

Mesures de spectroscopie d'impédance appliquées à l'électro-polissage du niobium dans le milieu HF-H₂SO₄

F. EOZÉNOU^a, S. BERRY^a, M. BRUCHON^a, N. LARABI-GRUET^b

*a CEA, IRFU, SACM, LESAR
Centre de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

*b CEA, DEN, SECR, L3MR
Centre de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

Résumé :

L'électropolissage est le traitement de surface préconisé pour traiter les cavités supraconductrices de niobium massif. La surface interne de ces pièces est polie par voie électrolytique, à l'aide d'un mélange d'acides concentrés (sulfurique-fluorhydrique). Bien que ce procédé fournisse les meilleurs résultats, les mécanismes électrochimiques mis en jeu sont actuellement peu connus. Une meilleure compréhension des mécanismes permettrait une amélioration du procédé afin de réduire la grande dispersion de résultats observée sur les cavités traitées.

Ainsi, des mesures ampérométriques et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une électrode de niobium à disque tournant. Les résultats ont été comparés en fonction de la composition du bain et l'évolution de la limite aux hautes fréquences suggère la formation d'un film poreux en surface. Par ailleurs, l'évolution du courant en fonction de la vitesse d'agitation montre clairement la diffusion d'une espèce accepteuse : l'ion F⁻ qui permet de dissoudre la couche d'oxyde en surface.

SOMMAIRE

1	Introduction	3
2	Etat de l'art : précédents résultats	3
3	Expériences	5
4	Caractérisation des phénomènes de diffusion	7
5	Un système complexe.....	9
6	Perspectives.....	12
7	Conclusion.....	13
	Références	14

1 Introduction

L'électro-polissage est un procédé de traitement de surface, où la pièce à traiter, placée en position anodique, est polie en présence d'un électrolyte acide fortement concentré [1]. Le cuivre est par exemple généralement électro-poli en présence d'acide H_3PO_4 à 85% [2]. L'électro-polissage permet d'obtenir des surfaces d'excellente qualité et est par exemple très largement développé pour le traitement de l'inox. Les surfaces obtenues présentent de faibles rugosités et une résistance accrue à la corrosion : ce traitement permet en effet d'aplanir simultanément les macro et microrugosités. Cette dernière caractéristique est attribuée aux limitations par les phénomènes de transport de matière par diffusion, et a largement été explorée par Wagner [3].

Ce procédé est utilisé pour le traitement des cavités supraconductrices de niobium en présence d'un électrolyte composé d'acide fluorhydrique à 48% et d'acide sulfurique à 95% dans des proportions volumiques 1-9. Il a été breveté par SIEMENS [4] et a été amélioré de façon notable par le laboratoire KEK au Japon qui a conçu un procédé où la cavité est traitée en position horizontale [5]. L'électro-polissage permet d'obtenir des cavités avec des performances accrues [6] (meilleur champ accélérateur E_{acc} et meilleur facteur de qualité Q_0). Néanmoins, les mécanismes électrochimiques intervenant lors du traitement demeurent méconnus. Une mauvaise maîtrise du procédé pourrait alors être à l'origine de la grande dispersion des résultats observés lors du traitement en série des cavités 9-cellules [7] utilisées dans le cadre du projet XFEL.

Nous proposons dans cette étude de compléter les résultats obtenus par différentes équipes sur la caractérisation des phénomènes électrochimiques intervenant lors de l'électro-polissage du niobium.

2 Etat de l'art : précédents résultats

Le tracé des courbes I-E est largement utilisé pour étudier les phénomènes d'électro-polissage. La courbe obtenue présente un plateau de diffusion. Pour obtenir une dissolution uniforme du métal, le potentiel de travail doit être choisi sur ce plateau, de préférence à des valeurs élevées [8]. L'existence de ce plateau est généralement attribuée à trois configurations « type » communément rencontrées dans le cadre de l'électro-polissage des métaux. Le type I est caractérisé par la précipitation d'un film salin en surface. Ce film peut-être « compact » (cas du titane dans le mélange méthanol-acide sulfurique [9]), « poreux », ou même les deux à la

