



TE / VSC – SCC
Laboratoire de Chimie



Domaine : Chimie analytique	N° VSC-SCC : 20170407 EDMS N° : 1787897
Requérants : Ian Crotty EP-UCM - 164414	Date de réception : 20/03/2017
Objet de la demande: <i>Caractérisation physico-chimique des tubes polyéthylène d'alimentations des gaz des chambres RPC de CMS</i>	
Analyse et rapport réalisés par : Pierre BOLE Date : 07/04/2017	Vérifié par : Benoit Teissandier

Lors de la maintenance des chambres RPC de CMS, les opérateurs ont découvert des fuites, fissures ou cassures des tubes d'alimentations des gaz (photos en annexe 1).

Afin de comprendre l'origine de ce dysfonctionnement, des analyses ont été réalisées sur les échantillons apportés au Laboratoire de chimie :

- identification et caractérisation des matériaux par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)
- mesures du temps d'oxydation induit (OIT) par calorimétrie différentiel à balayage (DSC),
- perte de masse par analyse de thermogravimétrie (ATG).

I. Echantillons reçus :

Echantillons de Tubes dans 2 emballages séparés :

- New Unused (Echantillons présentés comme étant des tubes neufs en polyéthylène)
- CH448 P5 (Echantillons défectueux utilisés dans les chambres RPC)

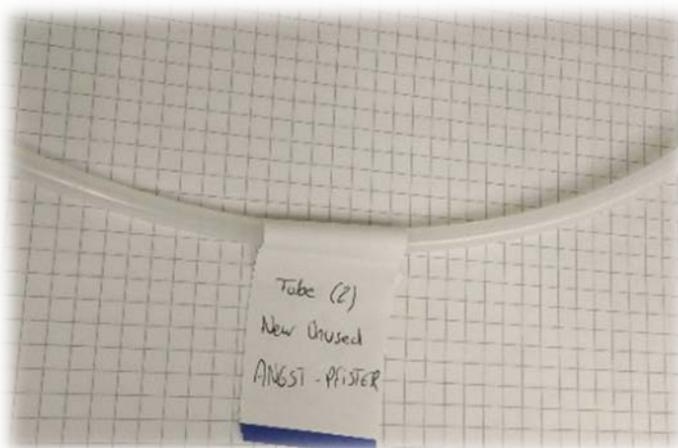


Figure 1: Tube New Unused (gauche) et Tube CH448P5 (droite)



II. Préparation des échantillons :

Les échantillons ont été prélevés sur une extrémité de chaque tube sur des zones exemptes de marquage et découpés en morceau de 1-2 mm² pour les mesures de DSC et ATG. En IR-TF, les tubes ont simplement été découpés de façon à analyser l'intérieur, l'extérieur et la tranche.

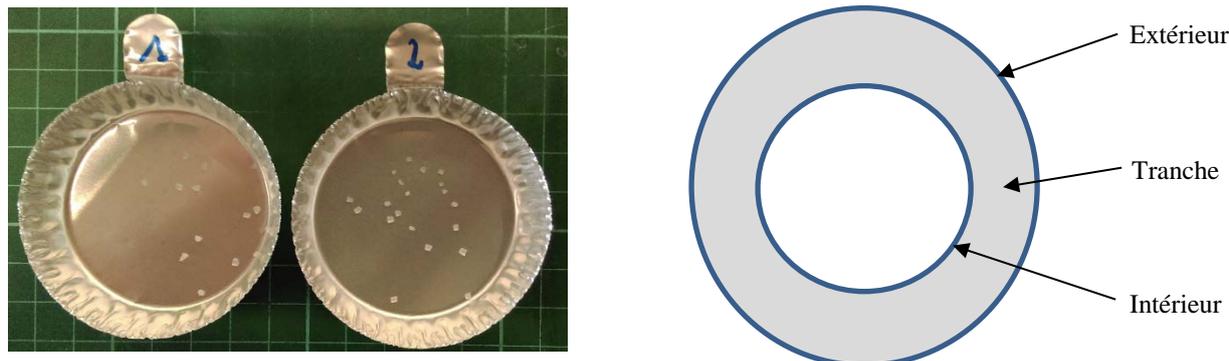


Figure 2: Echantillon de DSC, ATG (gauche) et IR-TF (droite)

