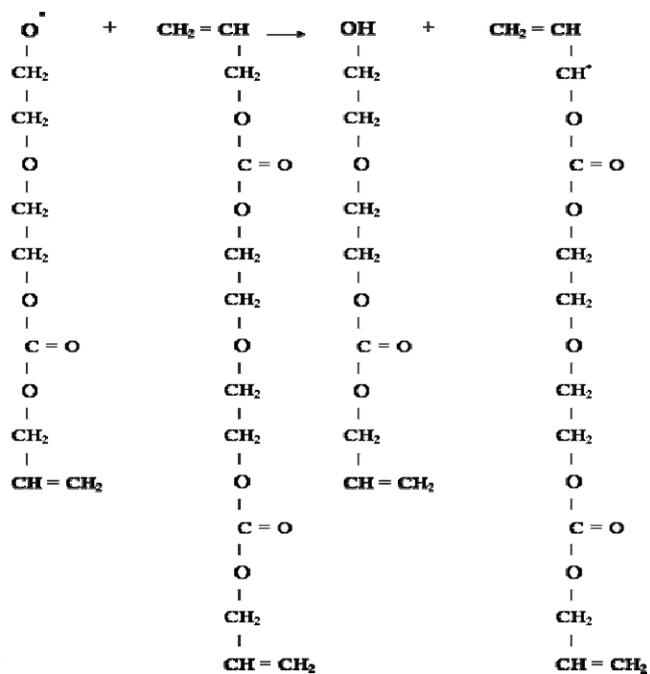
Figure 4.26 : Scission de chaînes carbonates par rayonnement gamma

(a)



Erreur !

(b)



Erreur !

Figure 4.27 : Réarrangement des radicaux : Abstraction d'atomes d'hydrogène et formation du groupement hydroxyde (OH) selon les voies (a) et (b).

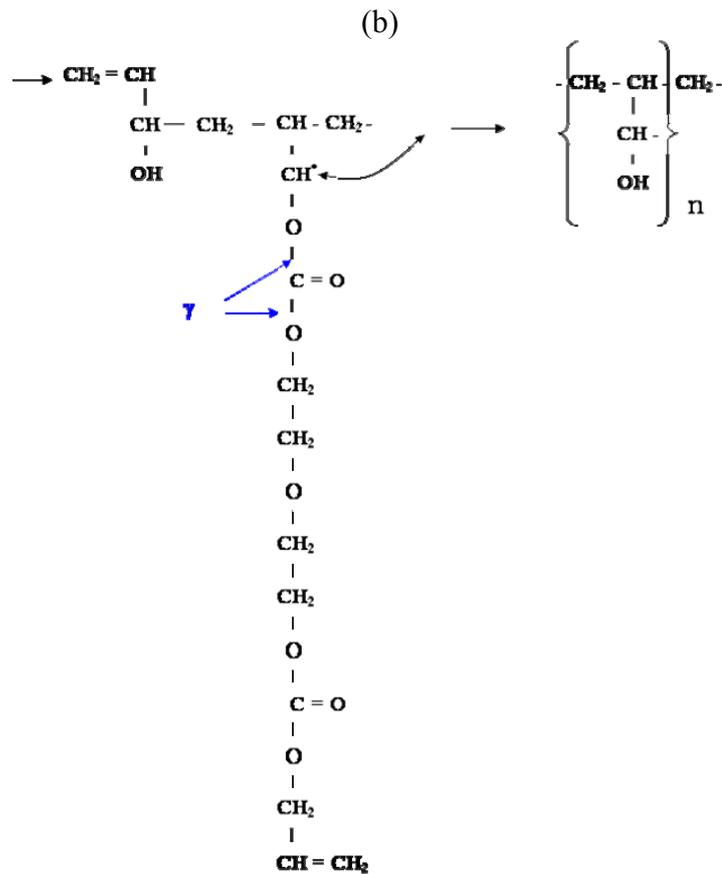
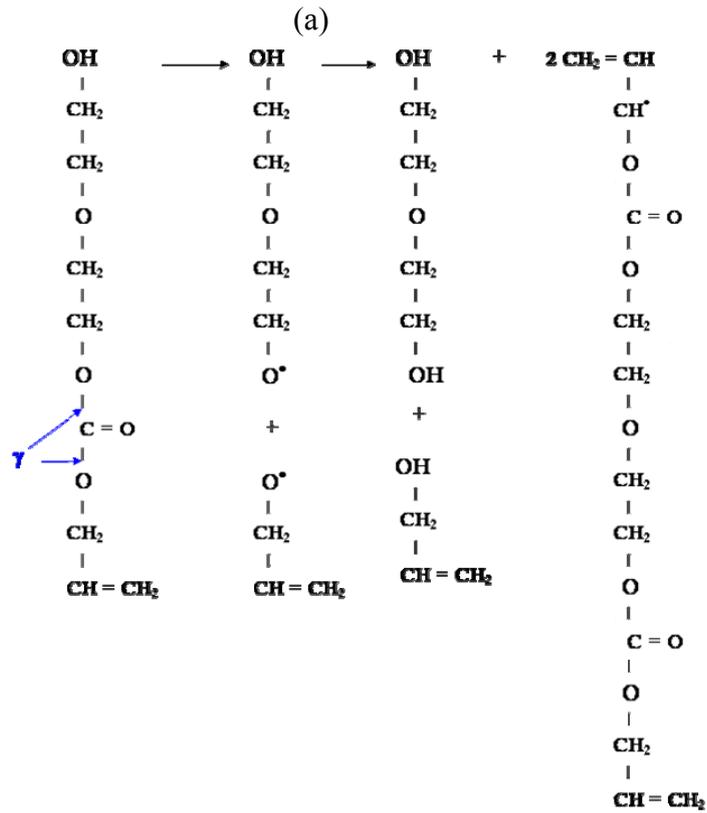


