

뫼스바우어선원 적용을 위한 ^{58}Ni 표적체 및 Co가 확산된 Rh복합재 제조

엄영랑* · 최상무 · 김종범 · 손광재
한국원자력연구원 동위원소이용연구부

Synthesis of ^{58}Ni Target and Co Diffused Rh Composite for Application of Mössbauer Source

Young Rang Uhm*, Sang Mu Choi, Jong-bum Kim, and Kwang Jae Son

Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

(Received November 11, 2015; Revised December 6, 2015; Accepted December 7, 2015)

Abstract The en-riched ^{58}Ni powders are dissolved in acid solution and coated on a Cu target for proton irradiation at cyclotron to produce ^{57}Co radioisotope. The condition of the plating bath and the coating process are determined using the en-riched powders. To establish the coating conditions for ^{57}Co , non-radioactive Co ions are dissolved in an acid solution and electroplated on to a rhodium plate. The thermal diffusion of electroplated Co into a rhodium matrix was studied to apply a ^{57}Co Mssbauer source. The diffusion depth from surface to matrix of Co is depended on the annealing temperature and time. The deposited Co atoms diffuse completely into a rhodium (Rh) matrix without substantial loss at an annealing temperature of 1200 for 4 hours.

Keywords: Mssbauer Source, Diffusion, Electroplating, $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$

1. 서 론

뫼스바우어분광기에 사용되는 선원으로 가장 많이 이용되는 것은 cobalt-57(^{57}Co)을 Rhodium (Rh) 기지체에 균일 확산시킨 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 선원이다[1]. 방사성동위원소(radioisotope, RI)인 ^{57}Co 은 도금기법으로 Rh기지에 코팅 된 후 열처리로 균일 확산 시켜 제조한다. Rh금속 기지체에 균일 확산된 ^{57}Co 은 이웃한 물질들과 감마선 공명이 가능한 상태가 된다. 공명현상은 Sodium (Na)광선을 Na가스가 들어있는 유리구에 쪼일 때 황색 빛이 나오는데, 이 황색광은 Na 광선의 광양자가 유리 구 내에 있는 Na 가스의 원자를 바닥 준위(ground state)에서 들뜬 준위(excited state)로 올릴 때 입사한 에너지를 그대로 흡수 한 후, 다시 바닥 준위로 떨어질 때, 입사한 에너지와 같은 크기를 갖는 황색 광선을 재 방출하게 된 것이다. 즉, ΔE 의 에너지 전이가 다음 물질에도 똑같이 전달되는 개념이다. 이를 원자핵에 적용해

본다면, 핵으로부터 방출되는 감마선 (γ -ray)에 대한 공명 현상을 기대할 수 있다. 그러나 실제로는 감마선이 방출 또는 흡수될 때는 되튐에너지(recoil, E_R)가 발생하게 되어, ΔE 의 에너지 전이가 발생하지 않고 $\Delta E - E_R$ 의 전이가 발생한다. 때문에 감마선의 공명현상은 자연적으로는 관측이 불가능하다. 그런데 감마선을 방출 또는 흡수하는 원자핵을 고체 내에 구속시키면, 고체 전체가 되튐운동량을 흡수하기 때문에 되튐에너지는 실질적으로 영(zero)이 된다. 이러한 되튐없는(recoilless) 감마선의 방출 또는 흡수를 뫼스바우어(Mssbauer)효과라고 하며[2-3], 이 원리를 이용하여 핵물리학, 결정학, 화학, 생물학, 지질학, 물리 금속학 등의 연구에 사용되는 측정 장치가 뫼스바우어분광기이다 [3]. 일반적으로 주기율표 내 절반이상의 원자들이 뫼스바우어효과를 보이거나 측정 장치에 응용할 수 있는 적절한 반감기를 가진 방사성동위원소(radioisotope, RI)는 ^{57}Co , $^{119\text{m}}\text{Sn}$, ^{151}Eu , ^{237}Np , ^{155}Gd , ^{197}Pt 정도로 요약할 수 있다[3-6]. 이중 가장 범

