

TECHNICAL SPECIFICATION

SPECIFICATION TECHNIQUE

**Determination of long-term radiation ageing in polymers –
Part 2: Procedures for predicting ageing at low dose rates**

**Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les
polymères –
Partie 2: Méthodes pour prédire le vieillissement à faible débit de dose**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2014 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 14 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

More than 55 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

Le contenu technique des publications IEC est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 14 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

Plus de 55 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

TECHNICAL SPECIFICATION

SPECIFICATION TECHNIQUE

**Determination of long-term radiation ageing in polymers –
Part 2: Procedures for predicting ageing at low dose rates**

**Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les
polymères –
Partie 2: Méthodes pour prédire le vieillissement à faible débit de dose**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

V

ICS 17.240; 29.035.01

ISBN 978-2-8322-1828-0

Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor. Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.
--

CONTENTS

FOREWORD.....	4
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 General	6
4 Power law extrapolation method.....	7
4.1 Description	7
4.2 Test procedure.....	7
4.3 Determination of model parameters	7
4.4 Limitations	8
5 Superposition of time dependent data	9
5.1 Description	9
5.2 Test procedure.....	9
5.3 Determination of model parameters	10
5.4 Limitations	13
6 Superposition of DED data.....	14
6.1 Description	14
6.2 Test procedure.....	14
6.3 Evaluation.....	14
6.4 Limitations	15
Annex A (informative) Behaviour of polymeric materials in radiation environments	17
Annex B (informative) Examples of use of the power law method	19
B.1 General.....	19
B.2 Polypropylene filaments	19
B.3 Crosslinked polyethylene (XLPE).....	19
Annex C (informative) Use of the superposition principle	21
Annex D (informative) Examples of use of the superposition of time dependent data	23
D.1 Ethylene propylene (EPDM) elastomer.....	23
D.2 Nitrile elastomer.....	23
D.3 Ethylene vinyl acetate (EVA) polymer	23
Annex E (informative) Examples of use of the superposition of dose to equivalent damage (DED) data	26
E.1 General.....	26
E.2 Neoprene cable jacket.....	26
E.3 Chlorosulphonated polyethylene (CSPE) cable jacket	26
E.4 Crosslinked polyolefin (XLPO) cable insulation	26
E.5 Poly vinyl chloride (PVC) cable jacket.....	26
Bibliography	30
Figure 1 – Interpolation of the end-point dose (schematic), showing a plot of relative elongation at break plotted vs dose with interpolation of DED values at 0,75 and 0,5.....	8
Figure 2 – Extrapolation of end-point dose to lower dose rates (schematic) C showing the plot of DED values vs dose rate.....	8
Figure 3 – Limitations – Extrapolation of DED near thermal ageing limit (schematic)	9
Figure 4 – Determining shift factors a (T_0) for thermal ageing	10
Figure 5 – Superposition of data to yield master curve.....	11

Figure 6 – Determination of activation energy E	11
Figure 7 – Determination of shift factors $a(T, \dot{D})$ for combined thermal-radiation ageing, relative to the master curve in Figure 4	12
Figure 8 – Fitting experimental values of $a(T, \dot{D})$ to the empirical model Equation (2).....	13
Figure 9 – Calculated DED using Equation (5).....	13
Figure 10 – DED values under combined thermal-radiation conditions (schematic)	15
Figure 11– Superposition of DED data (schematic)	15
Figure A.1 – Schematic illustrating the types of dose rate effects which can occur in radiation aged polymeric materials	18
Figure B.1 – Elongation at break of polypropylene irradiated in air (from [10])	19
Figure B.2 – Extrapolation of end-point dose from data in Figure B.1	20
Figure B.3 – Dose required to reach 100 % elongation at 20 °C for an XLPE cable insulation material [11].....	20
Figure C.1 – Schematic – Superposition principle for thermal ageing	21
Figure C.2 – Schematic – Superposition principle for combined thermal-radiation ageing	22
Figure D.1 – Experimental data for EPDM elastomer fitted to the superposition model.....	24
Figure D.2 – Calculated DED for 50 % compression set at 20 °C	24
Figure D.3 – Calculated DED for 50 % compression set at 40 °C	25
Figure D.4 – Calculated DED for $e/e_0 = 0,5$	25
Figure E.1 – Superposition of DED data at 50 °C for a neoprene cable jacket material [7]	27
Figure E.2 – Superposition of DED data for several different CSPE cable jacket materials	28
Figure E.3 – Superposition of DED data for a XLPO cable insulation material [7].....	29
Figure E.4 – Superposition of DED data for PVC showing complex dose rate dependence – Homogeneous oxidation data only	29

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF LONG-TERM RADIATION AGEING IN POLYMERS –

Part 2: Procedures for predicting ageing at low dose rates

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

The main task of IEC technical committees is to prepare International Standards. In exceptional circumstances, a technical committee may propose the publication of a technical specification when

- the required support cannot be obtained for the publication of an International Standard, despite repeated efforts, or
- the subject is still under technical development or where, for any other reason, there is the future but no immediate possibility of an agreement on an International Standard.

Technical specifications are subject to review within three years of publication to decide whether they can be transformed into International Standards.

IEC TS 61244-2, which is a technical specification, has been prepared by IEC technical committee 112: Evaluation and qualification of electrical insulating materials and systems.

This second edition cancels and replaces the first edition published in 1996 and constitutes a technical revision.

This edition includes the following significant technical changes with respect to the previous edition:

- a) examples and background information moved to annexes;
- b) examples updated with more recent references.

The text of this technical specification is based on the following documents:

Enquiry draft	Report on voting
112/288/DTS	112/305/RVC

Full information on the voting for the approval of this technical specification can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 61244 series, published under the general title *Determination of long-term ageing in polymers*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- transformed into an International standard,
- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

DETERMINATION OF LONG-TERM RADIATION AGEING IN POLYMERS –

Part 2: Procedures for predicting ageing at low dose rates

1 Scope

This part of IEC TS 61244, which is a technical specification, applies to procedures for predicting ageing of polymeric materials at low dose rates.

The object is to present three methods which can be used to extrapolate data obtained from high dose rate experiments to the low dose rates typical of service conditions. These methods assume that homogeneous oxidation has been achieved under the test conditions. The techniques described in the following clauses are methods which have been found to be useful for a range of elastomeric, thermoplastic and thermoset materials. The procedures require a considerable number of test data to enable predictions to be made under low dose rate conditions.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60544-2, *Guide for determining the effects of ionizing radiation on insulating materials – Part 2: Procedures for irradiation and test*

IEC 61244-1, *Determination of long-term radiation ageing in polymers – Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation*

3 General

The general guidelines of IEC 60544-2 shall be used in the selection of specimen types, radiation source, dosimetry and temperature control. All irradiations shall be carried out in air or at constant oxygen overpressure, although as noted in IEC 61244-1, oxygen overpressure techniques entail some risk of over-ageing the samples. The homogeneity of oxidation through the specimen thickness can be checked using profiling techniques such as those described in IEC 61244-1. The test report shall include details of the irradiation source, dose rate, atmosphere, temperature, sample type and thickness.

All of the procedures described require extensive data obtained over considerable periods of time. Each method has been found to be of practical use within its limitations, but none of the methods can be used where there is more than one mechanism operating with different apparent activation energies.

The power-law extrapolation method (Clause 4) is the simplest of the predictive techniques and requires the least amount of experimental data. This procedure cannot be used at dose rates low enough for thermal ageing to dominate, but appears to be valid for extrapolation of data obtained at near ambient temperatures (20 °C to 30 °C) for polymers such as polyolefins.

Because of the limited data involved, caution should be used in extrapolating by more than a factor of 10 in dose rate.

Both of the superposition methods can make use of data obtained under combined thermal/radiation ageing and are able to predict behaviour in the dose rate regime where thermal degradation is important, but require considerably more experimental data than the power-law extrapolation method. The superposition of time-dependent data (Clause 5) is not applicable to all materials; for instance, it cannot be used with materials which exhibit complex dose rate effects. Where it is applicable, the procedure does lend itself to calculation of the effects of quite complex temperature-dose rate conditions. The superposition of dose to equivalent damage (DED) data (Clause 6) can be used for most materials but, like all of the procedures, it cannot be used to extrapolate through thermal transitions of the polymer.

The general behaviour of polymeric materials aged in radiation environments is described in Annex A.

4 Power law extrapolation method

4.1 Description

This method is based on the extrapolation of radiation ageing data obtained under isothermal conditions in air or in oxygen overpressure over a range of dose rates. The upper limit to the dose rate is such that homogeneous oxidation conditions are achieved. The test data obtained at the different dose rates are used to determine endpoint criteria which are extrapolated graphically to the service dose rate.

4.2 Test procedure

The maximum dose rate at which homogeneous oxidation will occur in the test material shall be assessed. Information in the literature can be used to support an estimation of the maximum dose rate, or to calculate or measure the oxidation layer thickness (IEC 61244-1). Once the maximum dose rate has been established, at least two (preferably three) other dose rates shall be selected, such that the dose rate range covers at least one order of magnitude.

For each of the dose rates selected, samples of the polymer shall be exposed to radiation for at least four ageing times and a property measured that is sensitive to the degradation of the material.

NOTE For cable insulation materials, the measured property would usually be elongation at break; for seal materials, compression set would be appropriate. Suggested properties for other types of component are given in IEC 60544-2.

4.3 Determination of model parameters

The measured damage parameter is plotted against absorbed dose to establish the endpoint at each dose rate. A number of endpoint criteria can be interpolated from the graph (Figure 1); typical endpoint criteria can be the reduction of elongation at break e to 100 % or 50 % absolute. A sufficient number of absorbed doses shall be used to enable the endpoint criterion to be established without extrapolation.

The dose at which the end point criterion is reached, i.e. dose to equivalent damage (DED), is plotted against the dose rate in a log-log plot (Figure 2). For most polymers in the radiation-dominated region, this plot is found to be linear, with a slope of n , enabling extrapolation to lower dose rates [1]¹. The endpoint dose is then given by

$$DED = K \cdot \dot{D}^n \quad (1)$$

where

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

$\dot{D}$ is the dose rate;

K and n are empirical constants specific to the material tested. The value of the parameter $n = <1$ and is usually in the range 0 to 0,4.

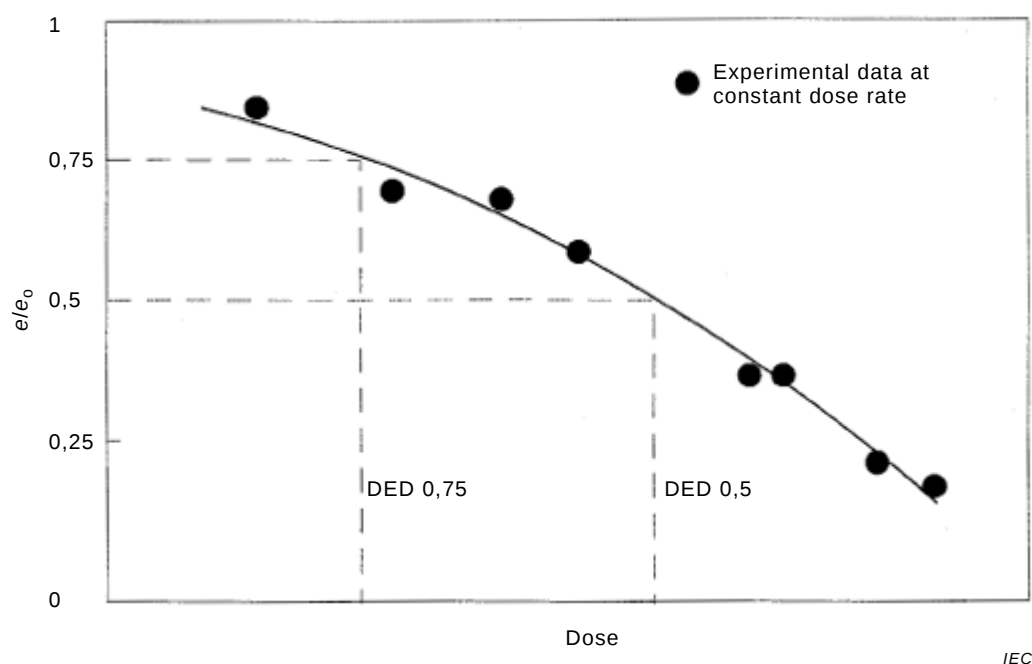
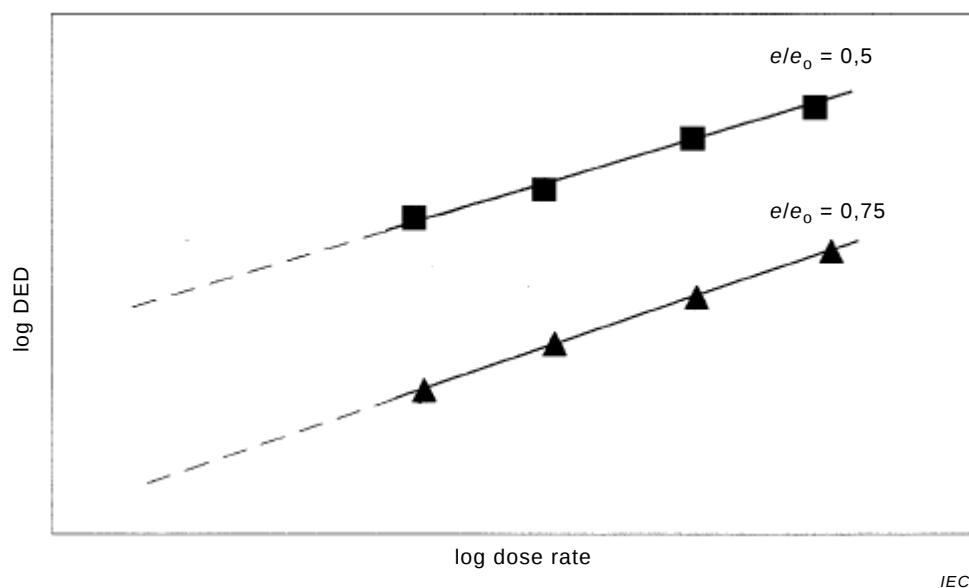


Figure 1 – Interpolation of the end-point dose (schematic), showing a plot of relative elongation at break plotted vs dose with interpolation of DED values at 0,75 and 0,5



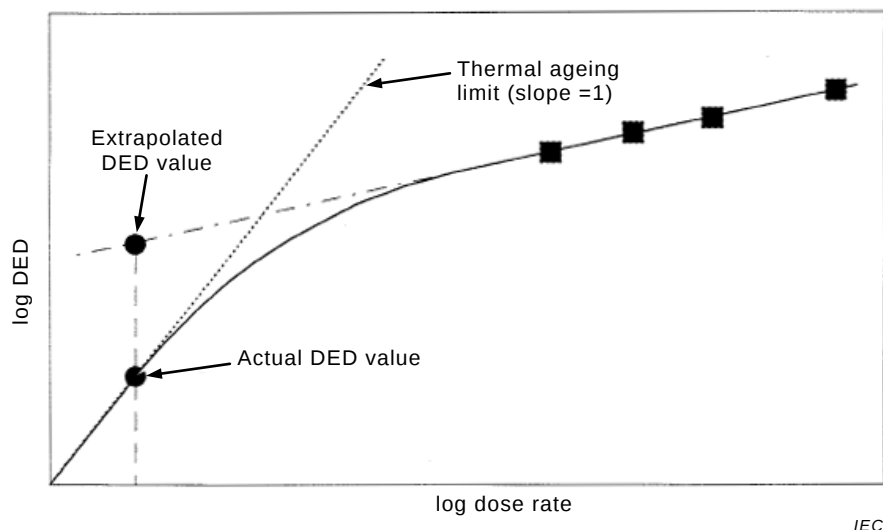
NOTE The slope of the plot for each end-point criterion is the parameter n .

Figure 2 – Extrapolation of end-point dose to lower dose rates (schematic) showing the plot of DED values vs dose rate

4.4 Limitations

This procedure can be a useful method for estimating the behaviour of some polymers at low dose rates but reference to Figure A.1 immediately shows its potential limitations. For all materials they have to break down at dose rates low enough for thermal ageing to become dominant (Figure 3). On a log-log plot of DED versus dose rate used for extrapolation, the

thermal ageing limit is represented by a line of slope = 1, i.e. constant time conditions, whereas the slope of the extrapolated data is generally < 1 . Extrapolation to dose rates within the thermally dominated region would give unrealistically high values for the predicted DED. This problem can be partially accounted for if separate thermal ageing data are available; these would allow determination of the appropriate thermal only result. If the additional data indicate that thermal effects will dominate, the thermal results can be used for predictions. The power law extrapolation method also cannot be used for materials which exhibit complex dose rate effects such that the log-log plot of DED versus dose rate is non-linear.



NOTE Extrapolation using the parameter n will give significantly higher estimates of DED if extrapolations are made near to the thermal ageing limit.

Figure 3 – Limitations – Extrapolation of DED near thermal ageing limit (schematic)

Although the linear extrapolation method assumes that homogeneous oxidation conditions have been obtained in all of the experiments, it appears to be useful in some materials at dose rates where heterogeneous oxidation would be expected to occur. This may arise because cracks generated in the thin oxidized surface layer can then propagate through the bulk unoxidized material, so that the observed macroscopic properties are determined by degradation in that surface layer.

Some examples of the use of the power law extrapolation method are given in Annex B.

5 Superposition of time dependent data

5.1 Description

The second procedure which can be used to extrapolate to lower dose rates makes use of additional data obtained at elevated temperatures under irradiation. The method uses the superposition principle which has been used extensively for thermal ageing (time-temperature superposition). In this method it is extended to time-temperature-dose rate superposition for combined thermal-radiation environments [2, 3]. The basic principle of the superposition technique is described in Annex C.

5.2 Test procedure

Data shall be obtained at a minimum of three dose rates and at least two, preferably three, temperatures at each of these dose rates. For each of these temperature-dose rate conditions, measurements shall be made at a minimum of three times. In addition, thermal ageing data on unirradiated material shall be obtained for at least three temperatures. This is the minimum

data set for this method; more accurate assessment of the model parameters will be obtained if more data are available.

5.3 Determination of model parameters

The model based on the superposition of time-dependent data is described by the following semi-empirical relationship between the superposition shift factor $a(T, \dot{D})$ and the temperature and dose rate [3]. It has been shown to be useful for a number of polymers:

$$a(T, \dot{D}) = \exp \left\{ -E/R (1/T - 1/T_{\text{ref}}) \right\} [1 + k \cdot \dot{D}^x \cdot \exp \{ Ex/R (1/T - 1/T_{\text{ref}}) \}] \quad (2)$$

where

T is the temperature in Kelvin;

T_{ref} is the reference temperature; i.e. the temperature at which $a(T, 0) = 1$. For ease of assessment, T_{ref} is usually chosen to be one of the temperatures used in the combined thermal-radiation ageing measurements.

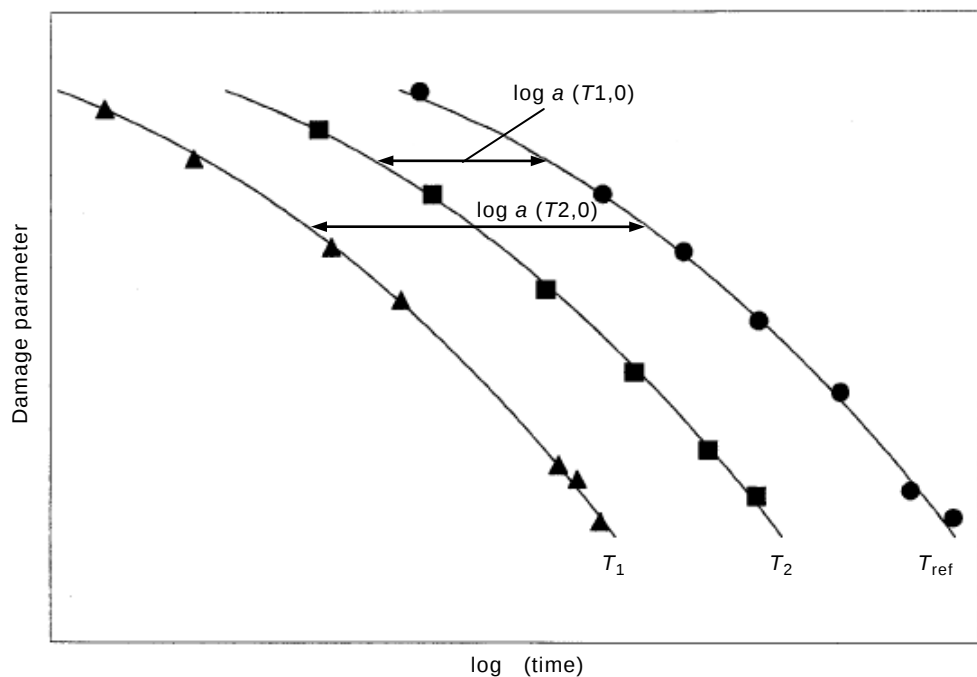
$\dot{D}$ is the dose rate;

R is the gas constant ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

E , k and x are the model parameters. The parameter E is the value of the activation energy for thermal-only ageing. The parameters k and x are independent of temperature and dose rate, and determined by fitting the values of $a(T, \dot{D})$ obtained experimentally to the empirical equation above.

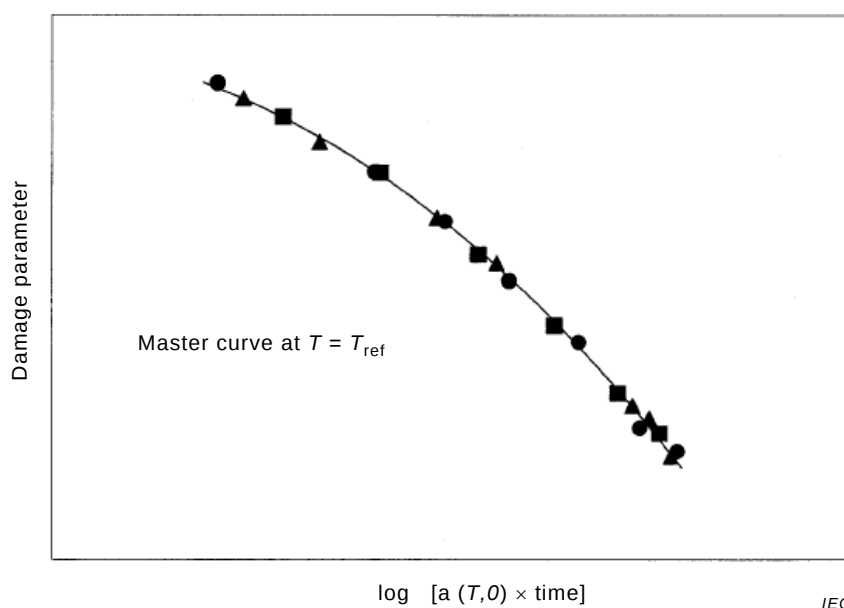
Determination of the model parameters E , k and x is carried out in several stages (as illustrated by Figures 4 to 8).