Figure 4.29 : Proposition du mécanisme de formation de DEG (a) et l'alcool polyallylique (b).

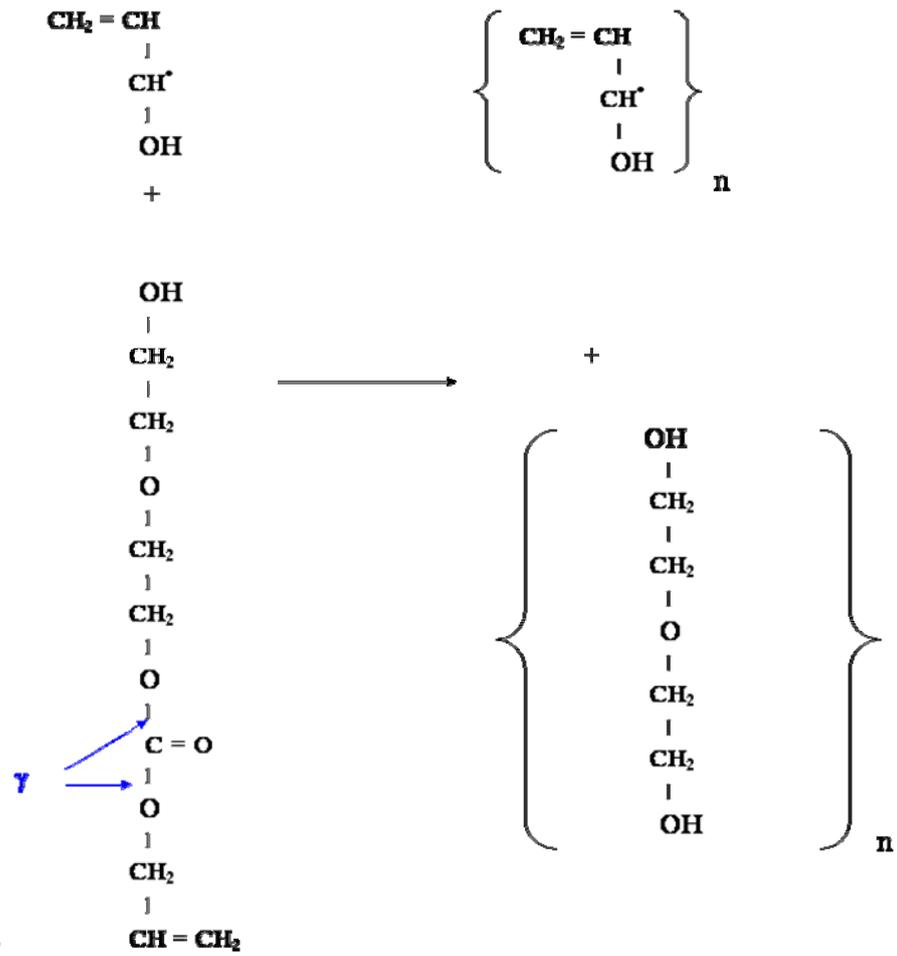


Figure 4.30 : Dégradation finale du CR-39 par rayonnement gamma.