III. Technique analytiques et instruments de mesure :

• Spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

- Instrument : Bruker Vertex 70
- Mode : ATR Helios (cristal diamant)
- Nombre de scan : 48 scans
- Résolution : 4 cm⁻¹
- Gamme de mesure : de 370 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹
- Source : MIR
- Détecteur : RT-DLa TGS

• Differential Scanning Colorimetry (DSC)

Les échantillons subissent une montée en température sous Azote de 30°C à 190°C à 10°C/min. Puis un Isotherme à 190°C. L'OIT est le temps à l'isotherme entre le moment où l'air est introduit et le début du pic exothermique d'oxydation.

- Instrument : DSC SETARAM 131
- Creuset : aluminium 30 µL, sans couvercle
- Traitement thermique :
 - 30°C – 190°C 10°C/min (sous azote)
 - Isotherme 190°C (sous air)
- Débit des Gaz : 50 mL/min
- Environ 18 mg d'échantillon

• Analyse de thermogravimétrie (TGA)

- Instrument : ATD/ATG SETARAM Labsys EVO
- Creuset : aluminium 80 µL, sans couvercle
- Traitement thermique : 30°C-250°C 5°C/min
- Gaz : Air, 20 mL/min
- Environ 10 mg d'échantillon

IV. Résultats des analyses par IR-TF :

- **Analyse « New Unused »**

Dans le sachet « New Unused», deux tubes de couleur et de textures différentes étaient présents. Une analyse IR-TF a été réalisée afin de déterminer la nature de ces matériaux.

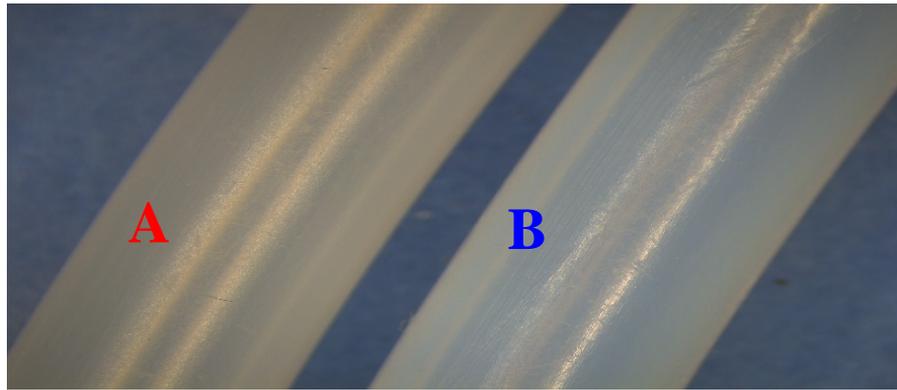
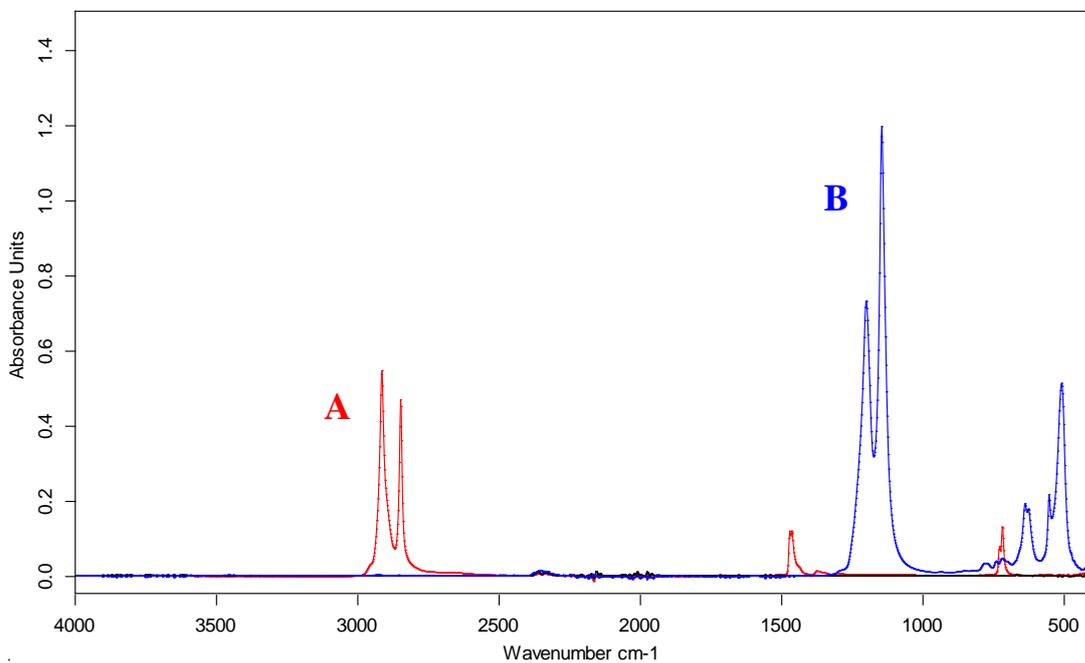