The first stage in the evaluation is to superpose plots of the damage parameter versus $\log(\text{time})$ obtained for thermal-only ageing to yield a master curve (Figures 4 and 5).



NOTE The curves represent measurements of a damage parameter (e.g. elongation at break) as a function of ageing time at three different temperatures, one of which is the reference temperature T_{ref} .

Figure 4 – Determining shift factors $a(T,0)$ for thermal ageing



NOTE The experimental data is superposed using the values of $a(T, 0)$ shown in Figure 4 to form a master curve.

Figure 5 – Superposition of data to yield master curve

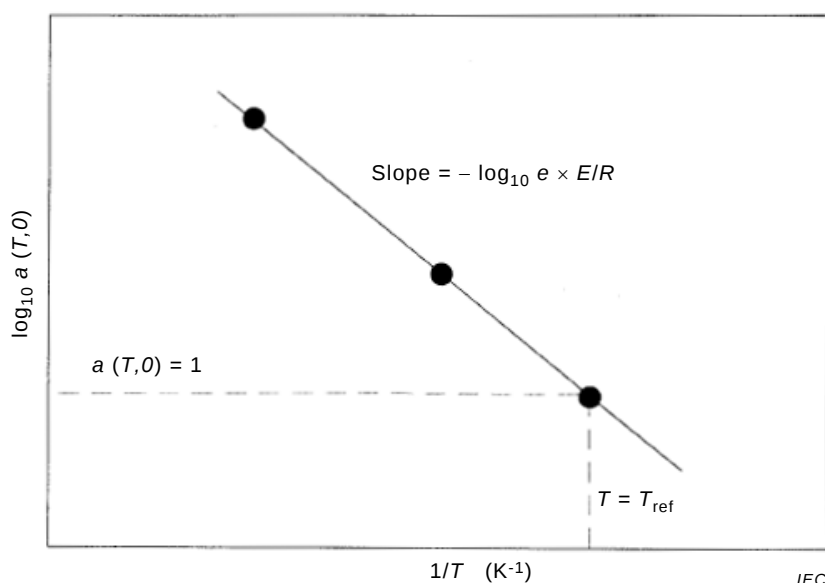
For the condition where $\dot{D} = 0$, Equation (2) simplifies to the Arrhenius relationship:

$$a(T, 0) = \exp \left\{ -E/R \left(1/T - 1/T_{\text{ref}} \right) \right\} \quad (3)$$

where

$a(T, 0)$ is the shift factor for thermal-only ageing.

The values of the shift factor $a(T, 0)$ required to superpose the data at each temperature can then be plotted versus $1/T$, where T is the temperature in Kelvin (Figure 6). The activation energy E for thermal-only degradation is then determined from the slope of the straight line plot using Equation (3).



NOTE The shift factors $a(T, 0)$ are plotted against $1/T$ to determine the parameter E .

Figure 6 – Determination of activation energy E

In the second stage of the evaluation, the time dependent data obtained under combined thermal-radiation ageing conditions are superposed on the master curve as shown in Figure 7. The shift factors $a(T, \dot{D})$, at temperature T and dose rate $\dot{D}$, required to superpose the data are determined for each temperature-dose rate condition. At this stage of the evaluation, values of the shift factor $a(T, \dot{D})$ are known for the matrix of temperatures and dose rates used.

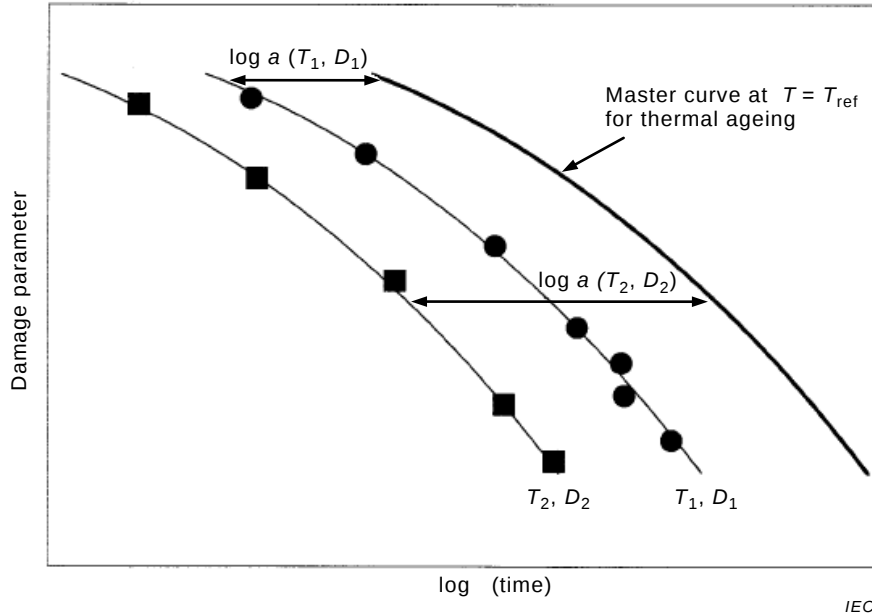


Figure 7 – Determination of shift factors $a(T, \dot{D})$ for combined thermal-radiation ageing, relative to the master curve in Figure 4

The values of $a(T, \dot{D})$ are then plotted against the dose rate $\dot{D}$ on a log-log plot (Figure 8). The limiting slope of this plot at high dose rates is the parameter x , since for the condition $T = T_{ref}$, Equation (2) simplifies to

$$a(T_{ref}, D) = 1 + k \cdot \dot{D}^x \quad (4)$$

The parameter x usually takes the value $x \leq 1$. The parameter k determines the position of the curve on the dose rate axis.

Having determined the parameters E , k and x from the experimental data, the empirical model can be used to calculate the DED at lower dose rates or temperatures. This can be determined using the equation:

$$DED = \dot{D} \cdot t_m / a(T, \dot{D}) \quad (5)$$

where

t_m is the time required to reach the selected damage level at the reference conditions of $T = T_{ref}$ and $D = 0$ (i.e. on the master curve);

$a(T, \dot{D})$ is calculated from Equation (2). This is shown in Figure 9; the limiting slope of the log-log plot of DED versus dose rate is $(1-x)$ at high dose rates.

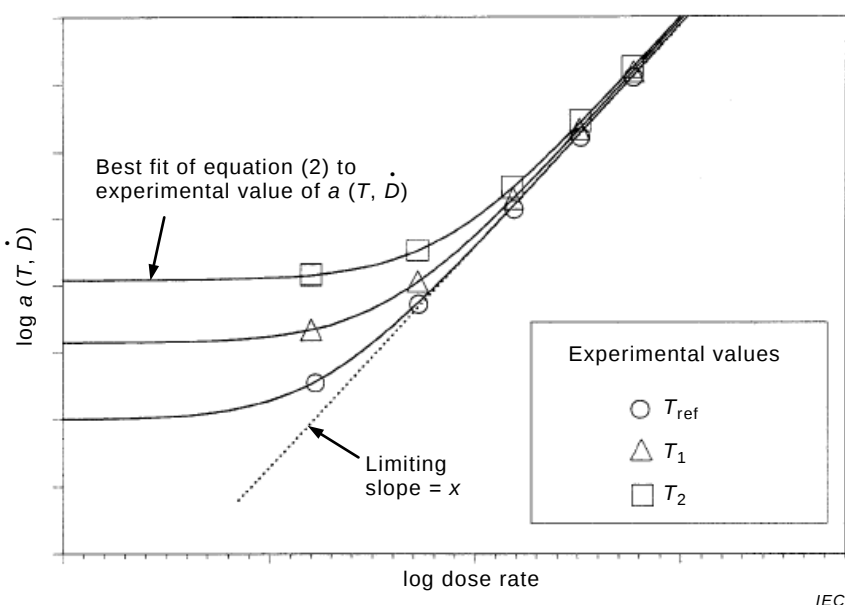


Figure 8 – Fitting experimental values of $a(T, \dot{D})$ to the empirical model Equation (2)

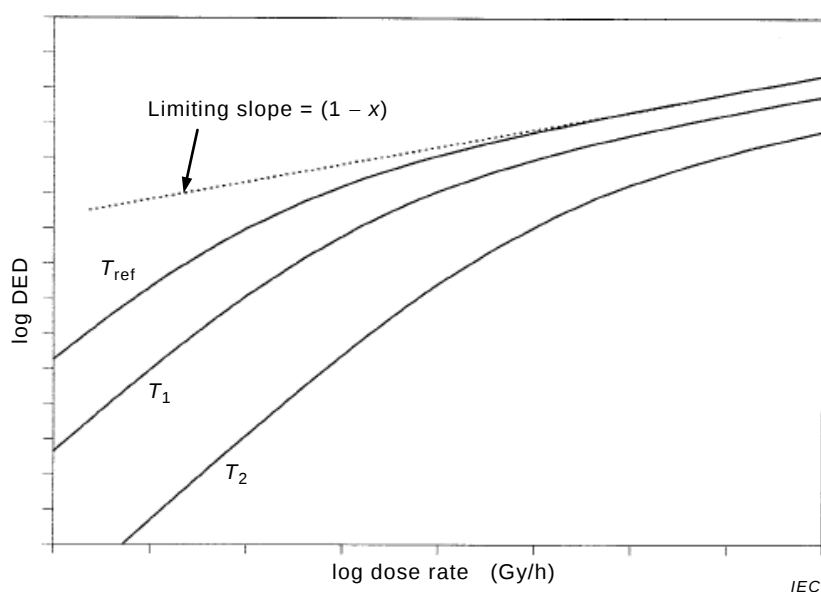


Figure 9 – Calculated DED using Equation (5)

5.4 Limitations

Despite its semi-empirical nature, the general form of the superposition model (Equation (2)) has been found to be of practical use in radiation environments for a range of polymeric components and is particularly useful for elastomeric materials. Some examples of the use of the model are given in Annex D.

This empirical model can only be used for those materials where the shape of the damage parameter versus log (time) curve does not change with temperature and dose rate. In practice, this limits its use to those materials where a single mechanism, e.g. oxidation, dominates both thermal and radiation degradation. If the curve shape changes, superposition of data is not possible and the method cannot be used. The procedure can satisfactorily model the change in DED as the material moves from the radiation dominated region into the thermal dominated region at low dose rate but cannot be used for those materials which show

complex dose rate effects. The procedure shall not be used to extrapolate through a thermal transition of the polymer.

6 Superposition of DED data

6.1 Description

This procedure also makes use of data obtained under combined thermal-radiation ageing. Time-temperature-dose rate superposition in this case is applied to plots of log DED versus log (dose rate) rather than damage parameter versus log (time). The shift factors for superposition of DED versus dose rate data are a function of temperature only and are determined by the Arrhenius relationship [4]. This procedure can be applied to a wide range of materials, including those for which superposition of time dependent data is inappropriate.

6.2 Test procedure

Measurements of the damage parameter as a function of dose at several dose rates and at least two temperatures are needed for superposition to be carried out. Sufficient data needs to be obtained at each temperature-dose rate condition for the DED value to be determined without extrapolation. DED can be assessed for a number of damage levels.

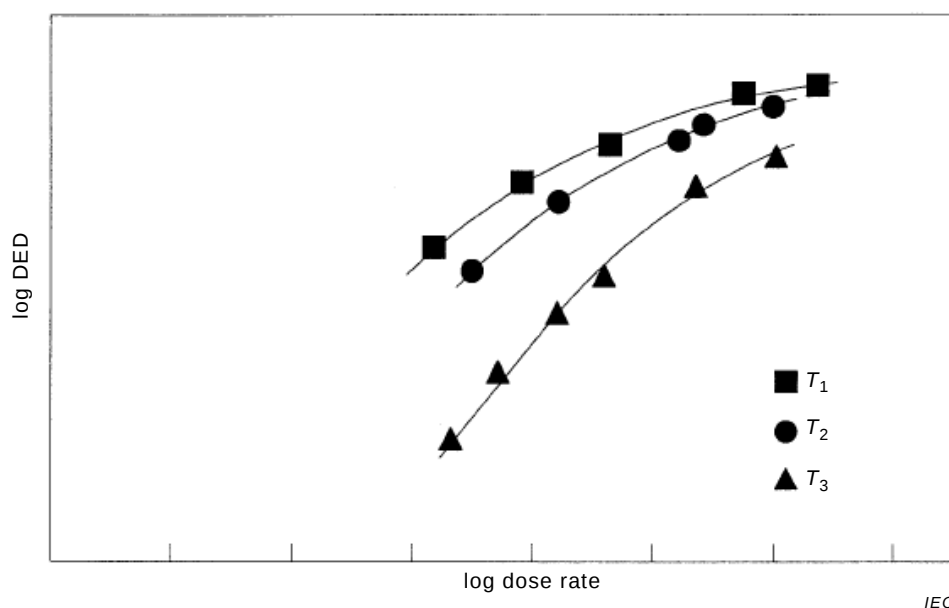
6.3 Evaluation

For each temperature-dose rate condition the DED value is determined from a plot of the damage parameter versus dose as shown in Figure 1. These DED values are then plotted versus log (dose rate), noting any data which are subject to DLO effects (Figure 10). The data points are shifted horizontally on the dose rate axis (Figure 11) by using shift factors $a(T)$ calculated from the Arrhenius relationship (Equation (6)) with an activation energy equal to that for thermal-only ageing.

$$a(T) = \exp \left\{ -E/R \left(1/T - 1/T_{\text{ref}} \right) \right\} \quad (6)$$

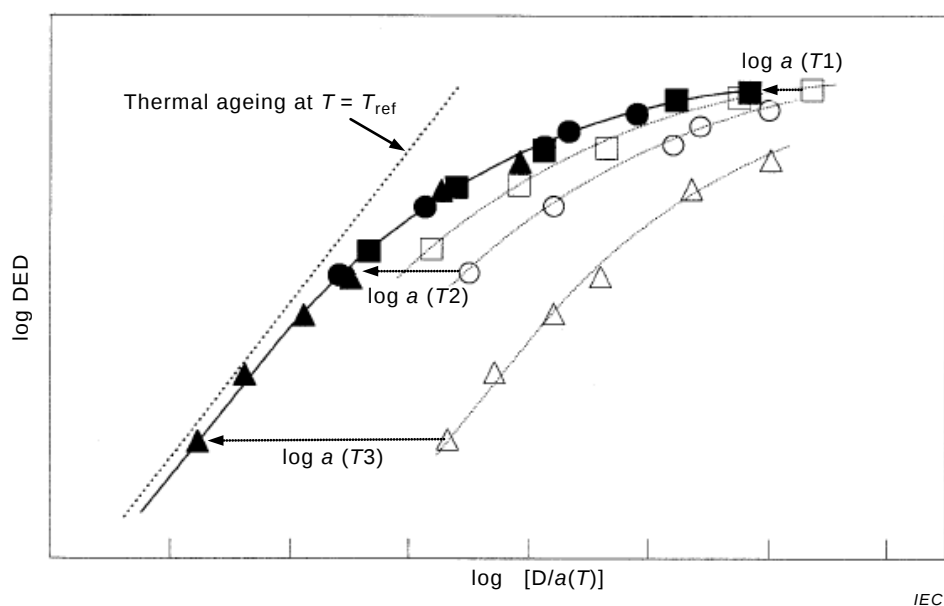
where

- E is the activation energy;
- T is the temperature in Kelvin;
- R is the gas constant (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹);
- T_{ref} is the reference temperature.



NOTE DED values for three different temperatures have been determined from plots of the damage parameter versus ageing time, as illustrated in Figure 1.

Figure 10 – DED values under combined thermal-radiation conditions (schematic)



NOTE The DED values shown in Figure 10 have been shifted on the log (dose rate) axis by the shift factors $a(T)$, which are determined from thermal-only ageing.

Figure 11 – Superposition of DED data (schematic)

The superposed curve of DED as a function of dose rate enables prediction of the DED at lower dose rates than can be accessed experimentally.

6.4 Limitations

Although this procedure can satisfactorily be used to extrapolate data both in the radiation dominated region and in the thermally dominated region, it cannot be used if the temperature range of interest is at or near a thermal transition of the polymer. The method can also be used for materials that show complex behaviour that cannot be simulated by use of the power

law nor the superposition of time dependent data. Some examples of the use of this method are shown in Annex E.

Care shall be taken in using this method for polymeric materials that are semi-crystalline, e.g. crosslinked polyethylene (XLPE), crosslinked polyolefin (XLPO) and some ethylene propylene (EPR). In these materials, reverse temperature effects can occur, such that degradation occurs more rapidly at lower temperatures than at higher temperatures in the presence of radiation. If this effect occurs, DED values plotted as log DED versus log(dose rate) will only superpose for temperature above the crystalline melting point (see Annex E) and the method cannot be used to extrapolate to lower temperatures.

Annex A (informative)

Behaviour of polymeric materials in radiation environments

Polymeric materials are important in radiation environments because of their use in a range of equipment e.g. as seals and gaskets, cable insulation and jackets. The behaviour of polymers under irradiation is strongly influenced by the atmosphere in which they are irradiated, particularly the presence of oxygen. When polymers are irradiated in oxygen-containing atmospheres, the irradiation dose required to reach a particular level of degradation usually changes with dose rate. The existence of such dose rate effects in the radiation ageing of polymeric materials has been recognised for many years. A sufficient understanding has now been achieved to enable the development of predictive methodologies. The types of dose rate effects which are seen in polymers are illustrated schematically in Figure A.1, where DED is defined as the dose required to reach a specific level of a damage parameter (such as elongation at break, tensile strength, compression set, etc.).

Figure A.1 illustrates behaviour that is seen in most, but not all, polymers. In an inert atmosphere, represented by curve 1, degradation is independent of dose rate over a wide range of dose rates. When dose rates are small enough for thermal degradation effects to dominate, curve 1 will approach the line representing thermal ageing under inert conditions. On a log-log plot of DED versus dose rate, this thermal ageing will be represented by a straight line of slope equal to one.

In the presence of oxygen, dose rate effects can arise from several processes. At high dose rates, diffusion limited oxidation becomes important (Figure A.1); in this region DED tends to increase with increasing dose rate. It should be noted that Figure A.1 is schematic and is only indicative of the types of behaviour that can occur. The diffusion-limited region in particular is very dependent on the type of polymer, its thickness, the permeation rate for oxygen and the sensitivity of the material to surface properties. The observed degradation is strongly influenced by the thickness of the oxidation layer. At high enough dose rates, oxidation will only occur in a thin surface layer which does not affect the bulk properties of most polymers. In this case, the degradation observed is similar to that seen in an inert atmosphere and DED approaches the inert ageing line. The dose rate above which heterogeneous oxidation occurs can be determined theoretically or by the use of profiling techniques. These procedures are discussed in detail in IEC 61244-1.

In the homogeneous oxidation region, dose rate effects are reduced for many polymers; the slope of the log-log DED versus dose rate plot remains constant or nearly constant with decreasing dose rate (curve 2 in Figure A.1), until the dose rate is sufficiently low for thermal degradation to become dominant. The slope of the DED plot against dose rate is determined by the reaction rate of the dominant chemical reaction. If the reaction rate is high relative to the initiation rate, the slope is small and may approach zero; whereas at low reaction rates, the slope is higher but <1 .

In a few polymers irradiated in oxygen-containing environments, more complex dose rate effects are observed in the homogeneous oxidation region.

Additional information on the degradation of polymers can be found in refs [5 – 8]. Much of this information relates to cable insulation materials but the general principles are applicable to other polymeric components.

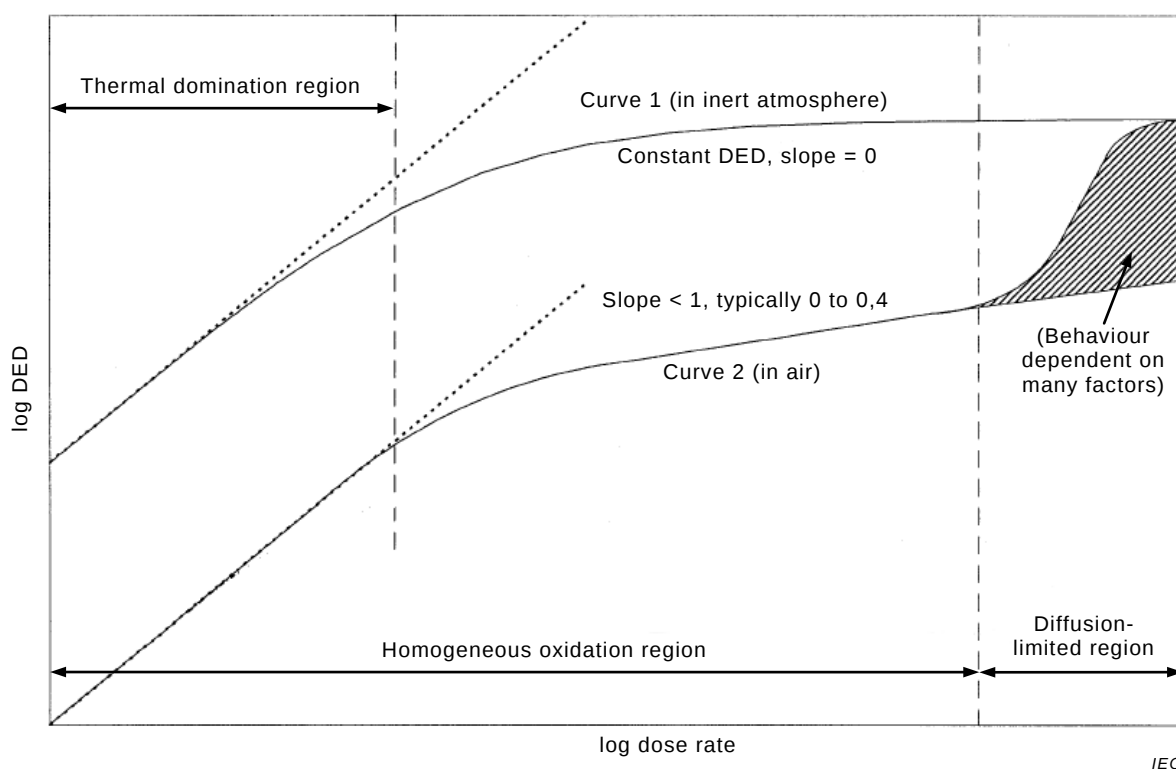


Figure A.1 – Schematic illustrating the types of dose rate effects which can occur in radiation aged polymeric materials

Annex B (informative)

Examples of use of the power law method

B.1 General

Some examples of the use of the linear extrapolation method are given for several types of polyolefins, as follows.

