



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 015 807
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **13.04.83**

(51) Int. Cl.³: **G 21 G 4/06**

(21) Numéro de dépôt: **80400238.4**

(22) Date de dépôt: **19.02.80**

(54) **Procédé de fabrication d'une source radioactive et source obtenue par ledit procédé.**

(30) Priorité: **02.03.79 FR 7905498**

(43) Date de publication de la demande:
17.09.80 Bulletin 80/19

(45) Mention de la délivrance du brevet:
13.04.83 Bulletin 83/15

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE GB IT

(56) Documents cités:
**CH - A - 225 654
FR - A - 2 028 679
FR - A - 2 279 206**

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE** Etablissement de Caractère
Scientifique Technique et Industriel
**B.P. 510
F-75752 Paris Cedex 15 (FR)**

(72) Inventeur: **Galmiche, Jean-Pierre
11, rue de la Coulée Verte
F-91220 Bondoufle (FR)**
Inventeur: **Moser, Francine
Clos Saint Vicgor
F-78220 Viroflay (FR)**
Inventeur: **Remy, Denise
15, rue des Petits Meurgers
F-78120 Sonchamp (FR)**

(74) Mandataire: **Mongrédien, André et al,
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

EP 0 015 807 B1

Procédé de fabrication d'une source radioactive et source obtenue par ledit procédé.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une source radioactive et la source obtenue par ledit procédé.

On connaît par le brevet français FR—A—2.279.206 un procédé de réalisation de sources de rayonnements ionisants selon lequel on dépose, sur un substrat en nickel, une couche active d'un radio-élément, puis on fait subir au substrat ainsi revêtu un traitement thermique de façon à provoquer la formation d'une couche inactive d'oxyde de nickel permettant la protection de la couche active de radio-élément, cet oxyde de nickel étant formé par oxydation du nickel qui constitue le substrat et qui a diffusé à travers les couches d'atomes du revêtement actif de radioélément. Selon ce procédé, le dépôt de la couche de radio-élément sur le substrat en nickel est réalisé par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique de l'oxyde du radio-élément. En effet, on ne peut utiliser la technique de dépôt d'un radio-élément sur le substrat en nickel à partir d'une solution d'acide minéral du radio-élément étant donné que le nickel ne résisterait pas à la corrosion par cet acide minéral. On est donc obligé, selon le procédé considéré, de partir d'une solution alcoolique du radio-élément, dépourvue d'acide minéral, pour effectuer le dépôt de la couche active de radio-élément sur le substrat en nickel. Ceci pose un certain nombre de problèmes; par exemple, lorsqu'on veut déposer une couche de plutonium sur le substrat en nickel, on se heurte à un certain nombre de difficultés du fait que le plutonium ayant une forte tendance à l'hydrolyse, les solutions alcooliques de ce composé sont peu stables et les précipités d'hydroxyde de plutonium y apparaissent très rapidement. D'autre part, il est dommage de ne pouvoir utiliser une solution acide de radio-élément car l'utilisation de cette dernière permet d'obtenir une certaine migration dudit radio-élément dans le substrat.

Le brevet français FR—A—2.028.679 illustre un procédé de fabrication d'une source de rayonnements, qui consiste à déposer sur un support revêtu d'émail une matière radioactive et à déposer ensuite sur cette matière une couche étanche d'oxyde métallique en hydrolysant un chlorure de ce métal sur la couche radioactive chauffée.

Ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter une opération de décontamination intermédiaire pour éliminer la matière radioactive non fixée sur le support et d'être peu adapté à une fabrication industrielle.

On connaît encore par le brevet suisse CH—A—225.654 un procédé de réalisation d'une source radioactive, selon lequel on introduit une substance radioactive dans les pores d'une couche poreuse réalisée sur la surface d'un support métallique, ce qui ne peut

conduire à l'obtention d'une source présentant des caractéristiques de sécurité satisfaisantes.

Le procédé conforme à l'invention pallie les inconvénients des procédés rappelés ci-dessus, notamment en ce qu'il permet d'effectuer directement sur le substrat le dépôt de la couche active de radio-élément à partir d'une solution nitrique de ce radio-élément.

Le procédé objet de l'invention, se caractérise en ce que l'on dépose sur un substrat en un métal susceptible de résister à la corrosion par des solutions nitriques, choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, une couche mince active d'un radio-élément par mise en contact d'une solution nitrique dudit radio-élément avec ledit substrat et évaporation à sec de ladite solution, on fait subir au substrat ainsi revêtu un traitement thermique de façon à obtenir une couche d'une revêtement inactif constitué d'un oxyde du métal constituant ledit substrat, puis on dépose un matériau réfractaire par pulvérisation cathodique.

