

ce 74 1355

CEA-N-1733

- Note CEA-N-1733 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de la Physique
Département de Physique Nucléaire
Service de Physique Nucléaire à Haute Energie

**PREPARATION DE FEUILLES METALLIQUES
SANS SUPPORT D'ISOTOPES DU CHROME**

par

Bernard MAHUT

- Juin 1974 -

CEA-N-1733 - MAHUT Bernard

PREPARATION DE FEUILLES METALLIQUES SANS SUPPORT D'ISOTOPES DU CHROME

Sommaire. - Par dépôt électrolytique, nous avons préparé des feuilles de chrome isotopique (^{50}Cr , ^{54}Cr) permettant d'obtenir des cibles sans support dont la masse superficielle peut atteindre 45 mg/cm^2 . Ce procédé minimise les pertes de produit dont la valeur est très élevée. Ces feuilles, de grande pureté, d'épaisseur homogène et planes, ont été utilisées pour les expériences de diffusion (e, e'). A partir d'une quantité minimale de sesquioxyde Cr_2O_3 insoluble, emprunté à un laboratoire étranger (Oak Ridge), nous prélevons, par électrolyse, le chrome nécessaire et nous retournons le chrome restant sous sa forme initiale.

1974

13 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-N-1733 - MAHUT Bernard

PREPARATION OF SELF-SUPPORTING METAL FOILS OF CHROMIUM ISOTOPES

Summary. - We have prepared chromium foils of the following isotopes ^{50}Cr , ^{54}Cr by electrolytic deposition, to make self-supporting targets for electron scattering (e, e') experiments. The thickness of these foils can reach 45 mg/cm^2 with a high degree of purity and homogeneity. The great advantage of this procedure is that the cost of production is thus reduced to a minimum. For a sample of non miscible Cr_2O_3 borrowed from ORNL, we extract by electrolysis the necessary amount of chromium and we return to ORNL the remaining part of the Cr_2Cr_3 sample.

1974

13 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

- Note CEA-N-1733 -

DESCRIPTION-MATIERE (*mots-clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS*)

en français

en anglais

FEUILLES MINCES

FOILS

DEPOT ELECTROLYTIQUE

ELECTRODE POSITION

CIBLE CHROME 50

CHROMIUM 50 TARGET

CIBLE CHROME 52

CHROMIUM 52 TARGET

CIBLE CHROME 54

CHROMIUM 54 TARGET

- Note CEA-N-1733 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de la Physique
Département de Physique Nucléaire
Service de Physique Nucléaire à Haute Energie

PREPARATION DE FEUILLES METALLIQUES
SANS SUPPORT D'ISOTOPES DU CHROME

par

Bernard MAHUT

I. INTRODUCTION

L'étude des réactions nucléaires exige fréquemment l'emploi de cibles minces et uniformes de matériaux qui ne sont pas toujours disponibles sous forme de feuilles métalliques.

Beaucoup de cibles minces sans support, préparées par les laboratoires spécialisés, sont produites par évaporation sous vide. Pour certains éléments, dont les isotopes séparés sont rares et coûteux, les feuilles ne peuvent être réalisées par cette méthode car elle nécessite la mise en oeuvre de quantités trop importantes. C'est le cas du chrome, d'où l'intérêt de son électrodéposition qui a suscité un grand nombre de publications, la plupart concernant les applications décoratives ou la dureté du métal déposé. Toutefois, l'une d'elles concerne la réalisation de feuilles minces sans support, utilisables comme cibles [1]. Nous nous en sommes inspirés pour fournir aux physiciens de telles cibles à moindres frais : Oak Ridge National Laboratory nous a fourni du sesquioxyde de chrome dont nous lui avons retourné le surplus après avoir prélevé le chrome dont nous avons besoin.

