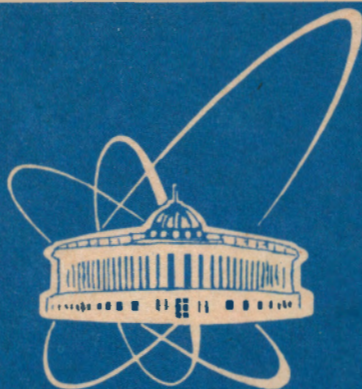


95-104



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-95-104

Л.Н.Зайцев

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ  
РАДИАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСКОРИТЕЛЯХ  
И ДЕТЕКТОРАХ ДЛЯ ФИЗИКИ  
СВЕРХВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Направлено на Международный симпозиум  
«Физика и детекторы на ЛНС», Дубна, июль 1995 г.

1995

## ВВЕДЕНИЕ

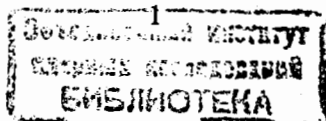
Среди материалов, которые широко используются в ускорителях и детекторах для физики сверхвысоких энергий, полимеры в целом должны быть отнесены к материалам с низкой радиационной стойкостью ( $10^3+10^6$  Гр). Оптические материалы, в том числе твердые скнтилляторы, более чувствительны к радиации ( $10^2+10^3$  Гр). Некоторые параметры полупроводниковых микросхем изменяются даже при 10 Гр.

В технических предложениях по экспериментам ATLAS [1] и CMS [2] на адронном коллайдере *pp*-взаимодействий при 14 ТэВ прогнозируется сложная радиационная и температурная обстановка, однако проблема выбора материалов неоправданно упрощается. Тот факт, что полимер или компаунд включен в «список признанных» и выдерживает прогнозируемую дозу при ускоренном испытании, еще не является достаточным основанием для его использования. Каждый полимер и возможность его применения следует рассматривать специально [3], как это делается в радиационных тестах полупроводниковых приборов [4]. Кроме того, полимер не может быть подходящим сам по себе; он всегда должен рассматриваться в комплексе со средой и другими материалами, применительно к конкретному назначению узла или устройства. Дозное и температурное поля в установках должны вычисляться до выбора всех материалов, а затем уточняться после их выбора [5].

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Одна из главных задач радиационного материаловедения состоит в создании моделей для прогнозирования изменений свойств материалов (полимеров) и определении реального срока их службы (ресурса). Достаточная информация о механизмах и кинетике радиационно-химических процессов, как правило, отсутствует, поэтому приходится использовать полуэмпирические модели. При этом необходимо учитывать корреляции изменения макросвойств с процессами на микроуровне.

Характер таких корреляций зависит от множества факторов, которые следует разделить на три большие группы:



1. Внутренние, имманентные факторы (элементарный состав, фазовые состояния, химическое и электронное строение молекул, дефектность материала, примеси, «антирады», геометрические размеры образца, узла);

2. Радиационные факторы (вид ионизирующих излучений, их энергетические спектры, тормозная способность, поглощенные дозы, длительность и динамика воздействий излучений);

3. Внешние, эксплуатационные факторы (температурный режим, химический состав окружающей среды, контакт с другими материалами, вид и характер механических нагрузок, воздействие световых и электромагнитных полей и др.)

Ресурс материала определяется как  $R = t_n / t_p$ , где  $t_n$  — нормативный срок службы, принятый в проекте;  $t_p$  — расчетный срок службы, зависящий от радиационной стойкости и других факторов. С учетом корреляционных коэффициентов можно записать полуэмперическое выражение для ресурса

$$k_3 R = \frac{k_1 t_n \tilde{D}(t)}{k_2 D_{пр}(T_3, \tilde{D}, \xi)} \text{ отн. ед.}, \quad (1)$$

где  $D_{пр}$  — предельная доза материала, как функция температуры ( $T_3$ ), мощности дозы ( $\tilde{D}$ ) и заданной степени повреждения или эффекта ( $\xi$ );  $k_1, k_2, k_3$  — поправочные коэффициенты соответственно группам имманентных, радиационных и эксплуатационных факторов.

