

16
Б-87

997



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

И. Брандштетр, Ван Тун-сэн, В.В. Волков

997

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ
ДВУОКИСИ УРАНА НА АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГАХ

Дубна 1962 год

И. Брандштетт, Ван Тун-сэн, В.В. Волков

987

1505/3 мр.
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ
ДВУОКСИ УРАНА НА АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГАХ

Объединяемый институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Дубна 1962 год

А н н о т а ц и я

Исследуются условия получения прочных слоев урана на алюминии методом электро-замены /цементации/. Метод позволяет получить слои двуокиси урана толщиной 0,6 - 0,8 мг/см² на алюминиевых фольгах, толщиной 5 мк.

J. Brandstetr, Wang Tung-Sheng, V.V. Volkov

PREPARATION OF THIN FILMS OF URANIUM DIOXIDE ON ALUMINIUM SURFACES.

Abstract

Conditions of preparing adherent deposits of uranium on aluminium surfaces by inner electrolysis are studied. The method allows to get deposits of uranium dioxide, 0,6-0,8 mg U/cm² of thickness, on 5 μ aluminium foils.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения энергетической зависимости ядерных реакций, которые могут происходить при взаимодействии тяжелых ионов с ураном, удобно использовать стопки тонких фольг, покрытых равномерным слоем урана. После облучения фольги отделяются друг от друга и подвергаются радиохимической обработке с целью выделения определенных радиоактивных изотопов. Чаще всего используются тонкие алюминиевые фольги, обладающие малой тормозной способностью и хорошей теплопроводностью.

В настоящее время известен целый ряд методов нанесения тонких слоев урана на подложки из различных материалов: высушивание и прокаливание органических растворов нитрата уранила^{/1,2/}, осаждение тонкой взвеси подходящего нерастворимого соединения урана^{/1,3,4/}, катодное распыление^{/5/}, электрофорез^{/6/}. Наиболее часто используется электролиз из комплексных^{/7-13/} или спирто-ацетоновых^{/14/} растворов, однако, в случае алюминиевой подложки получить однородный, прочный и достаточно толстый слой довольно трудно^{/15,16/}.

Простой и быстрый метод получения прочных слоев окиси урана на алюминии был предложен Скоркой^{/17/}. В этом методе используется значительная электроположительность алюминия /потенциал системы Al/Al^{3+} 1,66 В^{/18/}, благодаря которой он может восстанавливать при подходящих условиях ион уранила. Алюминиевая поверхность, на которую необходимо нанести уран, очищается наждачной бумагой и опускается в раствор нитрата уранила. В результате электрохимического замещения /цементации/ на поверхности алюминия образуется слой окиси урана, которой автор приписывает состав U_3O_8 . Процесс цементации объясняется в работе^{/19/}. Следует, однако, отметить, что условия электрохимического замещения не были до сих пор подробно исследованы; имеющиеся данные малочисленны и часто противоречивы. Так, например, рекомендуемые значения pH раствора - 3^{/4/} или даже 5^{/20/} вообще противоречат данным о гидролизе уранил-иона в водных растворах^{/21,22/}.

В настоящей работе проводится подробное исследование влияния различных факторов на процесс замещения с целью определения наиболее выгодных условий для получения прочных слоев окиси урана на тонких алюминиевых фольгах.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЯ ОКИСИ УРАНА НА АЛЮМИНИИ

Обработка поверхности алюминия

Поскольку процесс замещения происходит на поверхности алюминия, обработка этой поверхности имеет очень большое значение.

Как известно, алюминий всегда покрыт слоем окиси различной толщины^{/23/}, кото-

рая после удаления быстро образуется вновь^{124/}. В наших экспериментах мы использовали для очистки поверхности промывку органическими растворителями, травление в растворах, содержащих уксусную кислоту и механическую очистку. Механическая очистка толстых фольг производилась с помощью наждачной бумаги. Тонкие фольги /5 мк/ обрабатывались тонким порошком карбоната кальция. Порошок карбоната кальция получался отмучиванием в воде и растирался по поверхности фольги ватным тампоном, смоченным в хлороформе.