*Corresponding Author: Young Rang Uhm, TEL: +82-42-868-4835, FAX: +82-42-866-6217, E-mail: uyrang@kaeri.re.kr

용으로 사용되는 RI는 ^{57}Co 이다. Iron(Fe)은 지구상에 가장 풍부한 물질로 볼 수 있으며, 이 Fe와 Fe화합물에 존재하는 동위원소인 ^{57}Fe 와 감마선 공명이 가능한 것이 ^{57}Co 이다. 때문에 대부분의 피스바우어분광기는 ^{57}Co 를 선원으로 사용하는 장치가 많다.

이러한 ^{57}Co 를 만드는 제조과정은 ^{58}Ni 을 표적체에 도금하는 것으로 시작된다. 농축동위원소인 ^{58}Ni 은 일반 Ni분말을 레이저로 기화시킨 후, 금속의 기체를 원심 분리시켜 제조한다. 이렇게 제조된 ^{58}Ni 을 산에 녹여 도금용액으로 만들어 표적체에 도금 후 양성자조사를 하여 ^{57}Co 을 제조한다. ^{57}Co 의 감마선 퇴튐에너지를 없애기 위하여 Cu, Au, Fe, Pt, Rh, Pd와 같은 금속 내에 ^{57}Co 을 확산시킨다. RI인 ^{57}Co 를 금속 기판에 붙일 때는 전기도금기법을 활용하게 된다[7-9]. 전기도금 방식으로 선원을 코팅하는 이유는 다른 증착 기법보다 취급이 용이할 뿐 아니라 폐기물관리 및 오염 방지 측면에서 이점이 있다. 기지체로 사용되는 금속은 Rh과 Pd과 같이 용점이 높고 Co의 퇴튐에너지를 0으로 만들 수 있는 질량(원자량)이 큰 금속이 유리하다.

^{57}Co 은 양성자를 이용하는 사이클로트론(Cyclotron) 조사 핵종이다. 때문에 본 연구에서는 이러한 ^{57}Co 피스바우어선원을 제조하는 전 공정의 최적 조건을 도출하기 위하여 ^{58}Ni 을 사용하는 사이클로트론 조사표적 제조 및 Co를 Rh에 전기도금 후 확산 열처리조건을 도출하였다. 이렇게 개발된 제조공정은, 향후 피스바우어선원을 제조하는 RI를 사용하는 공정에 그대로 적용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 사이클로트론(Cyclotron) 조사용 표적 제조

염산(HCl)과 DI-water를 9:1 비율로 섞은 용액에 농축분말 ^{58}Ni (Isotflex, 99.6%) 5 g을 용해하여 Ni chloride 도금용액을 제조하였다. 본 실험에 사용된 Ni 도금용액의 조성 및 도금조건이 표 1에 제시되었다. 금속 Ni을 표적에 전

Table 1. The basic composition of the Chloride bath for electroplating ^{58}Ni for the target

Materials	Condition (500 ml)
$^{58}\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.187 M
H_3BO_3	0.4 M
NaCl	0.7 M
Saccharin	1 g
Control factors	Plating condition
Applied current	750 mA (0.75A)
Current density	30 mA/cm ²
Temperature	40°C
Thickness	105 μm
Plating time	10,251 s

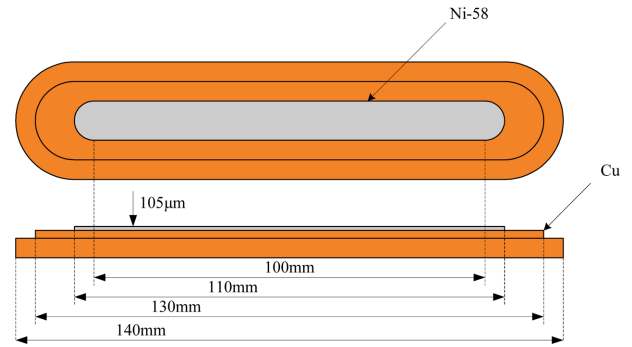


Fig. 1. An illustration of Cu target for proton irradiation at cyclotron.