La préparation de feuilles métalliques sans support, par méthode électrolytique, permet d'obtenir des cibles dont la masse superficielle peut atteindre 45 à 50 mg/cm². Ces feuilles, de grande pureté, d'épaisseur homogène, et planes, sont utilisées pour une série d'expériences de diffusion d'électrons (e,e') sur les isotopes ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵⁴Cr. Elles sont effectuées dans la salle de haute résolution HE1 avec la chambre à fils à 64 voies utilisée comme détecteur principal. Le but de cette expérience est double :

- i) les sections efficaces de diffusion élastique servent à mettre en évidence la dépendance en A de la forme de la distribution de charges de ces noyaux ;
- ii) les sections efficaces inélastiques des premiers niveaux excités (jusqu'à 5 MeV) permettent de tester divers modèles nucléaires. Les mesures sont faites à deux énergies du faisceau d'électrons incidents :

partie bas transfert ($0,6 \leq q \leq 1,3 \text{ fm}^{-1}$) $E_0 = 400 \text{ MeV}$,

I moyen max = 10 mA

partie haut transfert ($0,9 < q < 3 \text{ fm}^{-1}$) $E_0 = 400 \text{ MeV}$

I moyen max = 10 mA

La résolution globale est de l'ordre de 4×10^{-4} , et l'on s'attend à des précisions de mesures meilleures que 10 %.

II. GENERALITES

Les dépôts électrolytiques sont généralement obtenus à partir de bains d'acide chromique aqueux. Une addition de très petites quantités d'acide sulfurique, jouant le rôle de catalyseur, est nécessaire dans ce procédé.

Des études ont été faites sur tous les paramètres conduisant à l'obtention de dépôts dans des conditions idéales [2] :

- . composition de l'électrolyte ;
- . teneur en ions sulfate ;
- . influence de la densité de courant ;
- . influence de la température ;
- . influence de l'agitation ;
- . nature des électrodes, etc.

Nous ne reviendrons pas précisément sur ces études.

Notre travail a consisté à rechercher une technique conciliant les conditions idéales d'électrolyse avec l'application spécifique de la réalisation des cibles.

Deux impératifs se sont imposés immédiatement : i) la qualité du dépôt en vue de son utilisation en tant que cible ; ii) la perte minimale

de produits mis en oeuvre.

III. METHODE EXPERIMENTALE

La forme chimique des isotopes du chrome fourni étant le sesquioxyde (Cr^{3+}), il convient de le convertir en anhydride chromique (Cr^{6+}) pour le rendre utilisable par la méthode électrolytique [3].

III.1 Conversion chimique $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} + 3e$. Le sesquioxyde est chauffé lentement dans un erlenmeyer taré avec un excès d'acide perchlorique concentré. Après départ de l'eau, l'acide perchlorique entre en ébullition. Le chauffage est réglé pour que les vapeurs d'acide se condensent. Après apparition de la coloration orangée, due à la formation d'acide chromique, l'ébullition est maintenue quelques minutes encore. Un chauffage excessif prolongé entraîne la formation de chlorure de chromyle, ce qui diminue d'autant le rendement de la conversion.

L'acide chromique ainsi obtenu est filtré à travers un tube d'Allihn n° 4 à plaque de verre fritté puis maintenu sous vide pendant quinze minutes pour éliminer toute trace d'acide perchlorique. L'acide chromique est alors dissous dans de l'eau distillée, reversé dans l'erlenmeyer taré, évaporé deux à trois fois presque à sec.

L'acide chromique est mis à l'étuve à 110°C jusqu'à disparition complète des vapeurs blanches. On est assuré ainsi de l'absence d'ions ClO_4 qui gêneraient ultérieurement l'électrolyse. Le produit est enfin refroidi dans un dessiccateur et pesé.

III.2 Composition du bain électrolytique. La composition de l'électrolyte a un rôle prépondérant dans la qualité du dépôt. Le rapport $[\text{Cr}^{6+}] / [\text{SO}_4^{2-}]$, notamment, doit avoir une valeur bien déterminée.