На рис. 1 показано нарастание слоя окиси урана на поверхности алюминия, обработанной разными способами. На основании полученных данных можно сделать вывод, что механическая обработка алюминия наиболее эффективна. Наиболее толстые, прочные слои окиси урана до $3,5 \text{ мг/см}^2$ были получены на массивных алюминиевых подложках, поверхность которых тщательно очищалась наждачной бумагой. На фольгах /5-15 мк/, очищенных карбонатом кальция, можно получить однородные и прочные слои окиси урана толщиной до $0,6-0,8 \text{ мг/см}^2$.

Увеличение поверхности или удаление слоя окиси алюминия травлением не дает заметного преимущества. Слои окиси урана на поверхностях, с которых был снят только жир органическими растворителями без механической очистки, получаются в большинстве случаев непрочными и неоднородными.

Прочность и значительная толщина слоя при механической очистке алюминия с помощью наждачной бумаги, по-видимому, связана прежде всего с увеличением поверхности металла при такой обработке. Свежий равномерный слой окиси алюминия в общем мало замедляет скорость реакции электрохимического замещения.

Концентрация раствора нитрата уранила и влияние посторонних примесей

Наилучшие результаты были получены при концентрации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе $1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. В более разбавленных растворах постепенно нарастающая концентрация ионов Al^{3+} мешает образованию толстого слоя. При концентрации нитрата уранила, превышающей $3 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, окисная пленка урана образуется очень быстро и неравномерно.

На рис. 3 показано нарастание слоя окиси урана из растворов различной концентрации нитрата уранила.

Процессу осаждения слоя окиси урана препятствуют анионы, образующие комплексы с ионом уранила. Так, например, в $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ растворах нитрата уранила значительно понижается скорость образования слоя окиси и ухудшается качество слоя в присутствии сульфат-иона с концентрацией $0,2 \text{ мг/мл}$ или ионов F^- при концентрации $0,3 \text{ мг/мл}$. Ионы хлора при концентрации 5 мг/мл нарушают равномерность слоя.

Из катионов было исследовано прежде всего влияние ионов алюминия, переходящих в раствор не только вследствие электрозамещения ионами уранила, но тоже за счет растворения алюминия в слабо кислых растворах нитрата уранила с выделением водорода. Было установлено, что с ростом концентрации ионов Al^{3+} в растворе, скорость образо-

вания окисного слоя понижается /рис. 2/. Ионы Fe^{3+} при концентрации 0,1 мг/мл вызывают значительную неравномерность при осаждении пленки окиси урана. Ионы Cu^{2+} мешают при концентрации 0,1 мг/мл. Ионы меди, быстро восстанавливающиеся на поверхности алюминия, образуют пленку меди, которая мешает образованию прочного слоя окиси урана.

Влияние температуры

В результате ряда экспериментов было найдено, что наиболее выгодно работать в диапазоне температуры 75-85°C. При более низких температурах реакция электрозамещения протекает очень медленно, при температурах выше 85° слой окиси урана образуется слишком быстро и получается неравномерным. Влияние концентрации раствора нитрата уранила и его температуры на скорость образования окисной пленки показано на рис.3.

Влияние pH

Наиболее подходящее значение pH растворов нитрата уранила лежит в интервале 2,2-3,0. Оно несколько меняется в зависимости от концентрации ионов UO_2^{2+} и способа обработки поверхности алюминия /см. таблицу 1/.

Т а б л и ц а 1

Концентрация UO_2^{2+} , M	Способ обработки Al	Оптимальное pH
0,08	Наждачная бумага	2,2-2,8
0,08	$CaCO_3$	2,4-2,8
0,01	Наждачная бумага	2,3-3,0
0,01	$CaCO_3$	2,6-3,0

Из рис. 4 видно, что в более кислом растворе окисная пленка образуется быстрее.