B.2 Polypropylene filaments

This material was tested over a dose rate range of 4,45 Gy/h to 2 000 Gy/h. In Figure B.1, plots of relative elongation at break e/e_0 are shown for polypropylene monofilaments irradiated in air [1]. Using an end-point criterion of $e/e_0 = 0,5$, the values of the end-point dose DED can be interpolated from these plots. These DED values are shown in Figure B.2; it can be seen that over this dose rate range there is a linear relationship between $\log(\text{DED})$ and $\log(\text{dose rate})$, with a slope of 0,26.

For this material, homogeneous oxidation was obtained at all dose rates because of the small diameter (0,4 mm) of the samples.

B.3 Crosslinked polyethylene (XLPE)

For this XLPE cable material [9], tested over the dose rate range 9,5 Gy/h to 2,5 kGy/h, data for elongation to reduce to 100 % absolute are shown in Figure B.3. This is an example where heterogeneous oxidation would have occurred at the two highest dose rates. However, for this material, the slope of the plot remains the same at all dose rates, indicating that the elongation is relatively insensitive to the homogeneity of oxidation in this material.

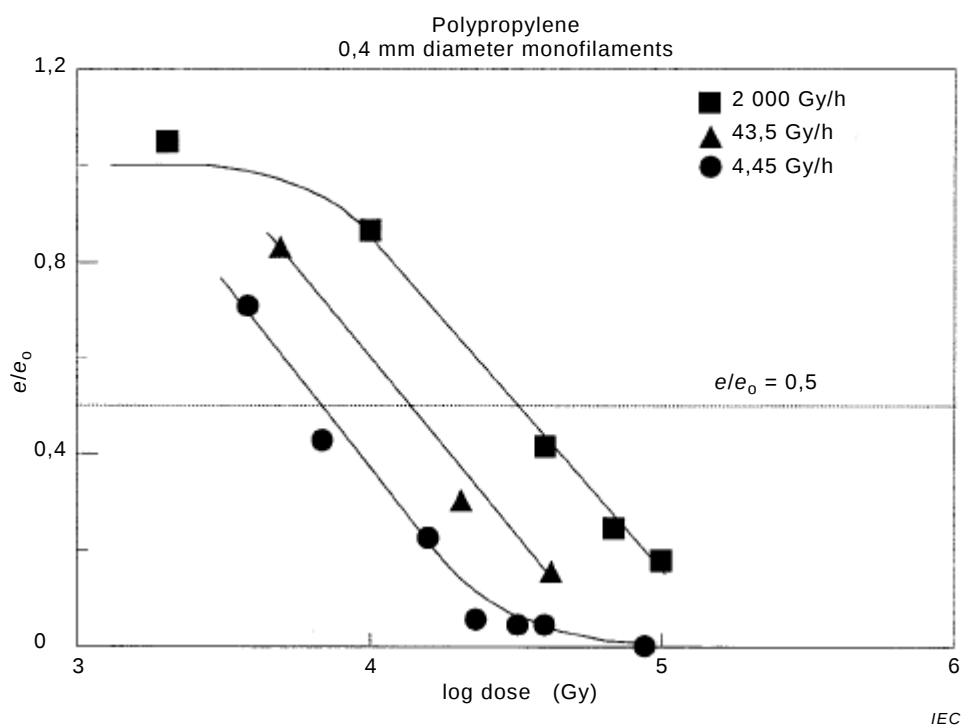


Figure B.1 – Elongation at break of polypropylene irradiated in air (from [10])

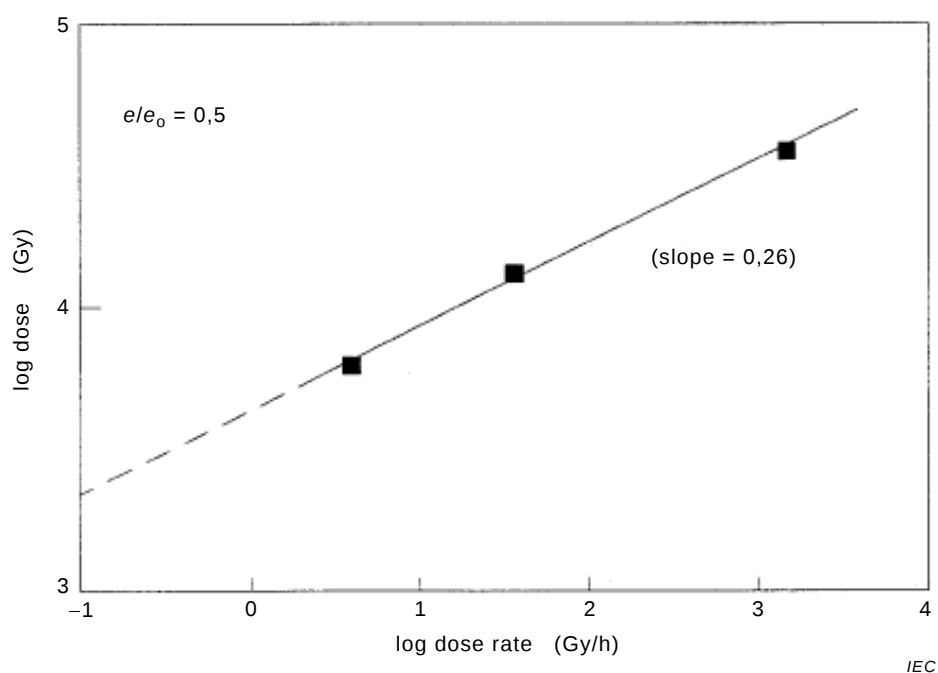


Figure B.2 – Extrapolation of end-point dose from data in Figure B.1

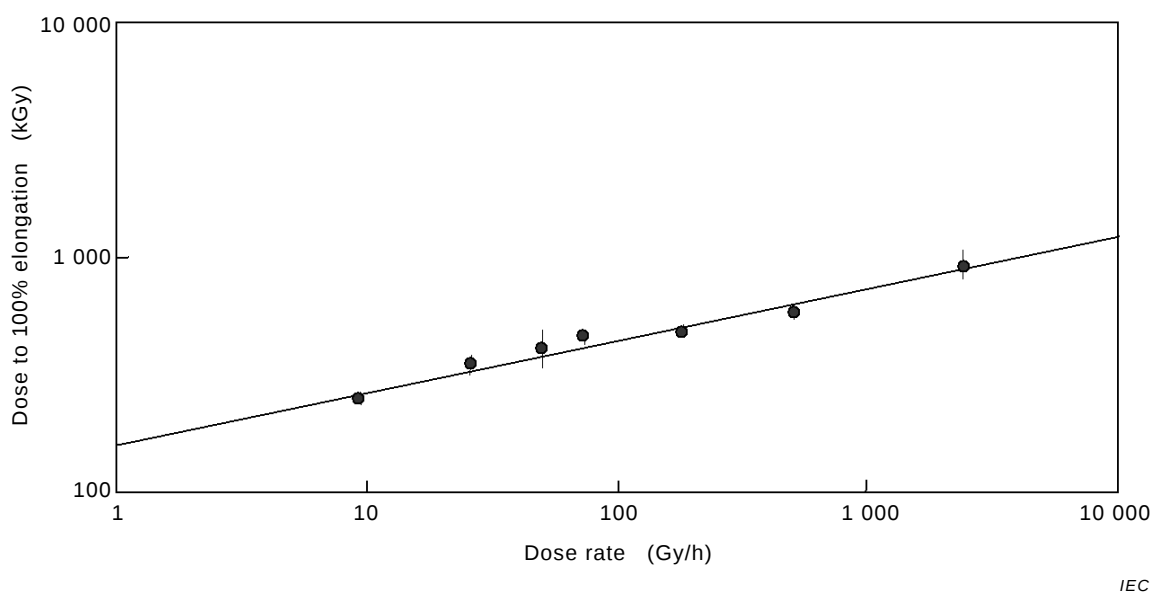


Figure B.3 – Dose required to reach 100 % elongation at 20 °C for an XLPE cable insulation material [11]

Annex C (informative)

Use of the superposition principle

The superposition procedure in thermal ageing uses time-dependent data taken under isothermal conditions at different temperatures. The higher temperatures are assumed to accelerate the degradation of properties in a uniform manner. Data can be shifted on the time axis to a single curve at the reference temperature by the application of a multiplicative shift factor (Figure C.1). In combined thermal-radiation environments, a similar procedure can be used to shift time dependent data obtained under constant temperature and constant dose rate; this is shown schematically in Figure C.2. By using elevated temperatures to accelerate degradation, data are obtained which are relevant to dose rates lower than those which are accessible experimentally.

In thermal ageing, the functional relationship between the shift factor $a(T)$ and the temperature often takes a simple form, such as the Arrhenius relationship. The empirically derived activation energy from such a functional relationship represents an effective activation energy for the overall thermal degradation.

For combined thermal-radiation ageing, the shift factors $a(T, \dot{D})$ which are determined from the time dependent data do not always show a simple functional relationship with temperature and dose rate. In some cases, an empirical relationship can be determined [2, 3] which enables extrapolation to lower dose rates to be carried out.

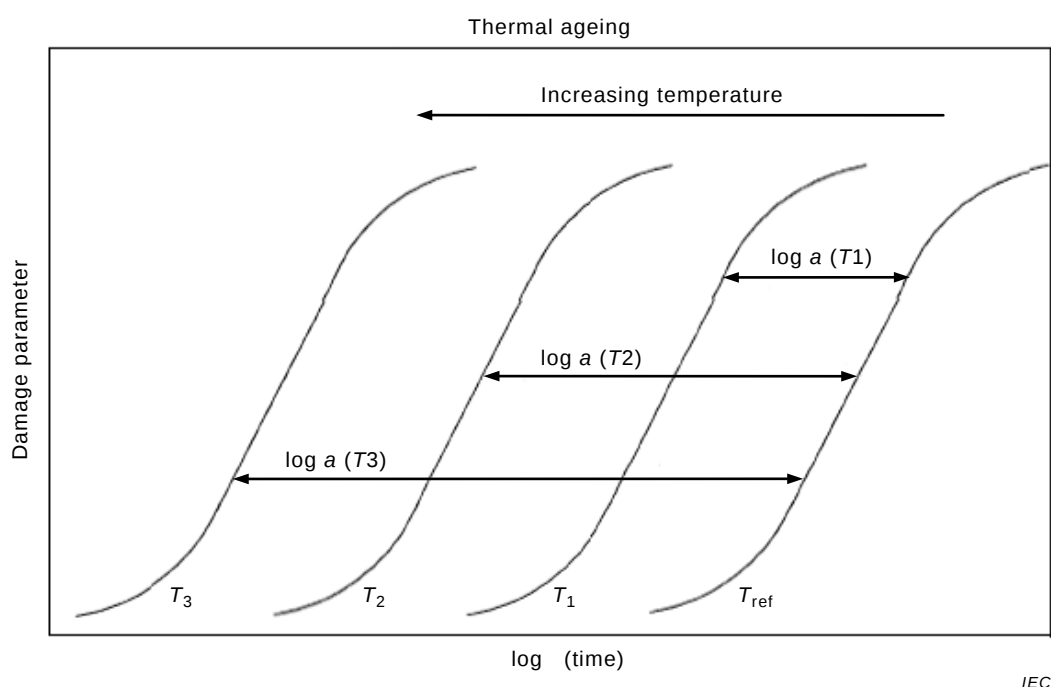


Figure C.1 – Schematic – Superposition principle for thermal ageing

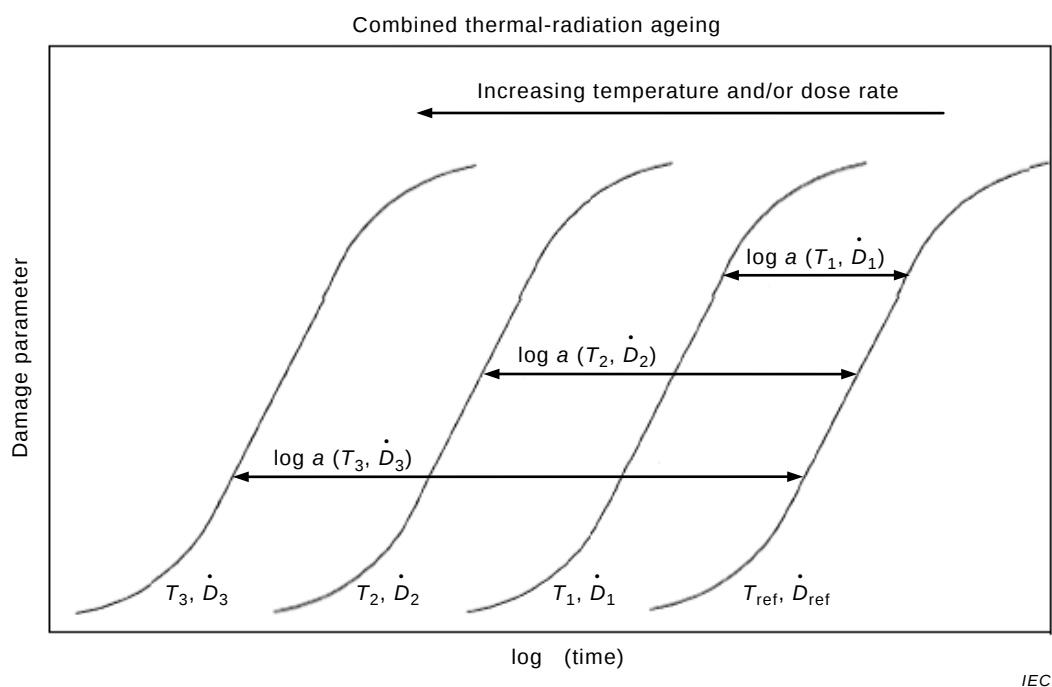


Figure C.2 – Schematic – Superposition principle for combined thermal-radiation ageing

Annex D (informative)

Examples of use of the superposition of time dependent data

D.1 Ethylene propylene (EPDM) elastomer

This is a formulated elastomer used as a seal material, where compression set has been used as the damage parameter. This material exhibits little temperature dependence (for $T < 90\text{ °C}$) under combined thermal-radiation ageing at dose rates in the range 35 Gy/h to 1 000 Gy/h [3]. Using the $a(T, \dot{D})$ values obtained in this dose rate range to estimate the model parameters shows that at low dose rates, where thermal effects dominate, the superposition model predicts a marked temperature dependence. Long-term tests at dose rates of 3,5 Gy/h indicate that the model can satisfactorily predict the behaviour of this seal material (Figure D.1).

Using the model to calculate the expected DED values as a function of dose rate shows that, for this material, DED is independent of dose rate over a wide dose rate range. By using data from tests carried out at elevated temperature, the degradation at 20 °C at dose rates down to $1,8 \times 10^{-3}$ Gy/h can be assessed (Figure D.2). Note that, in this material, thermal effects dominate at the lowest dose rates illustrating why there is a need for thermal ageing data when using the power law extrapolation method.

D.2 Nitrile elastomer

This material is also used as a seal but, unlike the EPDM elastomer of the previous example, it shows a marked temperature dependence under irradiation at dose rates in the region 100 Gy/h to 1 000 Gy/h [3]. The superposition model has been used to fit the data from this material and can be used to calculate DED values as a function of dose rate (Figure D.3). In this nitrile elastomer, degradation at 40 °C for dose rates <350 Gy/h is dominated by thermal degradation as indicated by the line with a slope of one on the plot of DED versus dose rate in Figure D.3.

D.3 Ethylene vinyl acetate (EVA) polymer

This is a dual layer EVA/EVA cable jacketing material which has been fitted to the empirical model. Unlike the previous two examples where the model parameter x took a value of 1, this material requires an x value of 0,7 to fit the data to the model [10]. A log-log plot of DED versus dose rate then shows a marked dose rate dependence even at high dose rates (Figure D.4); the slope of the plot at high dose rate will be $(1-x)$.

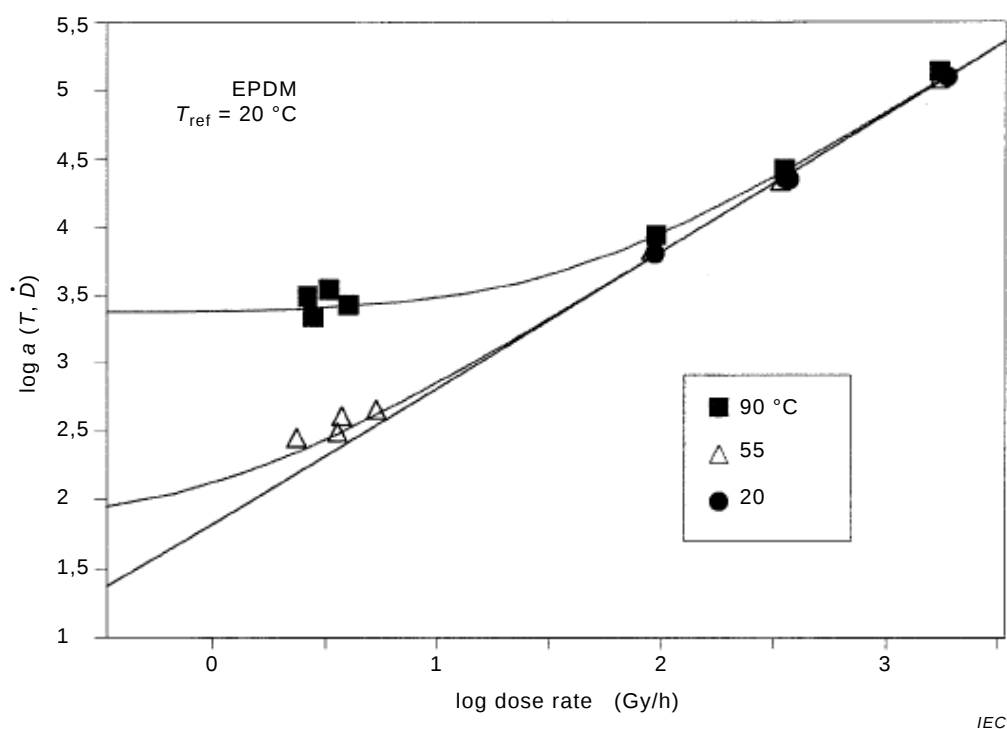


Figure D.1 – Experimental data for EPDM elastomer fitted to the superposition model

