

电沉积法制备 ^{238}U 靶件的研究

何佳恒, 陈琪萍, 党宇峰, 钟文彬, 王静

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

[摘要] 为了提高单个靶件的铀装载量, 简化制备工艺, 将目前广泛用于制备 α 核素靶的电沉积方法用于铀靶的制备。研究了在水溶液体系中电沉积制备铀靶的方法, 以 0.15 mol/L 草酸铵为电沉积液, 研究了不锈钢基层处理工艺、电流密度、酸度、温度、镀液中铀离子浓度等对电沉积层质量的影响, 确定了电沉积法制备铀靶的工艺参数, 运用扫描电子显微镜、X射线能谱和红外光谱对电沉积层的表面形貌、微区成分和结构组成进行分析和表征。控制镀液中 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的量, 调节镀液 pH 至 $2\sim 3$, 电流密度 60 mA/cm^2 , 通入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水, 保持 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量浓度在 $4\sim 6\text{ mg/mL}$, 即可获得 6 mg/cm^2 的电沉积层, 分光光度法测其电沉积效率 $>98\%$, 厚度约 6 mg/cm^2 。

[关键词] 电沉积; 铀; 靶**[中图分类号]** TQ153.1**[文献标识码]** A**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0080-04Preparation of ^{238}U Targets by Electro-deposition Method

HE Jia-heng, CHEN Qi-ping, DANG Yu-feng, ZHONG Wen-bin, WANG Jing

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry,

China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China)

[Abstract] In order to increase the amount of uranium target, simplify preparation process, electrodeposition method that widely used for preparation of α nuclides target was used for preparation of uranium target. Preparation method of electro-deposition uranium targets was researched. Taking 0.15 mol/L ammonium oxalate as electrodeposition solution, the effect of base treatment process of stainless steel, current density, acidity, temperature, uranium ion concentration in plating solution on quality of electrodeposited layer was studied. The process parameters of preparation of uranium targets by electrodeposition were defined. The surface morphology, micro-zone component and structure of electrodeposited layer were analyzed and characterized by infrared-ray spectrum, scanning electron microscope, and X-ray spectrum. The thickness of the uranium layers can reach 6 mg/cm^2 by controlling the content of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in plating solution, at 60 mA/cm^2 , pH at $2\sim 3$, temperature at $60\text{ }^\circ\text{C}$, and $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ quality concentration at $4\sim 6\text{ mg/mL}$. The spectrophotometry showed the electro-deposition layer was thin and adherent films with a yield near 98% .

[Key words] electro-deposition; Uranium; target

武器研制所需的同位素主要来源于 ^{235}U 靶的裂变产物, ^{235}U 靶多为合金靶或弥散靶,这些靶件制备工艺复杂,产生废物量大^[1-3]。目前电沉积技术在制备 α 源方面应用广泛,具有沉积效率高、镀层均匀、设备简单、条件易于控制等优点^[4-6]。但目前采用电沉积方法制备的 α 核素靶沉积量比较少,靶厚一般在 1 mg/cm^2 以下^[7-9]。因此有必要对其工艺(电沉积的温度、时间、电流密度、电解质浓度、镀液酸度等)进行深入研究,以提高其沉积量,生产出能用于堆裂变同位素生产

的铀辐照靶件。考虑到 ^{238}U 和 ^{235}U 化学性质相似且前者相对价廉易得,所以用 ^{238}U 代替 ^{235}U 进行研究。

1 实验原料及设备

1) 原料: U_3O_8 为分析纯,中国工程物理研究院提供;草酸铵、偶氮胂Ⅲ、硝酸和丙酮等皆为市售,分析纯;实验所用水均为去离子水。

2) 实验设备:756MC型紫外-可见分光光度仪,上

[收稿日期] 2010-03-26; **[修回日期]** 2010-10-17**[基金项目]** 中国工程物理研究院重点预研基金资助项目(4210507)**[作者简介]** 何佳恒(1976—),女,四川广元人,硕士,助理研究员,主要从事同位素技术研究。

海精密科学仪器有限公司;4NIC-HL120 恒流电源,朝阳电源有限公司;控温循环水浴,上海天平仪器厂;DSX-25 数显恒速搅拌器;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜,日本;美国 EDAX 产 GENESIS 2000 XMS 型 X 射线能谱仪(EDS),电子科技大学微电子与固体电子学院;NEXUS470 FT-IR 型傅里叶红外光谱仪,四川大学化学学院。