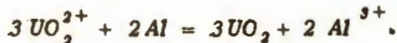
При pH ниже чем 2,0 происходит довольно быстрое растворение алюминия с выделением водорода, в результате чего слой окиси урана оказывается непрочным и отпадает. Увеличение pH растворов выше 3,2 приводит к возрастанию гидролиза не только ионов уранила, но тоже алюминия, что делает невозможным получение слоя окиси урана.

II. СОСТАВ СЛОЯ ОКИСИ УРАНА

Было установлено весовым путем, что слой окиси урана на алюминии, образующийся при электрохимическом замещении, представляет собой двуокись урана UO_2 /Скорка¹⁷ предполагает образование U_3O_8 /.

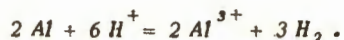
Наш вывод совпадает с данными других авторов^{8,10/}, которые проанализировали рентгенографически слой окиси урана, образовавшейся на алюминии электролитическим путем.

Несмотря на частичную полимеризацию ионов уранила в растворах нитрата уранила при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ M при pH 2,2-3,0^{22/}, реакцию электрозамещения можно выразить уравнением



Handwritten notes:
 $3 UO_2^{2+} + 2 Al \rightarrow 3 UO_2 + 2 Al^{3+}$
 2 +

Наряду с этим процессом одновременно происходит растворение алюминия с выделением водорода



III. ВЛИЯНИЕ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СРЯЗЬ СЛОЯ ОКИСИ УРАНА С АЛЮМИНИЕМ

При прокаливании на воздухе UO_2 окисляется до U_3O_8 , так что вес осадка увеличивается. Для слоев, толщина которых превышает 200–250 мкг U /см², при прокаливании наблюдалось растрескивание первоначально плотного слоя. При этом прочность сцепления слоя с подложкой ухудшается настолько, что окись урана можно легко стереть с поверхности алюминия. Было также найдено, что прочность слоя окиси урана толщиной ~ 500 мк/см² после прокаливании в вакууме практически не нарушается. Это обстоятельство имеет большое значение при использовании тонких фольг со слоями UO_2 в качестве мишеней при облучении заряженными частицами в вакууме.

Осмотр слоев на металлографическом микроскопе позволяет судить о признаках изменения прочности окисного слоя. Как только в слое начинают образовываться тонкие густые трещинки, сцепляемость слоя с подложкой ухудшается и он может быть легко стерт.

На наиболее толстых, прочных слоях, полученных на алюминиевой поверхности, обработанной наждачной бумагой, можно часто видеть следы от пузырьков образующегося при реакции водорода.

Толщина слоя урана определялась путем сравнения с рядом эталонов на сцинтилляционном счетчике, а также проверялась весовым анализом. Эталоны с различным количеством урана /одинаковых с мишенью геометрических размеров/ были получены испарением точно отмеренного объема стандартного раствора нитрата уранила в присутствии тетраэтиленгликоля^{1/}. Равномерность слоя контролировалась путем измерения интенсивности α -излучения с различных участков поверхности мишени.

IV. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЛОЕВ ДВУОКИСИ УРАНА НА ТОНКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГАХ

Фольга на стеклянной пластинке протирается 3–4 раза смоченным в хлороформе ватным тампоном, на котором находится небольшое количество мелкого порошка карбоната кальция. Затем $CaCO_3$ удаляется ватным тампоном, смоченным в хлороформе. Если необходимо нанести слой урана только с одной стороны фольги, другая сторона покрывается лаком, легко растворимым в органическом растворителе /например, раствором плексигласа в хлороформе/.

Готовится $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ в 10^{-3} М HNO_3 , и его pH доводится (если это необходимо) разбавленной азотной кислотой до 2,5–2,8. Нитрат уранила рекомендуется перед использованием очистить путем экстракции; кристаллы соли не должны содержать свободной азотной кислоты. Затем раствор нагревается на водя-

ной бане до температуры 75-85°C и в него опускается подготовленная фольга. С поверхности фольги необходимо время от времени удалять пузырьки газа.