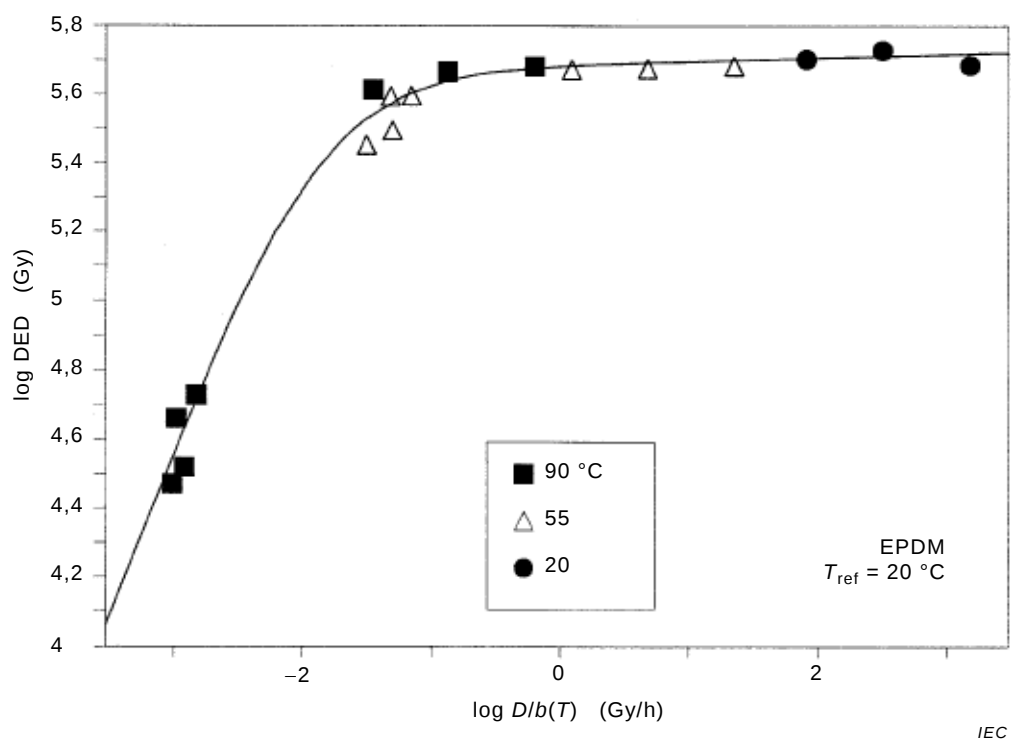


Figure D.2 – Calculated DED for 50 % compression set at 20 °C

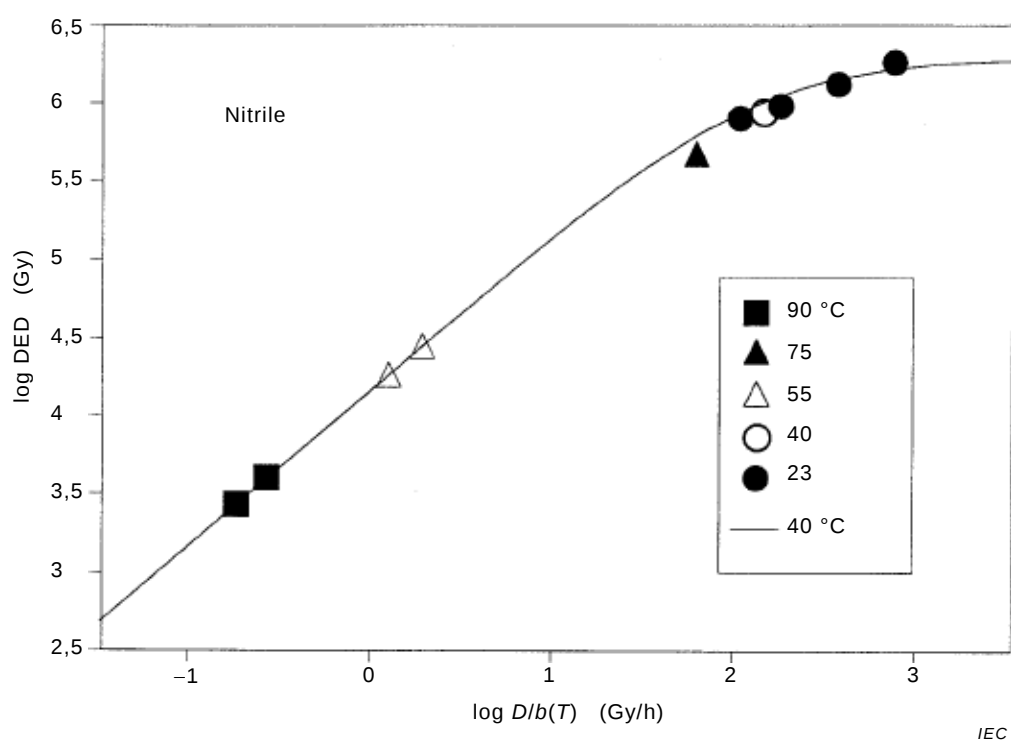


Figure D.3 – Calculated DED for 50 % compression set at 40 °C

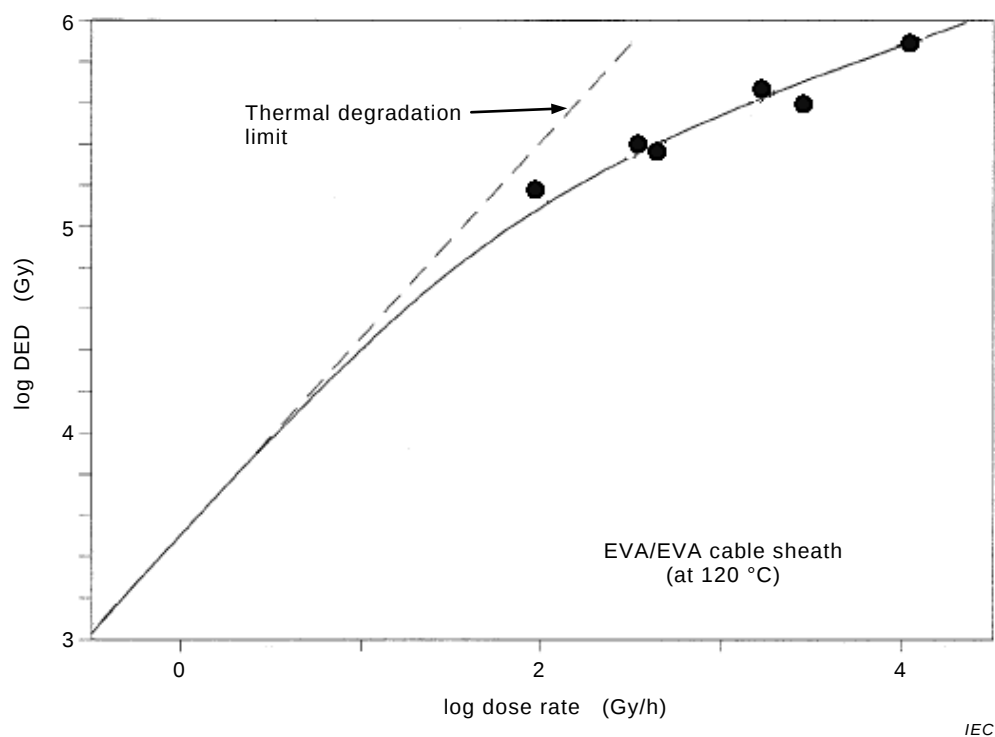


Figure D.4 – Calculated DED for $e/e_0 = 0,5$

Annex E (informative)

Examples of use of the superposition of dose to equivalent damage (DED) data

E.1 General

Some examples of the use of superposition of DED data are given in the following paragraphs. Numerous other examples are given in reference [12].

E.2 Neoprene cable jacket

Measurements of tensile elongation have been made on this material over a range of combined thermal-radiation environments [7]. Superposition of DED data has been carried out using shift factors determined by the activation energy for thermal ageing. For this particular material, superposition occurs for both homogeneous and heterogeneous data (Figure E.1). It is suggested that this arises because, in heterogeneous samples, cracks which originate in the oxidised surface regions can propagate through the less oxidised bulk material away from the surfaces. This would make the elongation relatively insensitive to the homogeneity of oxidation in the samples.

The superposed data in Figure E.1 can be seen to asymptotically approach the line representing thermal-only degradation, indicating that the thermal environment dominates the degradation in this material at dose rates <1 Gy/h at 50°C .

E.3 Chlorosulphonated polyethylene (CSPE) cable jacket

Data have been obtained for 6 different CSPE cable jacket materials [7]. All of the data from the different CSPE materials can be superposed on the same curve (Figure E.2), indicating that variations in degradation rate for these materials are relatively small.

E.4 Crosslinked polyolefin (XLPO) cable insulation

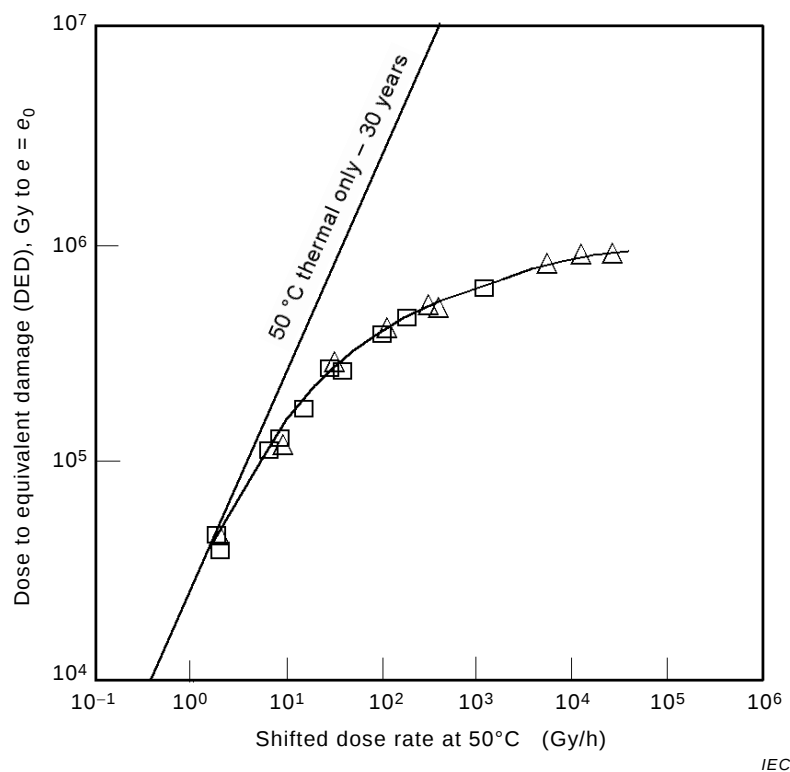
Data on XLPO cable insulation material has been obtained over a range of dose rates from 16 Gy/h to 5 kGy/h over a temperature range of 22°C to 120°C [7]. When these data are superposed using shift factors calculated from the activation energy for thermal only ageing, only those data at 60°C or higher superpose (Figure E.3). At lower temperatures, degradation is much more rapid than expected. This is an example of the reverse temperature effect which is now recognised to occur during radiation ageing of polymers that contain significant degrees of crystallinity. Many polyolefins and some EPR materials are known to exhibit this type of behaviour under combined radiation-thermal ageing conditions [7, 11].

E.5 Poly vinyl chloride (PVC) cable jacket

This particular PVC cable jacketing material has been studied extensively under combined radiation-thermal conditions [4, 13]. An activation energy of 96 kJ/mol yields excellent superposition of the data over a wide range of temperatures and dose rates. Unlike the examples shown in Clauses E.1 and E.2, this material exhibits complex dose rate effects. The superposed data have an unusual S-shaped curve where dose rate effects tend to decrease at low dose rates (Figure E.4).

In contrast to the two previous examples, the activation energy required for superposition does not equal the thermal only activation energy which is 142 kJ/mol. Detailed studies of the kinetics of degradation in this material have shown that the dose rate effects and enhanced

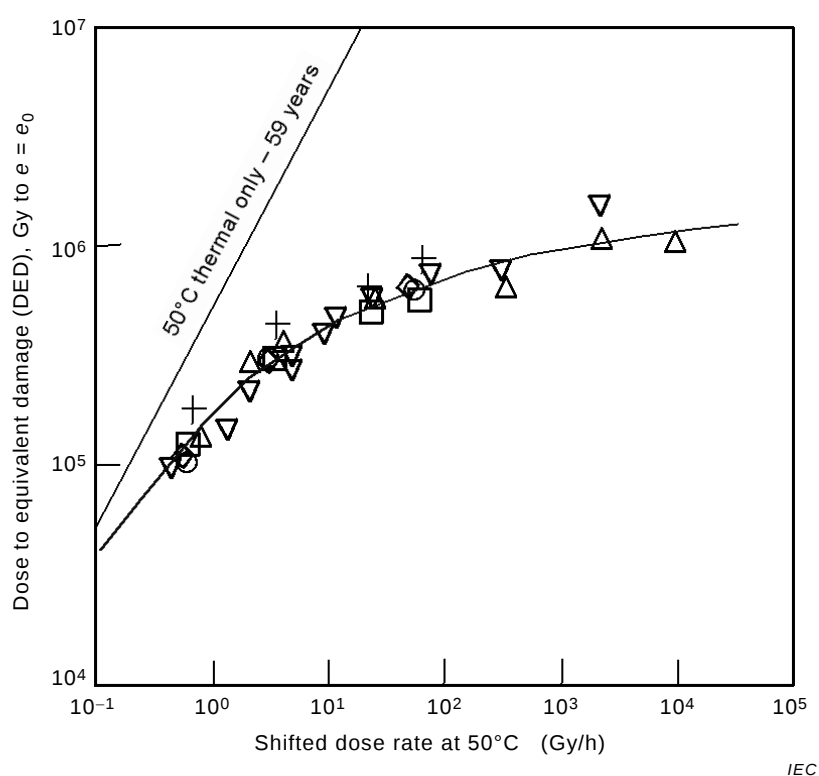
degradation at elevated temperatures are due to the rate-determining breakdown of hydroperoxide species produced under irradiation [13, 14]. The activation energy for this rate-determining step has been shown to be 96 kJ/mol, i.e. identical to the empirical value found from superposition. The shape of the superposed curve in Figure E.4 is also consistent with the theoretical modelling of the detailed kinetics of the chemical reactions involved.



Key

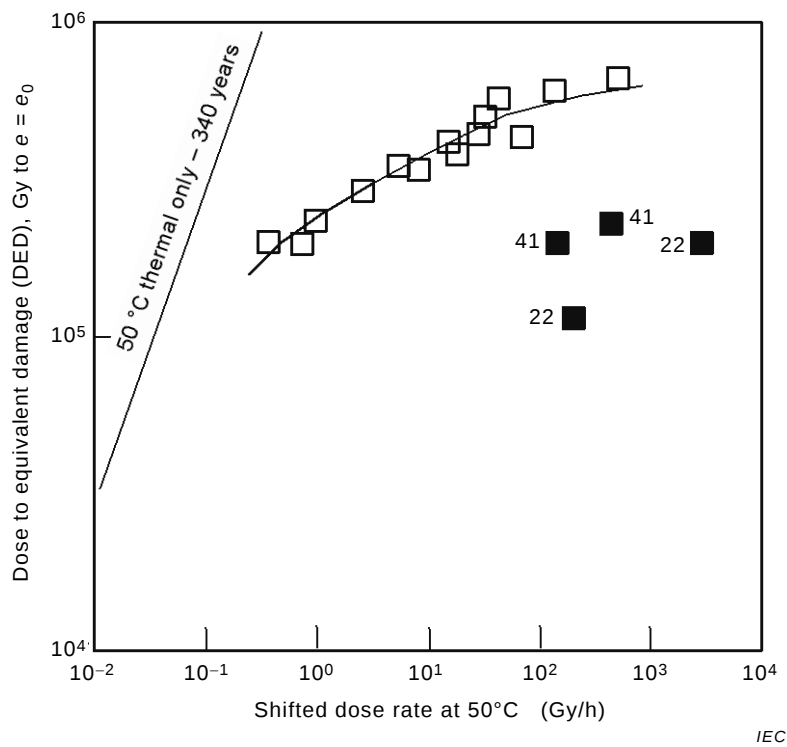
- heterogeneous oxidation
- △ homogeneous oxidation)

Figure E.1 – Superposition of DED data at 50 °C for a neoprene cable jacket material [7]



NOTE Each symbol type refers to a different CSPE formulation [7].

Figure E.2 – Superposition of DED data for several different CSPE cable jacket materials



Key

- γ radiation ageing data at ≥ 60 °C
- 41■ and 22■ data at 41 °C and 22 °C respectively)

Figure E.3 – Superposition of DED data for a XLPO cable insulation material [7]

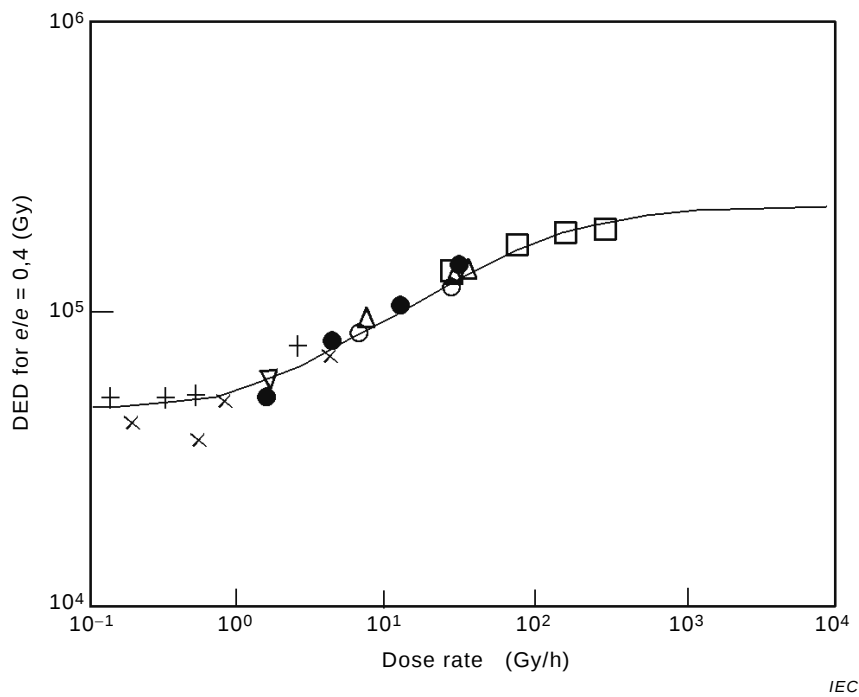


Figure E.4 – Superposition of DED data for PVC showing complex dose rate dependence – Homogeneous oxidation data only

Bibliography

- [1] WILSKI, H., *Prog. Colloid Polym. Sci.* (1975) 58 77, *Rad. Phys. Chem.* 29 (1987) 1-14
- [2] BURNAY, S.G. and HITCHON, J.W., in "*Influence of radiation on materials properties*": 13th Int. Symp. ASTM STP 956 (Part II), eds. F A Garner, CH Henager & N Igata, 1987 p.609
- [3] BURNAY, S.G., ACS Symposium Series No. 475 on "*Radiation Effects on Polymers*", p 524-533, eds. R. L. Clough & S. W. Shalaby, American Chemical Society (1991)
- [4] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *Polymer Degrad. & Stab.* 24 (1989) 137
- [5] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., "*Accelerated Aging Methods for Predicting Long-term Mechanical properties of Polymers*", in "*Irradiation Effects on Polymers*" eds. D. W. Clegg and A.A. Collyer, Elsevier Science Publishers LTD, Barking, UK (1991),
- [6] GILLEN, K.T., ASSINK, R.A. and BERNSTEIN, R., "*Nuclear energy Plant Optimization (NEPO) Final Report on Aging and Condition Monitoring of Low Voltage Cable Materials*", Sandia Labs. Report, SAND 2005-7331 (2005)
- [7] GILLEN, K.T. and BERNSTEIN, R., "*Review of Nuclear Power Plant Safety Cable Ageing Studies with recommendations for improved approaches and for future work*", Sandia Labs Report, SAND 2010-7266 (2010)
- [8] CELINA, M.C., GILLEN, K.T. and LINDGREN, E.R., "*Nuclear Power Plant Cable Materials: Review of Qualification and currently Available Aging Data for Margin Assessment in Cable Performance*", Sandia Labs. Report, SAND 2013-2388 (2013)
- [9] "*Assessing and Managing Cable Ageing in Nuclear Power Plants*", IAEA Nuclear Energy Series Report, NP-T-3.6 (2012)
- [10] BURNAY, S.G., unpublished data
- [11] BURNAY, S.G. and DAWSON, J., "*Reverse temperature effect during radiation ageing of XLPE cable insulation material*", in Int. Conf. on "Ageing studies and lifetime extension of materials", Oxford, UK (1999), Kluwe Press
- [12] YAMAMOTO, T. and MINAKAWA, T., '*The final report of the project "Assessment of cable ageing for nuclear power plant"*', Japan Nuclear Energy Safety Organisation, JNES-SS-0903 (2009)
- [13] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 2683
- [14] CLOUGH, R.L. and GILLEN, K.T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19 (1981) 2041

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	34
1 Domaine d'application.....	36
2 Références normatives	36
3 Généralités.....	36
4 Méthode d'extrapolation en loi de puissance	37
4.1 Description.....	37
4.2 Méthode d'essai.....	37
4.3 Détermination des paramètres du modèle	37
4.4 Limitations	39
5 Superposition de données dépendantes du temps	40
5.1 Description.....	40
5.2 Méthode d'essai	40
5.3 Détermination des paramètres du modèle	41
5.4 Limitations	44
6 Superposition de données de DDE.....	45
6.1 Description.....	45
6.2 Méthode d'essai	45
6.3 Évaluation.....	45
6.4 Limitations	46
Annexe A (informative) Comportement des matériaux polymères en environnements rayonnants	48
Annexe B (informative) Exemples d'utilisation de la méthode en loi de puissance.....	51
B.1 Généralités	51
B.2 Filaments de polypropylène	51
B.3 Polyéthylène réticulé (XLPE)	51
Annexe C (informative) Utilisation du principe de superposition	53
Annexe D (informative) Exemples d'utilisation de la superposition de données dépendantes du temps.....	55
D.1 Élastomère éthylène-propylène (EPDM).....	55
D.2 Élastomère nitrile	55
D.3 Polymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA)	55
Annexe E (informative) Exemples d'utilisation de la superposition de dose à la dose de dommage équivalent (DDE).....	58
E.1 Généralités	58
E.2 Enveloppe de câble en néoprène.....	58
E.3 Gaine de câble en polyéthylène chlorosulfoné (CSPE)	58
E.4 Isolation de câble en polyoléfine réticulé (XLPO)	58
E.5 Gaine de câble en polychlorure de vinyle (PVC).....	58
Bibliographie	62
Figure 1 – Interpolation de la dose de point limite (schématique), présentant une courbe d'allongement relatif à la rupture tracée en fonction de la dose avec interpolation des valeurs de DDE à 0,75 et 0,5	38
Figure 2 – Extrapolation de la dose de point limite à des débits de dose inférieurs (schématique) – Courbe de valeurs de DDE en fonction du débit de dose	39
Figure 3 – Limitations – Extrapolation de la DDE près de la limite de vieillissement thermique (schématique).....	40

Figure 4 – Détermination des facteurs de déplacement $a(T, 0)$ pour le vieillissement thermique	41
Figure 5 – Superposition des données pour obtenir la courbe maîtresse	42
Figure 6 – Détermination de l'énergie d'activation E	42
Figure 7 – Détermination des facteurs de déplacement $a(T, \dot{D})$ pour le vieillissement combiné chaleur-rayonnement, par rapport à la courbe maîtresse de la Figure 4.....	43
Figure 8 – Ajustement des valeurs expérimentales de $a(T, \dot{D})$ à l'Equation – modèle empirique (2)	44
Figure 9 – DDE calculée en utilisant l'Equation (5).....	44
Figure 10 – Valeurs de la DDE sous des conditions combinées chaleur-rayonnement (schématique).....	46
Figure 11 – Superposition de données de DDE (schématique)	46
Figure A.1 – Schéma illustrant les types d'effets de débit de dose qui peuvent se produire dans les matériaux polymères vieillis sous rayonnement	50
Figure B.1 – Allongement à la rupture de polypropylène irradié dans l'air (tiré de [10])	51
Figure B.2 – Extrapolation de la dose de point limite d'après les données de la Figure B.1	52
Figure B.3 – Dose exigée pour atteindre 100 % d'allongement à 20 °C pour un matériau d'isolation de câble XLPE [11].....	52
Figure C.1 – Schématique – Principe de superposition pour le vieillissement thermique	53
Figure C.2 – Schématique – Principe de superposition pour le vieillissement combiné chaleur-rayonnement	54
Figure D.1 – Données expérimentales pour un élastomère EPDM ajustées au modèle de superposition	56
Figure D.2 – DDE calculée pour des caractéristiques de compression de 50 % à 20 °C.....	56
Figure D.3 – DDE calculée pour des caractéristiques de compression de 50 % à 40 °C.....	57
Figure D.4 – DDE calculée pour $e/e_0 = 0,5$	57
Figure E.1 – Superposition de données de DDE pour un matériau de gaine de câble en néoprène [7]	59
Figure E.2 – Superposition de données de DDE pour plusieurs matériaux de gaine de câble CSPE différents.....	60
Figure E.3 – Superposition de données de DDE pour un matériau d'isolation de câble XLPO [7]	61
Figure E.4 – Superposition de données de DDE d'un PVC présentant une dépendance complexe au débit de dose – Données d'oxydation homogène uniquement	61

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DU VIEILLISSEMENT A LONG TERME SOUS RAYONNEMENT DANS LES POLYMÈRES –

Partie 2: Méthodes pour prédire le vieillissement à faible débit de dose

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, l'IEC – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de l'IEC"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à l'IEC, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de l'IEC, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La tâche principale des comités d'études de l'IEC est l'élaboration des Normes internationales. Exceptionnellement, un comité d'études peut proposer la publication d'une spécification technique

- lorsqu'en dépit de maints efforts, l'accord requis ne peut être réalisé en faveur de la publication d'une Norme internationale, ou
- lorsque le sujet en question est encore en cours de développement technique ou quand, pour une raison quelconque, la possibilité d'un accord pour la publication d'une Norme internationale peut être envisagée pour l'avenir mais pas dans l'immédiat.