При  $k_3 R < 1$  стойкость удовлетворительная; при  $k_3 R > 1$  — неудовлетворительная. При этом  $k_3$ , являясь, по существу, фактором неопределенности или коэффициентом запаса, всегда больше единицы. Отношение  $k_1/k_2$  может изменяться в очень широких пределах (от 0,01 до 10), поэтому корреляции микро- и макросвойств необходимо анализировать с особой тщательностью. Иногда приходится отношение  $k_1/k_2$  принимать равным ~ 1 (для плохо изученного материала), а  $k_3$  увеличивать, опираясь на прошлый опыт или инженерную интуицию.

Наиболее чувствительным к необратимым радиационно-температурным изменениям является линейно-упругое разрушение с трещиной\*, подверженное действию растягивающего напряжения  $\sigma_p$ . Разрушение происходит при критическом значении  $\xi_{кр}(\tilde{D}, T)$ , когда условия плоской дефор-

\* Уменьшение вязкости при низких температурах (< 77 К) приводит к образованию микротрещин, что накладывает особые условия на испытания образцов.

мации существуют при низких скоростях деформации и малых нагрузках. Пластическая деформация  $\Delta l$  при  $\xi$  близких к  $\xi_{кр}$  равна произведению скорости радиационной ползучести  $U = dl/dt$  на радиационную долговечность  $\tau$ . Кислород и свойства среды усиливают радиационный эффект, особенно при  $\tilde{D} < 0,01-0,1$  Гр.

В работе [6] рассмотрены зависимости от  $D_{пр}$  и  $\tilde{D}$  относительного удлинения  $\Delta l$  при растяжении. Идеализированная схема показана на рис.1. При облучении в вакууме или инертной среде  $\Delta l$  зависит только от  $D_{пр}$ . При облучении на воздухе  $\Delta l$  сложным образом зависит от мощности дозы. При  $\tilde{D} > 10$  Гр и достаточно толстых образцах реализуются такие условия, когда окисляется только приповерхностный слой, а основная масса полимера облучается, по существу, в бескислородной среде.

Также почти не зависит от мощности дозы радиационное старение при  $D < 0,1$  Гр. Это означает, что радиационно-окислительному превращению подвергается весь объем полимера, а потеря механических свойств происходит в результате разрывов полимерной цепи.

В промежуточной области  $0,1 < \tilde{D} < 10$  Гр величина  $D(\xi)$  зависит от мощности дозы приблизительно так:  $D_{пр}(\xi) \cong D_0 \tilde{D}^n$ , где  $D_0 = D_{пр}^{min}$  (рис.1). Значения параметров  $n$  и  $D_0$  существенно зависят от химического строения полимера и добавок, а также от соотношения площади поверхности  $S$  и объема  $V$  образца. Внешний окислительный слой претерпевает деструкцию. Во внутреннем слое (не окислительном) будет идти сшивание, поэтому зависимости  $D_{пр}(\xi, \tilde{D})$  имеют сложный вид (см. приложение).

Для процессов структурирования и деструкции полимеров и связанных с ними изменений макросвойств фундаментальное значение имеет температурное влияние. Анализ большого массива данных, накопленных в последнее десятилетие, позволил авторам [7] определить полуколичественную зависимость радиационной стойкости от температуры облучения (рис.2).

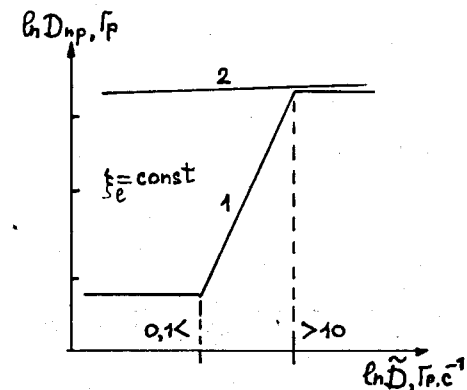


Рис.1. Зависимость предельной дозы от мощности дозы при облучении полимеров на воздухе (1) и в вакууме (2)