После того, как на фольге сядет достаточно толстый слой окиси, имеющий темно-серый цвет и металлический блеск, необходимо извлечь ее из раствора, сполоснуть дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и удалить лак с обратной стороны. Можно покрыть фольгу слоями с обеих сторон, а затем с одной из сторон удалить окись урана растворением в конц. HNO_3 при помощи пипетки.

Для получения слоя окиси урана с одной стороны фольги можно использовать установку для электролиза /14/.

Если нитрат уранила содержит небольшое количество свободной азотной кислоты, слишком низкое рН раствора можно повысить осторожной нейтрализацией 2% раствором углекислого аммония и оставить раствор на несколько дней до установления равновесия.

Поскольку в слабо кислом растворе нитрата уранила алюминий немного растворяется с выделением водорода, рН этого раствора будет постепенно повышаться. Поэтому рекомендуется перед опусканием следующей фольги поправить рН раствора разбавленной азотной кислотой.

Изготовленные таким образом алюминиевые фольги со слоями окиси урана были использованы в экспериментах по получению калифорния, фермия и менделевия. Они успешно выдержали облучение в вакууме пучком ионов Ne с плотностью тока ~ 1 мка/см².

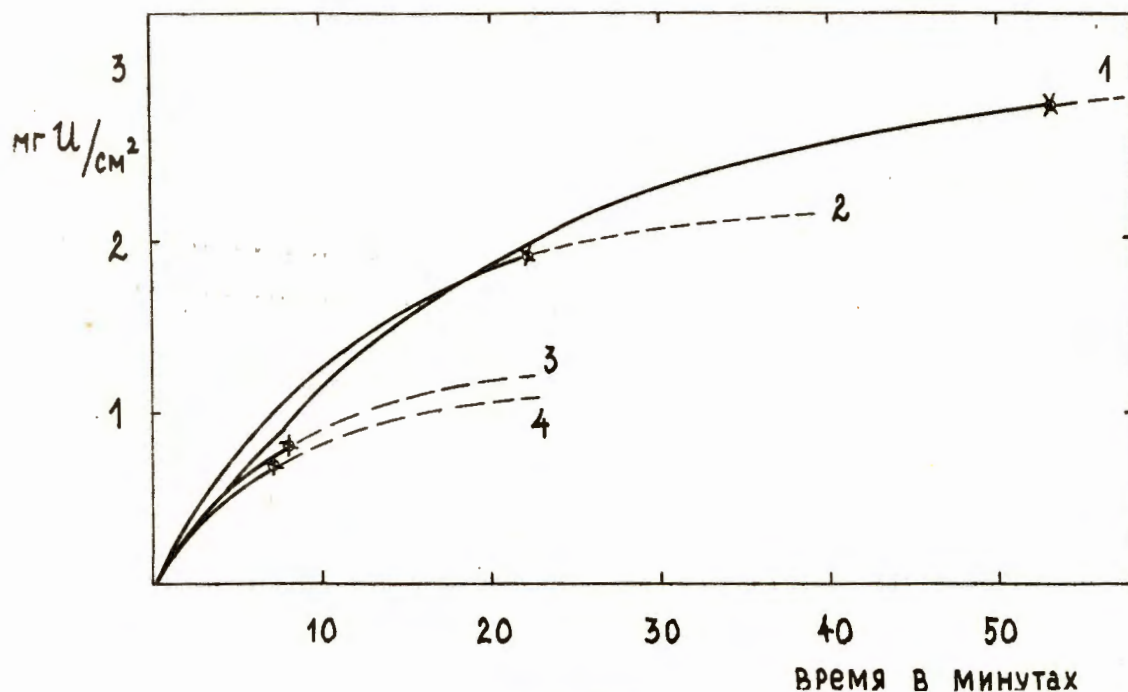
Благодаря скорости и простоте, настоящий метод получения слоев урана может быть широко использован во многих случаях. Недостатком метода является ограничение толщины слоя и необходимость иметь значительный избыток нитрата уранила в растворе.