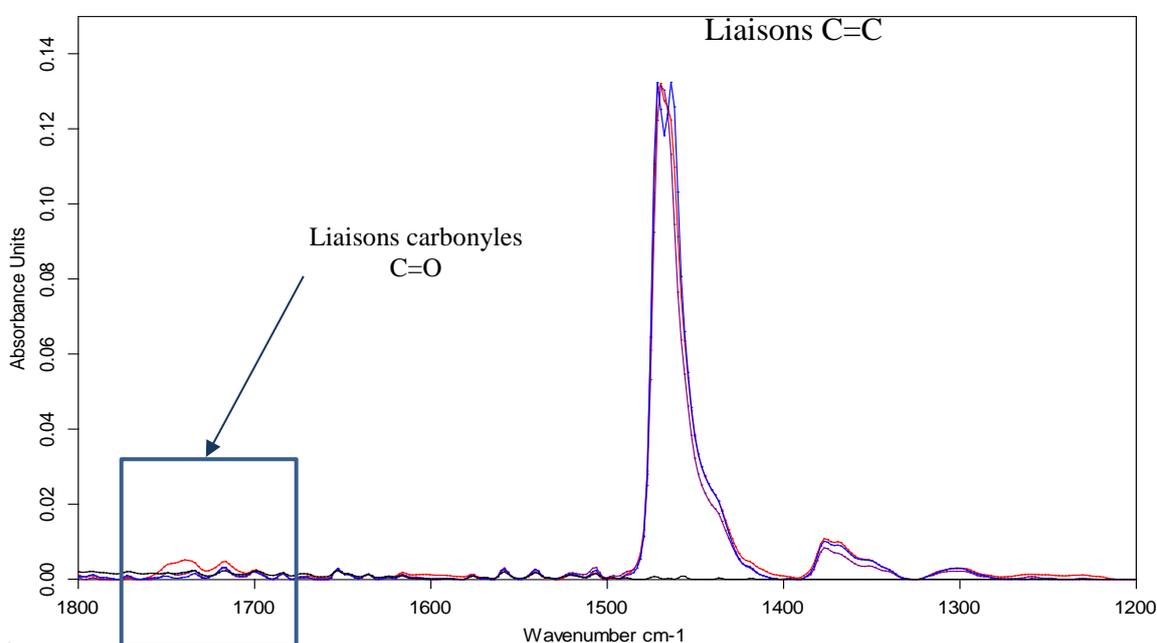
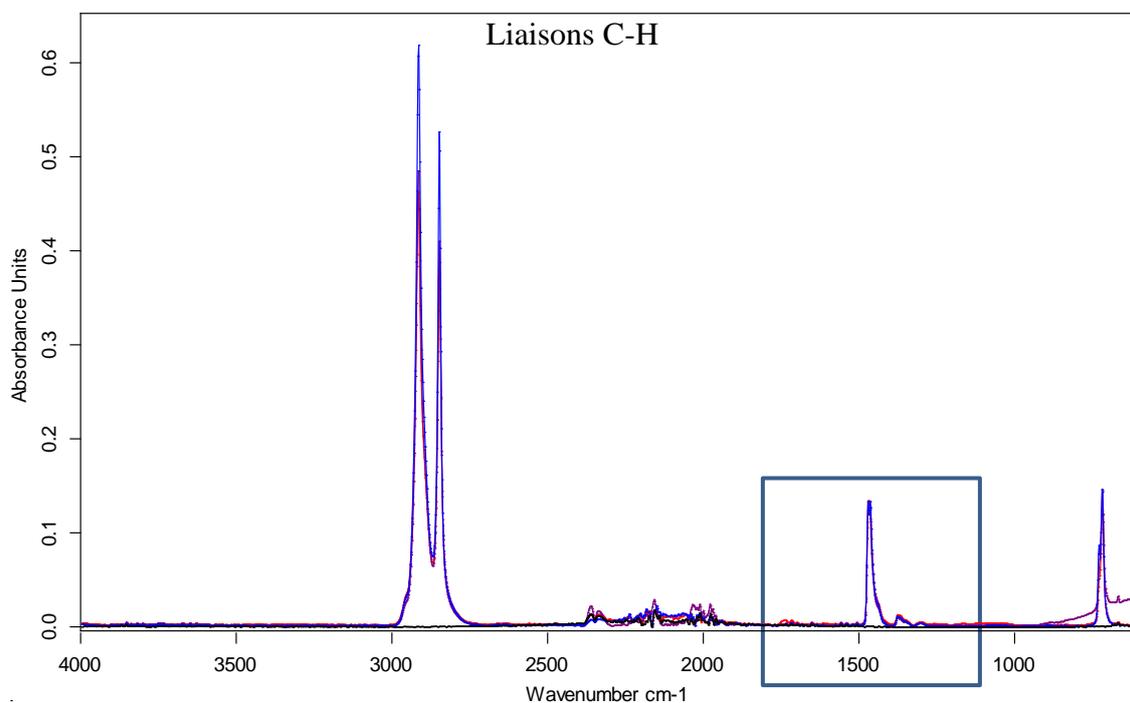
Figure 3: Les deux tubes de l'emballage "Tube New Unused"

