

CNIC-01834

CAEP-0169

水溶液体系制备铀电镀靶

陈琪萍 李有根 钟文彬

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

摘 要

对影响电沉积铀的主要因素进行了试验和讨论, 在电沉积法制备铀靶的初期实验中, 选用不锈钢作为电沉积铀的靶片, 用 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为镀液, pH 值为 2~3。对影响电沉积铀的主要因素进行了试验和讨论, 并用分光光度法分析了电镀残液中的铀含量, 最终制得的铀靶的沉积厚度达到 $8\sim 10\text{ mg/cm}^2$, 镀层牢固、均匀, 电镀效率大于 80%。

关键词: 电沉积 铀靶 电沉积效率

Preparation of Uranium Electrodeposit Target in Aqueous System

(In Chinese)

CHEN Qiping LI Yougen ZHONG Wenbin
(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang, 621900)

ABSTRACT

The main factors affecting uranium electrodeposition were tested and discussed. In the primary experiment about preparation of uranium isotopic target by electrodeposition, a stainless steel disk has been chosen as the target material, the electrolytic bath is comprised of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, which has been adjusted to a pH of 2~3. Composition of the lost electrolytic bath was analysed by spectrophotometer. The thickness of resulting film is about 8~10 mg/cm^2 , the target having a thin, continuous, uniform layer of uranium, and its electrodeposited rate is more than 80%.

Key words: Electrodeposition, Uranium target, Efficiency

引言

本研究内容是为 CMRR 堆同位素生产用铀靶的制备做前期研究。近年来,医用同位素使用量逐年增加,其中 ^{99m}Tc 的使用量约占核医学诊断显像药物的 80%,而 ^{99m}Tc 半衰期短(6 h),只能从其母体核素 ^{99}Mo 获得。利用 CMRR 堆进行医用裂变 ^{99}Mo 的生产具有很好的社会效益和经济效益。目前制备用于反应堆裂变同位素生产的铀靶材料多为铝壳包裹的片状^[1]或棒状^[2]的 U-Al 合金,有的也用 UAl_3 或 UMg_2 的弥散靶^[3~5]和电沉积法制备的铀靶。

靶在反应堆内辐照时,将因发生核反应和核辐射在其中能量损耗而产生可观的发热量,因此,选择合适的靶结构,使大量热能在辐照过程中能迅速传导出就变为尤为重要。电沉积法制备的铀靶是一个密封的圆柱形不锈钢容器,不锈钢靶容器的内表面薄薄地镀上了一层铀,镀层牢固而均匀,和具有良好导热性能的不锈钢管壁以及外部的反应堆冷却水系统相邻。根据热工计算,芯体温度与芯体同包壳之间的间隙有关,间隙小传热效率高。用电沉积法制备的铀靶采用包壳和芯体密合一体的结构,有利于靶件辐照时产生的热量的散失,从传热观点看,热工性能好,因而降低了辐照时靶件的温度,增加了辐照安全性。

在靶辐照后处理阶段,电沉积法制备的铀靶由于其镀层薄,如果选择合适浓度的溶剂就可以使裂变产物很容易地被溶解下来,而不影响到不锈钢基体本身,溶解时间大约只有几分钟,可缩短处理时间。并且最终溶液中所含的基体金属杂质几乎可以忽略不计,从而简化了后面的化学分离过程,便于得到高纯度的产品,同时产生的放射性废物较少。相比之下,U-Al 合金靶溶解较困难,为使靶件溶解完全,往往需要几个小时的时间,由于铝也被溶解,因此一方面需要较大的溶剂,使产生的放射性废液的量增加;另一方面溶解液中杂质铝的含量也使放射性废物处理和后续分离的难度明显增加。

使用电沉积法制备铀靶具有沉积效率高、镀层均匀、设备简单、操作方便、条件易于控制等优点。曾有文献^[6,7]报道电沉积法制备铀同位素靶的方法,但多为用于加速器合成超铀区核素的铀靶以及制备标准源、测量源等,其要求的铀靶厚度一般在 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下。本文使用草酸铵溶液体系,通过控制电沉积的温度、时间、电流密度、电解质的浓度、溶液的酸度等条件,在电沉积过程中成功制备了厚度为 $5\sim 8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的铀靶。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

- (1) U_3O_8 :分析纯试剂,实验中配成 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液;
- (2)草酸铵:分析纯试剂,实验中配成 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。
- (3)756MC 型紫外-可见分光光度计:上海精密科学仪器有限公司;
- (4)控温循环水浴:上海天平仪器厂;
- (5)DYY—8B 型电泳仪电源:北京六一实验仪器厂。