Л и т е р а т у р а

1. Hufford D.L., Scott B.F., Techniques for the Preparation of Thin Films of Radioactive Material. The Transurium Elements, Part II, 1149 / Paper 16.1 /. New York, McGraw-Hill, 1949.
2. Glover K.M., Borrell P., Journ. Nucl. Energy 1, 214 (1955).
3. К.Ф. Вейсс. Радиоактивные стандартные препараты. Москва, Физматгиз, /1958/.
4. Г.И. Хлебников, Е.П. Дергунов. Атом. энерг. 9, 406 /1960/.
5. Carswell D.S., Milsted J.J., J.Nucl. Energy 1, 451 (1957).
6. Б.А. Гвоздев, Ю.Т. Чубурков. Препринт ОИЯИ, Дубна /в печати/.
7. Аналитическая химия урана и тория. Москва, Изд. иностр.лит., 1956.
8. Koch L., J.Nucl. Energy 2, 110 (1955).
9. Zimmer E., Nuovo Cimento 7, 520 (1950).
10. В.Ф. Титов. Атом. энерг. 8, 257 /1960/.
11. А.Г. Самарцева, Атом. энерг. 8, 324 /1960/.
12. Mitchell R.F., Anal. Chem. 32, 326 (1960).
13. Г.И. Хлебников, Е.П. Дергунов, Атом. энерг., 4, 376 /1958/.

14. Г.Н. Яковлев, П.М. Чулков, В.Б. Дедов, В.Н. Косяков. Ю.П. Соболев. Атом.энерг., 1, № 4, 131 /1956/.
15. Trice J.V., Nucleonics 16, № 7, 84 (1958).
16. Wilson C.R., Langer A., Nucleonics 11, № 8, 48 (1953).
17. Skorka S., Naturwiss. 40, 605 (1953).
18. З. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, стр. 289. Москва, Издат. иностр. лит., 1954.
19. О. Хан. Прикладная радиохимия. Стр. 179. Москва, Госхимиздат, 1947.
20. Gebauer W., Martin J., Atompraxis 6, 253 (1960).
21. Sutton J., J.Chem. Soc. S 275 / Suppl. 2/, 1949.
22. Nietanen S., Silen L.G., Acta Chim. Scand. 13, 1828 (1959).
23. Н.А. Шишаков, В.В. Андреева, Н.К. Андрущенко, Строение и механизм образования окисных пленок на металлах, стр. 41. Москва, АН СССР, 1959.
24. Д.П. Зосимович, Т.П. Конончук, ЖПХ 30, 240 /1957/.