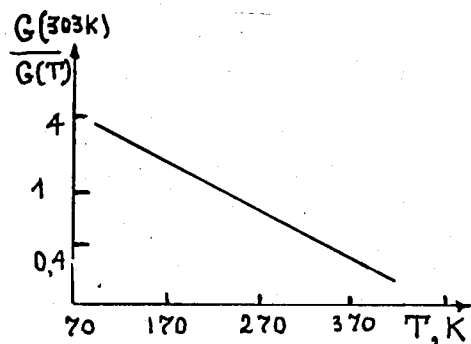


Рис.2. Результаты, обработанные методом наименьших квадратов, выходов продуктов различных полимеров в зависимости от температуры

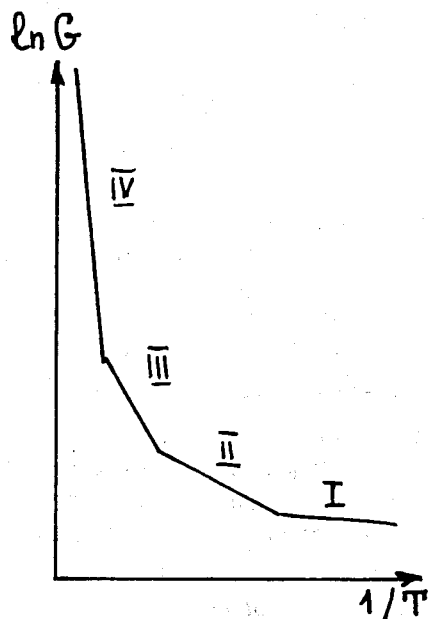


Рис.3. Температурные области при радиационном окислении полимеров; I — радиационная; II — радиационно-термическая; III — терморрадиационная; IV — термическая

Для целого ряда органических соединений процесс радиационной деградации принято делить на четыре области (рис.3): I — радиационная, II — радиационно-термическая, III — терморрадиационная, IV — термическая [8].

При прогнозировании срока службы полимерных материалов процесс старения описывается некой эффективной химической реакцией, скорость которой подчиняется закону Аррениуса [9]. Для перенесения результатов измерений, полученных при повышенных температурах, к заданной температуре  $T_3$  вычисляется коэффициент смещения

$$\dot{a} = \exp[E/R(T_3^{-1} - T^{-1})], \quad (2)$$

где  $E$  — эффективная энергия активации всего термически активированного процесса старения;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура. Если для каждой повышенной температуры умножение времени на коэффициент  $\dot{a}$  приводит к близким значениям  $T_3$ , то можно говорить о применимости принципа температурно-временной суперпозиции к данному материалу.

В работах [10,11] было предложено распространить принцип суперпозиции на условия радиационного старения полимеров. Подход, лежащий в основе этого принципа ( $t - T - \dot{D}$ ), иллюстрирует рис.4. Точки  $a, b, c$  изо-

термических кривых на рисунке имеют такую особенность, что отношение времен при различных температурах является точкой инверсии отношений мощностей доз, относящихся к тем же температурам. Это означает, что если функциональное соотношение между временем и температурой в изодозных условиях определяется эмпирически, то такое же функциональное соотношение будет иметь место между мощностью дозы и температурой. При выполнении этого условия можно проводить изодозную экстраполяцию к большим временам, что эквивалентно облучению при более низких мощностях дозы.

Методология экстраполяции данных ускоренного радиационного старения на условия с низкой мощностью дозы была проверена на примере электроизоляционных материалов [10], а также позволила нам получить уникальные результаты для полимерцементов (см. приложение).

## ПОПРАВочНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Количественное определение коэффициентов  $k_1, k_2$  и  $k_3$ , входящих в выражение (1), представляет собой очень сложную, а порой и неразрешимую задачу. Мы же укажем только стратегию анализа корреляций и поясним примером.