Selon une caractéristique de l'invention, on dépose en outre sur ledit matériau réfractaire une couche de tantale.

Le radio-élément utilisé en tant que couche active de la source considérée est en général un radio-élément tel que l'américium 241, le plutonium 238 et le curium 242 ou 244. Après évaporation à sec de la solution nitrique du radio-élément, le traitement thermique subséquent provoque l'oxydation du métal constituant le substrat, la couche d'oxyde du métal ainsi formée se développant par oxydation de ce métal qui a diffusé à travers les couches d'atomes constituant le revêtement actif; de ce fait, la couche active de radio-élément se trouve toujours à l'interface métal-oxyde. De préférence, on utilise une solution nitrique de radio-élément 4N.

Selon le procédé de l'invention, on dépose sur la couche de revêtement inactif un matériau réfractaire, par exemple un émail. Le dépôt de cette couche d'émail, d'une épaisseur de préférence comprise entre 3 et 10 microns, s'effectue par pulvérisation cathodique, l'émail étant, par exemple un composé à base de silicates. A la place de l'émail, on peut utiliser un verre, le fluorure de calcium, l'oxyde de titane ou l'alumine. Le but de ce revêtement réfractaire est de protéger le dépôt inactif en cas d'abrasion ou d'éraflures accidentelles, son rôle est aussi de parfaire la source par le procédé multicouche.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, on dépose en outre sur la couche du matériau réfractaire une couche de tantale; ce dépôt d'une couche de tantale, d'une épaisseur de préférence comprise entre 1 et 2 microns, s'effectue par pulvérisation cathodique. La présence de cette couche de tantale permet que la source radioactive conserve son caractère de

sécurité en course d'utilisation, puisse résister de façon appropriée à la corrosion et ne subir aucune dégradation, ni à l'air, ni à l'humidité. De plus, elle peut résister à toute élévation de température: en effet, si la température demeure inférieure à 600°C, la source ne subit aucune destruction; par ailleurs, si la température devient supérieure à 600°C, le tantale s'oxyde.

Ainsi, grâce au procédé conforme à l'invention, on peut effectuer le dépôt de la couche active de radio-élément à partir d'une solution nitrique de ce radio-élément; ceci permet une technique de dépôt plus simple, moins onéreuse, et plus facile à automatiser que la mise en oeuvre des techniques d'évaporation sous vide ou de pulvérisation cathodique intervenant dans le procédé antérieur rappelé ci-dessus. Les solutions nitriques utilisées sont très stables et permettent l'automatisation pour la réalisation de grande série. La résistance du titane ou du zirconium à la corrosion est très bonne et les sources radioactives obtenues sont de bonne qualité.

L'invention a également pour objet les sources radioactives telles qu'obtenues par le procédé considéré. Ces sources se caractérisent en ce qu'elles comportent successivement un substrat constitué d'un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, une couche mince active d'un radio-élément tel que l'américium, le plutonium, le curium, une couche d'un revêtement inactif constitué par un oxyde dudit métal et une couche d'un matériau réfractaire.

Selon un mode de réalisation, les sources comportent en outre une couche de tantale déposée sur la couche du matériau réfractaire.

La description qui suit se rapporte à un exemple de fabrication d'une source radioactive selon l'invention, cet exemple étant donné à titre illustratif et non limitatif.

Cette description se réfère aux figures 1 à 3 annexées sur lesquelles on a représenté des courbes qui donnent pour différentes sources, d'une part, en ordonnée le nombre N des particules sortant des sources et, d'autre part, en abscisse l'énergie E en MeV des particules.

Selon l'invention, on prépare une source d'américium 241 de la façon suivante.

On dépose sur un support en titane d'une épaisseur de 2 mm et d'un diamètre de 10 mm, 10 μ l d'une solution d'acide nitrique 4N contenant 0,1 g d'américium 241 par litre. Après évaporation de la solution par chauffage à 80°C, le support est porté à 700°C pendant 10 mn afin de provoquer l'oxydation superficielle du support et l'apparition d'une couche d'oxyde de titane au-dessus du dépôt d'américium 241. Le support est ensuite introduit dans une enceinte à vide équipée d'un dispositif de pulvérisation cathodique qui est un système diode fonctionnant en radiofréquence. Après obtention d'un vide de 10^{-4} torr, une pression d'argon d'environ 10^{-2} torr est in-

roduite dans la cloche à vide et la pulvérisation cathodique du verre est mise en route pendant 30 mn environ: l'épaisseur du dépôt est de 3 μ . En dernier lieu, on procède au dépôt d'un film de tantale de 2 μ d'épaisseur par pulvérisation cathodique.

