



**HAL**  
open science

# Matériaux irradiés-Application en Dosimétrie Nucléaire

Kh. Farah

► **To cite this version:**

Kh. Farah. Matériaux irradiés-Application en Dosimétrie Nucléaire. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir-Tunisie, 2014. tel-02151393

**HAL Id: tel-02151393**

**<https://theses.hal.science/tel-02151393>**

Submitted on 8 Jun 2019

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

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

Public Domain



# **Habilitation Universitaire**

## ***Spécialité : Physique***

Khaled Farah

## **Matériaux irradiés-Application en Dosimétrie**

### **Nucléaire**

***Soutenue le 29 novembre 2014 devant le jury suivant :***

Président : Prof. Mohamed Oumezzine

Rapporteur : Prof. Abdelaziz Bouazizi

Rapporteur : Prof. Adel Kalboussi

Examineur : Prof. Radhouane Chtourou

Examineur : Prof. Ahmed Hichem Hamzaoui

## *Remerciements*

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur *Mohamed OUMIZZINE*, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en Présidant de Jury de mon Habilitation.

Je remercie vivement Monsieur *Abdelaziz Bouazizi* Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette Habilitation et pour les remarques pertinentes qui m'ont amené à reconsidérer le plan de l'habilitation. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, sa gentillesse, encouragement et ses qualités humaines.

Je remercie vivement Monsieur *Adel Kalboussi* Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette Habilitation et pour sa disponibilité et son apport personnel dans l'amélioration du manuscrit.

Je remercie aussi Messieurs *Radhouane Chtourou* Professeur au Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie Technopole Borj Cédria et *Ahmed Hichem Hamzaoui* Professeur au Centre National de Recherche en Sciences des Matériaux, Technopole Borj Cédria pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de juger ce travail malgré leurs préoccupations multiples. Qu'ils trouvent dans ce travail l'assurance de ma sincère reconnaissance.

Je remercie également mon collègue et ami Monsieur *Faouzi Hosni* Maître de Conférence du Centre National des Sciences et Technologie Nucléaire de Sidi-Thabet pour son soutien et pour ses conseils scientifiques.

Enfin, je voudrais exprimer à toute *ma famille* pour le soutien qu'elle m'a apporté en toute circonstance. Qu'elle trouve dans ce travail le témoignage de mon affection.

# Sommaire

Sommaire.....	i
Liste des Figures.....	iv
Liste des tableaux.....	ix
Introduction Générale.....	1
<b>Thème 1 : Effet d'irradiation dans des verres silicatés : Application en dosimétrie des rayonnements ionisants</b> .....	6
Introduction.....	6
<b>Partie 1 : Travaux de thèse</b> .....	7
<i>Étude par spectroscopie Optique UV-Vis et RPE de l'effet d'irradiation gamma sur des verres silicatés</i> .....	7
<b>1.1.1-Verre silicaté non dopé</b> .....	7
<b>1.1.2-Verre silicaté dopé par l'Argent</b> .....	11
<b>1.1.3-Application en dosimétrie des rayonnements ionisants</b> .....	15
Conclusion de la première partie.....	16
<b>Partie 2 : Travaux d'habilitation</b> .....	16
<i>Etude par thermoluminescence de l'effet d'irradiation gamma sur un verre silicaté dopé par échange ionique Cu<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup></i> .....	16
<b>1.2.1-Thermoluminescence du verre non- dopé</b> .....	16
<b>1.2.2-Thermoluminescence des verres dopés au cuivre par échange ionique</b> .....	18

<b>Conclusion de la deuxième partie</b> .....	34
<b>Références bibliographiques</b> .....	34
<b>Production scientifique relative au thème 1</b> .....	37
<b>Thème 2 : Effets d’irradiation dans les matériaux organiques : Application pour la mesure des doses fortes</b> .....	39
<i><b>Partie 1 : Effet du fractionnement de la dose sur la réponse des dosimètres Harwell PMMA (polyméthacrylate de méthyle</b></i> .....	39
<b>2.1.1-Le dosimètre Harwell PMMA type Red Perspex 4034</b> .....	41
<b>2.1.2-Le dosimètre Harwell PMMA type Gammachrome YR</b> .....	46
<b>Conclusion de la première partie</b> .....	53
<i><b>Partie 2 : Caractérisation d’un polyéthylène de grade médical pour la dosimétrie des doses élevées</b></i> .....	54
<b>2.2.1- Caractérisation par spectrométrie RPE</b> .....	54
<b>2.2.2- Caractérisation par spectrométrie FTIR</b> .....	68
<b>Conclusion de la deuxième partie</b> .....	82
<i><b>Partie 3 : Application du sucre en dosimétrie des rayons gamma</b></i> .....	83
<b>2.3.1- Dosimétrie par conductivité électrique</b> .....	84
<b>2.3.2- Dosimétrie par conductivité électrique à haute fréquence</b> .....	88
<b>2.3.3- Dosimétrie par pH-métrie</b> .....	91
<b>Conclusion de la troisième partie</b> .....	95
<b>Références bibliographiques</b> .....	96
<b>Production scientifique relative au thème 2</b> .....	100
<b>Annexe A : Dosimétrie des rayonnements</b> .....	A-1
<b>1-Interaction des rayonnements ionisants avec la matière</b> .....	A-1

<b>2-Notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements ionisants</b> .....	A-8
<b>Références bibliographiques</b> .....	A-19
<b>Annexe B : Les défauts d'irradiation dans les solides amorphes</b> .....	B-1
<b>1-Défauts ponctuels dans un solide</b> .....	B-1
<b>2- Défauts d'irradiation dans les verres de silice</b> .....	B-3
<b>3- Effet d'irradiation sur le polyéthylène</b> .....	B-7
<b>Références bibliographiques</b> .....	B-13

## Liste des figures

**Figure 1.1:** Spectres d'absorption du verre de silicate irradié au rayonnement gamma à 10 kGy. Chaque pic est ajusté par une Gaussienne.

**Figure 1.2:** Courbe de réponse du verre de silicate irradié au rayonnement gamma

**Figure 1.3 :** Spectre RPE du verre irradié aux électrons avec une dose de 1000 kGy.

**Figure 1.4 :** Effet du recuit isochrone sur le spectre RPE d'un verre silicate irradié aux électrons pour une dose de 1000 kGy.

**Figure 1.5 :** Effet de l'échange ionique à 0,25%  $\text{AgNO}_3$  sur l'intensité des spectres RPE (trous piégés NBOHCs) des verres irradiés à 50 kGy

**Figure 1.6 :** Spectres d'absorption des verres échangés à 1%  $\text{AgNO}_3$ : (a) irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy, (b) irradié à 250 kGy suivit d'un recuit à 550°C pour 60 min et (c) recuit à 550°C pour 60 min

**Figure 1.7 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 1%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  aux doses indiquées et recuit à 550°C pendant 60 min

**Figure 1.8 :** Effet de l'échange ionique à 0,25%  $\text{AgNO}_3$  sur la stabilité des trous piégés NBOHCs des verres irradiés à 20 kGy

**Figure 1.9 :** Thermogrammes des échantillons de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 0,1 et 100 kGy et représenté sur une échelle logarithmique.

**Figure 1.10 :** Réponse thermoluminescente de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 5-100 kGy.

**Figure 1.11:** Spectres RPE d'un échantillon de verre dopé et d'un échantillon non dopé

**Figure 1.12:** Thermogrammes des échantillons de verre dopés (950°C-60min-1%) irradiés par rayonnement gamma dans la gamme 5-100 Gy et représenté sur une échelle logarithmique.

**Figure 1.13:** Séparation des bandes du thermogramme de verre dopés (950°C-60min-1%) et irradié à 10 Gy au rayonnement gamma. Chaque bande est ajusté par une Gaussienne.

**Figure 1.14:** Réponses thermoluminescentes relatives aux deux pics calculés par modélisation gaussienne d'un verre échangé à (950°C-60min-1%) et irradiés par rayonnement gamma entre 1-100 Gy.

**Figure 1.15:** Thermogrammes des échantillons de verre dopés (830°C-30min-40%) irradiés par rayonnement gamma.

**Figure 1.16:** Thermogramme d'un échantillon de verre dopés (830°C-60min-50%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

**Figure 1.17:** Thermogramme d'un échantillon de verre dopés (870°C-30min-10%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

**Figure 1.18:** Effet de l'irradiation sur l'évolution des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les trous piégés NBOHC dans un verre échangé (830°C-30min-40%).

**Figure 1.19:** Réponse thermoluminescente du pic1 (170°C) de verre dopé (830°C-390min-40%) irradiés par rayonnement gamma entre 1-40 kGy.

**Figure 1.20:** Réponse thermoluminescente du pic2 (255°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-2 kGy.

**Figure 1.21:** Comparaison des courbes de réponse thermoluminescente des verres échangés ioniquement pour différents conditions de températures, de temps et de concentrations de CuSO<sub>4</sub> et irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

**Figure 1.22:** Comparaison des courbes de réponse thermoluminescente des verres échangés ioniquement à 870°C pour différents conditions de temps et concentrations de CuSO<sub>4</sub> et irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-100 kGy.

**Figure 2.1 :** Dosimètres Red-Perspex et Gammachrome YR irradiés et non irradiés

**Fig.2.2 :** Stabilité post-irradiation à court terme des dosimètres GammaChrome YR irradié sans fraction unique à une dose de 0,2 kGy. Une fonction cinétique consécutif du premier ordre a été utilisés pour ajuster les données expérimentales.

**Fig.2.3:** Stabilité post-irradiation à court terme des dosimètres GammaChrome YR irradié sans fraction unique à une dose de 2 kGy. Une fonction cinétique consécutif du premier ordre a été utilisés pour ajuster les données expérimentales

**Fig.2.3:** Les rapports des absorbances spécifiques (fractionnés sur non fractionnés) du dosimètre Gammachrome irradiés pour la même dose totale de 0,2 kGy pour les temps de fractionnement de 0,5, 1, 2 et 24 heures.

**Fig.2.4:** Les rapports des absorbances spécifiques (fractionnés sur non fractionnés) du dosimètre Gammachrome irradiés pour la même dose totale de 2 kGy pour les temps de fractionnement de 0,5, 1, 2 et 24 heures.

**Figure 2.5:** Spectres RPE du PE non irradié et irradié par rayons gamma avec une dose de 80 kGy.

**Figure 2.6 :** Spectre RPE à la température ambiante du polyéthylène immédiatement après irradiation dans l'air (—) superposée à la ligne unique (...) du spectre peroxyde radicale. Avec la seule ligne obtenue après 100 jours de vieillissement dans l'air.

**Figure 2.7 :** Spectres RPE des échantillons de PE irradiés aux rayons gamma et aux électrons accélérés à 25 kGy.

**Figure 2.8:** Evolution du signal RPE du radical Alkyle dans la plage de dose 5-118 kGy. Une équation linéaire est utilisée pour ajuster les données expérimentales :  $Y = 2283,7 + 105,58.X$ .

**Figure 2.9:** Evolution du signal RPE du radical Peroxyde dans la plage de dose 5-118 kGy. Un modèle de deux fonctions cinétiques du 1er ordre est utilisé pour ajuster les données expérimentales :  $Y = 8561,57. [1-EXP (- 0,0116.D)] + 8238,54. [1-EXP (- 0,0066.D)]$

**Figure 2.10:** Evolution du spectre RPE du polyéthylène irradié à 80 kGy en fonction du temps post-irradiation.

**Figure 2.11:** Effet du recuit isotherme (80°C) pour des temps variant de 5 à 30 minutes sur le spectre RPE du PE irradié aux rayonnements gamma pour une dose de 80 kGy.

**Figure 2.12:** Effet du recuit isochrone sur le spectre RPE du PE irradié aux rayonnements gamma pour une dose de 80 kGy.

**Figure 2.13:** Effet de l'environnement d'irradiation (Présence de l'O<sub>2</sub>) sur l'intensité du spectre RPE du PE pour les doses 50 et 100 kGy.

**Figure 2.14:** Effet de l'environnement d'irradiation et la dose sur la nature l'intensité du spectre RPE des échantillons de PE irradiés avec un faisceau d'électrons accélérés 2.2 MeV.

**Figure 2.15:** Effet de l'atmosphère d'irradiation sur la stabilité du radical Alkyle pour des échantillons de PE irradiés à 500 kGy par faisceau d'électron accélérés et stocké à température ambiante.

**Figure 2.16:** Evolution en fonction de la dose des spectres d'absorption FTIR de la bande carbonyle de cétone à  $1716\text{ cm}^{-1}$ .

**Figure 2.17:** Evolution en fonction de la dose des spectres d'absorption FTIR de la bande transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$ .

**Figure 2.18:** Spectres FTIR de la bande d'absorption transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$  irradié à 500 kGy dans l'air et dans He.

**Figure 2.19:** Spectres FTIR de la bande d'absorption cétone de carbonyle à  $1716\text{ cm}^{-1}$  irradié à 500 kGy dans l'air et dans He.

**Figure 2.20 :** Les courbes de réponses aux doses d'irradiation dans l'air et dans l'azote pour la bande d'absorption transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$ .

**Figure 2.21 :** Les courbes de réponses aux doses d'irradiation dans l'air et dans l'azote pour la bande d'absorption carbonyle de cétone à  $1716\text{ cm}^{-1}$ .

**Figure 2.22 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $965\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans l'air à 300 kGy.

**Figure 2.23 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $965\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans  $\text{N}_2$  à 300 kGy.

**Figure 2.24 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $1716\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans l'air à 300 kGy.

**Figure 2.25 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $1716\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans  $\text{N}_2$  à 300 kGy.

**Figure 2.26 :** Conductivité électrique des solutions de sucre (20%) en fonction de la dose absorbée dans la gamme de dose 10-300 kGy.  $Y=11.60 + 0.69X$  est l'équation utilisée pour un ajustement linéaire.

**Figure 2.27 :** Evolution de la conductivité électrique de la solution de sucre après irradiation à 25 kGy jusqu'à 50 heures.

**Figure 2.28 :** Effet de la température durant l'irradiation sur la conductivité électrique des solutions aqueuses de sucre irradié 5 kGy.

**Figure 2.29 :** Système de mesure de conductivité à haute fréquence

**Figure 2.30 :** Réponse oscillométrique des solutions de sucre (20%) en fonction de la absorbé dans la gamme de dose 0.1-160 kGy.  $Y = 2487.33 + 764.5 X^{0.53}$  : équation, en loi de puissance, utilisée pour ajuster les données.

**Figure 2.31 :** Evolution de la conductivité à haute fréquence des solutions aqueuses de sucre (20% (m/m)) irradié à 20 kGy en fonction du temps après l'irradiation.

**Figure 2.32 :** Variation de pH de la solution aqueuse de sucre (20%) en fonction de la dose absorbée dans l'intervalle de dose de 0,1 à 110 kGy. Encart: réponse de pH dans la gamme de dose utile de 0,1 à 10 kGy. Fonction cinétique décroissante de second ordre est utilisée pour ajuster les données expérimentales.

**Figure 2.33 :** Evolution du pH pendant 22 h après l'irradiation. La somme de deux fonctions cinétiques de premier ordre de décroissance est utilisée pour ajuster les données expérimentales avant les 16 premières heures:  $\text{pH} = 3,65 + 0,32 * \text{EXP} (-t/0.122) + 0,24 * \text{EXP} (-t/11.6)$

## Liste des tableaux

**Tableau 1.1 :** Résultats de séparation des bandes des thermogrammes des verres irradiés aux rayonnements gamma.

**Tableau 1.2 :** Sensibilité des verres dopés dans le domaine des faibles doses.

**Tableau 1.3 :** Sensibilité des verres dopés dans le domaine des doses fortes.

**Tableau 2.1:** *Expériences à réaliser.*

**Tableau 2.2:** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 10 kGy en une seule fraction.*

**Tableau 2.3:** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 40 kGy en une seule fraction.*

**Tableau 2.4 :** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 10 kGy en cinq fractions.*

**Tableau 2.5 :** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 40 kGy en cinq fractions.*

**Tableau 2.6:** *Paramètres d'ajustement des données expérimentales des absorbances obtenues à différents temps pour les dosimètres irradiés à 0.2 kGy avec un fractionnement de durée variant de 0.5 à 24 heures.*

**Tableau 2.7:** *Paramètres d'ajustement des données expérimentales des absorbances obtenues à différents temps pour les dosimètres irradiés à 2 kGy avec un fractionnement de durée variant de 0.5 à 24 heures.*

**Tableau 2.8 :** *Effet du débit de dose sur la réponse des films de polyéthylène*

**Tableau 2.9:** *Récapitulatif des principaux résultats rapportés dans la littérature sur la stabilité post-irradiation des films polyéthylène et plusieurs types de dosimètres commerciaux à base de polymère.*

## **Introduction Générale**

---

Le traitement par rayonnement ionisant est une technologie qui permet, en exposant des produits à des rayonnements gamma (issu du cobalt 60), soit à des rayons X, soit à un faisceau d'électrons accélérés, d'améliorer et/ou de garantir certaines de leurs caractéristiques [1,2]. Les rayonnements permettent de résoudre certains problèmes technologiques et le nombre de leurs applications dans la société moderne a augmenté considérablement.

En agro-alimentaire, cette technologie a pour but l'augmentation de la durée de conservation du produit en lui assurant une qualité optimale sur le plan de l'hygiène sans qu'il n'y ait altération des valeurs nutritives ou des caractères organoleptiques. Il convient de rappeler qu'il n'y a aucun risque nucléaire pour l'aliment ; notamment, la contamination radioactive ou la radioactivation [3]. De même, les produits traités ne présentent aucune potentialité toxique pour le consommateur [3-6]. Les effets positifs (amélioration de la qualité hygiénique, de la durée de conservation,...) dépendent de la «dose» appliquée, mesurée en Gray (Gy) : 1Gy correspond à l'absorption d'une énergie d'un joule par kilogramme de matière traitée. Il est ainsi possible d'inhiber la germination (0,04 à 0,10 kGy), d'empêcher les insectes de se reproduire (1 à 3 kGy), de supprimer partiellement ou totalement la charge microbienne (1à 4 kGy), de détruire les germes pathogènes comme le fait une pasteurisation (1 à 6 kGy) ou même de stériliser (15 à 50 kGy).

En 1981, un comité mixte d'experts (AIEA/FAO/OMS) a conclu que l'ionisation des denrées alimentaires ne comporte aucun risque jusqu'à une dose de 10 kGy [5]. En 1997, un groupe d'étude (AIEA/FAO/OMS) a décidé de lever la barrière des 10 kGy sans fixer de limite toxicologique ou nutritionnelle [6].

Dans d'autres secteurs, les effets recherchés sont par exemple stériliser les dispositifs médicaux à usage unique, traiter les revêtements et les peintures à base de matières plastiques, réticuler les matériaux d'isolation en plastique; rendre les matières plastiques thermorétractables, renforcer les fibres de caoutchouc pour la fabrication des pneus, greffer un monomère sur un polymère, dégrader des polymères, colorer des verres et traiter les eaux usées et les effluents.

Le développement des procédés d'irradiation nécessite l'étude et la mise au point de sources de rayonnements parfaitement caractérisées et adaptées aux produits à traiter [2]. Les sources radioactives utilisées sont principalement le Cobalt 60 (émetteur gamma de 1,17 et 1,33 MeV). Les accélérateurs peuvent être utilisés soit pour créer un faisceau d'électrons, soit comme

## ***Introduction Générale***

générateur de rayonnement X. Ce rayonnement X est obtenu par freinage des électrons dans une cible de conversion (Bremsstrahlung). L'énergie maximale autorisée est fixée à 5 MeV pour les rayonnements électromagnétiques et à 10 MeV pour une ionisation aux électrons afin de ne pas activer le produit traité [7-9]. Schématiquement, les rayonnements électromagnétiques (X et  $\gamma$ ) permettent le traitement de produits épais (quelques dizaines de cm pour un produit de densité 1), alors que les électrons sont utilisés selon leur énergie pour des épaisseurs de quelques mm à quelques cm. Pour une dose donnée, les temps de traitement dépendent de la puissance des installations d'irradiation.

Une activité de quelques Méga Curies (MCi) pour les sources radioactives et une puissance allant jusqu'à quelques centaines de kilowatts (kW) pour les accélérateurs sont des ordres de grandeurs utilisés dans l'industrie. Généralement les durées de traitement sont de l'ordre de l'heure pour une irradiation aux rayonnements X et  $\gamma$ , et de l'ordre de la seconde dans le cas des électrons.

Les irradiateurs au Cobalt 60, bien qu'ayant l'avantage de pouvoir traiter les produits en palettes entières, présentent un certain nombre d'inconvénients liés notamment à la mise en œuvre de grandes quantités de matière radioactive dont l'activité décroît annuellement de 12,3 % ( $T_{1/2} = 5,27$  ans). Par ailleurs, lors d'un traitement ionisant par palette entière, il apparaît une hétérogénéité de dose déposée très importante. A condition d'optimiser le conditionnement du produit [10,11].

Dans toutes les applications industrielles du radiotraitement, le contrôle et la précision du dépôt de dose sont d'une extrême importance, il est indispensable de développer des systèmes dosimétriques permettant l'amélioration du contrôle des procédés, tant au niveau des paramètres physiques de l'irradiateur qu'au niveau du produit lui même.

La mesure de la dose absorbée comporte l'utilisation d'un système dosimétrique qui se compose non seulement des dosimètres physiques ou chimiques bien établis mais également de l'instrument qui mesure l'effet induit par le rayonnement dans le matériaux dosimètre (par exemple, spectrophotomètres, spectromètres à résonance paramagnétique électronique (RPE), spectromètre à photoluminescence, thermoluminescence,..) et leurs étalons de référence associés (tels que des étalons de longueur d'onde et d'absorbance), et de la procédure d'utilisation du système [12]. L'instrument de mesure doit être bien caractérisé, de sorte qu'il donne des résultats reproductible et précis.

## ***Introduction Générale***

Tout effet induit par rayonnement (également appelé la réponse du dosimètre) s'il est reproductible et mesurable peut, en principe, être employé en dosimétrie. Ainsi une caractérisation complète est tout à fait essentielle avant d'employer n'importe quel système dosimétrique pour la mesure de dose [12,13].

La caractérisation d'un système dosimétrique consiste à étalonner le système dosimétrique, établir la traçabilité par rapport aux étalons nationaux ou internationaux, déterminer l'homogénéité des lots des dosimètres, et comprendre et mesurer les effets des quantités d'influence sur les performances du système de dosimétrie. La réponse de presque chaque type de dosimètre est influencée par divers paramètres externes à un degré variable [9,12,13]. Cet effet devrait être soigneusement étudié et son impact sur la réponse du dosimètre doit être réduit au minimum ou corrigé. Par exemple, si le système dosimétrique est employé pour une mesure de dose à une température différente que celle pour laquelle il a été étalonné, la réponse du dosimètre doit être corrigée avant de l'employer pour déterminer la valeur de la dose. La réponse d'un dosimètre après l'irradiation change souvent avec du temps. L'étude de l'influence de la durée de stockage des dosimètres entre l'irradiation et leur dépouillement par l'instrument de mesure paraît naturelle dans certains cas, par exemple, lors de la caractérisation d'une installation d'ionisation où le travail de dépouillement peut être long.

Presque tous les systèmes dosimétriques présentent quelques inconvénients limitables pour leur usage. Un système dosimétrique pour l'industrie doit être facile à utiliser, rapide à mesurer et à coût réduit. Parmi ces systèmes dosimétriques, le système RPE/Alanine est reconnu internationalement comme étant une méthode de référence en métrologie des rayonnements ionisants. Cette technique est généralement employée grâce à son domaine de mesure étendue, son incertitude relativement peu élevée et sa mesure non destructive. Cependant, son coût élevé réduit son utilisation dans les applications de routine.

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail d'habilitation qui a pour objectif d'étudier la sensibilité aux rayonnements ionisants de plusieurs matériaux organiques et inorganiques tels que le saccharose, le polyéthylène et des verres silicatés en vue de développer des nouveaux systèmes dosimétriques simples, précis, stables et peu coûteux.

Le manuscrit est composé de deux thèmes, une introduction générale, une conclusion générale et deux annexes A et B.

## ***Introduction Générale***

Le premier thème est subdivisé en deux parties. Dans la première partie j'ai résumé mes travaux de thèse de doctorat intitulé « Études spectroscopiques des verres irradiés : Application en Dosimétrie Nucléaire ». Dans la deuxième partie, j'ai présenté une étude sur la sensibilité de réponse thermoluminescente au rayonnement gamma d'un verre silicaté dopé au cuivre par la technique des échanges ioniques  $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$  pour différentes concentrations et plusieurs conditions de dopage en vue d'application dosimétrique.

Le deuxième thème intitulé « Effets d'irradiation dans les matériaux organiques : Application pour la mesure des doses fortes » est subdivisé en trois parties. Dans la première partie nous présentons les résultats obtenus de l'effet de fractionnement, effet pas beaucoup étudié dans la littérature, sur la réponse des dosimètres PMMA Red Perspex 4034 et Gammachrome YR et leurs limitations comme dosimètres de contrôle de routine. La deuxième partie est dédiée à l'étude des propriétés dosimétriques des espèces créées par les radiations ionisantes (rayons gamma et faisceau d'électrons accélérés) dans un polyéthylène de grade médical par deux techniques de caractérisation différentes et complémentaires : la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La dernière partie du deuxième thème est consacré à l'application du saccharose en dosimétrie des rayonnements ionisants de doses élevées par irradiation avec des rayons  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$ . Nous présentons les résultats des mesures obtenus par la conductivité électrique, le pH-métrie et l'oscillométrie des solutions aqueuses des échantillons de sucre irradié sous forme solide.

La première annexe A est consacrée à une étude bibliographique sur l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière et les notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements. Dans l'annexe B, nous avons rappelé quelques notions sur des défauts d'irradiation dans les solides, l'accent a été mis sur les processus de création des défauts dans les verres à base de silice et dans le polyéthylène. L'ensemble de ces résultats bibliographiques constituera un point de départ et la base pour comprendre, interpréter et discuter nos résultats expérimentaux le long de cette habilitation.

## ***Introduction Générale***

### **Références bibliographiques**

- [1] BALESTIC, F., 1995. Rayonnements et Traitements Ionisants Ed. Masson, Paris.é
- [2] APPIA, (1988) : Code de bonne pratique pour le contrôle dosimétrique du traitement ionisant des denrées alimentaires, Association pour la Promotion Industrie Agriculture, Edition Chiron
- [3] Josephson, E. S., 1983. An historical review of food irradiation. J. Food Safety. 5, 161-190.
- [3] Diehl, J.F., 1995. Safety of irradiated Foods, 2<sup>nd</sup> Edition. Marcel Dekker Inc., New York, p. 189.
- [4] WHO, 1994. Safety and Nutritional Adequacy of Irradiated Food. World Health Organization, Geneva.
- [5] WHO/FAO, 1988. Food Irradiation. A Technique for Preserving and Improving the safety of Food. World Health Organization in collaboration with the Food and Agriculture Organization, Geneva.
- [6] WHO, 1999. High – Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiated with Dose above 10 kGy. WHO Technical Report Series 890. World Health Organization, Geneva.
- [7] WHO/FAO, 1984. Codex General Standard for Irradiated Foods and Recommended International Code of Practice for the Operation of radiation facilities used for the Treatment of Food, Codex Alimentarius, Vol. 15, WHO/FAO, Rome.
- [8] WHO, 1981. Wholesomeness of Irradiated Food, Technical Report Series 659. World Health Organization, Geneva.
- [9] McLaughlin W.L., Boyed A.W. , Chadwich K.C., Mcdonald J.C., Miller A., 1989. Dosimetry for Radiation Processing, Taylor and Francis, Ltd., London.
- [10] K. Farah, I. Barkallah, T. Jerbi, H. BenKraiem and F. Kuntz, 2003. Radiation Dosimetry for Commissioning of Gamma irradiation Plant. Proceeding of the Sixth Arab Conference of the peaceful uses of Nuclear Energy IV, 125–143.
- [11] K. Farah, T. Jerbi, F. Kuntz, A. Kovacs, 2006. Dose measurements for characterization of a semi-industrial cobalt-60 gamma-irradiation facility. Radiation Measurements 41, 201–208.
- [12] ISO/ASTM, 2003. Standard practice for performance characterization of routine dosimetry systems. ISO/ASTM Standard WK3239, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [13] IAEA, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 409.

# Effet d'irradiation dans des verres silicatés : Application en dosimétrie des rayonnements ionisants

## Introduction

L'interaction des photons ( $\gamma$  et R.X.) et des électrons de haute énergie avec les matrices des verres a pour effet principalement l'ionisation et l'excitation, mais causent également le déplacement atomique dont l'ampleur varie selon l'énergie du rayonnement. La principale modification induite lors d'une irradiation X,  $\gamma$  ou d'électrons sur la structure du verre est la création de défauts ponctuels stables et les changements de l'état de valence des atomes d'impuretés dans le verre. Certaines de ses configurations électroniques modifiées ou des défauts causent l'absorption de la lumière. Ainsi, le verre devient coloré et par conséquent ces défauts s'appellent "les centres colorés". Ces centres sont de plusieurs types selon la composition du verre et sont associés à des bandes d'absorption [1-6] et de luminescence optiques [7-10] et des signaux RPE [10-14].

Les changements des propriétés mécaniques, optiques et paramagnétiques des verres, soumis à la radiation ionisante, ont été largement étudiés pendant plusieurs décennies à cause des applications multiples de ces matériaux en particulier comme matrice de confinement des déchets nucléaires. La prédiction du comportement à long terme, vieillissement physique sous irradiation, de ce verre est primordiale. Dès les années cinquante, des études ont été réalisées dans le but d'éviter la coloration des fenêtres en verres des réacteurs nucléaires ou des cellules chaudes et les dispositifs optiques utilisés. Récemment, beaucoup de travaux ont été concentrés sur l'application de la couleur induite par irradiation pour développer un verre recyclable industriellement. Cette méthode de coloration présente un plus value étant donné qu'elle préserve l'environnement et réduit le coût de ces matériaux. L'introduction des métaux dans les matrices vitreuses est à l'origine d'une variété de phénomènes intéressants. En particulier, la présence des ions d'argent et de cuivre dans les verres a été le sujet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs diverses applications. Celles-ci incluent la coloration des verres, la dosimétrie des rayonnements ionisants et récemment la fabrication de dispositifs optiques. Le procédé d'échange ionique est principalement employé pour introduire ces ions dans la matrice de verre.

Ce premier thème est composé de deux parties consacrées aux études spectroscopiques des verres irradiés par des photons gamma ou par faisceau d'électrons accélérés. Dans la première partie qui englobe l'essentiel de mon travail de thèse, nous avons étudié dans un premier temps, en utilisant respectivement la spectroscopie optique d'absorption et la spectroscopie RPE, les effets d'irradiation par photons  $\gamma$  et par faisceau d'électrons accélérés dans des verres silicatés afin d'étudier la nature, la formation et la relaxation des différents défauts radio-induits particulièrement en raison de l'application de ce matériau en dosimétrie. Dans un second temps nous avons étudié par les mêmes techniques de caractérisation l'effet combiné de l'irradiation gamma et le traitement thermique sur l'évolution des espèces d'argent introduit dans le verre par échange ionique  $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ , en particulier la formation des nanoparticules d'argent.

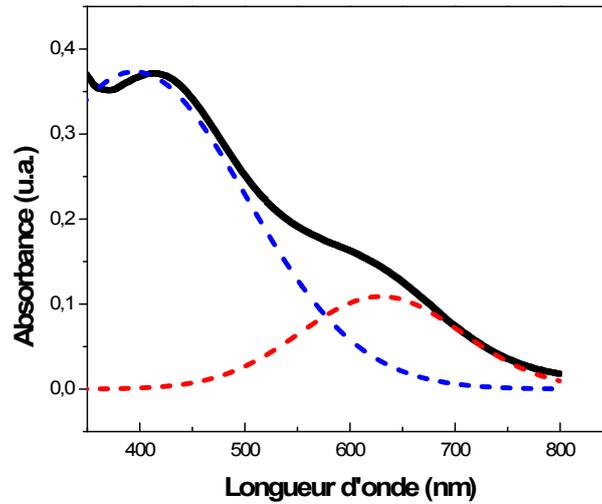
Dans la deuxième partie de ce premier thème, nous avons étudié la thermoluminescence induite par les photons gamma dans un verre silicaté dopé au cuivre par la technique des échanges ioniques  $\text{Cu}^+\text{-Na}^+$ . Nous avons examiné sa sensibilité thermoluminescente pour différentes concentrations et plusieurs conditions de dopage sur en vue d'application dosimétrique dans une très large gamme de doses allant de 10 mGy jusqu'à 100 kGy. Nous allons aussi discuter les résultats obtenues dans le but d'expliquer l'origine de la thermoluminescence observée en exploitant les spectres RPE des échantillons dopés et non dopés.

## Partie 1 : travaux de thèse

### *Étude par spectroscopie Optique UV-Vis et RPE de l'effet d'irradiation gamma sur des verres silicatés*

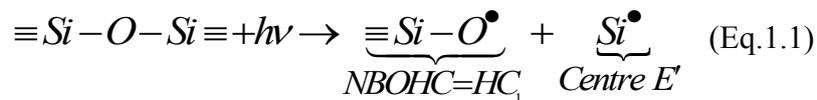
#### 1.1.1-Verre de silicate non dopé

Les spectres optiques UV-VIS des échantillons irradiés montrent l'apparition de deux bandes d'absorption qui peuvent être résolues autour de 410 et de 600 nm (Figure 1.1). L'absorption induite par le rayonnement dans le domaine du visible dans les verres de silice a été attribuée à un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center) [3-6,11,12].



**Figure 1.1:** Spectres d'absorption du verre de silicate irradié au rayonnement gamma à 10 kGy. Chaque pic est ajusté par une Gaussienne [6].

La modélisation de la cinétique de formation des trous piégés NBOHCs a mis en évidence deux différents processus intervenant dans l'interaction entre le rayonnement et le verre : La rupture intrinsèque de la liaison chimique et l'interaction avec les impuretés et les dopants  $X$  du verre. L'irradiation apporte assez d'énergie ( $\approx 30$  eV) pour entraîner la rupture de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , la concentration des centres colorés croît linéairement en fonction de la dose (Eq.1.1). En revanche, la création de défauts induits par activation de défauts précurseurs doit saturer en fonction de la dose car leur concentration dans le verre est limitée (Eq.1.2). L'énergie nécessaire pour ce second processus d'activation est en général faible ( $<1$  eV).



Il n'existe donc pas une croissance linéaire de la concentration d'un défaut d'irradiation en fonction de la dose à cause de la présence simultanée de deux processus différents intervenant dans leur création (Figure 1.2).

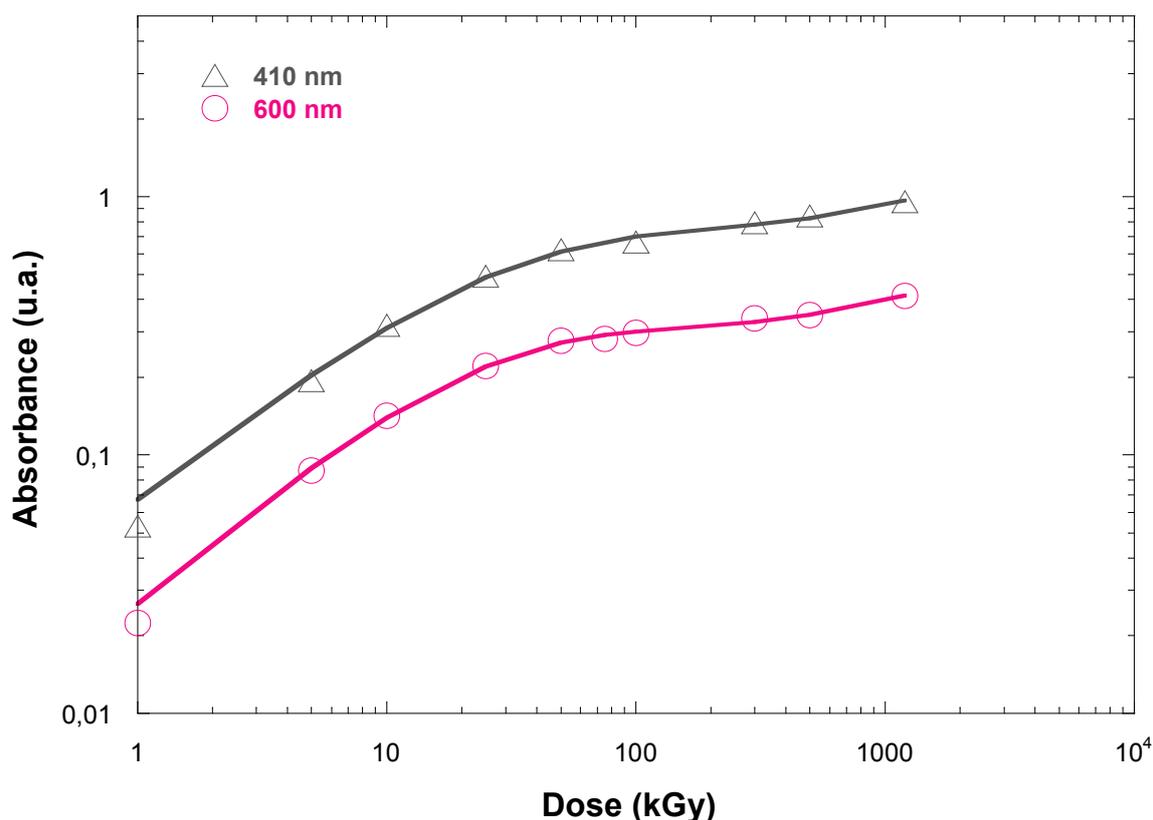


Figure 1.2: Courbe de réponse du verre de silicate irradié au rayonnement gamma [6].

L'influence des recuits isotherme et isochrone sur la formation, la relaxation et la conversion des défauts induits ont été ensuite étudié. La similitude des constantes de demi-vie et des énergies d'activation pour les deux bandes a permis de suggérer que les transitions optiques relatives correspondent au même type de défauts NBOHCs dans différentes configurations (centres HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub>). Dans les verres de silicate il y a deux types de NBOHCs, celui qui est analogue à NBOHC en verre de silice : HC<sub>1</sub> et un deuxième qui implique deux ou trois NBOs sur le même silicium: HC<sub>2</sub> [12].

Il a été montré aussi que la recombinaison des NBOHCs à court terme est contrôlée par les réactions des NBOHCs avec électrons et avec les NBOHCs voisins. La recombinaison des NBOHCs avec les électrons voisins est très rapide, même à la température ambiante. Ainsi, le taux de recombinaison des NBOHCs avec des électrons, obéit à une loi cinétique de premier ordre, est principalement contrôlé par la diffusion des électrons dans réseau vitreux [15].

Par conséquent, ce processus domine le comportement à long terme (plusieurs mois). Tandis que la réaction des NBOHCs avec les NBOHCs voisins, obéi à une loi la cinétique de second

ordre, domine le processus de recombinaison à court terme (quelques jours) car initialement les NBOHCs sont très proches les uns des autres [15].

Ces deux centres colorés ont été aussi identifiés par spectroscopie RPE (Figure 1.3) ainsi que le centre E', qui est un électron non apparié localisé dans une liaison pendante d'hybridation  $sp^3$  d'un groupement pyramidal  $SiO_3^{3-}$ .

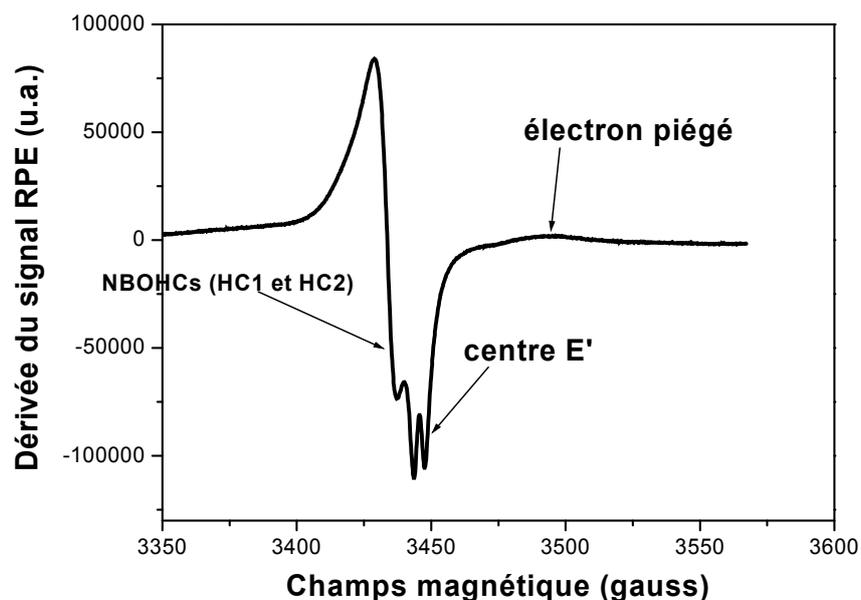
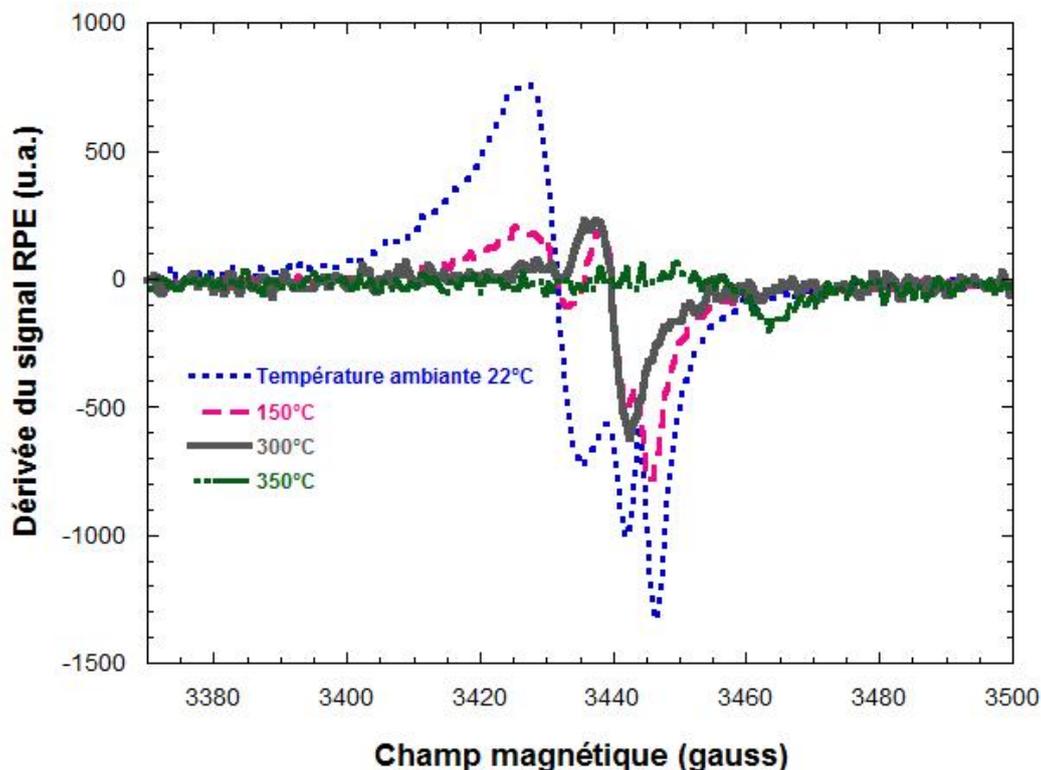


Figure 1.3 : Spectre RPE du verre irradié aux électrons avec une dose de 1000 kGy.

Une étude de recuit post irradiation a montré que les centres E' sont plus stables que les centres NBOHCs. Ces derniers se convertissent en Peroxy Radicaux (PR) par recuit thermique à 300°C (Figure 1.4).



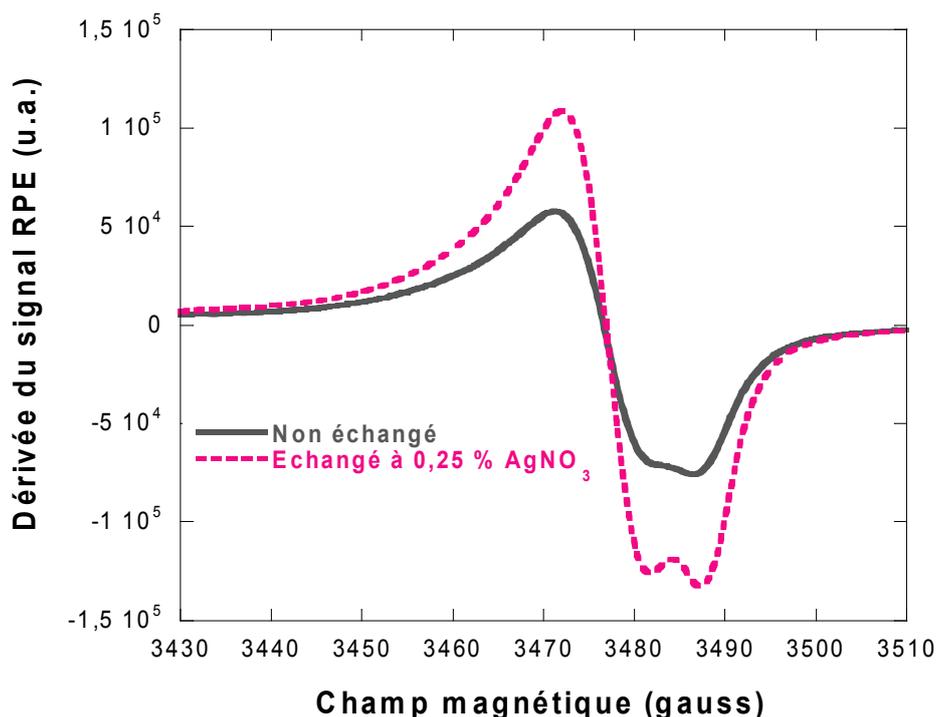
**Figure 1.4 :** *Effet du recuit isochrone sur le spectre RPE d'un verre silicate irradié aux électrons pour une dose de 1000 kGy.*

### 1.1.2-Verre de silicate dopé par l'Argent

Dans une deuxième partie de mon travail de thèse nous avons introduit de l'argent dans la surface de verre en employant la technique des échanges ioniques pour différentes conditions de concentration et de temps.

Les échantillons échangés ioniquement sont soumis aux irradiations gamma puis aux traitements thermiques. Les résultats ont montrés que l'irradiation permet de neutraliser une partie de  $Ag^+$  et de créer des défauts (NBOHCs) dont le nombre augmente énormément en fonction de la quantité d'argent introduite dans le verre par échange ionique. La hauteur du signal RPE associé au NBOHC est d'environ le double dans un verre échangé par rapport à un autre échantillon non échangé et irradié à la même dose comme le montre la figure 1.5.