1.2 实验装置

电沉积法制备铀靶的主要设备为直流电源和电沉积槽。电沉积槽结构如图 1 所示。所需低电压由 DYY—8B 型电泳仪电源供给。玻璃沉积槽具有双层结构,外通循环水以便控制电沉积的温度,玻璃沉积槽由四根螺杆固定在两个硬聚氯乙烯盖之间。控制铀靶面积的橡胶垫圈由玻璃槽底部压紧。下盖与底座用螺丝连接,将其旋入下盖内即可把不锈钢靶片

送入槽子下并与橡胶垫圈压紧密封。

1.3 电沉积过程

分析纯的 U_3O_8 用浓硝酸加热溶解,并继续加热蒸发至近干,加入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸使析出的沉淀溶解,用去离子水定容,配成 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液。阳极用 $\phi 0.5 \text{ mm}$ 的铂金丝绕成盘香型从顶部插入槽内,阳极由电动搅拌机的马达带动旋转;阴极选用 0.1 mm 的不锈钢片,两极间的距离约为 10 mm 。控制电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解液是将一定量 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到 $15 \text{ mL } 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中,调 pH 至 $2 \sim 3$,将溶液搅拌均匀后通入恒温水,接通电流,在恒温、搅拌的条件下进行电镀,并每隔一定时间取少量镀液用偶氮砷Ⅲ分光光度法测其溶液中的铀含量。电镀完毕将废液转移至废液桶,用蒸馏水及无水乙醇清洗铂阳极和电沉积槽。电沉积铀靶的实验流程如图 2 所示:

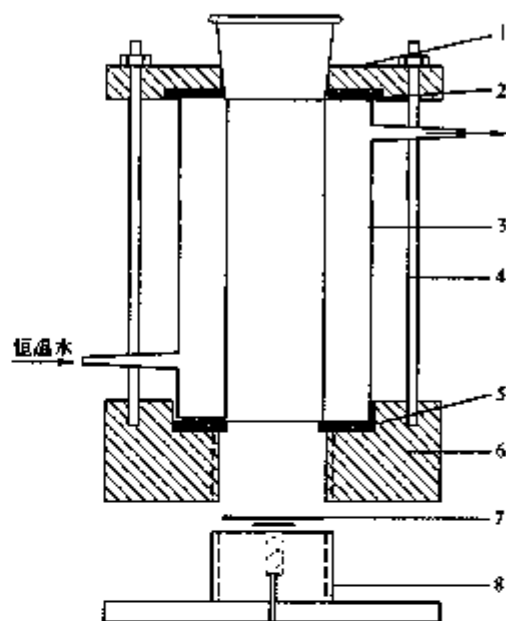


图 1 电沉积槽装置示意图

1—硬聚氯乙烯上盖;2—上盖橡皮垫圈;3—玻璃沉积槽;
4—固定螺杆;5—橡胶垫圈;6—硬聚氯乙烯下盖;
7—不锈钢靶片;8—硬聚氯乙烯底座(阴极)

2 结果与讨论

2.1 不锈钢衬底材料(阴极)的预处理

衬底材料的表面状况对电沉积铀的质量有很大影响,不锈钢衬底材料预处理的目的在于使衬底表面有很好的活性,在不锈钢托片表面直接沉积铀时,镀片表面会有花斑,镀层不均匀且与底衬结合不牢。源托片预处理的步骤是:(1)机械抛光,即用金相砂纸打磨,以得到平整光亮的新表面;(2)除油,用无水乙醇和丙酮仔细擦拭不锈钢片的表面,将已抛光的表面可能沾污的油脂去掉。不锈钢衬底材料经预处理后可使其表面活性有所提高,并且破坏了不锈钢表面原有的氧化膜,有助于铀镀层和源托片间有良好的结合。

2.2 工艺参数

2.2.1 介质的 pH 值

电沉积通常是在外加电压下使放射性核素在电解液中进行电迁移,最终在阴极表面上被还原而沉积下来。铀元素不能从水溶液中以金属离子的形式电沉积在阴极上,铀的化合物水解产物在适宜的 pH 值范围内可沉积在阴极表面上。在水溶液中,铀离子的氧化还原

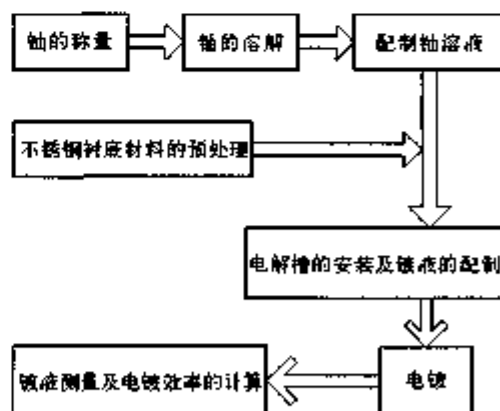


图 2 电沉积铀靶实验流程示意图

电位在氢的电位之后,因此在阴极上进行氢还原, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$, 这样,在电沉积过程中,阴极表面会放出大量的气泡,而在阴极区积累了大量的 OH^- , 形成一个高 pH 区,溶液中的正离子与 OH^- 形成氢氧化物,并沉积在阴极上。