Значения коэффициентов прежде всего определяются тем, какой показатель материала  $\xi$  выбран в качестве лимитирующего радиационную стойкость, а также задаваемыми предельными значениями показателей  $\xi$ : 0,05; 0,25; 0,5 и т.д. Радиационную стойкость могут лимитировать механические напряжения или деформации, электрические и диэлектрические константы, оптические свойства (прозрачность, отражение, световыход), температуропроводность, газовыделение и др.

Внутренние факторы ( $k_1$ ). Поглощенная доза может отличаться на 2—3 порядка для разных элементов в зависимости от энергии нейтронов. Примеси лития и бора не только приводят к захвату тепловых нейтронов, но могут повлиять на характер радиационно-химических превращений. Так, примесями лития объяснены аномальные дозные зависимости теплопроводности полимера [12].

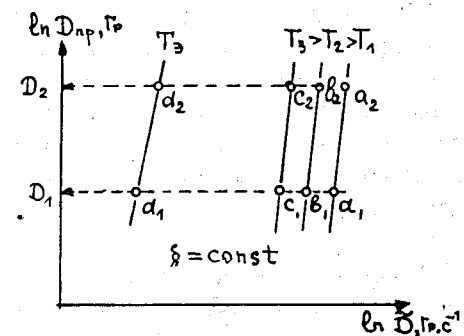


Рис.4. Принцип суперпозиции: время — температура — мощность дозы

Радиационная стойкость существенным образом зависит от электронного строения молекул основного вещества, неконтролируемых примесей и примесей, введенных для придания материалу необходимых технологических или эксплуатационных свойств. Электронным строением молекул определяются процессы, происходящие в результате поглощения энергии ионизирующих излучений, возбуждение и ионизация молекул, миграция и локализация возбуждений и зарядов, процессы диссипации энергии и др. [13].

Дефекты и морфология могут оказывать влияние на различные стадии радиационно-химических процессов в полимерах. Существенное изменение степени кристалличности, от которой, в основном, зависит  $k_1$ , объясняется локализацией энергии на дефектах.

На радиационное окисление влияет отношение площади поверхности образцов к их объему ( $S/V$ ) при мощностях дозы меньше  $\sim 1 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . Приведенные в работе [14] зависимости коэффициента  $k_1$  от  $\bar{D}$ , а также отношение  $S/V$  позволяют делать оценки ресурса  $R$  по выражению (1).

Так, например, для полиэтилена при  $D = 10^{-4} \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $S/V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$ ,  $k_1' = 0,2$ . При степени кристалличности 50%  $k_1'' = 0,2$ . Следовательно,  $k_2 = 0,2$ .

Радиационные факторы ( $k_2$ ). Проведение испытаний радиационной стойкости органических материалов часто требует обоснования возможности замены одного вида излучения другим, источник которого более доступен и дешев. В ГОСТах СССР и стандартах США [3] указывается на зависимость радиационных эффектов от вида излучения, однако никаких конкретных рекомендаций не дается.

Оказывается линейная передача энергии (ЛПЭ), отличающаяся от ионизационных потерь энергии  $dE/dx$  учетом  $\delta$ -электронов, не является единственной отличительной характеристикой излучения. В связи с этим в работе [15] предложено двухпараметрическое описание радиационно-индуцированных превращений, использующее заряд и скорость частицы. Исследования влияния вида излучения на микросвойства полимеров посвящено очень большое количество работ.

Для изучения макросвойств полимеров использовались три вида излучений:  $\gamma$ -излучение  $^{60}\text{Co}$  (ЛПЭ  $\sim 0,2 \text{ кэВ} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ), протоны с энергией 100 МэВ (ЛПЭ  $\sim 0,8 \text{ кэВ} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ) и нейтроны реактора ИРТ-2000 (ЛПЭ  $\sim 60 \text{ кэВ} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ). Облучение образцов толщиной от 0,1 до 3 мм проводили в условиях ограниченного доступа кислорода из воздуха при 333 К в диапазоне мощностей доз от 9 до 30  $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . Измерения проводили через 1—2 месяца после облучения из-за высокой наведенной радиоактивности. Количественные параметры зависимостей показателей одного и того же полимера существенно различают-