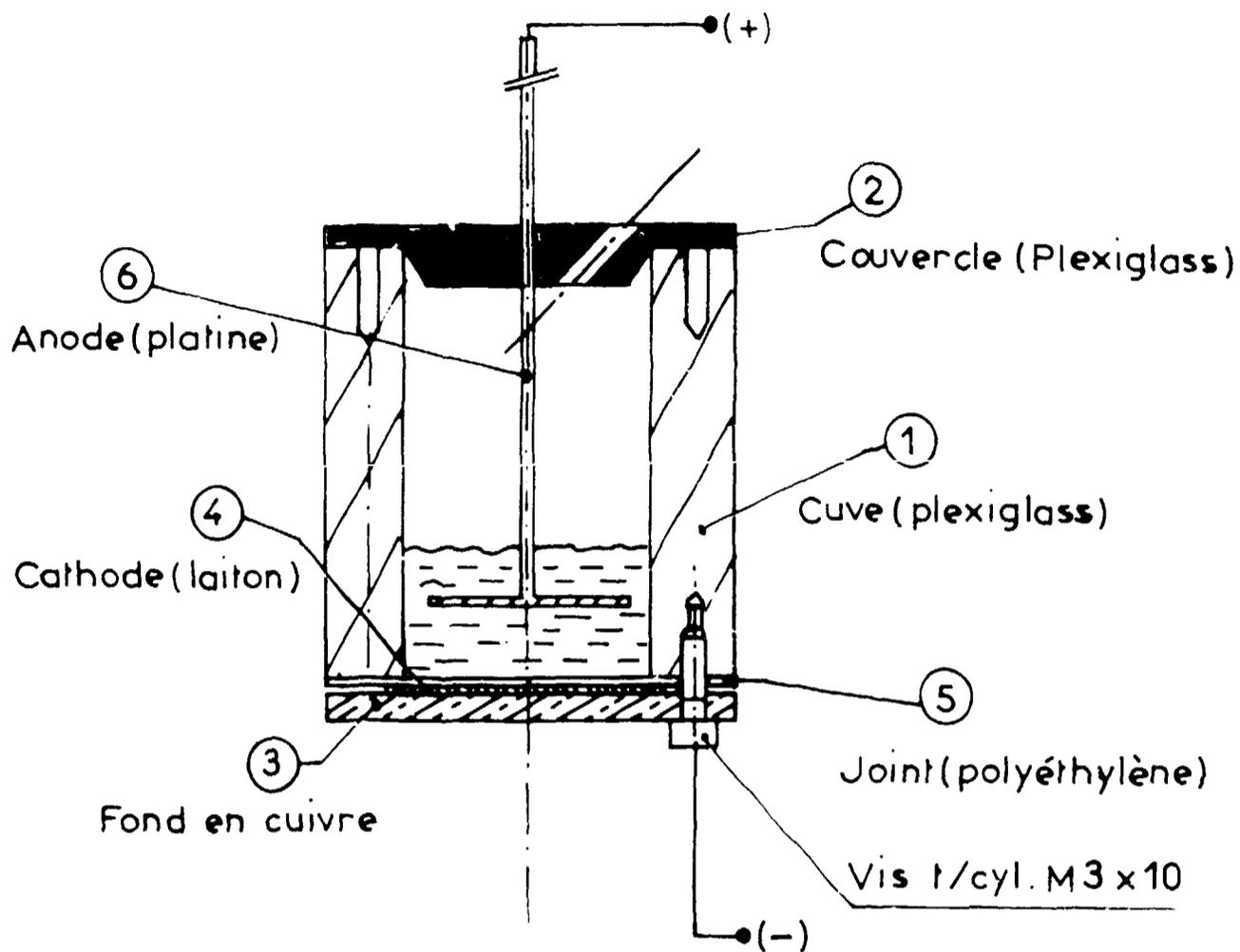
Nous sommes conduits, par suite de la limitation de la quantité initiale de sesquioxyde, à utiliser un volume réduit d'électrolyte, d'où la préparation suivante : à chaque gramme d'acide chromique recueilli, on ajoute 3,68 ml d'acide sulfurique à 2,72 grammes par litre. Le volume de la solution est finalement compris entre 10 et 13 ml.

III.3 Cellule électrolytique. Le coût élevé du produit nous a obligé à minimiser les pertes. Pour cette raison, le corps de la cellule en plexiglass est conçu de façon telle qu'après chaque électrolyse on puisse le retourner sans transférer la solution électrolytique (fig.1).

Un disque de platine est utilisé comme anode tandis que le chrome est déposé sur une feuille de laiton de 0,050 mm d'épaisseur formant le fond de la cellule. L'étanchéité est assurée par un joint en polyéthylène maintenu par une plaque de cuivre de 5 mm. Pour réduire les effets de l'évaporation pendant l'électrolyse, la cellule est fermée par un couvercle en plexiglass muni d'une petite ouverture et d'un passage pour l'anode.

Avant l'assemblage de la cellule, la cathode est soigneusement dégraissée à l'alcool, légèrement polie et rincée abondamment à l'eau distillée.

III.4 Fonctionnement. L'électrolyte est ajouté dans la cellule et un potentiel de décharge de 3 à 4 volts est fixé très rapidement pour éviter l'attaque de la feuille de laiton.



échelle 1/1

Fig. 1 Schéma de la cellule électrolytique

Une densité de courant de 20 à 30 A/dm² est maintenue pendant toute la durée de l'électrolyse.

III.5 Extraction de la feuille de chrome sans support

L'électrolyse terminée, la cellule est refroidie à température ambiante, l'anode dégagée, puis la partie supérieure de la cellule est assemblée comme lors de l'électrolyse précédente. La cellule est alors renversée puis démontée pour récupérer le chrome déposé. Une seconde électrolyse peut alors commencer sans transfert de solution.

La récupération des feuilles de chrome sans support est une opération délicate : des tensions internes peuvent provoquer des vrillages et cassures lors de la dissolution du support en laiton par de l'acide nitrique dilué à la température ordinaire.

Pour remédier à cet inconvénient, le chrome déposé sur le laiton est plaqué sur le fond plat d'un récipient en verre. Il est maintenu dans cette position pendant toute la durée de l'attaque (8 à 10 mn) par un tube de verre de diamètre légèrement inférieur au disque de chrome. La cible sans support est alors lavée soigneusement à l'eau distillée, rincée à l'alcool et fixée sur un porte-cible (fig. 2).



Fig. 2

IV. MESURES D'ÉPAISSEUR

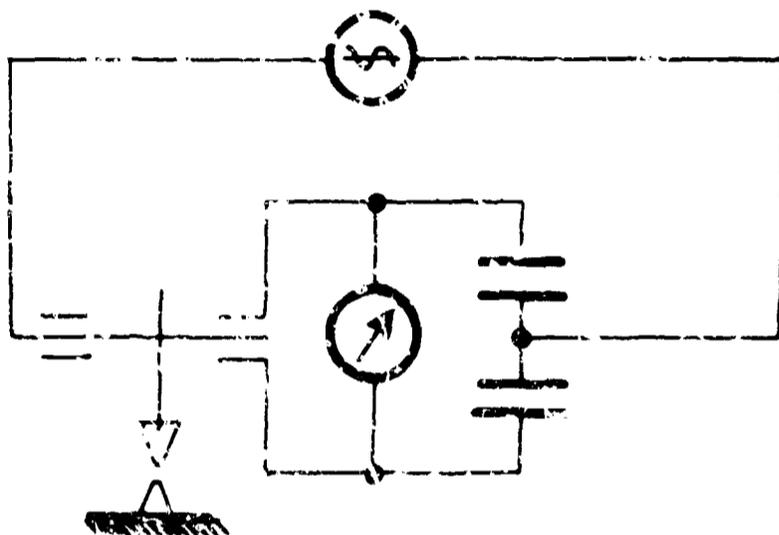
L'épaisseur des feuilles est déterminée par un comparateur de très haute sensibilité permettant d'effectuer des mesures ponctuelles sur toute la surface.

Nous avons constaté une homogénéité en épaisseur sur un diamètre de 28 mm des 30 mm que possèdent les cibles, ceci dans les limites de la précision de l'appareil (2 %).

Cet appareil comporte un capteur capacitif symétrique qui transforme le déplacement mécanique de la touche de contact en une variation électrique, fonction du déplacement. Le capteur possède un jeu de lames mobiles se dépla-

çant sans contact entre deux jeux de lames fixes. Il forme un ensemble de deux condensateurs, variant en sens inverse lors d'un déplacement de la touche, qui constituent deux bras d'un pont d'impédances équilibré pour une position précise de la touche. Un amplificateur électrique fournit un signal proportionnel au déplacement de la touche.

Appareil utilisé : "Stop Cote" EAJI



REMARQUES

Pour éviter toute contamination possible entre isotopes, nous utilisons une cellule par isotope.

L'électrode en platine est soigneusement nettoyée entre chaque opération.

La vitesse de dépôt de chrome dépend de plusieurs facteurs, notamment de la proportion $H_2SO_4 - CrO_3$ et de la présence d'impuretés.

Le rapport $[Cr^{6+}] / [Cr^{2+}]$ décroît en cours d'électrolyse en raison de l'appauvrissement du bain en chrome.

Compte tenu du fait que le volume initial de la solution est particulièrement faible et qu'en aucun cas nous ne pouvons la régénérer par condition de solution neuve, la quantité de dépôt est limitée et, par-là même, le nombre de cibles.

Les dépôts ne sont pas uniformes quand : i) la densité de courant est inférieure à 10 A/dm^2 (la zone centrale est alors plus mince que la zone périphérique) ; ii) les électrodes ne sont pas suffisamment espacées (une distance de 6 mm entre électrodes est nécessaire).

De plus, des défauts localisés sur le film peuvent résulter du manque de planéité des électrodes ainsi que du défaut de parallélisme. En fait, une légère variation d'épaisseur entre les zones centrales et périphériques n'est pas d'une importance capitale puisque les bords sont masqués par un support lors de l'utilisation en tant que cibles.

Annexe

Il peut arriver qu'en fin d'électrolyse la feuille de chrome ne soit pas utilisable en tant que cible. Dans ce cas, il est possible de transformer cette feuille métallique en sesquioxyde par le procédé suivant :

- . attaque du chrome par l'acide chlorhydrique concentré.
- . précipitation à l'état d'hydroxyde par addition d'ammoniaque concentrée sans excès,
- . filtration et séchage de l'hydroxyde à 100°,
- . transformation en sesquioxyde à température plus élevée.

Le faible volume restant après la série d'électrolyses contient encore du chrome en quantité non négligeable qui doit être récupéré en raison de sa valeur marchande. Une reconversion $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ doit être effectuée.

La solution aqueuse est additionnée d'acide perchlorique et le mélange est évaporé jusqu'à apparition de fumées blanches. Le précipité qui s'est formé pendant ce processus est filtré sur du verre fritté puis dissous dans l'eau.

La solution chromique est acidifiée par de l'acide chlorhydrique, les ions chromates ainsi formés sont réduits par l'hydrochlorure d'hydroxylamine.

Une neutralisation par l'ammoniaque précipite l'hydroxyde qui est filtré, puis dissous dans l'acide nitrique. Une nouvelle précipitation d'hydroxyde suivie de filtration est nécessaire pour éliminer tout composé chloré. Le précipité est enfin calciné en sesquioxyde Cr_2O_3 .

Le tableau 1 indique une série de résultats, notamment les rendements électrolytiques.

Le tableau 2 donne le bilan matière et, finalement, les pourcentages de pertes par rapport aux produits initiaux.

REFERENCES

- [1] P.R. Kuehn, Fr. O'Donnell and Eh. Kosbisk, Nucl. Instr. Methods, 102 (1972) 403-407.
- [2] J. Salouze, Traité de galvanoplastie.
- [3] P. Pascat, Nouveau traité de chimie minérale.

Manuscrit reçu le 23 avril 1974

Tableau I
Résultats

	I _A	V _{Volt}	Distance électrodes (cm)	Temps (mn)	Poids Cr déposé (mg)	Poids Cr théorique (mg)	Rendement %	Masse superficielle des cibles (mg/cm ²)
⁵² Cr								
I	2,1	3,9	1,1	220	326	2480	13,2	46,5
II	2,15	3,8	0,8	150	259,4	2200	11,8	37,1
III	2,25	4	0,7	120	177,8	1456	12,1	25
⁵⁴ Cr								
I	2,0	3,7	1,2	200	273,2	2165	12,6	39
II	2,3	3,9	1,1	180	265	2240	11,9	37,8
III	2,3	3,9	0,7	220	268,8	2720	9,9	38,3
⁵⁰ Cr								
I	2,2	3,8	1,2	180	234,8	2120	11,2	33,5
II	2,2	4	0,8	210	212,8	2480	8,6	30,4

Tableau 2

Bilan matière de l'opération

	^{54}Cr	^{50}Cr
Teneur isotopique	2,88 %	4,31 %
Taux d'enrichissement	95,40 %	90,12 %
Cr_2O_3 utilisé	4,385 g	2,534 g
Cr sous forme cibles	0,807 g	0,448 g
Equivalent Cr_2O_3 (cibles)	1,180 g	0,654 g
Perte Cr_2O_3	0,145 g	0,050 g
Perte %	3,3 %	2 %



Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
91 190 - Gif-sur-YVETTE (France)