On a représenté sur la figure 1:

— une courbe C_1 , donnant, pour une source qui comporte successivement sur un substrat en titane, une couche d'américium, une couche d'oxyde de titane et une couche de tantale, l'énergie E en MeV des particules en fonction du nombre N des particules sortant de la source,

— une courbe C_2 donnant, pour une source "nue" formée simplement d'un dépôt d'américium sur un substrat de titane, l'énergie E en MeV des particules en fonction du nombre N des particules sortant de cette source.

On a représenté sur la figure 2:

— une courbe C_3 donnant, pour une source conforme à l'invention sans revêtement de tantale, l'énergie E en MeV des particules en fonction du nombre N des particules sortant de la source,

— une courbe C_4 qui est celle obtenue pour une source "nue" formée simplement d'un dépôt d'américium sur un support de titane.

On a représenté sur la figure 3:

— une courbe C_5 donnant pour la source obtenue selon l'exemple décrit ci-dessus, c'est-à-dire une source conforme à l'invention avec revêtement de tantale, l'énergie E en MeV des particules en fonction du nombre N des particules sortant de la source,

— une courbe C_6 qui est celle obtenue pour la source "nue".

On voit que l'énergie E des particules sortant des sources correspondant aux courbes C_1 , C_3 et C_5 est plus faible que pour une source "nue" formée simplement d'un dépôt du même radio-élément sur un substrat.

On peut noter également que l'énergie des particules est plus faible dans le cas d'une source de l'invention avec revêtement de tantale (courbe C_5) par rapport à une source de l'invention sans revêtement de tantale (courbe C_3).

Les sources radioactives conformes à l'invention sont plus particulièrement destinées à être utilisées dans des appareils susceptibles de subir de fortes élévations de températures tels que des détecteurs d'incendies, des paratonnerres, ou des éliminateurs d'électricité statique.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une source radioactive, caractérisé en ce que l'on dépose sur un substrat en titane ou en zirconium, une couche mince active d'un radio-élément par mise en contact d'une solution nitrique dudit radio-élément avec ledit substrat et évaporation à sec de ladite solution, on fait subir au substrat ainsi revêtu un traitement thermique de façon à

obtenir une couche d'un revêtement inactif constitué d'un oxyde du métal constituant ledit substrat, puis on dépose un matériau réfractaire par pulvérisation cathodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose en outre sur ledit matériau réfractaire une couche de tantale.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le matériau réfractaire est choisi dans le groupe constitué par un émail, un verre, le fluorure de calcium, l'oxyde de titane, l'alumine.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution nitrique du radio-élément est constituée par une solution nitrique d'un radio-élément choisi dans le groupe comprenant le plutonium, l'américium, le curium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution nitrique du radio-élément est une solution d'acide nitrique 4N.

6. Source radioactive, caractérisée en ce qu'elle comporte successivement un substrat constitué d'un métal choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, une couche mince active d'un radio-élément tel que l'américium, le plutonium, le curium, une couche d'un revêtement inactif constitué par un oxyde dudit métal, et enfin une couche d'un matériau réfractaire.

7. Source selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre une couche de tantale déposée sur la couche du revêtement réfractaire.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer radioaktiven Strahlungsquelle, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem Substrat aus Titan oder Zirkonium eine dünne aktive Schicht eines Radioelements niederschlägt durch Kontaktieren einer salpetersauren Lösung des genannten Radioelements mit dem genannten Substrat und Eindampfen bis zur Trockene der genannten Lösung, das so überzogene Substrat einer thermischen Behandlung unterwirft um eine Schicht eines inaktiven Überzugs bestehend aus einem Oxid des das genannte Substrat bildenden Metalls zu erhalten, dann durch kathodische Pulverisation ein hitzebeständiges Material niederschlägt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man außerdem auf dem genannten hitzebeständigen Material eine Schicht aus Tantal niederschlägt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hitzebeständige Material aus der Gruppe bestehend aus einem Email, einem Glas, Calcium-fluorid, Titanoxid, Aluminium ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die salpetersaure Lösung des Radioelements aus einer sal-

petersauren Lösung eines Radioelements ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Plutonium, Americium, Curium besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die salpetersaure Lösung des Radioelements eine 4n Salpetersäure-Lösung ist.