기도금 하기 위해 사용한 장비는 Potentiostat/Galvanostat (Versastat3)이다. 양극(산화전극, anode)으로는 Platinum(Pt) 전극(mesh 형태, 25 mm × 135 mm × 1 mm)을 사용하였고, 음극(환원전극, cathode)으로는 copper(Cu) 표적을 사용하였다. 표적의 크기는 그림 1에 나타내었다.

2.2. Rh기지 확산 Co 제조

기지 체 내 Co의 확산 조건을 도출하기 위하여 CoCl_2 를 이용하여 원형의 Rh-foil에 전기도금 공정을 이용하여 코팅하였다. 도금용액과 도금조건은 표 2에 나타내었다. 전기도금 공정으로 Co 도금을 수행하기 위해 사용한 장비는 Potentiostat/Galvanostat(Versastat3)이다. Co가 0.16 M이 되도록 황산 기반의 sulfamate용액으로 제조하였다. H_3BO_3 를 buffer로 활용하였으며, pH는 KOH를 사용하여 2.5 ± 0.2 까지 조절하였다. 도금 기판은 직경 5 mm의 원형 기판에 99.99%의 Rh foil을 음극으로 사용하였다. 양극기판은 Pt가 코팅된 Ti mesh를 사용하였다. 도금된 Co의 확산 열처리는, 1000, 1100, 1200°C에서 전기로를 이용하여 Ar 분위기 하에서 열처리시간에 변화를 주면서 수행하였다. 열처리 전 진공을 빼고 Ar을 흘려주었다. 열처리 중 압력은 100 mTorr를 유지하였다.

제조된 ^{58}Ni 표적 및 Co도금 층 평가는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하

Table 2. Thickness of coating layer of Co and annealing condition for Co/Rh

Sample	Plating Thickness	Heating Condition	
1-1	4.5 mm	1100 - 1h	100 mTorr / Ar
1-2	4.5 mm	1100 - 3h	100 mTorr / Ar
1-3	4.5 mm	1100 - 5h	100 mTorr / Ar
2-1	4.5 mm	1200 - 1h	100 mTorr / Ar
2-2	4.5 mm	1200 - 3h	100 mTorr / Ar
2-3	4.5 mm	1200 - 4h	100 mTorr / Ar
2-4	4.5 mm	1200 - 5h	100 mTorr / Ar

였으며, 확산 열처리 후 Co의 Rh기지체 확산은 Energy dispersive X-ray spectra (EDS)를 이용하여 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