Spectres IR-TF réalisés en ATR (Diamant) des deux tubes A et B :



Ces spectres montrent que les tubes A et B sont de nature différentes. Le spectre IR-TF du tube A est caractéristique d'un polyéthylène (PE), tandis que le spectre du tube B est caractéristique d'un polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon).

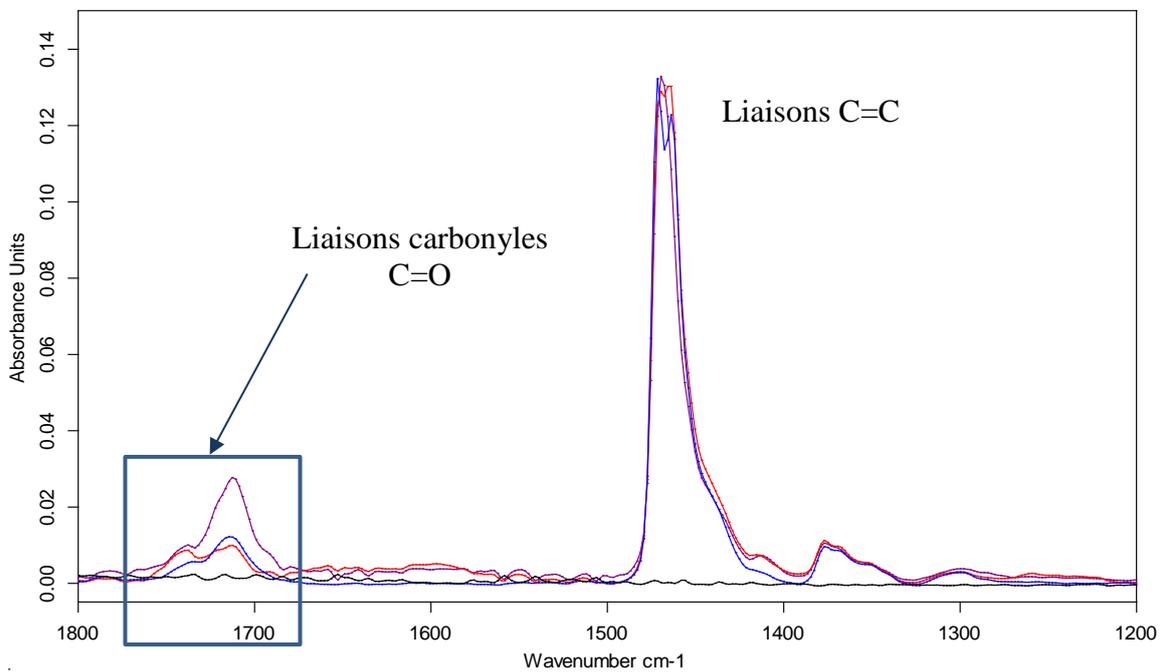
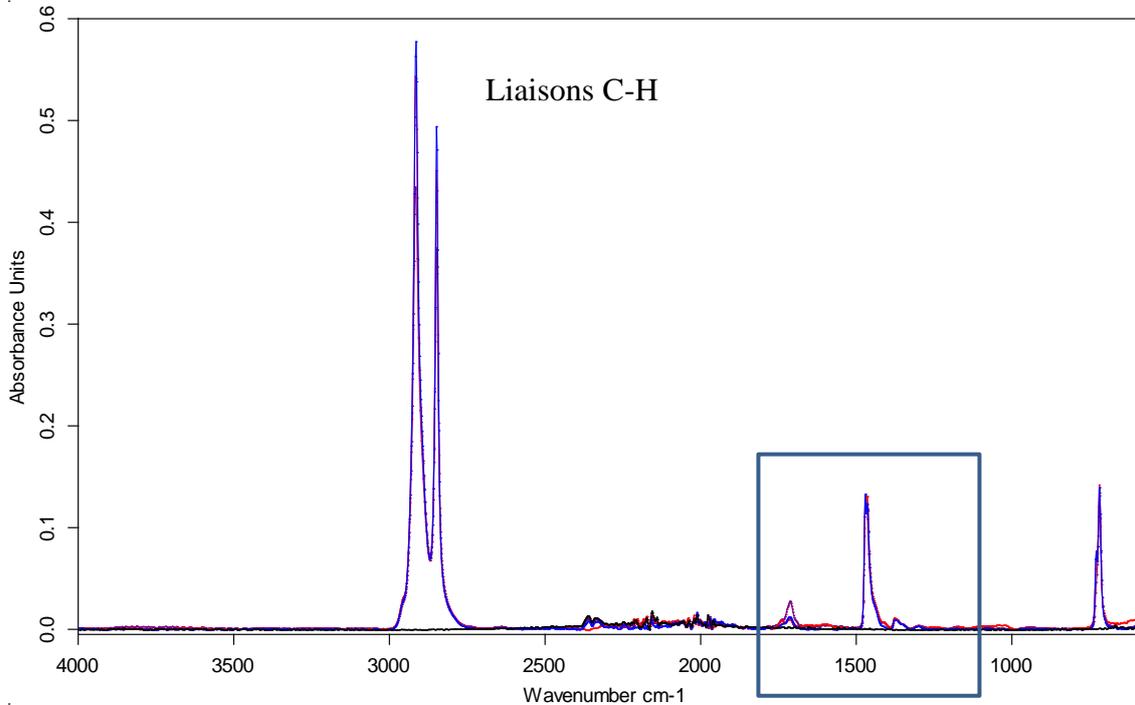
Le PTFE étant interdit dans les zones expérimentales en souterrain, cet échantillon a été considéré comme une erreur d'étiquetage (ou autre) et n'a pas été pris en compte pour la suite des analyses.



Le pic présent entre 1700 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} sur l'extérieur du Tube New Unused (spectre rouge), correspond aux liaisons carbonyle (C=O). Dans le cas du polyéthylène ce pic démontre un début d'oxydation du matériel sur la surface externe seulement.

- Analyse « CH448 P5 »

Spectres du tube CH448 P5 : Intérieur – Extérieur – Tranche – Référence ATR diamant



Comme dit précédemment, le pic présent entre 1700 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} correspond aux liaisons carbonyle (C=O). Ce pic est présent sur les spectres intérieurs, extérieur et tranche du tube CH448 P5. Dans le cas de ce tube (réf. CH448 P5) ces pics démontrent un début d'oxydation du matériel sur l'ensemble du tube.