fois (cas du fer en présence d'ions chlorure [10]). Le film évolue alors d'une structure compacte à la surface du métal vers une structure poreuse vers la solution, où les pores sont remplis par l'électrolyte. Des mesures de spectroscopie d'impédance peuvent permettre de distinguer les différents cas. Dans le modèle I, le courant est limité par le passage des ions métalliques en solution. On rencontre ensuite le type II, pour lequel le mécanisme limitant est la diffusion vers la surface d'une espèce accepteuse permettant la dissolution du métal. Le type III est un cas particulier du modèle précédent, pour lequel la molécule « accepteuse » est l'eau présente en solution. Les profils de concentration en fonction du mécanisme retenu sont donnés en Figure 1.

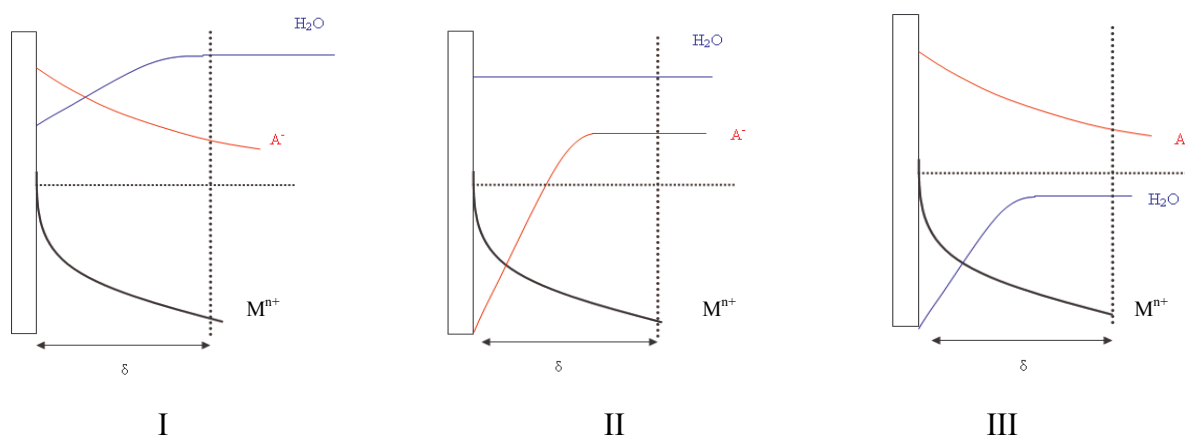


Figure 1 : profils de concentration des espèces pour les mécanismes dits de type I, II et III, d'après [8].

Des mesures en présence de niobium dissous en solution montrent que la diffusion du niobium vers la solution n'est pas un facteur limitant. En revanche, une augmentation du ratio $[HF]/[H_2O]$ à concentration constante en H_2SO_4 entraîne une augmentation du courant limite [11]. Ces résultats excluent un mécanisme de type III et sont compatibles avec un modèle de type II où l'espèce accepteuse serait l'ion F^- , nécessaire à la dissolution de la couche d'oxyde Nb_2O_5 en surface. La formation/dissolution de cette couche d'oxyde est à l'origine des phénomènes d'oscillation du courant couramment observés lors de l'électro-polissage du niobium à potentiel constant. Une nature compacte de ce film a été mise en évidence par des mesures de spectroscopie d'impédance [12].

Dans cette étude, les phénomènes de diffusion de l'espèce F^- sont révélés par des mesures ampérométriques réalisées avec une électrode à disque tournant, ainsi que des expériences de spectroscopie d'impédance, avec des échantillons de niobium statiques ou en rotation.

3 Expériences

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR) du Département de Physico-Chimie à la DEN. Ce laboratoire installé au bâtiment 450 dispose du matériel adéquat d'acquisition ainsi que de sorbonnes ventilées (voir Figure 2). Les électrolytes et les échantillons ont été préparés au laboratoire de chimie du SACM (bâtiment 719).



Figure 2 : vue globale de l'expérience, avec le bécher contenant l'acide sous sorbonne, le crothermostat au premier plan et le potentiostat posé à droite de la sorbonne.