将 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用稀硝酸或稀氨水调节 pH 值分别为 1, 3, 7, 10。控制电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 60°C 下电沉积 3 h。实验证明, pH=1 时, 镀液中会有黄色絮状沉淀产生; pH=10 时, 铀层与基底结合不牢固, 易被棉球擦去; 在 pH=2~3 时镀层较均匀, 且沉积效率高, 不易被棉球擦去。这是由于电镀过程中溶液中的铀离子与 OH^- 形成氢氧化物沉积在阴极上。酸度过高, 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, 而扩散到整个电镀液中, 使被沉积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。由于在电沉积铀的过程中阴极会有大量氢气放出, 因而导致电沉积液的 pH 升高, 镀液的 pH 值不会固定在起始值, 而是会在 2~7 之间变化, 在电沉积铀的过程中控制镀液 pH 值的办法是每隔 30 min 将镀液的 pH 值调节到 2~3。

2.2.2 电流密度对电沉积铀的影响

在电沉积过程中, 放射性金属离子在阴极上的沉积速率随电流密度的增加而增加。为了获得致密的沉积层, 使用的电流密度不能过大, 电沉积时间也不能过短。电沉积的量与消耗的电量密切相关, 它符合法拉第定律。

调节电解液的 pH=2~3, 在温度 80°C , 阳极搅拌的条件下电沉积 1.5 h, 控制不同电流密度的电沉积, 结果如图 3 所示。

当电流密度增大, 电流效率随之增大, 当电流密度大于 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 效率达到饱和, 故我们选择 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 作为电沉积铀的工作条件。

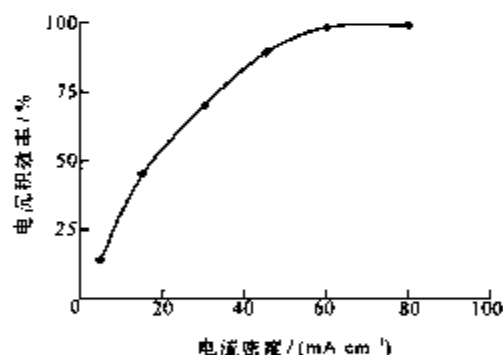


图3 电流密度与电沉积效率的关系曲线

2.2.3 温度和时间对电沉积铀的影响

调节电解液的 pH=2~3, 电流密度为 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在温度分别为 80°C 、 60°C 、 40°C 的条件下进行电沉积。电解液组成: $0.5 \text{ mL } 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 15 \text{ mL } 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 每隔一定时间取少量电镀液用偶氮砷Ⅲ分光光度法测其溶液中的铀含量。各温度条件下每个时间点的电沉积率如图 4 所示。

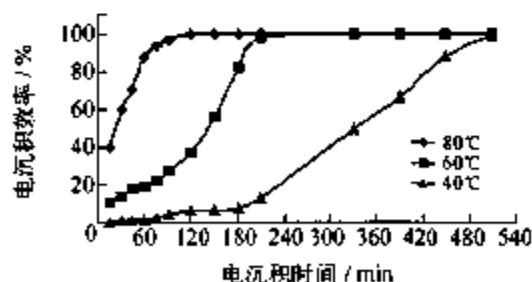


图4 温度和时间对铀电沉积效率的影响

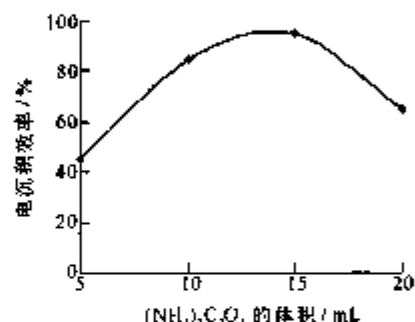
由图 4 可以看出, 随着电镀温度的升高, 电沉积铀的速度在增加。在铀的电沉积过程中, 起初镀液为淡黄色清亮的液体, 随着电沉积的进行逐渐变为无色透明的液体。当恒温 80°C 时, 电沉积 2 h, 铀的电沉积效率就可以达到 100%; 而在 40°C 时, 电沉积 9 h, 溶液中的铀才可以百分之百地沉积下来。但是我们发现, 恒温 80°C 时, 电沉积铀的速度虽然比较快, 但沉积出来的铀靶其表面颗粒感较强, 较