표적제조를 위하여 안정동위원소인 ⁵⁸Ni을 녹여 도금용액으로 제조 하였다. 농축분말은 제조 과정 중 기체 상태에서 원심분리공정을 거쳐 ⁵⁸Ni과 ⁶²Ni 등으로 분리되고, 냉각과정을 거쳐 분말 화 된다. 도금 용액을 제조하는 과정에서 Ni분말을 강산에 용해시키는데, 농축분말 제조 과정에서 부동태 피막 및 질화물 등의 형성으로 강산에도 녹지 않는 분말이 생성되어 약 13%가 녹지 못하고 남게 됨을 확인하였다. 용액 내 몰 농도 확인을 위하여 ICP-mass를 측정하여 이 값으로 도금용액 내 금속 Ni의 농도가 0.187 M (Mole)임을 확인 할 수 있었다. 사이클로트론 (Cyclotron) 조사용 표적으로 사용을 위해, 이 도금용액을 이용하여 타원 표적 체 표면에 전기 도금하였다. 도금은 그림 2와 같이 용액 내에서 NiCl₂가 양이온 Ni²⁺로 존재하면서 전류를 흘리게 되면 불용성 기관인 양극에서 생성된 용액 내 2e⁻와 반응하여 Cu기관 표면에 환원되어 전착하게 된다. 전착 시 전류밀도는 30 mA/cm²를 사용하여 도금 하였다. 표적의 두께가 109 μm가 되도록 도금시간을 결정하였다. 도금 시간은 faraday 법칙에 의하여 결정된다 [7]. 도금된 기관의 두께는 SEM을 이용하여 일정 두께로 코팅되었음을 확인 하였다. 또한 조사용 표적은 경사표적으로 그림 3(a)와 같다. 또한, 경사표적에 코팅된 ⁵⁸Ni의 단면을 SEM으로 측정하여 그림 3(b)에 나타내었다. 도금층이 균일하게 코팅된 것을 확인 할 수 있다. 이렇게 균일하게 도금된 표적을 양성자 조사로 ⁵⁸Ni(p,2p), ⁵⁸Ni(p,pn), ⁵⁸Ni(p,2n) 반응을 하여 ⁵⁷Co로 변환 시킨다. 표적체에 코팅되어 변환된 ⁵⁷Co은 0.5 M 질산(HNO₃) 용액으로 코팅 부분만 녹여 이온교환 수지로 ⁵⁷Co만 분리한 후 0.1 M 염

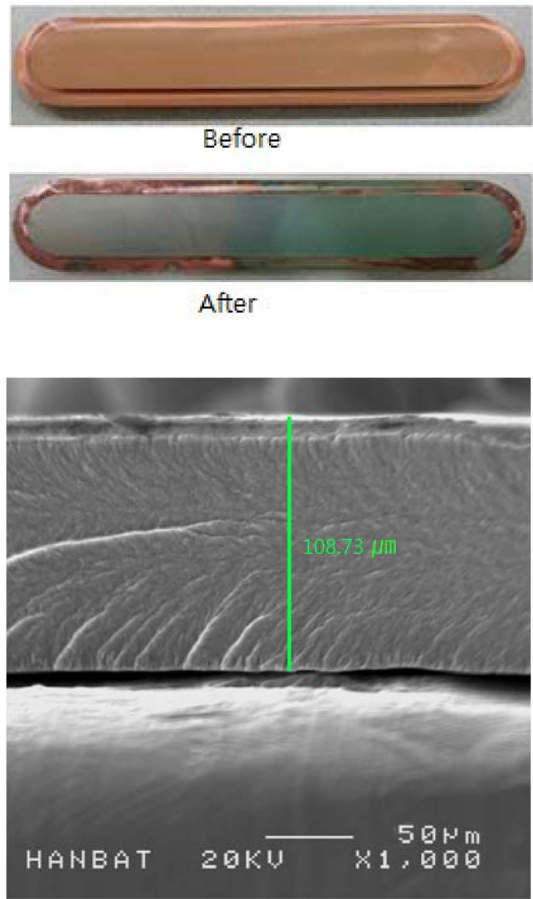


Fig. 3. Photographs of a target before and after electroplating ⁵⁸Ni for irradiation at cyclotron. A cross section image of a electroplated ⁵⁸Ni on Cu target.

산 (HCl) 용액 내에 CoCl₂ 상으로 보관한다.