A la suite de ces résultats et afin de mesurer la résistance à l'oxydation des deux échantillons, des analyses d'OIT par DSC ont été réalisées.

V. Résultats des analyses par DSC :

- **Détermination de la température de fusion** (durant la rampe de température)
 - Régime non isotherme 30°C – 190°C 10°C/min sous Azote

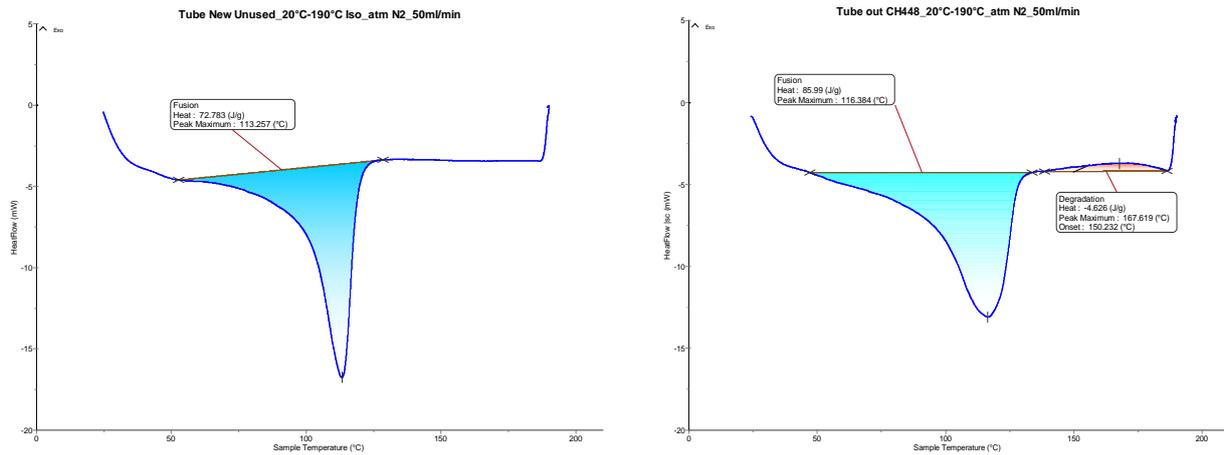


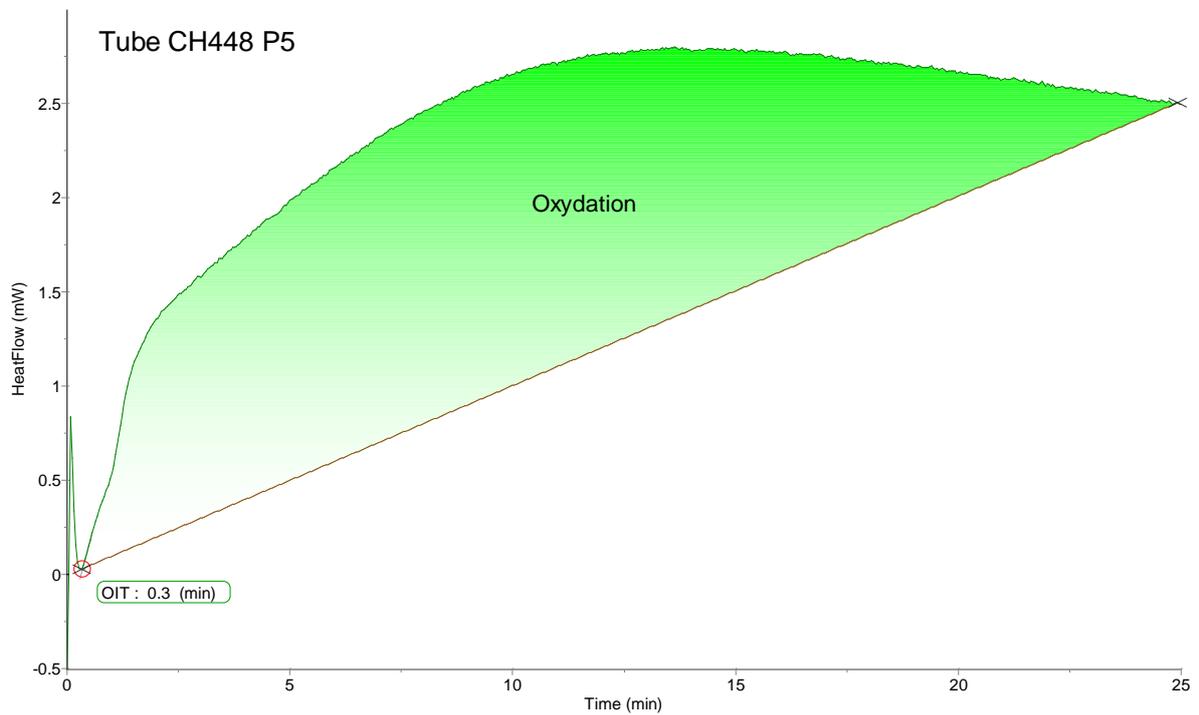
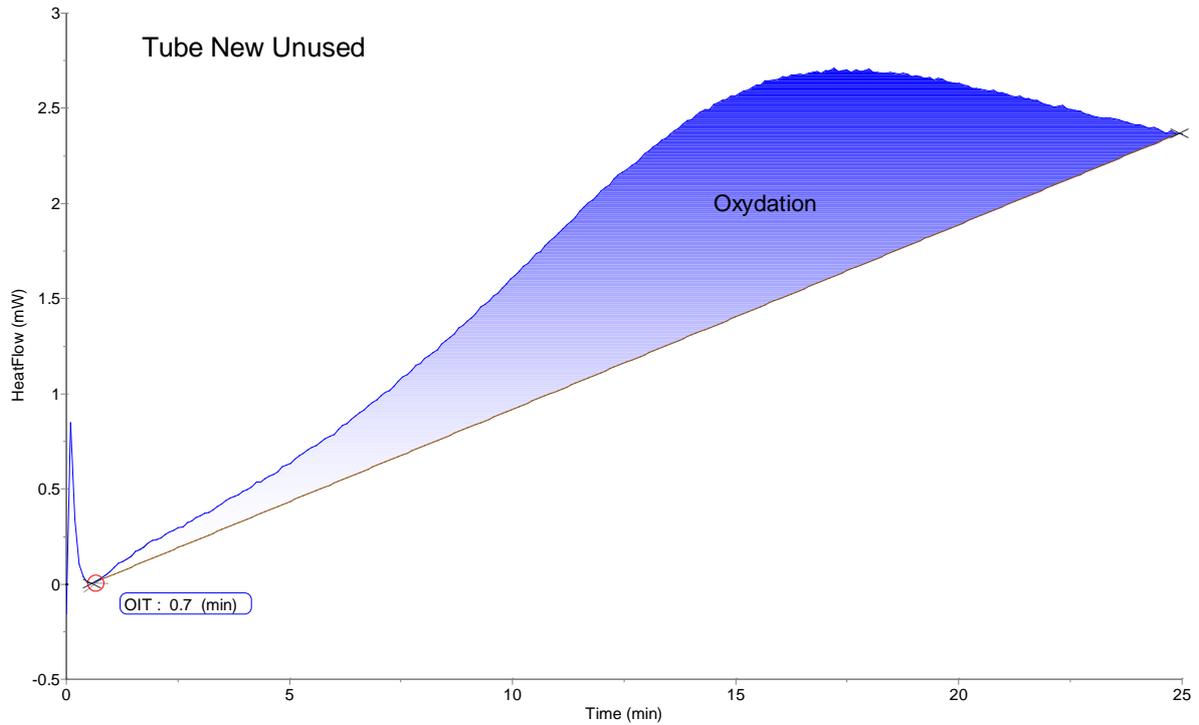
Figure 4: Thermogramme non-isotherme des tubes New Unused (gauche) et CH448 P5 (droite)

	Pic Fusion	Remarque
Tube New Unused	113 °C	/
Tube CH448 P5	116 °C	Pic exothermique à partir de 150 °C avec un max à 167 °C

Les températures de fusion montrent qu'il s'agit pour les deux tubes de polyéthylène basse densité (LDPE).