ся. Разные полимеры показывают неоднозначную зависимость от вида излучения: наименьшая — у аморфных, наибольшая — у частично кристаллических. Наконец, максимальные различия для конкретного полимера при  $\xi = \text{const}$  наблюдаются между облучением нейтронами и  $\gamma$ -излучением (на  $1,5 \div 2$  порядка). В практическом случае перехода от  $n, \gamma$ -реакторного облучения к полю смешанного излучения ускорителей  $p_i \rightarrow (p, n, e^\pm, \pi^\pm, \mu \dots)_j$  поправочный коэффициент  $k_2 \cong 2$ .

Внешние факторы ( $k_3$ ). Из внешних факторов температурная зависимость учитывается в  $D_{\text{пр}}(T, \bar{D}, \xi)$ . Поправка в (1) вводится в том случае, если режим термоциклический. Влияние химического состава окружающей среды на  $k_3$  должно исследоваться специально (если среда агрессивная). Например, в Космосе определяющую роль играет воздействие атомарного кислорода и фоторадиационная стойкость.

В качестве обобщенного параметра фоторадиационного воздействия можно принять отношение энергетических потоков ионизирующих излучений ( $P_{\text{и}}$ ) и излучений оптических частот ( $P_{\text{о}}$ ), т.е.  $\Phi = (P_{\text{и}})/(P_{\text{о}})$ . Так, для фоторадиационного воздействия, создаваемого излучением Солнца,  $\Phi = 10^{-4} \div 10^{-2}$ , а для источников ионизирующих излучений  $\Phi \cong 10^2$ .

Доля энергии заряженной частицы, расходуемой на возбуждение черенковского излучения, не превышает 0,2%, однако интенсивность светового излучения, генерируемого электронными пучками современных ускорителей, сопоставима с интенсивностью светового излучения мощных ламп [16]. Одна из особенностей фоторадиационного воздействия состоит в том, что оптические свойства полимерных материалов в вакууме зависят не только от поглощенной дозы ионизирующего излучения и света, но и от мощности дозы и интенсивности света. В то время, как такие же макросвойства в вакууме при облучении ионизирующим излучением в отсутствие света однозначно определяются только поглощенной дозой. Это может сказаться на старении твердых сцинтилляторов.

Таким образом, внешние эксплуатационные факторы не исчерпываются вышеизложенным, поэтому разумный коэффициент запаса  $k_3 \cong 2$ , по видимому, необходим. В приложении мы пытались сделать оценку ресурса некоторых полимерных материалов в узлах установки ATLAS.



ПРИЛОЖЕНИЕ

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ  
КЛЕЯ ПОЛИМЕРЦЕМЕНТА

Впервые идея использования цемента для электроизоляции магнитов ускорителей возникла в 1969 г. в Лаборатории Резерфорда [17]. Квадруполь с цементной изоляцией проработал на ускорителе DESY 5000 ч ( $1,8 \cdot 10^7$  с) при средней мощности дозы 5 Гр/с. После дозы  $10^8$  Гр никакого механического разрушения цементной изоляции не наблюдалось. Сопротивление изоляции до и после работы под облучением были 54,5 и 50,0 МОм при 2,5 кВ соответственно. Это явилось стимулом для широких исследований возможности использования цементного компонента для создания радиационностойких импульсных магнитов.