Les spécifications techniques font l'objet d'un nouvel examen trois ans au plus tard après leur publication afin de décider éventuellement de leur transformation en Normes internationales.

L'IEC TS 61244-2, qui est une spécification technique, a été établie par le comité d'études 112 de l'IEC: Evaluation et qualification des systèmes et matériaux d'isolement électrique.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition, publiée en 1996. Cette édition constitue une révision technique.

Cette édition inclut les modifications techniques majeures suivantes par rapport à l'édition précédente:

- a) exemples et informations de fond déplacés dans les annexes;
- b) exemples mis à jour avec les dernières références.

Le texte de cette spécification technique est issu des documents suivants:

Projet d'enquête	Rapport de vote
112/288/DTS	112/305/RVC

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette spécification technique.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série IEC 61244, publiées sous le titre général *Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les polymères*, peut être consultée sur le site web de l'IEC.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- transformée en Norme internationale,
- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

DÉTERMINATION DU VIEILLISSEMENT A LONG TERME SOUS RAYONNEMENT DANS LES POLYMÈRES –

Partie 2: Méthodes pour prédire le vieillissement à faible débit de dose

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC TS 61244, qui est une spécification technique, s'applique aux procédures de prévision du vieillissement des matériaux polymères à faible débit de dose.

Il s'agit de présenter trois méthodes qui peuvent être utilisées pour extrapoler, à de faibles débits de dose typiques des conditions de service, des données obtenues à partir d'expériences à débit de dose élevé. Ces méthodes supposent qu'une oxydation homogène a été réalisée dans les conditions d'essai. Les techniques décrites dans les articles suivants sont des méthodes qui se sont révélées utiles pour une gamme de matériaux élastomères et thermoplastiques. Les méthodes exigent un nombre considérable de données d'essai pour permettre de faire des prédictions dans des conditions de faible débit de dose.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

IEC 60544-2, *Matériaux isolants électriques – Détermination des effets des rayonnements ionisants sur les matériaux isolants – Partie 2: Méthodes d'irradiation et d'essai*

IEC 61244-1, *Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les polymères – Partie 1: Techniques pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion*

3 Généralités

Les lignes directrices de l'IEC 60544-2 doivent être suivies pour choisir les types d'éprouvettes, la source de rayonnement, la dosimétrie et le contrôle de température. Toutes les irradiations doivent être réalisées dans l'air ou à surpression constante d'oxygène, bien que, comme noté dans l'IEC 61244-1, les techniques de surpression d'oxygène comportent un certain risque de trop vieillir les échantillons. L'homogénéité de l'oxydation à travers l'épaisseur du spécimen peut être vérifiée à l'aide de techniques de profilage telles que celles décrites dans l'IEC 61244-1. Le rapport d'essai doit contenir les détails de la source d'irradiation, le débit de dose, l'atmosphère, la température, le type d'échantillon et l'épaisseur.

Toutes les méthodes décrites exigent un grand nombre de données obtenues sur des durées considérables. Chaque méthode s'est révélée d'utilisation pratique dans ses limites, mais aucune méthode ne peut être utilisée lorsqu'il y a plus d'un mécanisme opérant avec différentes énergies d'activation apparentes.

La méthode d'extrapolation en loi de puissance (Article 4) est la plus simple des techniques de prédiction et exige la plus faible quantité de données expérimentales. Cette méthode ne peut pas être utilisée pour des débits de dose suffisamment faibles pour que le vieillissement thermique domine, mais elle apparaît valide pour l'extrapolation de données obtenues à des

températures proches de l'ambiante (20 °C à 30 °C) pour des polymères tels que les polyoléfines.

En raison du nombre limité des données en cause, il convient d'être prudent en extrapolant par plus d'un facteur 10 dans le débit de dose.

Les deux méthodes de superposition peuvent utiliser des données obtenues sous vieillissement thermique/par rayonnement et permettent de prédire le comportement en régime de débit de dose où la dégradation thermique est importante, mais exigent beaucoup plus de données expérimentales que la méthode d'extrapolation en loi de puissance. La superposition de données dépendantes du temps (Article 5) ne s'applique pas à tous les matériaux. Par exemple, elle ne peut pas être utilisée avec des matériaux qui présentent des effets complexes de débit de dose. Lorsqu'elle est applicable, la méthode se prête au calcul des effets de conditions assez complexes température-débit de dose. La superposition de données DDE (dose de dommage équivalent) (Article 6) peut être utilisée pour la plupart des matériaux mais, comme toutes les procédures, elle ne peut pas être utilisée pour extrapoler à travers les transitions thermiques du polymère.

Le comportement général des matériaux polymères vieillis dans des environnements sous rayonnement est décrit à l'Annexe A.

4 Méthode d'extrapolation en loi de puissance

4.1 Description

Cette méthode repose sur l'extrapolation des données de vieillissement sous rayonnement obtenues dans des conditions isothermes dans l'air ou en surpression d'oxygène sur une gamme de débits de dose. La limite supérieure de débit de dose est telle que des conditions d'oxydation homogène sont réalisées. Les données d'essai obtenues à différents débits de dose sont utilisées pour déterminer les critères de point limite qui sont extrapolés graphiquement au débit de dose en service.

4.2 Méthode d'essai

Le débit de dose maximal auquel une oxydation homogène se produit dans le matériau en essai doit être évalué. Les informations présentes dans la documentation peuvent être utilisées pour estimer le débit de dose maximal ou calculer ou mesurer l'épaisseur de la couche d'oxydation (IEC 61244-1). Une fois que le débit de dose maximal a été établi, au moins deux autres débits de dose (trois de préférence) doivent être choisis, de telle sorte que la gamme de débits de dose couvre au moins un ordre de grandeur.

Pour chacun des débits de dose sélectionnés, des échantillons de polymère doivent être exposés au rayonnement pendant au moins quatre durées de vieillissement et la propriété sensible à la dégradation du matériau mesurée.

NOTE S'agissant des matériaux d'isolation de câble, la propriété mesurée est en général l'allongement à la rupture. Pour les matériaux utilisés pour les joints, le taux de compression s'avère plus approprié. Les propriétés suggérées pour d'autres types de composants sont données dans l'IEC 60544-2.

4.3 Détermination des paramètres du modèle

Le paramètre de dommage mesuré est tracé en fonction de la dose absorbée afin d'établir le point limite à chaque débit de dose. Un certain nombre de critères de point limite peuvent être interpolés à partir du graphique (Figure 1). En règle générale, il peut s'agir de la réduction de l'allongement à la rupture e à 100 % ou 50 % en valeur absolue. Un nombre suffisant de doses absorbées doit être utilisé pour pouvoir établir le critère de point limite sans extrapolation.

La dose à laquelle le critère de point limite est atteint, c'est-à-dire la dose de dommage équivalent (DDE), est tracée en fonction du débit de dose sur une courbe log/log (Figure 2). Pour la plupart des polymères de la région dominée par le rayonnement, cette courbe s'avère être linéaire, avec une pente n , ce qui permet une extrapolation à des débits de dose inférieurs [1]¹. La dose de point limite est alors donnée par

$$DDE = K \cdot \dot{D}^n \quad (1)$$

où

$\dot{D}$ est le débit de dose;

K et n sont des constantes empiriques spécifiques du matériau soumis à essai. La valeur du paramètre n est < 1 et en général comprise entre 0 et 0,4.

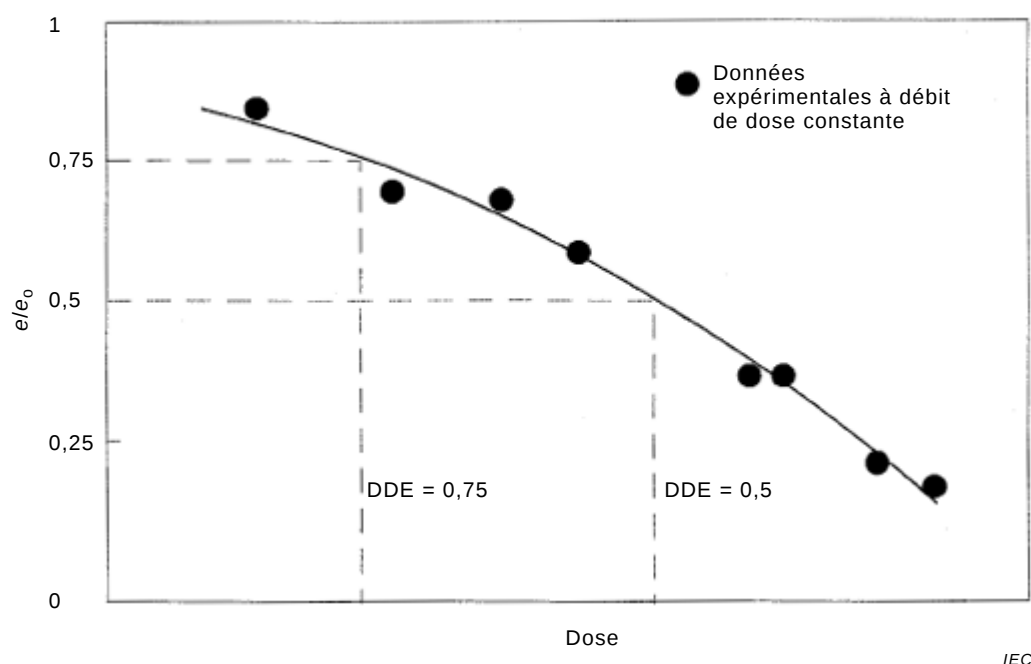
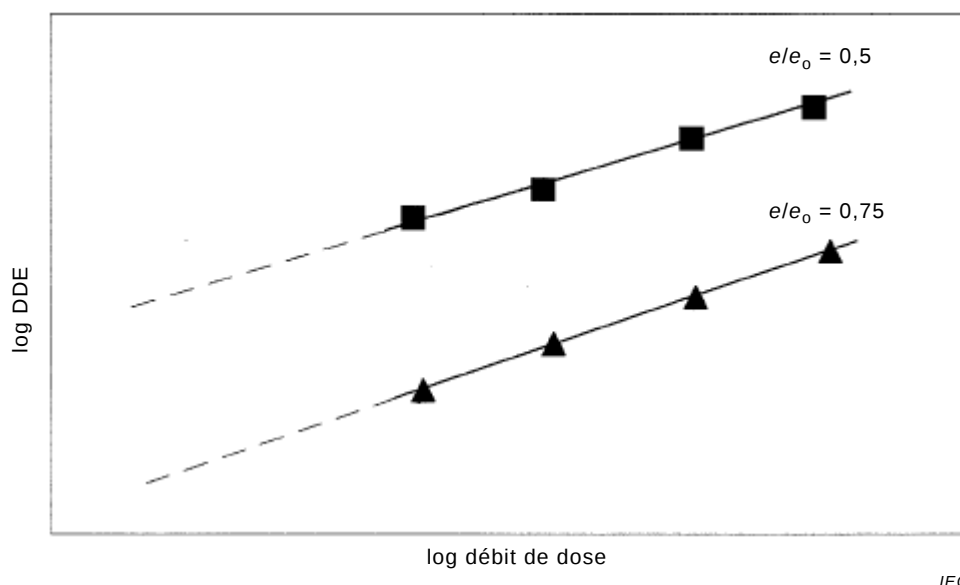


Figure 1 – Interpolation de la dose de point limite (schématique), présentant une courbe d'allongement relatif à la rupture tracée en fonction de la dose avec interpolation des valeurs de DDE à 0,75 et 0,5

¹ Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.



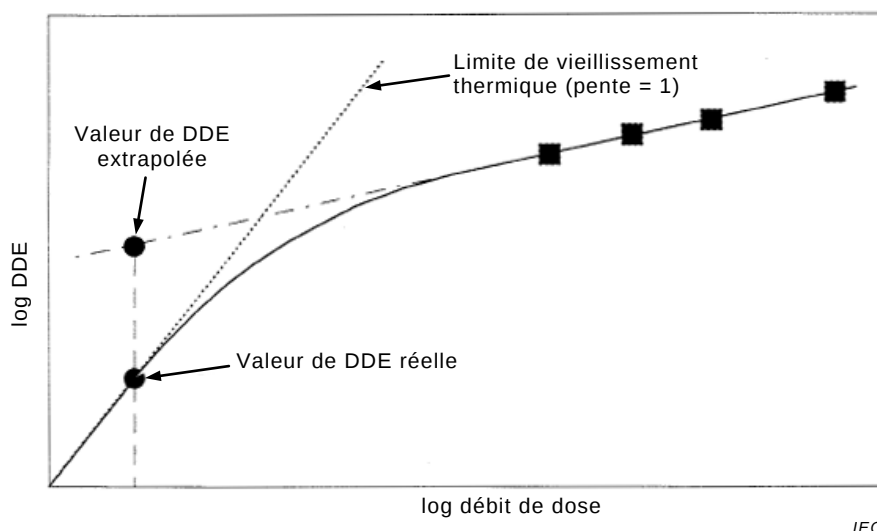
IEC

NOTE La pente de la courbe pour chaque critère de point limite est le paramètre n .

Figure 2 – Extrapolation de la dose de point limite à des débits de dose inférieurs (schématique) montrant des valeurs de DDE en fonction du débit de dose

4.4 Limitations

Cette procédure peut être une méthode utile pour évaluer le comportement de certains polymères à faibles débits de dose, mais, en se référant à la Figure A.1, ses limitations potentielles sont immédiatement visibles. Pour tous les matériaux, elle n'est plus valable à des débits de dose suffisamment faibles pour que le vieillissement thermique devienne dominant (Figure 3). Sur une courbe log-log de la DDE en fonction du débit de dose utilisé pour l'extrapolation, la limite du vieillissement thermique est représentée par une droite de pente = 1, c'est-à-dire des conditions à temps constant, alors que la pente de la courbe des données extrapolées est généralement < 1 . L'extrapolation à des débits de dose dans la région à dominance thermique donne des valeurs élevées peu réalistes pour la DDE prédite. Ce problème peut être partiellement pris en compte si des données distinctes de vieillissement thermique sont disponibles, qui permettraient la détermination du seul résultat thermique approprié. Si les données additionnelles indiquent que les effets thermiques domineront, les résultats thermiques peuvent être utilisés pour les prédictions. De même, la méthode d'extrapolation en loi de puissance ne peut pas être utilisée pour des matériaux qui présentent des effets complexes de débit de dose tels que la courbe log-log de la DDE en fonction du débit de dose n'est pas linéaire.



NOTE L'extrapolation à l'aide du paramètre n donne des estimations bien plus élevées de la DDE si les extrapolations sont déterminées à proximité de la limite de vieillissement thermique.

Figure 3 – Limitations – Extrapolation de la DDE près de la limite de vieillissement thermique (schématique)

Bien que la méthode d'extrapolation linéaire suppose que des conditions d'oxydation homogène ont été obtenues dans toutes les expériences, elle apparaît toutefois utile dans certains matériaux à des débits de dose où l'on s'attend à une oxydation hétérogène. Cela peut se produire parce que les fissures produites dans la fine couche de surface oxydée peuvent alors se propager dans la masse du matériau non oxydé, de sorte que les propriétés macroscopiques observées sont déterminées par la dégradation dans cette couche de surface.

Quelques exemples d'utilisation de la méthode d'extrapolation en loi de puissance sont donnés à l'Annexe B.

5 Superposition de données dépendantes du temps

5.1 Description

La seconde méthode que l'on peut utiliser pour extrapoler à de plus faibles débits de dose fait usage de données additionnelles obtenues à des températures élevées sous irradiation. La méthode utilise le principe de superposition qui a été utilisé de façon extensive pour le vieillissement thermique (superposition temps-température). Dans cette méthode, elle est étendue à la superposition temps-température-débit combinée aux environnements combinés chaleur-rayonnement [2, 3]. Le principe de base de la technique de superposition est décrit à l'Annexe C.

5.2 Méthode d'essai

Les données doivent être obtenues à au moins trois débits de dose, et à au moins deux (de préférence trois) températures à chacun de ces débits de dose. Pour chacune de ces conditions de température-débit de dose, les mesures doivent être réalisées à au moins trois temps différents. De plus, des données de vieillissement thermiques sur un matériau non irradié doivent être obtenues pour au moins trois températures. Il s'agit de l'ensemble de données minimal pour cette méthode. Une évaluation plus précise des paramètres du modèle est obtenue si plus de données sont disponibles.

5.3 Détermination des paramètres du modèle

Le modèle reposant sur la superposition de données dépendantes du temps est décrit par la relation semi-empirique suivante entre le facteur de déplacement de superposition $a(T, \dot{D})$, la température et le débit de dose [3]. Cela s'est révélé être utile pour un certain nombre de polymères:

$$a(T, \dot{D}) = \exp \left\{ -E/R (1/T - 1/T_{\text{ref}}) \right\} [1 + k \cdot \dot{D}^x \cdot \exp \{ Ex/R (1/T - 1/T_{\text{ref}}) \}] \quad (2)$$

où

T est la température en Kelvin;

T_{ref} est la température de référence, c'est-à-dire la température à laquelle $a(T, 0) = 1$. Pour faciliter l'évaluation, T_{ref} est généralement choisie comme l'une des températures utilisées dans les mesures de vieillissement combiné chaleur-rayonnement.

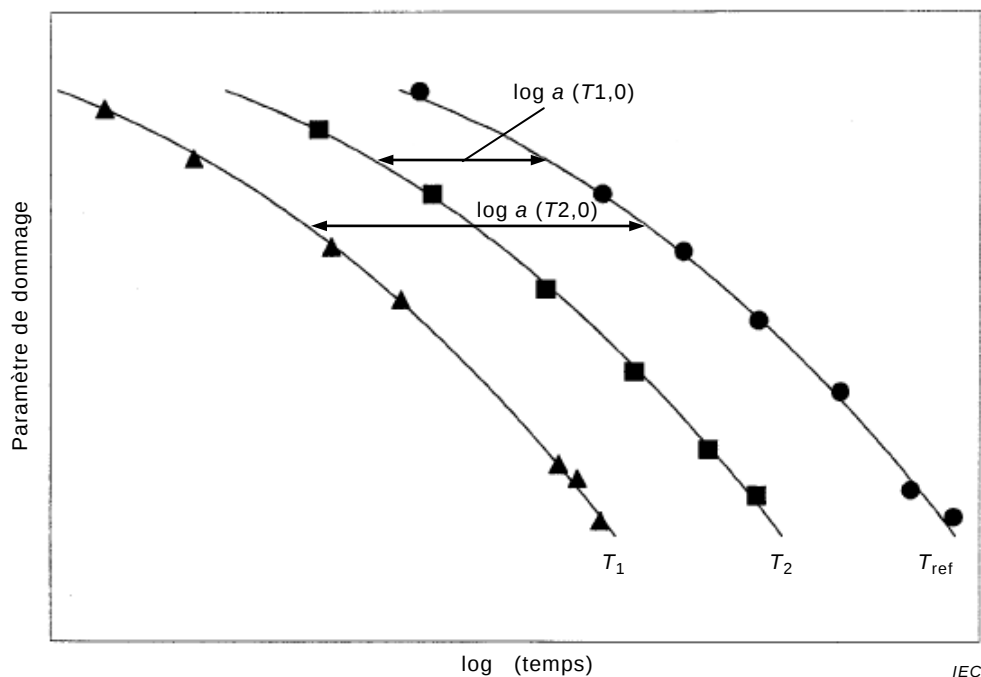
$\dot{D}$ est le débit de dose;

R est la constante de gaz ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

E, k et x sont les paramètres du modèle. Le paramètre E est la valeur de l'énergie d'activation pour le seul vieillissement thermique. Les paramètres k et x sont indépendants de la température et du débit de dose, et sont déterminés en fixant les valeurs de $a(T, \dot{D})$ obtenues de manière expérimentale grâce à l'équation ci-dessus.

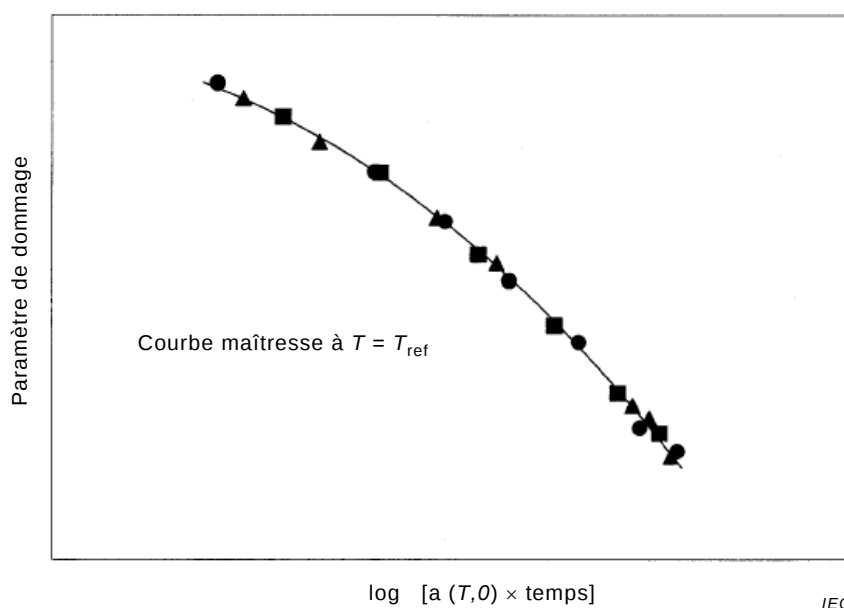
Les paramètres de modèle E, k et x sont déterminés en plusieurs étapes (comme illustré de la Figure 4 à la Figure 8).

La première étape de l'évaluation consiste à superposer les courbes du paramètre de dommage en fonction du $\log(\text{temps})$ obtenu pour le seul vieillissement thermique, de manière à obtenir une courbe maîtresse (Figures 4 et 5).



NOTE Les courbes représentent les mesures d'un paramètre de dommage (allongement à la rupture, par exemple) en fonction de la durée de vieillissement à trois températures différentes, dont l'une est la température de référence T_{ref} .

Figure 4 – Détermination des facteurs de déplacement $a(T,0)$ pour le vieillissement thermique



NOTE Les données expérimentales sont superposées en utilisant les valeurs de $a(T,0)$ indiquées à la Figure 4 pour former une courbe maîtresse.