감마선 공명 현상을 보이는 ⁵⁷Co/Rh선원제조를 위하여 Rh foil에 Co를 도금하는 조건을 도출할 필요가 있다. 도금조건 도출을 위한 실험은 방사성동위원소가 아닌 CoCl₂를 이용하여 제조하였다. Co의 도금은 음극에 Rh기관을 놓고 양극에 Pt이 코팅된 전극을 사용하였으며, 전류를 흘려 줄 때 양이온인 Co²⁺ 이온이 2e⁻와 반응하여 Rh 기관 표면에 환원되어 코팅되게 된다. 도금 조건은 전류밀도를 20 mA/cm²로 유지하고 27°C에서 수행하였다. 도금 두께는 4.5 μm이 되도록, Faraday 법칙으로부터 도금 시간을 결정하였다[10]. 도금된 Rh기관의 확산열처리는 진공 후 Ar 분위기에서 수행하였다. 도금조건과 확산 열처리 조건은 표 2에 나타내었다. 열처리 조건은 진공 후 Ar 분위기에서 압력은 100 mTorr를 유지하였다. 이전 연구에서 Co가 Cu에 코팅된 경우는 900°C 부터 Co의 이동이 가능하였으나 기지체가 Cu보다는 용점이 월등히 낮으므로 1100°C 부터 확산열처리를 시작하였고, 실제로 1시간 경과 후부터 Co원자가 Rh 내부로 침투하기 시작하여 3시간 이 경과 하면 Co원자들이 Rh 기지체 내부에 위치함을 확

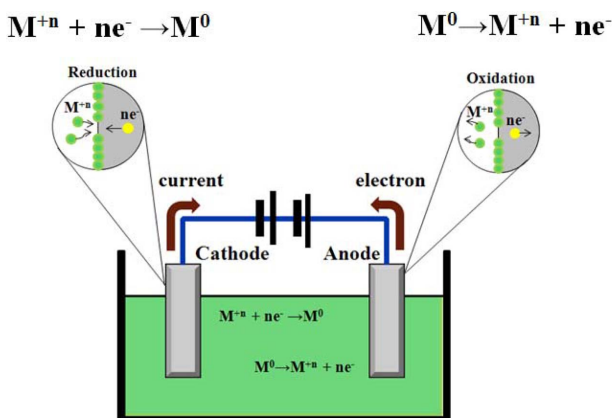


Fig. 2. Schematic illustration for the mechanism of electroplating.

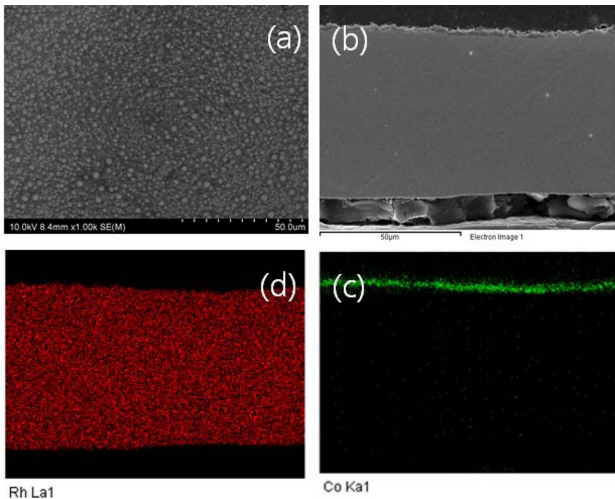


Fig. 4. SEM images for (a) surface of Co layer on Rh foil, (b) cross section images for Co coated Rh foil. Mapping of EDS for (c) Co layer, and (d) Rh layer in SEM image of (b).

인할 수 있었다[11].

그림 4는 Co가 도금된 Rh기판의 표면과 단면, 그리고 EDS 결과이다. Rh표면에 구형의 Co가 균일한 입도로 코팅되어 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 단면 사진에서 Co가 Rh기판 위에 일정 두께로 코팅 된 것을 확인 하였으며, EDS분석으로 표면에는 Co가 존재하고 기판에는 Rh원소만이 분포하는 것을 확인하였다. 코팅 층의 두께는 도금 후 바로 광학 현미경으로도 확인하였다.

코팅된 Co/Rh 기판을 열처리 온도 및 시간의 변화를 주면서 코팅 기판 단면을 EDS를 이용하여 평가하였다. 열처리 조건에 따른 확산 정도를 비교한 결과 같은 온도에서 시간이 길수록 확산이 잘됨을 확인 하였다.