La première étape de la croissance par conversion des ions  $Ag^+$  en  $Ag_2^+$  a été aussi observée.

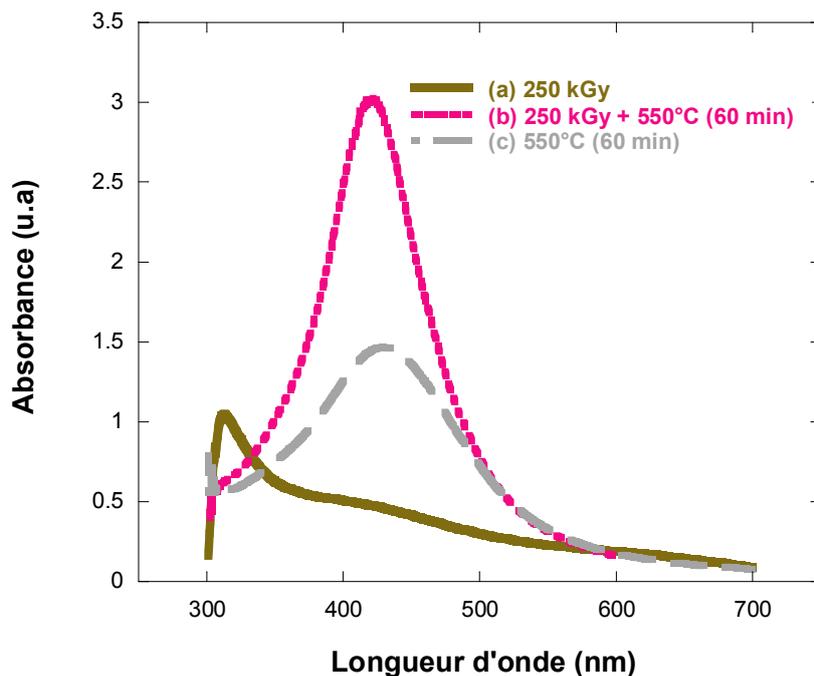


**Figure 1.5 :** Effet de l'échange ionique à 0,25%  $\text{AgNO}_3$  sur l'intensité des spectres RPE (trous piégés NBOHCs) des verres irradiés à 50 kGy

Lors du traitement thermique des échantillons irradiés, la diminution de la concentration de tous les défauts (électron piégé,  $\text{Ag}^0$  et trous piégés) a été observée, en particulier la réoxydation des  $\text{Ag}^0$  par des trous piégés. Un nouveau signal a été identifié par RPE, après recuit à  $233^\circ\text{C}$ , il a été attribué au centre Proxy Radical (PR) suite au piégeage des oxygènes radiolytiques par des NBOHCs.

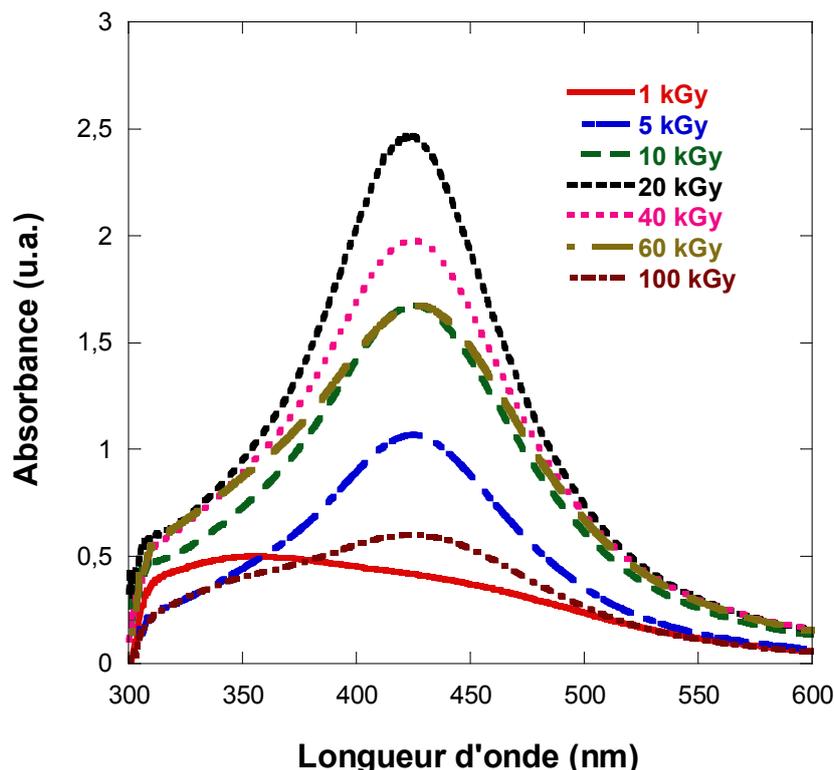
Les agrégats d'argent n'ont pas été formés qu'après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  pendant 20 min. En faisant augmenter le temps de recuit, la croissance continue et la taille des agrégats augmente jusqu'à des dimensions critiques. La distance entre les agrégats voisins reste grande de telle manière qu'un agrégat de taille plus grande ne peut pas se développer par des processus de diffusion intergranulaires [16].

Nous avons aussi constaté que le rayonnement gamma influe considérablement sur la taille des agrégats d'argent (Figure 1.6). En effet, la diffusion de l'argent dans le verre augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'échantillon est irradié avant de subir le traitement thermique [16].



**Figure 1.6 :** Spectres d'absorption des verres échangés à 1%  $AgNO_3$ : (a) irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy, (b) irradié à 250 kGy suivi d'un recuit à 550°C pour 60 min et (c) recuit à 550°C pour 60 min [16].

D'autre part nous avons trouvé que la taille des agrégats dépend de la valeur de la dose du rayonnement gamma (Figure 1.7). Contrairement à ce qui est attendu, on a montré que les doses supérieures à 20 kGy ne favorisent pas la formation des agrégats de tailles plus grandes parce une partie des atomes d'argent neutre  $Ag^0$  se convertisse en  $Ag_2^+$  [16].

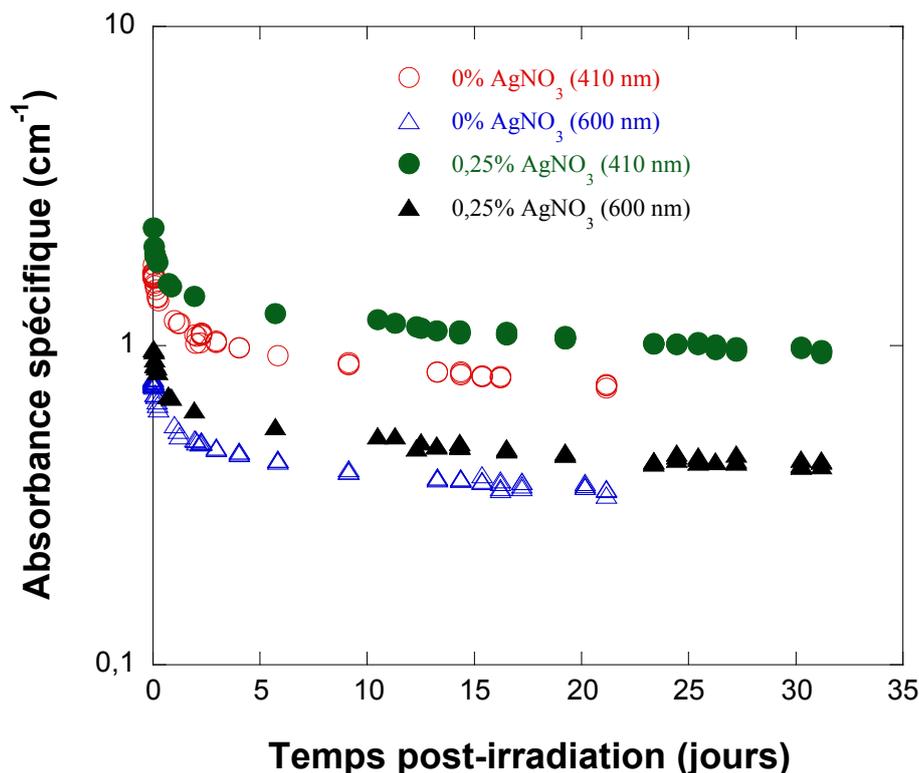


**Figure 1.7 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 1%  $AgNO_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  aux doses indiquées et recuit à  $550^\circ C$  pendant 60 min [6].

L'augmentation de la dose d'irradiation gamma a permis vérifié que : (1) la formation des ces défauts d'irradiation est un processus extrinsèque en étudiant leur taux de création en fonction de la dose en absorption optique et (2) l'augmentation du nombre de défauts en fonction de la quantité d'argent introduite dans le verre par échange ionique.

D'autre part le dopage par l'argent a résolu le problème d'instabilité des NBOHCs (Figure 1.8). En effet les ions  $Ag^+$  introduits dans le verre sont de forts pièges d'électrons. L'amélioration de la stabilité des centres colorés est due au piégeage concurrentiel de ces ions avec les électrons.

L'augmentation de la concentration des ions  $Ag^+$  a permis de diminuer le taux de recombinaison des NBOHCs avec des électrons. Par contre le taux de réaction de recombinaison des NBOHCs avec les NBOHCs voisin n'a pas été influencé considérablement après l'introduction de l'argent dans le verre.



**Figure 1.8 :** Effet de l'échange ionique à 0,25% AgNO<sub>3</sub> sur la stabilité des trous piégés NBOHCs des verres irradiés à 20 kGy

### 1.1.3-Application en dosimétrie des rayonnements ionisants

La dernière partie du travail de ma thèse a été consacré à étudier la possibilité de l'application du verre en dosimétrie industrielle. Cette étude a indiqué que la réponse, en termes d'absorption optique, de ce type de verre aux rayons  $\gamma$  et aux électrons accélérés peut être raisonnablement bien mesurée dans la gamme 0,1-50 kGy [17-19]. Les essais effectués sur ce type de verre ont montrés ses bonnes performances. Ce matériau est fiable comme dosimètre de doses élevées et peut être employé pour mesurer les doses entre 0,1-17 kGy en s'assurant que les conditions d'environnement sont soigneusement contrôlées pendant son l'utilisation [17]. En effet, l'impact des quantités d'influence sur la réponse de verre a pu être réduit au minimum en effectuant l'étalonnage "sur site". Même si l'effet de déclin peut provoquer des erreurs significatives pendant l'utilisation de routine de ce dosimètre, il n'est pas de grande importance si la courbe d'étalonnage et la mesure de la dose sont effectuées en même intervalle de temps après irradiation [18]. Une incertitude globale du  $\pm 7,58\%$  ( $k=2$ ) a été trouvée pour le dosimètre de verre en utilisant cette méthode d'étalonnage, en accord avec l'incertitude prévue pour la dosimétrie de routine et acceptable pour les applications usuels du radiotraitement [17].

## Conclusion de la première partie

Les performances du dosimètre verre, l'étendue de la courbe d'étalonnage et la stabilité post-irradiation, ont été améliorées par le dopage du matériau par échange ionique  $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$  comme il a été montré dans ce travail de thèse. Cependant, ces améliorations ne permettent pas la détection des doses proches de 1 Gy pour application en dosimétrie clinique (radiothérapie) et pour mesurer avec précision la dose de transit des crayons sources de l'installation gamma du CNSTN. La dose de transit est paramètre clé de fonctionnement de l'installation qui devrait être déterminée expérimentalement et pris en considération en calculant le temps d'irradiation des doses faibles en particulier la stérilisation des pupes des mouches méditerranéenne des fruits [20].

Dans la suite de ce premier thème, dans le cadre de mes travaux d'habilitation, nous allons tester l'effet de dopage par la technique des échanges ioniques  $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$  sur la sensibilité thermoluminescente d'un verre silicaté dans une très large gamme de doses allant de 10 mGy jusqu'à 100 kGy.

## Partie 2 : travaux d'habilitation

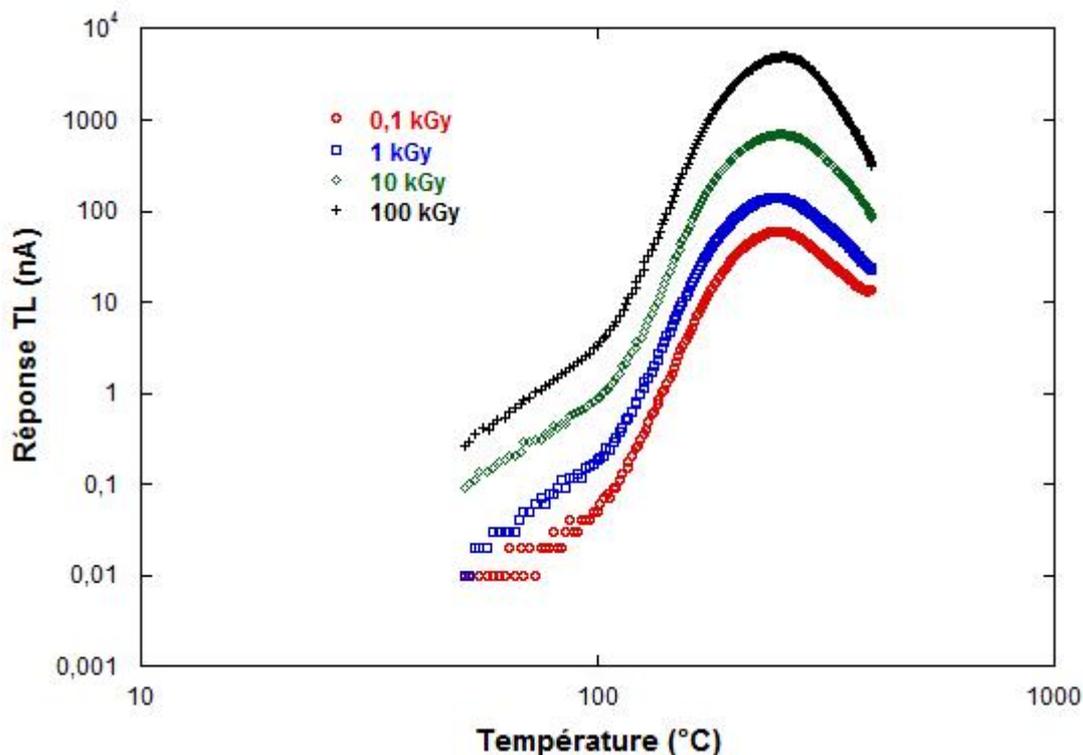
### *Étude par thermoluminescence de l'effet d'irradiation gamma sur un verre silicaté dopé par échange ionique $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$*

#### 1.2.1-Thermoluminescence du verre non-dopé

Les échantillons de verre non dopés ont été irradiés dans la gamme de doses : 10 mGy -100 kGy. La lecture de ces échantillons a été effectuée à l'aide du lecteur manuel TLD modèle 4500, dans lequel nous avons appliqué aux échantillons un débit de température de  $2^\circ\text{C}/\text{sec}$ , Le maximum de température à atteindre a été fixé à  $400^\circ\text{C}$ . Les échantillons non irradiés ne présentent pas de réponse thermoluminescente ainsi que les échantillons irradiés aux doses inférieures à 100 Gy.

La figure 1.9 représente les thermogrammes des échantillons irradiés dans la gamme de dose 0,1-100 kGy. Elle montre un pic autour de  $250^\circ\text{C}$ . Nous avons constaté que l'intensité thermoluminescente des pics augmente significativement avec la dose. Ceci nous permet de

dire que l'augmentation de la dose d'irradiation a pour effet d'augmenter le nombre de défauts responsables de la thermoluminescence.



**Figure 1.9 :** *Thermogrammes des échantillons de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 0,1 et 100 kGy et représenté sur une échelle logarithmique.*

Debnath et al. [21] ont trouvé que le verre de base (la silice pure) ne montre pas de thermoluminescence significative. Ainsi on peut dire que certaines impuretés qu'on trouve dans les verres silicatés commerciaux sont à l'origine du phénomène de la thermoluminescence.

Récemment Narayan et al. [8] ont montré que les imperfections et les dislocations sont les facteurs de contribution principaux dans la formation des centres de TL dans la structure du verre commercial. La sensibilité de TL pourrait également dépendre du processus par lequel le verre était fabriqué, comme la température de recuit et le point de fusion.

Nous avons tracé à partir de l'ensemble des résultats obtenus la courbe de réponse thermoluminescente dans la gamme de 0,1-100 kGy. Le meilleur ajustement linéaire de nos résultats expérimentaux a été obtenu pour la gamme de dose 5-100 kGy (Figure 1.10). Cette réponse montre que le verre non dopé peut être utilisé comme dosimètre pour les doses élevées.

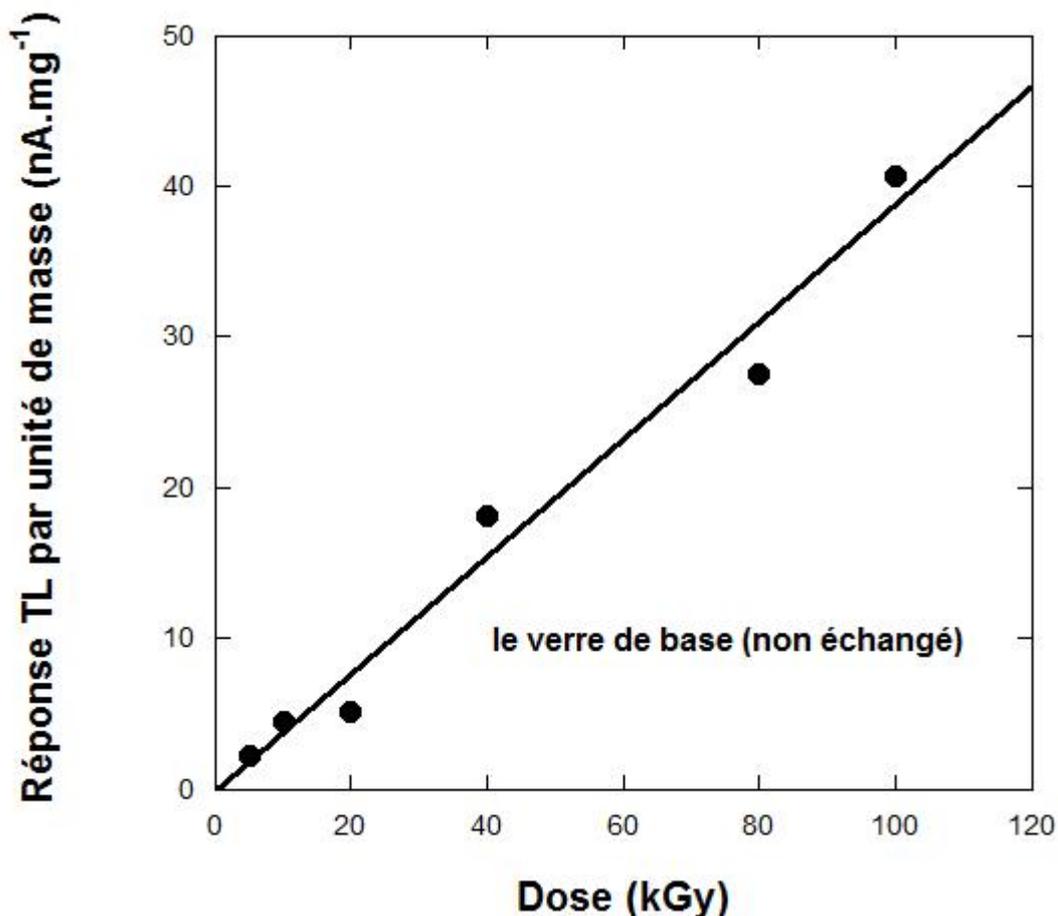
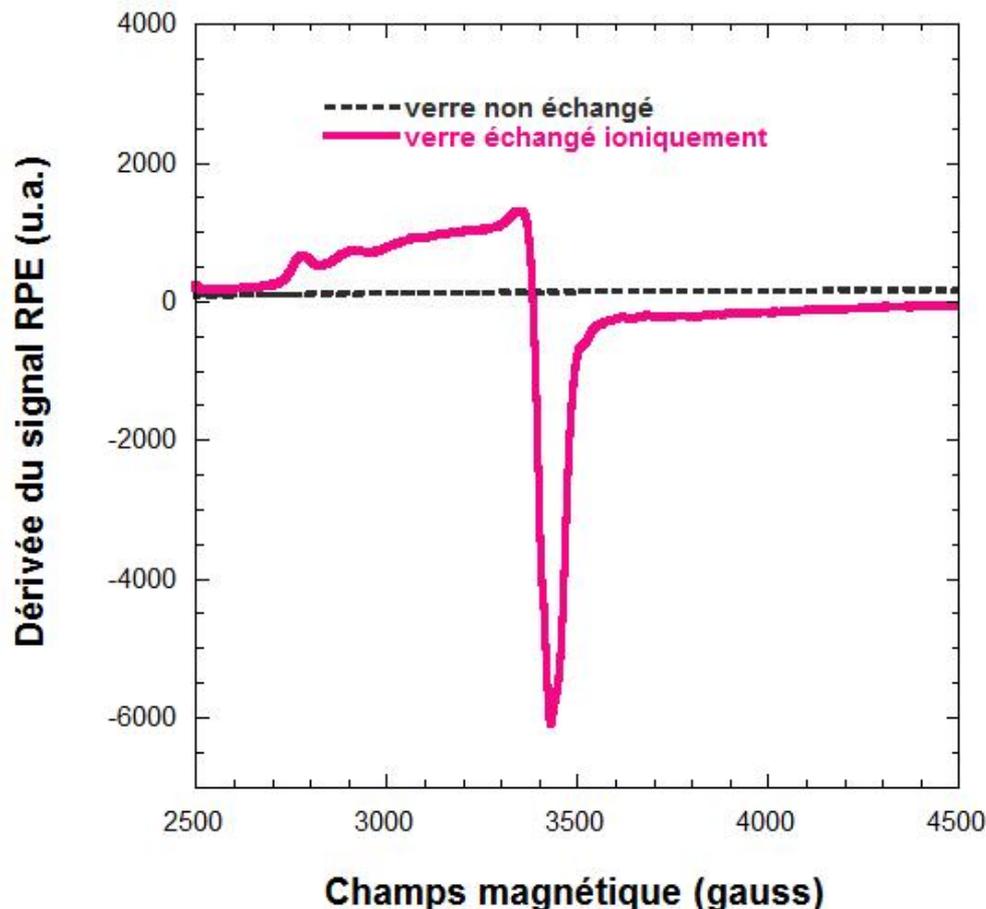


Figure 1.10 : Réponse thermoluminescente de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 5-100 kGy.

### 1.2.2-Thermoluminescence des verres dopés au cuivre par échange ionique

L'échange ionique a été effectué par une immersion des échantillons de verre dans un mélange de 10 g de (CuSO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) dans un creuset d'alumine. La composition du mélange varie de 1-60% de CuSO<sub>4</sub>. Les échanges ioniques ont eu lieu aux températures variant de 800-950°C pendant 30, 60 et 90 minutes. Après le processus de l'échange ionique réalisé avec le verre, initialement incolore, une coloration bleue apparaît. Elle s'intensifie avec l'augmentation du pourcentage de CuSO<sub>4</sub> entre 1 et 40% dans le mélange CuSO<sub>4</sub>:NaNO<sub>3</sub>. A partir d'une concentration de 50% de CuSO<sub>4</sub> les échantillons de verre se colore en brun.

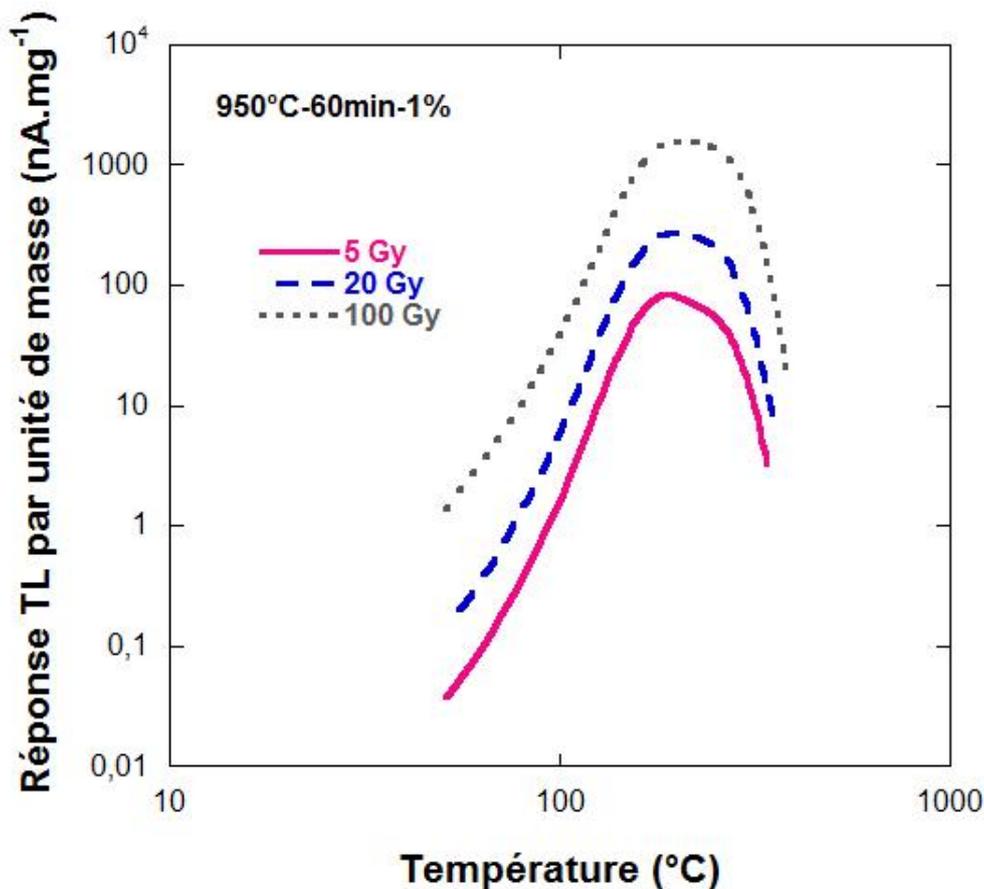
La figure 1.11 montre le spectre RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) de l'échantillon de verre dopé. Ce signal est identifié comme étant celui de l'ion Cu<sup>2+</sup>. L'échantillon non dopé ne montre aucun signal RPE.



**Figure 1.11:** Spectres RPE d'un échantillon de verre dopé et d'un échantillon non dopé

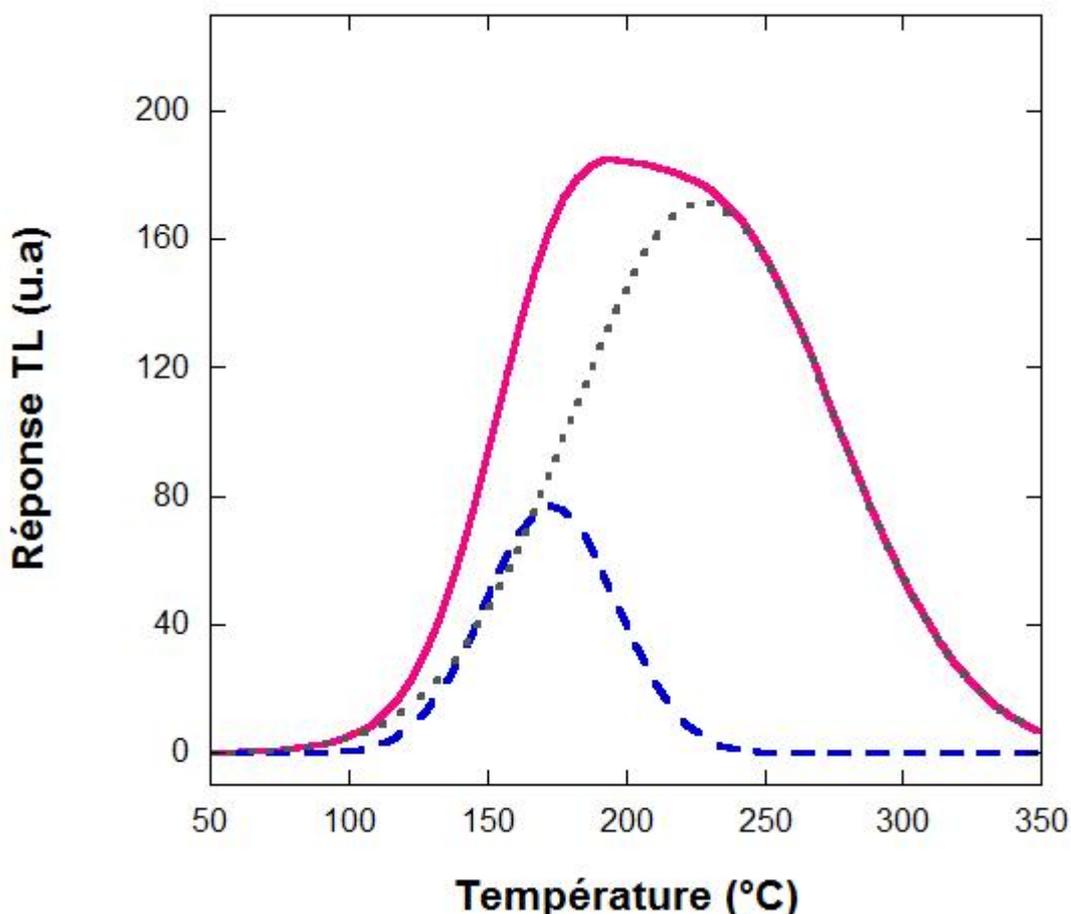
Les échantillons de verre dopés sont ensuite irradiés dans la gamme de doses : 1 mGy -100 kGy. Notons que les résultats de mesures thermoluminescentes n'ont pas détectés une réponse pour tout des échantillons irradiés au dessous de 1Gy. Sur la figure 1.12, nous avons tracé les thermogrammes des échantillons de verre échangés à 950°C durant 60 minutes dans un mélange contenant 1% de  $\text{CuSO}_4$  et 99% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et irradiés dans la gamme 5-100 Gy. Il semble que ces thermogrammes sont constitués par la superposition de différents thermogrammes correspondant à différents centres thermoluminescentes.

En supposant que la dispersion de ces centres ne leur permet pas d'interagir, l'enveloppe de thermoluminescence serait une superposition de thermogrammes indépendants que nous pouvons modéliser par des Gaussiennes. Partant sur cette hypothèse de non interaction entre les différents centres, nous traitons indépendamment le comportement de chaque thermogramme.



**Figure 1.12:** *Thermogrammes des échantillons de verre dopés (950°C-60min-1%) irradiés par rayonnement gamma dans la gamme 5-100 Gy et représenté sur une échelle logarithmique.*

La figure 1.13 illustre les résultats de séparation de ces deux bandes pour un échantillon de verre irradié à 10 Gy. Chaque thermogramme est ajusté par une gaussienne avec un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,99.



**Figure 1.13:** Séparation des bandes du thermogramme de verre dopés (950°C-60min-1%) et irradié à 10 Gy au rayonnement gamma. Chaque bande est ajusté par une Gaussienne.

Le tableau 1.1 regroupe les résultats de la séparation pour les doses 5, 10, 20 et 100 Gy. Un calcul de la surface ainsi que la largeur à mi-hauteur a été élaboré pour chaque thermogramme.

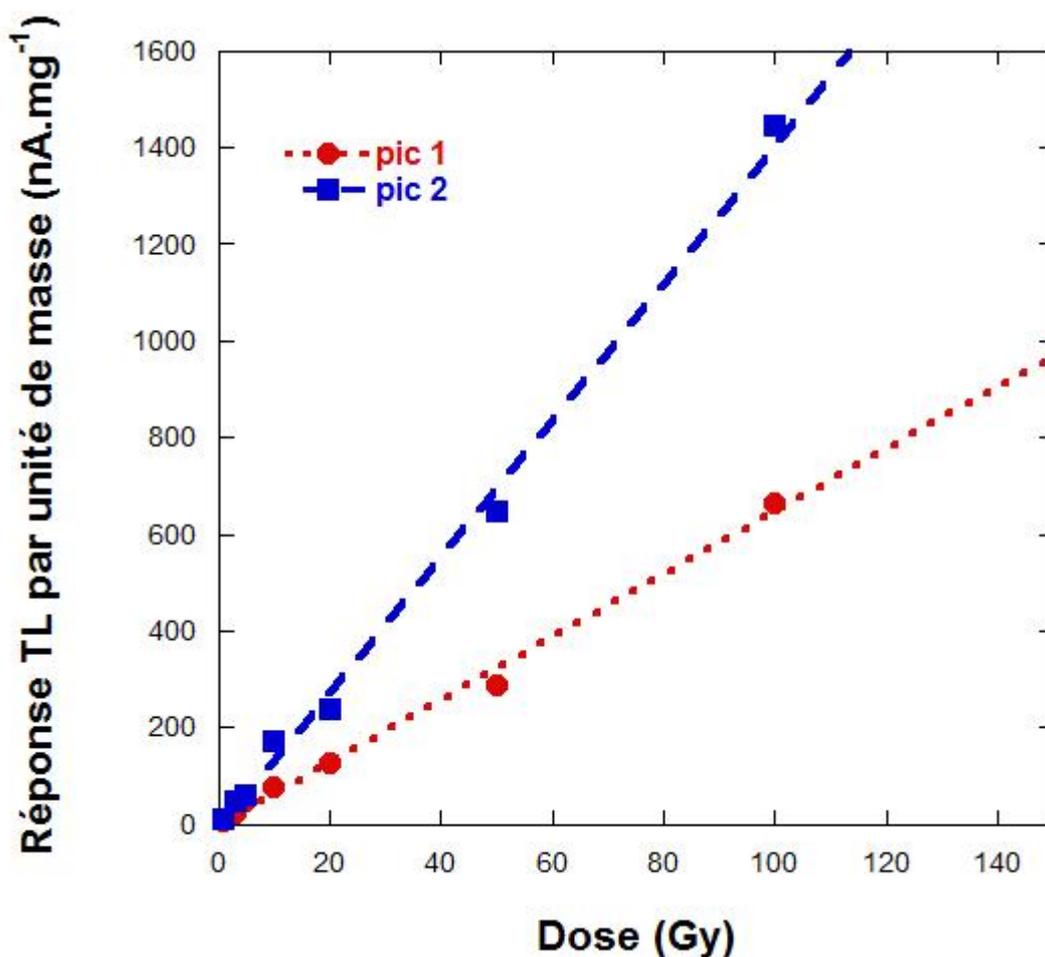
Ces résultats montrent que l'augmentation de la dose n'affecte pas les positions des deux pics et leurs largeurs à mi-hauteur. Seulement les intensités et les aires des bandes ont augmentés significativement, montrant ainsi que de la dose d'irradiation affecte seulement le nombre de centres colorés radio-induits. Ce nombre croît lorsque la dose augmente.

Ces observations prouvent que ces conditions de dopage du verre permettent d'améliorer la sensibilité de ce matériau au rayonnement et par conséquent il pourrait être employé en dosimétrie des rayonnements gamma dans la gamme de dose 1-100 Gy comme il est montré dans la figure 1.14. Il est à remarquer que le pic 2 est largement plus sensible que le pic 1.

**Tableau 1.1 :** Résultats de séparation des bandes des thermogrammes des verres irradiés aux rayonnements gamma.

Dose (kGy)	T <sub>max</sub> (°C)	FWHM (°C)	A
5	176	50	2911
	227	92	7133
10	172	48	4603
	228	95	20548
20	174	49	7893
	229	92	27406
100	178	51	42493
	230	99	179446

FWHM est la largeur à mi-hauteur du thermogramme (°C) et A est l'air sous la bande.



**Figure 1.14:** Réponses thermoluminescentes relatives aux deux pics calculés par modélisation gaussienne d'un verre échangé à (950°C-60min-1%) et irradiés par rayonnement gamma entre 1-100 Gy.

Nous avons ensuite varié les conditions de dopage afin d'améliorer la résolution des pics du thermogramme et de comprendre l'origine du pic 1. Plusieurs types de thermogrammes peuvent être obtenus en fonction de la température et de la durée de l'échange ionique ou bien de la concentration du  $\text{CuSO}_4$  dans le mélange. Les figures 1.15-1.17 montrent que tous ces facteurs influents, à des degrés différents, sur la structure des thermogrammes et surtout sur l'intensité du pic 1. Nous avons aussi observé un troisième pic à  $330^\circ\text{C}$  environ.

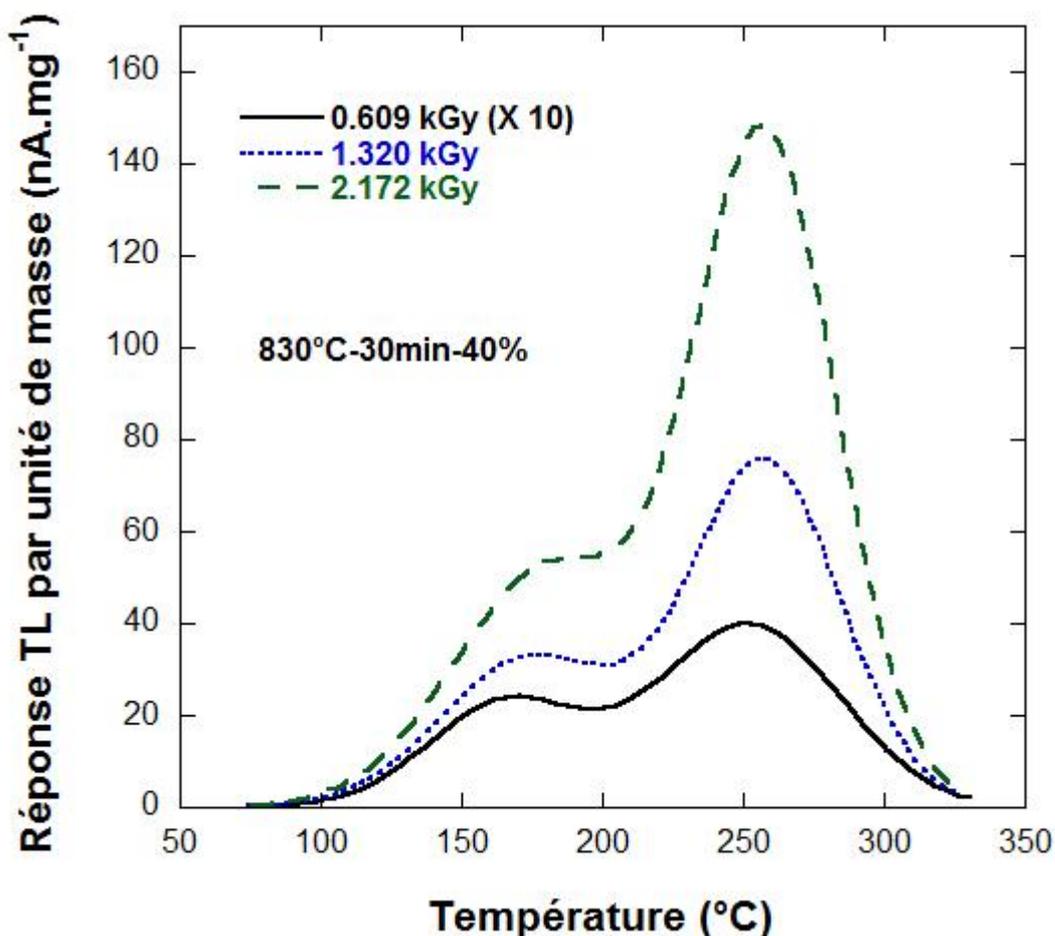


Figure 1.15: Thermogrammes des échantillons de verre dopés ( $830^\circ\text{C}-30\text{min}-40\%$ ) irradiés par rayonnement gamma.

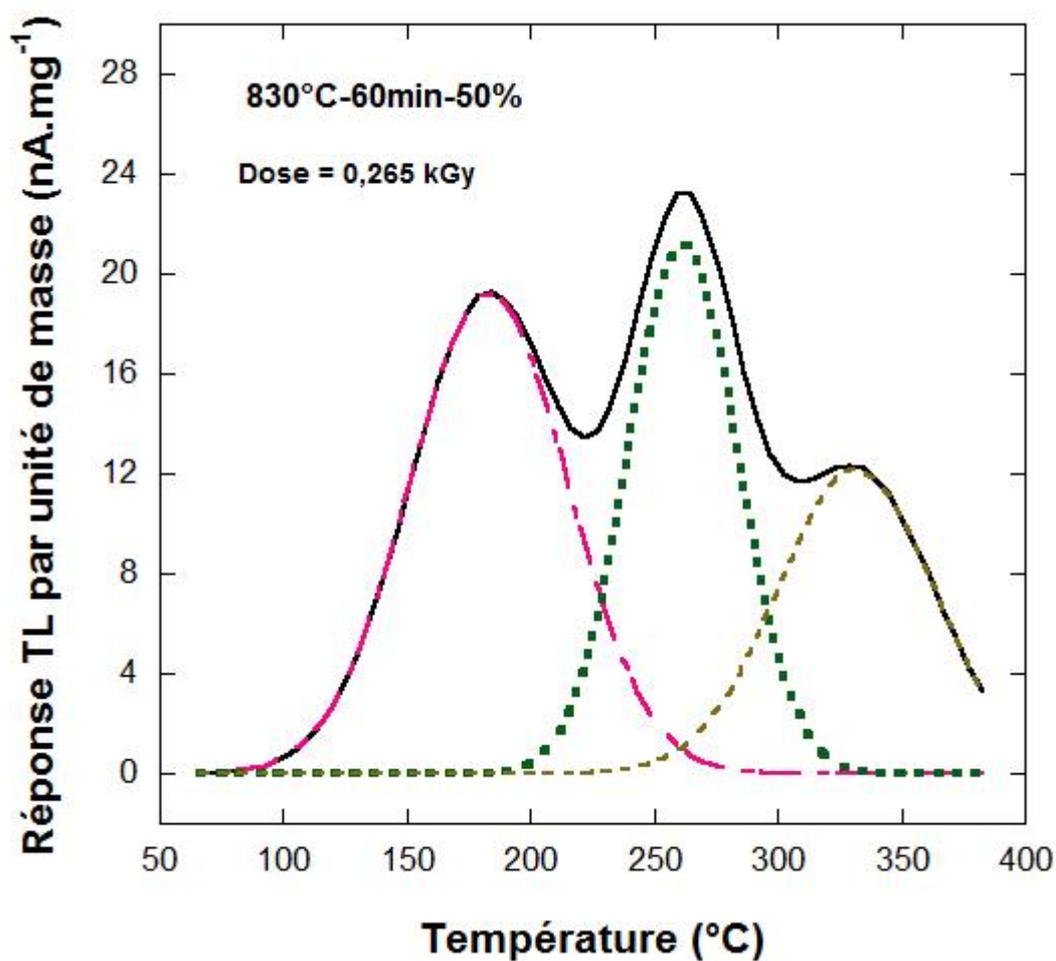
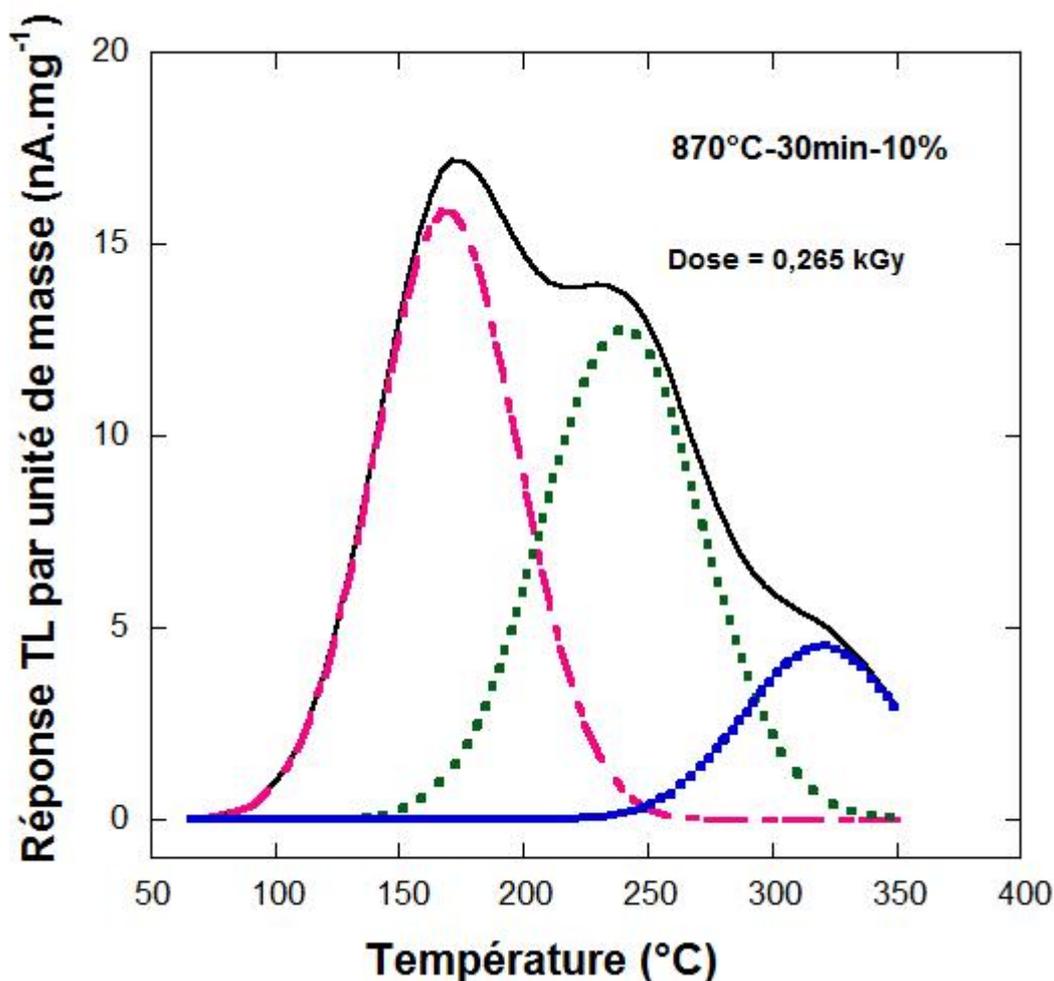


Figure 1.16: Thermogramme d'un échantillon de verre dopés (830°C-60min-50%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.



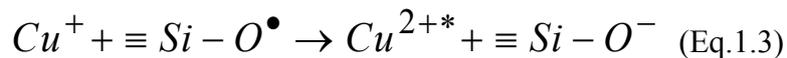
**Figure 1.17:** Thermogramme d'un échantillon de verre dopés (870°C-30min-10%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

Ces résultats suggèrent que l'origine de la thermoluminescence du pic au voisinage de 175°C vient des ions  $\text{Cu}^+$ . En effet, au cours de l'échange ionique de Cu-Na le cuivre pénètre dans le verre principalement sous forme des ions  $\text{Cu}^+$ , remplaçant les ions  $\text{Na}^+$  de la matrice. Certains des ions monovalents sont convertis en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le verre. Le coefficient de diffusion des cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans le verre est très petit, ainsi la contribution des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à l'échange de Cu-Na est limitée.