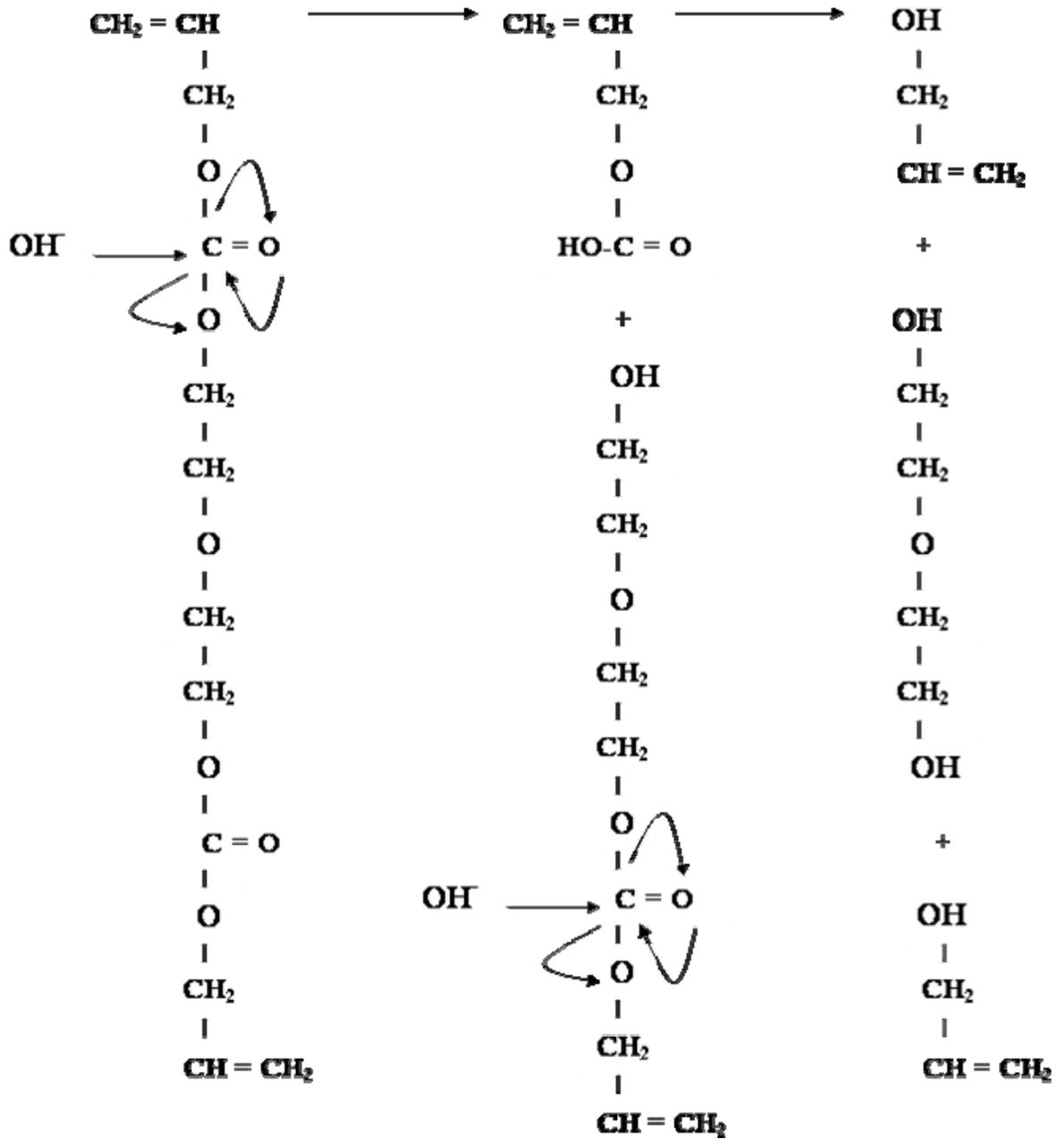


Figure 4.31 : l'effet de l'attaque chimique.