Nous avons utilisé un montage à trois électrodes (Figure 3), plongées dans un bécher de Téflon de 11 cm de diamètre (électrode de travail placée au centre). Par analogie avec le procédé industriel, la contre-électrode est en aluminium. Les potentiels sont mesurés relativement à une électrode de référence Ag/AgCl (Sure-Flow® Orion 900100) qui se comporte comme une électrode au calomel saturée. Le corps époxy de l'électrode a été protégé avec un film Téflon. Pour les mesures ampérométriques, les échantillons en niobium de grande pureté (RRR=300) sont cylindriques, de diamètre 10 mm et fixés à l'extrémité d'une électrode à disque tournant (modèle Radiometer Analytical EDI101 en Figure 4).

Pour les mesures de spectroscopie d'impédance en statique, l'électrode de travail est constituée soit d'un parallélépipède de niobium de dimensions $19.1 \times 10.20 \times 3.40$ mm (expériences en statique), soit des échantillons décrits précédemment pour les mesures avec anode tournante. Tous les échantillons ont été polis mécaniquement suivant le même

protocole avant les expériences. L'électrolyte (volume de 900 mL) est régulé en température par la face externe du bécher. La précision absolue sur la mesure de cette dernière est de 0.1°C. La température est maintenue à 30±1°C. Les potentiels sont appliqués par un potentiostat Autolab PGSTAT302 piloté par ordinateur. Les courbes I-E sont tracées de E_0 (potentiel au repos) à E_0+10 V (vitesse de balayage de 0.24 V/sec). Les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées dans la gamme de fréquence 0.1 Hz – 100 kHz. L'amplitude de la sinusoïde est de 10 mV.

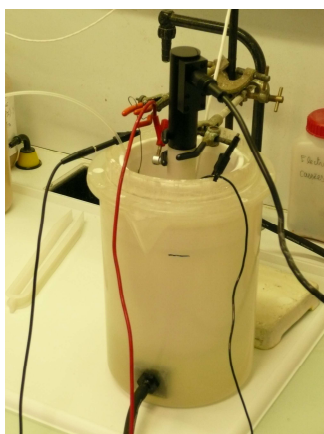


Figure 3 : vue du bécher avec l'électrode tournante en son centre



Figure 4 : vue de l'électrode tournante et d'un échantillon cylindrique

L'électrolyte est constitué d'un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique. Différents types de bains ont été préparés avec de l'acide fluorhydrique à 40% ou 48% en masse et de l'acide sulfurique à 95% (PROLABO VWR). A titre d'exemple, un bain préparé à partir d'un volume de fluorhydrique à 48% contre 9 volumes de sulfurique est noté : 1-9 (48%). Les bains utilisés pour cette étude sont les suivants :

- A: HF(48%) H₂SO₄(95%) 1-9
- B: HF(40%) H₂SO₄(95%) 1-9
- C: HF(48%) H₂SO₄(95%) 1-9 avec 9g/L de Nb dissous
- D: HF(48%) H₂SO₄(95%) 1-9. Solution usagée. Nb dissous >10 g/L et pertes de HF : consommation à la dissolution de Nb₂O₅ + évaporation (non connue).

Les caractéristiques chimiques des solutions A, B, C, D sont répertoriées ci-dessous :

Mixture	A	B	C	D
[HF] mol/L	2.78	2.26	2.69	<2.28
[H ₂ O] mol/L	7.93	8.34	8.17	8.18
[HF]/[H ₂ O]	0.35	0.27	0.33	<0.28
Dissolved Nb g/L	0	0	9	>10.28

Tableau 1 : Détails des concentrations des solutions étudiées.

4 Caractérisation des phénomènes de diffusion

L'utilisation d'une électrode à disque tournant (EDT) est particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes diffusionnels en régime stationnaire. L'EDT permet le contrôle de la couche limite de diffusion δ et donc de la vitesse de transport des espèces de l'électrolyte vers l'électrode de niobium.