Pour confirmer cette suggestion nous avons tracé sur la même figure (Figure 1.18) deux spectres RPE des échantillons de verre non échangés et deux spectres des échantillons échangés ioniquement (830°C-30min-40%) et irradiés respectivement aux doses de 10 et 30 kGy. Sur les deux types d'échantillons on peut identifier le trou piégé sur un oxygène non pontant NBOHC ( $\equiv\text{Si}-\text{O}^\circ$ ) (Non Bridging Oxygen Hole Centre). Ce signal augmente avec l'augmentation de la dose du rayonnement gamma. D'autre part, l'augmentation de l'intensité du signal  $\text{Cu}^{2+}$  avec l'augmentation de la dose d'irradiation gamma montre que le cuivre

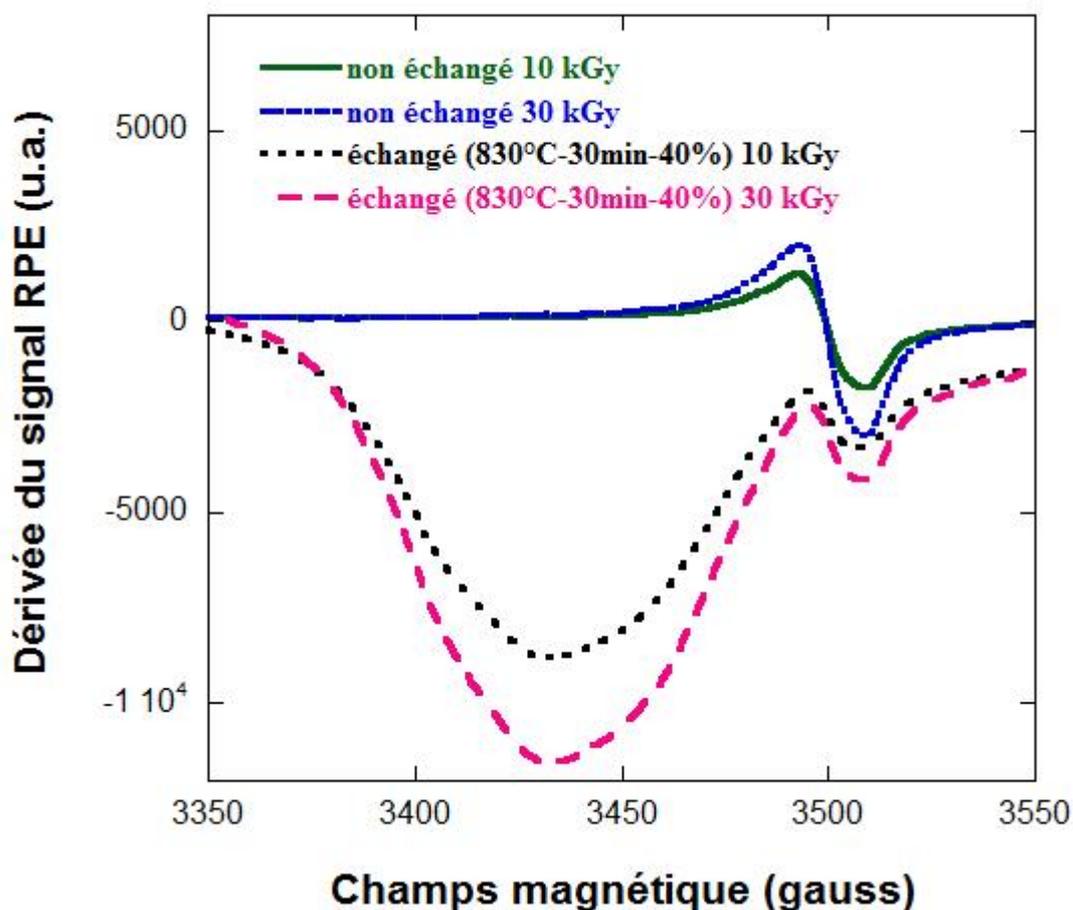
introduit dans le verre essentiellement sous forme d'ions  $\text{Cu}^+$  joue un rôle de piège à électrons. Nous remarquons aussi que les intensités de pics trous piégés NBOHC sont deux à trois fois moins intenses dans le verre échangé que dans le verre non échangé: la présence du cuivre favorise donc la recombinaison des trous créés par l'irradiation.

Afin d'expliquer pourquoi la concentration finale du  $\text{Cu}^{2+}$  augmente et les trous piégés diminue et en même temps comprendre la thermoluminescence des nouveaux pics, on peut proposer le mécanisme suivant :



La première réaction aura lieu durant l'irradiation gamma où les trous NBOHCs sont créés suite à la rupture des liaisons  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + h\nu \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet + \text{Si}^\bullet$

La deuxième réaction aura lieu durant le chauffage au cours des mesures TL.



**Figure 1.18:** Effet de l'irradiation sur l'évolution des ions  $Cu^{2+}$  et les trous piégés NBOHC dans un verre échangé (830°C-30min-40%).

Une croissance de la réponse thermoluminescence en fonction de la dose a été observée pour tous les conditions de dopage et toutes les gammes de doses.

Un ajustement linéaire est appliqué avec succès et les facteurs de sensibilité sont aussi calculés pour chaque cas (Figures 1.19-1.23).

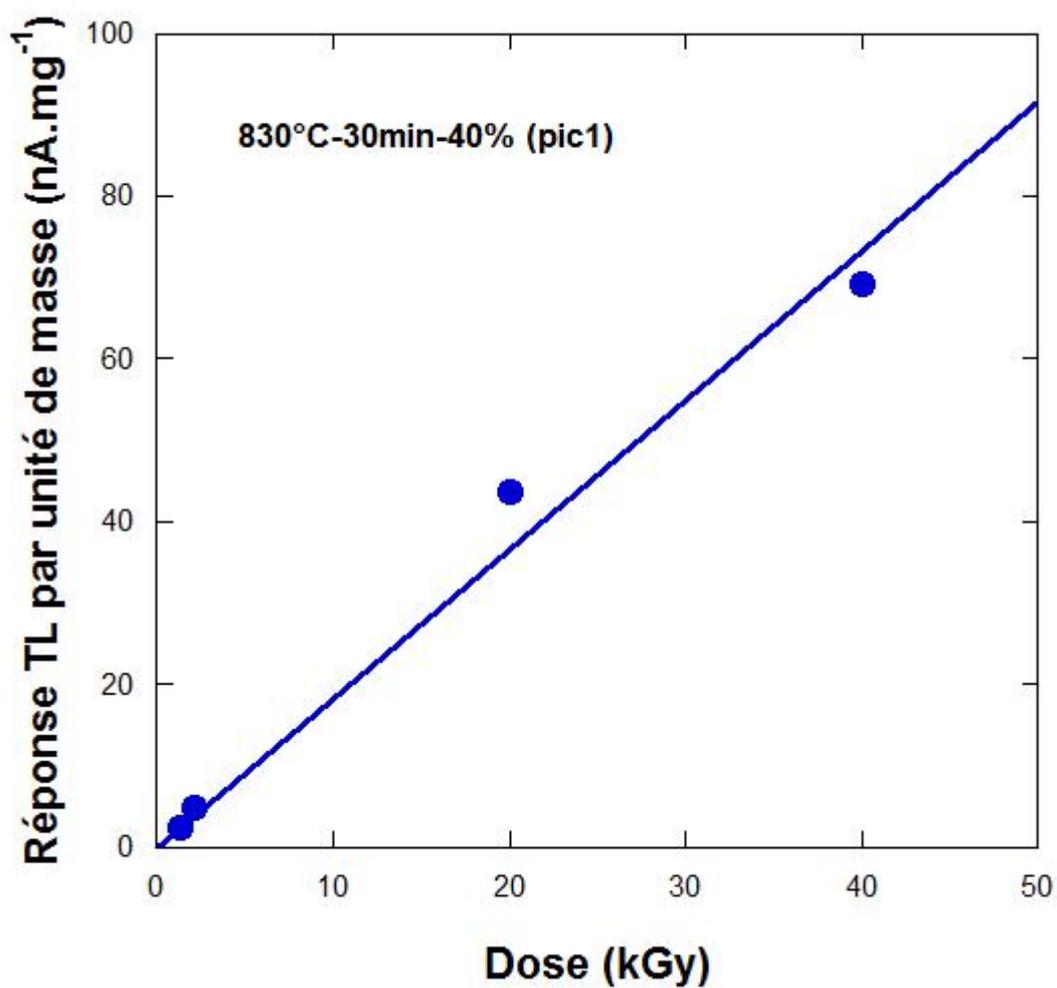
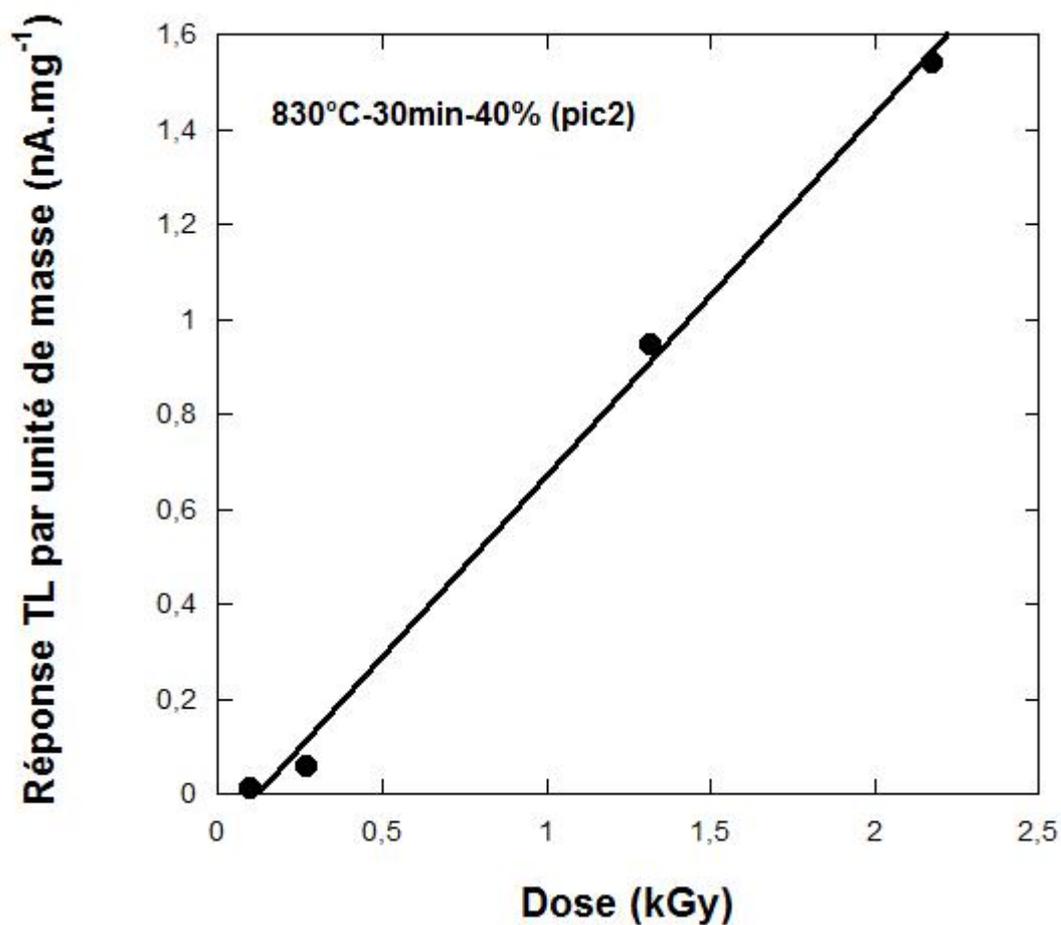


Figure 1.19: Réponse thermoluminescente du pic1 (170°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 1-40 kGy.



**Figure 1.20:** Réponse thermoluminescente du pic2 (255°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-2 kGy.

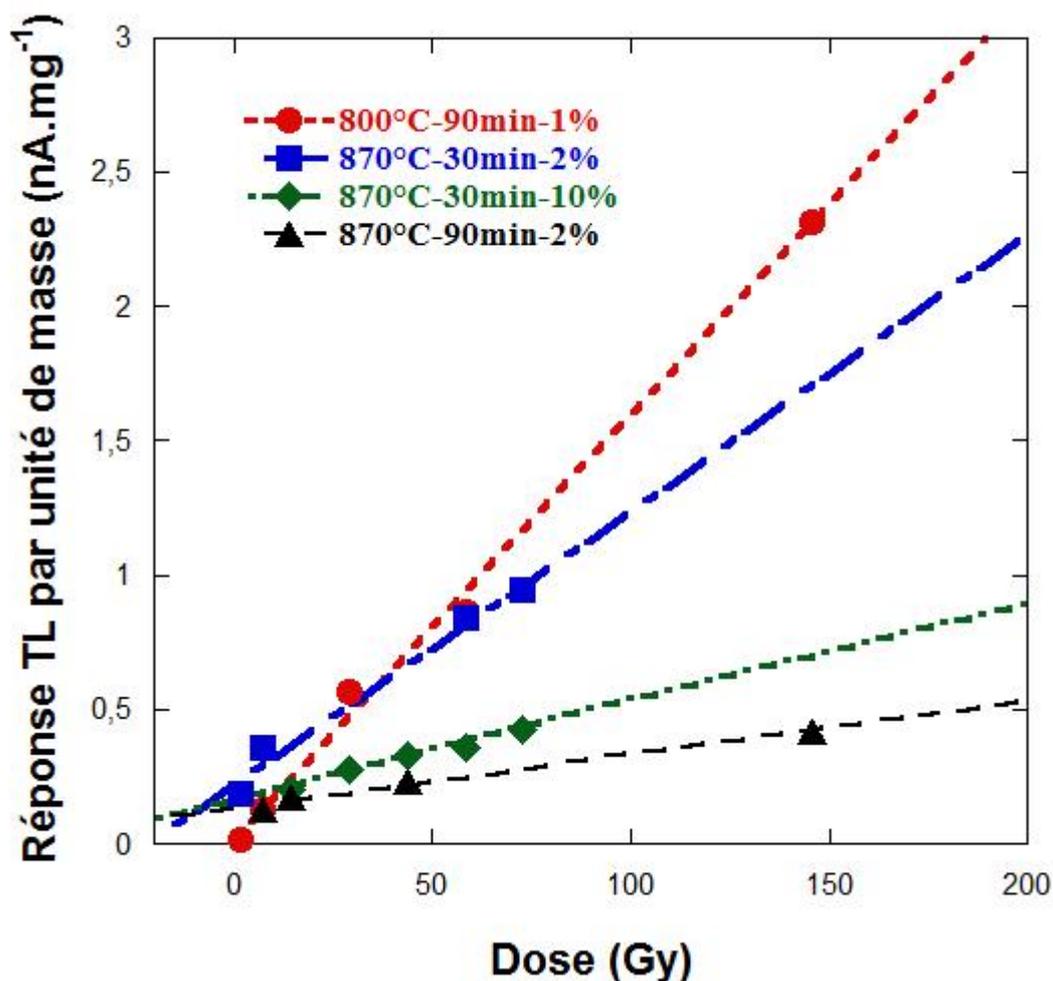


Figure 1.21: Comparaison des courbes de réponse thermoluminescente des verres échangés ioniquement pour différents conditions de températures, de temps et de concentrations de  $\text{CuSO}_4$  et irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

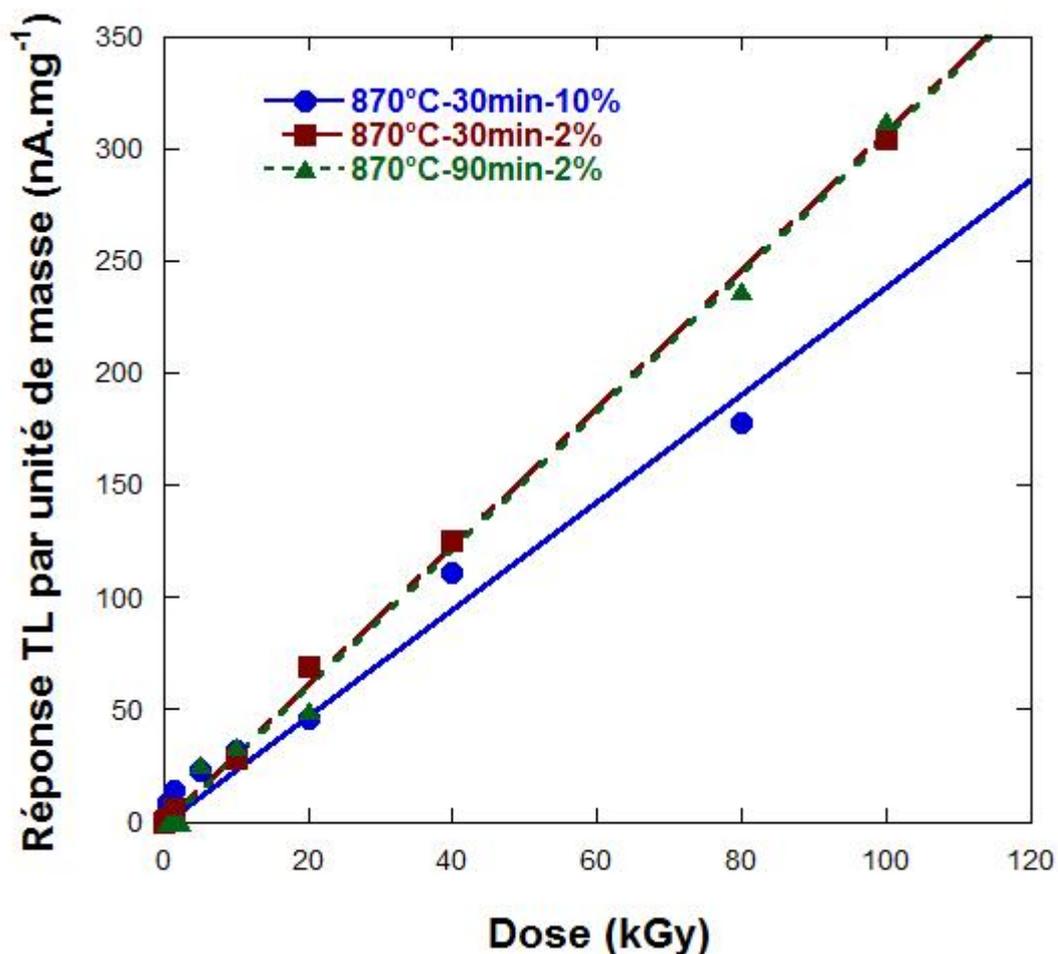
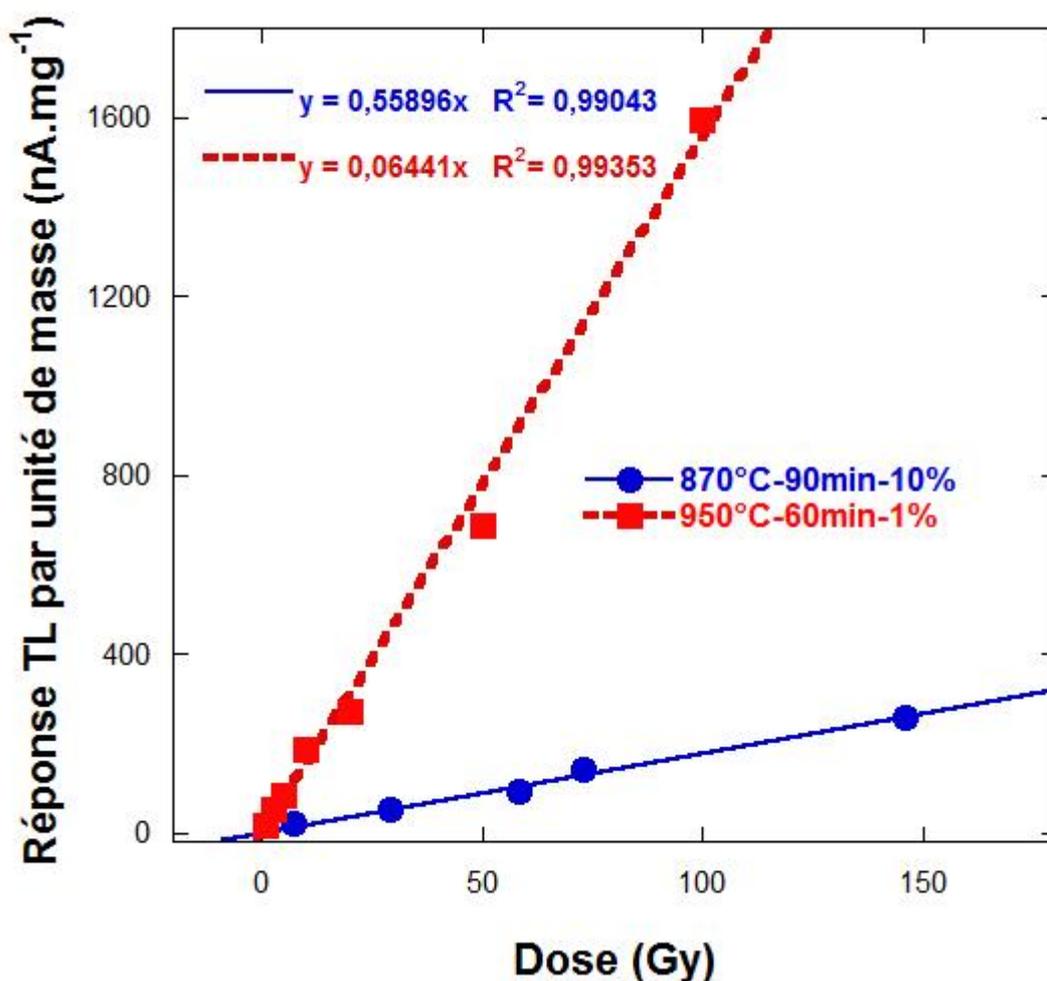


Figure 1.22: Comparaison des courbes de réponse thermoluminescente des verres échangés ioniquement à 870°C pour différents conditions de temps et concentrations de CuSO<sub>4</sub> et irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-100 kGy.



**Figure 1.23:** Réponse thermoluminescente de verre dopé irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

Les tableaux 1.2 et 1.3 regroupe respectivement les résultats des calculs de la sensibilité des détecteurs de dose en fonction des conditions de dopage par le cuivre pour la gamme des faibles dose (1-150 Gy) et la gamme des doses fortes (0,1-100 kGy)

**Tableau 1.2 :** *Sensibilité des verres dopés dans le domaine des faibles doses.*

Echantillons de verre	Etendue de dose (Gy)	Sensibilité (nA.mg-1 /Gy)
800°C-90min-1%	1-150	0,016
870°C-30min-2%	1-70	0,01
870°C-30min-10%	15-70	0,004
870°C-90min-2%	7-150	0,002
870°C-90min-10%	1-150	1,8
950°C-60min-1%	1-150	6,5

**Tableau 1.3 :** *Sensibilité des verres dopés dans le domaine des doses fortes*

Echantillons de verre	Etendue de dose (kGy)	Sensibilité (nA.mg-1 /kGy)
Verre de base	5-100	0,39
830°C-30min-40%	1-40	1,84
870°C-30min-2%	0,1-100	3,1
870°C-30min-10%	0,1-80	2,38
870°C-90min-2%	0,6-100	3,1

Les résultats montrent que le dopage du verre par le cuivre améliore notablement la sensibilité des détecteurs de dose. D'autre part le dopage permet aussi d'élargir l'étendue de mesure de détecteur aux faibles doses et par conséquent il pourra être utilisé en dosimétrie médicale (radiothérapie) ainsi que dans le secteur des irradiations industrielles tel que la stérilisation des dispositifs médicaux à usage unique (du matériel médical des articles de laboratoire, des emballages, et des produits pharmaceutiques et cosmétiques), le traitement de la boue et des eaux usées, la pasteurisation et la conservation des aliments, et le traitements des matériaux (coloration des verres, réticulation des thermoplastiques, le greffage d'un monomère sur un polymère, dégradation des polymères ...etc.).

On a aussi constaté que la température du bain (CuSO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans lequel s'effectue l'échange ionique constitue le paramètre le plus influant sur la sensibilité du dosimètre et sur l'étendue de mesure.

## Conclusion de la deuxième partie

Un verre silicaté commercial a été étudié par thermoluminescence afin d'évaluer son potentiel comme matériau sensible au rayonnement gamma en vue d'application dosimétrique.

Nous avons d'examiner en particulier l'effet du dopage du verre au cuivre par la technique des échanges ioniques Cu-Na pour différentes concentrations et plusieurs conditions de dopage sur sa sensibilité thermoluminescente sur une très large gamme de doses allant de 10 mGy jusqu'à 100 kGy. Nous avons aussi essayé d'expliquer l'origine de la thermoluminescence observée en exploitant les spectres RPE des échantillons dopés et non dopés.

La présente étude a indiqué que la réponse thermoluminescente de ce type de verre aux rayons  $\gamma$  peut être raisonnablement bien mesurée dans la gamme 0,001-100 kGy.

Les essais effectués sur ce type de verre ont montrés ses bonnes performances à condition que les dimensions et les masses des échantillons soient optimisées.

Ce type de matériau pourrait être employé comme dosimètre des faibles doses (quelques Gray) en dosimétrie clinique et pour déterminer avec précision la dose de transit des installations d'irradiations.

## Références Bibliographiques

- [1] R. Yokota, 1954. Colour centres in alkali silicate and borate glasses. Phys. Rev. 95, 1145.
- [2] R. Yokota, 1956. Colour centres in alkali silicate glasses containing alkaline earth ions. Phys. Rev. 101, 522.
- [3] M. Suszynska, B. Macalik, 2001. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda-lime silicate glass. Nuc. Instr. And meth. B, 179, 379-381.
- [4] J. Sheng, K. Kadonoa, Y. Utagawab, T. Yazawaa, 2002. X-ray irradiation on the soda-lime container glass. Appl. Radiat. Isot. 56, 621-626.
- [5] K. Farah, A. Mejri, H. Ben Ouada. Fundamental and Applied Spectroscopy, AIP Conference Proceedings 935 (2007), Melville, New York pp 231-236.
- [6] K. Farah, A. Mejri, F. Hosni, A.H. Hamzaoui and B. Boizot. Current Topics in Ionizing Radiation Research 28 (2012), Croatia InTech Open Access Publisher, 603-624

- [7] A.L. Yusoff, R.P. Hugtenburg, D.A. Bradley, 2005. Review of development of a silica-based thermoluminescence dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.* 74, 459–481.
- [8] P. Narayan, K.R. Senwar, S.G. Vaijapurkar, D. Kumar, P.K. Bhatnagar, 2008. Application of commercial glasses for high dose measurement using the thermoluminescent technique. *Appl Radiat Isot.* 66, 86-89.
- [9] Yuryo Sakurai, 2003. Oxygen-related red photoluminescence bands in silica glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 316, 389–392
- [10] Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone. ESR and PL centers induced by gamma rays in silica, 1996. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 116, 373-377.
- [11] J.W.H. Schreurs, 1967. Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glass. *J. Chem. Phys.* 47, 818–829.
- [12] D. L. Griscom, 1984. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment to current models for HC1 and HC2. *J. Non-Cryst. Solids* 64, 229–247.
- [13] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas, 1998. Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 141, 580
- [14] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas, 2001. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in 3-irradiated simplified nuclear glasses by EPR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids.* 283, 179-185.
- [15] K. Farah, A. Kovács, A. Mejri, H. Ben Ouada, 2007. Effect of post-irradiation thermal treatments on the stability of gamma-irradiated glass dosimeter. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1523– 1526
- [16] K. Farah, F. Hosni, A. Mejri, B. Boizot, A. H. Hamzaoui and H. Ben Ouada, 2014. Effect of gamma rays absorbed doses and heat treatment on the optical absorption spectra of silver ion-exchanged silicate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 323 36-41
- [17] K. Farah, A. Mejri, F. Hosni, H. Ben Ouada, P.G. Fuochi, M. Lavalle, A. Kovacs, 2010. Characterization of a silicate glass as a high dose dosimeter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 614, 137–144.
- [18] A. Mejri, K. Farah, H. Eleuch, H. Ben Ouada, 2008. Application of commercial glass in gamma radiation processing. *Radiation Measurements* 43, 1372 – 1376

[19] P.G.Fuochi, U. Corda, M. Lavalle, A. Kovács, M. Baranyai, A. Mejri, K. Farah, 2009. Dosimetric properties of gamma-and electron-irradiated commercial window glasses. Nukleonika 54, 39.

[20] Khaled Farah, Arbi Mejri, Omrane Kadri, Florent Kuntz, Foued Gharbi and Kais Mannai, 2012. Dosimetry Characterization of a Pilot-Scale Cobalt-60  $\gamma$ -Irradiation Facility for the Radiation Sterilisation of Insects, in Belotserkovsky and Ziven Ostaltsov (Eds), Ionizing Radiation: Applications, Sources and Biological Effects. Nova Science Publishers, New York, USA pp.139-154.

[21] Debnath,R, Chaudhuri.A.K., High temperature thermoluminescence of gamma irradiated copper activated silica glass and its application to dosimetry. Journal of luminescence.65, 279-282, 1995.

## **Production scientifique relative à ce travail**

### ***Book Chapter***

Farah, K, Mejri, A. Hosni, F., Hamzaoui, A. H., Boizot B, 2012. Formation and decay of colour centres in a silicate glasses Exposed to gamma radiation : Application to high-dose dosimetry, in Nenoï, M. (Eds), Current Topics in Ionizing Radiation Research, InTech - Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, pp.603-624.

### **Articles**

Khaled Farah, Faouzi Hosni, Arbi Mejri, Bruno Boizot, Ahmed Hichem Hamzaoui and Hafedh Ben Ouada, 2014. Effect of gamma rays absorbed doses and heat treatment on the optical absorption spectra of silver ion-exchanged silicate glass. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 323 36–41.

K. Farah, A.Mejri , F.Hosni , H.Ben Ouada , P.G.Fuochi, M.Lavalle, A.Kovacs, 2010. Characterization of a silicate glass as a high dose dosimeter. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 614, 137–144.

K. Farah, A. Kovács, A. Mejri, H. Ben Ouada, 2007. Effect of post-irradiation thermal treatments on the stability of gamma-irradiated glass dosimeter. Radiation Physics and Chemistry 76, 1523– 1526

A. Mejri, K. Farah, H. Eleuch, H. Ben Ouada, 2008. Application of commercial glass in gamma radiation processing. Radiation Measurements 43, 1372 – 1376.

Piergiorgio Fuochi, Ugo Corda, Marco Lavalle, András Kovács, Marika Baranyai, Arbi Mejri, Khaled Farah, 2009. Dosimetric properties of gamma-and electron-irradiated commercial window glasses. Nukleonika 54, 39.

### **Articles dans des Proceedings**

K. Farah, A. Mejri et H. Ben Ouada, 2007. Study of Optical Absorption in Gamma Irradiated Glass for Radiation Dosimetry Purpose. Fundamental and Applied Spectroscopy. CP935. **American Institute of Physics**, 231-236.

P.G. Fuochi, U. Corda, M. Lavalle, A. Kovács, M. Baranyai, A. Mejri, K. Farah, 2007. Commercial window glass tested as possible high dose dosimeter. Electron and gamma irradiation. 10th ICATPP Conference on Astroparticle, Particle, Space Physics, Detectors and Medical Physics Applications. M. Barone, A. Gaddi, C. Leroy, L. Price, P.G. Rancoita and R. Ruchti (Edts). Villa Olmo (Italie), 8-12 October, 2007.

### **Encadrement :**

#### **Mastère de recherche (ancien régime) :**

Application de la méthodologie des surfaces de réponse pour la réalisation, l'optimisation et

la caractérisation d'un nouveau capteur de rayonnements ionisants à base de verre commercial dopé avec du cuivre. **Mlle Ines Mezzi**, *Mastère Mesures et Instrumentation- INSAT- Tunis*

Date de soutenance : **09/02/2012**

## **Effets d'irradiation dans les matériaux organiques : Application pour la mesure des doses fortes**

### **Partie 1 : Effet du fractionnement de la dose sur la réponse des dosimètres Harwell PMMA (polyméthacrylate de méthyle)**

Dans le domaine des irradiations par rayonnements ionisants, la dose absorbée est fréquemment mesurée avec les dosimètres passifs solides ou liquides étalonnés. Les dosimètres solides sont souvent des dosimètres à base de polymères tels que les Harwell PMMA, et d'acides aminés sous forme de films, de poudre ou de granules. La réponse induite par la radiation est la coloration ou effacement de couleur dans différentes parties du spectre UV, visible ou IR habituellement analysé par un spectrophotomètre ou un densitomètre ; pour d'autres dosimètres chimiques la réponse peut être des changements de la concentration des radicaux libres stables analysés par un spectromètre de résonance paramagnétique électronique, ou autres changements des paramètres physiques ou chimiques. Dans de tels dosimètres passifs, le rapport entre le signal induit par la radiation et la dose ne dépend pas seulement de la quantité de radiation ionisante absorbée par le dosimètre. Ce rapport peut dépendre également du débit de dose ou du fractionnement de la dose, du spectre d'énergies du rayonnement, de la température durant l'irradiation, du temps écoulé entre la fin de l'irradiation et sa lecture, de la présence ou l'absence de l'oxygène dans l'atmosphère environnante ou dans le dosimètre, et de l'humidité ambiante ou plutôt de la quantité de l'eau dans le dosimètre. Le dosimètre peut être influencé par exposition à la lumière avant, pendant ou après l'irradiation.

La caractérisation dosimétrique du polymère PMMA a fait l'objet des dizaines de travaux de recherche depuis les années soixante dix [1-7]. Cependant d'autres effets n'ont pas encore été quantifiés. Parmi ces effets on note l'effet de fractionnement de la dose. A notre connaissance, peu d'études rapportées dans la littérature qui sont intéressées à l'effet de fractionnement sur la réponse du dosimètre Red-Perspex [8] et aucune étude sur le dosimètre Gammachrome.

L'importance de la quantification de l'effet du fractionnement de la dose vient du fait que les produits industriels traités par rayonnement gamma nécessitent, selon le type de produit, des doses d'irradiation minimales de 1 à 25 kGy. Vu le faible débit de dose de la source gamma

par rapport aux électrons accélérés, les doses cibles sont atteintes dans des temps relativement longs. Durant ces temps des arrêts accidentels peuvent avoir lieu et induisant l'arrêt du traitement. Ces accidents sont de différentes origines dont on cite les plus importants : coupure d'électricité, blocage du convoyeur qui transporte les produits, opération de retournement du produit, ...etc. A cet effet, les dosimètres reçoivent la dose cible sur plusieurs fractions et par conséquent la dose mesurée peut être influencée par ce fractionnement. Cet effet combiné avec les paramètres d'influences rencontrés dans la dosimétrie de routine entraîne une différence entre les conditions d'exploitation et les conditions d'étalonnage des dosimètres, induisant ainsi des erreurs systématiques dans la détermination de la dose [7]. Ce problème nécessite une étude approfondie afin de déterminer l'ampleur de ces coupures sur la réponse des dosimètres.

Les résultats obtenus vont permettre de trouver les corrections nécessaires pour remédier à un éventuel écart de la dose reçue par le produit. Pour déterminer l'influence des coupures sur le comportement des dosimètres, nous avons réalisé une série d'expériences qui simulent ces arrêts.

Les dosimètres Harwell PMMA se présentent sous la forme d'une plaquette rectangulaire, de dimensions 30 x 11 mm et d'épaisseur variant de 1,5 à 3 mm (Figure 2.1). Ils contiennent un colorant différent selon la gamme de dose utilisée [7]. La substance active de ce dosimètre est un colorant qui est dispersé dans le poly-méthyle de méthacrylate (PMMA). Le rayonnement ionisant entraîne l'ionisation du PMMA et des colorants ajoutés dans le polymère du PMMA. Les radicaux du polymère ionisé réagissent avec les molécules colorées pour produire une absorption optique dans le spectre visible. Les dosimètres sont emballés dans une enveloppe hermétique composée de polyester et d'aluminium qui les rend imperméables à l'oxygène et à l'eau. Ces enveloppes sont très résistantes et protègent les dosimètres contre les surfaces rugueuses et les changements des conditions atmosphériques. Un spectrophotomètre et une gage d'épaisseur ont été employés pour mesurer les changements de l'absorbance spécifique (l'absorbance des dosimètres PMMA divisée par son épaisseur).

Les dosimètres Harwell Gammachrome et Harwell Amber Perspex sont mesurés respectivement à 530 et 603 nm. La détermination de la dose absorbée a été faite en utilisant des courbes d'étalonnage traçable au Laboratoire de Métrologie des Doses Elevées (Strasbourg, France).



**Dosimètre PMMA Red Perspex :**  
5-50 kGy (640 nm)

**Dosimètre PMMA Gammachrome YR :**  
0.1-3 kGy (530 nm)

**Figure 2.1 :** *Dosimètres Red-Perspex et Gammachrome YR irradiés et non irradiés*

Dans cette première partie nous allons étudier l'effet de fractionnement sur la réponse de deux types dosimètres Harwell PMMA et leurs limitations comme dosimètres de contrôle de routine : Red Perspex et Gammachrome YR. Ces deux types de dosimètres constituent les éléments essentiels pour le contrôle des procédés d'irradiation appliqués aux produits agroalimentaires et pharmaceutiques dans la plupart des installations industrielles d'irradiation gamma à travers le monde

### 2.1.1-Le dosimètre Harwell PMMA type Red Perspex 4034

Les irradiations industrielles effectuées au CNSTN, en particulier durant l'été, montrent des surdosages par rapport aux doses cibles suite aux coupures multiples survenues durant ces irradiations. Cependant, la présence d'autres paramètres à savoir : la dose absorbée, le nombre de fractions, la température des dosimètres durant le stockage entre deux fractions, la durée de stockage entre deux fractions nécessite leur prise en considération dans les expériences à effectuer pour simuler toutes les situations accidentelles dans les traitements de routine (Tableau 2.1).

**Tableau 2.1:** *Expériences à réaliser.*

Numéro de l'expérience	Température (°C)	Dose (kGy)	Nombre de fractions	Durée de fraction (min)
1	10	10	1	60
2	40	10	1	60
3	10	40	1	60
4	40	40	1	60
5	10	10	5	60
6	40	10	5	60
7	10	40	5	60
8	40	40	5	60
9	10	10	1	1440
10	40	10	1	1440
11	10	40	1	1440
12	40	40	1	1440
13	10	10	5	1440
14	40	10	5	1440
15	10	40	5	1440
16	40	40	5	1440
17	25	25	3	750
18	25	10	0	X
19	25	40	0	X

Dans ce qui suit nous présenterons l'effet d'une fraction et de cinq fractions sur la réponse de trois lots différents de dosimètres Harwell PMMA (KS, JF et EB).

### **2.1.1.1- Irradiation avec une seule fraction**

Dans les Tableaux 2.2 et 2.3, nous donnerons les absorbances spécifiques en  $\text{cm}^{-1}$  et les changements relatifs, par rapport aux dosimètres irradiés sans fractionnement, des absorbances exprimées en % des dosimètres irradiés à 10 et 40 kGy respectivement avec une seule fraction. La variation la plus importante de la réponse spécifique relative (12,25%) a été obtenue après 24 h de stockage à 40°C. Cette forte variation a été enregistrée pour les trois lots. Nous avons noté aussi que les dosimètres recevant leur dose sans fractionnement avaient des absorbances spécifiques plus faibles que celles des dosimètres irradiés avec une seule fraction. Lorsque la durée de stockage augmente de 1 à 24 h, une légère augmentation de la différence relative de réponse a été remarquée et qui atteint 2,24 % à une température de stockage à 10°C. Elle devient plus importante lorsque la température de stockage augmente de 10 à 40°C. En effet, à 10° C, la variation relative des absorbances spécifiques de réponse a augmenté de 1,32% à 1,80% pour le lot KS, passant de 1,72% à 1,87% pour le lot JF et de 1,88% à 2,24% pour lot EB. A la température de stockage de 40°C, le changement en réponse

devient distingué. Il a augmenté de 2,93% à 12,25% pour le lot KS, de 3,36% à 12,01% pour le Batch JF et de 3,39% à 11,54% pour le Batch EB.

Ce résultat montre bien que le fractionnement de la dose, le temps de stockage et la température de stockage influent sur les absorbances par leur augmentation. Pour étudier l'effet de la dose, les dosimètres des différents lots ont été aussi irradiés à une dose de 40 kGy dans les mêmes conditions. Les résultats correspondants sont répertoriés dans le Tableau 2.3.

**Tableau 2.2:** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 10 kGy en une seule fraction.*

Dose totale délivrée (kGy)	Température de stockage (°C)	Nombre de fraction	Temps de stockage (h)	Absorbance spécifique (cm-1)			Changement relatif de l'absorbance spécifique (%)		
				KS	JF	EB	KS	JF	EB
10	10	1	1	1.519	1.363	1.412	1.32	1.72	1.88
10	10	1	24	1.529	1.365	1.417	1.80	1.87	2.24
10	40	1	1	1.546	1.385	1.433	2.93	3.36	3.39
10	40	1	24	1.686	1.501	1.546	12.25	12.01	11.54
10	Température ambiante (15-25)	0		1.502	1.340	1.386	0	0	0

L'augmentation maximale de l'absorbance spécifique relative (7%) a été enregistrée à 40°C après 24h de stockage. Comme le montre les Tableaux 2.2 et 2.3, lorsque la dose totale s'élève, la différence relative de réponse diminue montrant un maximum à un temps de stockage de 24h à la température de 40°C. Il est important de noter que l'augmentation de l'absorbance est pratiquement la même pour toutes les doses, mais il y avait une petite différence détectable entre les réponses des trois lots.

**Tableau 2.3:** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 40 kGy en une seule fraction.*

Dose totale délivrée (kGy)	Température de stockage (°C)	Nombre de fraction	Temps de stockage (h)	Absorbance spécifique (cm <sup>-1</sup> )			Changement relatif de l'absorbance spécifique (%)		
				KS	JF	EB	KS	JF	EB
40	10	1	1	3.189	3.25	3.196	0.85	0.99	1.20
40	10	1	24	3.197	3.257	3.210	1.11	1.21	1.65
40	40	1	1	3.263	3.325	3.250	3.19	3.32	2.91
40	40	1	24	3.396	3.392	3.370	7.40	5.40	6.71
40	Température ambiante	0	-	3.162	3.218	3.158	0	0	0

### 2.1.1.2- Irradiation avec cinq fractions

Dans les Tableaux 2.4 et 2.5 on montre l'absorbance spécifique et l'absorbance spécifique relative, par rapport aux dosimètres irradiés sans fractionnement, des dosimètres irradiés aux doses 10 et 40 kGy, délivrées en cinq fractions. La réponse relative spécifique la plus grande (17,91%) a été obtenue après un temps de stockage de 24 h. Nous notons aussi une augmentation de l'absorbance spécifique relative des dosimètres Red-Perspex irradiés en cinq fractions par comparaison aux dosimètres qui ont reçu la même dose sans fraction ou irradiée avec une seule fraction. L'augmentation de la durée de stockage augmente de 1 à 24 h induit une croissance de la différence relative de réponse de façon plus marquée jusqu'à 4,33% à 10 °C. Cette croissance est d'autant plus significative que la température de stockage est élevée. En effet, à 10°C, la différence relative a augmenté en passant de 3,53% à 3,93% pour le lot KS, de 3,21% à 4,33% pour le lot JF et de 3,97% à 4,47% pour le lot EB.

À une température de stockage de 40°C les changements relatifs de réponse augmentent jusqu'à 16.71% pour le lot KS, 17.91% pour le lot JF et 15.22% pour le lot EB. En conclusion, l'effet de l'augmentation du nombre de fraction à cinq devient plus distingué que celui obtenu pour une seule fraction.

**Tableau 2.4 :** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 10 kGy en cinq fractions.*

Dose totale délivrée (kGy)	Température de stockage (°C)	Nombre de fraction	Temps de stockage (h)	Absorbance spécifique (cm <sup>-1</sup> )			Changement relatif de l'absorbance spécifique (%)		
				KS	JF	EB	KS	JF	EB
10	10	5	1	1.555	1.383	1.441	3.53	3.21	3.97
10	10	5	24	1.561	1.398	1.448	3.93	4.33	4.47
10	40	5	1	1.598	1.428	1.488	6.39	6.57	7.36
10	40	5	24	1.753	1.580	1.597	16.71	17.91	15.22
10	Température ambiante	0	-	1.502	1.340	1.386	0	0	0

**Tableau 2.5 :** *Changement de la réponse du Red-Perspex irradié à 40 kGy en cinq fractions.*

Dose totale délivrée (kGy)	Température de stockage (°C)	Nombre de fraction	Temps de stockage (h)	Absorbance spécifique (cm <sup>-1</sup> )			Changement relatif de l'absorbance spécifique (%)		
				KS	JF	EB	KS	JF	EB
40	10	5	1	3.259	3.295	3.220	3.07	3.2.37	1.96
40	10	5	24	3.314	3.317	3.301	4.80	3.05	4.53
40	40	5	1	3.346	3.345	3.320	5.82	3.92	5.13
40	40	5	24	3.636	3.692	3.650	14.99	14.70	15.58
40	Température ambiante	0	-	3.162	3.218	3.158	0	0	0

D'après le Tableau 2.5, nous notons que la plus grande réponse relative de l'absorbance spécifique (15.58%) a été obtenue après un temps de stockage de 24h. Comme précédemment nous avons remarqué une augmentation des réponses relatives des absorbances spécifiques des dosimètres Red-Perspex irradiés en cinq fractions comparées aux dosimètres recevant leur dose en une seule fraction ou non fractionné. La différence relative de réponse croît avec l'augmentation du nombre de fraction et avec la diminution de la dose, montrant ainsi une valeur maximale à 10 kGy pour les trois lots de dosimètres étudiés.

Il est à noter aussi une tendance à la hausse de la réponse quand le temps de stockage augmente. Les effets observés dus au fractionnement de la dose et à la durée de stockage sur la réponse des dosimètres sont en bon accord avec la littérature [8].

Dans le même contexte nous passons à l'étude de fractionnement d'un autre dosimètre Harwell PMMA, le dosimètre Gammachrome utilisé pour le contrôle des faibles doses variant de 0.1 à 3 kGy.