Figure 5 – Superposition des données pour obtenir la courbe maîtresse

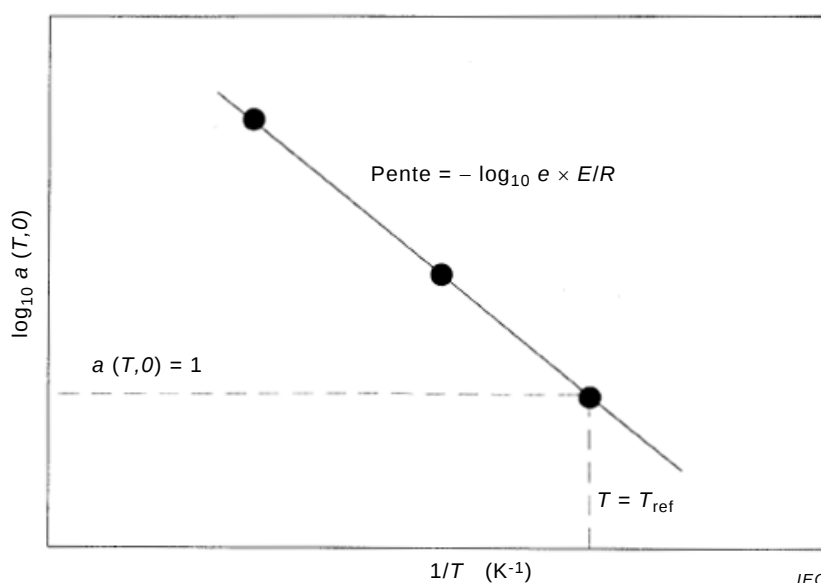
Si $\dot{D} = 0$, l'Equation (2) est simplifiée en relation d'Arrhenius:

$$a(T,0) = \exp \left\{ -E/R \left(1/T - 1/T_{ref} \right) \right\} \quad (3)$$

où

$a(T,0)$ est le facteur de déplacement pour le seul vieillissement thermique.

Les valeurs du facteur de déplacement $a(T,0)$ exigé pour superposer les données à chaque température peuvent alors être tracées en fonction de $1/T$, où T est la température en Kelvin (Figure 6). L'énergie d'activation E pour la seule dégradation thermique est alors déterminée à partir de la pente de la droite en utilisant l'Equation (3).



NOTE Les facteurs de déplacement $a(T,0)$ sont tracés en fonction de $1/T$ afin de déterminer le paramètre E .

Figure 6 – Détermination de l'énergie d'activation E

Dans la deuxième étape de l'évaluation, les données dépendantes du temps obtenues dans les conditions de vieillissement combiné chaleur-rayonnement sont superposées sur la courbe maîtresse conformément à la Figure 7. Les facteurs de déplacement $a(T, \dot{D})$, à la température T et au débit de dose $\dot{D}$, exigés pour superposer les données, sont déterminés pour chaque condition température-débit de dose. A ce stade de l'évaluation, les valeurs du facteur de déplacement $a(T, \dot{D})$ sont connues pour la matrice de températures et de débits de dose utilisés.

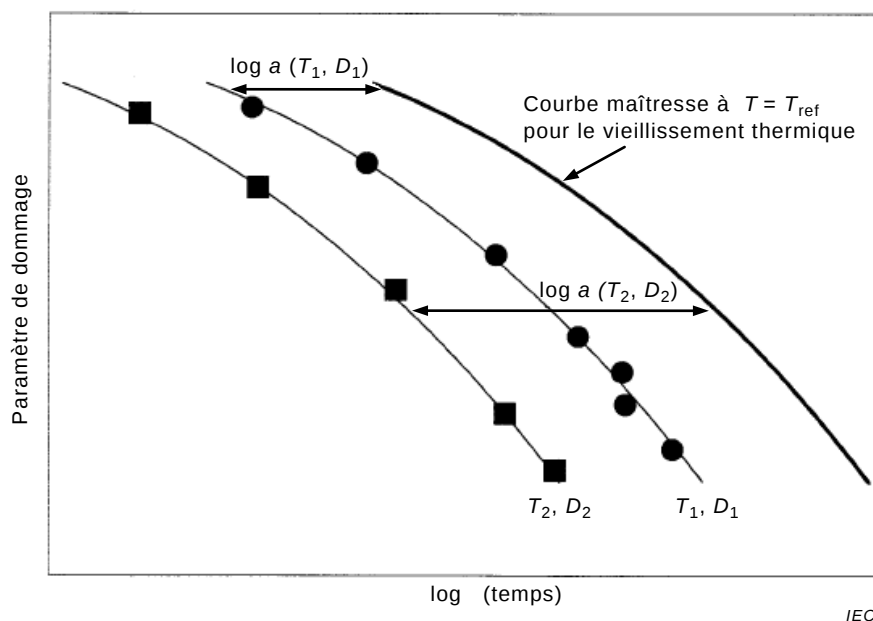


Figure 7 – Détermination des facteurs de déplacement $a(T, \dot{D})$ pour le vieillissement combiné chaleur-rayonnement, par rapport à la courbe maîtresse de la Figure 4

Les valeurs de $a(T, \dot{D})$ sont alors tracées en fonction du débit de dose $\dot{D}$ sur une courbe log-log (Figure 8). La pente limite de cette courbe à des débits de dose élevés est le paramètre x , étant donné que pour la condition $T = T_{ref}$, l'Equation (2) est simplifiée en

$$a(T_{ref}, D) = 1 + k \cdot \dot{D}^x \quad (4)$$

En règle générale, le paramètre x prend la valeur $x \leq 1$. Le paramètre k détermine la position de la courbe sur l'axe des débits de dose.

Ayant déterminé les paramètres E , k et x à partir des données expérimentales, le modèle empirique peut être utilisé pour calculer la DDE aux plus faibles débits de dose ou aux plus faibles températures. Elle peut être déterminée en utilisant l'équation:

$$DDE = \dot{D} \cdot t_m / a(T, \dot{D}) \quad (5)$$

où

t_m est le temps exigé pour atteindre le niveau de dommage choisi aux conditions de référence de $T = T_{ref}$ et $D = 0$ (c'est-à-dire sur la courbe maîtresse);

$a(T, \dot{D})$ est calculé à partir de l'Equation (2). Cela est montré dans la Figure 9; la pente limite de la courbe log-log de la DDE en fonction du débit de dose est $(1-x)$ aux débits de dose élevés.

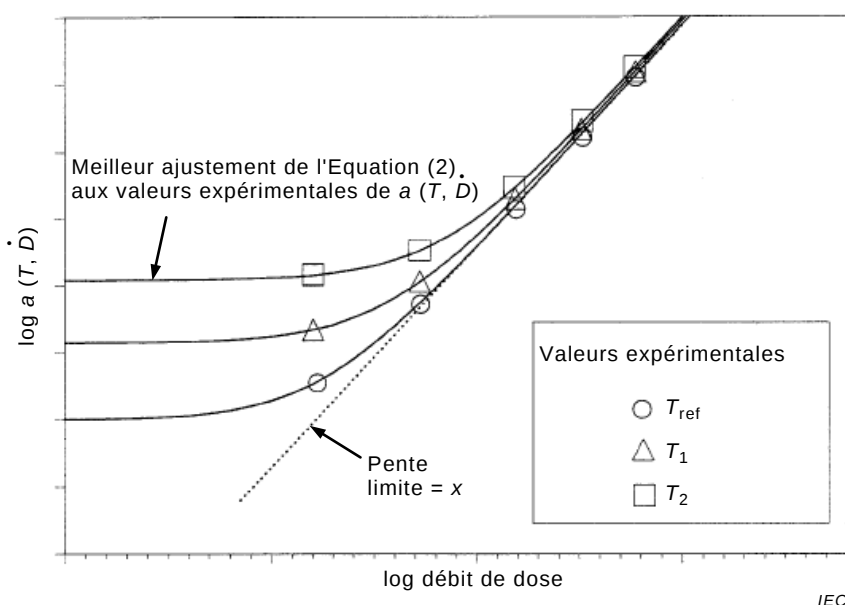


Figure 8 – Ajustement des valeurs expérimentales de $a(T, \dot{D})$ à l'Equation – modèle empirique (2)

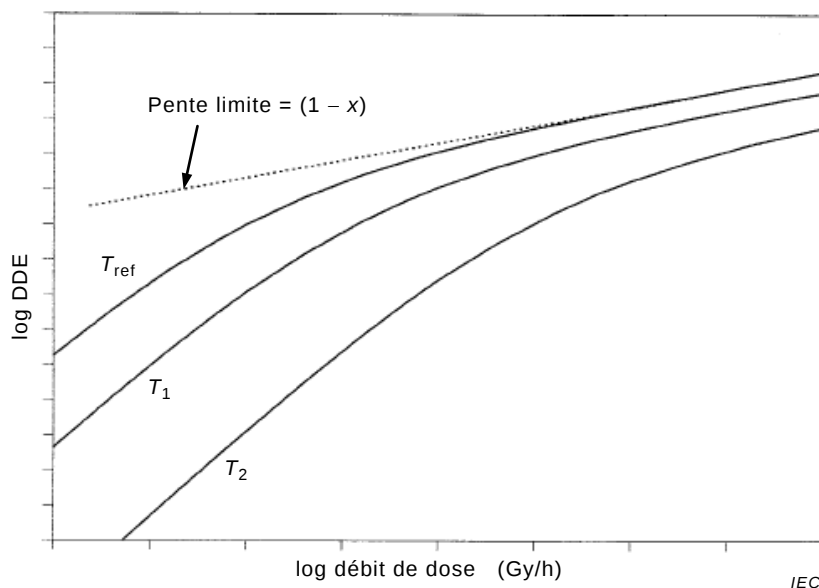


Figure 9 – DDE calculée en utilisant l'Equation (5)

5.4 Limitations

Malgré sa nature semi-empirique, la forme générale du modèle de superposition (Equation (2)) s'est révélée être pratique d'utilisation dans les environnements sous rayonnements pour une gamme de composants polymères, et s'avère particulièrement utile pour les matériaux élastomères. Quelques exemples d'utilisation du modèle sont donnés à l'Annexe D.

Ce modèle empirique ne peut être utilisé que pour les matériaux où la forme du paramètre de dommage en fonction de la courbe $\log(\text{temps})$ ne change pas avec la température et le débit de dose. En pratique, cela limite son utilisation aux matériaux où un seul mécanisme, par exemple l'oxydation, domine à la fois la dégradation thermique et celle sous rayonnement. Si la forme de la courbe change, la superposition des données n'est pas possible et la méthode ne peut pas être utilisée. La procédure peut de façon satisfaisante modéliser le changement dans la DDE au fur et à mesure que le matériau passe de la région dominée par le

rayonnement à la région à dominance thermique à faible débit de dose, mais ne peut pas être utilisée pour les matériaux qui présentent des effets complexes de débit de dose. La procédure ne doit pas être utilisée pour extrapoler au travers d'une transition thermique du polymère.

6 Superposition de données de DDE

6.1 Description

Cette procédure utilise également les données obtenues sous vieillissement combiné chaleur-rayonnement. Dans ce cas, la superposition temps-température-débit de dose est appliquée aux courbes de log DDE en fonction de log (débit de dose) plutôt qu'au paramètre de dommage en fonction de log (temps). Les facteurs de déplacement pour la superposition de la DDE en fonction des données de débit de dose dépendent de la température uniquement et sont déterminés par la relation d'Arrhenius [4]. Cette méthode peut être appliquée à une large gamme de matériaux, comprenant ceux pour lesquels la superposition des données dépendantes du temps est inappropriée.

6.2 Méthode d'essai

Les mesures du paramètre de dommage en fonction de la dose à plusieurs débits de dose et à au moins deux températures sont nécessaires pour procéder à la superposition. Des données suffisantes doivent être obtenues à chaque condition de température-débit de dose pour la valeur de DDE à déterminer sans extrapolation. La DDE peut être évaluée pour un certain nombre de niveaux de dommage.

6.3 Évaluation

Pour chaque condition de température-débit de dose, la valeur de la DDE est déterminée à partir d'une courbe de paramètre de dommage en fonction de la dose (voir la Figure 1). Ces valeurs de DDE sont alors tracées en fonction de log (débit de dose), en notant toutes les données faisant l'objet des effets de DLO (Figure 10). Les points de données sont déplacés horizontalement sur l'axe de débit de dose (Figure 11) en utilisant les facteurs de déplacement $a(T)$ calculés à partir de la relation d'Arrhenius (Equation (6)) avec une énergie d'activation égale à celle du seul vieillissement thermique.

$$a(T) = \exp \{-E/R (1/T - 1/T_{\text{ref}})\} \quad (6)$$

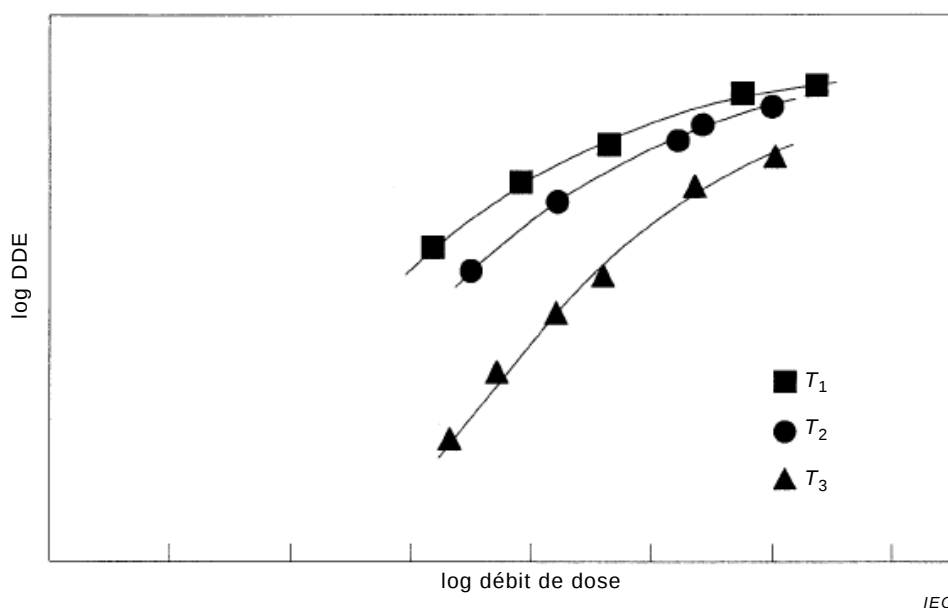
où

E est l'énergie d'activation;

T est la température en Kelvin;

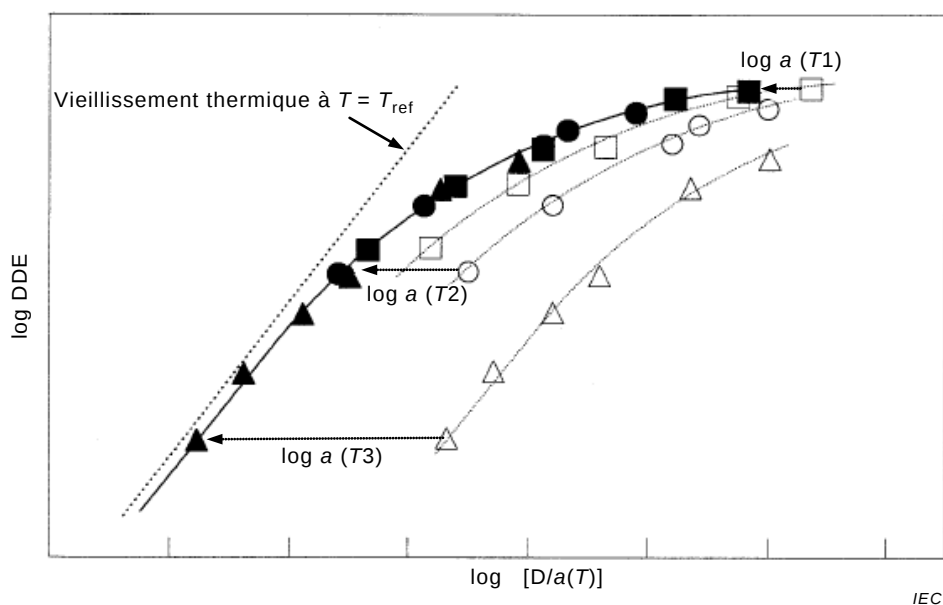
R est la constante de gaz (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹);

T_{ref} est la température de référence.



NOTE Les valeurs de la DDE pour trois températures différentes ont été déterminées à partir des courbes du paramètre de dommage en fonction de la durée de vieillissement, comme illustré à la Figure 1.

Figure 10 – Valeurs de la DDE sous des conditions combinées chaleur-rayonnement (schématique)



NOTE Les valeurs de DDE présentées à la Figure 10 ont été déplacées sur l'axe log (débit de dose) selon les facteurs de déplacement $a(T)$, déterminés à partir du seul vieillissement thermique.

Figure 11 – Superposition de données de DDE (schématique)

La courbe superposée de la DDE en fonction du débit de dose permet de prévoir la DDE à des débits de dose plus faibles que ceux qui peuvent être obtenus de manière expérimentale.

6.4 Limitations

Bien que cette procédure puisse être utilisée de façon satisfaisante pour extrapoler les données dans la région dominée par le rayonnement et dans la région à dominance thermique, elle ne peut pas être utilisée si la gamme de températures en question est dans ou près d'une transition thermique du polymère. La méthode peut être utilisée pour les matériaux

au comportement complexe qui ne peut pas être simulé par la loi de puissance ni la superposition de données dépendantes du temps. Quelques exemples d'utilisation de cette méthode sont donnés à l'Annexe E.

Une attention particulière doit être portée à l'utilisation de cette méthode pour les matériaux polymères semi-cristallins (les matériaux en polyéthylène réticulé (XLPE), les matériaux polyoléfiniques réticulés (XLPO) et certains matériaux en éthylène-propylène (EPR), par exemple). Dans ces matériaux, des effets de température inverse peuvent se produire, tels que la dégradation, qui peut se produire plus rapidement à des températures inférieures qu'à des températures supérieures en présence de rayonnement. Si ces effets se produisent, les valeurs de la DDE tracées comme les valeurs de la DDE en fonction de $\log(\text{débit de dose})$ se superposent uniquement pour des températures supérieures au point de fusion cristallin (voir l'Annexe E), et la méthode ne peut pas être utilisée pour procéder à une extrapolation à des températures inférieures.

Annexe A (informative)

Comportement des matériaux polymères en environnements rayonnants

Les matériaux polymères sont importants dans les environnements rayonnants, car ils peuvent être utilisés dans un certain nombre de matériels (joints et garnitures d'étanchéité, isolation de câble et gaines, par exemple). Le comportement des polymères sous rayonnement est fortement influencé par l'atmosphère dans laquelle ils sont irradiés, particulièrement par la présence d'oxygène. En règle générale, lorsque des polymères sont irradiés dans des atmosphères contenant de l'oxygène, la dose de rayonnement exigée pour atteindre un niveau particulier de dégradation change avec le débit de dose. L'existence de ce type d'effets de débit de dose dans le vieillissement sous rayonnement des matériaux polymères est reconnue depuis de nombreuses années. La compréhension est aujourd'hui suffisante pour assurer le développement de méthodes prévisionnelles. Les types d'effets de débit de dose observés dans les polymères sont illustrés schématiquement à la Figure A.1, dans laquelle la DDE est définie comme étant la dose exigée pour atteindre un niveau spécifique d'un paramètre de dommage (l'allongement à la rupture, la résistance à la traction, les caractéristiques de compression, etc.).

La Figure A.1 illustre le comportement observé dans la plupart des polymères, mais pas dans tous. En atmosphère inerte, la dégradation représentée par la courbe 1 est indépendante du débit de dose sur une large gamme de débits de dose. Quand les débits de dose sont assez faibles pour que les effets de dégradation thermique dominent, la courbe 1 est proche de la droite représentant le vieillissement thermique sous atmosphère inerte. Sur un tracé log-log de la DDE en fonction du débit de dose, ce vieillissement thermique est représenté par une ligne droite de pente égale à un.

En présence d'oxygène, les effets de débit de dose peuvent provenir de différents processus. A des débits de dose élevés, l'oxydation limitée par diffusion devient importante (Figure A.1). Dans cette région, la DDE tend à augmenter avec le débit de dose. Il convient de noter que la Figure A.1 est schématique et ne donne qu'une indication des types de comportement qui peuvent se produire. En particulier, la région limitée par diffusion est très dépendante du type de polymère, de son épaisseur, de la vitesse de perméation de l'oxygène et de la sensibilité du matériau aux propriétés de surface. La dégradation observée est fortement influencée par l'épaisseur de la couche d'oxydation. A des débits de dose suffisamment élevés, l'oxydation se produira seulement dans une fine couche superficielle qui n'affectera pas les propriétés globales de la plupart des polymères. Dans ce cas, la dégradation observée est semblable à celle constatée dans une atmosphère inerte et la DDE est proche de la droite de vieillissement inerte. Le débit de dose au-dessus duquel une oxydation hétérogène se produit peut être déterminée théoriquement ou par l'utilisation de techniques de profilage. Les procédures sont présentées en détail dans l'IEC 61244-1.

Dans la région d'oxydation homogène, les effets de débit de dose sont réduits pour beaucoup de polymères. La pente de la courbe log-log de la DDE en fonction du débit de dose reste constante ou presque constante à débit de dose décroissant (courbe 2 de la Figure A.1), jusqu'à ce que le débit de dose soit suffisamment faible pour que la dégradation thermique devienne dominante. La pente de la courbe de la DDE en fonction du débit de dose est déterminée par la vitesse de réaction de la réaction chimique dominante. Si la vitesse de réaction est élevée par rapport à la vitesse d'amorçage, la pente est faible et peut être proche de zéro, alors qu'à faible vitesse de réaction, la pente est plus élevée mais <1 .

Dans quelques polymères irradiés dans des environnements contenant de l'oxygène, des effets plus complexes de débit de dose sont observés dans la région d'oxydation homogène.

Des informations supplémentaires relatives à la dégradation des polymères peuvent être consultées dans les références [5 – 8]. La plupart de ces informations concernent les matériaux d'isolation de câble, mais les principes généraux s'appliquent à d'autres composants polymères.