松散;而恒温 60 ℃时,电沉积的铀靶表面质量较好,镀层致密;40 ℃时,电沉积的时间虽长但效果也不如 60 ℃时好。因此,我们认为电沉积铀靶的温度选择 60 ℃,时间选择 4 h 为宜。

另外,在电沉积铀靶的过程中可以通过铂阳极的旋转来保持电沉积液的均匀性,但搅拌速度不宜太快,因为速度太快镀层会呈环形,中间较薄而周围较厚。理想的阳极搅拌速度应控制在约 60 r · min⁻¹。

2.2.4 镀液中 (NH₄)₂C₂O₄ 和 UO₂(NO₃)₂ 的量对电沉积的影响

图 5 为在起始 pH=2~3,电流密度 $I=60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,温度 60 ℃,电沉积时间为 4 h,电解液中加入 0.5 mL 50 g · L⁻¹ 的 UO₂(NO₃)₂ 的条件下,镀液中加入的 (NH₄)₂C₂O₄ 量对电沉积铀电镀效率的影响。(NH₄)₂C₂O₄ 作为导电盐,在电沉积过程中是不可或缺的,电解液中 (NH₄)₂C₂O₄ 的量也对电沉积铀的效率和效果起着重要的作用。由图 5 可以看出,电解液中 (NH₄)₂C₂O₄ 的量在 10~15 mL 的时候,电沉积效率可以达到 90%,铀沉积较均匀。而在低于或高于 15 mL 时,电沉积效果均不十分理想,因此电解液中 (NH₄)₂C₂O₄ 的量应控制在 10~15 mL 为宜。



电沉积液中加入的 UO₂(NO₃)₂ 的量对电沉积效果也有很大的影响。事实上,只要时间够长,大于 8 mg · cm⁻² 的铀也可以沉积下来,只是效果很差,有的在电沉积过程中就已脱落。在 8 mg · cm⁻² 以下的铀的电沉积,我们可以通过控制合适的电沉积温度、时间、电流密度、电解质的浓度、溶液的酸度等条件获得镀层均匀的铀靶。

3 结 论

在目前不具备生产铀靶的冶金设备的条件下,研究采用电沉积法来制备²³⁵U 同位素靶件是很好的一个途径。根据上述试验和分析,我们初步拟定了在不锈钢圆片上电沉积铀的制备工艺:(1)凡是电沉积液触及到的部分均用无水乙醇仔细擦洗,晾干;(2)不锈钢表面经打磨抛光,用无水乙醇和丙酮擦洗,去除油污;(3)将 0.5 mL 50 g · L⁻¹ 的 UO₂(NO₃)₂ 溶液加入到 15 mL 0.15 mol · L⁻¹ 的 (NH₄)₂C₂O₄ 溶液中,调 pH 至 2~3,将溶液搅拌均匀后通入 60 ℃恒温水;(4)接通电流,开始搅拌,在控制电流密度为 60 mA · cm⁻² 的条件下电沉积 4 h。

该工艺电沉积效率>98%,在电沉积过程中制备了厚度为 5~8 mg · cm⁻² 的铀靶,在电沉积过程中,阴极表面会放出大量气泡,将溶液均匀搅动,但是气泡的形成和放出,会使沉积层的均匀性和牢固性下降,如何控制好铀靶的掉粉率将仍是一个需要继续研究的问题。

参 考 文 献

- 1 Sameh A A, Ache H J. Production Techniques of Fission ⁹⁹Mo. Organized by the International Atomic Energy Agency, Karlsruhe, IAEA-TECDOC-515, 1989, 23~33
- 2 Burril K A, Harrison R J. Development of the ⁹⁹Mo Process at CRNL. Fission Molybdenum for Medical Use, Organized by the International Atomic Energy Agency, Karlsruhe, IAEA-TECDOC-515, 1989, 23~33

- 3 Arino H, Kramer H H, McGovern J J, Thornton A K. Production of High Purity Fission Product Molybdenum 99. U. S. Patent 3,799,883, March 28, 1974
- 4 Arino H, Cosolito F J, George K D, Thornton A K. Preparation of a Primary Target for the Production of Fission Products in a Nuclear Reactor. U. S. Patent 3,940,318, February 24, 1976
- 5 Massey C D, Miller D L, Carson S D. Feasibility Study of Medical Isotope Production at Sandia National Laboratories. SAND85-2703 Rev. O, Sandia National Laboratories. 1995
- 6 秦芝. 电沉积法制备⁹⁹Tc同位素靶. 核技术, 1995, 18 (2)
- 7 Aumann D C, Mullen G. Nucl. Instr. Meth. , 1974, 115, 75