La courbe I-E typique pour ce système électrochimique fait apparaître assez distinctement plusieurs zones :

- une augmentation du courant pour les faibles potentiels,
- un maximum du courant lié à la compétition entre la croissance de la couche d'oxyde et sa dissolution par le HF,
- des oscillations à potentiel intermédiaire,
- un plateau de diffusion,
- et finalement oscillations à potentiel élevé (non visibles sur les courbes I-E acquises ici à cause de la limitation du potentiostat à 10 V).

La Figure 5 montre que la valeur du courant du plateau de diffusion en régime stationnaire i_{ss} dépend du type de bain. Une comparaison avec le Tableau 1 indique que le courant augmente avec le rapport des concentrations [HF]/[H₂O] [11]. Cette caractéristique est identique pour les différentes valeurs de vitesse de rotation ω de l'EDT. La Figure 6 indique clairement que le courant i_{ss} augmente avec ω .

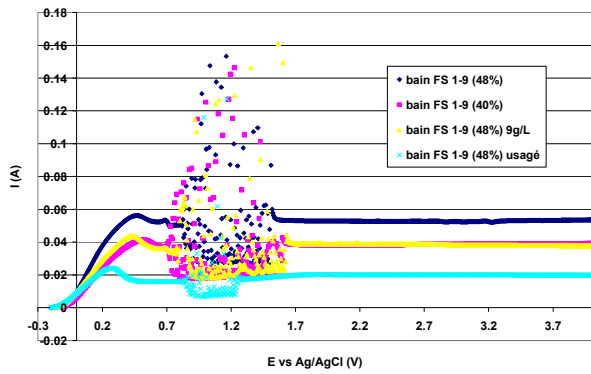


Figure 5 : courbes I-E pour les différents bains A,B,C et D à la vitesse de 200 rpm. Le courant I_{ss} du plateau augmente avec $[HF]/[H_2O]$.

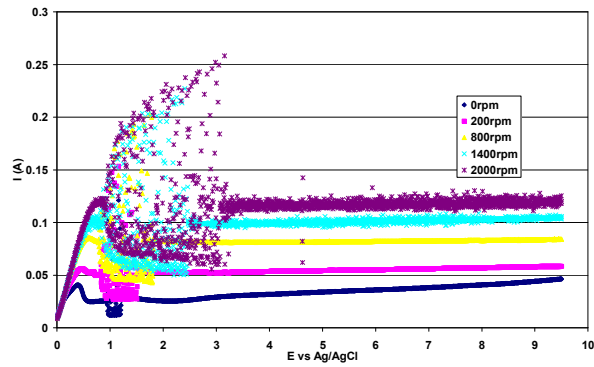


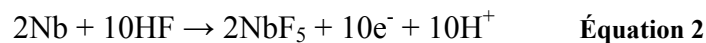
Figure 6 : courbes I-E pour le bain 1-9(48%) à différentes vitesses de rotation ω . I_{ss} augmente avec la vitesse de rotation.

L'utilisation de l'équation de Levich permet alors de vérifier si le processus électrochimique est contrôlé ou non par la diffusion des espèces en solution :

$$i_{ss} = 0.62 \cdot 10^{-3} n F S D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad \text{Équation 1}$$

- i_{ss} : courant stationnaire (A)
- n : nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique
- S : surface de l'électrode de travail (cm^2)
- D : coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
- ν : viscosité (St)
- ω : vitesse de rotation de l'électrode ($rad \cdot s^{-1}$)
- C : concentration de l'espèce impliquée ($mol \cdot L^{-1}$)
- F : constante de Faraday : $96485 C \cdot mol^{-1}$

Nous considérons la réaction anodique suivante (simplifiée) où l'on suppose que le fluor complexe le niobium en NbF_5 .



Nous considérerons donc : $n = 1$

En réalité, de nombreuses espèces sont vraisemblablement créées (oxyfluorures de niobium) à l'origine de l'épaisse couche visqueuse visible à la surface des échantillons lors des manipulations d'électro-polissage.