CONCLUSION

Les résultats qui découlent de la première partie de cette étude ont permis de déterminer les conditions optimales pour la réduction de la limite inférieure de détection pour un matériau détecteur de type CR-39 de grade standard (PMS). Il a été mis en évidence qu'un traitement à une pré-dose de 750 Gy associé à un pré-traitement chimique dans une solution PEW (20%) permet la réduction à plus de 50% de la limite de détection. De plus, La stabilité des réponses (dispersion du bruit de fond et efficacité d'enregistrement des traces de particules alpha) du matériau CR-39 de grade dosimétrique (PM355) devant celles de PMS a été observée.

Les variations des vitesses globales de dissolution du matériau (V_B) en fonction de la pré-dose pour différentes concentrations de la solution PEW ont permis de confirmer un résultat très important en chimie des radiations, sur le comportement du polymère CR-39 sous rayonnement. Ainsi, cette étude a montré qu'effectivement le polymère CR-39 se dégrade sous l'effet de l'irradiation selon les deux processus c.-à-d. par scission de chaînes et par réticulation en même temps et ceci en fonction de la dose.

Les résultats de l'étude des modifications physico-chimiques ont permis de confirmer que l'irradiation attaque au premier lieu les liaisons C-O du groupement carbonyle du polymère en dégageant le gaz CO conduisant à la formation d'un nouveau polymère alcool selon les résultats IRTF (production des OH). Ce nouveau polymère est probablement l'alcool poly allylique confirmé par l'analyse DSC (Cas du CR-39 irradié à 7500 Gy) avec en parallèle, la formation du DEG. Lorsque la dose d'irradiation augmente, les coupures les liaisons C-O du groupement éther du DEG deviennent de plus en plus importantes. Enfin et pour des très fortes doses, c'est le tour des liaisons C—C avec une augmentation des doubles liaisons confirmée par les résultats UV-visible et peut être formation des clusters indiquant la dégradation totale du polymère.

De même pour l'analyse de l'attaque chimique on a mis en évidence la présence du DEG résultant de l'hydrolyse alcaline des chaînes polymériques.

Enfin, il faut insister sur l'importance des résultats obtenus dans cette étude sur l'amélioration des caractéristiques dosimétriques du CR-39 pour une application en dosimétrie et en spectrométrie des rayonnements d'une part et sur la compréhension des phénomènes régissant les mécanismes de formation des traces dans les détecteurs solides d'autre part.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- α : Noyau d'hélium
- β : Electron négatif (β^-) ou positif (β^+)
- X et γ : Photons formés par les phénomènes physiques
- N : Particules élémentaires non chargées
- [A] : Activité, nombre de désintégrations par seconde au sein d'une substance radioactive.
- Bq : unité de [A], le Becquerel
- [D] : Dose absorbée, c'est l'énergie communiquée à la matière par unité de masse.
- Gy : unité de [D], le Gray
- h : Constante de Planck
- ν : Fréquence
- λ : Longueur d'onde
- V_B : Vitesse d'attaque globale
- V_T : Vitesse d'attaque

REFERENCES

1. Tabata., Itoy.Y, Tagawa.S, “Handbook of Radiation Chemistry”, CRC Press, (1991).
2. Henley.E.J, Johnson .E.R, “The Chemistry and Physics of High Energy Reactions” University press, Washington D.C., (1969), p10.
3. Bourgeois. C, “ Interaction Particule Matière, Techniques de l’Ingénieur, vol AF-3530
4. Blanc. D, Physique Nucléaire, 2^{ème} édition, Ed.Masson (1991).
5. Enge. H.A., “ Introduction à la Physique Nucléaire”, Masson & Cie,(1972).
6. Carter. G., “Ion Implantation in Semi-Conducteurs. ”, 11, Londre (1976).
7. Waligorski. M.P.R., Hamm R.N., Katz. R., “The Radial Distribution of Dose Around the Path of Havy Ion in Liquid Water”, Nucl.,Tracks Radiat, MEAS.,11(6),(1986) 309-319,.
8. Sasuga T., Kwanishi S., Nishii. M.et Al., “Effect of Ion Irradiation on the Mechanical Properties of Several Polymers”, Radiat.phys.Chem, 37(1), (1991).135-140,
9. Makhlis.F.A, “Radiation Physics and Chemistry of Polymers”, john Wiley and Sons,New york, ,(1975), chapitre3.
10. Charlesby. A., “Atomic Radiation and Polymers”, Pergamon Press, (1960).
11. Venkatesant. T, Calcagno. L., Elman. B.S et Al., “Ion Beam Effects in Organic Molecular Solids and Polymers, Ion Beam Modification of Insulators”, Ed.Mazzoldi & Arnold, (1987), ch8.Elsevier.
12. Chapiro. A., “General Consideration of Radiation Chemistry of Polymers” , Nucl.Instrum.Meth.B, ,(1995).105,5-7