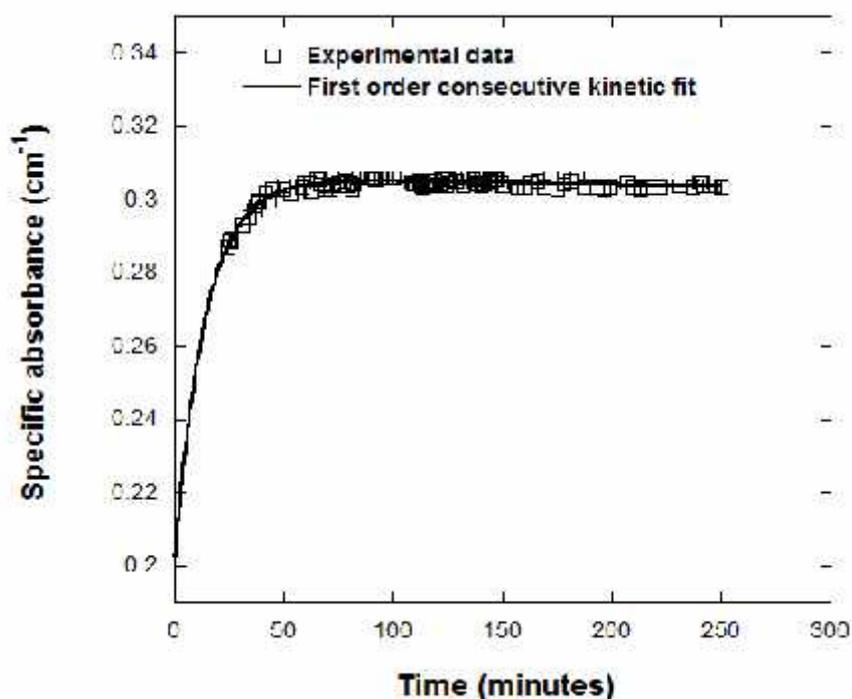
### **2.1.2- Le dosimètre Harwell PMMA type Gammachrome YR**

Les dosimètres ont été irradiés à la température ambiante (20-22 °C) à des doses de 0.2 et de 2 kGy, sans fractionnement ou avec deux fractions. Pendant le temps d'attente, les dosimètres ont été stockés à la température ambiante (~20°C), dans leurs sachets de polyéthylène-aluminium scellés. Les mesures d'absorbance spécifiques ont été effectuées en fonction du temps post-irradiation (temps entre la fin de l'irradiation et les mesures spectrophotométriques) de 20 à 250 minutes. Il est important de noter que le choix de 20 min est une contrainte expérimentale du fait que l'accès aux dosimètres ne se fait qu'après 15 min de la fin d'irradiation (temps nécessaire pour la descente de la source dans la cellule de blindage et l'extraction de l'ozone formé suite à l'interaction des photons gamma avec l'oxygène présent dans la zone d'irradiation)

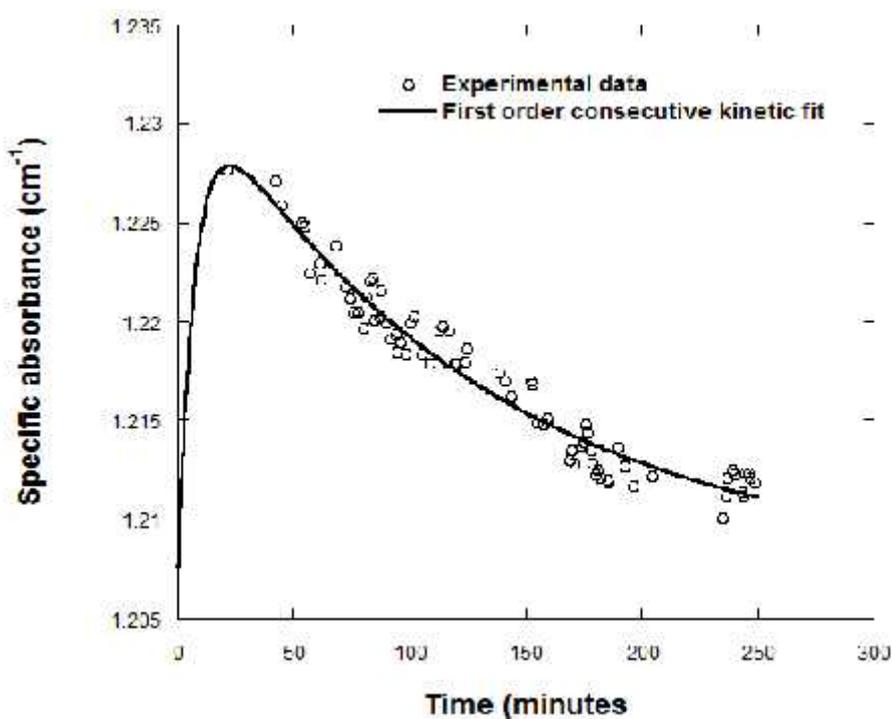
#### **2.1.2.1- Irradiation simple sans fractionnement**

Les figures 2.2 et 2.3 montrent l'absorbance spécifique mesurée en fonction du temps post-irradiation pour des doses de 0,2 et 2 kGy respectivement. Une augmentation initiale absorption spécifique jusqu'à environ 6% a été observée pour une dose de 0,2 kGy pendant les 80 premières minutes qui ont suivi le début des mesures, suivie d'une légère baisse d'environ 1% par la suite, jusqu'à environ 130 minutes. Il est important de noter que l'augmentation totale, y compris les 20 premières minutes pourrait être sensiblement plus de 6%. En effet, l'augmentation au cours des 100 premières minutes après la fin de l'irradiation a été estimée en utilisant l'équation (2.4), à environ 50%.

Pour la dose administrée de 2 kGy, nous n'avons constaté qu'une diminution de l'absorbance spécifique d'environ 1,5%. L'augmentation initiale n'a pas été observée expérimentalement probablement parce qu'il était très rapide et il a été survenu avant les 20 premières minutes.



**Fig.2.2 :** *Stabilité post-irradiation à court terme des dosimètres GammaChrome YR irradié sans fraction unique à une dose de 0,2 kGy. Une fonction cinétique consécutif du premier ordre a été utilisés pour ajuster les données expérimentales (Eq.2.4).*

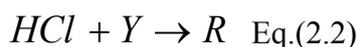


**Fig.2.3:** *Stabilité post-irradiation à court terme des dosimètres GammaChrome YR irradié sans fraction unique à une dose de 2 kGy. Une fonction cinétique consécutif du premier ordre a été utilisés pour ajuster les données expérimentales (Eq.2.4).*

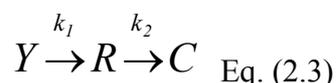
Le comportement des absorbances spécifiques en fonction du temps aux doses d'irradiation 0.2 et 2 kGy est expliqué par des réactions chimiques activées par le rayonnement gamma. En effet ces réactions chimiques ont besoin du temps, de quelque minutes à quelques heures pour atteindre leur équilibre.

Plusieurs effets chimiques induits par les rayonnements dans la plupart des dosimètres à base de polymères nécessitent des vitesses plus au moins importante pour atteindre l'équilibre. La formation de couleur dans les dosimètres Gammachrome, irradiés avec des rayons gamma, n'est pas complète à la fin de l'irradiation. Elle continue pendant les 100 premières minutes post-irradiation. La formation des centres de couleur dans le dosimètre Gammachrome ne dépend pas des radicaux induits par la radiation comme dans le cas des autres dosimètres de PMMA (Red-Perspex, Amber-Perspex).

En effet le dosimètre Gammachrome contient des halogènes donneurs (Hexa Chlorure d'éthane), notée D, et un colorant acide (Jaune de diméthyle) sensible à l'irradiation, notée Y. Suite à l'irradiation, nous aurons la formation du gaz d'acide chlorhydrique HCl libéré dans le polymère du PMMA selon la réaction de l'Equation 2.1. Ce gaz réagit avec le colorant selon l'Equation. (2.2), menant à la formation de nouvelles espèces chimiques (Y) dont la bande d'absorption optique est à 530 nm [9].



Nous avons observé à partir des données que la formation et la décroissance post-irradiation du centre de couleur dans le dosimètre Gammachrome peut être décrit schématiquement par deux réactions consécutives et indépendantes Eq. (2.3).



L'évolution post-irradiation de la concentration de la coloration rouge R(t) (absorbance spécifique à 530 nm) a été ajustée avec succès par une fonction cinétique consécutive de premier ordre donnée par [6]:

$$R(t) = Y_r \times \frac{k_1}{k_2 - k_1} \times (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + R_0 \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Où  $t$  est le temps qui suit la fin d'irradiation ;  $Y_r$  est la concentration du colorant jaune restant à la fin d'irradiation ;  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constante de vitesse de la production et de la consommation de la coloration rouge induite par irradiation ;  $R_0$  est la concentration de la coloration rouge développée pendant l'irradiation.

Les résultats d'ajustement des points expérimentaux sont donnés dans les Tableaux 2.6 et 2.7.

### 2.1.2.2- Irradiation avec fractionnement

Les absorbances spécifiques mesurées en fonction du temps post-irradiation, après la livraison de la deuxième fraction, pour les dosimètre Gammachrome irradiés à 0,2 et 2 kGy livrés en deux fractions séparées par 0,5, 1, 2 et 24 heures sont ajustés par l'équation (2.4). Les valeurs obtenues de  $Y_r$ ,  $k_1$  et  $k_2$ ,  $R_0$ ,  $R_{\max}$  et du temps correspondant à  $R_{\max}$  sont présentés dans les Tableaux 2.6 et 2.7. Les résultats montrent que tous les paramètres d'ajustement ont présenté une dépendance de la valeur de la dose totale.

**Tableau 2.6:** Paramètres d'ajustement des données expérimentales des absorbances obtenues à différents temps pour les dosimètres irradiés à 0.2 kGy avec un fractionnement de durée variant de 0.5 à 24 heures.

Paramètres d'ajustement	Durée de fraction (Heures)				
	0	0.5	1	2	24
$Y_r$ (cm <sup>-1</sup> )	0.102	0.030	0.013	0.023	0.035
$k_1$ (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	70.13	22.95	20.74	11.81	7.19
$k_2$ (10 <sup>-5</sup> min <sup>-1</sup> )	10.48	31.89	110.78	209.09	236.65
$R_0$ (cm <sup>-1</sup> )	0.204	0.283	0.286	0.286	0.276
$R_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	0.3049	0.3115	0.2973	0.2974	0.2974
Time at $R_{\max}$ (min)	95	174	203	247	247

**Tableau 2.7:** Paramètres d'ajustement des données expérimentales des absorbances obtenues à différents temps pour les dosimètres irradiés à 2 kGy avec un fractionnement de durée variant de 0.5 à 24 heures.

Paramètres d'ajustement	Durée de fraction (Heures)			
	0	0.5	2	24
$Y_r$ (cm <sup>-1</sup> )	0.025	0.0084	0.018	0.023
$k_1$ (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	210.57	167.52	107.59	57.69
$k_2$ (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	8.34	12.32	22.66	32.19
$R_0$ (cm <sup>-1</sup> )	1.207	1.249	1.244	1.244
$R_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	1.2792	1.2567	1.2564	1.2559
Time at $R_{\max}$ (min)	17	17	18	23

La concentration initiale de la couleur rouge  $R_0$  (l'absorbance à 640 nm), développée au cours de l'irradiation, a augmenté pour les dosimètres irradiés avec fractionnement par rapport à ceux irradiés sans fractionnement. L'amplitude de cet effet dépend fortement de la dose totale et ne dépend pas du temps de fractionnement. En effet, nous avons constaté que  $R_0$  augmente, pour tous les temps de fractionnement, d'environ 40 et 4 % pour les doses totales respectives de 0,2 et de 2 kGy. Cette observation peut être expliquée de la manière suivante : à la fin de la première fraction d'irradiation, le HCl gazeux cesse d'être libéré (Eq.2.1), par conséquent la réaction de formation de la couleur rouge (Eq.2.2) a ralenti et arrêté pendant les premières 30 minutes du temps de stockage. Par conséquent, les excès d'absorbances à la fin des irradiations restent constants pour tous les temps de fractionnement. Cependant, à différents temps après la fin de la deuxième fraction d'irradiation, des absorbances mesurées pour des dosimètres irradiés à la même dose totale, mais stockées pendant différents temps de fractionnement convergent vers la même valeur limite,  $R_{max}$ . Il a été constaté que le temps de convergence croît avec l'augmentation du temps de fractionnement et diminue de manière significative avec l'élévation de la dose totale. Par exemple, à la dose totale de 0,2 kGy, les temps de convergence augmentent de 95 min à 247 min lorsque le temps de fractionnement croît de 0 à 24 heures, alors que, à la dose totale de 2 kGy, les temps de convergence augmentent légèrement de 17 min à 23 min.

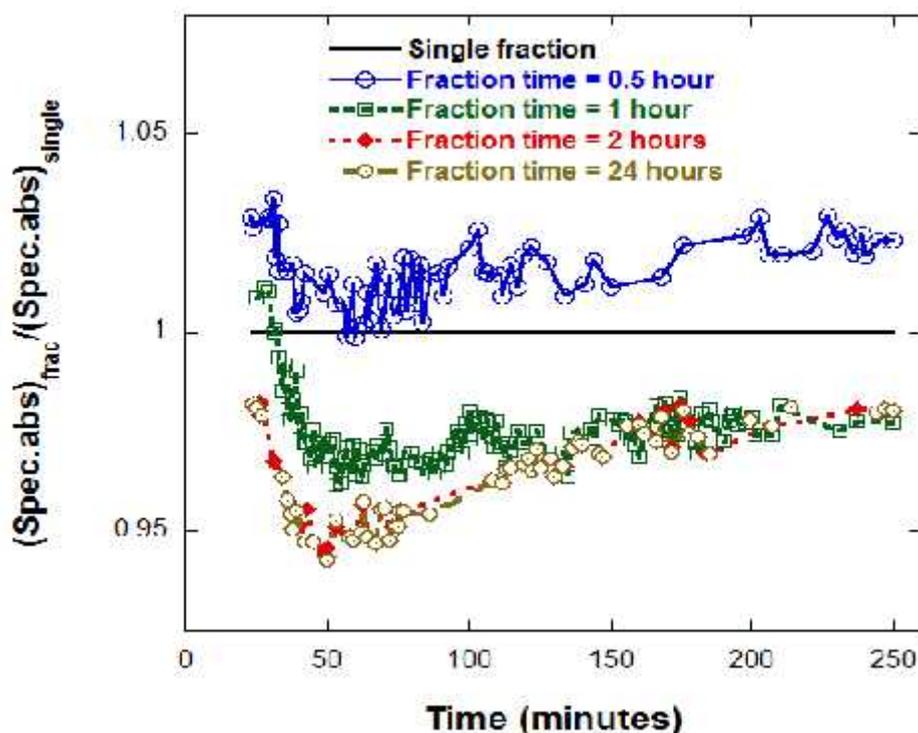
Les figures 2.3 et 2.4 montrent la variation en fonction du temps post-irradiation du rapport entre l'absorbance spécifique mesurée pour les irradiations fractionnées et l'absorbance spécifique mesurée pour les mêmes doses totales, 0,2 et 2 kGy, délivrée sans fractionnement. Ce rapport dépend du temps de fractionnement et de la valeur de la dose totale absorbée.

Pour la dose absorbée de 0,2 kGy, la figure 2.3 montre que, pour le temps de fractionnement de 0,5 h, le dosimètre a une réponse plus grande que celle pour une irradiation sans fractionnement. Au cours de la première heure après la fin de la seconde fraction, l'excès de réponse diminue d'environ 3%, suivie par une augmentation globale entre 2-3% par la suite jusqu'à environ 3 heures.

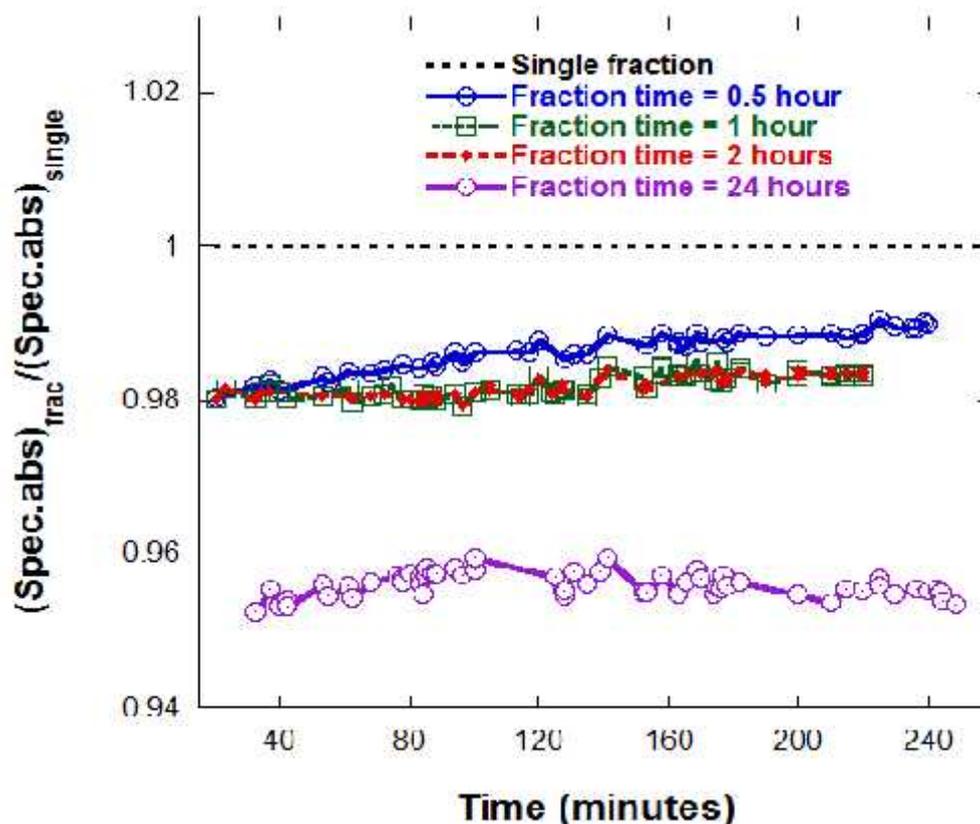
Pour les temps de fractionnement supérieur à 0,5 heures, les dosimètres Gammachrome présentaient des réponses plus faibles que ceux exposés à une seule irradiation, à l'exception des temps de fractionnement de 1 h, où on a observé une réponse d'environ 1% plus grande que pendant les 30 premières minutes. Ceci est clairement dû au fait que la seconde fraction de rayonnement s'est produite au cours de la réaction d'accumulation de la première fraction.

Pendant les 50 premières minutes, la réponse a diminué d'un taux de 4-6% avec l'augmentation du temps de fractionnement. Pour les temps supérieurs à 120 minutes, les réponses des dosimètres Gammachrome irradiés sans fractionnement et avec fractionnement semblent être identiques dans les limites des erreurs expérimentales.

Pour la dose absorbée de 2 kGy, la figure 2.4 indique que les réponses des dosimètres Gammachrome irradiés avec fractionnement sont inférieures à celles obtenues sans fractionnement pour tous les temps de fractionnement. La réponse relative varie proportionnellement avec le temps de fractionnement, mais cette variation est plus prononcée. Le rapport des absorbances spécifiques augmente pendant les 250 minutes après l'irradiation de l'ordre de 1, 0,5 et 0,7% pour des temps de fractionnement de 0,5, 2 et 24 heures respectivement.



**Fig.2.3:** Les rapports des absorbances spécifiques (fractionnés sur non fractionnés) du dosimètre Gammachrome irradiés pour la même dose totale de 0,2 kGy pour les temps de fractionnement de 0,5, 1, 2 et 24 heures.



**Fig.2.4:** Les rapports des absorbances spécifiques (fractionnés sur non fractionnés) du dosimètre Gammachrome irradiés pour la même dose totale de 2 kGy pour les temps de fractionnement de 0,5, 1, 2 et 24 heures.

La question qui se pose maintenant: Pourquoi la dynamique du dosimètre Gammachrome est sensible à la dose et le temps de fractionnement?

L'effet de fractionnement de la dose sur la réponse du dosimètre Gammachrome peut être dû à l'accumulation de la réaction lente de HCl gazeux (libéré par irradiation dans la matrice PMMA) avec le colorant jaune de diméthyle au cours de la première fraction. Cependant, nos données sont limitées à deux fractions et à deux doses totales et ne peuvent pas répondre définitivement à cette question.

Une étude plus détaillée de la dynamique des dosimètres irradiés à des doses comprises entre 0,2 et 2 kGy pour des temps de fractionnement plus courts que 0,5 heures, pour un nombre de fraction supérieure à deux et à différents débits de dose, peut-être un sujet de recherche future prometteur.

## **Conclusion de la première partie**

L'étude que nous avons effectuée au cours de ce chapitre s'inscrit dans le cadre de recherche et développement qui explore les systèmes dosimétriques utilisés en dosimétrie industrielle, en particulier le système basé sur le PMMA. Au cours de cette étude nous avons montré que le nombre de coupure influe sur la réponse de dosimètre. La combinaison de cet effet aux paramètres d'influence (température, nombre de coupures...) induisent un changement relatif de l'absorbance spécifique jusqu'à 18%.

En ce qui concerne le dosimètre Gammachrome, nous avons montré aussi que le fractionnement a un effet sur sa réponse dosimétrique. En effet la réponse des dosimètres Gammachrome stockés à différents temps de fractionnement variant de 0.5 à 24h est largement affectée par le fractionnement. Cet effet décroît graduellement avec le temps post-irradiation pour converger vers la même valeur d'absorbance pour des temps post-irradiation supérieurs à 120 minutes

Les dosimètres Gammachrome et Red Perspex ont des qualités métrologiques non satisfaisantes aux conditions limites des processus d'irradiation du CNSTN. En plus, cette variété de dosimètres a un coût élevé entraînant une augmentation qui peut atteindre 30% dans le coût final d'une prestation de service.

Pour ces raisons, nous avons pensé à développer un nouveau type de dosimètres à faible coût. Parmi la grande variété des matériaux existants notre choix s'est porté sur certains matériaux sensibles aux rayonnements ionisants, à coûts réduits et disponibles.

Plusieurs travaux de recherche et développement ont été menés pour étudier la sensibilité aux rayonnements ionisants de plusieurs matériaux tels que le saccharose, le polyéthylène, le verre dopé au cuivre, le PGA, la résine époxy, ...etc., en vue de développer des nouveaux systèmes dosimétriques simples, précis, stables et peu coûteux.

Parmi la grande variété étudiée, nous présentons dans la suite cette habilitation un aperçu sélectionné de ces candidats utiles pour la dosimétrie. Tous ceux-ci feront l'objet des deux parties qui suivent.

## **Partie 2 : Caractérisation d'un polyéthylène de grade médical pour la dosimétrie des doses élevées**

Dans le domaine des traitements des polymères et des composites par les radiations ionisantes, faisceaux d'électrons accélérés (0,1-10 MeV) et X et rayons gamma (0.6-7,5 MeV), le contrôle du procédé selon les spécifications préétablies peut souvent être réalisé par une connaissance complète des paramètres de l'irradiation et par l'analyse périodique du produit [10-12]. Dans le tels cas où le produit lui-même sert pour le contrôle quantitatif de l'efficacité de processus, comme dans le cas de traitement des élastomères, d'autres dosimètres de rayonnement ne sont pas nécessaires.

Les effets induits par les radiations ionisantes dans le polyéthylène incluent les changements de la résistance à la traction [13], l'émission de thermoluminescence [14] et de photoluminescence [15,16], les effets de conductivité électrique [17], l'absorption UV et FTIR [18-20], et l'induction des spectres de résonance paramagnétiques électronique [21,22].

Les principales modifications induites lors d'une irradiation par des rayons X, des rayons  $\gamma$  ou par faisceau d'électrons accélérés sur la structure des polymères est la création des radicaux libres ainsi que la modification de la configuration électronique de ces matériaux. Certaines des ses configurations électroniques modifiées causent l'absorption de la lumière dans l'UV et l'Infra Rouge. Si ces modifications sont significants, alors de tels matériaux peuvent être employés comme détecteurs des rayonnements ionisants, particulièrement quand les espèces radio-induites sont stables. Autrement, nous avons affaire avec de bons candidats pour la conception d'instruments fonctionnant dans des conditions d'irradiation.

Cette partie est consacré à l'étude des propriétés dosimétriques des espèces créées par les radiations ionisantes (rayons gamma et faisceau d'électrons accélérés) dans un polyéthylène de grade médical par deux techniques de caractérisation différentes et complémentaires : la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

### **2.2.1-Caractérisation par spectrométrie RPE**

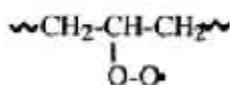
Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie RPE, adaptée à l'étude des radicaux libres induits par les radiations ionisantes dans le polyéthylène. Il s'agit d'étudier les propriétés dosimétriques des radicaux libres créés par les radiations ionisantes (rayons gamma et faisceau d'électrons accélérés) dans un polyéthylène de grade médical par

résonance paramagnétique électronique (RPE). A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature des données disponibles concernant les propriétés dosimétriques RPE du polyéthylène.

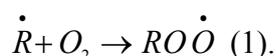
### 2.2.1.1- Le spectre RPE du PE irradié

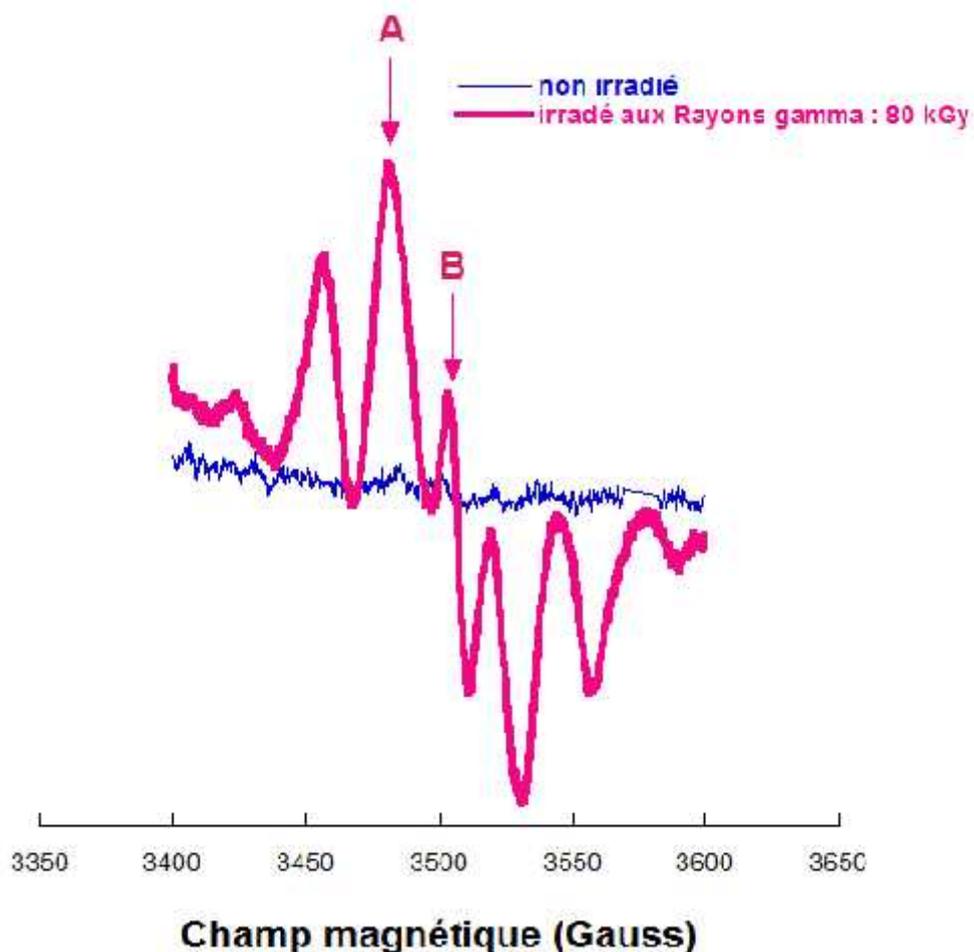
La figure 2.5 montre la forme du spectre RPE d'un échantillon de PE irradié au rayonnement gamma pour une dose de 80 kGy à la température ambiante. Ce spectre a été enregistré pour une puissance de la micro-onde de 20 mW. Les échantillons analysés par RPE avant irradiation ne montrent aucune résonance. Par contre, lorsque le polyéthylène est irradié dans l'air à la température ambiante, on observe sur le spectre RPE obtenu immédiatement après l'irradiation la présence de sept lignes.

La comparaison avec la littérature nous a permis de l'identifier comme étant principalement composé du radical alkyle (six lignes)  $-CH_2 - \dot{C}H - CH_2 -$  et du radical peroxyde (B) (raie asymétrique) comme le montre la figure 2.6 (en petite quantité) :

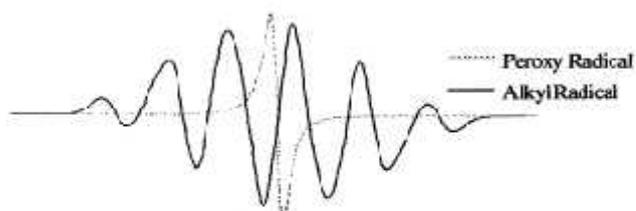


Lorsque le polyéthylène est irradié en présence d'oxygène (d'air), il subit une réaction supplémentaire en raison de la réactivité de l'oxygène vis-à-vis des radicaux libres. Comme l'oxygène possède deux électrons orbitaux non couplés, il peut se comporter comme un biradical et, en particulier s'ajouter sur un radical libre  $\dot{R}$  pour former le radical peroxyde:





**Figure 2.5:** Spectres RPE du PE non irradié et irradié par rayons gamma avec une dose de 80 kGy.



**Figure 2.6 :** Spectre RPE à la température ambiante du polyéthylène immédiatement après irradiation dans l'air (—) superposée à la ligne unique (....) du spectre peroxyde radicale. Avec la seule ligne obtenue après 100 jours de vieillissement dans l'air [23].

Afin de vérifier le comportement du PE irradié aux électrons et le comparer à celui irradié au  $\gamma$ , nous avons irradié deux films de PE à une même dose de 25 kGy avec des gammas issus d'une source  $\text{Co}^{60}$  (1,25 MeV) et par des électrons accélérés (2,2 MeV). La figure 2.7 montre que l'intensité du spectre du film irradié aux électrons a augmenté significativement par rapport au film irradié par les rayons gamma. Ce qui signifie que, pour une même dose de 25 kGy, les électrons induisent plus de radicaux alkyles dans le polyéthylène que les rayons gamma. Cet effet peut être, à priori, expliqué par le fait que le nombre de radicaux alkyles induit par irradiation augmente avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement.

D'autre part, on n'a pas observé le radical peroxyde dans le film irradié aux électrons accélérés à cette dose. En effet, le polyéthylène est irradié aux électrons avec un très fort débit de dose (100 kGy/h), de sorte que la durée d'irradiation est relativement courte (30 min). Par conséquent, la diffusion de l'oxygène n'a pas eu le temps de se produire comme dans le cas de l'irradiation au gamma (259 min). On doit s'attendre à observer le radical peroxyde pour des irradiations aux doses très élevées.

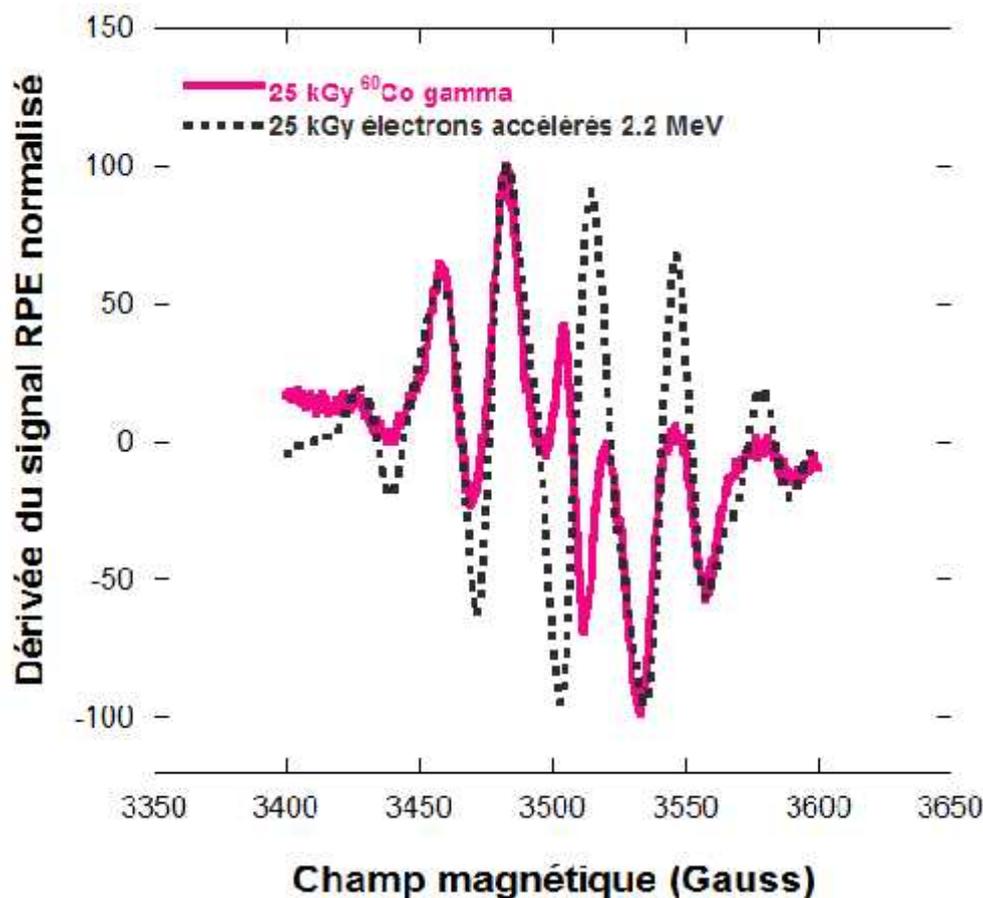
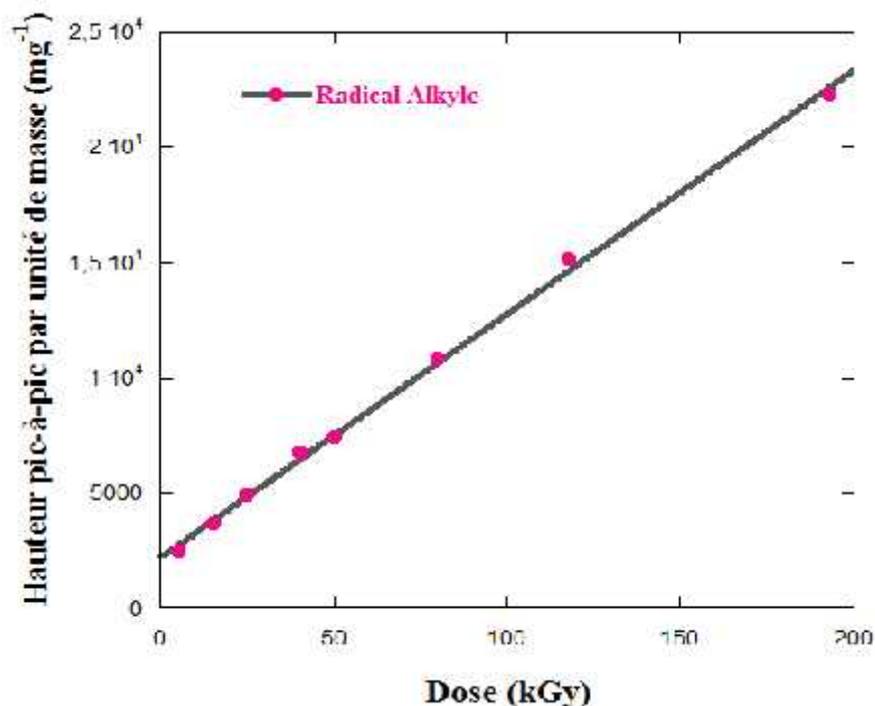


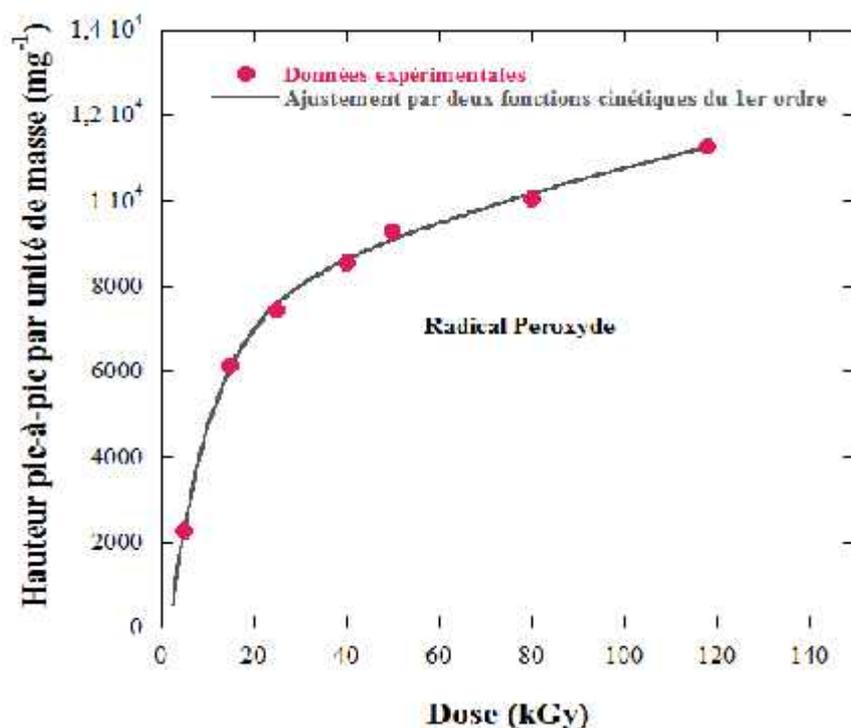
Figure 2.7 : Spectres RPE des échantillons de PE irradiés aux rayons gamma et aux électrons accélérés à 25 kGy.

### 2.2.1.2- Effet de la dose absorbée

Les résultats de l'effet de la dose d'irradiation sur le polyéthylène sont représentés dans les figures 2.8 et 2.9. La détermination des hauteurs pic à pic (HPP) des échantillons irradiés de 5 à 118 kGy normalisée par leurs masses ont été déduites en utilisant leurs spectres RPE (la ligne A pour le radical Alkyle et la ligne B pour le radical Peroxyde). Il est aussi à noter que la courbe d'évolution du radical Alkyle en fonction de la dose obéit au modèle linéaire. Par contre, la courbe d'évolution du radical peroxyde en fonction de la dose obéit à un modèle cinétique du premier ordre. Elle montre tout d'abord une croissance rapide jusqu'à 25 kGy. À des doses plus élevées, la réponse continue de s'accroître lentement jusqu'à 118 kGy sans atteindre la saturation. Les données expérimentales sont ajustées par deux fonctions cinétiques de premier ordre, dont la première traduit une évolution rapide jusqu'à 25 kGy et la deuxième décrit un processus long.



**Figure 2.8:** Evolution du signal RPE du radical Alkyle dans la plage de dose 5-118 kGy. Une équation linéaire est utilisée pour ajuster les données expérimentales :  $Y = 2283,7 + 105,58.X$ .



**Figure 2.9:** Evolution du signal RPE du radical Peroxyde dans la plage de dose 5-118 kGy. Un modèle de deux fonctions cinétiques du 1er ordre est utilisé pour ajuster les données expérimentales :  $Y = 8561,57. [1-EXP (- 0,0116.D)] + 8238,54. [1-EXP (- 0,0066.D)]$

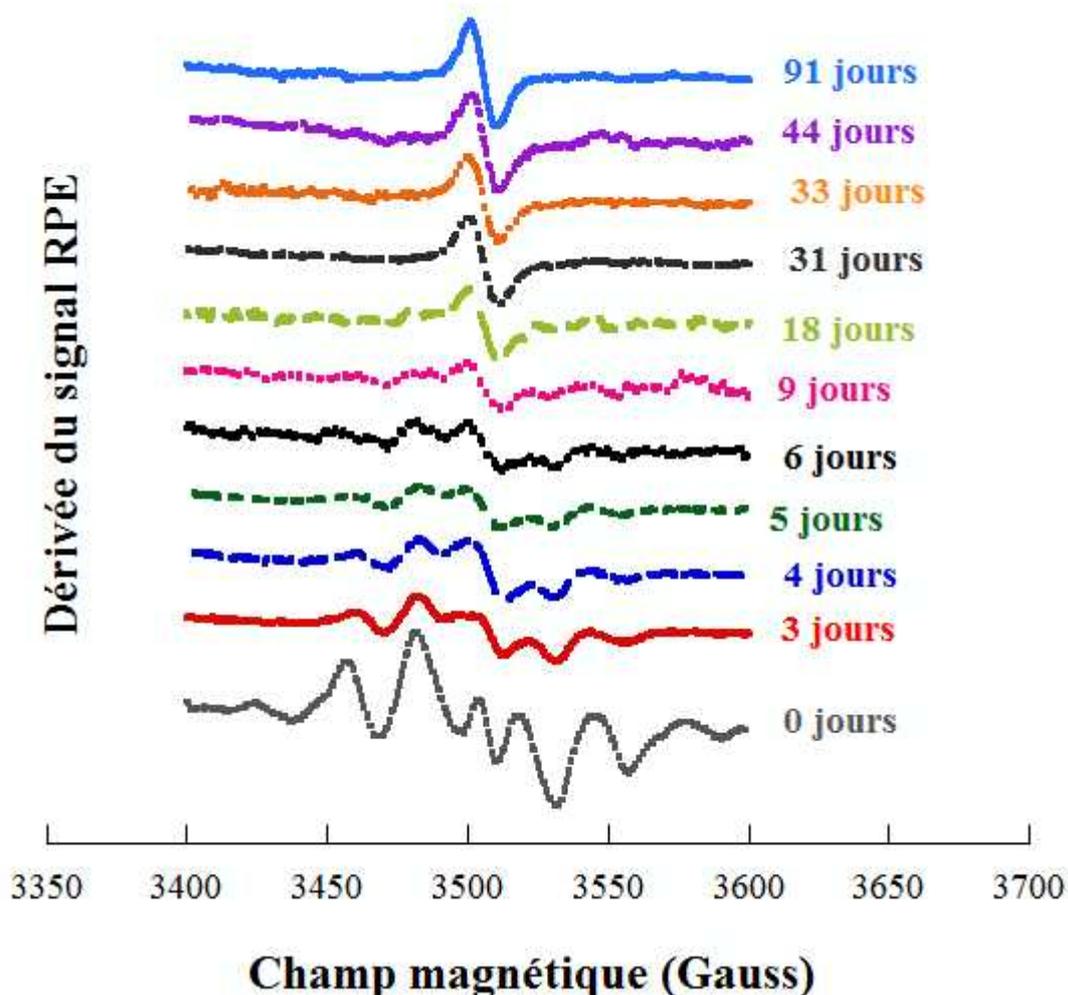
### **2.2.1.3- Stabilité post-irradiation**

Afin d'analyser la stabilité à la température ambiante des radicaux Alkyles et Peroxydes radio-induits dans le PE en fonction du temps, des échantillons ont été irradiés à 80 kGy. Les spectres RPE ont été enregistrés immédiatement après irradiation.

Les films ont été ensuite stockés dans des conditions ambiantes de température (20-25°C), d'obscurité et d'humidité relative (40–60 %).

Les spectres de la figure 2.10 indiquent que les radicaux induits par les rayonnements ionisant dans le PE sont instables à la température ambiante. En effet, Au cours du temps, on a observé une décroissance progressive et une altération du spectre. Après 31 jours, une ligne unique, légèrement asymétrique et stable est obtenue. Ce changement est supposé résulter de la réaction des radicaux de carbone avec l'oxygène atmosphérique qui a diffusé dans l'échantillon. Après 18 jours, le radical Alkyle n'est plus apparent dans le spectre RPE et seul le radical peroxyde persiste.

Le radical alkyle induit par les rayons gamma est instable à la température ambiante. On a observé une décroissance rapide du signal RPE immédiatement après irradiation. Cette décroissance rapide à court-terme, jusqu'au troisième jour, est suivie par une décroissance lente à long-terme. Pour le radical peroxyde, une augmentation considérable du signal RPE a été observée. Elle atteint environ 57%, relativement à la première mesure, après 44 jours. Par contre, un ralentissement de l'évolution du signal RPE du radical peroxyde se manifeste par un accroissement de ce dernier qui ne dépasse pas 5 % durant les 47 jours qui les succèdent.



**Figure 2.10:** Evolution du spectre RPE du polyéthylène irradié à 80 kGy en fonction du temps post-irradiation.

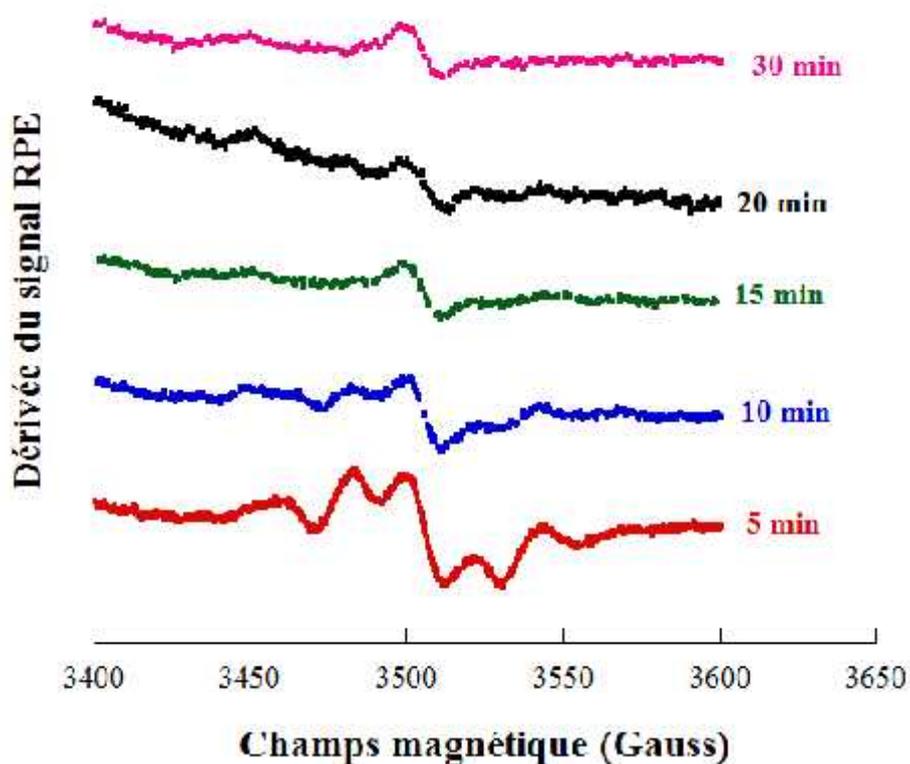
#### 2.2.1.4- Effet du recuit thermique

Les radicaux alkyles induits par les rayonnements ionisants sont instables à la température ambiante. La diminution initiale forte est un problème sérieux pour la dosimétrie. Par contre, la concentration des radicaux peroxyde augmente significativement après irradiation pour se stabiliser après 44 jours. Ce radical ainsi formé est intéressant pour la dosimétrie parce qu'il existe seul sans recouvrement avec d'autres radicaux et il est stable. Cependant le temps très long pour le stabiliser reste un inconvénient pour que ce matériau puisse être utilisé comme dosimètre.