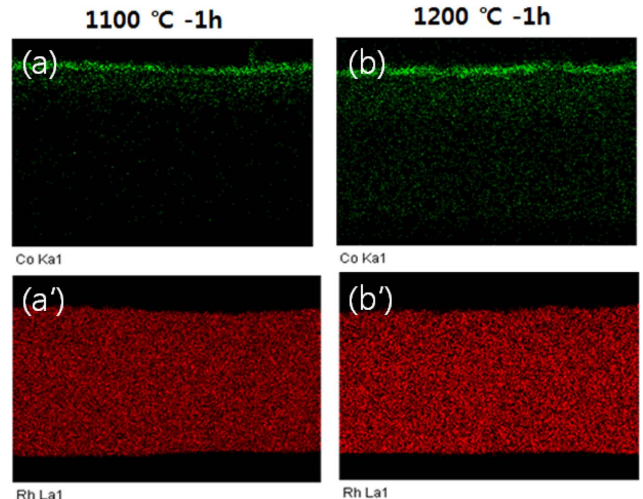


Fig. 6. Mapping of EDS for Co layer annealed at (a) 1100°C, and 1200°C (b), and Rh layer annealed at (a') 1100°C, and (b') 1200°C for 1h.

그림 5는 1100°C에서 1시간 열처리한 경우와 열처리 시간을 늘려, 3시간과 5시간까지 열처리를 수행한 결과이다. 도금 두께 4.5 μm 인 Co/Rh 판을 열처리 한 것이다. EDS 분석 결과 5시간 열처리를 수행한 경우, Co입자가 확산되어 Rh기판 내부까지 확산 되어있음을 확인 하였다. Rh의 용점인 1966°C이고 Co의 용점은 1495°C 이므로 확산 열처리 시 용점이 낮은 Co가 먼저 움직인다. 온도를 1100°C와 1200°C에서 똑같이 1시간 열처리한 경우 그림 6과 같이 도금 층의 두께는 4.5 μm 였으며, 온도가 높아지면서 Co의 이동속도가 좀더 빨라졌음을 확인하였다.

그림 7은 1200°C에서 3시간, 4시간 5시간을 열처리한 결과이다. 1200°C까지 높이면 확산열처리가 매우 균일하

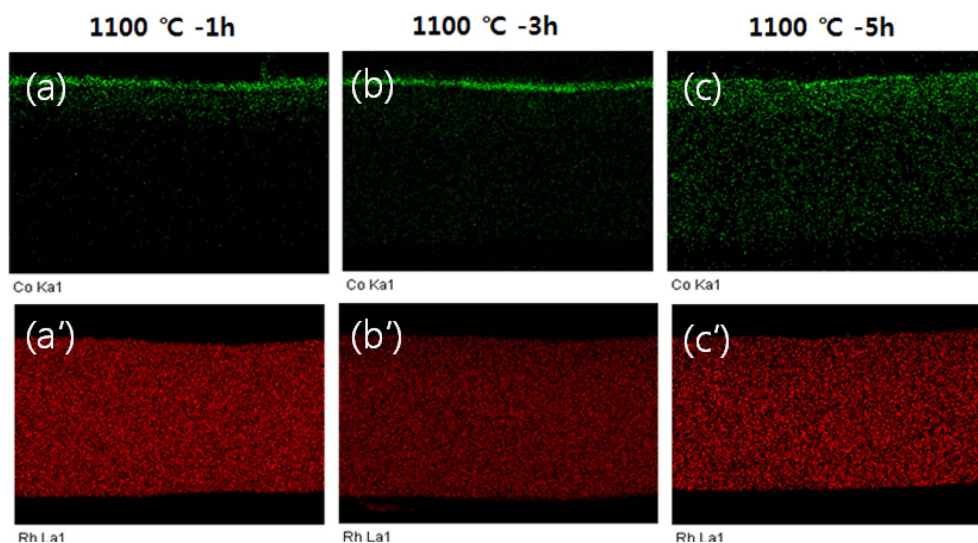


Fig. 5. Mapping of EDS for Co layer annealed at 1100°C for (a) 1h, (b) 3 h, and (c) 5h, and Rh layer for (a') 1h, (b') 3 h, and (c') 5h.