13. Tabata.Y, B.Saito, "Macromol.Chem.", (1964). 76, 8
14. Dole.M., "The Radiation Chemistry of Macromolecules", Voll, Academic Press, New York (1972).
15. Chapiro. A et Legri. P, « Eur.Polym.j. », (1989) 25, 3,305
16. Chapiro.A, "Radiation Chemistry of Polymers Systems", Interscience Publisher, (1962).
17. Balanzate. E.,Betz.N., Bouffard. S., "Swift Heavy Ion Modification of Polymers", Nucl.Instrum.Meth.B, (1995). 105, 46-54,
18. Calcagno. L., Compagnini.G.,Foti. G., "Structural Modification of Polymers, Film by Ion Irradiation", Nucl, Instrum.Meth.B, (1992),65,413-422.
19. Chapiro.A, "Chemical Modifications in Irradiated Polymers", Nucl. Instrum. Meth. B, (1998), 32,111-114.
20. Picq.V., Balanzate.E., "Ion-Induced Molecular Emission of Polymers":Analytical Potentialites of IRTF and Mass Spectroscopy, Nucl.Instrum.Meth.B,(1999),151,76-83.
21. Chapiro.A, "Nucl.Instr.and Meth.in Physic Research", North-Holland, Amserdam (1988), B 32,111.
22. Clough. R.L., Gillen K.T.,Malone. G.M. et al., "Color Formation in Irradiated Polymers", Radiat.Phys.Chem.,(1996) 48,583-594.
23. Oshima A.,Ikeda. S.,Seguchi. T.et al., "Change of Molecular Motion of Polytetrafluoroethylene(PTFE) by Irradiation Induced Crosslinking Radiat.", Phys.Chem., (1997),49,581-588.
24. Lappanu. ,Geissler. U.,Lunkwitz. K. , "Modification Polytetrafluoroethylene by Elecron Beam Irradiation in Various Atmosphere", Nucl. Instrum. Meth. B, (1999), 151,222-226.
25. Pauwels. J., Van Gestel. J., Van Decastelee. C.et al., "Irradiation test of Thin Substrate Materials for Nuclear targets", Nucl.Instrum.Meth.A, (1985), 236,651-654,.
26. Gedde. U.W.,Pellfolk.K., Braun. M, et al., "Ion Irradiation of Polypropylene", j.Appl.Polym.Sci., (1990),39,477-482.

27. Birkinshaw.C, Buggy.M, Daly. S , “Polym. Degrad.and Stability”, (1988) 22,285.
28. Fleisher R.L, Price P.B., Walker R.M. and Hubbard “Track registration in various solid state nuclear track detectors”. Phys. Rev 133A, (1964) pp. 1443-1449.
29. Fleisher R.L, Price P.B. and Walker R.M.. “Tracks of charged particles in solids”, Science, N° 149, (1965) pp.383-393.
30. Fleisher R.L, Price P.B.and Walker R.M. “The Ions Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particules Tracks in Solids” J.Appl.Phys.36, (1965) p.3645.
31. Benton E.V., “On Latent Track Formation in Organic Nuclear Charged Particle Track Detectors” Radiat.Effects 2 (1970) pp.273-280.
32. Katz R. et Kobetich E. J. “Formation of etchable tracks in Dielectrics“. Phys. Rev 170, (1968) pp. 401-405.
33. Fleisher R.L, Price P.B.and Walker R.M. “Nuclear Tracks in Solids:Principales and Applications.” (1975).University Of California Press, Berkeley.
34. Durrani S.A. and Bull R.K., “Solid State Nuclear Track Detection, Pergamon, Press.” (1987).New York.
35. Toulemonde. M., Dufour.C., Paumier.E., “Transient thermal after a high energy ion irradiation of amorphous metals and semi-conductors”.Phys.Rev.B16 (1992)pp.14362,
36. Meftah.A.” Dommage induit par les ions lourds dans les isolants par dépôt d'énergie électronique”. Thèse Doctorat Es physique, (1993).
37. Monnin M., “Visualisation of Latent Damage Trails. ”, Nucl.Inst.Methods173 (1980), pp1-10.
38. Somogyi G. and Hunyadi I. "Etching Properties of the CR-39 polymer Nuclear Track Detector". Proceed. of the 10th Intl. Conf. on SSNTD. Lyon,(july, 1979) 2-4, p. 443.
39. Blanford G.E., Walker R.M.and Wefel I.P. “Track etching Parameters for Plastics.”, Radiat.Effects 3 (1970), pp.267.
40. Enge.W., Grabish K. Beaujean .R. and Bartholoma K.P., “Etching Behaviour of a Cellulose Nitrate Plastic Detector Under Various Etching Conditions”. Nucl. Instr. Meth. 115, (1974), pp.263.