- **Détermination du Temps d'Oxydation Induit (OIT)**

- Régime isotherme 190°C sous Air



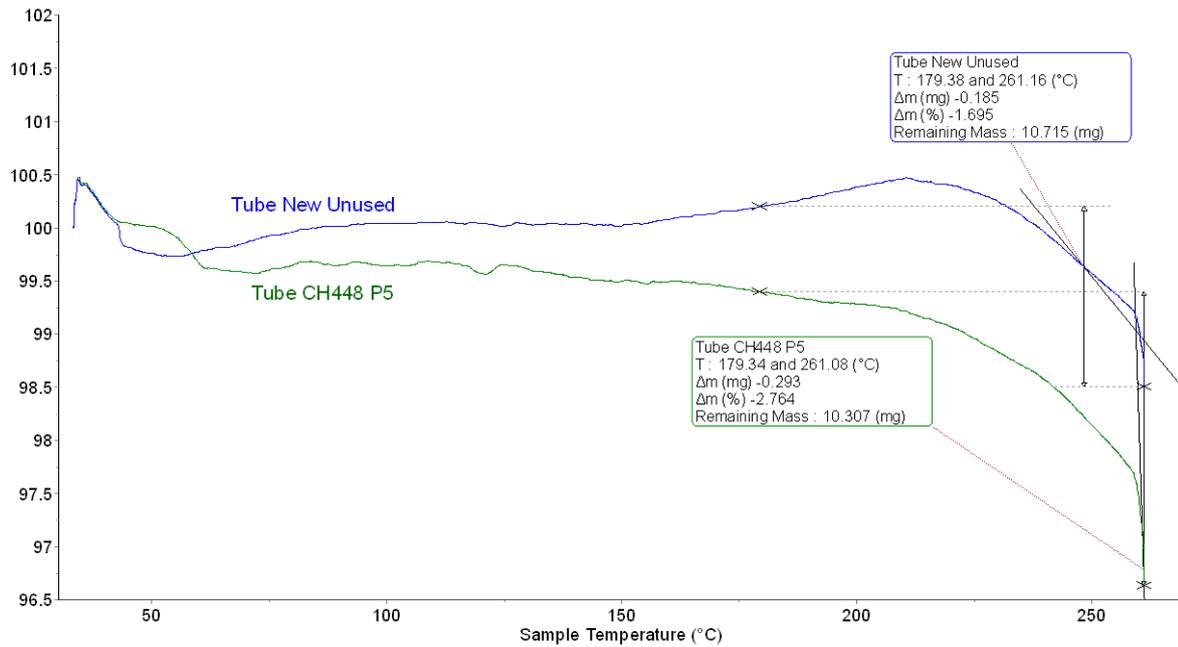
	Tube New Unused	Tube CH448 P5
<i>OIT (min)</i>	0.7	0.3

Ce résultat indique un OIT de moins d'une minute donc quasiment nul. Donc une absence de protection à l'oxydation.

VI. Résultats des analyses par TGA :

- Détermination de la perte de masse

Thermogrammes TGA



Perte de Masse	
Tube New Unused	1.69%
Tube CH448 P5	2.76%

La perte de masse du tube utilisé à CMS (CH448 P5) est légèrement plus importante que dans le cas du tube neuf. Ce résultat semble indiquer une dégradation de ce matériel liée à son utilisation. Cependant, compte tenu de la faible différence entre ces deux mesures, il est difficile d'être absolument catégorique.

VII. Conclusions :

Le tube PTFE a été considéré comme une erreur puisqu'il est interdit en milieu radiatif.

Les analyses par IR-TF ont montré que :

- le tube New Unused commence légèrement à être affecté par l'oxydation sur sa partie extérieure. Pour l'instant, ses caractéristiques mécaniques ne sont pas affectées.
- le tube CH448 P5 installé dans CMS depuis plusieurs années est affecté par l'oxydation sur sa partie extérieure, intérieure et dans la tranche ce qui explique qu'il ait perdu ses caractéristiques mécaniques et donc qu'il se fissure et/ou casse.

Les mesures d'OIT des tubes New Unused et CH448 P5 utilisés pour l'alimentation en gaz des RPC de CMS confirme que ces tubes ne sont pas ou plus protégés contre l'oxydation (respectivement de 0.7 min et 0.3min) et donc perdent leurs caractéristiques mécaniques et se dégradent rapidement.

Annexe 1 :