2 实验

自行设计的装置见图 1。图 1a 为内壁电沉积铀的装置,图 1b 为外壁电沉积铀的装置。内壁采用铂丝作电极,外壁采用铂钛电极网作电极。

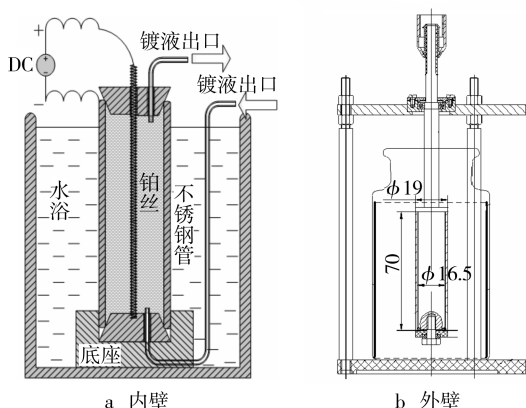


图 1 电镀装置

Fig. 1 The electro-deposition apparatus

基材需要高的光洁度,因此先用去污粉溶液擦拭,然后用 10% (质量分数,后同) NaOH 水溶液煮沸 1 h,交替用丙酮、水和 8 mol/L 的 HNO_3 漂洗两次,保存于去离子水中。电沉积铀前采用电镀的方法在基材上镀一层镍。电镀镍的方法是:将基材置于电镀溶液(电镀液组成为每升电镀液中含有 240 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 80 mL 浓盐酸)中,调节电流密度 20 mA/cm^2 ,室温下电镀 3 min。

将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中,分别调节 pH 值、电流密度、温度、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的加入量,考察各参数对铀沉积的影响。

利用铀与偶氮胂 III 的显色反应,通过紫外分光光度法来测定铀的沉积量及其电沉积效率;铀沉积层表面形貌通过 SEM 进行观察,用 EDS 对镀层特定区域进行成分分析。

3 结果与讨论

3.1 基材的预处理

基材的表面状况对镀层质量影响很大,进行预处

理的目的在于提高其活性。其步骤是:1)在 500 $^\circ\text{C}$ 下进行退火以降低基材内应力;2)用金相砂纸进行打磨;3)用无水乙醇和丙酮擦拭表面,去掉油脂;4)预镀镍。

图 2c 为未镀镍的铀沉积层,可见镀层裂纹明显,结构较松散,易脱落;图 2d 为预镀镍后的铀沉积层,从图 2d 中可看出,镀层较细致,铀晶粒分散均匀,没有出现团聚现象,与基材结合牢固。

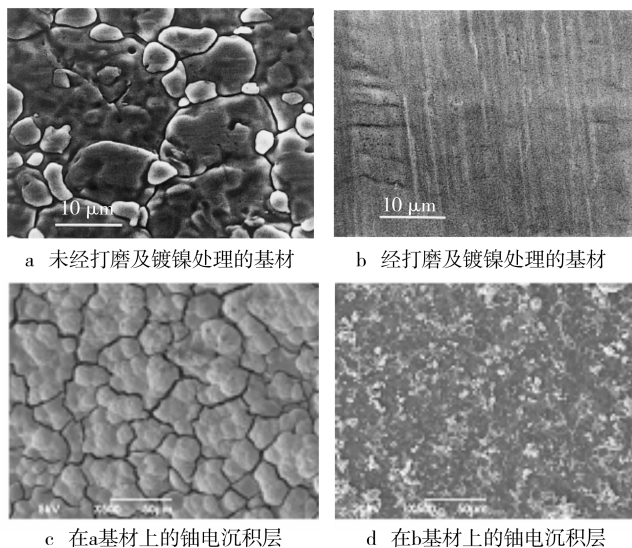


图 2 基材及铀电沉积层的 SEM 照片(500×)

Fig. 2 SEM images of electric substrate and uranium deposits

3.2 电镀液 pH 值

用浓 HNO_3 将镀液 pH 值分别调节为 1, 3 和 7。控制电流密度为 50 mA/cm^2 ,在 60 $^\circ\text{C}$ 下电沉积 3 h。实验表明,当 pH 值过高时,镀液会产生黄色絮状沉淀;pH 值过低时,铀层与基材结合不牢固,易被擦去;在 pH 为 2~3 时镀层较均匀,且沉积效率高并牢固。这是由于铀离子与 OH^- 形成氢氧化物沉积在阴极上,过高的酸度不利于氢氧化物形成;酸度过低,则水解产物不仅限于在阴极区形成,还扩散到整个电镀液中,特别是当用氨水滴入硝酸铀酰溶液时,能形成铀酸铵沉淀,当 pH 值为 3.5 时,沉淀物组成为 $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;pH 在 4~7 之间时得到 $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,随着电沉积的进行产生的沉淀会逐渐增多,从而使被沉积物在溶液中的有效浓度降低,影响在阴极上的沉积率,而且沉积质量不好。