41. Hilderbrand D. and Benton E. "The Chemical Etching Behaviour of Cellulose Nitrate" .Nucl.Tracks. 4,(1980) pp. 77-82,
42. Gruhn J.A., Li W.K., Benton E., Cassou R.M. and Johnson C.S. " Etching Mechanisms and Behaviour of Polycarbonate in Hydroxyde Solution, Lexan and CR-39." Proc.10th Intl. Conf. SSNTD. Lyon-July,2-6, (1979).
43. Djeflal .S. " Etude expérimentale des détecteurs solides de traces nucléaires : Applications a la dosimétrie des neutrons, a la dosimétrie alpha et aux mesures du radon dans le sol", Thèse Doctorat Es physique, (1995).
44. Fleisher R.L. and Price P.B. "Tracks of Charged Particles in High Polymers". Science N° 140, (1964) pp. 1221-1222,
45. Fromm Michel, "Evaluation des potentialités d'un polymère isotrope(CR39) en tant que détecteur de traces nucléaires pour la dosimétrie neutron et microcartographie alpha. " Thèse Université de Franche-Comté, N° D'ordre 181, 1990.
46. Lembo L. "Results of a survey of backgrounds of etched track neutron dosimeters organised by EURADOS-CENDOS in 1988". ENEA report PAS-FIBI-DOSI(89-1), (1989).
47. Fujii . M and Yokota.R. "Thermosetting resins for nuclear tracks detection", Nucl. Tracks, Vol. 12, N° 1-6, (1986) pp. 55-59
48. Portwood.T, Turner. T.W, Fewes.A.P, " Kinetics and control of polymerizing CR-39", Nucl.Tracks Radiat. Meas. Vol. 8, N° 1-4, (1984) pp.155-159,
49. Stejny J., "The polymer physics of CR-39 : the state of understanding" Radiat. Protect. Dosim., Vol. 20, N° 1-2, (1987) pp. 71-75.
50. Yang.C.S, Davis.C.R, Groeger.J.H , Huang.S.J., Johnson.J.F, Hadlock D.E, Parkhurst.M.A, "Structure property correlation for CR-39 polycarbonate in dosimetry", Nucl.Tracks Radiat. Meas, Vol. 12, N° 1-6, (1986) pp. 547-551.
51. Stejny.J. et Portwood.T, "A study of the molecular structure in CR-39", Nucl.Tracks Radiat. Meas, Vol. 12, N° 1-6, (1986) pp.121-125.
52. Darraud. C. "Etude des propriétés physiques du CR39 sous irradiation (γ , protons)-Influence des conditions de polymérisation-Application à l'optique guidée".Thèse Université Paul Sabatier Toulouse, (1993).

53. Fantuzzi E. ,Boschung M. Fiechtner A., Hoffmann J. et Stockes R. "Inter-comparaison among fast neutron dosimetric services using PADC material of different composition", Vol. 36, N° 1-6, (2003) pp. 487-492.
54. ICRP. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRPpub. 60, Oxford, Pergamon Press (1991).
55. Lounis-Mokrani Z., Fromm M., Chambaudet A. and Allab M. " Characterisation of Chemical and Optical Modifications Induced By 22.5 MeV Proton Beams in CR-39 Detectors",. Radiat. Meas. Vol 36 (2003) pp 615-620.
56. Lounis Z. "Distribution de la dose autour de la trajectoire d'une particule chargée " Rapport Interne CRNA-DOS-1 (Janvier 2001).