Pour surmonter ce problème, les échantillons de PE ont été soumis à des recuits thermiques post-irradiation, à des températures entre 40 et 100°C pour des temps variant entre 5 et 30 minutes, afin de déterminer les conditions optimales pour la formation d'un signal stable du radical peroxyde.

### Recuit isotherme

La figure 2.11 représente les spectres RPE des échantillons de PE irradiés à une dose de 80 kGy et soumis immédiatement après aux recuits isothermes (80°C) à des temps variant de 5 à 30 minutes. L'intensité des radicaux alkyles diminue progressivement avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à leurs disparitions totale à 30 minutes. Le radical ainsi formé reste relativement stable dans l'air et à la température ambiante sur la période de l'étude de 30 jours.



**Figure 2.11:** Effet du recuit isotherme (80°C) pour des temps variant de 5 à 30 minutes sur le spectre RPE du PE irradié aux rayonnements gamma pour une dose de 80 kGy.

### Recuit isochrone

La figure 2.12 montre les spectres RPE des échantillons de polyéthylène irradiés à une dose de 80 kGy et soumis immédiatement après aux recuits isochrones (20 minutes) à des températures variant de 40 à 100°C. Il est à remarquer que l'intensité des radicaux alkyles diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à leur disparition totale à 80°C. Le radical Peroxyde est totalement séparé à la température de 100°C.

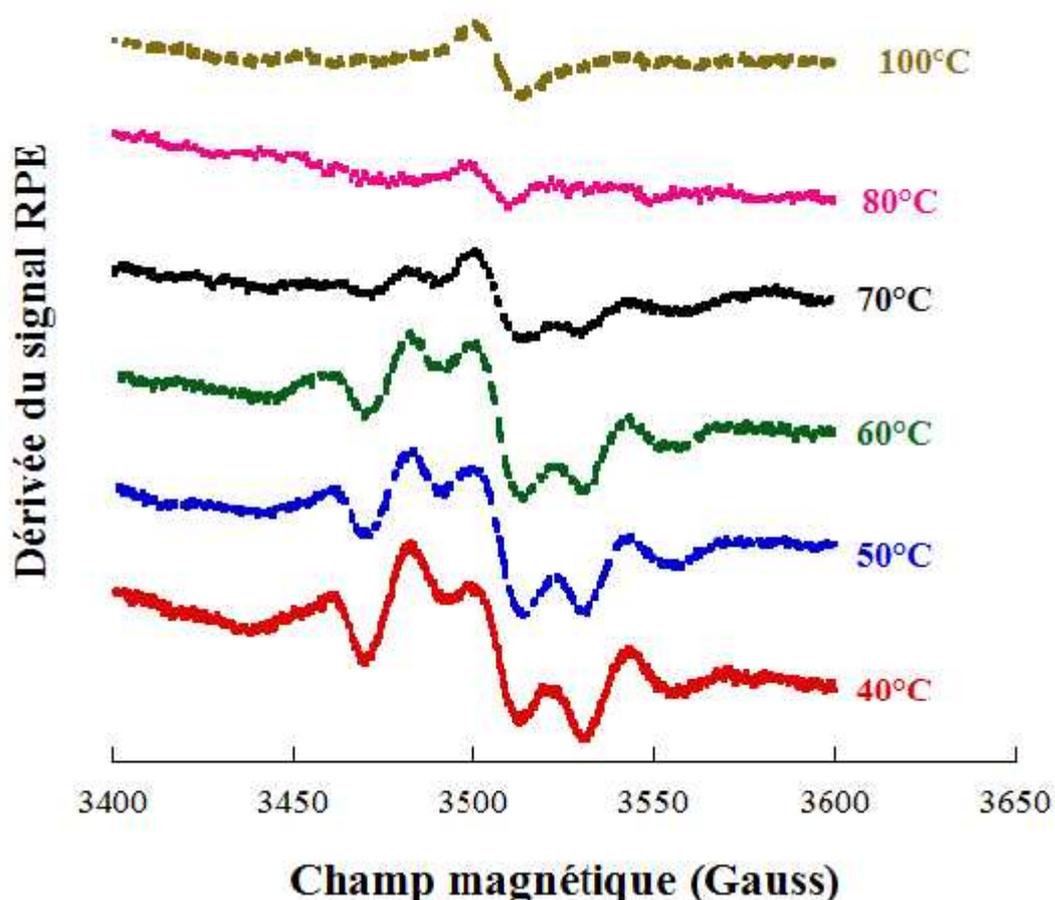


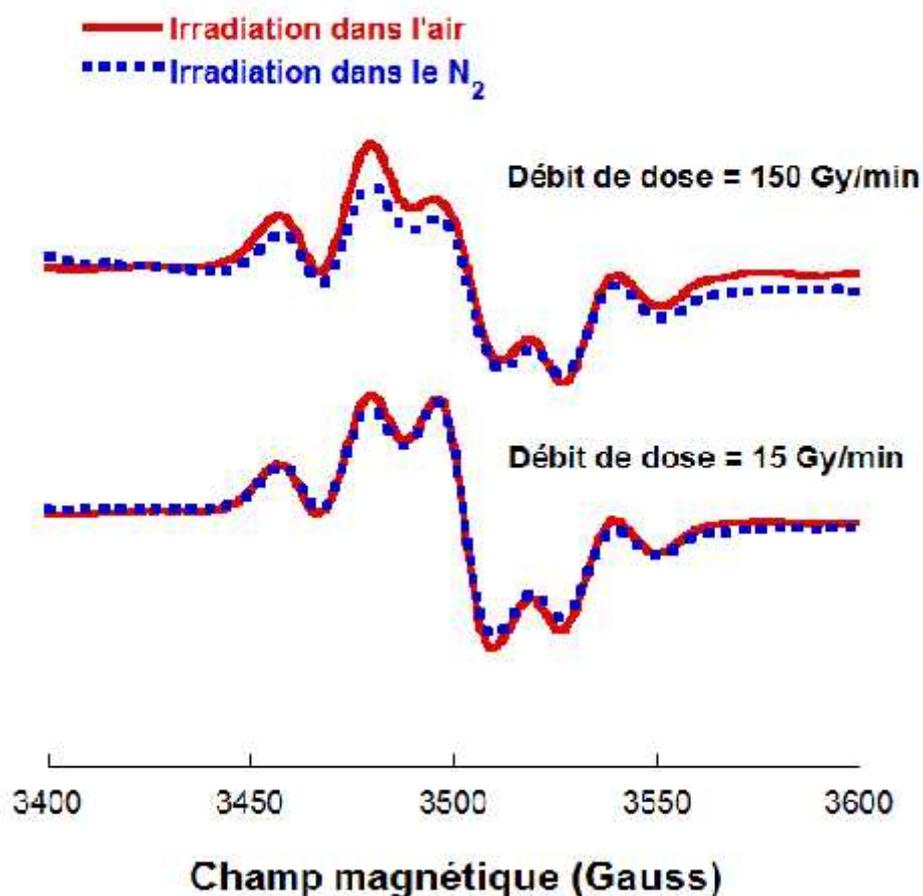
Figure 2.12: Effet du recuit isochrone sur le spectre RPE du PE irradié aux rayonnements gamma pour une dose de 80 kGy.

#### 2.2.1.5-Effet de l'atmosphère d'irradiation

##### Irradiation aux rayons gamma

Les changements induits par l'irradiation gamma sur les spectres du polyéthylène ont été observés sur des échantillons irradiés simultanément dans l'air et dans l'azote ( $N_2$ ) à une dose de 100 kGy aux deux débits de dose 15 et 150 kGy/min.

La figure 2.13 montre l'effet de l'atmosphère d'irradiation sur les deux radicaux alkyle et peroxyde. Cette figure indique que l'intensité du radical alkyle est légèrement plus intense dans le cas où l'irradiation s'effectue dans l'air au débit de dose 150 Gy/min. Tandis qu'aucune différence n'a été détecté pour le radical peroxyde. Lorsque l'irradiation s'effectue au faible débit de dose (15 Gy/min) aucun effet de l'environnement d'irradiation n'a été observé.



**Figure 2.13:** Effet de l'environnement d'irradiation (Présence de l'O<sub>2</sub>) sur l'intensité du spectre RPE du PE pour les doses 50 et 100 kGy.

### Irradiation aux électrons accélérés 2.2 MeV

Les changements induits par l'irradiation aux électrons accélérés 2.2 MeV sur les spectres RPE du polyéthylène ont été observées sur des films irradiés dans l'air aux doses 25, 300 et 500 kGy et dans l'Hélium aux doses 25, 300, 500 et 1000 kGy. Tous les spectres ont été enregistrés immédiatement après la fin de chaque irradiation.

La figure 2.14 montre l'effet de l'atmosphère d'irradiation sur l'intensité et la nature des radicaux radio-induits. Elle indique que l'intensité du radical alkyle est significativement plus grande avec l'irradiation dans une atmosphère l'Hélium que dans l'air. On a observé aussi que le radical peroxyde apparaît seulement lors d'une irradiation à une dose de 1000 kGy dans l'Hélium mais son intensité est très faible. Cette observation peut suggérer que la formation du radical peroxyde n'est pas due à l'oxygène libre, mais à l'oxygène dissous au sein du polyéthylène.

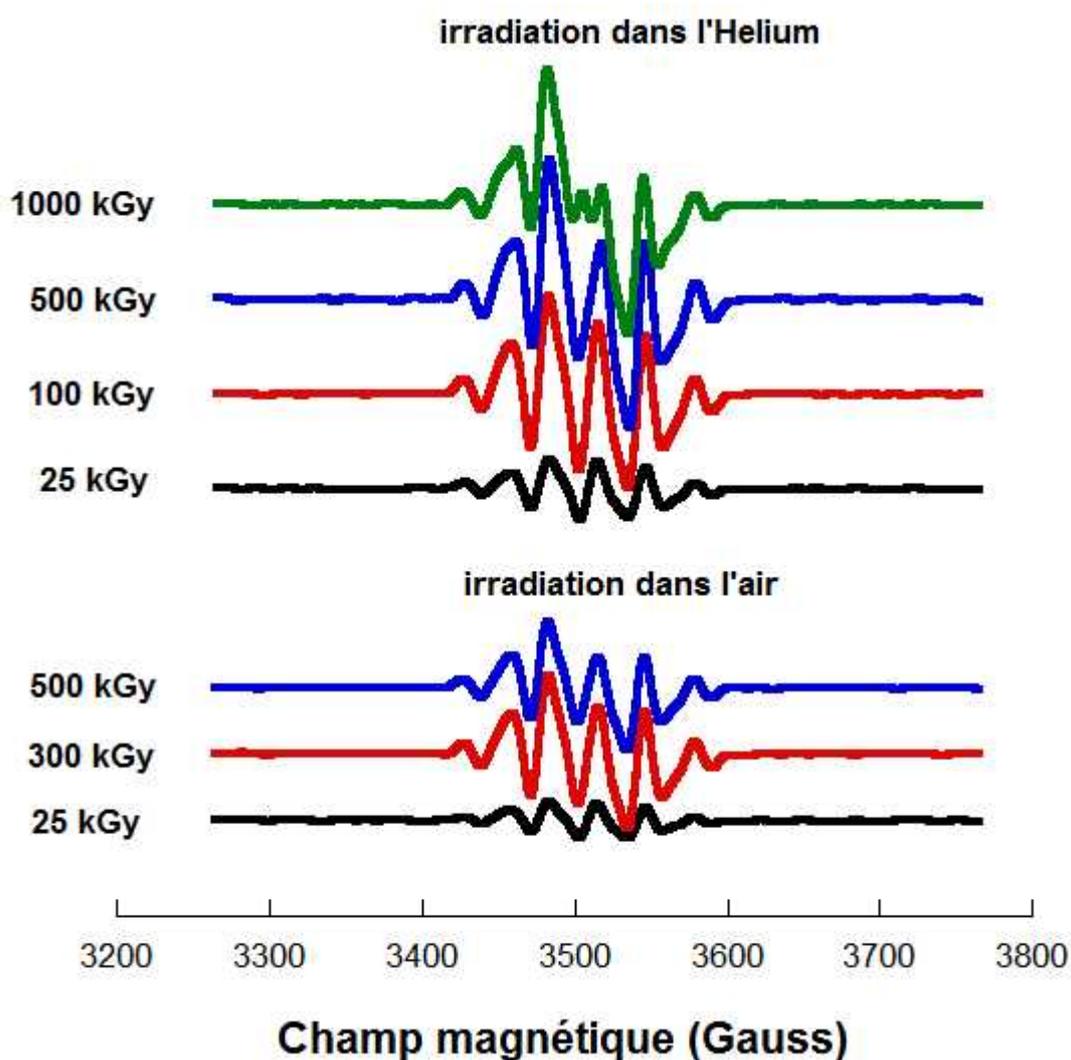


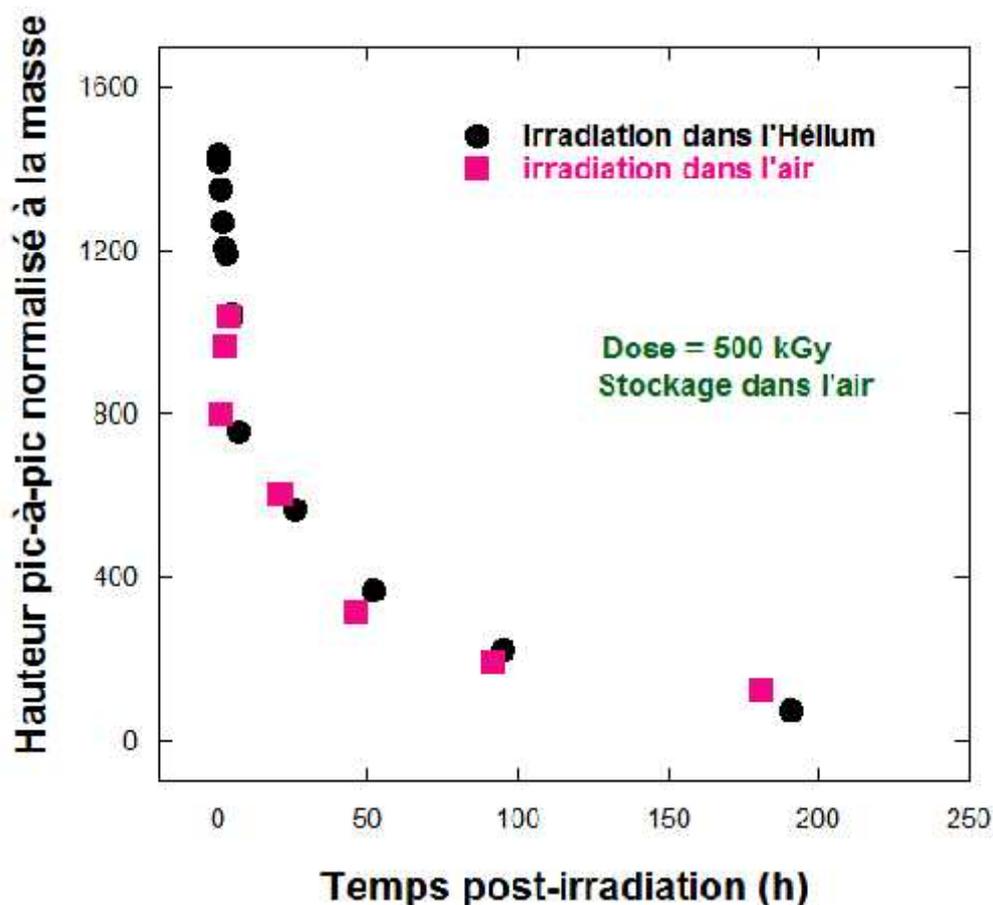
Figure 2.14: Effet de l'environnement d'irradiation et la dose sur la nature l'intensité du spectre RPE des échantillons de PE irradiés avec un faisceau d'électrons accélérés 2.2 MeV.

D'autre part, comme on le constate sur la figure 2.14, l'intensité du signal RPE du radical alkyle augmente avec la dose jusqu'à une dose critique et diminue brusquement au delà de ce seuil. Cette dose critique dépend de l'atmosphère d'irradiation, elle est égale à 500 kGy et 1000 kGy pour les films irradiés respectivement dans l'air et dans l'Hélium. Cette diminution est probablement due à la réaction des radicaux alkyle juste formés avec l'oxygène dissous pour former les radicaux peroxyde selon la réaction (1).

Lorsqu'on irradie le polyéthylène avec un faisceau d'électrons accélérés de grande intensité dans une atmosphère inerte telle que l'Hélium ou l'azote, l'oxygène initialement dissous dans le polyéthylène est consommé en totalité par la réaction (1) et il n'est pas renouvelé.

Si l'échantillon est irradié à l'air, l'oxygène extérieur diffuse dans l'échantillon pour renouveler l'oxygène épuisé. Il est à noter que la réaction (1) se manifesterait de façon plus marquée si l'échantillon est irradié à l'air sous une faible intensité (rayons gamma) car dans ce cas la durée de l'irradiation est beaucoup plus prolongée et la diffusion de l'oxygène a le temps de se produire.

Si le polyéthylène irradié est mis en contact avec l'oxygène de l'air, les radicaux alkyles peuvent réagir avec l'oxygène selon la réaction (1) conduisant à une dégradation oxydante du PE dans le temps. Mais la nature de l'atmosphère d'irradiation ne semble pas influencer la vitesse de cette réaction comme on le constate sur la figure 2.15.



**Figure 2.15:** Effet de l'atmosphère d'irradiation sur la stabilité du radical Alkyle pour des échantillons de PE irradiés à 500 kGy par faisceau d'électron accélérés et stocké à température ambiante.

### 2.2.1.6- Répétabilité des mesures

Il est indispensable de déterminer l'ampleur de la variabilité de la réponse RPE, hauteur pic-à-pic de la dérivée du signal RPE normalisée à la masse de l'échantillon (hpp/m), des films PE.

Deux séries de cinq films de polyéthylène ont été irradiées dans les mêmes conditions à des doses de 118 et 192 kGy. Ces dosimètres sont ensuite analysés dans des conditions semblables sur une période courte de temps. Ceci est désigné généralement sous le nom des conditions de répétabilité [24].

Le coefficient de variation,  $CV (\%) = (\text{Ecart-Type}/\text{Moyenne}) \times 100$ , a été calculé pour les deux radicaux. Pour le radical Alkyle le coefficient de variation est 0,56%. Tandis que, il est de 0.9% pour le radical Peroxyde. Le coefficient de variation devrait être moins de 2% pour

l'utilisation en routine des dosimètres [25]. D'autre part, ces valeurs sont très proches de 0,5%, valeur standard pour le système dosimétrique secondaire Alanine/RPE [26].

### **2.2.3-Caractérisation par spectrométrie FTIR**

Dans ce travail nous avons appliqués la méthode analytique de la spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) aux films d'un polyéthylène commercial de grade pharmaceutique d'origine Belge (Solvay, A4009) pour la dosimétrie des doses élevées, particulièrement à la déshydrogénation induite par les radiations ionisantes menant à la bande d'absorption insaturée de transvinylène ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) et au groupement carbonyle de cétone ( $1716\text{ cm}^{-1}$ ). Les films d'épaisseur  $28\text{ }\mu\text{m}$  ont été découpés ( $30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ) et ont été irradié aux différentes doses par faisceau d'électrons accélérés d'énergie  $2.2\text{ MeV}$  et par photons gamma d'énergie  $1.25\text{ MeV}$  issus du Cobalt-60 .

#### ***2.2.3.1- Spectres d'absorption FTIR du polyéthylène irradié***

Les figures 2.16 et 2.17 montrent respectivement les spectres d'absorption de la bande carbonyle de cétone à  $1716\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2=\text{O}$ ) et la bande de transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) du polyéthylène irradié dans l'air par faisceau d'électrons accélérés aux doses 25, 100, 300 et 500 kGy. On constate que leurs intensités augmentent progressivement avec l'augmentation de la dose.

Les détails des mécanismes de formation par irradiation de ces deux groupements sont rapportés dans l'annexe **B**.

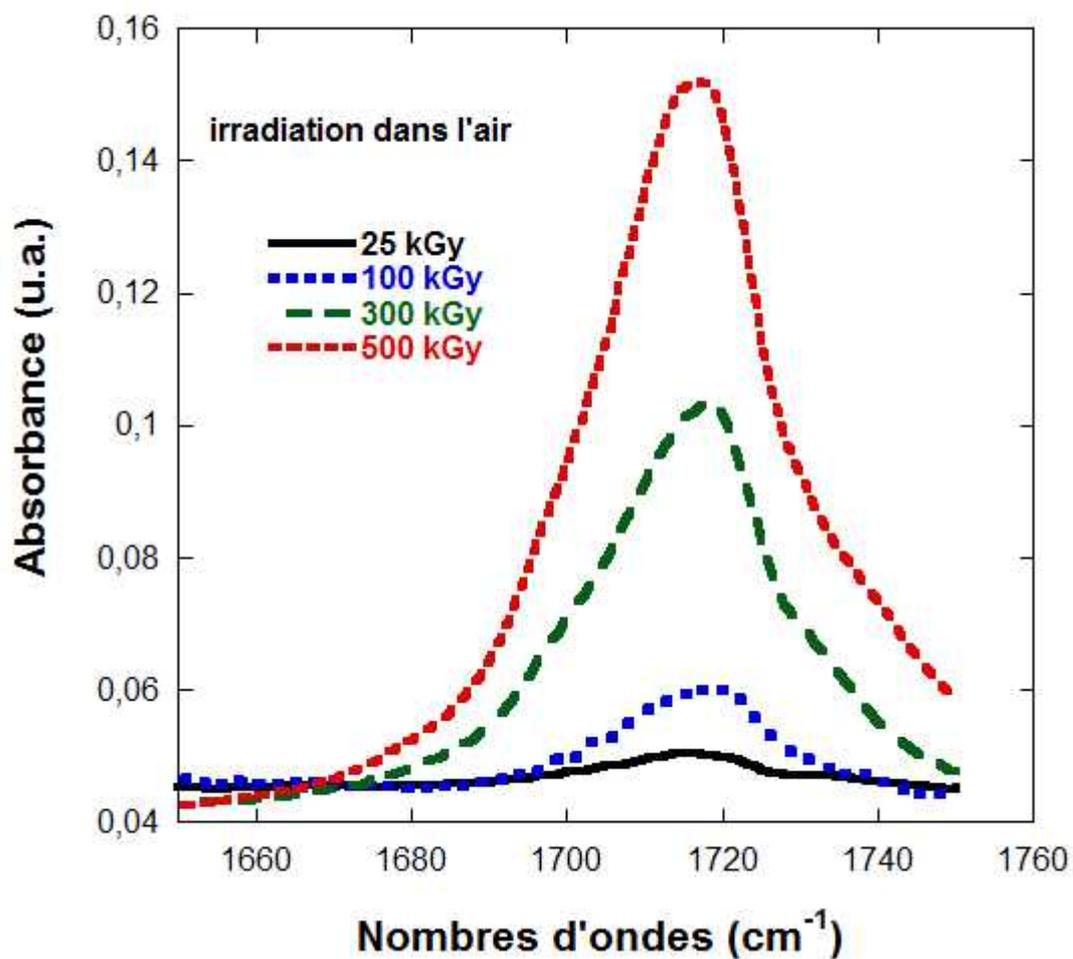


Figure 2.16: Evolution en fonction de la dose des spectres d'absorption FTIR de la bande carbonyle de cétone à 1716 cm<sup>-1</sup>.

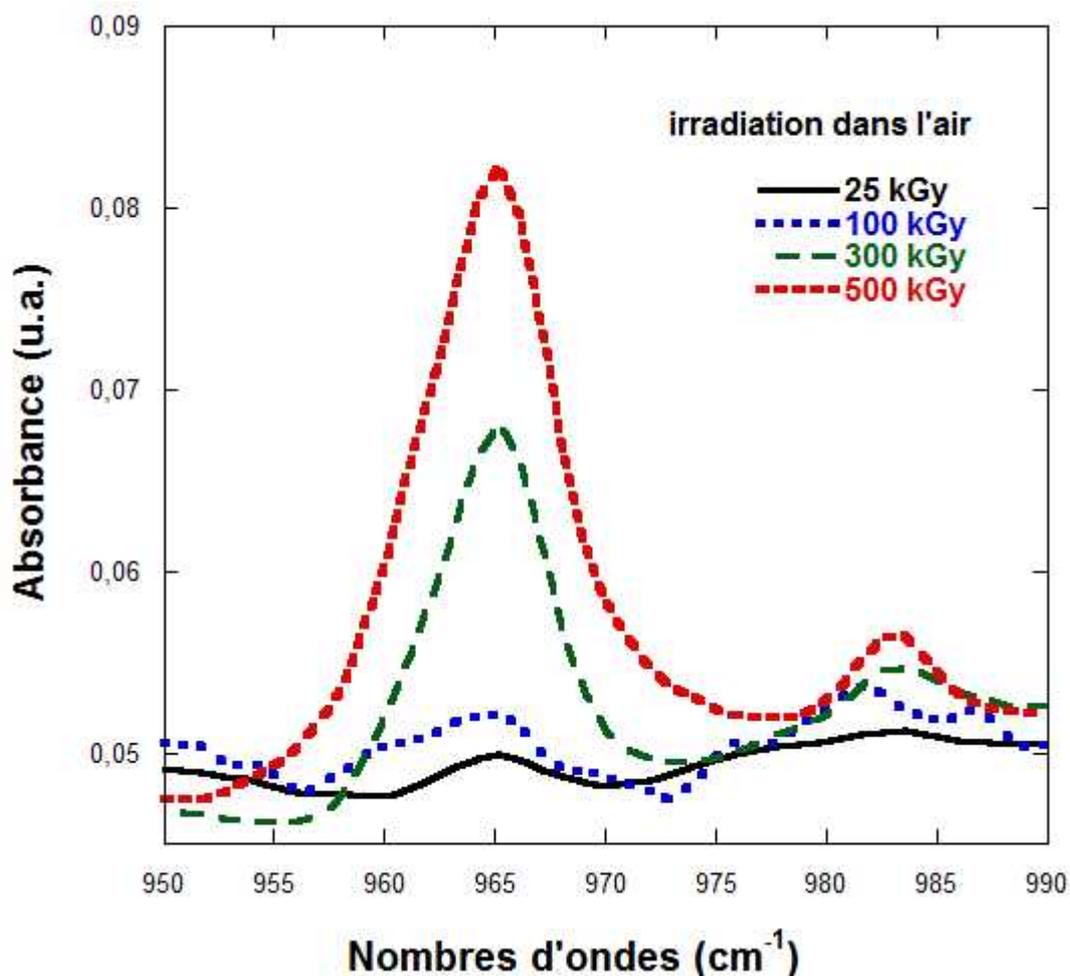
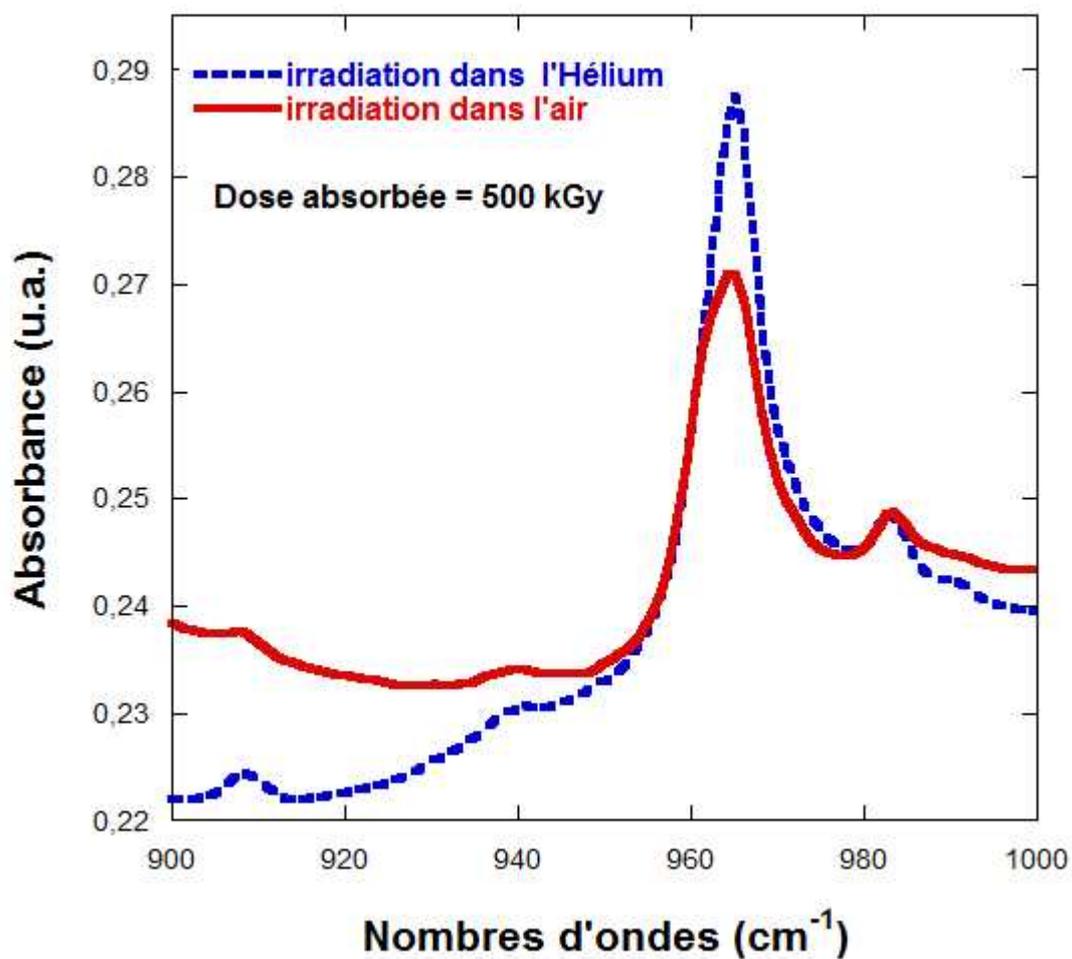


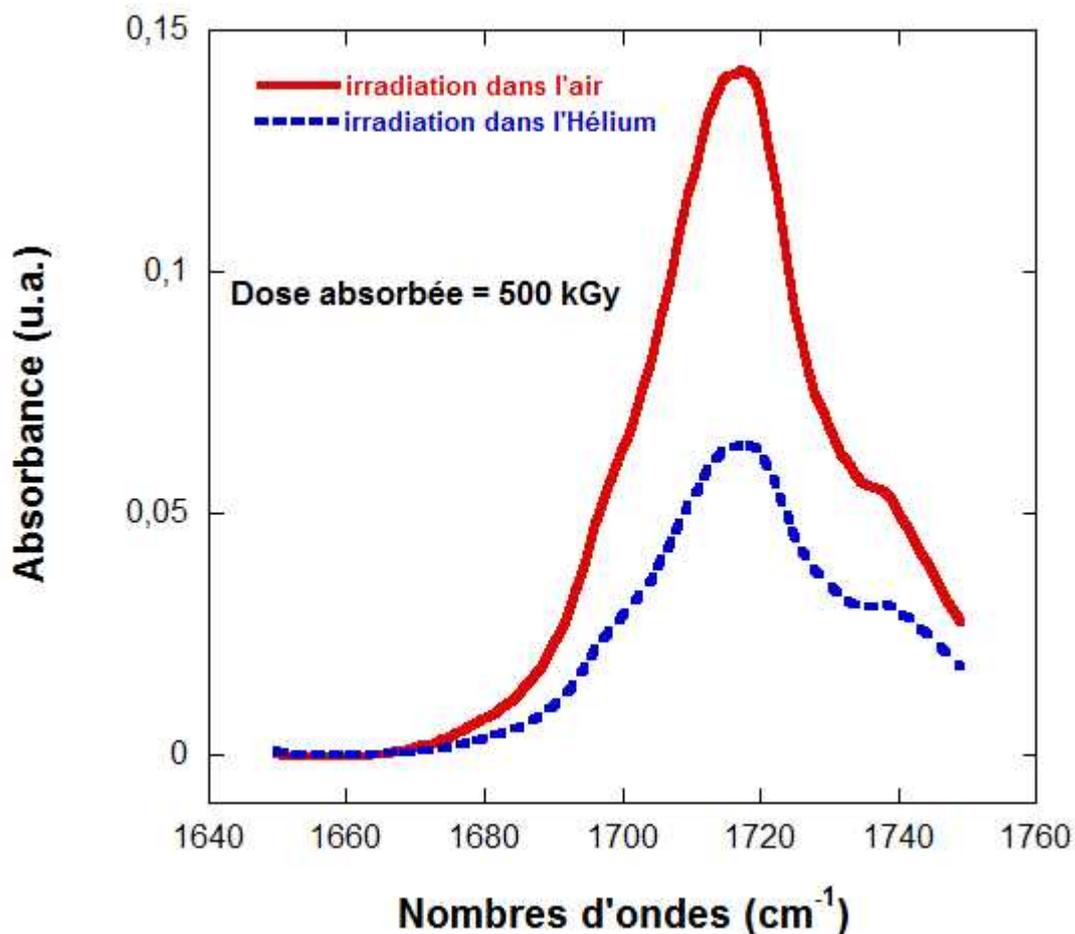
Figure 2.17: Evolution en fonction de la dose des spectres d'absorption FTIR de la bande transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.3.2- Effet de l'atmosphère d'irradiation sur les spectres FTIR

Les changements induits par l'irradiation gamma sur les spectres du polyéthylène ont été observés sur des échantillons irradiés simultanément dans l'air et dans l'hélium (He) à une dose de 500 kGy. Les figures 2.18 et 2.19 montrent respectivement l'effet de l'atmosphère d'irradiation sur les deux bandes à  $965\text{ cm}^{-1}$  et  $1716\text{ cm}^{-1}$ . La figure 2.18 indique que le pic à  $965\text{ cm}^{-1}$  est plus intense avec l'irradiation dans une atmosphère l'Hélium que dans l'air. Tandis que la figure 2.18 montre que l'intensité du pic à  $1716\text{ cm}^{-1}$  est significativement plus grande pour l'échantillon irradié dans l'air.



**Figure 2.18:** Spectres FTIR de la bande d'absorption transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$  irradié à 500 kGy dans l'air et dans He.



**Figure 2.19:** Spectres FTIR de la bande d'absorption cétone de carbonyle à  $1716\text{ cm}^{-1}$  irradié à 500 kGy dans l'air et dans He.

Ces observations sont conformes aux résultats de McLaughlin et al. [20] et de Wenxius et al. [18]. En effet, McLaughlin a suggéré que la formation par irradiation de l'instauration transvinyllène peut-être un processus moléculaire plutôt qu'un processus radicalaire libre.

Wenxius a observé que bande d'absorption du groupement carbonyle de cétone apparaît toujours à  $1716\text{ cm}^{-1}$  lors d'une irradiation dans l'azote, mais son intensité est plus faible que celle obtenue avec la même dose de rayonnement délivrée dans l'air. Cela permet de confirmer la suggestion de Tabb et al. [27], à savoir l'augmentation de la fonction cétone n'est pas due à l'oxygène libre, mais à l'oxygène dissous au départ dans le polyéthylène. D'autre part, il est à signaler que Wenxius n'a pas pu détecter cette bande lorsque il a stocké l'échantillon dans le vide pendant 12 h avant l'irradiation puisque il n'y a pas de groupe contenant de l'oxygène produit lors de l'irradiation.

**2.2.3.3- Effet de débit de dose**

Des films de polyéthylène sont irradiés à 100 kGy par faisceau d'électrons accélérés (2.2 MeV) pour les trois débits de doses 100, 500 et 1000 kGy/h. D'autres films de polyéthylène sont irradiés à la même dose de 100 kGy avec des gammas issus d'une source  $^{60}\text{Co}$  (1,25 MeV) avec un débit de dose de 5.5 kGy/h. Les valeurs des absorbances pour les deux nombres d'onde à chaque débit de dose sont représentées dans le Tableau 2.8.

Seulement une légère variation, mais devient significative pour le débit de dose de 1000 kGy/h, de l'absorbance pour les deux nombres d'ondes 965 et 1716  $\text{cm}^{-1}$  a été trouvée pour les différents débits de dose du faisceau d'électrons accélérés. Il est à remarqué que les plus faibles valeurs d'absorbance ont été mesurées pour l'irradiation avec le plus grand débit de dose (1000 kGy/h). Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'au débit de dose le plus élevée le nombre des électrons produits devient très important dans une période courte, ce qui donne plus de chance pour leurs recombinaisons rapide plutôt que pour la formation des groupements transvinylène et carbonyle et ayant pour résultat moins d'absorbance.

Une diminution très significative de l'absorbance pour les deux nombres d'ondes est observée avec l'irradiation par rayons gamma par comparaison avec les échantillons irradiés aux électrons.

**Tableau 2.8 :** *Effet du débit de dose sur la réponse des films de polyéthylène*

Type de rayonnement	Débit de dose (kGy/h)	Absorbance (u.a.)	
		965 $\text{cm}^{-1}$	1716 $\text{cm}^{-1}$
Electrons (2.2 MeV)	100	0.024	0.0080
Electrons (2.2 MeV)	500	0.022	0.0078
Electrons (2.2 MeV)	1000	0.016	0.0050
$\gamma$ ( $^{60}\text{Co}$ : 1.25 MeV)	5.5	0.005	0.0013

**2.2.3.4- Effet de débit de dose**

Afin de déterminer la gamme de dose adéquate pour utiliser le PE en dosimétrie, les courbes de réponse (absorbance contre la dose) ont été déterminées simultanément dans l'air et dans l'hélium dans la gamme 25-1000 kGy. Toutes les mesures ont été prises 24 h après irradiation.

Sur les figures 2.20 et 2.21 nous avons représenté les courbes de réponse correspondantes à l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose, respectivement, pour les deux nombres d'onde  $965$  et  $1716\text{ cm}^{-1}$ . Les deux courbes montrent une croissance linéaire jusqu'aux doses maximales des expériences actuelles. La réponse du PE n'avait pas encore atteint la saturation à ces niveaux de dose. Ces résultats montrent un accord avec les résultats de McLaughlin et al. [20], et de Lavrentovich et al. [28]. Et avec les résultats de Wenxius et al. [18] en ce qui concerne la réponse du groupement carbonyle de cétone. Ils ont trouvés que la réponse de formation de transvinylène radio-induite dans un film de polyéthylène de haute densité est approximativement linéaire avec la dose

La figure 2.20 montre que la réponse du groupement transvinylène ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) à  $965\text{ cm}^{-1}$  est plus grande avec irradiations dans une atmosphère de Hélium que ceux dans l'air. Contrairement, la réponse du groupement carbonyle de cétone ( $-\text{CH}_2=\text{O}$ ) à  $1716\text{ cm}^{-1}$  est plus intense quand l'irradiation s'effectue dans l'air (Figure 2.21).

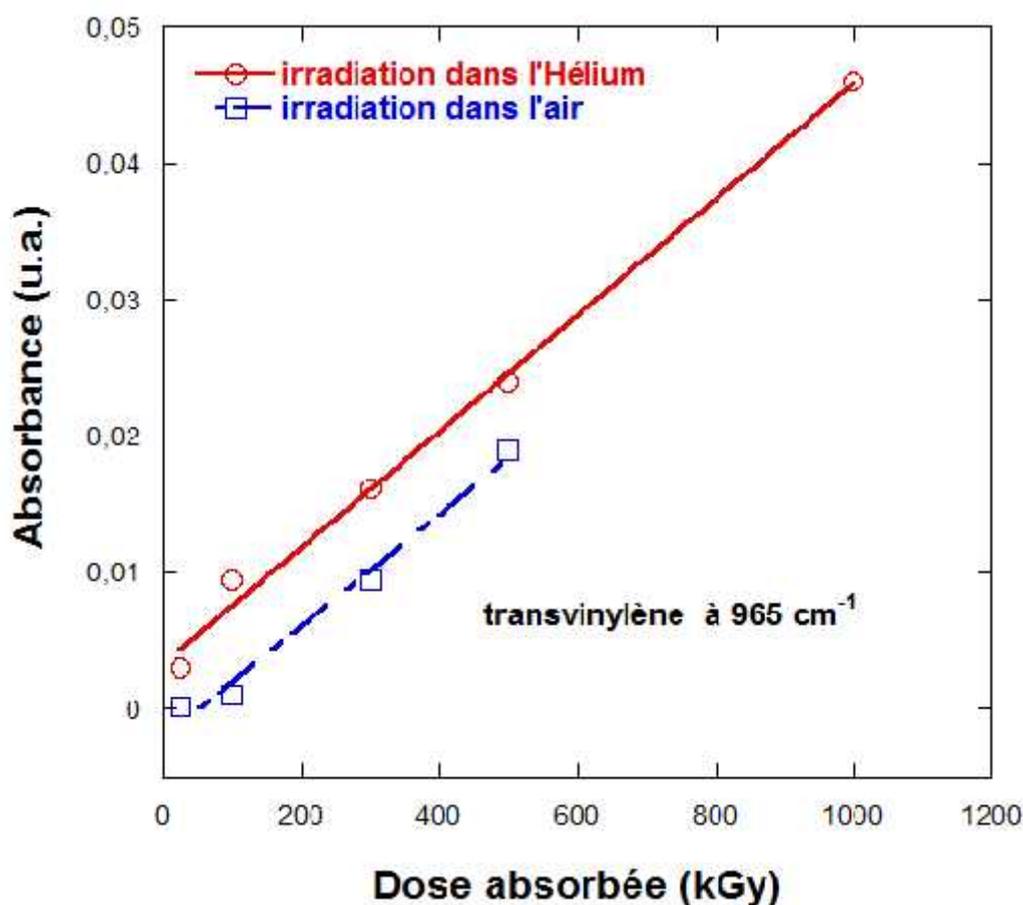
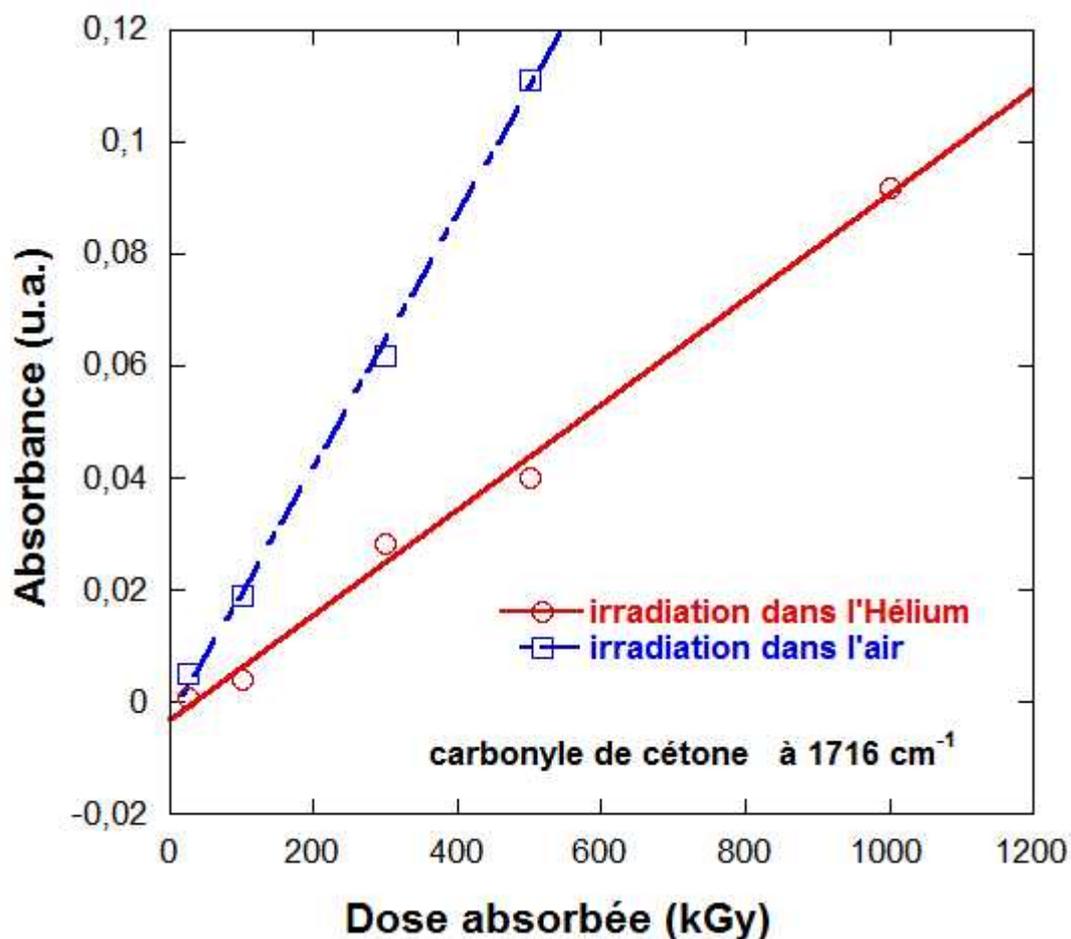


Figure 2.20 : Les courbes de réponses aux doses d'irradiation dans l'air et dans l'azote pour la bande d'absorption transvinylène à  $965\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.21 :** Les courbes de réponses aux doses d'irradiation dans l'air et dans l'azote pour la bande d'absorption carbonyle de cétone à 1716 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.3.5- Stabilité post-irradiation

Afin d'analyser la stabilité en fonction du temps, à la température ambiante, des deux groupements radio-induits dans le PE, des échantillons ont été irradiés à 300 kGy dans l'air et dans l'azote. Après les mesures FTIR, les films du PE sont stockés dans des conditions ambiantes de température (20-25°C), d'obscurité et d'humidité relative (40-60 %). Le suivi de l'absorbance FTIR de ces échantillons a été effectué pendant 25 jours.

#### Stabilité post-irradiation du groupement transvinylène à 965 cm<sup>-1</sup>

Les figures 2.22 et 2.23 montrent le pourcentage de variation en fonction du temps par rapport à la première mesure, après irradiation, du signal FTIR de transvinylène à 965 cm<sup>-1</sup>. L'échantillon irradié dans l'air montre une variation de réponse globale de 3,8 % (augmentation) qui a variée de - 0,4 % à 3,4 % de la valeur initiale.