3.3 电流密度

3.3.1 恒电流电沉积

为了研究电流密度对铀电沉积层附着力及形貌的影响,采用了不同电流密度进行电镀,电沉积时间为 6 h,表 1 描述了不同电流密度对电沉积层外观质量和牢固性的影响。结果表明,随着电流密度的升高,镀层厚度增加,但牢固性变差。

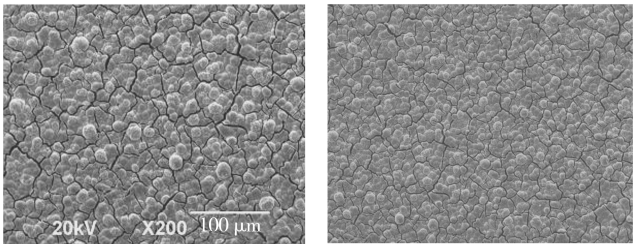
表 1 电流密度与镀层质量的关系

Tab.1 Relationship between current density and quality of the plating layers

J /(mA · cm ⁻²)	膜厚 /(mg · cm ⁻²)	电沉积层 外观质量	1 m 高处自由 落体实验
40	4.589	表面平整,局部颗粒较粗	镀层少量脱落
60	4.796	表面平整,较致密、牢固、灰黑色	镀层不脱落
80	5.743	表面平整,致密、牢固、黑色	镀层不脱落
100	5.948	表面平整,致密、牢固、黑色	镀层不脱落
150	6.682	较致密、牢固、灰褐色	有局部脱落

3.3.2 循环电流电沉积

采用循环电流进行了铀的电沉积实验,即在 40 mA/cm² 的电流密度下电沉积 15 min 后将电流调节到 80 mA/cm²,电沉积 15 min,再调节至 120 mA/cm²,电沉积 15 min,再将电流密度调回到 40 mA/cm²,如此循环。电沉积样品用扫描电镜观察,表面形貌与恒电流电沉积样品的形貌差别不大,只是裂纹稍细一些,见图 3。



a 恒电流电沉积 b 循环电流电沉积

图 3 循环与恒电流电沉积铀的 SEM 照片(200×)

Fig.3 SEM images of uranium films deposited at different current

3.4 电镀温度

调节电镀液的 pH 为 2~3,电流密度为 60 mA/cm²,在温度分别为 80 ℃,60 ℃和 40 ℃的条件下进行电沉积,电解液组成:0.5 mL 50 g/L 的 UO₂(NO₃)₂ +15 mL 0.15 mol/L (NH₄)₂C₂O₄ 溶液,不同时间取少量电镀液用偶氮砷Ⅲ分光光度法测其溶液的吸光度,然后推算出此时溶液中的铀含量,从而计算其电沉积效率:

$$\eta=\frac{m_0-m_1}{m_0}\times100\%$$

式中:η 为电沉积效率;m₀ 为电镀原液中的铀含量;m₁ 为电镀残液中的铀含量。

实验表明温度的升高将加快电沉积速度。但实验发现,当恒温 80 ℃时,电沉积 2 h,铀的电沉积效率就可以达到 100%;而在 40 ℃时,需要 9 h 才能达到 100%的沉积效率。但是 80 ℃下电镀层表面颗粒较粗,较松散,而 60 ℃下镀层表面质量较好,镀层致密,40 ℃时沉积效率达到 100%所需的时间更长,但效果还不如 60 ℃好。图 4 为不同温度条件下电沉积铀的

SEM 照片。

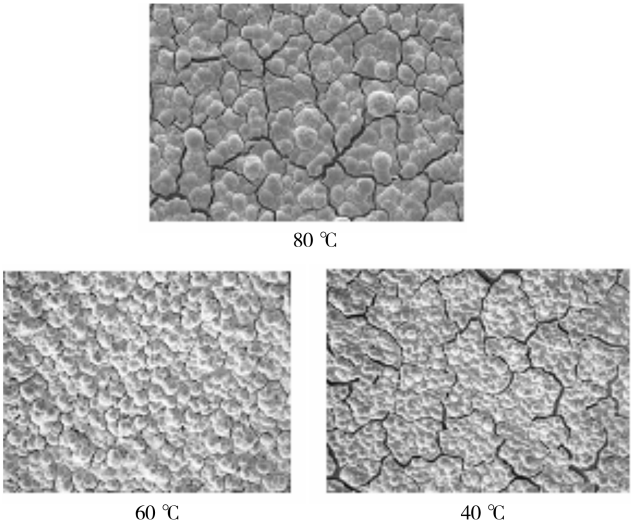


图 4 不同温度下电沉积铀的 SEM 照片(×500)

Fig.4 SEM images of uranium films deposited at different temperatures(×500)