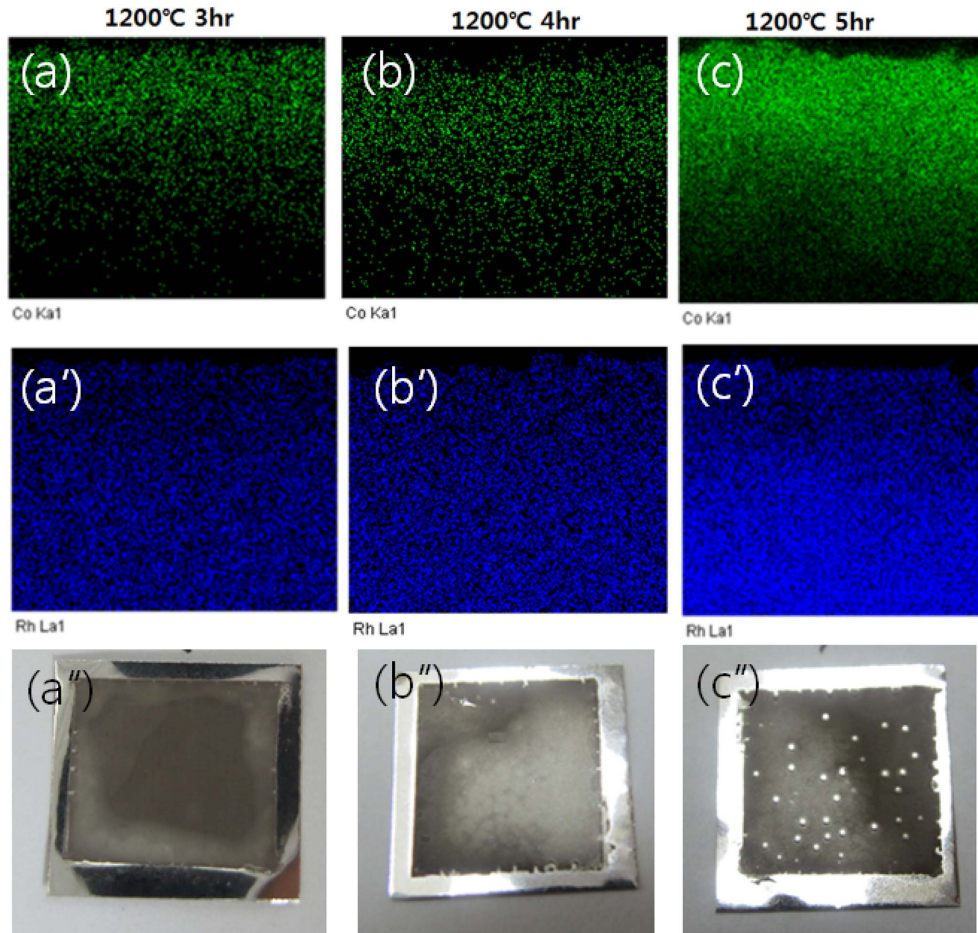


Fig. 7. Mapping of EDS for Co layer annealed at 1200°C for (a) 3h, (b) 4 h, and (c) 5h, and Rh layer for (a') 3h, (b') 4 h, and (c') 5h. Photographs for Co/Rh foil annealed at 1200°C for (a'') 3h, (b'') 4 h, and (c'') 5h.