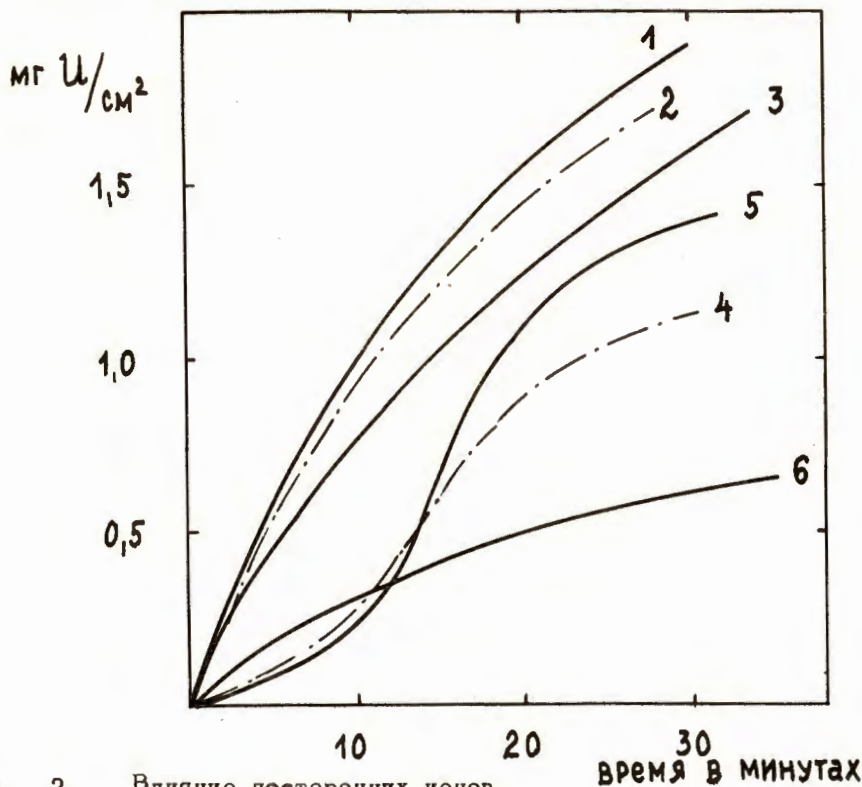
Рукопись поступила в издательский отдел
31 мая 1962 года.



Р и с. 1. Нарастание толщины слоя окиси урана на алюминии, очищенном разными способами

кри- вая	Толщина подлож- ки в мк	Обработка поверх- ности	уранил- нитрата /л	pH	T °C	Толщина прочного слоя до мг U / см ²
1	500	Наждачная бумага	10	2,60	85	2,8
2	300	Наждачная бумага + 2N- CH ₃ COOH	15	2,30	85	1,9
3	15	CaCO ₃	15	2,65	90	0,8
4	5	CaCO ₃	10	2,75	85	0,7

Кружком обозначается граница прочности слоя.

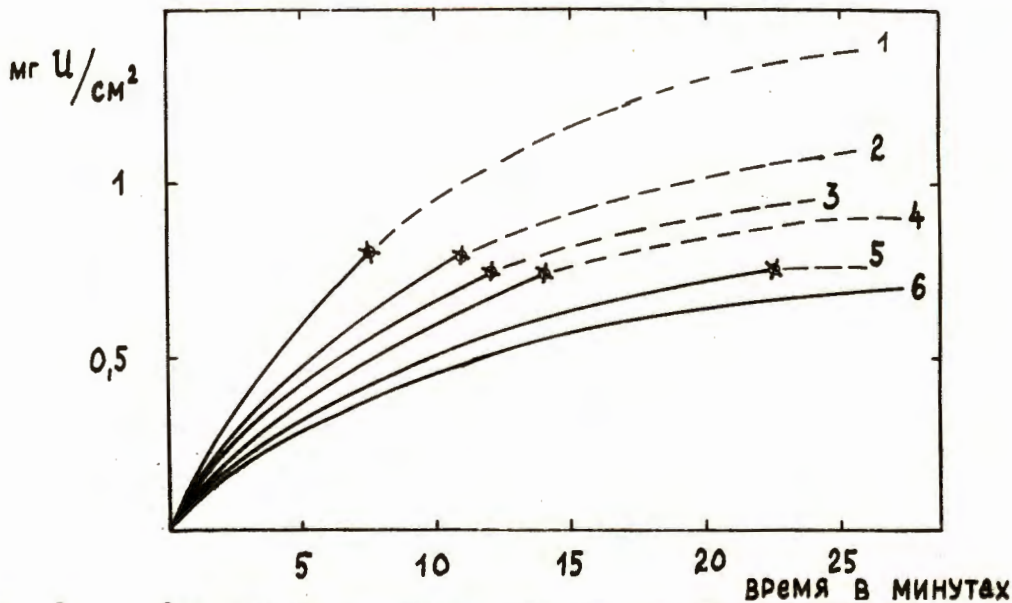


Р и с . 2.