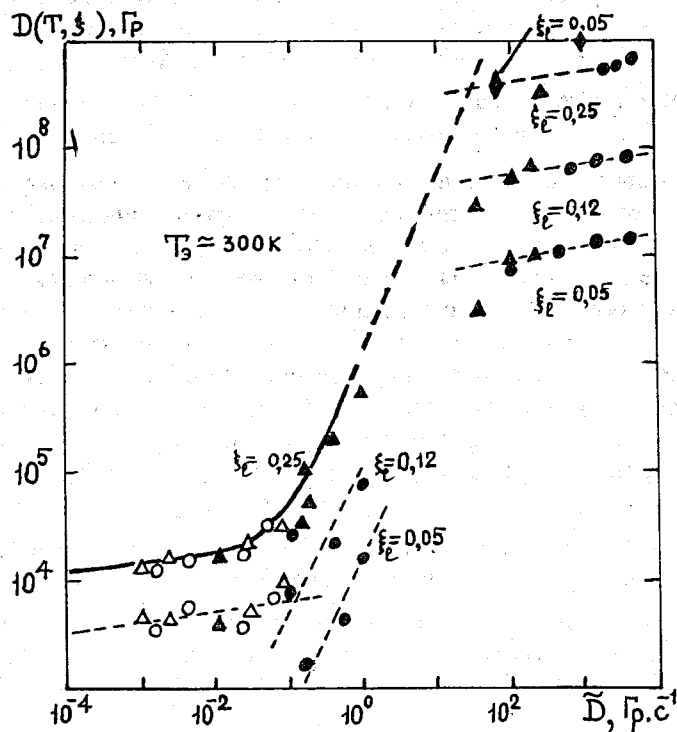


Рис.5. Экспериментальные данные (точки см. в табл.1), обработанные в соответствии с принципом суперпозиции (кривые), для полимерцементных образцов

Таблица 1. Источники облучения образцов полимерцемента

Место облучения	Виды частиц ( <i>i</i> — первичные, <i>j</i> — вторичные)	Мощность дозы $\tilde{D}$ , Гр·с <sup>-1</sup>	Максимальное время облучения, с	ЛПЭ, кэВ·мкм <sup>-1</sup>
● — Каналы реактора ИБР-2, ОИЯИ	$\gamma, n_i \rightarrow \gamma, E_n > 1$ МэВ, $4,2 \cdot 10^{12}$ н·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup> .	$5,8 \cdot 10^3$	$10^5$	60
Δ — Медная мишень ( $\eta = 2,4$ ); синхротрон на 70 ГэВ, ИФВЭ	Разные спектры $p_i \rightarrow (p, n, e^\pm, \pi^0, \mu \dots)$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$10^7$	15
▲ — Выпускное окно фазотрона на 650 МэВ, ОИЯИ	Протонный пучок $E_p = 650$ МэВ, $10^{12}$ p·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$2,9 \cdot 10^2$	$10^6$	8
○ — Медная мишень ( $\eta = 2,2$ ); синхротрон на 7 ГэВ, ИТЭФ	Разные спектры $p_i \rightarrow (p, n, e^\pm, \pi^0 \dots)$	$7 \cdot 10^{-2}$	$10^7$	9
◆ — Гамма-установка	$E_\gamma = 1,25$ МэВ	30	$10^7$	0,2

$\eta$  — направление от оси пучка.

В 1985 г. автор предложил новый тип изоляции, когда белитоалюминатный цемент затворяется не водой (как обычно), а жидким полимером. Оказалось, что технологический состав после отверждения обладает диэлектрическим сопротивлением, большой прочностью, не дает усадку, не впитывает влагу и долговечен (образцы-свидетели были испытаны спустя 10 лет). Полимерцемент в зависимости от консистенции может использоваться как клей вместо эпоксидной смолы в различных компаундах, в качестве выравнивающей пасты дистанционирующих прокладок, для заполнения «технологических пустот» большого размера, а также в качестве радиационной защиты. Полимерцемент содержит до 10 вес. % водорода (полиэтилен 14,5%) и позволяет вводить литий и бор с целью увеличения эффективности защиты от нейтронов.

С 1985 по 1990 г. изучалась радиационная стойкость образцов полимерцемента. В работе приводятся итоговые результаты исследований (табл.1 и рис.5) без описания технологии изготовления образцов, методик облучения, механических испытаний, анализа и обсуждения результатов. Все это должно быть предметом отдельной статьи.