L'échantillon irradié dans l'azote montre une variation de réponse globale de 2,7 % (diminution) qui a variée de - 2,3 % à 0,4 % de la valeur initiale. Ces résultats montrent que la stabilité post-irradiation du signal FTIR de transvinylène à  $965\text{cm}^{-1}$  varie selon que l'irradiation est effectuée dans l'air ou dans l'azote.

Les lignes dans les figures 2.22 et 2.23 représentent les moyennes mobiles sur 10 points. Ceci a été choisi comme un moyen simple d'identifier toute dérive dans la variation, du signal à  $965\text{cm}^{-1}$ , dans des points de données de dispersion aléatoire. Cette méthode permet aussi de visualiser la tendance à plus long terme de la variation du signal transvinylène, en supprimant les fluctuations transitoires.

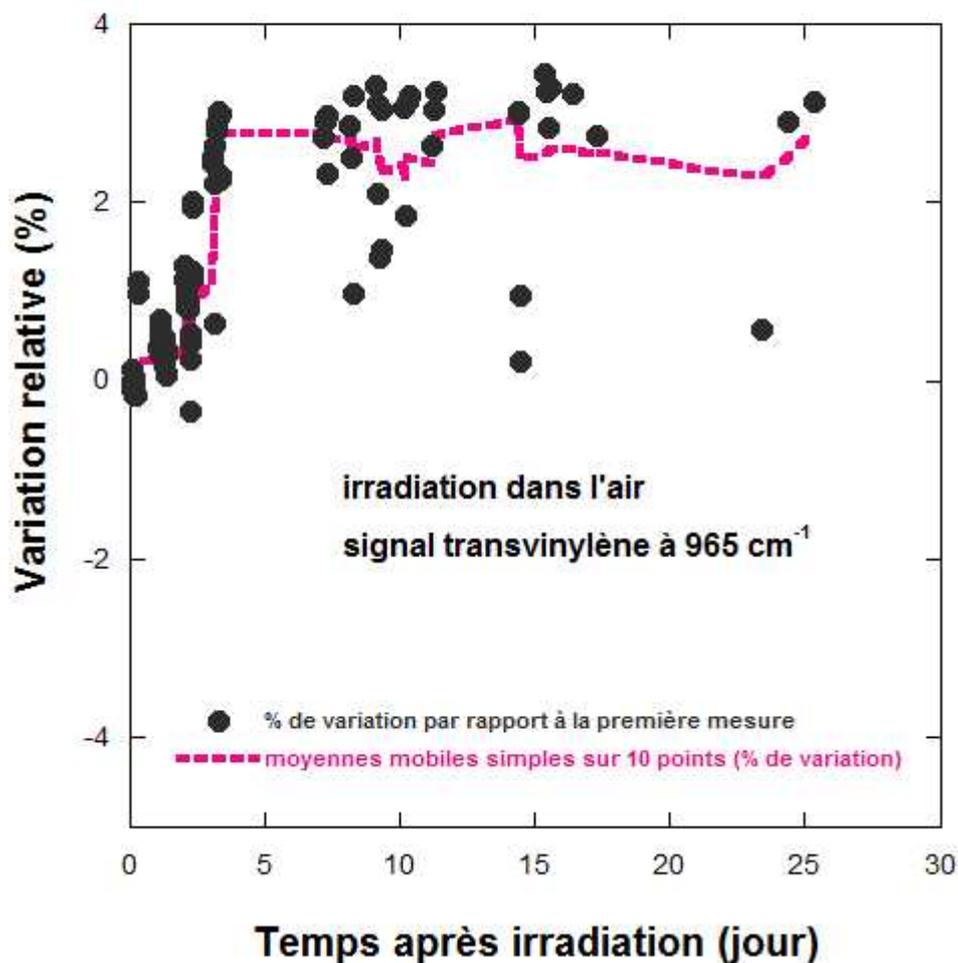
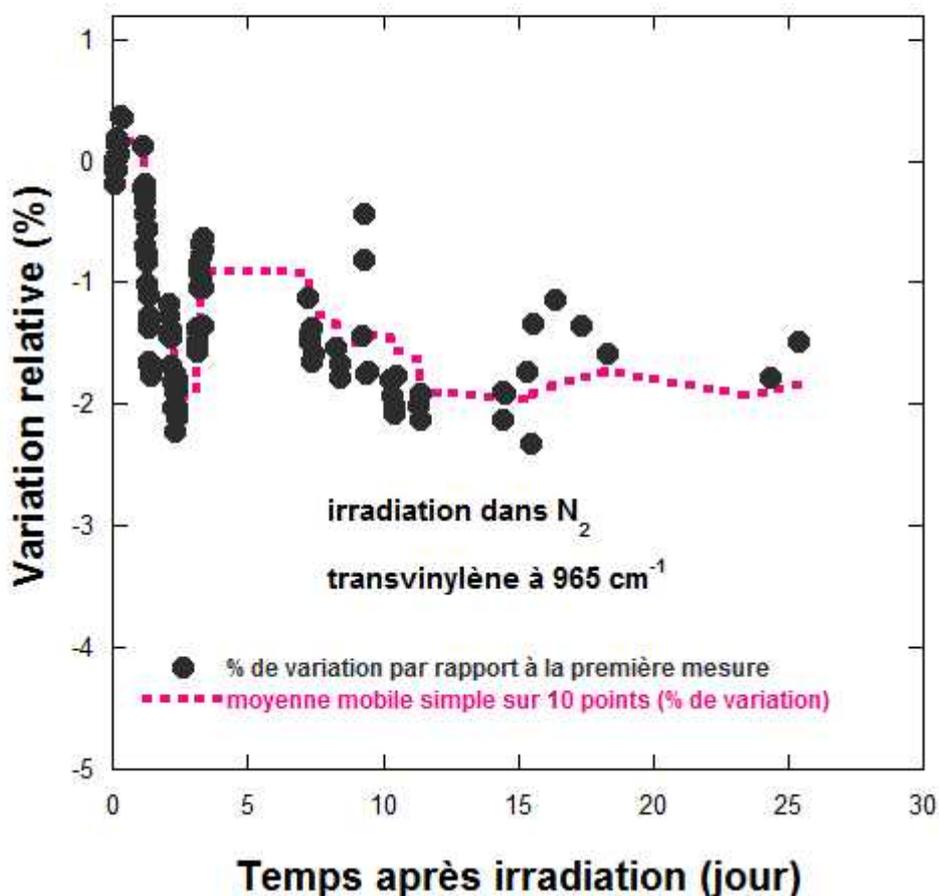


Figure 2.22 : Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $965\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans l'air à 300 kGy.



**Figure 2.23 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à 965 cm<sup>-1</sup> par rapport à la première mesure pour un film irradié dans N<sub>2</sub> à 300 kGy.

#### Stabilité post-irradiation du groupement cétone de carbonyle à 1716 cm<sup>-1</sup>

Les figures 2.24 et 2.25 montrent que la stabilité après irradiation du signal cétone de carbonyle FTIR à 1716 cm<sup>-1</sup> dépend selon que l'irradiation est effectuée à l'air ou en l'absence d'air (par exemple du gaz N<sub>2</sub>). L'échantillon irradié dans l'air montre une variation de réponse globale de 3 % (augmentation) qui a variée de - 0,3 % à 2,6 % de la valeur initiale. L'échantillon irradié dans l'azote montre une variation de réponse globale de 5,7 % (augmentation) qui a variée de - 0,2 % à 5,5 % de la valeur initiale.

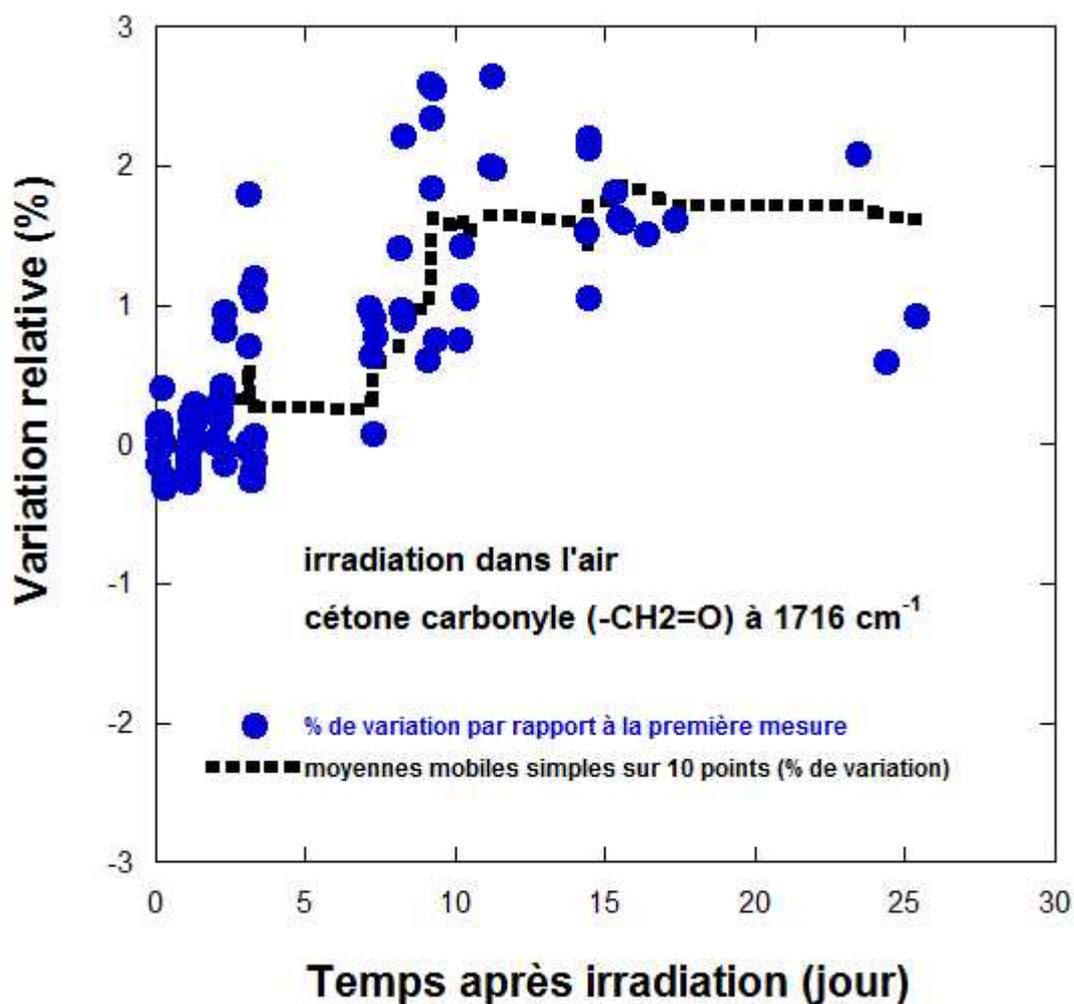
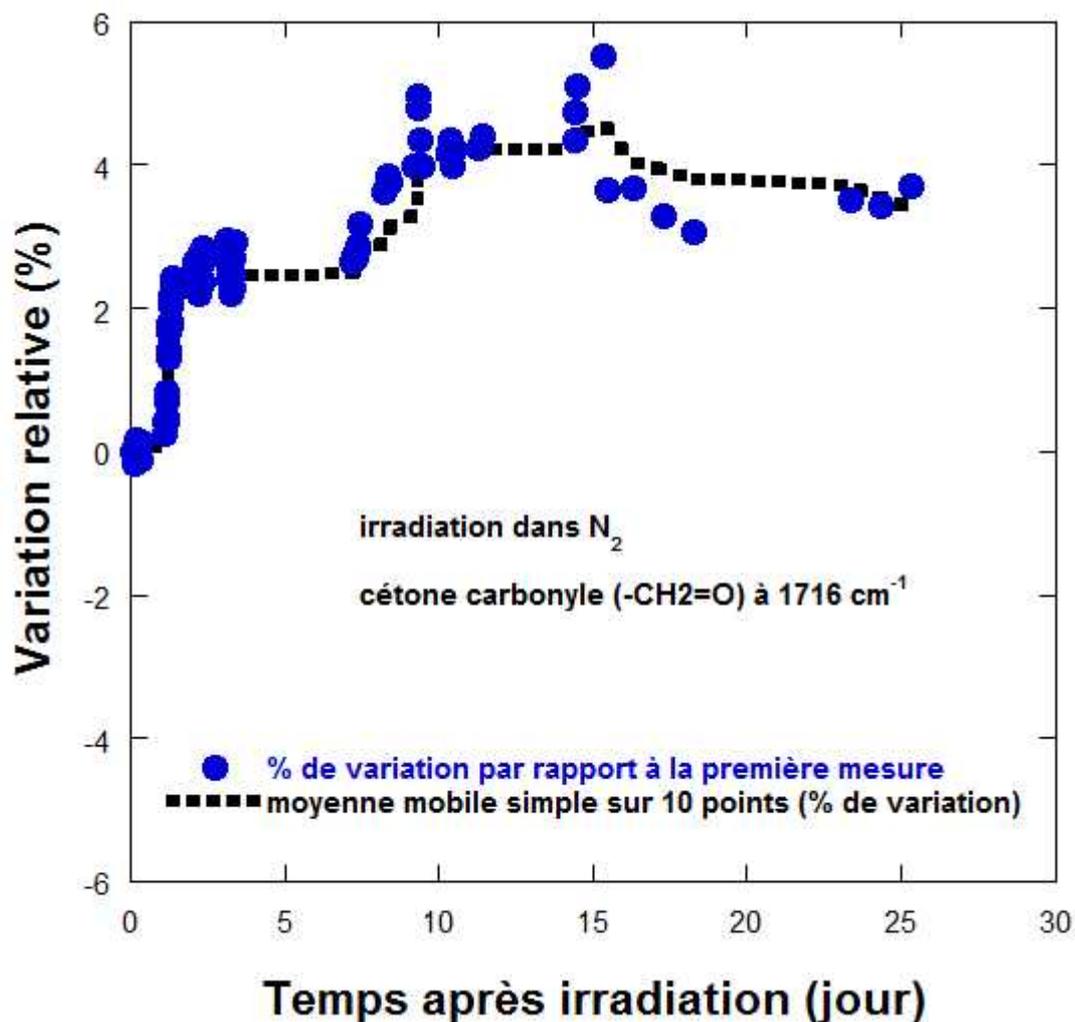


Figure 2.24 : Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à 1716 cm<sup>-1</sup> par rapport à la première mesure pour un film irradié dans l'air à 300 kGy.



**Figure 2.25 :** Le pourcentage de variation post-irradiation de l'absorbance FTIR à  $1716\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la première mesure pour un film irradié dans  $N_2$  à 300 kGy.

Plusieurs auteurs ont étudié la stabilité post-irradiation de différents types de polyéthylène [18-20] et de certains dosimètres commerciaux à base de polymères (PMMA) largement utilisés pour le contrôle des processus de stérilisation des dispositifs médicaux et pour la conservation des denrées alimentaires. Dans le Tableau 2.9, nous avons résumé les principaux résultats rapportés dans la littérature afin de les comparer avec nos mesures. Comme nous pouvons le constater, des changements très faibles ou insignifiantes ont été observés pour tous les films de polyéthylène par rapport aux dosimètres commerciaux surtout par rapport au dosimètre Gammachrome où le rapport est de un ordre de grandeur [7].

**Tableau 2.9:** Récapitulatif des principaux résultats rapportés dans la littérature sur la stabilité post-irradiation des films polyéthylène et plusieurs types de dosimètres commerciaux à base de polymère.

Système Dosimétrique	Etendu de Dose (kGy)	Variation globale post-irradiation (%/ jour)
FTIR/PE (Travail actuel d'Habilitation)	25-1000	0.11-0.23
FTIR/PE [20]	100-1100 (965 cm-1)	0.16-0.33
FTIR/PE [19]	10-880 (1718 cm-1)	non significative
UV/PE [19]	10-880 (220nm; 270 nm)	non significative
FTIR/PE [18]	100-1000 (1716 cm-1)	non significative
UV/PE [19]	100-1000 (225 nm; 237 nm; 275 nm)	non significative
UV-Vis/PMMA-Red Perspex [7]	5-50 (640 nm)	0.5
UV-Vis/PMMA-AmberPerspex [7]	1-30 ( 603 nm; 652 nm)	0.09-0.25
UV-Vis/PMMA-Gammachrome YR [7]	0.1-3 (540 nm)	0.3-2
UV-Vis/FWT-60 [7]	1-50 (600 nm)	0.095-0.8

## Conclusion de la deuxième partie

Dans cette deuxième partie nous avons étudié, par deux techniques de caractérisation, spectroscopies RPE et FTIR, la nature, la formation et la décroissance des différents radicaux libres et bandes d'absorption optiques radio-induits.

Les résultats RPE montrent que l'augmentation de la dose affecte le nombre des radicaux libres. Ce nombre croît lorsque la dose augmente. On a constaté que le radical Alkyle n'est pas stable à la température ambiante. Avec le temps seul le radical Peroxyde persiste. Ce radical ainsi formé est un bon candidat pour un dosimètre de transfert, mais le temps très long pour le stabiliser reste un inconvénient. Cependant, nous avons trouvé que le radical Peroxyde est totalement séparable après un recuit de 20 minutes à 100°C.

La répétabilité des mesures de la hauteur pic à pic la dérivée du signal RPE normalisée à la masse des deux radicaux Alkyle et Peroxyde a été prouvée. Les valeurs des coefficients de variation ont été trouvées très proches de celle du système dosimétrique secondaire Alanine/RPE (0,5%).

Les résultats FTIR montrent une réponse linéaire, pour les deux signaux détectés : transvinyène FTIR à  $965\text{ cm}^{-1}$  et cétone de carbonyle FTIR à  $1716\text{ cm}^{-1}$ . Cependant la sensibilité des signaux FTIR dépend de l'atmosphère d'irradiation. En effet, Le signal de transvinyène est plus sensible dans l'azote tandis que le signal de cétone est plus sensible dans l'air.

Les signaux FTIR montrent une forte dépendance au débit de dose lorsque l'irradiation s'effectue avec des rayons gamma à un débit de dose beaucoup plus bas que ceux fournis par les faisceaux d'électrons accélérés. Donc un étalonnage pour chaque type de rayonnement est obligatoire.

Nous avons constaté que les changements post-irradiation des signaux FTIR sont très faibles ou insignifiantes par rapport aux dosimètres commerciaux

La présente étude a indiqué que la réponse de ce type de matériau aux rayons  $\gamma$  et aux électrons accélérés peut être raisonnablement bien mesurée dans une large gamme de dose. Ce matériau est fiable comme dosimètre et peut être employé en dosimétrie de routine et/ou de transfert.

### **Partie 3 : Application du sucre en dosimétrie des rayons gamma**

L'assurance qualité est vitale pour le succès de la technologie des irradiations industrielles. L'élément clé de l'assurance qualité est un système de dosimétrie fiable bien caractérisé qui est traçable aux étalons nationaux et internationaux. Cela est particulièrement le cas pour les milieux liquides ou en vrac qui sont souvent irradiés comme des lits fluidisés ou courants de fluides. Le flux de ce genre de milieu et surtout dans le cas de fluide turbulent, crée des problèmes dosimétriques spécifiques et de nouvelles approches de dosimétrie sont nécessaires pour les résoudre. Le contrôle du traitement par irradiation des courants de fluide peut être fait à l'aide d'un dosimètre liquide simulant le milieu irradié. Un tel dosimètre liquide devrait être pas cher, non toxique, stable et couvrant la dose-cible. Le coût d'un tel système devrait être négligeable par rapport au prix final du traitement par irradiation.

De nombreux systèmes dosimétriques liquides sont disponibles et couramment utilisés avec succès pour les mesures des doses élevées telles que le dichromate [29], l'éthanol monochlorobenzène [30], le radiochromique [31] et le cérique-cerrous [32]. Cependant, la plupart de ces systèmes dosimétriques présentent certains inconvénients limitables en ce qui concerne leur utilisation. En effet, ils contiennent des toxiques, des inflammables ou des constituants irritants. Notre idée était de développer un dosimètre liquide pas cher, sensible et écologique adapté à la gamme de dose utilisée pour la conservation des aliments et la purification de l'eau. Toutes ces exigences sont satisfaites par les solutions aqueuses de sucre dilué.

Un certain nombre de publications ont rapporté les propriétés dosimétriques du sucre et de leur utilisation pour la reconstitution de la dose dans accidents radiologiques et en dosimétrie des doses élevées [33-36]

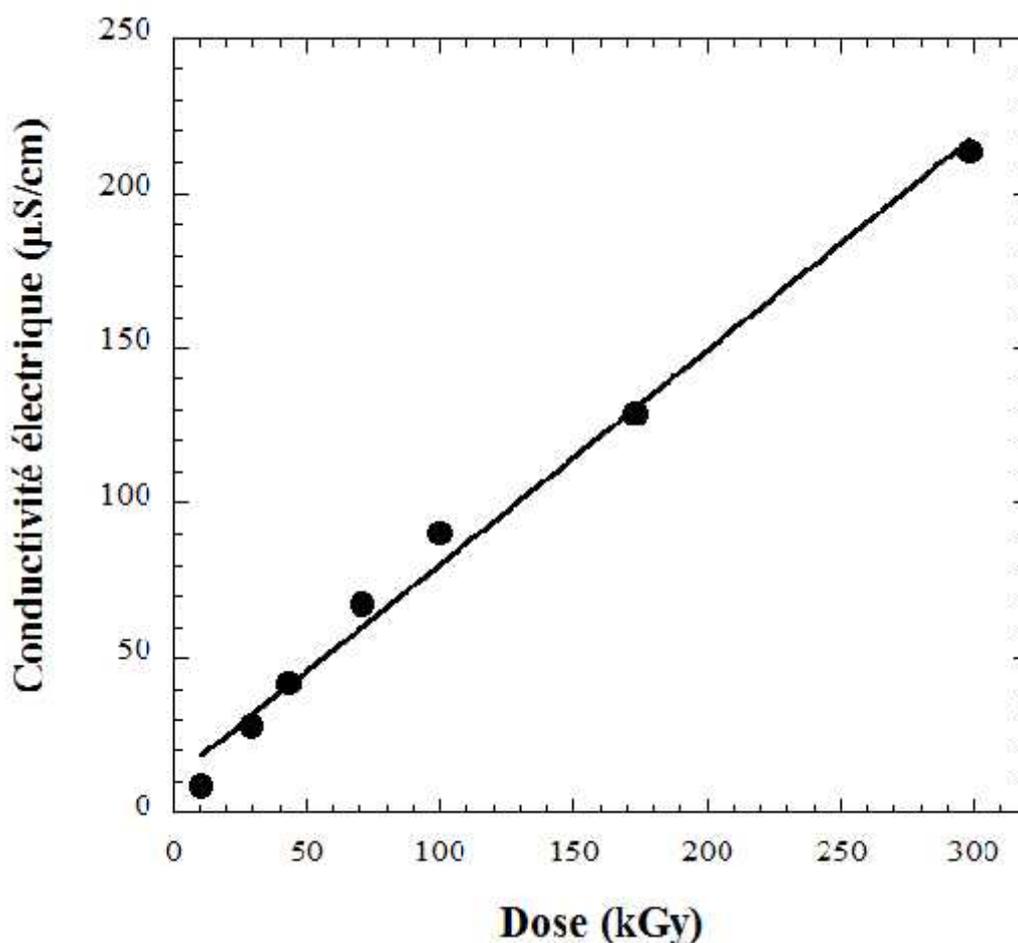
De bons résultats ont été trouvés en utilisant la technique RPE [37,38], mais le coût élevé de l'équipement est un handicap sérieux pour l'utilisation à grande échelle. Les autres techniques qui ont été utilisées pour réduire le coût sont lyoluminescence [39,40], la chimioluminescence [41] et de l'absorption optique [42,43]. Nous avons récemment fait usage de nouvelles méthodes analytique de contrôle du processus dosimétrique: la conductivité électrique, les mesures de pH [44,45] et l'oscillométrie (conductivité à haute fréquence [46]).

Dans cette troisième partie, nous présentons les résultats des mesures obtenus par la conductivité électrique, le pH-métrie et l'oscillométrie des solutions aqueuses des échantillons de sucre irradié sous forme solide par rayons gamma.

## 2.3.1- Dosimétrie par conductivité électrique

### 2.3.1.1-Effet de la dose absorbée

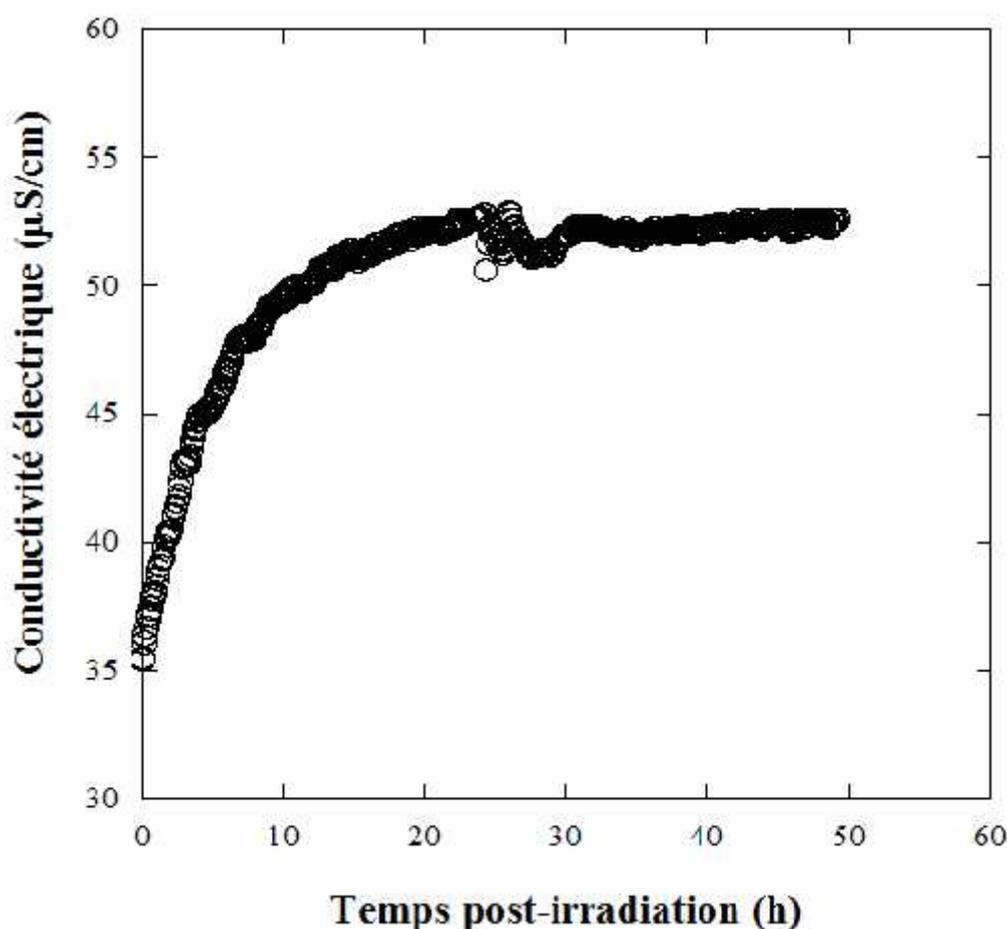
Afin de déterminer la gamme de doses utile, la courbe de réponse (conductivité électrique en fonction de la dose) a été mesurée dans la plage de dose de 1 à 300 kGy. La conductivité électrique des solutions de sucre présente une augmentation de la conductivité électrique en fonction de la dose. Les meilleurs paramètres de l'ajustement linéaire de la conductivité  $\sigma$  fonction de la dose  $D$  sont obtenus pour la gamme de dose 10-300 kGy (Figure 2.26). Ce résultat est en accord avec des études spectroscopiques précédentes UV et RPE. Une dépendance linéaire de la dose absorbée, jusqu'à 160 kGy, avec respectivement l'intensité de la bande UV de la solution d'eau sucrée et l'intensité du signal RPE a été rapportée dans la littérature [47,48].



**Figure 2.26 :** Conductivité électrique des solutions de sucre (20%) en fonction de la dose absorbée dans la gamme de dose 10-300 kGy.  $Y=11.60 + 0.69X$  est l'équation utilisée pour un ajustement linéaire.

### 2.3.1.2- Stabilité post-irradiation

L'influence de stockage post-irradiation sur la conductivité de solutions aqueuse du sucre a été étudiée. Les solutions aqueuses de sucre de concentration 20% (m/m) ont été mesurées immédiatement après dissolution à une température contrôlée de 25°C. La figure 2.27 représente l'évolution, durant 50 heures, de la conductivité du sucre après irradiation à 25 kGy. Une augmentation de la conductivité de l'ordre de 33% a été observée au cours des premières 22 heures avant d'atteindre la saturation. Ces observations sont similaires à ceux rapportés par de nombreux auteurs par RPE [49,50] et par spectroscopie UV [51,52].



**Figure 2.27 :** Evolution de la conductivité électrique de la solution de sucre après irradiation à 25 kGy jusqu'à 50 heures.

Afin d'éviter cette forte modification post-irradiation, une solution aqueuse de sucre solide, irradié à 25 kGy, a été chauffée à 80 ° C pendant 1 h, une légère variation de la conductivité a été observée au cours des prochaines 24h. Une étude comparable a été faite par Yordanov et Karakirova [53] en utilisant la technique de spectrophotométrie UV.

En effet, ces auteurs montrent que le chauffage à 70° C pendant 1 h d'une solution aqueuse de sucre est une méthode efficace pour raccourcir la période de stabilisation.

### **2.3.1.3-Effet du débit de dose**

Trois séries d'échantillons ont été irradiés à 10 kGy aux débits de dose 1,54 ; 25,8 et 162,6 Gy/min. La variation de la conductivité électrique est négligeable lorsque les échantillons ont été irradiés à 1,54 et de 25,8 Gy / min, tandis qu'elle augmente d'environ 12% lorsque le sucre est irradié au débit de dose de 162,6 Gy / min. Cette divergence doit être prise en compte dans l'estimation de la dose en appliquant les corrections appropriées. Pour réduire l'incertitude causée par cet effet, un étalonnage sur-site doit être effectué dans des conditions similaires à celles de l'utilisation de routine.

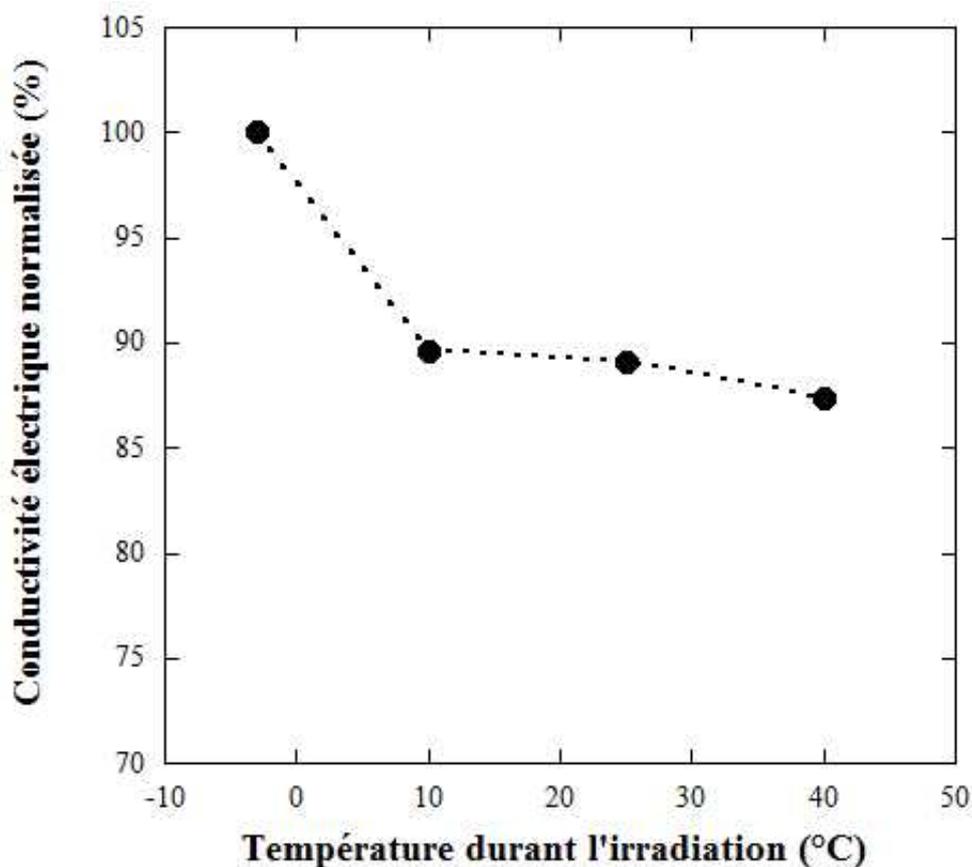
### **2.3.1.4- Effet de la température durant l'irradiation**

La réponse de la majorité des dosimètres est affectée par la température pendant l'irradiation. Dans les grands irradiateurs de rayons gamma, la température de dosimètre peut atteindre 50°C pour des doses élevées. Cet effet doit être soigneusement étudié surtout si les dosimètres vont être utilisés pour la mesure de la dose à des températures différentes que celles pour lesquelles ils ont été étalonnés.

Afin d'étudier cet effet sur la conductivité du sucre, les échantillons ont été irradiés à une dose absorbée de 5 kGy à des températures choisies (-3, 10, 25 et 40° C). Cette gamme de température a été choisie parce que le dosimètre est destiné à des applications dans cette plage pendant le traitement par irradiation. Le contrôle et le maintien des dosimètres à la température désirée pendant l'irradiation, est assuré par un bain marie « frigerated Circulator » de type F25-EC. Utilisant un liquide caloporteur (Eau désionisée dans la gamme de température 5-90°C ou un mélange d'eau et glycol pour la gamme -25-50°C). Le circulateur frigorifié est une machine qui a été conçue pour le chauffage et le refroidissement des liquides dans le réservoir. Les dosimètres sont placés sur les parois internes d'un cylindre en aluminium dans lequel circule le liquide caloporteur maintenu à la température voulue. Un temps de stabilisation de 20 minutes permet de s'assurer que les dosimètres positionnés sur la plaque sont à la température voulue. La fluctuation de température sur la plaque d'aluminium pendant l'irradiation est de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

La figure 2.28 représente la conductivité électrique, normalisée à -3 ° C, tracé en fonction de la température durant l'irradiation. La conductivité des solutions de sucre diminue entre -3-

40°C. Une décroissance significative de 10% peut être observée entre -3 et 10°C, mais une légère décroissance d'environ 2% a été signalée dans la plage de 10 à 40 ° C.



**Figure 2.28 :** Effet de la température durant l'irradiation sur la conductivité électrique des solutions aqueuses de sucre irradié 5 kGy.

### 2.3.1.5- Evaluation de l'incertitude

L'incertitude sur l'analyse par conductivité électrique du dosimètre liquide sucre est éterninée par le coefficient de variation global (CV (%)) :

$$CV_{global}(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i (n_i - 1) S_{i-1}^2 / \bar{k}^2}{\sum_i (n_i - 1)}} \times 100\%$$

Où : C.V. (%) = coefficient de variation global,  $S_{i-1}$  = écart type d'échantillon pour la  $i^{\text{ème}}$  série de mesure,  $(n_i - 1)$  degrés de liberté pour la  $i^{\text{ème}}$  série de données,  $\bar{k}$  = valeur moyenne de

la conductivité électrique pour la  $i^{\text{ème}}$  série de mesure, et  $n_i$  = le nombre de mesures répétées pour la  $i^{\text{ème}}$  série de données.

L'évaluation du coefficient de variation global pour les mesures de conductivité électrique d'une solution d'eau de sucre irradié a montré une très bonne répétabilité dans la gamme de doses 10-300 kGy. Trois mesures répétées ont été faites à chaque valeur de la dose absorbée. Le coefficient global de variation à un niveau de confiance de 95% a été calculé selon le Guide standard pour l'estimation des incertitudes en dosimétrie du traitement par radiation ionisante [54], pour être 1,2%.

### **2.3.2- Dosimétrie par conductivité électrique à haute fréquence (Oscillométrie)**

La conductivité à haute fréquence (Oscillométrie) est une méthode électro-analytique de mesure de conductivité, où la haute fréquence du courant alternatif est appliquée à mesurer ou à suivre les changements dans la composition des systèmes chimiques.

L'ampoule contenant la solution à tester est placée soit entre les plaques d'un condensateur (cellule capacitive) ou à l'intérieur de la bobine d'inductance (cellule inductive) d'un oscillateur. Le principal avantage de la méthode est que les électrodes ne sont pas en contact direct avec la solution, ainsi l'analyse peut être effectuée dans des ampoules scellées aussi. Ainsi, la méthode est non destructive, ce qui rend possible l'évaluation rapide et reproductible, des dosimètres de routine [55].

Cette technique d'analyse est classiquement utilisée pour évaluer la dose absorbée en utilisant les solutions éthanol-monochlorobenzène irradiés (ECB) [30,56]. Cette même méthode de mesure a été testée sur la solution de l'alanine irradiée [57,58].

Les solutions aqueuses de sucre irradié sont conservés dans des ampoules de verre étanche (volume:1cm<sup>3</sup>, diamètre:7,2 mm; épaisseur de paroi: 0,55 mm), produit par la Société Chromacol, Etats-Unis. Les solutions aqueuses de sucre irradié, conservés dans des ampoules de verre scellées, sont placées entre les plateaux d'une cellule capacitive d'un circuit oscillateur à haute fréquence. Les mesures ont été effectuées avec un lecteur oscillométrique numérique de routine (High Frequency Dosimetry System) fourni par Sensolab Ltd., Hongrie (Figure 2.29).



Figure 2.29 : Système de mesure de conductivité à haute fréquence

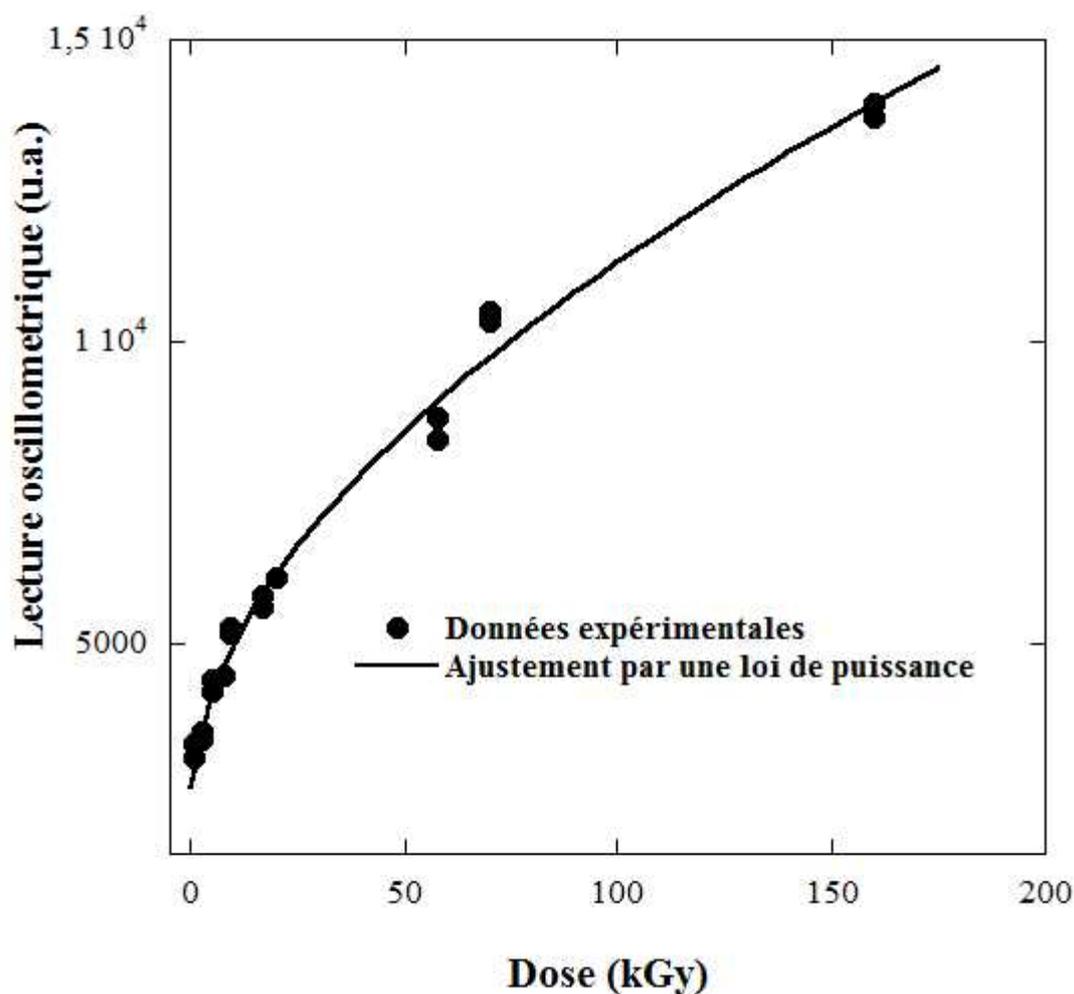
### 2.3.2.1- Effet de la dose absorbée

Afin de déterminer la gamme de doses utiles pour cette technique d'analyse, la courbe de réponse (lecture oscillométrique en fonction de la dose) a été mesurée dans la plage de doses de 0,5 à 160 kGy. Toutes les données de la courbe de réponse ont été mesurées 24 h après la fin de l'irradiation. La conductivité à haute fréquence des solutions de sucre de concentration 20% (m/m) augmente de façon non linéaire avec la dose absorbée. La réponse n'avait pas encore atteint la saturation à ce niveau de dose. Une fonction de loi de puissance a fourni un très bon ajustement des données expérimentales dans la gamme de dose 0,5 -160 kGy comme le montre la (Figure 2.30).

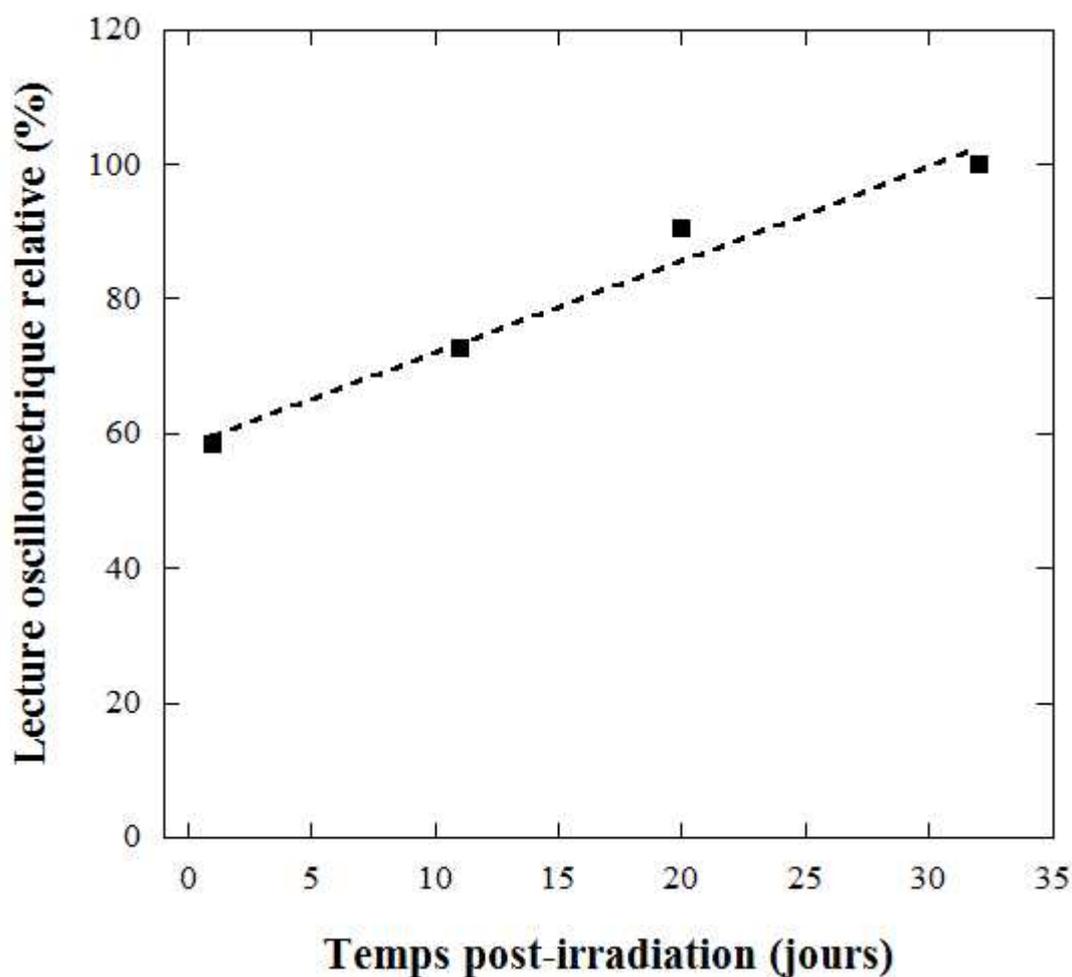
### 2.3.2.2- Stabilité post-irradiation

L'influence du stockage post-irradiation sur réponse oscillométrique des solutions de sucre a été étudiée. Pour cette étude, les solutions préparées à partir d'échantillons de sucre solides irradiés à 20 kGy, ont été maintenus dans leurs ampoules dans l'obscurité jusqu'à ce que le moment de la mesure (32 jours). La figure 2.31 montre la réponse oscillométrique relative tracée en fonction du temps après l'irradiation. Le changement post-irradiation des solutions de sucre augmente de manière significative. Un ajustement linéaire est appliqué et le coefficient de correction calculé est de  $(1,4 \pm 0,2)\%/jour$ .

Cette forte variation post-irradiation est un problème sérieux pour l'application de cette méthode en dosimétrie des doses élevées. Un chauffage post-irradiation se révèle nécessaire pour contourner ce problème déjà discuté dans un paragraphe précédant.



**Figure 2.30 :** Réponse oscillométrique des solutions de sucre (20%) en fonction de la absorbé dans la gamme de dose 0.1-160 kGy.  $Y = 2487.33 + 764.5 X^{0.53}$  : équation, en loi de puissance, utilisée pour ajuster les données.