Влияние посторонних ионов.

pH всех растворов 2,6-2,7, T=80-85°C. 7,5 г уранилнитрата /литр. Al толщиной 0,3 мм, очищ. наждачной бумагой.

1 - без посторонних ионов; 2 - 15 мг Cl^- /мл, слой очень неравномерный; 3- 1 мг Al^{3+} /мл, слой хороший; 4-4 мг Al^{3+} /мл, слой образуется очень неравномерно; 5-1 мг Fe^{3+} /мл, слой неравномерный; 6-0,1 мг SO_4^{2-} /мл, слой неравномерный.



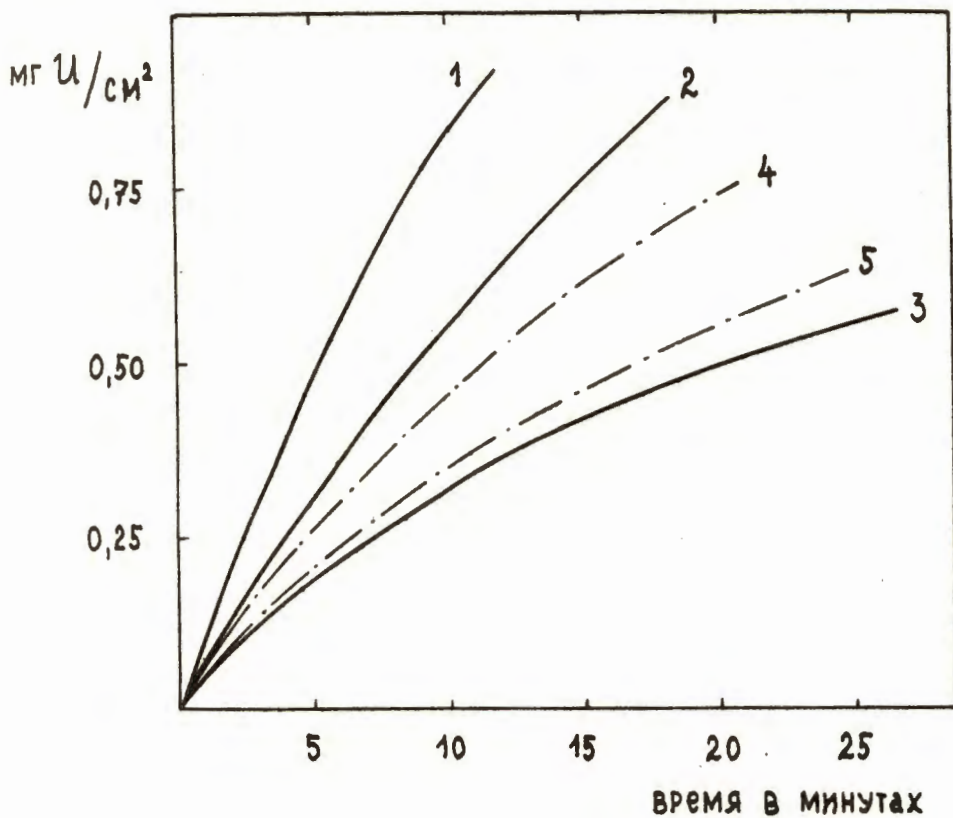
Р и с . 3.

Зависимость нарастания толщины слоя от концентрации уранилнитрата и температуры

pH 2,6-2,7. Al 15 μ, очищ. $CaCO_3$.

	T°C	г уранилнитрата /л
1	92	18
2	90	12
3	85	5
4	78	12
5	78	5
6	90	4

Кружком обозначается граница прочности слоя.



Р и с. 4.

Зависимость нарастания толщины слоя от pH

7,5 г уранилнитрата /л, фольга очищ. CaCO_3 ,
 $T^\circ = 80^\circ\text{C}$. Al 15μ /1,2,3/ или 5μ /4,5/.
 pH: 1 - 2,2; 2 - 2,7; 3 - 3,0; 4 - 2,5; 5 - 2,9.