Des mesures de i_{ss} ont été réalisées à différentes vitesses de rotation pour les électrolytes A, B, C et D. La relation $i_{ss} = f(\omega^{1/2})$ correspondante a été reportée dans la Figure 7. Les graphes font clairement apparaître une relation linéaire, montrant que la diffusion d'une espèce est l'étape limitante. L'espèce qui diffuse ne peut pas être le niobium de l'électrode vers la solution, car la Figure 5 montre que l'ajout de niobium en solution à $[HF]/[H_2O]$ constant n'entraîne pas de diminution du courant. L'espèce qui diffuse est donc l'ion F^- . Le mécanisme est de type II et D peut être calculé pour les différents mélanges à partir de l'Equation 1. Les

valeurs sont reportées dans le Tableau 2. La viscosité cinématique ν du bain a été déterminée à partir de la viscosité dynamique η et de la masse volumique du bain $\nu=\eta/\rho$. Pour l'estimation de la viscosité dynamique, nous avons considéré que les mélanges HF-H₂SO₄ se comportaient comme un mélange H₂O-H₂SO₄. Nous avons alors utilisé les relations présentées dans [13] pour ce dernier mélange pour une concentration de H₂SO₄ de 89.3% à 30°C.

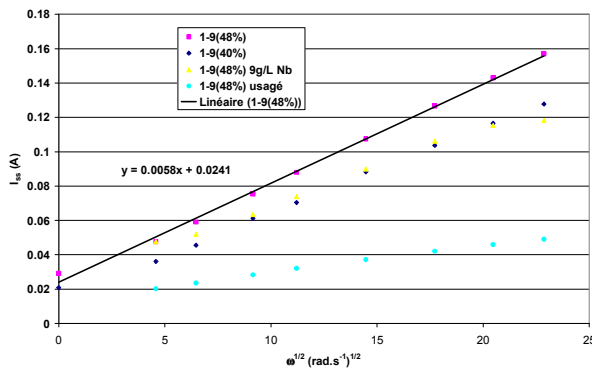


Figure 7 : $I_{ss}=f(\omega^{1/2})$. Relation linéaire pour tous les électrolytes.

Mélange	Potentiel /réf.(V)	coeff. diff. D ($10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
1-9(48%)	5	13.11
1-9(48%)	9.5	14.13
1-9(40%)	5	13.80
1-9(40%)	9.5	14.23
1-9(48%) 9g/L Nb	5	8.62
1-9(48%) 9g/L Nb	9.5	8.41
1-9(48%) usagé	5	4.76
1-9(48%) usagé	9.5	4.46

Tableau 2 : coefficients de diffusion de F⁻ (calculés à partir de l'Equation 1) à 5 et 9.5 V/réf.

Le coefficient de diffusion des ions F⁻ diminue de manière conséquente avec l'usure du bain. Donc le niobium dissous et complexé par le fluor en solution ralentit le transport de masse des anions F⁻ libres de la solution vers l'électrode.

5 Un système complexe

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode puissante pour déterminer les possibles mécanismes mis en jeu, et l'étude des spectres en coordonnées de Nyquist permet de dégager des adéquations vis-à-vis des trois modèles « types » décrits précédemment. Ils présentent dans tous les cas un demi cercle aux hautes fréquences, encadré par les valeurs R₀ (résistance du système) et R₁ (résistance de polarisation) : voir Figure 8; la variation de ces deux grandeurs en fonction du potentiel appliqué ou de la rotation de l'électrode dans le cas d'un disque tournant permet d'isoler un modèle. Cette méthode est expliquée par Matlosz dans [14]. Elle a été appliquée par H. Tian et ses collaborateurs [12] dans le cas du mélange 1-9(48%). Les constats suivants ont été établis :

- Invariance de R₀ avec E
- Augmentation de R₁ avec E

Ces caractéristiques permettent d'identifier la présence d'un film compact à la surface du niobium. Néanmoins, des études montrent que la nature de l'oxyde, dans les mélanges dilués en HF, serait plutôt poreuse [15, 16]; observation en adéquation avec les surfaces tourmentées observées lors de l'électro-polissage d'échantillons de niobium dans des solutions usagées (chargées en Nb et avec une concentration appauvrie en HF) [17].

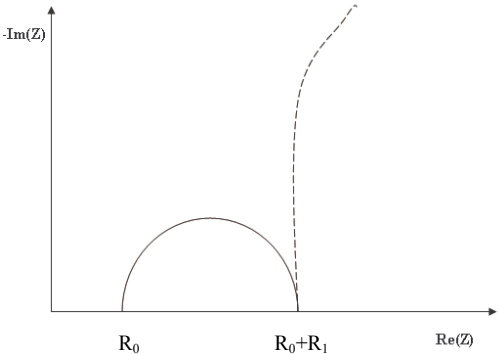


Figure 8 : allure générale des spectres SIE aux hautes fréquences pour les modèles I, II et III. L'étude de l'évolution de R_0 et R_1 en fonction du potentiel appliqué ou de la vitesse de rotation permet de distinguer le modèle adéquat.

Nous avons donc mené une étude similaire à [12] pour les mélanges A, B, C et D. Les spectres correspondants ont été tracés en fonction du potentiel E. La Figure 9 présente le résultat obtenu avec la solution D. La Figure 10 illustre l'évolution de R_0 en fonction de E. Cette figure montre, comme dans [12], une invariance de R_0 avec le potentiel pour l'électrolyte A. Cependant, le constat est différent pour les solutions B, C et D. En effet, la relation $R_0=f(E)$ trouvée semble linéaire, avec un coefficient inversement proportionnel au ratio $[HF]/[H_2O]$.

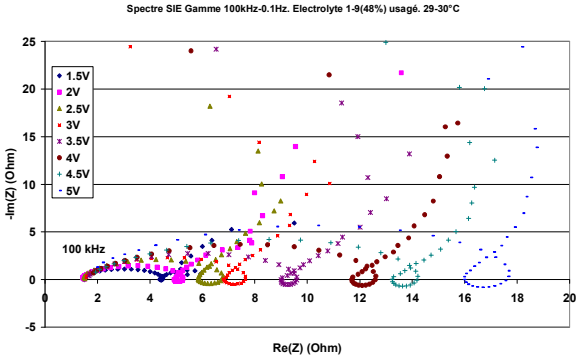


Figure 9 : Spectres à différents potentiels vs. réf. pour le mélange D.

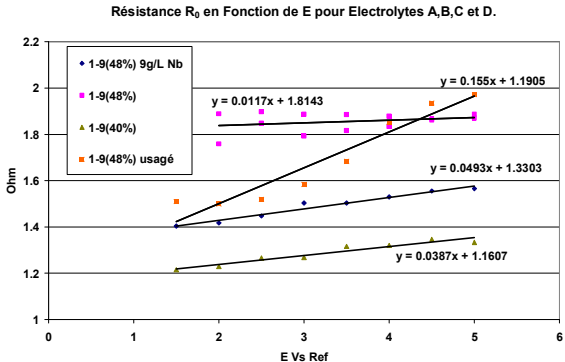


Figure 10 : Evolution de R_0 en fonction du potentiel pour A, B, C et D. Une relation linéaire se dessine quand $[HF]/[H_2O]$ diminue.

Ceci est en adéquation avec l'existence d'un film poreux. Nous aurions alors l'existence d'un film avec une structure plus complexe dite « duplex », c'est-à-dire évoluant d'une nature compacte à la surface du niobium métal vers une nature poreuse au contact de l'électrolyte. Avec le vieillissement du bain et la baisse du transport de matière de l'ion F^- par diffusion, la croissance de la partie poreuse serait alors favorisée. Pour les fortes concentrations en HF, la forte réactivité de la surface pourrait alors expliquer la faible stabilité de la couche poreuse qui induirait le phénomène d'oscillation du courant, couramment observée.

Par ailleurs, des mesures de spectroscopie d'impédance avec échantillons tournant nous confirment les phénomènes diffusionnels. En effet, le diamètre du demi-cercle à hautes fréquences (R_1-R_0) est proportionnel à $\omega^{-1/2}$ pour un modèle de type II [14]. Nous avons porté en Figure 11 les spectres obtenus à différentes rotations pour le mélange 1-9(48%). La relation linéaire obtenue en Figure 12 confirme définitivement les phénomènes diffusionnels impliqués dans ce procédé électro-chimique.

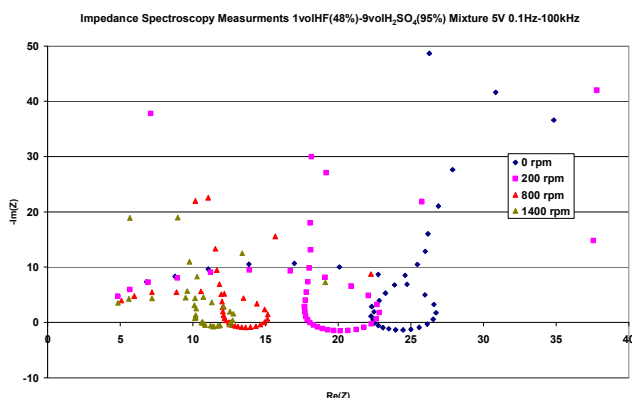


Figure 11 : spectres obtenus à 5V avec le mélange 1-9(48%) à différentes vitesses de rotation.

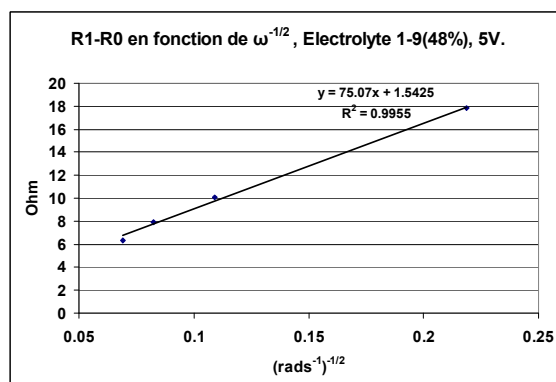


Figure 12 : relation linéaire entre (R_1-R_0) et $\omega^{-1/2}$. C'est la signature du modèle accepteur.

L'électro-polissage dans le cas du niobium est ainsi très complexe. Le processus limitant est la diffusion des ions F^- vers la couche d'oxyde, qui présente une couche « duplex » dont la nature évolue avec le vieillissement du bain et la concentration des espèces en solution. Cette situation correspond donc à un mélange des modèles I et II évoqués précédemment.

6 Perspectives

Nous proposons par ailleurs de tirer parti de cette forte dépendance des spectres obtenus en fonction des concentrations. Sur la Figure 13, les spectres des solutions A, B, C et D à 4.5 V vs. réf. sont superposés. Pour le traitement des cavités, nous ne disposons que de peu de moyens pour suivre « en temps réel » l'évolution de la qualité de l'acide. Le critère retenu est souvent la quantité estimée de niobium dissous, et les bains sont en général remplacés pour des concentrations de 9g/L.

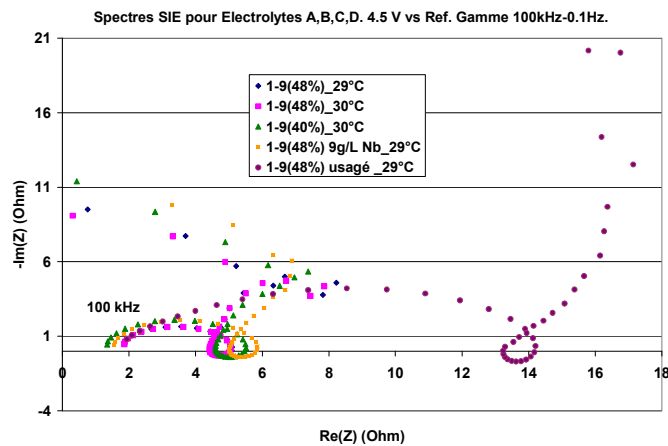


Figure 13 : spectres SIE obtenus à 4.5 V vs. réf. pour différents électrolytes.

Les courbes I-E sont également utilisées pour évaluer le vieillissement du bain, mais elles ne fournissent que peu de renseignements. D'une part, elles sont très dépendantes de la température. D'autre part, comme montré précédemment, elles dépendent peu de la concentration en niobium dissous.

Les spectres SIE nous donnent des renseignements beaucoup plus riches :

- R_0 qui traduit la conductivité de l'électrolyte : valeur élevée pour les bains neufs (faible dissociation des acides),
- R_0 indépendant de E pour les bains neufs. Peut-être retenu comme un critère de premier ordre pour valider la qualité de l'électrolyte,
- R_1 augmente avec la concentration en niobium dissous. Les bains usagés présentent des valeurs très élevées.

Nous proposons donc de tracer les spectres pour de nombreuses solutions avec différentes concentrations de HF, H₂O et niobium dissous, pour pouvoir corréler de manière efficace ces concentrations avec les grandeurs R_0 et R_1 . Cette méthode pourrait être utilisée avantageusement dans l'optique du suivi qualité des acides dans le cadre d'un traitement industriel de cavités.

7 Conclusion

Les expériences réalisées sur anode tournante dans le cadre de cette étude montrent que le transport de matière de l'espèce F⁻ est limitant pour l'électro-polissage du niobium. Le coefficient de diffusion dépend de la nature du bain, et il diminue quand du niobium dissous est présent en solution. Par ailleurs, l'évolution des spectres à haute fréquence pour les électrolytes usagés suggère que le film présent en surface évolue d'une structure compacte sur le niobium vers un état poreux au contact de la solution. La spectroscopie d'impédance pourrait par ailleurs être utilisée pour évaluer la qualité de l'électrolyte dans l'optique d'un traitement industriel des cavités supraconductrices en niobium.

Références

- [1] W.J. Tegart, Polissage électrolytique et chimique des métaux au laboratoire et dans l'industrie, Dunod, Paris, 1960.
- [2] S.H. Glarum, J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2872.
- [3] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 225.
- [4] H. Diepers, O. Schmidt, H. Martens, F.S. Sun, *Physics Letters A.* 37 (1971) 139.
- [5] K. Saito, Y. Kojima, T. Furuya, S. Mitsunobu, T. Tajima, K. Asano, K. Inoue, Y. Iino, H. Nomura, K. Takeuchi, 4th Workshop on RF Superconductivity, Tsukuba, Japan, 1989, pp. 635.
- [6] K. Saito, H. Inoue, E. Kako, T. Fujino, S. Noguchi, M. Ono, T. Shishido, in: V. Palmieri, A. Lombardi (Eds.), 8th Workshop on RF Superconductivity, Abano Terme (Padova), Italy, 1997, pp. 795.
- [7] L. Lilje, C. Antoine, C. Benvenuti, D. Bloess, J.P. Charrier, E. Chiaveri, L. Ferreira, R. Losito, A. Matheisen, H. Preis, D. Proch, D. Reschke, H. Safa, P. Schmuser, D. Trines, B. Visentin, H. Wenninger, *Nucl Instrum Meth A.* 516 (2004) 213.
- [8] D. Landolt, *Electrochimica Acta.* 32 (1987) 1.
- [9] O. Piotrowski, C. Madore, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2362.
- [10] R.D. Grimm, A.C. West, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1622.
- [11] F. Eozénou, M. Bruchon, J. Gantier, 13th International Workshop on RF Superconductivity (SRF 2007), Beijing, China, 15-19 Oct (2007).
- [12] H. Tian, S.G. Corcoran, C.E. Reece, M.J. Kelley, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D563.
- [13] A. Das, S. Dev, H. Shangpliang, K.L. Nonglait, K. Ismail, *J Phys Chem B.* 101 (1997) 4166.
- [14] M. Matlosz, *Electrochimica Acta.* 40 (1995) 393.
- [15] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications.* 7 (2005) 97.
- [16] R.L. Karlinsey, *Electrochemistry Communications.* 7 (2005) 1190.
- [17] F. Eozénou, A. Aspart, C. Antoine, B. Malki, CARE Report 06-10-SRF, CEA, EU contract number RII3-CT-2003-506395, 2006.