**Figure 2.31 :** Evolution de la *conductivité à haute fréquence des solutions aqueuses de sucre (20% (m/m)) irradié à 20 kGy en fonction du temps après l'irradiation.*

### 2.3.3- Dosimétrie par pH-métrie

Le processus d'irradiation produit des changements dans la structure des matériaux, ce qui est connu généralement par l'induction des radicaux libres. Ces derniers se transforment dans l'eau en donnant probablement d'autres entités molaires ou ioniques. Ce sont ces derniers qui sont entre autres responsables de la conduction électrique dans la solution aqueuse. Dans le cas du sucre irradié par le rayonnement  $\gamma$ , il se forme des radicaux carbonyles formés par rupture homolytique de la liaison C-H. Etant donné la présence de liaison plus fragile que cette dernière telle que la liaison O-H, il est donc opportun de vérifier la sensibilité de celle-ci à ce rayonnement par le suivi du pH de la solution aqueuse préparée. Par conséquent, une caractérisation de ce système dosimétrique est nécessaire par cette nouvelle méthode pH métrique.

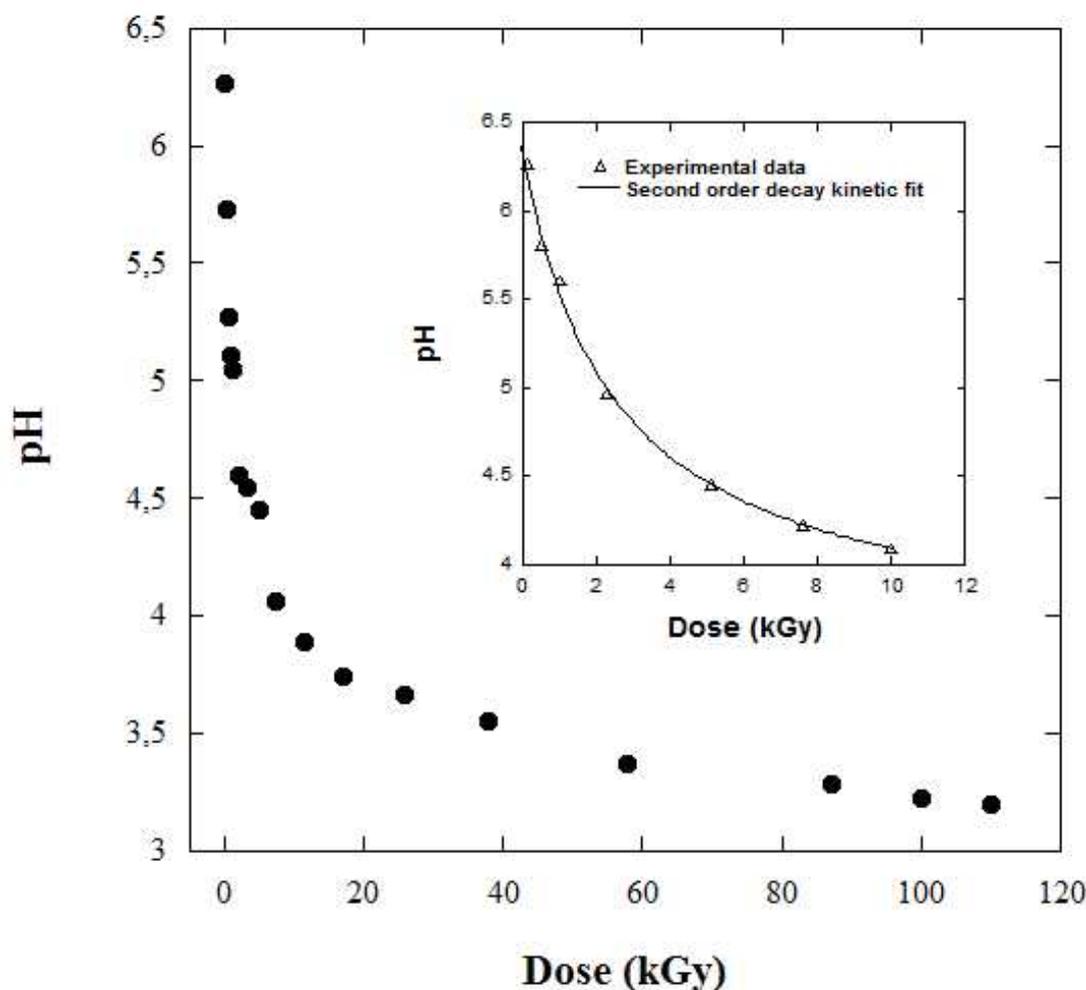
### **2.3.3.1- Effet de la dose**

Afin de montrer l'effet de la dose d'irradiation sur le pH de la solution aqueuse de sucre de concentration de 20% (m/m), des échantillons de sucre solide ont été irradiés dans la plage de doses de 0,1 à 110 kGy. Comme le montre la figure 2.32, le pH de la solution de sucre montre une forte diminution d'environ 40% jusqu'à 17 kGy. A des doses plus élevées, le pH a continué à diminuer lentement d'environ 9% à 110 kGy, qui était la dose supérieure des présentes expériences. Par conséquent la solution de sucre peut être utile à des fins dosimétriques dans la gamme de dose absorbée 0,1-10 kGy avec un étalonnage correct.

### **2.3.3.2- Stabilité post-irradiation**

La variation de pH après l'irradiation dans une solution de sucre de concentration 20% (m/m) irradiées à 20 kGy montre une diminution d'environ 6% après 16 h de stockage à température ambiante sur une période de 22 h, puis il sature (Figure 20.33).

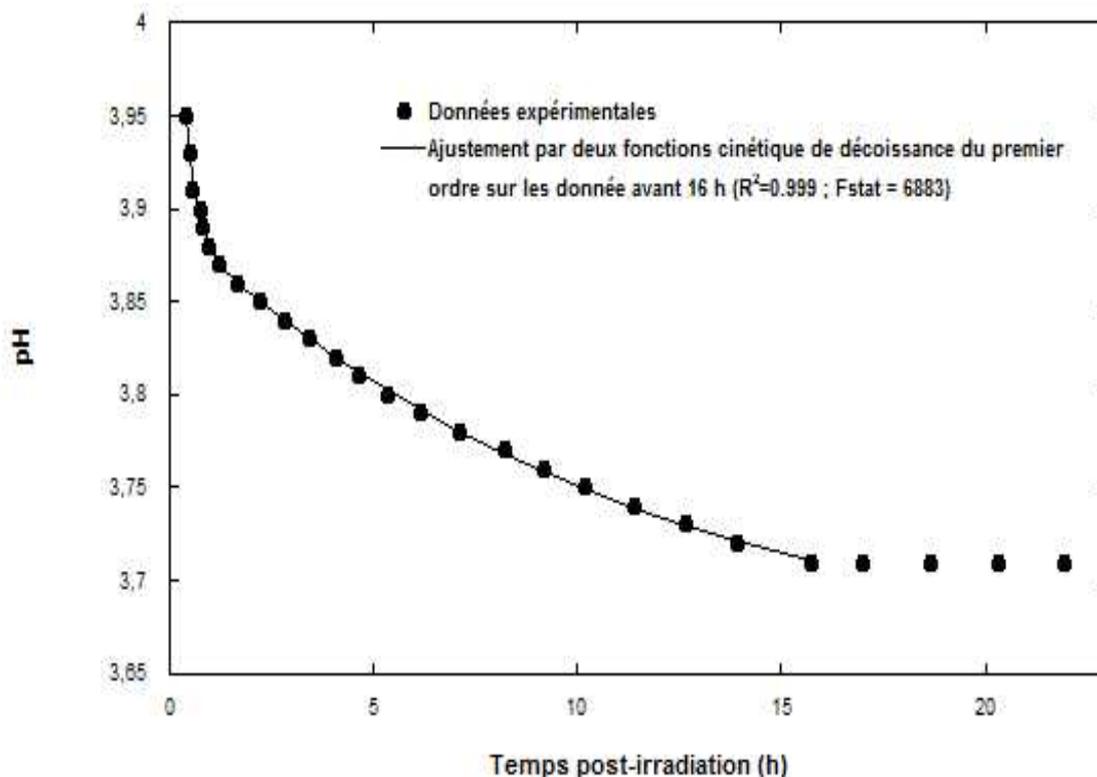
L'évolution du pH au cours de la première 16 h peut être bien décrite par la somme de deux fonctions cinétiques de décroissance de premier ordre. Les constantes de temps, calculées à partir de données expérimentales, sont 0,122 et 11,6 h. Cela prouve que la variation de pH suit deux étapes. La première réaction a une constante de vitesse élevée et la seconde a une constante de vitesse lente.



**Figure 2.32 :** Variation de pH de la solution aqueuse de sucre (20%) en fonction de la dose absorbée dans l'intervalle de dose de 0,1 à 110 kGy. Encart: réponse de pH dans la gamme de dose utile de 0,1 à 10 kGy. Fonction cinétique décroissante de second ordre est utilisée pour ajuster les données expérimentales.

### 2.3.3.3- Effet du débit de dose

Deux groupes d'échantillons de sucre solides ont été irradiés à 10 kGy avec deux différentes installations irradiations gamma à des débits de dose 25,8 et 103,9 Gy/min. Des solutions de sucre ont été préparées à la concentration de 20% (m/m). Les effets de débit de dose ne semblent pas être importants. Seule une faible variation de moins de 1% a été observée.



**Figure 2.33 :** Evolution du pH pendant 22 h après l'irradiation. La somme de deux fonctions cinétiques de premier ordre de décroissance est utilisée pour ajuster les données expérimentales avant les 16 premières heures:  $pH = 3,65 + 0,32 * EXP(-t/0.122) + 0,24 * EXP(-t/11.6)$

### 2.3.3.5- Evaluation de l'incertitude

Les groupes de quatre échantillons de sucre solides, sélectionnés au hasard à partir de plusieurs centaines de pièces, sont irradiés dans la plage de dose de 0,1 à 10 kGy dans les mêmes conditions d'irradiation. Le pH des solutions de sucre à 20% (m/m) a été mesuré. Une très bonne mesure de la répétabilité des solutions de sucre a été trouvée. Le coefficient global de variation à un niveau de confiance de 95% a été calculé selon le Guide standard pour l'estimation des incertitudes en dosimétrie du traitement par radiation ionisante [29], pour être 1,81%.

## **Conclusion de la troisième partie**

Les caractéristiques dosimétriques étudiés dans ce chapitre montrent que le sucre de table peut être appliqué en dosimétrie des doses élevées, en tenant compte de la perte du signal à la température ambiante. Les courbes de réponse à la dose de rayonnement montrent que ce type de matériau peut être utilisé pour le contrôle de qualité dans plusieurs applications de traitement de rayonnement, en fonction de la technique d'évaluation, dans la plage de 0,1 à 300 kGy. Il peut être utilisé dans des procédés tels que l'éradication d'insectes, traitement des eaux usées et à la détermination des doses encore plus élevées nécessaires pour la stérilisation des dispositifs médicaux à usage unique et la réticulation des polymères.

Les caractéristiques dosimétriques les plus importantes de ce matériau sont: une très large gamme de dose, une bonne reproductibilité et de indépendance du débit de dose.

Un autre avantage intéressant acquis dans l'utilisation du sucre de table pour la dosimétrie des doses élevées est d'être capable de choisir la technique à utilisé: des instruments très simple, comme le conductimètre et le pH-mètre à des instruments sophistiqués et coûteux tels que le spectromètre RPE.

## Références bibliographiques

- [1] Whittaker B, Radiation Dosimetry Manual, 1970. Eds. HOLM, N.W., BERRY, R.J., Marcel Dekker, New York, 363.
- [2] Whittaker, B., Watts, M.F., 2001. The influence of dose rate, ambient temperature and time on the radiation response of Harwell PMMA dosimeters. *Radiat. Phys. Chem.* 60, 101 - 110.
- [3] Whittaker B, 1964. Radiation dosimetry Technique using Commercial Red Perspex. UK AEA Harwell Report AERE-R3360.
- [4] Miller A., Bjergbakke E., MacLaughlin W.L., 1975. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 26, 219-224.
- [5] Miller A., MacLaughlin W.L., 1981. Evaluation of radiochromic dye films and other plastic dosimeters under radiation processing conditions. High dose measurements in industrial Radiation Processing. IAEA Technical Report N° 205, 119.
- [6] Sohrabpour, M., Kazemi, A.A., Mousavi, H., Solati, K., 1993. Temperature response of a number of plastic dosimeters for radiation processing. *Radiat. Phys. Chem.* 42, 783–787.
- [7] K. Farah, F. Kuntz, O. Kadri, L. Ghedira, 2004. Investigation of the effect of some irradiation parameters on the response of various types of dosimeters to electron irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 71, 337–341.
- [8] Sidereas, P., Patil, D.S., Garcia, R., Tracy, R.P., Holzman, J.M., 2007. Effects of elevated temperatures during interruption of irradiation on Harwell Red 4034 PMMA and Kodak Biomax Alanine film dosimetry systems. *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1826–1828.
- [9] ICRU, 2008. Dosimetry systems for use in radiation processing. Report 80. *Journal of the ICRU*, Oxford University Press, 8, 29-70.
- [10] Barlow, A., Hill, L.A., Meeks, L.A., 1979. Radiation processing of polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.* 14, 783.
- [11] DeGraff, E., McLaughlin, W.L., 1981. Quality control for electron beam processing of polymeric materials by end point analysis. *Radiat. Phys. Chem.* 18, 975.
- [12] Hamilton, J.V., Greer, K.W., Ostiguy, P., Pal, P.N., 1996. Anisotropic properties of ultrahigh-molecular weight polyethylene after cobalt-60 irradiation. In: Clough, R.L., Shalaby, S.W. (Eds.). *Irradiation of Polymers. Fundamentals and Technological Applications*, chap. 6. American Chemical Society, Washington, DC, 81-93 .
- [13] Ballentine, D.S., Dienes, G.J., Manowitz, B., Ander, P. Mesrobian, R.B., 1954. Evaluation of polyethylene crosslinked by ionizing radiation. *J. Polymer Sci.* 13, 410.

- [14] Charlesby, A., Partridge, R.H., 1963. The thermoluminescence of irradiated polyethylene and other polymers. Proc. R.Soc. Lond. A271, 170.
- [15] Radovsky, D.A., Brumberger, H., 1967. Electron-beam dosimetry using the radiation-induced fluorescence of polyethylene. Nature 216, 469.
- [16] Mihalcea, I., Jipa, S., 1980. Correlations between the radiothermoluminescence of polyethylene and its crosslinking. Radiochem. Radioanal. Letters 43 (1), 19.
- [17] M. P. Ivashkina; E. K. Malyshev; S. V. Chuklyaev, 1990. Electrical conductivity of polyethylene under gamma-neutron irradiation. Atomic Energy, 69, 145-150
- [18] C. Wenxiu et al., 1980. On polyethylene film dosimeter. Radiat. Phys. Chem., 16, 195.
- [19] A.A. Abdelfattah et al., 1998. Ultraviolet and Infrared spectral analysis of irradiated polyethylene films : correlation and possible application for large -dose radiation dosimetry. J. Appl. Polym.Sci., 57,1837.
- [20] W.L. MacLaughlin et al., 1999. High-density polyethylene dosimetry by transvinylene FTIR analysis. Radiat. Phys. Chem., 56, 503.
- [21] De Vries, K.L., Smith, R.H., Fanconi, B.M., 1980. Free radicals and new end groups resulting from chain fission. Polymer 21, 949.
- [22] De Vries, K.L., Smith, R.H., Fanconi, B.M., 1981. Polymer communications: Response to commentary by M. Dole. Polymer 22, 1460.
- [23] P. O'Neill, C. Birkinshaw, J.J. Leahy, R. Barklie, 1999. The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene. Polym Degrad and Stab., 63, 31-39
- [24] International Atomic Energy Agency, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 40.
- [25] ISO/ASTM, 2005. Standard Guide for Estimating of Uncertainties in Dosimetry for Radiation Processing, ISO/ASTM Standard 51707, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [26] ISO/ASTM, 2013. Standard Practice for Use of the Alanine-EPR Dosimetry System. ISO/ASTM Standard 51607-2013, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [27] D. L Tabb et al., 1975. J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1975, 13. 815.
- [28] Lavrentovich, YaI, Yakimenko, G.S., Zverev, A.V.,Kabakchi, A.M., 1969. Separate determination of fast neutron and  $\gamma$ -ray doses by means of polymer fillms. Sov.Atom. Energy 27, 1054.

- [29] ISO/ASTM, 2013. Standard Practice for Use of a Dichromate Dosimetry System. , ISO/ASTM Standard 51401-03, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [30] ISO/ASTM, 2013. Standard Practice for Use of the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System. ISO/ASTM Standard 51538-09, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [31] ISO/ASTM, 2012. Standard Practice for Use of a Radiochromic Liquid Dosimetry System. ISO/ASTM Standard 51540-04, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [32] ISO/ASTM, 2013. Standard Practice for Use of a Ceric-Cerous Sulfate Dosimetry System. ISO/ASTM Standard 51205-09, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [33] T. Nakajima, T. Otsuki, H. Hara, Y. Nishiwaki, and M. Matsuoka. Radiat. Prot. Dosim. 34, 303 (1990).
- [34] A. Gutierrez and J. Azorin, Nucl. Sci. J. 30, 137 (1993).
- [35] A. Tchen, C. L. Greenstock, and A. Trivedi. Radiat. Prot. Dosim. 46, 119 (1993).
- [36] T. Nakajima. Appl. Radiat. Isot. 45, 113 (1994).
- [37] Z. M. Da Costa, W. M. Pontuschka, L. L. Campos. Appl. Radiat. Isot. 62, 331(2005).
- [38] N. T. Atari, K.V. Ettinger. Radiat. Effects 20, 135(1973).
- [39] Th. Nickel, E. Pitt. A. Scharmann. Radiat. Prot. Dosim. 35, 173 (1991).
- [40] L. Heide, W. Bögl. Chemiluminescence dosimetry of accidental gamma and X ray exposures with solid substances. Radiat. Prot. Dosim. 19, 35 (1987).
- [41] C. J. Flores, E. B. Cabrera, T. Calderón, E. P. Muñoz, E. Adem, A. Hernández, J.L. Boldú, M. P. Ovalle, H.S. Murrieta. Appl. Radiat. Isot. 52, 1229 (2000).
- [42] N. D. Yordanov, Y. Karafirova. Radiat. Meas. 42, 121 (2007).
- [43] K. Marzougui , A. H. Hamzaoui, K. Farah, N. Ben Nessib. Radiat. Meas. 44, 374 (2009)
- [44] A. H. Hamzaoui, K. Farah, K. Marzougui, S. Horchani, N. Ben Nessib, A. M'Nif. Radiat. Meas. 43, 1254 (2008).
- [45] Khaled Farah, Kaouthar Marzougui, Faouzi Hosni, Arbi Mejri, Ahmed Hichem Hamzaoui, 2013. Conductometry and pH-metry dosimetric properties of gamma-irradiated sugar, in Istvan Bikit (Eds), Gamma Rays: Technology, Applications and Health Implications. Nova Science Publishers, New York, USA.

- [46] McLaughlin., W.L., Miller, Kovacs, A and Mehta, K.K., 2011. Dosimetry Methods, in Vertes, A, Nagy,S., Iencsar, Z., Rezso, G. Lovas, R.G. and Rosch F. (Eds.), Handbook of Nuclear Chemistry (Second Edition). Springer Dordrecht, pp. 2287-2318.
- [47] R. Tanaka, S. Mitomo, N. Tamura. J. Appl. Radiat. Isot. 35, 875 (1984)
- [48] M. Desrosiers and S. Wadley. Radiat. Prot. Dosim. 118, 479 (2006).
- [49] M. Desrosiers and S. Wadley. Radiat. Prot. Dosim. 118, 479 (2006).
- [50] P. Fattibene, T. L. Duckworth, M. Desrosiers. Appl. Radiat. Isot. 47, 1375 (1996).
- [51] N. D. Yordanov, V. Gancheva, E. Georgieva. Radiat. Phys. Chem. 65, 269 (2000).
- [52] N. D. Yordanov, E. Georgieva. Spectrochimica Acta Part A 60, 1307 (2004).
- [53] N. D. Yordanov, Y. Karafirova. Radiat. Meas. 42, 121 (2007).
- [54] ISO/ASTM, 2005 Standard Guide for Estimating Uncertainties in Dosimetry for Radiation Processing. ISO/ASTM Standard 51707-05, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [55] McLaughlin., W.L., Miller, Kovacs, A and Mehta, K.K., 2011. Dosimetry Methods, in Vertes, A, Nagy,S., Iencsar, Z., Rezso, G. Lovas, R.G. and Rosch F. (Eds.), Handbook of Nuclear Chemistry (Second Edition). Springer Dordrecht, pp. 2287-2318
- [56] Horvith, Zs., Binyai, E., Foldiak, G., 1970. The radiofrequency (Oscillometric) alcoholic chlor benzene dosimeter. Radiochim. Acta. 13, 150.
- [57] Weiser, A., Figel, M., and Regula, D. F., 1993. Conductivity of alanine solution for high level dosimetry. Radiat. Prot. Dosim. 47, 585.
- [58] Kovács, A. Slezsák, I., McLaughlin, W. L., Miller, A., 1995. Oscillometric and conductometric analyses of aqueous and organic dosimeter solutions. Radiat. Phys. Chem. 46, 1211.

## **Production scientifique relative à ce travail**

### ***Book Chapter :***

Khaled Farah, Kaouthar Marzougui, Faouzi Hosni, Arbi Mejri, Ahmed Hichem Hamzaoui, 2013. Conductometry and pH-metry dosimetric properties of gamma-irradiated sugar, in Istvan Bikit (Eds), Gamma Rays: Technology, Applications and Health Implications. Nova Science Publishers, New York, USA.

### ***Articles :***

Khaled Farah, Faouzi Hosni, Arbi Mejri and Ahmed Hichem Hamzaoui, 2014. The effect of time and dose fractionation on the response of Harwell Gammachrome YR PMMA dosimeter. Radiation Physics and Chemistry. 98, 113–117.

F. Hosni, K. Farah, A. Mejri, A. Khayat, R. Chtourou, A. H. Hamzaoui, 2012. A study of the fractionation dose on the radiation response of Harwell Red Perspex PMMA dosimeter. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 290, 69–71.

K Marzougui, Y S Soliman, K Farah, A Mansor, A H Hamzaoui, N Ben Nessib, F Abde-Rehim, 2012. EPR study of table sugar rod and powder as high dose dosimeters. Radiation Measurements. 47 988-991.

### ***Encadrement :***

#### **Mastère de recherche (ancien régime) :**

Effets du Rayonnement Gamma sur le Polyéthylène- Application pour les mesures des doses élevées par RPE. **Mlle Halouma Romdhani**, *Mastère Mesures et Instrumentation- INSAT-Tunis*

Date de soutenance : **31/01/2012**

#### **Mastère professionnel (régime LMD)**

Effet du rayonnement gamma sur le polyéthylène par spectrométrie FTIR. Application pour la mesure des Dose élevées. **Mlle Hajer Jallali**, *Mastère Physique-ISSAT-Mahdia*

Date de soutenance : **04/07/2013**

**Projet de Fin d'Etudes**

Caractérisation métrologique d'un détecteur polyéthylène en dosimétrie nucléaire. *PFE pour deux ingénieurs Sous-lieutenant de l'Académie Militaire de l'Armée de Terre, Fondouk Jdid.*

Date de soutenance : **07/06/2011**

# Dosimétrie des rayonnements ionisants

*Nous présentons dans l'annexe A une revue des différentes interactions des rayonnements ionisants avec la matière en particulier les photons  $\gamma$  et les électrons ainsi que les notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements ionisants.*

## **1- Interaction des rayonnements ionisants avec la matière**

### **1.1- Les différents types des rayonnements ionisants**

Un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace, vide ou matériel. On peut classer les rayonnements suivant leur nature propre, indépendamment de la matière dans laquelle ils se propagent et cèdent de l'énergie. Cette classification est basée sur la charge électrique des particules constituant le rayonnement. On peut ainsi distinguer deux types dont les premiers sont neutres (photons, neutrons) et les seconds sont chargés (électrons, ions).

Une autre classification possible des rayonnements tient compte cette fois de leur effet sur le milieu. On est ainsi amené à définir les rayonnements ionisants ou non comme suit:

*Un rayonnement est dit ionisant, s'il possède une énergie suffisante pour arracher un électron aux atomes du milieu rencontré et les transformer ainsi en ions positifs. Il est non ionisant dans le cas contraire.*

En pratique, seule les ondes électromagnétiques de longueur d'onde supérieure à 100 nm (onde radio, micro-ondes, infrarouge, visible et proche ultraviolet) sont non ionisantes. Par contre, dans nos expériences, les énergies des rayonnements gamma et électrons utilisés dans l'irradiation des verres possèdent des énergies importantes de l'ordre du MeV et par conséquent ils sont ionisants.

### **1.2- Les aspects physiques d'absorption du rayonnement**

Quand un rayonnement d'énergie élevée (rayonnement X,  $\gamma$  ou des électrons) interagit avec un milieu, des interactions multiples se produisent et créent des particules secondaires. Ces interactions conduisent à des ionisations pratiquement totales produisant des électrons et des photons secondaires de basses énergies [1]. Les particules régénérées se mettent à leur tour en interaction avec d'autres et ainsi de suite. Ce phénomène est appelé effet de cascade.

### 1.2.1- Cas des photons

Dans le cas des photons résultants du rayonnement gamma à partir du Cobalt-60, Cs-137 et R.X, les interactions sont principalement dues à la diffusion Compton. Le photon diffusé et l'électron secondaire émergent aux divers angles dont leurs énergies cinétiques sont inférieures à celle du photon incident. Ce processus prédomine lorsque l'énergie du photon est comprise entre 0,05 et 10 MeV. Ce phénomène est rencontré dans les milieux à faible nombre atomique tels que l'eau. Dans le cas où les photons diffusés ont une énergie suffisante, ils peuvent subir davantage des diffusions Compton.

Les photons de faibles énergies, de l'ordre de l'énergie de liaison, ne peuvent pas provoquer l'effet Compton mais régénère l'effet photoélectrique. L'énergie cinétique du photoélectron éjectée est égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron. L'éjection du photoélectron est accompagnée de l'émission d'un rayonnement X. Cet effet est connu sous le nom de fluorescence atomique. En concurrence avec cet effet, particulièrement pour les matériaux de faibles nombres atomiques, on rencontre l'effet Auger résultant de l'éjection d'autres électrons orbitaux pendant le réajustement des orbitales atomiques. Dans le cas de l'irradiation des matériaux par des photons, l'effet photoélectrique est prédominant seulement pour les milieux constitués par des molécules de nombres atomiques élevés.

La production de paire peut se produire dans le cas des photons incidents d'énergies élevées ( $E_\gamma > 1,02$  MeV). En effet, le photon pénétrant dans le champ coulombien du noyau se matérialise sous forme d'une paire d'électrons positif et négatif. L'énergie restante apparaît comme énergie cinétique des deux particules. La probabilité d'une telle interaction augmente avec l'énergie de photon incident et le carré du nombre atomique du matériau irradié. Après ralentissement, le positron se recombine avec un électron pour donner deux photons de même énergie égale à 0,511 MeV.

A titre d'exemple, dans le cas de l'eau, les coefficients d'atténuation linéique en fonction de l'énergie de photon pour ces trois types d'interactions sont représentés sur la figure A.1.

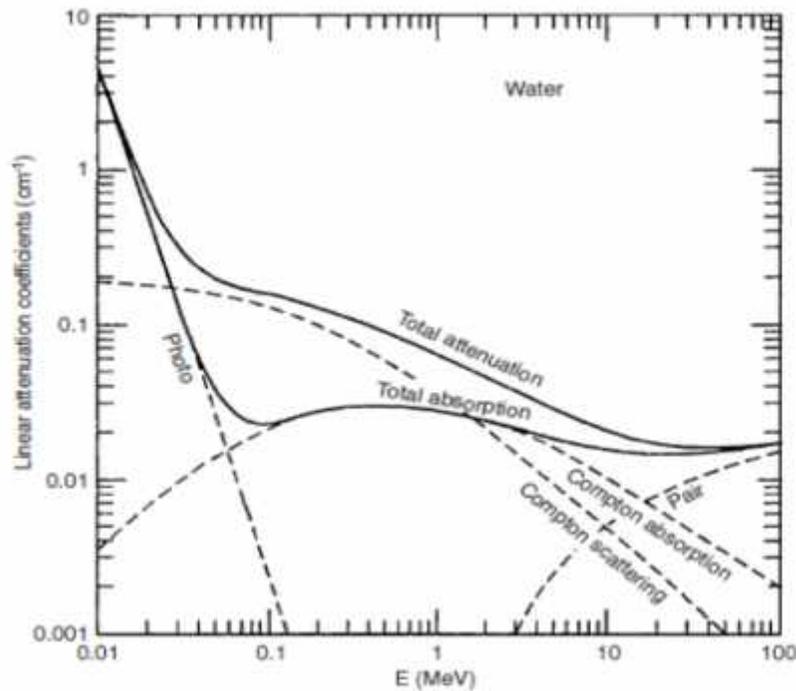


Figure A.1 : Le coefficient d'atténuation linéique pour les photons dans l'eau [2].

### 1.2.2- Cas des électrons accélérés

L'interaction des électrons avec le matériau irradié provoque la création de particules secondaires qui sont principalement des électrons de faibles énergies. Ils suivent une direction faisant un angle  $\alpha$  par rapport au faisceau incident. Ceux-ci résultent des diffusions non élastiques et des processus d'absorption d'énergie. Ces électrons secondaires continuent à produire des électrons le long de leurs trajets jusqu'à dissipation de leur énergie d'une part par excitation moléculaire et d'autre part par le processus thermiques. Les électrons d'énergie plus élevée, dépassant plusieurs millions d'électronvolts, peuvent produire un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) composé par des photons émis suite aux pertes d'énergie des électrons rapides pendant leurs interactions avec les atomes absorbants.

Le pouvoir massique total de ralentissement de l'électron du matériau irradié, pour une énergie donnée de l'électron incident, est défini comme étant la somme de la quantité d'énergie perdue, due aux processus de rayonnement,  $(dE/dx)_{rad}$  et de collision non élastiques résultant des électrons secondaires,  $(dE/dx)_{col}$ .

Dans le cas de l'irradiation des matériaux par un faisceau d'électrons, la production de rayonnement de freinage est négligeable à l'exception des électrons dont leurs énergies sont de l'ordre de 10 MeV et irradiant des matériaux contenant des constituants ayant des nombres atomiques élevés tels que les métaux. Dans la plupart des cas, le dépôt d'énergie suite à l'irradiation par faisceaux d'électrons est principalement dû à la production d'électrons secondaires et à leurs absorptions.

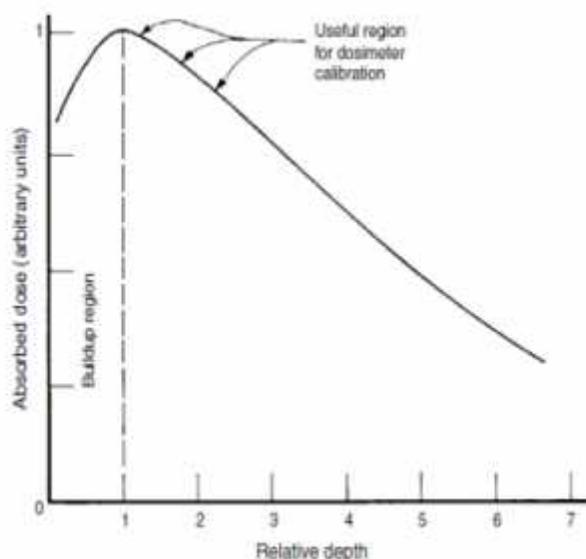
### ***1.3- Distribution de dose en profondeur***

#### **1.3.1- Cas des photons**

Le processus de transfert d'énergie des photons incidents au milieu irradié se fait en deux étapes :  
(1) Interaction des photons par l'intermédiaire de plusieurs processus comme il a été signalé précédemment (Compton, production de paire et effet photoélectrique) entraînant le mouvement des électrons secondaires. Ce transfert d'énergie s'effectue au point d'interaction.

(2) Transfert d'énergie à partir de ces électrons secondaires au milieu à travers l'excitation et l'ionisation de ses atomes. Ces transferts ont lieu à une certaine distance dans ce milieu.

Si le rayonnement incident est monoénergétique et l'angle d'incidence sur la surface irradiée est approximativement perpendiculaire et monodirectionnel, il y'aura une augmentation (buildup) du dépôt d'énergie (dose) près de la surface irradiée. Cette région s'étend jusqu'à la profondeur correspondante à la gamme de parcours moyenne des électrons secondaires de la première interaction. Excédent cette distance, une décroissance exponentielle de la dose en fonction de la profondeur a été observée comme le montre la figure A.2. D'ailleurs, le Tableau A.1 résume les valeurs approximatives de ces profondeurs de buildup exprimé en millimètres d'eau pour différents types et énergies de photon [2].



**Figure A.2 :** Dépôt d'énergie de rayonnement en fonction de l'épaisseur (profondeur) dans un milieu absorbant. L'épaisseur est exprimée ici en multiples « d'épaisseur pour la dose maximale » [2].

**Tableau A.1 :** Valeurs de la profondeur de buildup pour différents types et énergies de photon.

Type et Energie du Rayonnement	Profondeur de Buildup (mm d'eau)
<sup>137</sup> Cs Rayonnement $\gamma$ ( $E_\gamma = 0,66$ MeV)	3
<sup>60</sup> Co Rayonnement $\gamma$ ( $E_\gamma = 1,25$ MeV)	5
4 MeV R.X	10
6 MeV R.X	16
10 MeV R.X	30

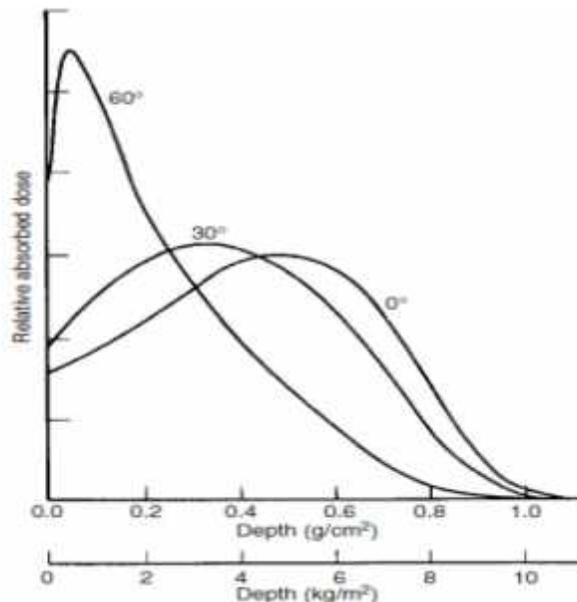
Dans le cas où le spectre d'énergies de photon incident est assez large (tel que les rayons X [3]) ou les angles d'incidence changent considérablement telle qu'une source sous forme de plaque de radionucléide), il n'y a aucune région appréciable de buildup. Cependant, il existe aussi une diminution exponentielle de la dose avec la profondeur due à l'atténuation débutant à la surface d'incidence. En fait, cette réduction est pseudo exponentielle formé par la juxtaposition d'un ensemble de fonctions exponentielles. La forme de la distribution de dose en profondeur dans le

matériau irradié dépend d'un certain nombre de facteurs. Le plus important est la géométrie de la source, la distance source-matériau et la géométrie du matériau irradié.

### 1.3.2- Cas des électrons accélérés

Pour les faisceaux d'électrons incidents employés pour les irradiations industrielles (0,25-10 MeV), il y a généralement une région de buildup dans les matériaux de faible nombre atomiques en raison des cascades progressifs des électrons secondaires provoquées par les pertes d'énergie par collision. Cette région de buildup s'étend jusqu'à une profondeur d'un tiers à deux tiers du parcours des électrons, à moins que l'angle d'incidence est très loin de la normale ou qu'un matériau de diffusion est placé entre la source et le matériau irradié.

La figure A.3 montre que pour un faisceau d'électrons de 2 MeV, la profondeur de buildup maximum de la dose dans le polystyrène diminue au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente. Avec un faisceau balayé, l'angle d'incidence peut changer d'environ  $\pm 15^\circ$  et la distribution résultante de dose en profondeur est ainsi une superposition d'une série de courbes du même type.



**Figure A.3 :** Les courbes expérimentales de dose en profondeur pour un large faisceau d'électrons incident monodirectionnel de 2 MeV sur le polystyrène à différents angles d'incidence [2].

### 1.4- Equilibre électronique

Dans le cas d'un faisceau de photons monoénergétique et monodirectionnel, la distribution de la dose près de la surface d'entrée est susceptible d'être non uniforme à cause de la dose de buildup. La valeur exacte de la dose dans cette région est sensible aux conditions extérieures.

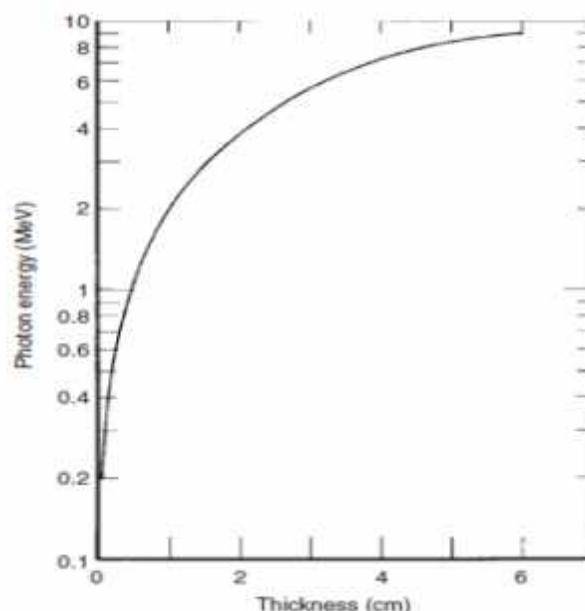
Il est facile de s'assurer de la valeur de la dose au delà de cette région où le spectre d'électrons secondaire est suffisamment constant. À cette profondeur les conditions d'équilibre électronique sont satisfaites. La région de buildup correspond approximativement à la gamme d'énergie la plus élevée des électrons secondaires générés par interactions des photons dans le milieu [2]. Dans les conditions d'équilibre électronique, la dose absorbée peut être exprimée précisément en termes d'énergie déposée par unité de masse d'un milieu donné, parce que la plupart des électrons secondaires (responsables du dépôt d'énergie) résultent des interactions dans le même milieu.

La forme de la courbe de dose en profondeur pour le rayonnement gamma dans un matériau homogène est montrée dans figure A.2. Elle est déterminée par les coefficients d'absorption massique et le pouvoir d'arrêt massique du matériau pour l'énergie du rayonnement gamma incident. Cette distribution est rigoureusement valable pour un faisceau étroit de ce rayonnement d'incidence normale. Dans le cas d'un matériau irradié avec une source plaque étendue de rayonnement gamma ou d'un faisceau diffus de rayon X, les conditions d'équilibre électronique règnent essentiellement jusqu'à la surface. Pour les raisons indiquées ci-dessus, la partie de la courbe juste au delà de la région de buildup est considérée comme la région la plus utile pour l'étalonnage des dosimètres. En plus, la forme de cette partie de la courbe est plus prévisible que la partie dans la région de buildup en particulier dans le cas où les spectres des rayonnements et les géométries des faisceaux sont complexes et des champs de rayonnement mélangés.

Quand un dosimètre mince est irradié dans un milieu donné (pour étalonnage), il est relativement facile de le placer entre des couches d'un matériau de faible numéro atomique (par exemple, du plastique) suffisamment épais pour établir les conditions de l'équilibre électronique.

La figure A.4 donne approximativement les épaisseurs de l'équilibre électronique dans l'eau pour différentes énergies de photon incident utilisées dans le domaine des irradiations industrielles [2]. Il est plus difficile de placer de cette manière un dosimètre épais avec un rapport surface sur volume relativement petit (tel qu'une ampoule contenant une solution de Fricke ou de dichromate).

C'est en partie en raison de l'auto-absorption par la partie sensible du matériau et son récipient donnant une distribution non uniforme de la dose dans le dosimètre. Le problème devient plus grand quand le matériau dosimètre est considérablement différent de son environnement.



**Figure A.4 :** Épaisseurs d'équilibre électronique dans l'eau pour différentes énergies de photon [2].

## 2- Notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements ionisants

### 2.1- Grandeurs et unités dosimétriques

Les définitions évoquées dans cette partie sont celles des grandeurs qui représentent l'outil nécessaire pour corréler des mesures physiques aux effets des irradiations. Ce sont des grandeurs macroscopiques se rapportant aux effets dans un milieu, pouvant être utilisées pour prévoir les conséquences d'une irradiation.

#### 2.1.1 - Dose absorbée

La dose absorbée,  $D$ , est le quotient  $d\bar{\varepsilon}$  par  $dm$ , où  $d\bar{\varepsilon}$  est l'énergie moyenne cédée par le rayonnement ionisant à la matière de masse  $dm$  :

$$D = \frac{d\bar{\varepsilon}}{dm} \quad (\text{Eq.A.1})$$

Unité S.I. :  $J \cdot kg^{-1}$

Le nom spécial de l'unité de dose absorbée est le gray (symbole : Gy) :  $1Gy = 1 J \cdot kg^{-1}$

N.B. Pour une source de photon et sous les conditions de l'équilibre électronique, la dose absorbée, D, peut être exprimée comme suit :

$$D = \phi \cdot E \cdot \frac{\mu_{en}}{\rho} \quad (\text{Eq.A.2})$$

Où :  $\phi$  = fluence des particules (particules /  $m^2$ ), E = énergie du rayonnement ionisant (J),  
et  $(\mu_{en} / \rho)$  = Le coefficient massique d'absorption d'énergie ( $m^2 / kg$ )

### 2.1.2 - Débit de dose absorbée

Le débit de dose absorbée,  $\dot{D}$ , est le quotient de dD par dt, où dD est l'incrément de dose absorbée pendant l'intervalle de temps dt correspondant :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (\text{Eq.A.3})$$

Unité S.I.:  $J \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$  Le nom spécial, gray (Gy), peut être substitué au joule par kilogramme :  
 $1Gy \cdot s^{-1} = 1 J \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$

### 2.1.3- Coefficient massique de transfert d'énergie

Ce coefficient, pour un matériau donné, relatif à des particules ionisantes non chargées, est le quotient de  $\frac{dE_{tr}}{E \cdot N}$  par  $\rho dl$ . Dans cette relation, E est l'énergie cinétique de chaque particule, N le

nombre de particules incidentes, et  $\frac{dE_{tr}}{E \cdot N}$  est la fraction de l'énergie des particules incidentes transférée sous forme d'énergie cinétique aux électrons du matériau traversé suite aux interactions ayant lieu dans une épaisseur dl dans le matériau de masse volumique  $\rho$  :

$$\frac{\mu_{tr}}{\rho} = \frac{1}{\rho \cdot E \cdot N} \frac{dE_{tr}}{dl} \quad (\text{Eq.A.4})$$

Ce coefficient s'exprime en  $m^2 \cdot kg^{-1}$

**2.1.4 - Coefficient massique d'absorption d'énergie**

Ce coefficient, pour un matériau donné, relatif à des particules ionisantes non chargées, est le produit du coefficient massique de transfert d'énergie  $\frac{\mu_{tr}}{\rho}$  et de  $(1-g)$ , où  $g$  est la fraction de l'énergie des particules secondaires chargées perdue sous forme de rayonnement de freinage dans ce matériau.

$$\frac{\mu_{en}}{\rho} = \frac{\mu_{tr}}{\rho} (1-g) \quad \text{(Eq.A.5)}$$

Ce coefficient s'exprime en  $m^2 \cdot kg^{-1}$

**2.1.5 - Pouvoir massique total de ralentissement**

Le pouvoir massique total de ralentissement  $\frac{S}{\rho}$  d'un matériau, relatif à des particules chargées

(en particulier les électrons «primaires» ou mis en mouvement par les photons) d'un certain type et d'une énergie donnée, est le quotient de  $dE$  par  $\rho \cdot dl$ , où  $dE$  est la perte d'énergie d'une particule chargée au cours de la traversée d'une distance  $dl$  dans un matériau de masse volumique  $\rho$ :

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dl} \quad \text{(Eq.A.6)}$$

$S$  est le pouvoir linéique total de ralentissement. Ce coefficient s'exprime en  $J \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ .

**2.1.6 - Autre expression du Pouvoir massique total de ralentissement**

Dans le cas où les interactions nucléaires peuvent être négligées, le pouvoir massique total de ralentissement est exprimé par :

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{dE}{dl} \right)_{col} + \frac{1}{\rho} \left( \frac{dE}{dl} \right)_{rad} \quad \text{(Eq.A.7)}$$

Dans cette expression,  $\left(\frac{dE}{dl}\right)_{col}$  est le pouvoir linéique de ralentissement par collision et

$\left(\frac{dE}{dl}\right)_{rad}$  est le pouvoir linéique de ralentissement par rayonnement de freinage.

### 2.1.6 - Transfert linéique d'énergie (TEL)

Quel que soit le mécanisme permettant aux électrons de transférer leur énergie à la matière traversée (excitation, ionisation ou rayonnement de freinage), l'expérience montre que les faibles transferts d'énergie sont très favorisés ; les électrons doivent donc subir un très grand nombre d'interactions avant d'être stoppés. Il en résulte que le ralentissement peut être considéré comme un phénomène progressif et continu qui peut être caractérisé par le transfert linéique d'énergie (TEL ou TLE).

On appelle transfert linéique d'énergie (TEL) la quantité d'énergie transférée au milieu cible par la particule incidente, par unité de longueur de trajectoire.

Le TEL s'exprime classiquement en keV/ $\mu\text{m}$  ou keV.cm<sup>-1</sup>

Pour des particules de vitesse faible devant celle de la lumière, le TEL est donnée par la formule approchée :

$$T.L.E = K \left(\frac{z}{V}\right)^2 nZ \quad (\text{Eq.A.8})$$

Avec K une constante ; z la charge de la particule incidente ; v sa vitesse ; n : le nombre d'atomes de la cible/unité de volume et Z le numéro atomique de la cible.

## 2.2- Interprétation de la dose absorbée

### 2.2.1- Introduction

Dans la plupart des irradiations aux fortes doses, la grandeur de référence est la dose absorbée dans l'eau. Des corrections doivent être appliquées pour déterminer la dose absorbée dans un milieu autre que l'eau. Ce qui est fréquemment connu sous le nom de la " dose dans l'eau " en un point donné dans un milieu irradié est l'énergie cinétique transférée à la matière (Kerma) pour les

photons ou c'est le produit de la fluence et le pouvoir d'arrêt massique pour les électrons. Les étalonnages sont faits sous les conditions d'équilibre électronique approximatif, bien que, en particulier pour l'irradiation avec des électrons, les conditions d'équilibre de Bragg – Gray puisse être seulement approchées. Les conditions d'équilibre électronique peuvent être accomplies avec une bonne approximation pour les photons d'énergie inférieure à 3 MeV. Dans le cas des rayonnements gamma issus d'une source de Co-60 d'énergie 1,33 MeV, l'équilibre électronique approximatif dans un petit volume irradié peut être réalisé avec un matériau de densité surfacique de  $0,5 \text{ g / cm}^2$  [4].

### 2.2.2- Mesure de la dose absorbée

La dose absorbée en un point d'un milieu donné peut être mesurée en utilisant un des dosimètres de routine étalonnée qui seront décrit plus tard. De tels dosimètres sont étalonnés généralement avec des sources de rayonnement gamma au Co-60 sous les conditions d'équilibre électronique approximatif.

Quand le dosimètre est placé dans un milieu pendant le traitement ionisant, il constitue une discontinuité ou " cavité " dans le milieu, puisque le dosimètre est généralement différent du milieu en numéro atomique et en densité et se comportant donc différent du point de vue des propriétés d'absorption du rayonnement. L'énergie absorbée dans le dosimètre n'est pas la même que celle absorbée dans le milieu.

Les théories de la cavité pour les photons ont été développées pour calculer la relation entre les deux doses [4]. Ces théories ont été étendues pour couvrir les irradiations avec les électrons [4]. Les sources de Co-60 de grande activité sont disponibles pour l'étalonnage des dosimètres aux doses fortes. Les étalonnages absolus peuvent être réalisés pour la plupart des champs de rayonnements à haute fluence X et gamma par des calorimètres ou des chambres d'ionisation. Le débit de dose absorbée dans un matériau donné peut être étalonné par des calorimètres, des chambres d'ionisation ou par une mesure de référence (par exemple à l'aide du dosimètre à l'alanine) dans une géométrie fixée, dans les conditions d'équilibre électronique approximatif, et à une température contrôlée, si besoin. De cette façon la fonction de réponse du dosimètre peut être étalonnée correctement, en fonction de la dose absorbée.

La mesure de la dose ou de débit de dose absorbée dans un matériau est réalisé habituellement comme suit : Les sources de référence sont étalonnées au moyen des étalons primaires (par

exemple le calorimètre en graphite) ou des méthodes de référence (par exemple la RPE / Alanine). Le signal du dosimètre est converti en dose absorbée ou débit de dose absorbée dans l'eau par des calculs basés sur la théorie de la cavité. La source de référence est utilisée pour irradier les dosimètres de routine sous les mêmes conditions, et l'étalonnage est exprimé habituellement en termes de dose ou débit de dose dans l'eau, plutôt qu'en termes de dose ou débit de dose dans le matériau du dosimètre.

Les dosimètres de routine sont exposés avec le produit à irradier dans l'installation d'irradiation, bien que les conditions d'irradiation (c.-à-d. spectre d'énergie et géométrie) puissent être très différentes de ceux de l'étalonnage. Dans cette situation, les corrections de la théorie de la cavité devraient encore être utilisées pour convertir le signal du dosimètre de routine en dose dans le produit ou dans l'eau. Ces procédures pour les photons et les électrons sont discutées dans les paragraphes suivants.

**(a) Cas des photons**

La dose absorbée, D, en un point dans un milieu quelconque, sous condition de l'équilibre électronique, peut être déterminée comme le produit de la fluence énergétique des photons,  $\Psi(E)$ , en ce point par le coefficient massique d'absorption d'énergie,  $(\mu_{en}(E) / \rho)$  :

$$D = \int_0^{E_{max}} \Psi(E) \frac{\mu_{en}(E)}{\rho} dE \quad (\text{Eq.A.8})$$

Si la fluence des électrons secondaires est connue, la dose peut être déterminée comme le produit de la fluence des électrons secondaires,  $\Phi(E)$ , en ce point par le pouvoir massique de ralentissement par collision,  $(S_{col}(E) / \rho)$  :

$$D = \int_0^{E_{max}} \Phi(E) \frac{S_{col}(E)}{\rho} dE \quad (\text{Eq.A.9})$$

Une théorie de la cavité pour les photons est bien établie pour les deux situations extrêmes : grandes et petites cavités (dosimètres) [4].

Si les dimensions de la cavité sont grandes comparées au parcours des électrons secondaires les plus énergétiques, la dose absorbée dans la 'cavité' est due aux électrons secondaires produits

dans la cavité. Les électrons qui entrent dans la cavité de l'extérieur peuvent être négligés. En plus, si l'effet de la cavité sur la fluence des photons peut aussi être négligé [5], la dose dans le milieu,  $D_m$ , est donnée par :

$$D_m = \frac{\left(\frac{\mu_{en}(E)}{\rho}\right)_m}{\left(\frac{\mu_{en}(E)}{\rho}\right)_d} D_d \quad (\text{Eq.A.10})$$

Où:  $(\mu_{en}(E)/\rho)_m$  et  $(\mu_{en}(E)/\rho)_d$  sont respectivement les coefficients massiques d'absorption d'énergie du milieu et du dosimètre.

Si les dimensions de la cavité sont petites comparées au parcours des électrons secondaires les plus énergétiques, la dose absorbée dans le dosimètre est due aux électrons secondaires produits à l'extérieur du dosimètre. L'énergie déposée par les électrons secondaires à l'intérieur du dosimètre peut être négligés [5], puisque l'interaction entre les photons et la cavité peut être négligée. La dose dans le matériau,  $D_m$ , est donnée par :

$$D_m = \frac{(S(E)/\rho)_m}{(S(E)/\rho)_d} D_d \quad (\text{Eq.A.11})$$

Où:  $(S(E)/\rho)_m$  et  $(S(E)/\rho)_d$  sont respectivement les pouvoirs massiques de ralentissement par collision du milieu et du dosimètre.

Si le dosimètre et le milieu environnant ont une composition similaire, une simple approximation peut être appliquée aux électrons mono-énergétiques [4]. Dans ce cas, le rapport des pouvoirs massique de ralentissement varie peu avec l'énergie dans la gamme de notre étude :

$$D_m = \frac{(S(\bar{E})/\rho)_m}{(S(\bar{E})/\rho)_d} D_d \quad (\text{Eq.A.12})$$

Où :  $\bar{E}$  est l'énergie moyenne du spectre des électrons primaires au point de mesure dans le produit.

Si les dimensions de la cavité sont comparables avec le parcours des électrons secondaires les plus énergétiques, les effets à l'interface entre le produit et le dosimètre ne peuvent plus être négligés puisque l'énergie des photons et la fluence des électrons secondaires contribuent toutes les deux à la dose absorbée dans le matériau du dosimètre.

Une théorie générale de la cavité a été proposée pour traiter cette situation [4]. La dose dans le produit,  $D_m$ , est alors donnée par :

$$D_m = \left[ d \times \frac{\left(\frac{S}{\rho}\right)_d}{\left(\frac{S}{\rho}\right)_m} + (1-d) \times \frac{\left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right)_d}{\left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right)_m} \right]^{-1} \times D_d \quad (\text{Eq.A.13})$$

Où :  $d$  est la fraction d'énergie déposée dans le produit près du dosimètre.

**Remarque 1 :**

Le coefficient massique d'absorption d'énergie  $(\mu_{en}(E)/\rho)$  et le pouvoir massique de ralentissement par collision,  $(S_{col}(E)/\rho)$  dépendent de l'énergie; cependant pour les éléments légers et pour une gamme d'énergie entre 0,1 et 50 MeV, les rapports de  $(\mu_{en}(E) / \rho)$  et de  $(S_{col}(E)/\rho)$  ne varient pas d'une façon significative en fonction de l'énergie. Dans ces conditions, la différence dans la dose absorbée ne dépasse pas 10 % (Figures A.5 et A.6) [5].

Si la dose absorbée a été déterminée sous les conditions d'équilibre électronique dans un matériau,  $m_1$ , par l'une des trois équations citées plus haut, la dose absorbée dans un autre matériau,  $m_2$ , irradié dans les mêmes conditions, est donnée par :

$$D_{m_2} = \frac{(\mu_{en} / \rho)_{m_2}}{(\mu_{en} / \rho)_{m_1}} \times D_{m_1} \quad (\text{Eq.A.14})$$

Où :  $D_{m_1}$  = la dose absorbée dans le milieu  $m_1$ ,

$D_{m_2}$  = la dose absorbée dans le milieu  $m_2$  et  $(\mu_{en} / \rho)_m$  est le coefficient massique d'absorption d'énergie pour le milieu  $m$ .

**Remarque 2 :**

Si l'énergie des photons est inférieure à 50 keV, le rapport des coefficients massique d'absorption d'énergie dans les équations (Eq.A.10) et (Eq.A.11) est égal à l'unité pour la Plupart des produits alimentaires et des polymères comparés à l'eau.

Dans le cas où le matériau possède des propriétés d'absorption très différentes de celles de l'eau, comme dans le cas des métaux ou les os, des corrections doivent être appliquées pour tenir compte de la dépendance en énergie. Si le spectre d'énergie possède au point concerné une composante au-dessous de 0,2 MeV et, si le spectre est connu, la valeur de la dose absorbée peut être obtenue avec plus de précision par l'intégration des équations (Eq.A.8) et (Eq.A.9) ou les deux sur tout le spectre d'énergie.

La théorie de la cavité peut être aussi appliquée aux dosimètres qui sont entourés par un autre milieu. Les dosimètres sont souvent entourés par des parois, comme dans le cas des dosimètres liquides qui se trouvent dans des ampoules de verre. L'effet des parois peut être négligé, si elles ne sont pas très épaisses. Dans le cas où l'épaisseur des parois est plus grande que le parcours des électrons secondaires, l'équation (Eq.A.10) doit être utilisée, une première fois pour déterminer la dose dans les parois, une deuxième fois pour déterminer la dose dans le milieu considéré à partir de la dose dans les parois.

### **(b) Cas des électrons**

Pour les irradiations utilisant une source d'électrons, la dose absorbée dans un matériau peut être interpréter comme suit :

A n'importe quelle profondeur dans un matériau donné la dose absorbée peut être déterminée à l'aide d'un dosimètre dont l'épaisseur doit être inférieure au parcours des électrons incidents.

La dose absorbée peut être calculée en utilisant l'équation (Eq.A.10) sous les conditions suivantes :

- a) la profondeur dans le matériau doit être inférieure au parcours des électrons incidents,
- b) le rapport des pouvoirs massiques de ralentissement par collision (matériau / dosimètre) doit être constant,
- c) à une profondeur donnée les électrons dégradés doivent avoir suffisamment d'énergie pour traverser le dosimètre.

Par conséquent, pour les matériaux considérés dans ce chapitre, l'équation (Eq.A.10) reste valable pour des basses énergies des électrons aux environs de 0,05 MeV et jusqu'à 0,1 MeV.

**Remarque 3 :**

Dans le plus part des cas, cette méthode d'interprétation de la dose absorbée nécessite un faisceau incident d'énergie 0,5 MeV au moins. Cependant les électrons d'énergies inférieures à 0,1 MeV peuvent être utilisés pour traiter les produits en surface.

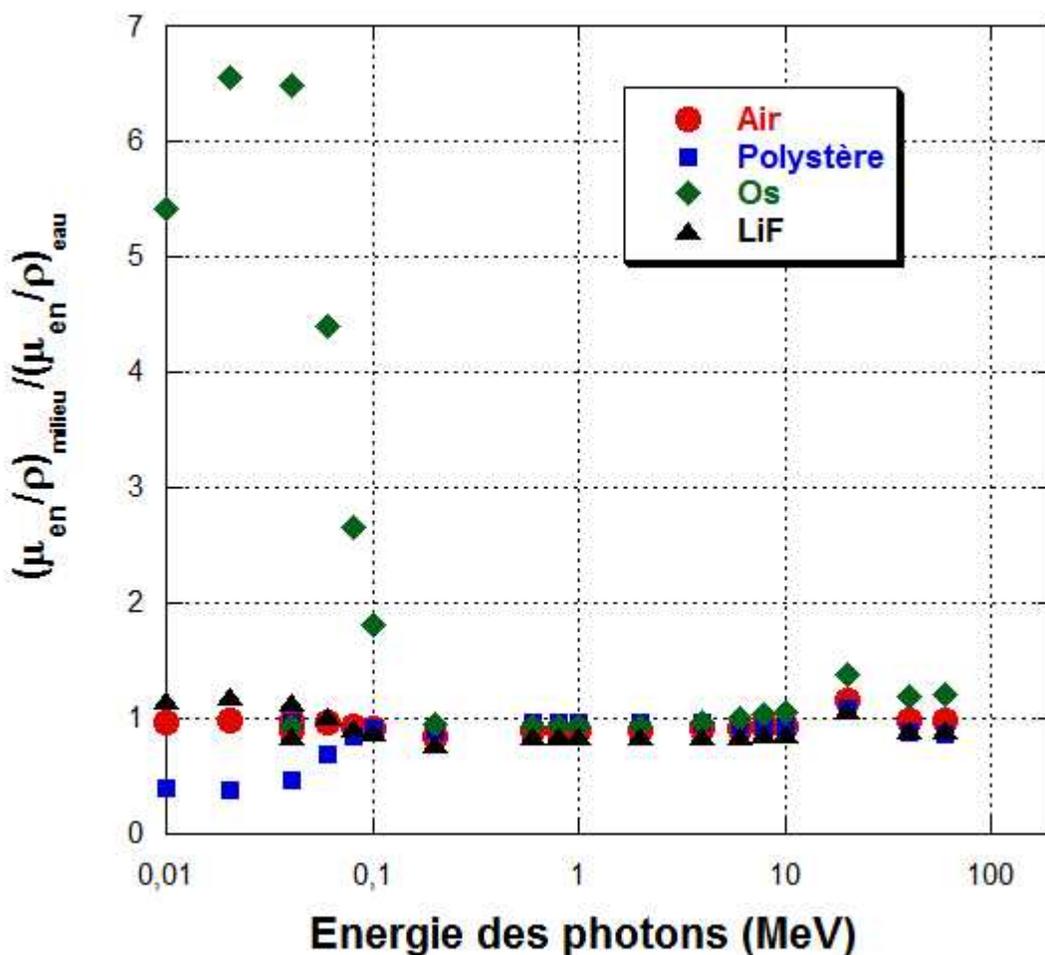


Figure A.5 : Variation des coefficients d'absorption en énergie en fonction des énergies des photons [5]

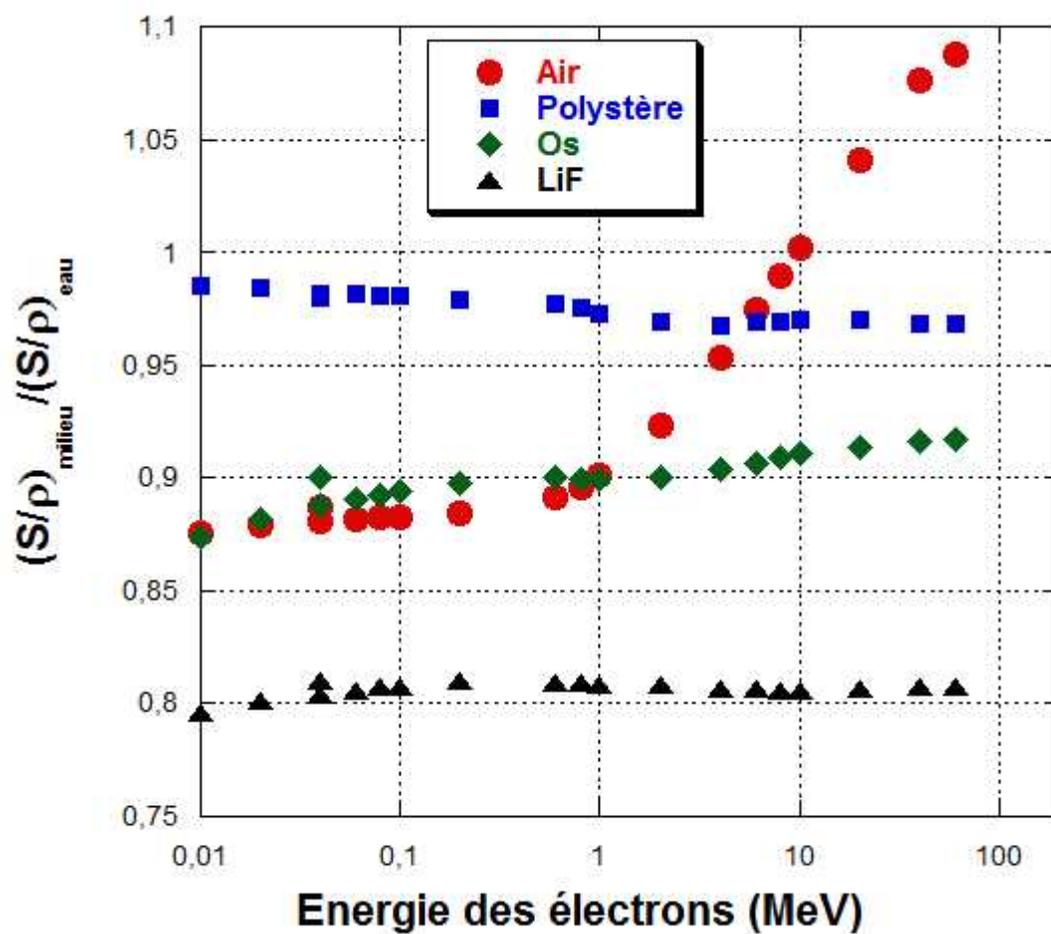


Figure A.6 : Variation du pouvoir massique de ralentissement en fonction des énergies des électrons [5]

**Références bibliographiques**

- [1] F. H. ATTIX, 1986. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry, Wiley, New York.
- [2] IAEA, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 409.
- [3] F. BALESTIC, 1995. Rayonnements et Traitements Ionisants Ed. Masson, Paris
- [4] McLaughlin W.L., Boyed A.W. , Chadwich K.C., Mcdonald J.C., Miller A., 1989. Dosimetry for Radiation Processing, Taylor and Francis, Ltd., London.
- [5] ISO/ASTM, 2002. Standard Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing,, ISO/ASTM Standard 51261- 2002, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [6] Lehman C.,1977. Interaction of Radiation with solids and Elementary Defect production, North-Holland Publishing Company.
- [7] R. P. Gupta, 1985. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide. Phys. Rev. B, 32, 8278.

## Les défauts d'irradiation dans les solides amorphes

*L'annexe B est consacrée à la nature des défauts induits par irradiation dans les verres de silice ainsi que les espèces radio-induites dans le polyéthylène en se référant à la littérature.*

*L'ensemble de ces résultats bibliographiques constituera un point de départ et la base pour comprendre, interpréter et discuter nos résultats expérimentaux le long de cette habilitation.*

### 1. Défauts ponctuels dans un solide

L'irradiation d'un solide par rayonnement ionisant peut provoquer le déplacement atomique, la rupture des liaisons chimiques, la formation d'autres liaisons, etc. L'échelle de ces modifications peut aller du macroscopique à l'atomique. Les types de défauts qu'une particule peut induire dans un solide sont spécifiques à leurs natures. Le processus de création des défauts dépend de la structure électronique du matériau. Ainsi les collisions électroniques induisent dans les isolants et les semi-conducteurs des défauts structuraux alors que dans le cas des métaux, l'énergie serait plutôt dissipée sous forme d'énergie thermique sans créer des défauts structuraux [1].

Un défaut ponctuel est un défaut localisé à l'échelle atomique. Il correspond à une modification de l'ordre local. Cette notion est donc réservée au cas des solides cristallins. Elle peut être aussi utilisée pour un solide amorphe dans la mesure où il existe un ordre local. Les principaux défauts ponctuels issus de déplacements atomiques sont les lacunes, les atomes interstitiels, la combinaison des deux (paires de Frenkel). La présence de tels défauts introduit nécessairement dans le solide de nouveaux états électroniques, qui peuvent avoir une grande influence sur ses propriétés physiques. Ces défauts ponctuels peuvent migrer. Cette migration est d'une part activée thermiquement et d'autre part peut donner lieu à la disparition des défauts ponctuels, à la création de défauts étendus et même à des modifications macroscopiques du matériau.

#### 1.1- Processus de création des défauts d'irradiation

Il existe 2 types de processus à l'origine de la création de défauts dans les solides à savoir les processus de collisions et les processus de radiolyse [1].

##### 1.1.1. Les processus de collisions

Ils se manifestent par l'interaction directe des particules projectiles du faisceau incident avec les atomes du matériau cible. On distingue deux types de processus de collision :

- collision élastique analogue au choc entre 2 boules de billard. En effet, la particule incidente dépose une partie de son énergie cinétique sur un atome cible. Ce dernier peut ainsi se déplacer de son site conduisant à la création de paire de Frenkel, c'est-à-dire un couple lacune-interstitiel.

- collision inélastique impliquant les niveaux électroniques et conduisant à l'ionisation, ou à l'excitation. La transformation de l'énergie de la particule incidente en défauts n'a plus le caractère direct rencontré dans les collisions élastique. Les situations sont beaucoup plus variées et beaucoup plus dépendantes du solide considéré et de la particule. Ces interactions ont un rôle mineur dans les métaux, mais très importantes pour les isolants et les substances organiques.

Afin de créer des défauts par déplacements atomiques, il est nécessaire que le projectile (gamma et électrons) donne l'énergie suffisante à l'atome cible pour rompre ses liaisons et empêcher sa recombinaison avec leurs voisins. La valeur de cette énergie pour un atome donné s'appelle l'énergie de déplacement  $T_d$ . Elle est estimée, dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , à 20 eV et 10 eV pour les atomes de Si et O respectivement. L'énergie de liaison Si-O est estimée à environ 5 eV [2].

### 1.1.2. Les processus de radiolyse

Quand une particule (photons, électron, ion) excite les électrons d'un solide, on peut envisager schématiquement deux types d'interactions. Le premier est la création de lacunes dans les couches profondes des atomes de la cible. En plus de l'électron éjecté, la désexcitation de l'atome peut conduire à l'émission de photons ou d'électrons Auger. L'énergie emportée par ces particules n'est pas en général déposée dans le voisinage immédiat de l'atome ionisé. Le second événement est le transfert d'une énergie assez faible par excitation des électrons les moins liés, avec une probabilité assez importante. Dans ce cas, la relaxation de l'énergie se fait au voisinage immédiat de l'événement initial. A priori, il est difficile de prédire quel est l'événement le plus efficace pour créer un défaut (à énergie déposée égale). La radiolyse implique deux types de processus, à des échelles de temps très différents. Le premier processus est l'interaction primaire et les processus physiques qui en découlent directement : ionisation, excitation suivie d'une désexcitation. Suivant les cas, la désexcitation peut être très rapide (émission Auger  $\sim 10^{-12}$  s), ou lente (transitions radiatives interdites  $> 10^{-6}$  s). Le deuxième processus, plus lent est de nature chimique.

En radiolyse, la nature des dommages dépend du solide plutôt que de la particule incidente. En particulier, la présence des impuretés dans le matériau peut influencer le taux de production de défauts.

D'autre part, le piégeage des ces défauts nécessite l'utilisation de basse température qui se traduit par une diminution importante de la création de défauts en radiolyse. Ce comportement confirme l'existence d'une étape "chimique" lente, très sensible aux conditions thermodynamiques. Il semble en effet peu concevable que des processus très rapides comme l'ionisation ou la désexcitation pourraient dépendre de manière significative de la température.

Dans les verres ( $\text{SiO}_2$ ), il existe des effets de radiolyse tels que ceux induits par des électrons de moyenne énergie. Dans ce cas, les effets de seuil prévus pour les processus élastiques ne sont pas visibles expérimentalement, montrant ainsi la prédominance des processus inélastiques. La recombinaison non radiative des paires électron-trou peut en effet conduire à la formation d'un défaut ponctuel dans  $\text{SiO}_2$ . A titre d'exemple, la présence du centre  $E'$  est une lacune d'oxygène accompagné d'une relaxation des atomes voisins. Ce type de processus est favorisé lorsque le trou est formé dans la partie de la bande de valence correspondant à la liaison  $\text{Si-O}$  (énergie d'une paire électron-trou  $\sim 15 \text{ eV}$ ).

Les processus de radiolyse (excitation électronique, ionisations et rupture de liaison) prédominent pour les rayonnements gamma et électrons. Leurs efficacités sont plus importantes que les processus de collision [3]. Dans le cas des verres et des polymères, l'effet prédominant produit par un rayonnement ionisant est dû à la radiolyse.

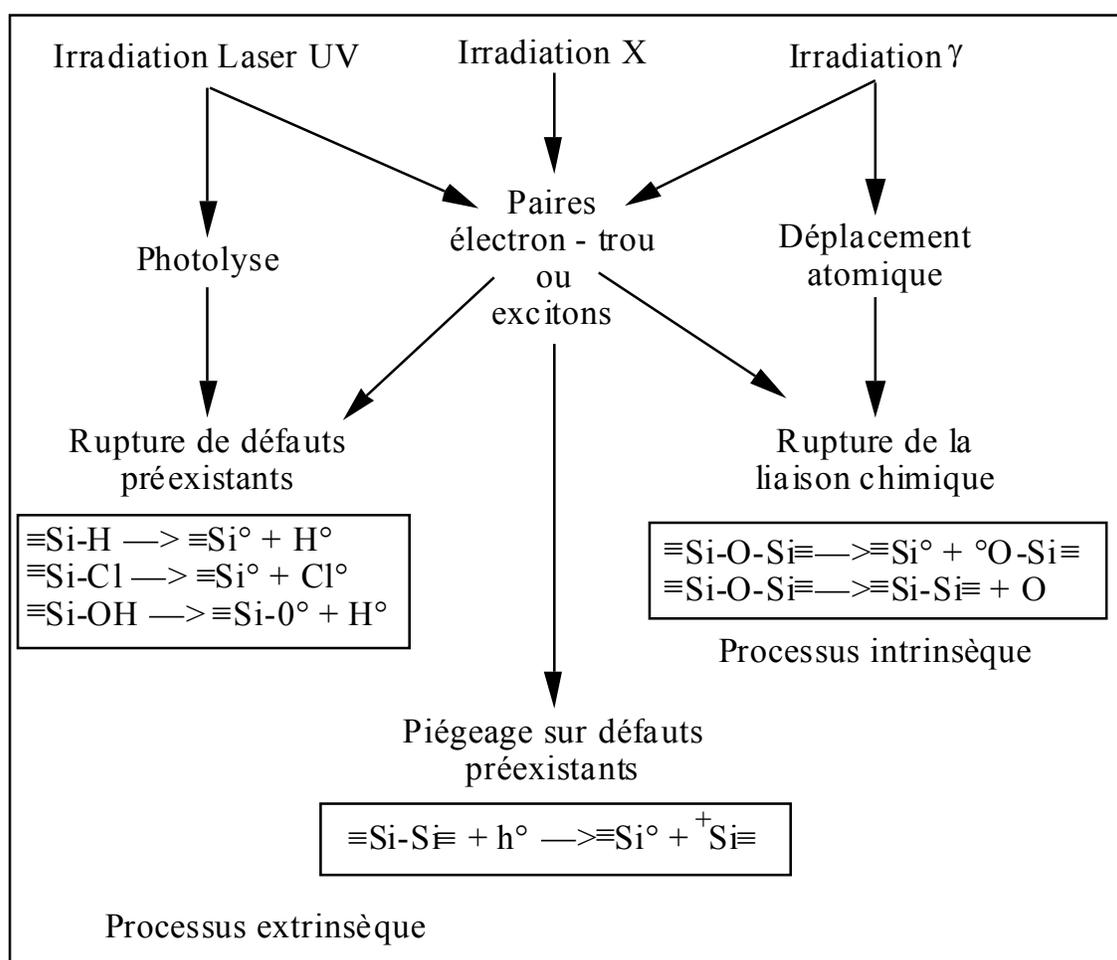
## 2- Défauts d'irradiation dans les verres de silice

### 2.1- Processus de création de défauts dans les verres de silice

La principale modification induite lors d'une irradiation  $X$ ,  $\gamma$  ou bien des électrons accélérés sur la structure du verre  $\text{SiO}_2$  est la création de défauts ponctuels stables associés à une variation de l'ordre à courte distance dans le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ou bien dans la liaison entre les tétraèdres. Dans une première étape (figure 1.10), une irradiation produit des paires électron-trou (excitons) qui peuvent être piégé dans le verre. Ces défauts ne sont pas stables normalement à température ambiante. La création de défauts ponctuels stables à température ambiante dans la silice amorphe n'intervient le plus souvent que dans une seconde étape grâce à l'énergie apportée lors de la

recombinaison des paires électron-trou formant un exciton. L'efficacité de ce mode de création n'excède pas 1 % de la totalité des excitons formés [4]. L'énergie peut être également directement utilisée à la création de défauts par photolyse ou par déplacement atomique. Deux processus différents interviennent dans la création des défauts engendrés par irradiation dans les verres.

Le premier est un processus intrinsèque au matériau correspondant à la rupture de la liaison chimique Si-O-Si ou bien à la formation d'un défaut de type Frenkel composé d'une lacune d'oxygène et d'un oxygène en position interstitielle. Le second processus est extrinsèque, il est lié à la présence d'impuretés et de dopants dans le verre ou à une non-stœchiométrie du matériau amorphe (excès ou déficience en oxygène). Ces deux processus de création étant différents, la nature, la stabilité et la concentration des défauts peuvent fortement varier d'un échantillon à l'autre pour une même dose d'irradiation. Les défauts d'irradiation dépendent donc majoritairement de la nature et de la concentration en impuretés dans le verre de silice ou en dopants dans des verres plus complexes.



**Fig.1.10 :** Processus intrinsèque et extrinsèque de création des défauts dans les verres lors d'une irradiation [5,6].

## 2.2- Les principaux défauts induits par irradiation

On peut distinguer deux types de défaut suivant le comportement magnétique de celui-ci:

- (1) les défauts paramagnétiques possédant un électron non apparié (centres STH, E', NBOHC et PR) qui ont été caractérisés principalement par la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) et
- (2) les défauts diamagnétiques comme les paires de Frenkel caractérisés principalement par spectroscopie optique en absorption et en luminescence.

## Les Excitons

L'énergie d'une irradiation par des photons ou des particules énergétiques permet une excitation électronique de la bande de valence vers la bande de conduction ( $E_{\text{gap}} \approx 9$  eV) et entraîne la formation d'une paire électron-trou (exciton) dans a-SiO<sub>2</sub>. La génération d'exciton auto-piégés STE (self-trapped excitons) dans a-SiO<sub>2</sub> est associée à un déplacement d'un oxygène de 0,3 Å vers une position interstitielle dans la silice amorphe de très haute pureté. Ce déplacement d'un atome d'oxygène mène à la rupture de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Le trou est localisé sur l'atome d'oxygène alors que l'électron reste localisé sur une orbitale hybridée  $sp^3$  d'un des atomes de silicium (analogue à un centre E'). L'autre atome de silicium associé à la lacune d'oxygène est relaxé vers le plan formé par les trois atomes d'oxygène en premier voisins [7]. Les STE ne sont pas stables thermiquement et se recombinent à des températures de l'ordre de 100 K.

Ce type d'exciton auto-piégé est présumé être un précurseur possible pour le défaut de type Frenkel dans a-SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'énergie de la recombinaison thermique des paires électron-trou est utilisée pour rompre la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Le trou auto piégé sur un atome d'oxygène a été analysé en spectroscopie RPE par Griscom [8]. Des temps de formation de l'ordre de 200 fs pour les STE ont été analysés par spectroscopie optique par Guizard et al. [9].

## Le centre E'

Le centre E' est le défaut ponctuel le plus simple induit par irradiation dans la silice amorphe.

La caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre a été effectuée par RPE [10-11]. Le modèle pour le centre E' décrivant les résultats de RPE est un électron non apparié localisé à 80% dans une liaison pendante d'hybridation  $sp^3$  d'un groupement pyramidal SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Le centre E' est noté dans la littérature sous la forme  $\equiv\text{Si}^\circ$ . Il est caractérisé en RPE par son spin électronique  $S=1/2$ , par des facteurs de Landé  $g_1=2.00179$ ;  $g_2=2.00053$  et  $g_3=2.00030$  et par des interactions hyperfine ( $A=40,4$  mT) avec <sup>29</sup>Si (spin nucléaire  $I=1/2$ , abondance 4.67%). Le signal RPE du centre E' est aisément séparable de celui des autres défauts paramagnétiques car il est facilement saturable ( $10^{-2}$  mW) en fonction de la puissance de la micro-onde appliquée lors de la mesure.

### Le centre NBOHC

Dans les verres de silice le centre NBOHC (Non bridging Oxygen Hole Center) est associé à la création d'un centre E' lors de la rupture intrinsèque de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ou bien à la présence de groupements  $\equiv\text{Si-OH}$  dans  $\alpha\text{-SiO}_2$  irradié. La caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre a été effectué par RPE [12, 13]. Ce centre paramagnétique est analysé comme un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant du verre et est noté  $\equiv\text{Si-O}^\circ$ . Les paramètres RPE de ce centre sont  $g_1=2.0010$ ;  $g_2=2.0095$  et  $g_3=2.078$  et l'interaction hyperfine ( $A=10.95$  mT) avec  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ , abondance 0.038%). Le centre NBOHC est stable jusqu'à des températures de recuit de  $300^\circ\text{C}$ .

### Le centre peroxyde radicalaire (PR)

Le centre peroxyde radicalaire est formé à partir d'un oxygène piégé en position interstitielle dans  $\alpha\text{-SiO}_2$  dans une paire de Frenkel ( $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ ). Ce centre noté  $\equiv\text{Si-O-O}^\circ$  a été caractérisé par spectroscopie RPE par les valeurs du facteur de Landé suivantes :  $g_1=2.0014$ ;  $g_2=2.0074$  et  $g_3=2.067$  [13]. La stabilité thermique du centre PR est analogue à celle du centre NBOHC ( $300^\circ\text{C}$ ). Cependant la concentration en centre PR augmente pour des faibles températures de recuit à cause de la conversion du centre E' en centre PR par piégeage d'une molécule d'oxygène  $\text{O}_2$  dissoute [14].

## 3- Effet d'irradiation sur le polyéthylène

### 3.1- Définition du polyéthylène

Le polyéthylène est une paraffine. C'est un polymère d'éthylène, formé par des chaînes linéaires de monomères de longueur variable.

IL est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) en une structure complexe de formule générique :  $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$ .

Le polyéthylène est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques, à savoir sa masse moléculaire et sa cristallinité. Il est largement utilisé pour le stockage de produits chimiques, du fait de sa faible réactivité chimique et de sa grande résistance physique.

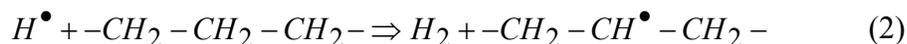
### 3.2-Radiolyse du polyéthylène

Comme tout hydrocarbure, le polyéthylène renferme deux types de liaisons chimiques, les liaisons C-H et les liaisons C-C, qui forment le motif  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Ceci est en réalité une simplification excessive, mais en première approximation, nous allons négliger le rôle des extrémités des chaînes, des points de branchement et de la cristallinité. Ces deux types de liaisons sont coupés lors de la radiolyse mais on observe une plus grande fréquence des coupures C-H que des coupures C-C, bien que les énergies de liaisons soient plus élevées pour les C-H (4,3 eV) que pour les C-C (3,5 eV). Dans le cas du polyéthylène cet effet est encore plus prononcé car l'atome H libéré lors de la rupture d'une liaison C-H s'échappe facilement du milieu tandis que la rupture de la liaison C-C conduit à deux fragments macromoléculaires qui restent longtemps au voisinage l'un de l'autre dans « la cage » de la matrice polymère et cela favorise leur recombinaison et donc la « guérison » de l'effet de radiolyse.

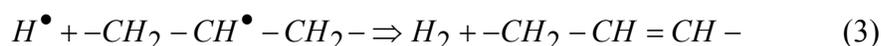
La réaction principale primaire de la radiolyse du polyéthylène, conduisant à la formation du radical alkyle, est la suivante :



L'atome d'hydrogène formé arrache un hydrogène d'une molécule voisine :



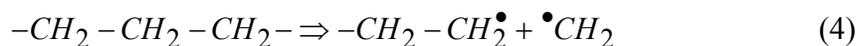
Ou du groupe méthylène adjacent de la même molécule :



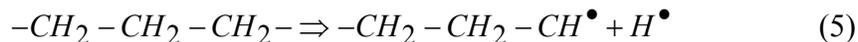
On observe la formation de doubles liaisons et un dégagement d'hydrogène.

Le radical alkyle ( $-\text{CH}_2 - \text{CH}^\bullet - \text{CH}_2 -$ ) a été largement étudié par résonance paramagnétique électronique (RPE).

Le dosage des doubles liaisons et du gaz hydrogène a permis d'établir qu'il se formait en moyenne 1,87 double liaisons et une à deux molécules de méthane pour une coupure de la chaîne principale. Ces résultats peuvent être expliqués qualitativement par la suite de réactions :

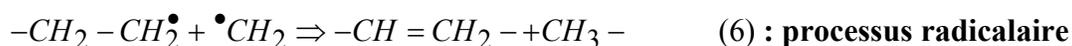


Ou :



Les doubles liaisons se forment soit par des réactions de type :

- Dismutation des deux radicaux formés dans la réaction (4) :

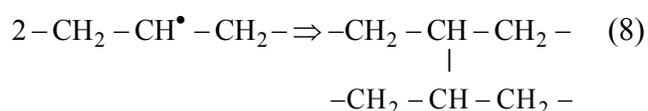


- Réarrangement interne du radical formé dans la réaction (5)



La formation des doubles liaisons ou de liaisons insaturées ont été étudiés par spectroscopie infrarouge. Particulièrement nous allons nous intéresser au groupement transvinylène pour des fins dosimétrique. La chimie sous rayonnement de la double liaison du transvinylène dans le polyéthylène a été étudiée par de nombreux chercheurs [15,16]. L'analyse de ce groupement est réalisée à partir de la bande infrarouge caractéristique, située à 966 cm<sup>-1</sup>. Il s'agit de la bande de vibration de déformation angulaire (« wagging ») de la liaison C-H.

Les deux fragments macromoléculaires créés dans (1) et (2) se combinent et forment un « pont » intermoléculaire :



Ce processus se poursuit et donne finalement naissance à un réseau tridimensionnel infusible et insoluble (Fig.1.?).

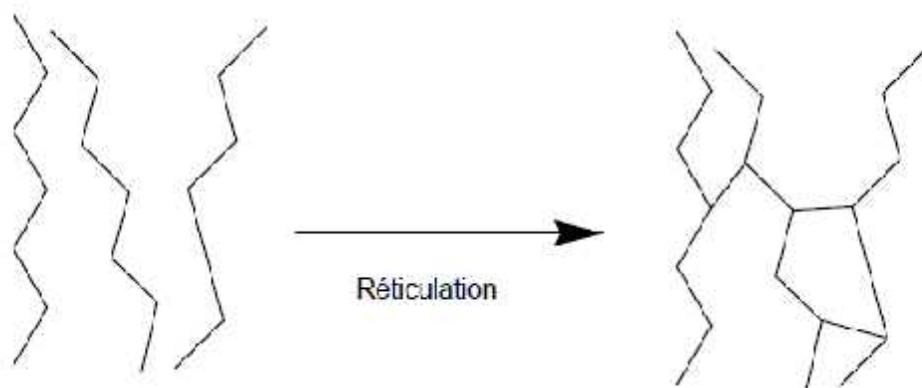


Fig.1.?: Schéma coupure de chaîne, réticulation

Donc les trois principaux produits de la radiolyse du polyéthylène sont : l'hydrogène, les doubles liaisons et les ponts intermoléculaires. De plus, on décèle à côté de l'hydrogène de petites

quantités d'hydrocarbures de faible poids moléculaires. Ces derniers proviennent principalement de la coupure des branches latérales de la macromolécule.

La deuxième réaction primaire de la radiolyse : coupure d'une liaison C-C de la chaîne principale, donne naissance à des macromolécules plus petites, mais le rendement radiolytique de ce processus est faible.

### 3.3- Autres radicaux libres

Dans le polyéthylène irradié sous vide ou dans un atmosphère inerte (He, N<sub>2</sub>), en plus du radical alkyle ( $-CH_2 - \dot{C}H - CH_2 -$ ), deux autres types de macroradicaux ont été identifiés :

Le radical allyle ( $-CH_2 - \dot{C}H - CH = CH - CH_2 -$ ) et le radical polyényle ( $-CH_2 - (-CH = CH -)_n CH^* - CH_2 -$ ).

Les macroradicaux polyényles ne sont observés que pour de très fortes doses [17-19]. Les macroradicales observées après irradiation à basse température (77K) correspondent au départ d'un atome d'hydrogène (macroradical alkyle) [20]. Leur rendement est relativement élevé comparé au rendement des macroradicaux allyles. A température ambiante, on observe les macroradicaux alkyles et allyles.

L'irradiation du PE à une température supérieure à 47°C, produit seulement des macroradicaux allyle et polyényle. Les macroradicaux alkyles disparaissent quand la température augmente, selon l'un des trois processus suivant :

- (a) recombinaison pour former des réticulations,
- (b) dismutation pour former une double liaison et un groupement saturé,
- (c) migration du groupement alkyle vers une double liaison pour former un radical allyle.

La concentration en macroradicaux est plus importante en phase amorphe. Les réactions entre macroradicaux sont résumés par Guillet [21]; elles expliquent les défauts observés dans le PE sous irradiation.

### 3.4- Rôle de l'oxygène

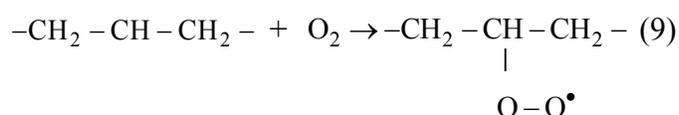
L'action des rayonnements va se traduire par des mécanismes profondément différents, selon qu'il y aura ou non de l'oxygène dissous au sein des matériaux organiques. De nombreux polymères

qui sont réticulés lorsqu'ils sont irradiés sous vide ou en présence de gaz inertes, sont dégradés par des irradiations effectuées en présence d'oxygène.

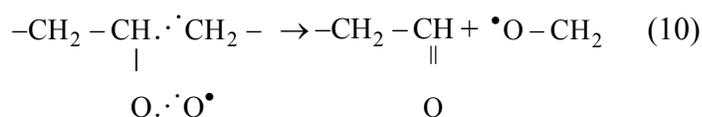
La molécule de dioxygène  $O_2$  a une structure électronique particulière. C'est une molécule paramagnétique, c'est à dire qu'elle possède un électron célibataire non apparié, comme les radicaux. Elle est donc très réactive vis à vis de ces radicaux et par conséquent des réactions d'oxydation peuvent s'amorcer pour un polymère irradié sous oxygène.

Lorsque le polyéthylène est irradié en présence d'oxygène (d'air), il subit une série de réactions supplémentaires en raison de la réactivité de l'oxygène vis-à-vis des radicaux libres.

La réaction primaire (1) est suivie de l'addition d'une molécule d'oxygène sur la macromolécule formé :



Et la nouvelle structure peut se réarranger avec une coupure de la chaîne principale :



Les réactions (9) et (10) sont en compétition avec la combinaison des macroradicaux (8) qui conduit à une réticulation. On observe ainsi que le rendement de la réticulation est abaissé en présence d'oxygène et que, dans certain cas, des polymères «réticulables» se «dégradent» si l'irradiation est effectuée en présence d'air.

Lorsqu'on irradie le polyéthylène avec un faisceau d'électrons accélérés de grande intensité dans une atmosphère inerte telle que l'Hélium ou l'azote, l'oxygène initialement dissous dans le polyéthylène est consommé en totalité par la réaction (9) et il n'est pas renouvelé. Si l'échantillon est irradié à l'air, l'oxygène extérieur diffuse dans l'échantillon pour renouveler l'oxygène épuisé. Il est à noté que la réaction (9) se manifestera de façon plus marquée si l'échantillon est irradié à l'air sous une faible intensité (rayons gamma) car dans ce cas l'irradiation dure beaucoup plus longtemps et la diffusion de l'oxygène a le temps de se produire.

## Références bibliographiques

- [1] Lehman C., 1977. Interaction of Radiation with solids and Elementary Defect production, North-Holland Publishing Company.
- [2] R. P. Gupta, 1985. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 32, 8278.
- [3] Devine R.A.B. and Arndt J., 1989. Correlated defect creation and dose-dependent radiation sensitivity in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 39, 5132-5138.
- [4] A. N. Trukhin, 1980. Study of excitons in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Stat. Sol.*, 98, 541-549.
- [5] B. Boizot. Défauts d'irradiation dans la silice amorphe a-SiO<sub>2</sub>, 1997. Rapport Bibliographique CEA-R-5749.
- [6] H. Imai and H. Hirashima, 1994. Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 202-213.
- [7] Shluger A. and Stefanovitch E., 1990. Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 42 , 9664-9673.
- [8] Griscom D.L., 1992. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 149, 137-160.
- [9] Guizard S., Martin P., Petite G., D'Oliveira P. and Meynadier P., 1996. Time-resolved study of laser-induced colour centers in SiO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8, 1281-1290.
- [10] Griscom D.L., 1979. *E'* center in glassy SiO<sub>2</sub>: microwave saturation properties and confirmation of the primary <sup>29</sup>Si hyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 20 , 1823-1834.
- [11] Griscom D.L., 1980. *E'* center in glassy SiO<sub>2</sub>: <sup>17</sup>O, <sup>1</sup>H, and "very weak" <sup>29</sup>Si superhyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 22 , 4192-4202
- [12] Weeks R.A., 1994. The many varieties of *E'* centers: a review. *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 1-9.
- [13] Griscom D.L. and Friebele E.J., 1981. Fundamental defect centers in glass: <sup>29</sup>Si hyperfine structure of the nonbridging oxygen hole center and the peroxy radical in a-SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 24 , 4896-4898.

- [14] Imai H., Arai K., Isoya J., Hosono H., Abe Y., and Imagawa H., 1993. Generation of  $E'$  centers and oxygen hole-centers in synthetic silica glasses by  $\gamma$  irradiation. *Phys. Rev. B*, 48, 3116-3123.
- [15] L. Zhang, V. A. Mashkov, R. G. Leisure, 1995. Multiple interconversions of the  $E'$  and oxygen-hole defect centers in high-purity amorphous silica during anneal-interrupted X irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1605-1608.
- [16] Dole, D.C. Milner, and T.F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1580, (1958).
- [17] B.J. Lyons, W.C. Johnson, dans : Irradiation of Polymeric Materials, E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell (Eds.), ACS Symposium Series 527, (1993), Chap.5.
- [18] M. Dole, in: M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, (1972), Vol. I, Chap. 14.
- [19] M. Dole, 1972. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, I and II. Academic Press, New York.
- [20] Ungar, G., 1981. Radiation effects in polyethylene and n-alkanes. *Journal of Material Science*, 16, 2635.
- [21] J. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, Chap. 14, (1985).