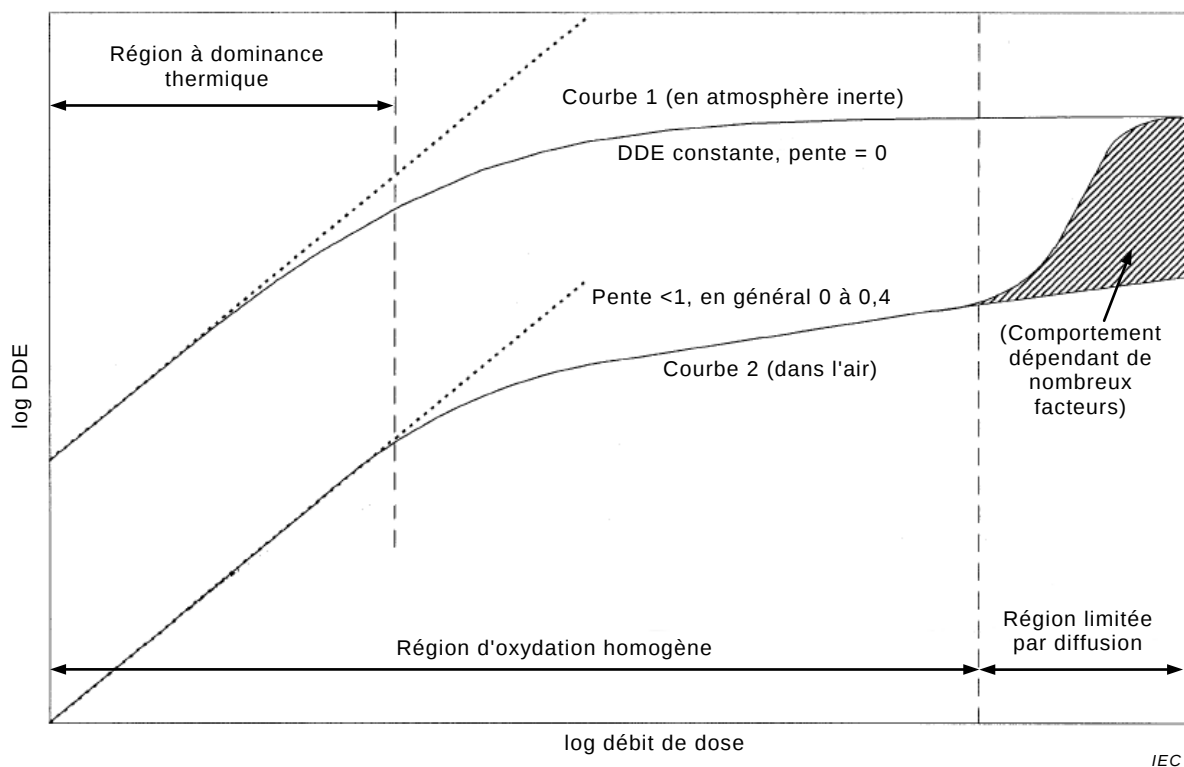


Figure A.1 – Schéma illustrant les types d'effets de débit de dose qui peuvent se produire dans les matériaux polymères vieillis sous rayonnement

Annexe B (informative)

Exemples d'utilisation de la méthode en loi de puissance

B.1 Généralités

Quelques exemples de l'utilisation de la méthode d'extrapolation linéaire sont donnés pour divers types de polyoléfines, comme suit.

B.2 Filaments de polypropylène

Ce matériau a été soumis à essai sur une gamme de débits de dose comprise entre 4,45 Gy/h et 2 000 Gy/h. Dans la Figure B.1, les courbes de l'allongement relatif à la rupture e/e_0 sont tracées pour les monofilaments de polypropylène irradiés dans l'air [1]. En utilisant un critère de point limite $e_0 = 0,5$, les valeurs de la dose de point limite DDE peuvent être interpolées à partir de ces courbes. Ces valeurs de la DDE sont présentées à la Figure B.2. Une relation linéaire entre le log (DDE) et le log (débit de dose) peut être observée sur cette gamme de débits de dose, avec une pente de 0,26.

Pour ce matériau, une oxydation homogène a été obtenue à tous les débits de dose en raison du diamètre (0,4 mm) des échantillons.

B.3 Polyéthylène réticulé (XLPE)

Pour les matériaux de câble XLPE [9], soumis à essai sur la gamme de débits de dose comprise entre 9,5 Gy/h et 2,5 kGy/h, les données d'allongement pour réduire à 100 % en valeur absolue sont présentées à la Figure B.3. Dans cet exemple, l'oxydation hétérogène se produit aux deux débits de doses les plus élevés. Toutefois, pour ce matériau, la pente de la courbe est identique à tous les débits de dose, ce qui montre que l'allongement est relativement insensible au caractère homogène de l'oxydation de ce matériau.

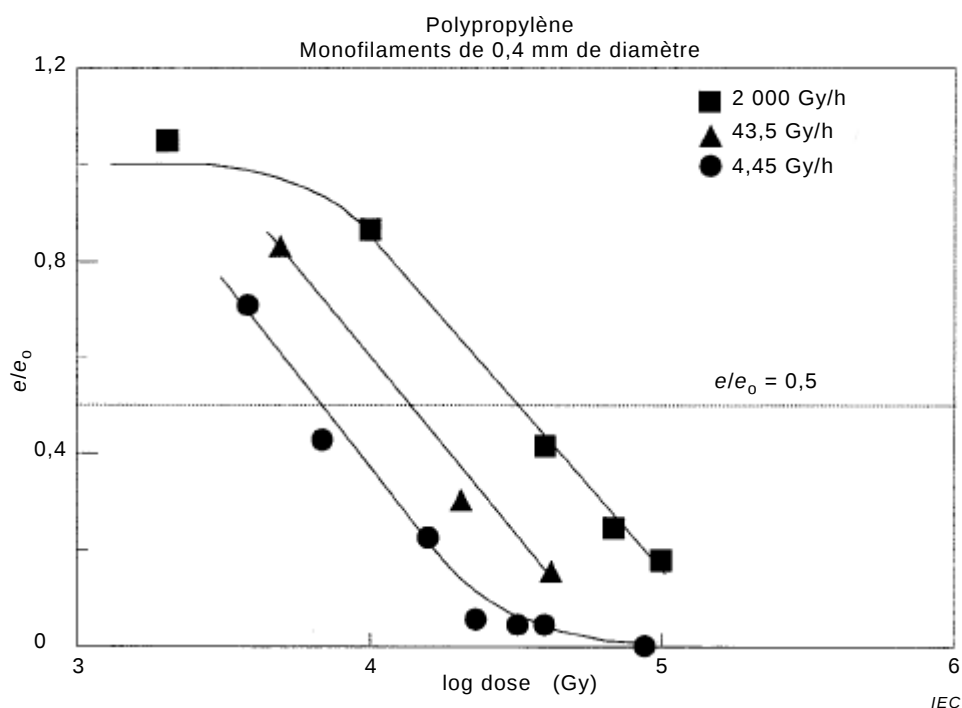


Figure B.1 – Allongement à la rupture de polypropylène irradié dans l'air (tiré de [10])

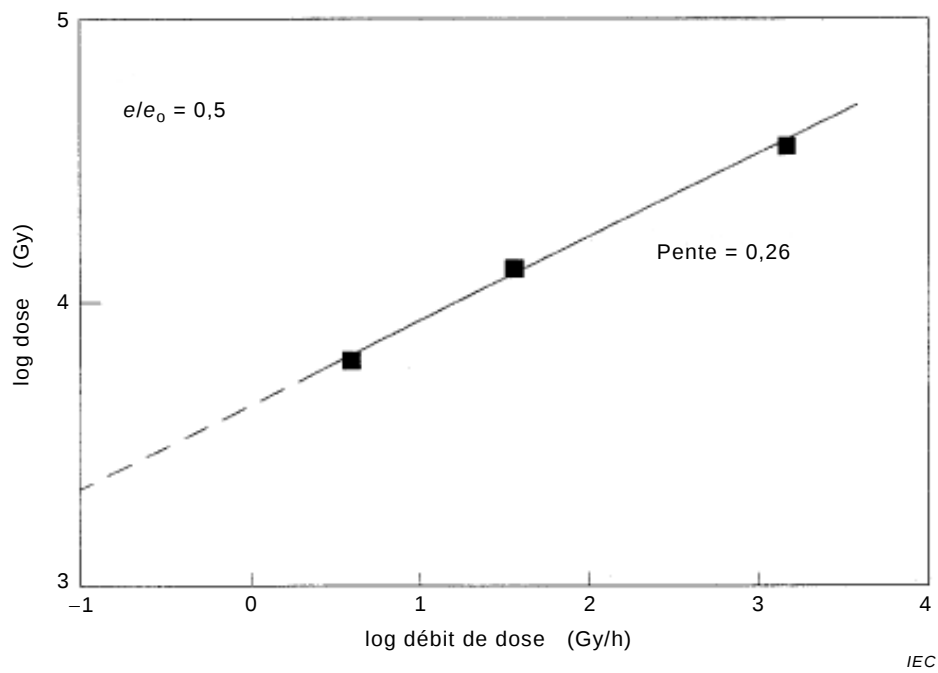


Figure B.2 – Extrapolation de la dose de point limite d'après les données de la Figure B.1

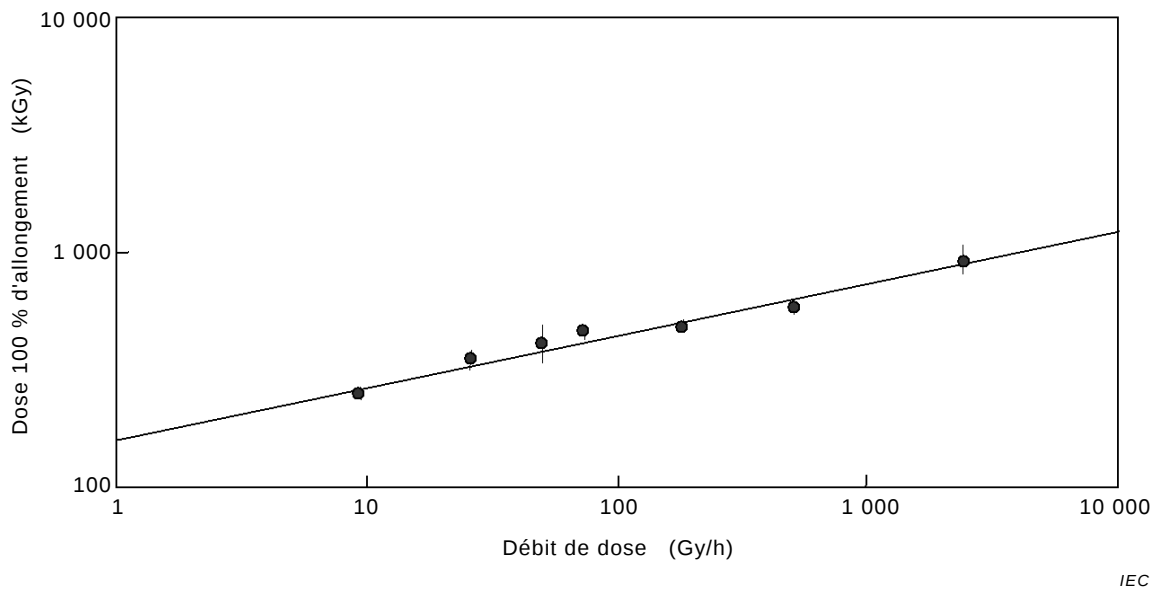


Figure B.3 – Dose exigée pour atteindre 100 % d'allongement à 20 °C pour un matériau d'isolation de câble XLPE [11]

Annexe C (informative)

Utilisation du principe de superposition

La méthode de superposition dans le vieillissement thermique utilise des données dépendantes du temps obtenues dans des conditions isothermes à différentes températures. Des températures plus élevées sont censées accélérer la dégradation des propriétés de manière uniforme. Les données peuvent être déplacées sur l'axe de temps jusqu'à une courbe unique à la température de référence, par l'application d'un facteur multiplicatif de déplacement (Figure C.1). Dans les environnements combinés chaleur-rayonnement, une procédure semblable peut être utilisée pour déplacer les données dépendantes du temps obtenues à température et débit de dose constants. Cela est montré schématiquement à la Figure C.2. En utilisant des températures élevées pour accélérer la dégradation, on obtient des données qui sont applicables à des débits de dose plus faibles que ceux qui sont accessibles expérimentalement.

Dans le vieillissement thermique, la relation fonctionnelle entre le facteur de déplacement $a(T)$ et la température prend souvent une forme simple, telle que la relation d'Arrhenius. L'énergie d'activation obtenue empiriquement à partir d'une telle relation fonctionnelle représente une énergie d'activation effective pour l'ensemble de la dégradation thermique.

Pour le vieillissement combiné chaleur-rayonnement, les facteurs de déplacement $a(T, \dot{D})$, qui sont déterminés à partir des données dépendantes du temps, ne présentent pas toujours une simple relation fonctionnelle avec la température et le débit de dose. Dans certains cas, on peut déterminer une relation empirique [2, 3] qui permet d'effectuer l'extrapolation aux faibles débits de dose.

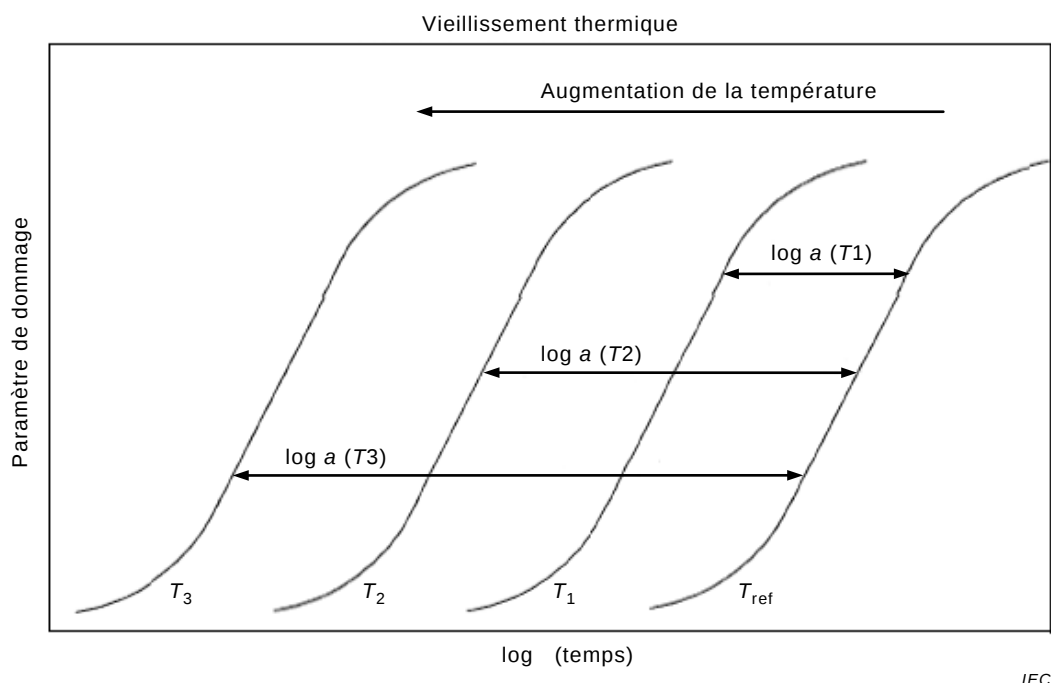


Figure C.1 – Schématique – Principe de superposition pour le vieillissement thermique

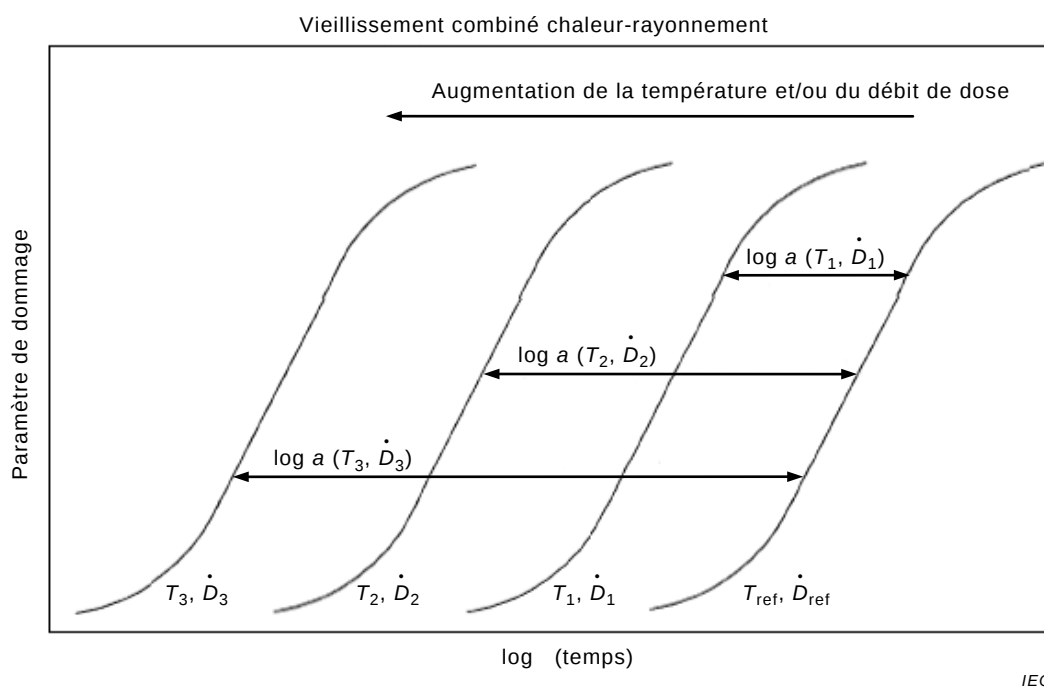


Figure C.2 – Schématique – Principe de superposition pour le vieillissement combiné chaleur-rayonnement

Annexe D (informative)

Exemples d'utilisation de la superposition de données dépendantes du temps

D.1 Élastomère éthylène-propylène (EPDM)

Il s'agit d'un élastomère formulé utilisé comme matériau de joint, où les caractéristiques de compression ont été utilisées comme paramètre de dommage. Ce matériau présente une faible dépendance en température (pour $T < 90\text{ °C}$) sous vieillissement combiné chaleur-rayonnement à des débits de dose dans la gamme de 35 Gy/h à 1 000 Gy/h [3]. L'utilisation des valeurs de $a(T, \dot{D})$ obtenues dans cette gamme de débits de dose pour estimer les paramètres du modèle permettent de montrer qu'à faible débit de dose, où les effets thermiques dominent, le modèle de superposition prédit une dépendance marquée en température. Des essais de longue durée à des débits de dose de 3,5 Gy/h indiquent que le modèle peut prédire de façon satisfaisante le comportement de ce matériau de joint (Figure D.1).

En utilisant le modèle pour calculer les valeurs attendues de la DDE en fonction du débit de dose, on montre que, pour ce matériau, la DDE est indépendante du débit de dose dans une large gamme de débits de dose. En utilisant les données d'essais réalisés à température élevée, la dégradation à 20 °C à des débits de dose jusqu'à $1,8 \times 10^{-3}$ Gy/h peut être évaluée (Figure D.2). Noter que dans ce matériau, les effets thermiques dominent aux plus faibles débits de dose, ce qui démontre le besoin de données de vieillissement thermique lorsque la méthode d'extrapolation en loi de puissance est utilisée.

D.2 Élastomère nitrile

Ce matériau est également utilisé comme joint mais, à la différence de l'élastomère EPDM de l'exemple précédent, il présente une dépendance marquée en température sous irradiation à des débits de dose dans la région de 100 Gy/h à 1 000 Gy/h [3]. Le modèle de superposition a été utilisé pour ajuster les données obtenues sur ce matériau et peut être utilisé pour calculer les valeurs de la DDE en fonction du débit de dose (Figure D.3). Dans cet élastomère nitrile, la dégradation à 40 °C pour des débits de dose < 350 Gy/h est dominée par la dégradation thermique comme indiqué par la droite avec une pente de un sur la courbe de la DDE en fonction du débit de dose de la Figure D.3.

D.3 Polymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA)

C'est un matériau d'enveloppe de câble à double couche E/VAC-E/VAC qui a été ajusté au modèle empirique. A la différence des deux exemples précédents, dans lesquels le paramètre de modèle x prenait une valeur de 1, ce matériau exige une valeur de x égale à 0,7 pour ajuster les données au modèle [10]. Une courbe log-log de la DDE en fonction du débit de dose présente alors une dépendance marquée au débit de dose, même aux débits de dose élevés (Figure D.4). La pente de la courbe à débit de dose élevé est $(1-x)$.