게 잘된다. 1200°C에서 3~4시간 열처리 하는 것만으로도 매우 높은 확산 효과를 얻을 수 있다. 하지만 열처리 시간이 5시간 이상 길어지면서 Co가 표면으로 몰리면서 표면 거칠기가 매우 심해지고 박리가 나타나는 것을 확인 하였다. 때문에 확산열처리 조건을 무조건 고온-장시간으로 유지하는 것보다 적절한 시간을 확인하는 것이 중요하다. 그림 6과 7을 비교해보면, 1100°C 5시간과 1200°C 3시간이 거의 유사함을 확인 할 있다. 그러나 1100°C 5시간 열처리한 경우에는 균일 확산이 되었어도, 시편 위 쪽 표면의 색이 더 진한 것으로 보여, 표면 쪽에 좀더 많은 Co가 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다. 1200°C에서 5시간 이상 열처리할 경우 Co가 많이 움직이면서 표면에서 Rh기판이 드러나는 것을 볼 수 있다. 이 경우 Co원자간의 응집이 심해져 Rh원자들 사이에 존재하는 경우보다는 Co끼리 뭉치는 경우가 있어 퇴담에너지가 0으로 만들지 못하여 피스바우어공명 흡수선의 흡수율이 떨어질 우려가 있어 균일 확산 조건은 Ar분위기로 열처리 할 경우 1200°C에서 4시간 유지시켜주는 것이 바람직할 것이다. 향후, 이 조건으로 ^{57}Co 를 사용하여 그대로 제조하여 밀봉선원으로 제조 한 후 피스바우어 분광기에 사용하

여 25~30 μm 두께를 갖는 $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ foil을 측정하여 흡수율과 공명흡수선의 위치가 정확한지 여부를 확인하여 제조조건을 확립할 것이다.

4. 결 론

피스바우어선원용 ^{57}Co 제조를 위하여 사이클로트론 조사용 ^{58}Ni 표적을 제조하였다. 농축분말 ^{58}Ni 의 도금 조건을 도출하였으며 표적체 제조를 위한 도금조를 설계하였다. 제조된 표적의 두께는 105 μm 로 균일하였다. 또한, Co/Rh의 제조조건을 도출하기 위하여, Co-sulfamate 용액을 제조 후 Rh plate 기판에 두께가 4.5 μm 가 되도록 코팅하였다. Co가 Rh 기지 내에 구속되는 확산열처리 조건은 Ar 분위기에서 온도를 1200°C로 4시간 유지시켜 줄 경우 균일 확산이 잘되는 것을 확인하여 이를 RI사용 실험에 적용할 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국원자력연구원 2015년도 창의연구사업으

로 수행되었습니다.

References

- [1] C.-J. Song and J. G. Mullen: Nucl. Instrum. Methods, **140** (1977) 81.
- [2] C. S. Kim, S. Y. An, Y. R. Uhm, S. W. Lee, Y. B. Kim and C. S. Kim: J. Appl. Phys., **83** (1998) 6929.
- [3] A. Mustachi: Nucl. Instrum. Methods, **26** (1964) 219.
- [4] J. Stephen: Nucl. Instrum. Methods, **26** (1964) 269.
- [5] V. Rusanov, V. Gushterov, L. Tsankov, L. H. Bttger and A. X. Trautwein: Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B, **269** (2010) 145.
- [6] W. Zhang, Z. Wang, S. Aibao, S. Dengqui, T. Fan and Q. Su: Appl. Radiat. Isot., **41** (1990) 783.
- [7] I. Cieszykowska, M. óttowska and M. Mielcarski: Appl. Radiat. Isot., **69** (2011) 142.
- [8] R. Gonzales-Ramiréz, H. Jiménez-Dominguez, O. Solorza-Feria, E. Ordonez-Regil, A. Cabral-Prieto and S. Bulbulian: J. Radioanal. Nucl. Chem., **174** (1993) 291.
- [9] Izabela Cieszykowska, Małgorzata Zółtowska, Piotr Zachariasz, Andrzej Piasecki, Tomasz Janiak and Mieczysław Mielcarski: Appl. Radiat. Isot., **69** (2011) 1193.
- [10] Y. R. Uhm, K. Y. Park and S. J. Choi: Res. Chem. Intermed., **41** (2015) 4141.
- [11] S. M. Choi and Y. R. Uhm: J. Korean. Mag. Soc., **24** (2014) 1 (*Korean*).