6. Radioaktive Strahlungsquelle, dadurch gekennzeichnet, daß sie aufeinanderfolgend ein Substrat bestehend aus einem Metall ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Titan, Zirkonium, eine dünne aktive Schicht eines Radioelements wie Americium, Plutonium, Curium, eine Schicht eines inaktiven Überzugs bestehend aus einem Oxid des genannten Metalls und schließlich eine Schicht eines hitzebeständigen Materials enthält.

7. Strahlungsquelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem noch eine auf die Schicht des hitzebeständigen Überzugs niedergeschlagene Schicht aus Tantal enthält.

Claims

1. Process for the manufacture of a radioactive source characterized in that a thin active layer of a radioelement is deposited on a titanium or zirconium substrate by contacting the substrate with a nitric solution of the said radioelement and evaporating said solution to dryness, the thus-coated substrate is subjected to a thermal treatment whereby to provide an inactive coating layer of an oxide of the metal forming the substrate, and then a refractory material is deposited by cathodic spraying.

2. Process according to Claim 1 characterized in that a layer of tantalum is deposited on the refractory material.

3. Process according to Claims 1 and 2 characterized in that the refractory material is selected from the group consisting of an enamel, a glass, calcium fluoride, titanium oxide and aluminium oxide.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3 characterized in that the nitric solution of the radioelement is a nitric solution of a radioelement selected from the group comprising plutonium, americium and curium.

5. Process according to Claim 4 characterized in that the nitric solution of the radioelement is a 4-normal solution.

6. Radioactive source characterized in that it comprises in sequence a substrate of a metal selected from the group consisting of titanium and zirconium, a thin active layer of a radioelement such as americium, plutonium or curium, a layer of an inactive coating comprising an oxide of the said metal, and then a layer of refractory material.

7. Source according to Claim 6 characterized in that it additionally comprises a layer of tantalum deposited on the layer of refractory coating.

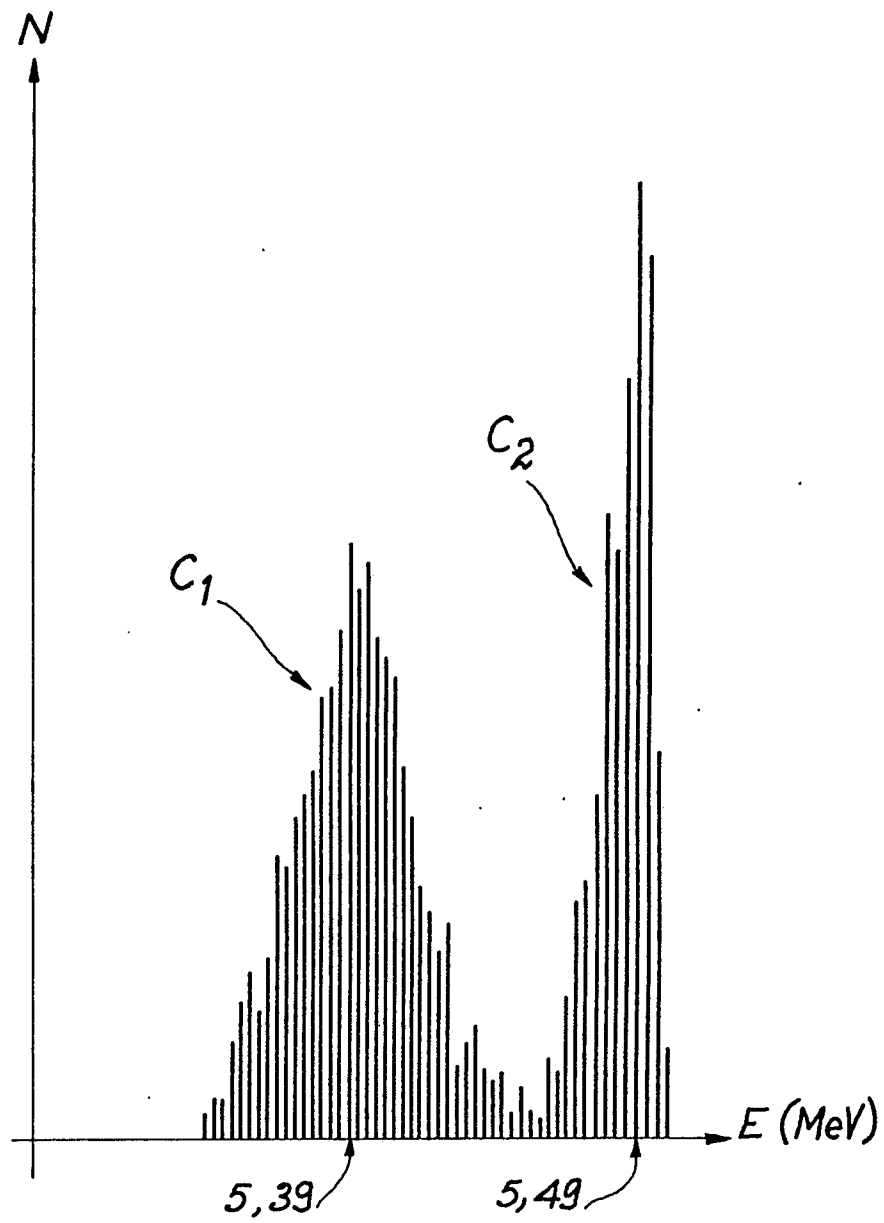


FIG. 1

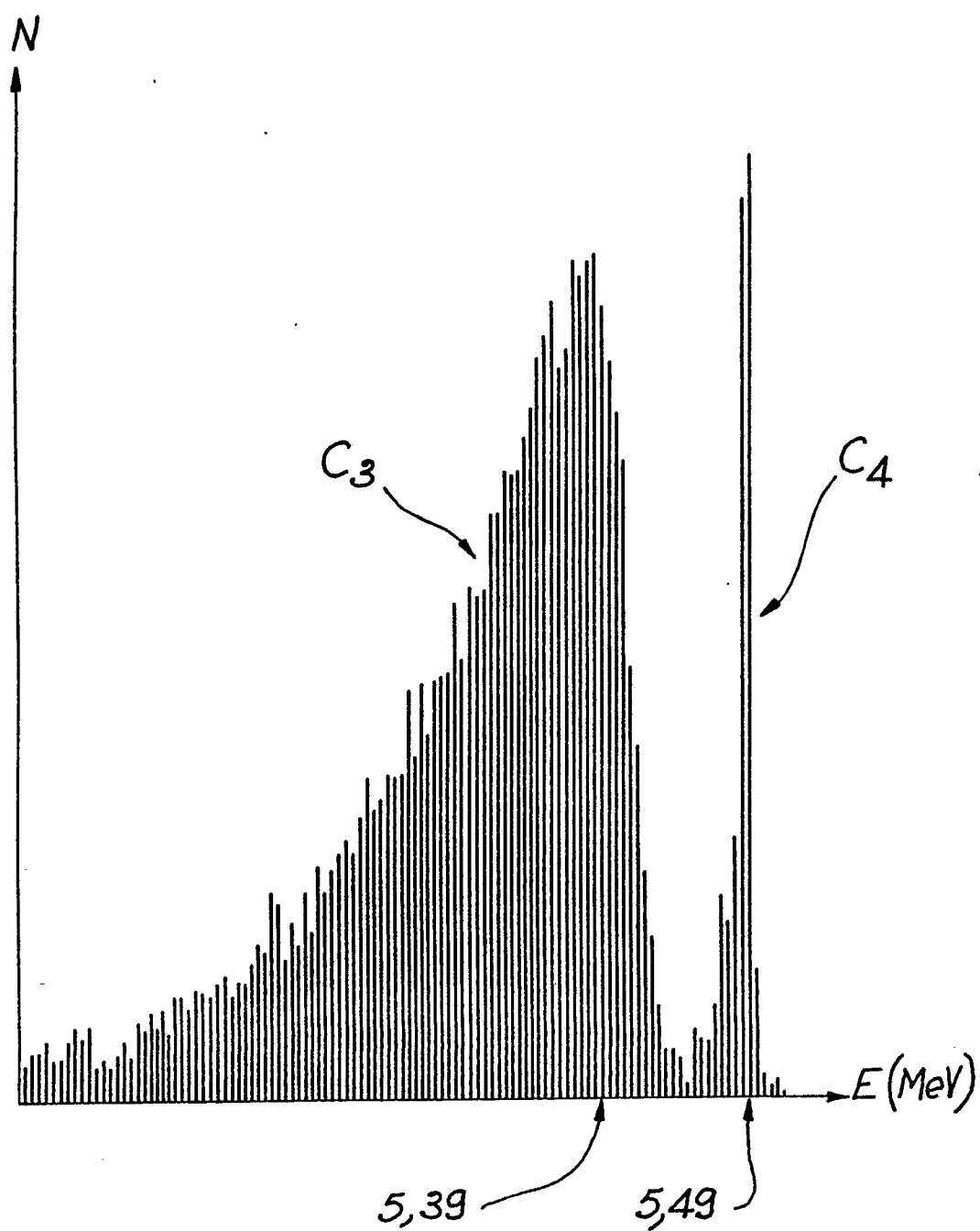


FIG. 2

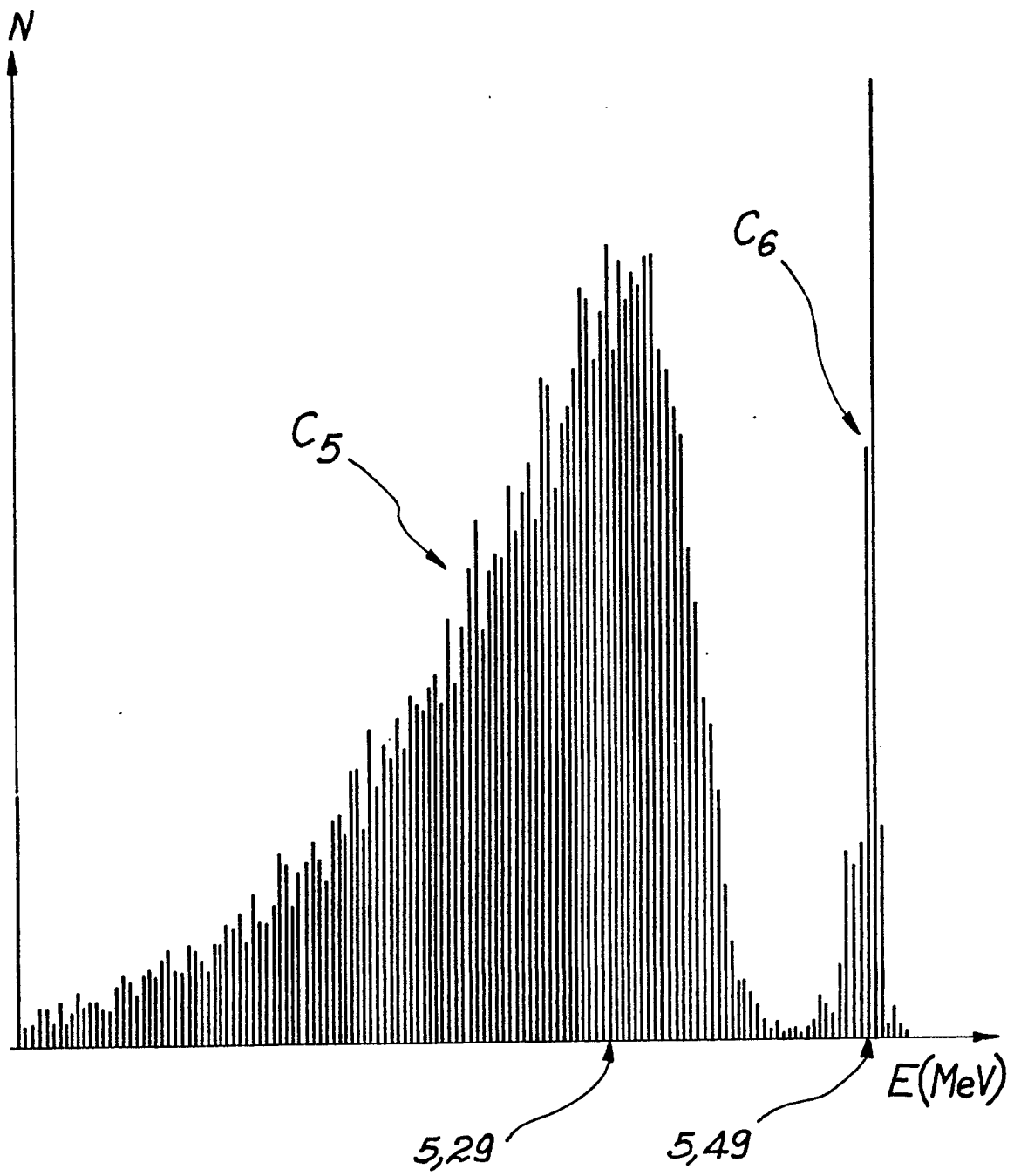


FIG. 3