3.5 镀液中 UO₂(NO₃)₂ 的量对电沉积的影响

镀液中(NH₄)₂C₂O₄ 的量对沉积效率和效果起着重要的作用。事实上,只要时间够长,较大的铀也可以沉积下来,但是随着制备的铀靶厚度增大,电沉积层的牢固程度随之降低,有的甚至在电沉积过程中就已脱落,较佳的质量浓度在 4~6 mg/mL 范围内。

3.6 铀电沉积层的检测

3.6.1 铀电沉积层的红外光谱

真空条件下用溴化钾压片,采用傅里叶红外光谱仪进行铀的电沉积层结构表征,见图 5。

从红外光谱可以看出,溶液中的铀酰根离子是以一种水合聚合物的形式沉积在阴极上的,以氧桥连接。如果将靶片在 800 ℃烧结后电沉积层中的结合水消失,铀主要以氧化物的形式存在。

3.6.2 铀电沉积层的 X 射线能谱

利用 X 射线能谱仪进行了样品的微区成分定性和定量,为了避免晶界等因素的影响,采用了较小的束斑尺寸进行多点分析。表 2 为铀沉积层的元素含量分析,从表中可见电沉积层中铀的纯度较高,未引入其它核素杂质。

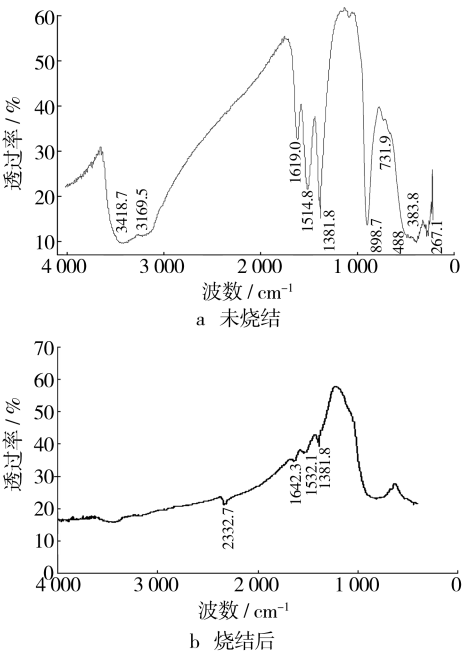


图 5 铀电沉积粉末样品的红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectra of the uranium film

表 2 元素含量分析结果

Tab. 2 Elemental analysis of the uranium film

元素	质量分数/%	原子数分数/%
C K	5.46	18.30
O K	17.38	68.84
U M	65.81	11.04
Ca K	1.81	1.82

4 结论

初步拟定了在不锈钢基材上电沉积铀的制备工艺：基材经退火、打磨、清洗后预镀一层镍；控制镀液中 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的量，调节镀液 pH 至 2~3，电流密度 60 mA/cm^2 ，通入 60°C 恒温水，电沉积 8 h，即可获得 6 mg/cm^2 的电沉积层，分光光度法测其电沉积效率 $>98\%$ 。

[参 考 文 献]

[1] Burril K A, Harrison R J. Development of the ^{99}Mo Process at CRNL. Fission Molybdenum for Medical Use [G]// Organized by the International Atomic Energy Agency. Karlsruhe: IAEA-TECDOC - 515, 1989:, 23 - 33.

[2] Aggarwal S, Shah P M, Duggal R K. Electrodeposition of Milligram Amounts of Uranium on Electropolished Stainless Steel Disks[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Letters, 1991, 154(2): 103-110.

[3] Vandergrift G F, Conner C, Bakel A. RERTR Progress in Mo-99 Production From LEU[G]// 6th International Topical Meeting Research Reactor Fuel Management. Ghent, Belgium, 2002: 17-20. (余不详)

[4] 白静, 吴晓蕾, 林茂盛, 等. 单次分子镀法制备部分 La 系及 ^{238}U 靶的实验研究[J]. 原子核物理评论, 2010, 27(2): 187-191.

[5] 秦芝, 郭俊盛, 甘再国. 分子镀法制备厚铀 (^{241}Am) 靶[J]. 同位素, 2000, 13(4): 204-207.

[6] 杨春莉, 苏树新, 张生栋. 脉冲电镀与直流电镀制源技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(4): 243.

[7] 秦芝. 电沉积法制备 ^{233}U 同位素靶[J]. 核技术, 1995, 18(2): 94-97.

[8] Mirashi N N, Mathur J N, Prakash Satya. Studies on the Electrodeposition of Uranium on Aluminium[J]. Applied Radiation and Isotopes, 1986, 37(4): 358-359.

[9] Kolodney M. Preparation of the First Electrodeposited Plutonium and of Uranium from Fused Chlorides[J]. J Electrochem Soc, 1982(129): 2438-2441.