Основная цель приложения показать, что метод суперпозиции и эмпирическое выражение (1) применимы, по крайней мере, для данного материала. В табл.2 дана оценка ресурса  $k_3 R$  некоторых полимерных компаундов при нормативном сроке службы АТЛАСа 10 лет и при двух значениях мощностей доз:  $2,3$  Гр·с<sup>-1</sup> и  $5,3 \cdot 10^{-4}$  Гр·с<sup>-1</sup> (см. табл.7.1 в [1]).

Таблица 2. Оценка ресурса полимерных компаундов по выражению (1)

Материал	$\tilde{D}$ , Гр·с <sup>-1</sup>	$D_{пр}$ , Гр	$\xi_l$ , Отн.ед.	$k_1$ , Отн.ед.	$k_2$ , Отн.ед.	$2R$ , Отн.ед.
Полимерцемент (Рис.5)	2,3	$10^7$	0,25	$5 \cdot 10^{-2}$	2	$1,15 \approx 1$
	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^4$				1
Эпоксидный компаунд ЭД-20 [5]	2,3	$10^6$	0,25	$10^{-2}$	2	$2,2 > 1$
	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$10^5$				1
Полиэтилен с добавками V <sub>4</sub> C [5]	2,3	$2 \cdot 10^5$	0,25	0,2	2	$115 \gg 1$
	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$10^4$				1

$\xi_l = \Delta l / l_0$ , где  $l_0$ ,  $\Delta l$  — линейная пластическая деформация соответственно до и после облучения;  $2R \leq 1$  — радиационная стойкость удовлетворяет  $t_n = 10$  лет;  $2R > 1$  — не удовлетворительная;  $k_1$ ,  $k_2$  — коэффициенты, учитывающие микросвойства материалов (см. текст)

В заключение автор считает своим долгом отметить большой вклад в результаты экспериментов по облучению и испытанию образцов полимерцементов: Б.Д.Зельдича, И.Е.Карпуниной, В.М.Назарова, Н.В.Мохова, К.К.Покровского, А.Л.Шишкина, В.Б.Хвостова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ATLAS-Techn. Prop. Gen.-Purp., pp-Exp. LHC, CERN/LHCC/94-43, LHCC/P2, 1994.
2. CMS-Techn. Prop., CERN/LHCC 94-38, LHCC/P1, 1994.
3. ГОСТ 9.706.81. Методы испытаний для определения и прогнозирования изменений свойств полимеров при радиационном старении. М.: Изд. стандартов, 1992 (Стандарты США: IEEE-381-1974, IEEE-393-1983).
4. Berger C. et al. — Study of TGT Concept for Liquid Argon Calorimetry, CERN/DRDC 94-8, RD33 Stat. Rep., 1994.
5. Зайцев Л.Н. — Радиационные эффекты в структурах ускорителей. М.: Энергоатомиздат, 1987.
6. Wilski H. — Radiat. Phys. Chem., 1987, v.29, No.1, p.1.
7. Kempner E.S., Wood R., Salovey R.J. — Polym. Sci.: Part B. Polym. Phys., 1986, v.24, p.2337.

8. Бугаенко Л.Г., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. — Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.
9. Карпухин О.Н. — Успехи химии, 1980, т.49, № 8, с.1523.
10. Gillen K.T., Glough R.L. — Polym. Degr. and Stab., 1989, v.24, No.2, p.137.
11. Glough R.L, Gillen K.T. — Intern. Symp. Rad. Degr. Polym. Rad. Resist. Mater., July 24—25 1989, Takasaki, IAERI, Japan, p.13.
12. Брикман Б.А. и др. — Химия высоких энергий, 1990, т.24, № 5, с.438.
13. Пикаев А.К. — Современная радиационная химия, М.: Наука, 1987.
14. Дьячков Е.М., Покровский К.К., Соловьев В.Н. — Вопросы атомной науки и техники. ЦНИИАтоминформ, 1981, вып.3(10), с.20.
15. Каплан И.Г., Митерев А.М. — Химия высоких энергий, 1985, т.19, № 3, с.208.
16. Каплан И.Г. — Химия высоких энергий, 1983, т.17, № 2, с.210.
17. CERN Courier, 1973, v.9, p.172 and v.13, p.11.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 марта 1995 года.