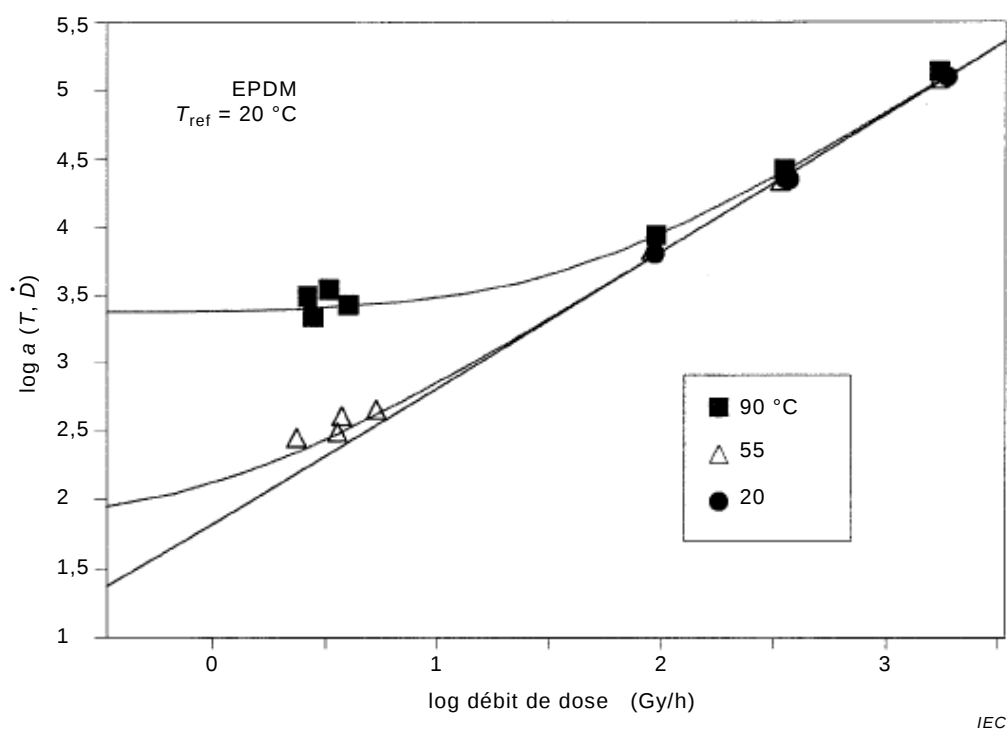


Figure D.1 – Données expérimentales pour un élastomère EPDM ajustées au modèle de superposition

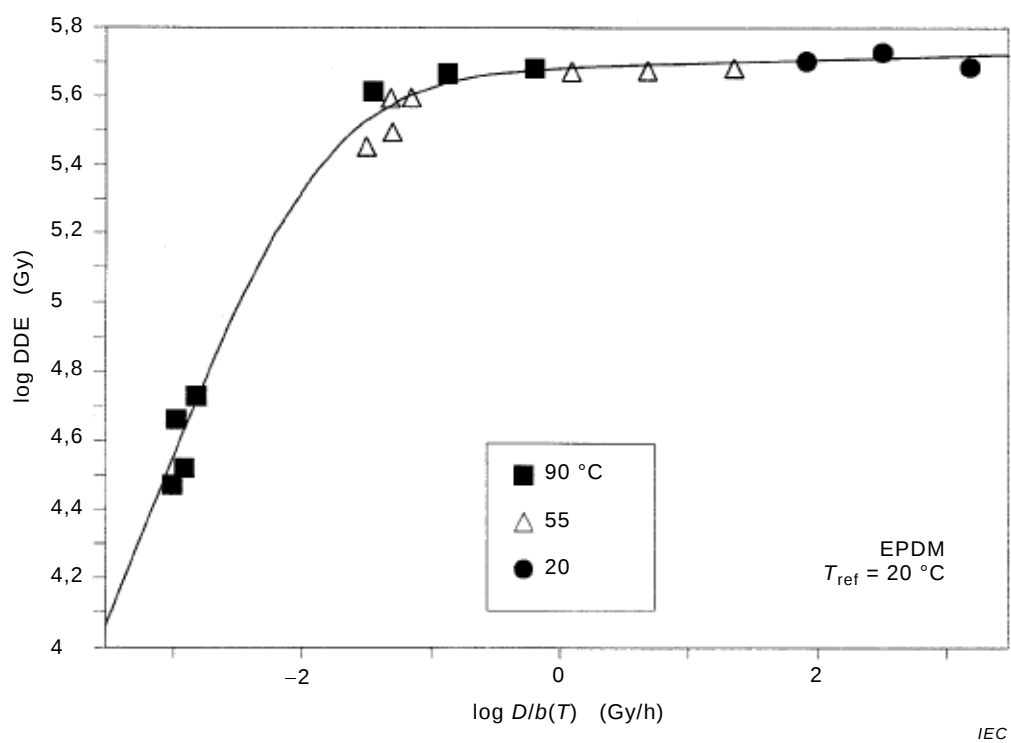


Figure D.2 – DDE calculée pour des caractéristiques de compression de 50 % à 20 °C

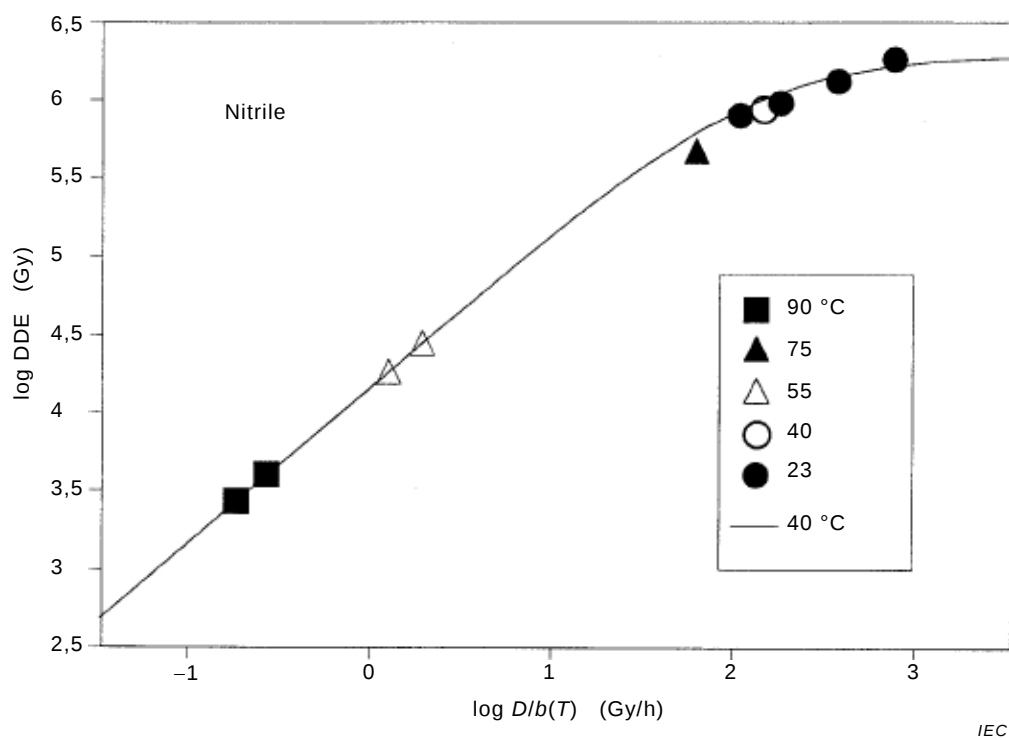


Figure D.3 – DDE calculée pour des caractéristiques de compression de 50 % à 40 °C

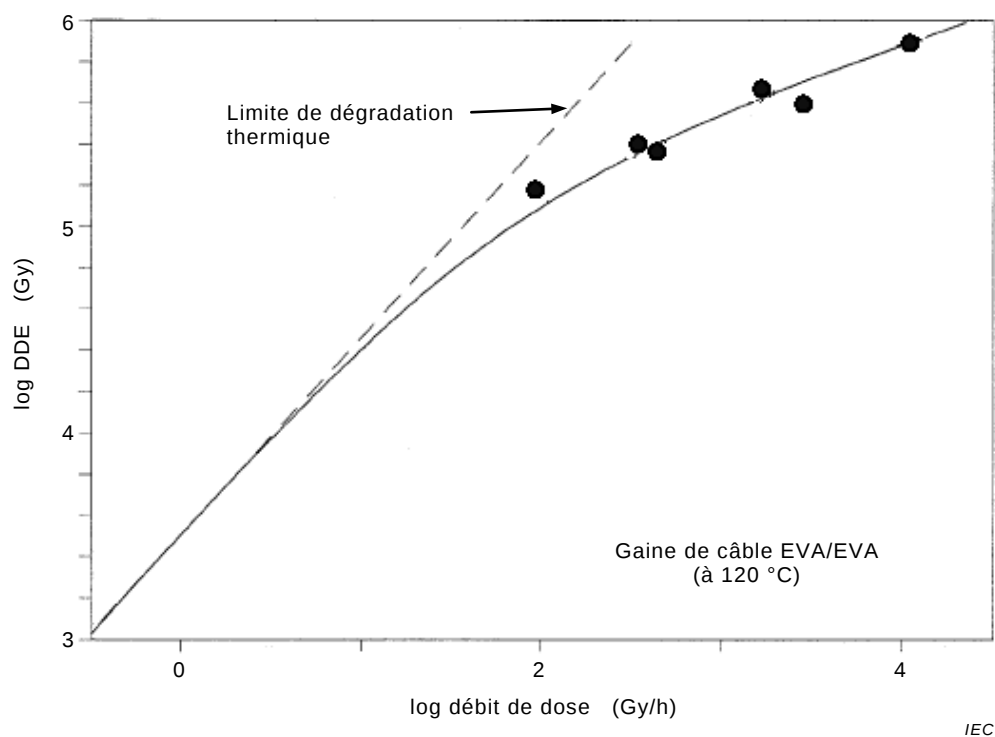


Figure D.4 – DDE calculée pour $e/e_0 = 0,5$

Annexe E (informative)

Exemples d'utilisation de la superposition de dose à la dose de dommage équivalent (DDE)

E.1 Généralités

Quelques exemples d'utilisation de la superposition des données de la DDE sont donnés dans les alinéas suivants. De nombreuses autres définitions sont données dans la référence [12].

E.2 Enveloppe de câble en néoprène

Des mesures d'allongement en traction ont été effectuées sur ce matériau dans une gamme d'environnements combinés chaleur-rayonnement [7]. Les données DDE ont été superposées à l'aide de facteurs de déplacement déterminés par l'énergie d'activation pour le vieillissement thermique. Pour ce matériau particulier, la superposition se produit à la fois pour les données homogènes et hétérogènes (Figure E.1). Il est suggéré que cela provient du fait que, dans les éprouvettes hétérogènes, des craquelures qui ont leur origine dans les régions oxydées en surface, peuvent se propager à travers la masse moins oxydée du matériau loin des surfaces. Cela rendrait l'allongement relativement insensible à l'homogénéité de l'oxydation dans les éprouvettes.

Les données superposées de la Figure E.1 approchent asymptotiquement la droite représentant la seule dégradation thermique, indiquant que l'environnement thermique domine la dégradation dans ce matériau à des débits de dose <1 Gy/h à 50 °C.

E.3 Gaine de câble en polyéthylène chlorosulfoné (CSPE)

Les données ont été obtenues pour 6 matériaux différents de gaine de câble CSPE [7]. Toutes les données issues de matériaux CSPE différents peuvent être superposées sur la même courbe (Figure E.2), indiquant que les variations de la vitesse de dégradation de ces matériaux sont relativement limitées.

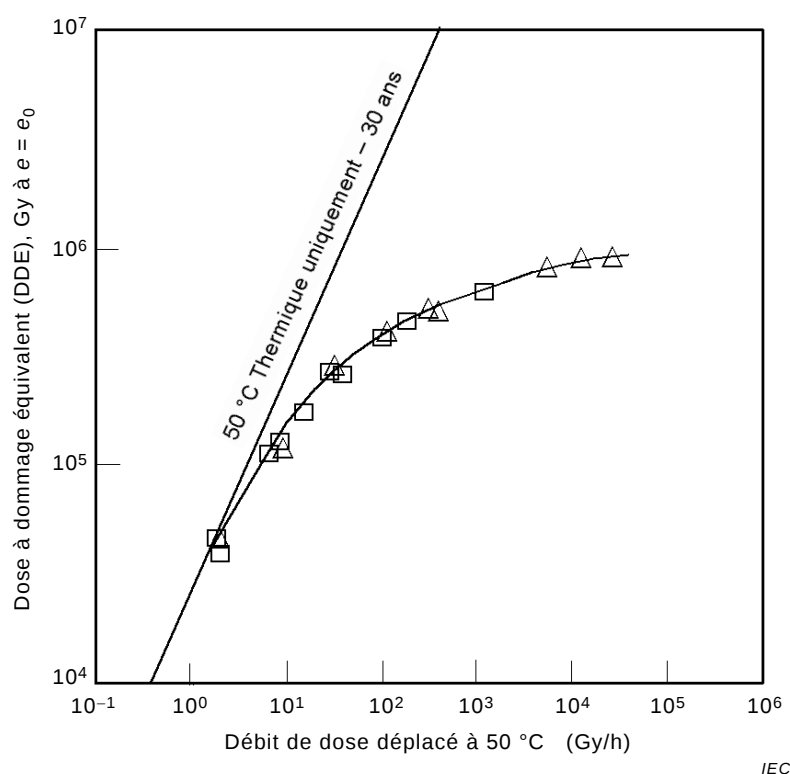
E.4 Isolation de câble en polyoléfine réticulé (XLPO)

Les données relatives au matériau d'isolation de câble XLPO ont été obtenues sur une gamme de débits de dose comprise entre 16 Gy/h et 5 kGy/h et sur une gamme de températures comprise entre 22 °C et 120 °C [7]. Si ces données sont superposées selon les facteurs de déplacement calculés à partir de l'énergie d'activation pour le vieillissement thermique uniquement, seules ces données à 60 °C au moins sont superposées (Figure E.3). A des températures inférieures, la dégradation est beaucoup plus rapide que prévu. Il s'agit d'un exemple d'effet de température inverse désormais réputé se produire lors du vieillissement sous rayonnement des polymères à des degrés élevés de cristallinité. La plupart des matériaux polyoléfines et certains matériaux EPR sont réputés présenter ce type de comportement dans des conditions combinées chaleur-rayonnement [7, 11].

E.5 Gaine de câble en polychlorure de vinyle (PVC)

Ce matériau de gainage de câble en PVC particulier a été étudié de façon extensive dans des conditions combinées chaleur-rayonnement [4, 13]. Une énergie d'activation de 96 kJ/mol présente une excellente superposition des données sur une large gamme de températures et de débits de dose. A l'inverse des exemples de l'Article E.1 et de l'Article E.2, ce matériau présente des effets complexes de débit de dose. Les données superposées présentent une courbe en forme de S inhabituelle, dans laquelle les effets de débit de dose tendent à diminuer à faibles débits de dose (Figure E.4).

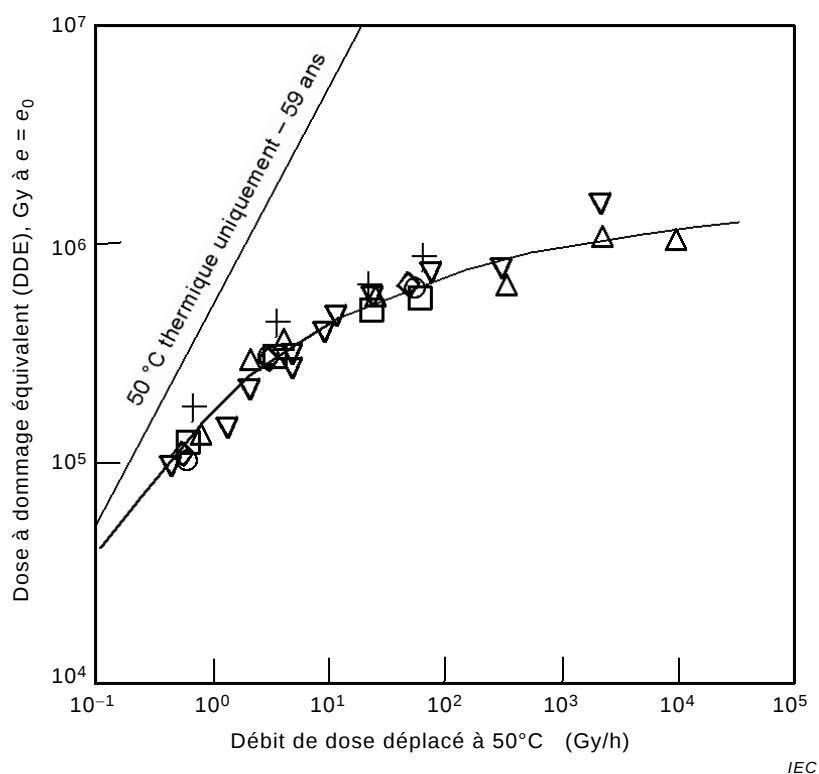
A l'inverse des deux précédents exemples, l'énergie d'activation exigée pour la superposition n'est pas égale à l'énergie d'activation thermique seule, qui est de 142 kJ/mol. Des études détaillées de la cinétique de dégradation de ce matériau ont montré que les effets de débit de dose et la dégradation accrue aux températures élevées sont dus à la décomposition d'espèces d'hydroperoxydes produites sous irradiation, déterminant la vitesse [13, 14]. Il a été montré que l'énergie d'activation pour cette étape déterminant la vitesse était de 96 kJ/mol, c'est-à-dire identique à la valeur empirique trouvée à partir de la superposition. La forme de la courbe superposée dans la Figure E.4 est également cohérente avec le modèle théorique des cinétiques détaillées des réactions chimiques en question.



Légende

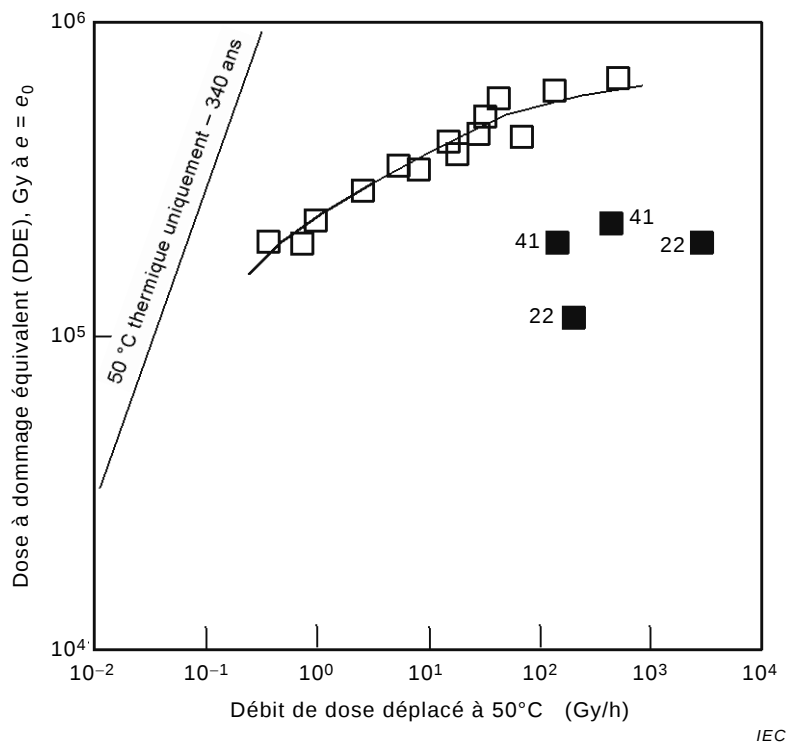
- oxydation hétérogène
- △ oxydation homogène

Figure E.1 – Superposition de données de DDE à 50 °C pour un matériau de gaine de câble en néoprène [7]



NOTE Chaque type de symbole fait référence à une formulation de CSPE différente [7].

Figure E.2 – Superposition de données de DDE pour plusieurs matériaux de gaine de câble CSPE différents



Légende

γ données de vieillissement sous rayonnement à $\geq 60^\circ\text{C}$

41■ and 22■ font respectivement référence aux données à 41°C et 22°C

Figure E.3 – Superposition de données de DDE pour un matériau d'isolation de câble XLPO [7]

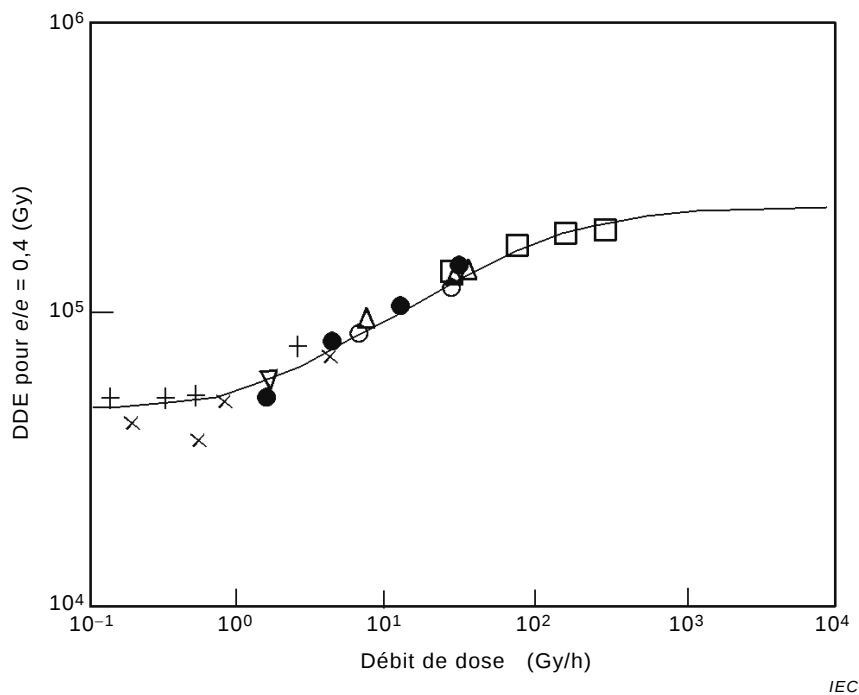


Figure E.4 – Superposition de données de DDE d'un PVC présentant une dépendance complexe au débit de dose – Données d'oxydation homogène uniquement

Bibliographie

- [1] WILSKI, H., *Prog. Colloid Polym. Sci.* (1975) 58 77, *Rad. Phys. Chem.* 29 (1987) 1-14
- [2] BURNAY, S.G. and HITCHON, J.W., in "*Influence of radiation on materials properties*": 13th Int. Symp. ASTM STP 956 (Part II), eds. F A Garner, CH Henager & N Igata, 1987 p.609
- [3] BURNAY, S.G., ACS Symposium Series No. 475 on "*Radiation Effects on Polymers*", p 524-533, eds. R. L. Clough & S. W. Shalaby, American Chemical Society (1991)
- [4] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *Polymer Degrad. & Stab.* 24 (1989) 137
- [5] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., "*Accelerated Aging Methods for Predicting Long-term Mechanical properties of Polymers*", in "*Irradiation Effects on Polymers*" eds. D. W. Clegg and A.A. Collyer, Elsevier Science Publishers LTD, Barking, UK (1991),
- [6] GILLEN, K.T., ASSINK, R.A. and BERNSTEIN, R., "*Nuclear energy Plant Optimization (NEPO) Final Report on Aging and Condition Monitoring of Low Voltage Cable Materials*", Sandia Labs. Report, SAND 2005-7331 (2005)
- [7] GILLEN, K.T. and BERNSTEIN, R., "*Review of Nuclear Power Plant Safety Cable Ageing Studies with recommendations for improved approaches and for future work*", Sandia Labs Report, SAND 2010-7266 (2010)
- [8] CELINA, M.C., GILLEN, K.T. and LINDGREN, E.R., "*Nuclear Power Plant Cable Materials: Review of Qualification and currently Available Aging Data for Margin Assessment in Cable Performance*", Sandia Labs. Report, SAND 2013-2388 (2013)
- [9] "*Assessing and Managing Cable Ageing in Nuclear Power Plants*", IAEA Nuclear Energy Series Report, NP-T-3.6 (2012)
- [10] BURNAY, S.G., unpublished data
- [11] BURNAY, S.G. and DAWSON, J., "*Reverse temperature effect during radiation ageing of XLPE cable insulation material*", in Int. Conf. on "Ageing studies and lifetime extension of materials", Oxford, UK (1999), Kluwe Press
- [12] YAMAMOTO, T. and MINAKAWA, T., '*The final report of the project "Assessment of cable ageing for nuclear power plant"*', Japan Nuclear Energy Safety Organisation, JNES-SS-0903 (2009)
- [13] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 2683
- [14] CLOUGH, R.L. and GILLEN, K.T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19 (1981) 2041

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11
Fax: + 41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch