

|                       |            |
|-----------------------|------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |            |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |            |
| NO<br>1               | NO<br>1971 |

04.71.09

TE-8/60

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
GERENCIA DE TECNOLOGIA

DEPOSITO ELECTROLITICO DE TITANIO EN MEDIO NO ACUOSO

E. SANTOS Y F. DYMENT

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina  
1971

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION  
GERENCIA DE TECNOLOGIA

DEPOSITO ELECTROLITICO DE TITANIO EN MEDIO NO ACUOSO

E. SANTOS Y F. DYMENT

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina  
1971



## DEPOSITO ELECTROLITICO DE TITANIO EN MEDIO NO ACUOSO

### INTRODUCCION

En la preparación de pares de autodifusión de Titanio es necesario obtener depósitos metálicos delgados del isótopo radioactivo del mismo:  $^{44}\text{Ti}$ .

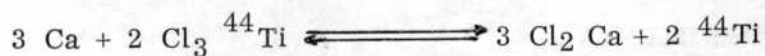
En la bibliografía existen diversas técnicas para obtener depósitos de Ti, con distintos inconvenientes para su aplicación a este caso.

Las técnicas de depósitos metálicos que emplean baños de sales fundidas (1, 2, 3) no se pueden usar con  $^{44}\text{Ti}$  debido a que las cantidades disponibles de éste son muy inferiores a las necesarias para la aplicación de las mismas.

Los depósitos de Ti obtenidos por electrodeposición a partir de soluciones acuosas mencionadas en la literatura no son confiables ni reproducibles, como lo señalan K. Taubald y K. Shvabe (4) en un trabajo de revisión de las mismas.

Algunos investigadores (5,8) cubren las probetas con una sal de Ti (Cloruro de  $^{44}\text{Ti} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) y dejan desecar. Sostienen la hipótesis de que los residuos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $^{44}\text{TiO}_2$  hidratado no impurifican significativamente las probetas durante el recocido de difusión.

Otro método usado inicialmente por nosotros (6), consiste en la reducción del cloruro de Ti, con el cual se cubre una cara de la probeta, mediante calcio metálico. Es engorroso y exige una larga manipulación de las probetas pues se deben calentar, convenientemente selladas, para favorecer la reacción y luego lavar muy cuidadosamente para eliminar los residuos de  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y Ca que resultan de la misma.



Estos residuos son solubles en agua y alcohol.

La falta de existencia en la bibliografía de un método adecuado de deposición electrolítica de Ti hizo necesario desarrollar uno que se adaptara a nuestras condiciones. De este modo se llegó a una técnica basada en el uso del Dimetilsulfóxido (DMSO) como electrolito y que resultó aplicable a una cantidad de elementos. En (6) y (7) se da una primera descripción de la misma. En este trabajo se darán algunos detalles complementarios de la técnica que amplíen su campo de aplicación y mejoran su reproducibilidad, discutida en (8).

## PROPIEDADES DEL DMSO

El depósito se realiza en un medio no acuoso: el Dimetilsulfóxido (DMSO), excelente solvente de gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos; es resistente a la oxidación y a la reducción; no se hidroliza y posee una alta constante dieléctrica. J.N. Butler (9) ha hecho una completa revisión de las propiedades del DMSO. Para sales anhidras ha determinado una serie de reglas cualitativas. Algunas que interesan a nuestro trabajo son:

- percloratos, nitratos y haluros (excepto fluoruro) y sales de amonio son solubles.
- fluoruros, sulfatos y carbonatos son poco solubles o no lo son en absoluto.

Muchos electrolitos univalentes en soluciones diluidas están completamente disociados (9), pero el DMSO actúa como una base de Lewis, formando compuestos de coordinación con metales de transición, y estos complejos en solución son estables.

El DMSO absorbe agua con bastante facilidad al estar expuesto a la atmósfera. Si esta se encuentra saturada de humedad, el contenido de agua en DMSO aumenta desde un 0.064% a 1.7% en 24 horas (9).

Para su uso en electroquímica es común agregarle un agente desecador y luego destilarlo en vacío (3 a 4 mm de Hg). Al DMSO así deshidratado se lo guarda bajo atmósfera de nitrógeno (10).

En nuestro caso, la droga empleada fue suministrada por Mallinckrodt Chemical Works, con un residuo por evaporación del 0.02% y un contenido de agua del 0.3%. No se consideró necesario desecarla previo a su uso, pues al agregarle el trazador, que se disponía en forma de cloruro en solución clorhídrica al 5%, se introducía en el DMSO a usar hasta un 0.4% de agua. Comprobóse además que el agregado de agua, aún en cantidades mayores (hasta un 5% en volumen) no afecta en forma apreciable para nuestros fines, la calidad y eficiencia del depósito.

## METODO EXPERIMENTAL

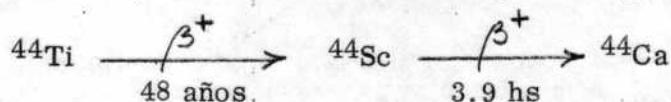
Para efectuar el depósito se prepara un baño electrolítico de DMSO, al que se adiciona la solución que contiene al trazador en la cantidad necesaria para obtener un depósito lo suficientemente activo. Esta cantidad debe ser determinada empíricamente en cada caso.

Es necesario que el  $^{44}\text{Ti}$  se encuentre como catión no complejado en una solución con el mínimo exceso de acidez y libre de iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{F}^-$ . Es conveniente

por esto que el radioisótopo sea provisto como cloruro en solución clorhídrica. En caso de que ello no sea así, un procedimiento para pasarlo a este estado se detalla al final de la nota.

En el caso de que no se den las condiciones señaladas arriba, la eficiencia del depósito disminuye fuertemente a igual que su calidad, obteniéndose superficies ennegrecidas y de aspecto pulverulento.

La presencia de iones  $F^-$  produce un depósito selectivo del  $^{44}Sc$ , hija radioactiva del  $^{44}Ti$ , como se indica en el esquema siguiente



La Fig. 1 muestra dos espectros de  $^{44}Ti$  más  $^{44}Sc$ . El a) corresponde al equilibrio secular del decaimiento indicado en el esquema de arriba. El b) es el de un depósito efectuado con una solución a la cual se agregaron trazas de FH. Esto podría explicarse suponiendo que el  $F^-$  forma en el baño de DMSO un catión complejo mucho más fácilmente con el Ti que con el Sc dificultando la reducción catódica del primero.

El baño electrolítico "envejece" con el tiempo y el uso desmejorando y hasta imposibilitando la deposición del Ti. El DMSO que originalmente es incoloro se vuelve amarillento.

Como el DMSO se descompone al calentarse durante la electrolisis, lo que se pone en evidencia por el fuerte y desagradable olor que se desprende, es necesario refrigerar la celda aunque cuidando que la temperatura se mantenga superior a los  $18.5^\circ C$  a la cual cristaliza.

Las condiciones que resultaron adecuadas son:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| densidad de corriente  | 42 amp/dm <sup>2</sup> |
| pH                     | > 2.5                  |
| temperatura del baño   | aprox. $22^\circ C$    |
| tiempo de electrolisis | 5 a 15 min.            |

Se obtuvieron depósitos de espesores variables desde menos de un micrón hasta 75 micrones, pudiéndose probablemente obtener depósitos más gruesos. En todos los casos son adherentes y homogéneos. Esto último se comprobó por medio de autoradiografías; la Fig. 2 es una ampliación de una de ellas, obtenida de una probeta a la cual se depositó  $^{44}Ti$ .

Mediante un estudio efectuado con una microsonda electrónica CAMECA

(realizado por el servicio de microanálisis de este laboratorio) se analizó el depósito obtenido con esta técnica y el sustrato sobre el cual se efectuó.

Se encontró, en el caso de depósitos de  $^{44}\text{Ti}$ , una cantidad de Ca proveniente del decaimiento de aquél. Se observaron además trazas de C, O, S y Cl en el depósito, pero en cantidades suficientemente pequeñas como para no elevar los límites máximos de impurezas del material original. El Cl presente no está asociado con el Ti, salvo en algunas singularidades, y las trazas detectadas son muy pequeñas como para asegurar que el Ti no se encuentra como  $\text{TiCl}_2$ , tal como lo han observado K. Taubald y K. Shvabe (4) en algunos casos de depósitos en medios acuosos.

Los análisis con la microsonda se realizaron en depósitos obtenidos a partir de soluciones de cloruro de  $^{44}\text{Ti}$  y de Ti inerte. Salvo la observación de sus productos de decaimiento, especialmente Ca, en el primer caso, en ambas situaciones no se observaron diferencias significativas en cuanto al nivel y distribución de las impurezas señaladas más arriba. La Fig. 3 es una reproducción de una imagen "X" de Ti obtenida con la microsonda usando la raya  $K\alpha_1$ . En este caso se empleó Ti inerte y el depósito se efectuó sobre una base de Hf de alta pureza.

Este método de deposición electrolítica fue empleado con éxito con los siguientes elementos: Ti, Zr, Hf, Nb, Co, Mn, Ag, Zn, Fe y Al.

El DMSO es levemente tóxico. Su absorción se produce directamente a través de la piel al torrente sanguíneo, en forma muy rápida, arrastrando las sustancias que se encuentran disueltas en él. Al descomponerse se desprenden gases tóxicos, que se debe evitar inhalar (11, 12).

#### NOTA

Como ya se indicó es necesario agregar el trazador al DMSO, bajo forma de cloruro en solución clorhídrica. En caso de que el trazador sea provisto bajo una forma química distinta, un procedimiento para obtener el cloruro y que resulta conveniente es el siguiente: en un tubo de centrifuga se precipita el hidróxido del metal, agregando  $\text{HONH}_4$ , diluido al 1% gota a gota, hasta obtener una turbiedad estable.

Se calienta ligeramente para favorecer la coagulación y se centrifuga durante 1 ó 2 minutos. Se lava el precipitado con unos centímetros cúbicos de  $\text{HONH}_4$  al 1%, dos o tres veces. Se suspende el precipitado en agua y se redissuelve agregando ácido clorhídrico al 5%, gota a gota, cuidando de no excederse, a lo sumo, más que en una o dos gotas ya que un exceso de acidez luego, en el baño electrolítico, trae las dificultades ya señaladas.

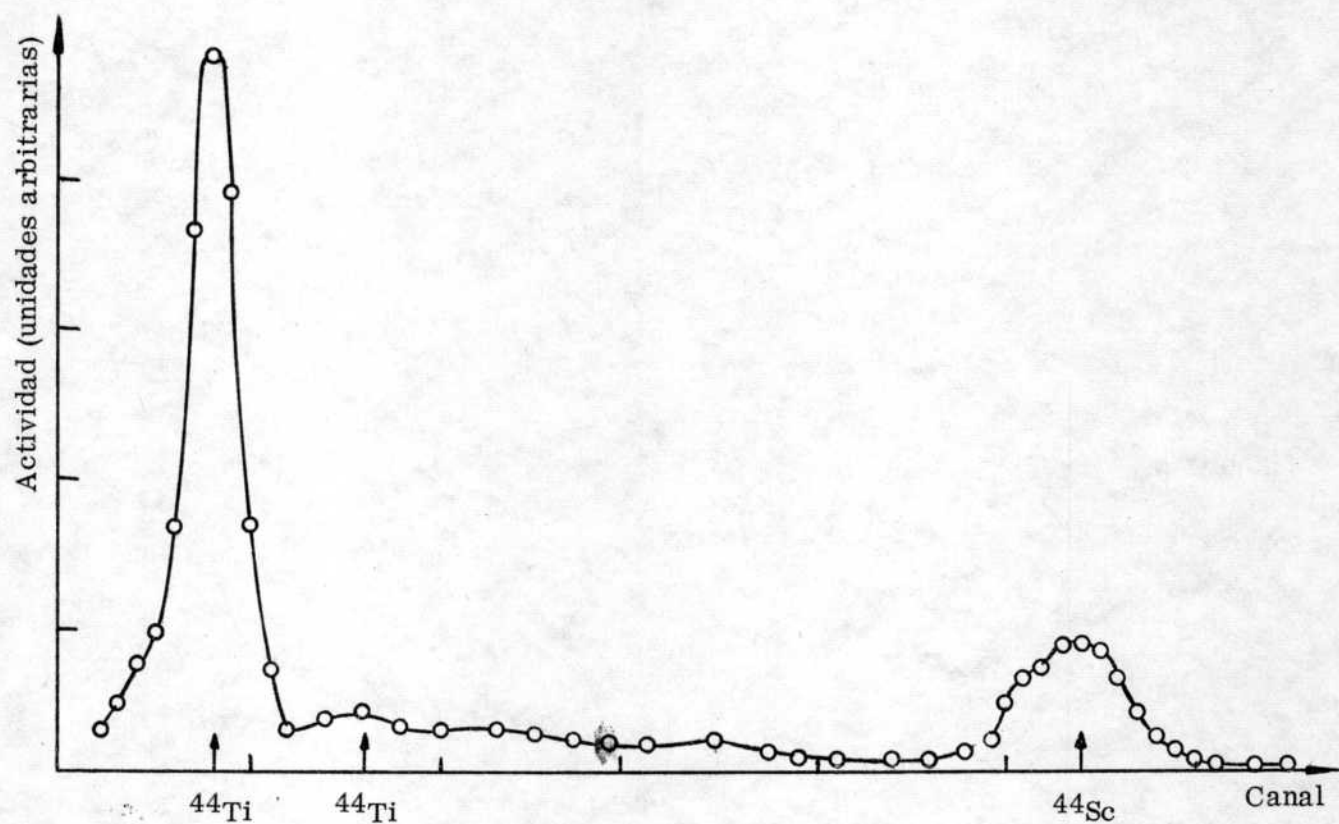
## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento por las discusiones mantenidas a los Dres. S.M. de De Micheli y H.J. Destailats y a los Ings. T. Palacios y H. Prilutzky por los análisis efectuados en la microsonda.

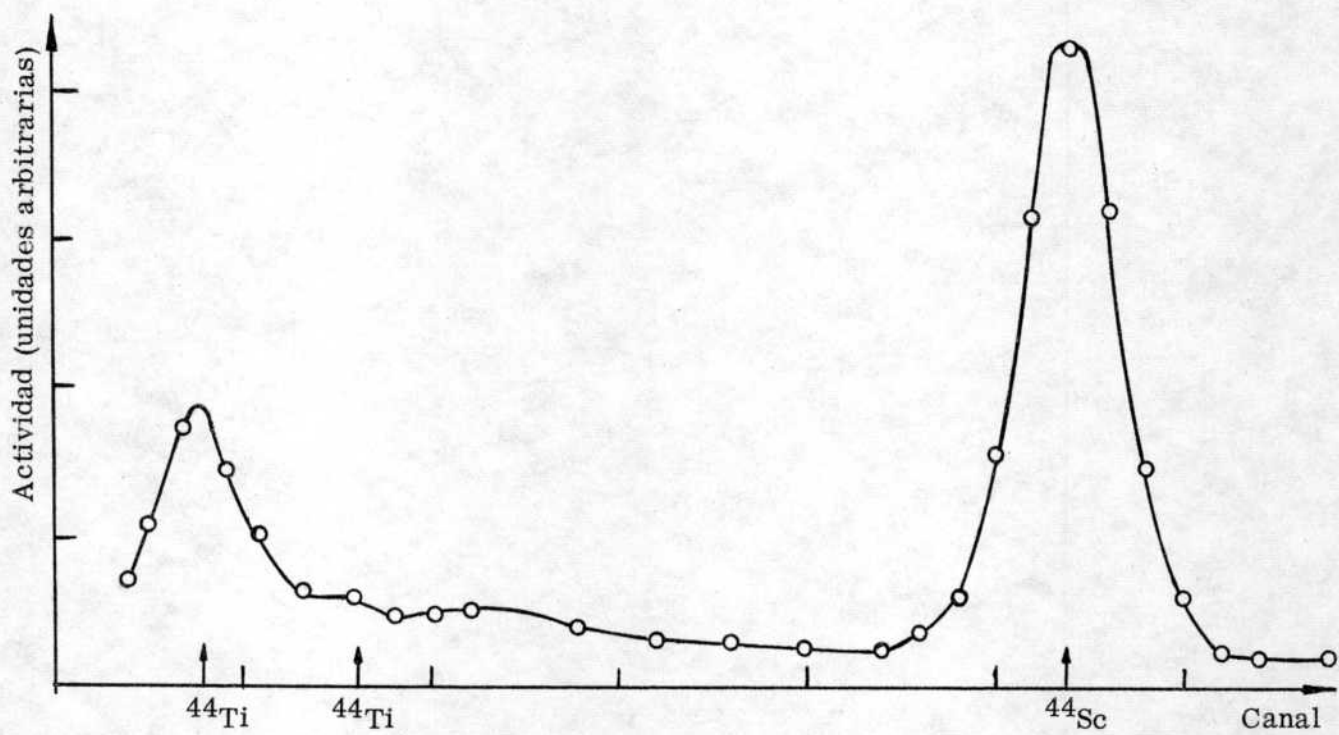
## BIBLIOGRAFIA

1. R.M. CREAMER, D.H. CHAMBERS y C.E. WHITE. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 5093, Diciembre 1954, pg. 39.
2. A.W. SCHLECHTEN, M.E. STRAUMANIS y C.B. GILL. Electrochemical Society Journal, 102, 81, Febrero 1955.
3. M.E. SILBERT y M.A. STEINBERG. Electrochemical Society Journal, 102, 641, Noviembre 1955. Materials in design engineering, 46, 132, Noviembre 1957.
4. K. TAUBALD y K. SCHVABE. Zashchita Metallov, 5 (5), 579, 1969.
5. J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY y E.E. STANSBURY, Acta Met. 12, 1033, 1964.
6. C. LIBANATI y F. DYMENT. Acta Met. 11, 1263, 1963.
7. F. DYMENT. Tesis, Universidad Nacional de Córdoba, 1967.
8. R.N. JEFFERY. Tesis, Univerisdad de Illinois, Urbana, 1970.
9. J.N. BUTLER. J. Electroanal. Chem. 14, 89, 1967.
10. J.A. BOLZAN, M.C. GIORDANO y A.J. ARVIA. Anales Asoc. Quím. Argentina 54, 171, 1966.  
J.A. OLABE y A.J. ARVIA. Electrochimica Acta, 14, 785, 1969.  
J.A. BOLZAN y A.J. ARVIA. Electrochimica Acta, 15, 39, 1970.
11. N. IRVING SAX. Dangerous porperties of industrial materials. Reinhold Book Corp. N.Y. 695, 1968.
12. A. BUCKLEY. J.Chem. Educ. 42, 674, 1965.

FIG. 1 ESPECTROS DE  $^{44}\text{Ti}$  +  $^{44}\text{Sc}$



a) Equilibrio secular



b) Depósito obtenido en presencia de  $\text{F}^-$

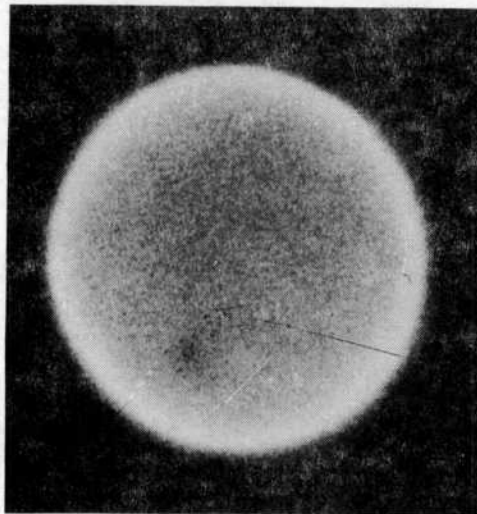


FIG. 2 Autoradiografia

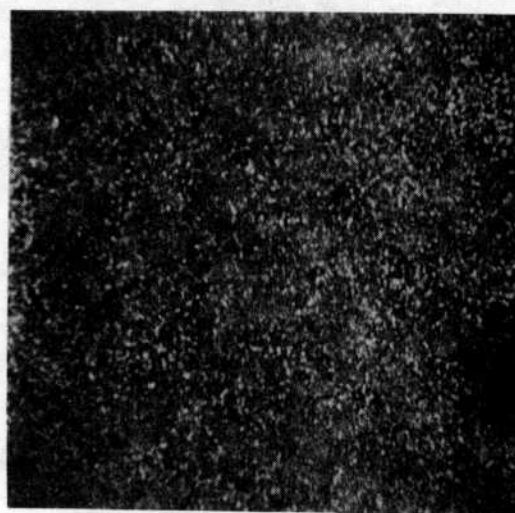


FIG. 3 Imagen "X" Ti K  $\alpha$  1