

# Etude de l'électro-polissage du niobium dans le mélange HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

F. EOZÉNOU<sup>a</sup>, S. BERRY<sup>a</sup>, M. BRUCHON<sup>a</sup>, N. LARABI-GRUET<sup>b</sup>

*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'électro-polissage 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<sup>-</sup> qui permet de dissoudre la couche d'oxyde en surface.

# 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].

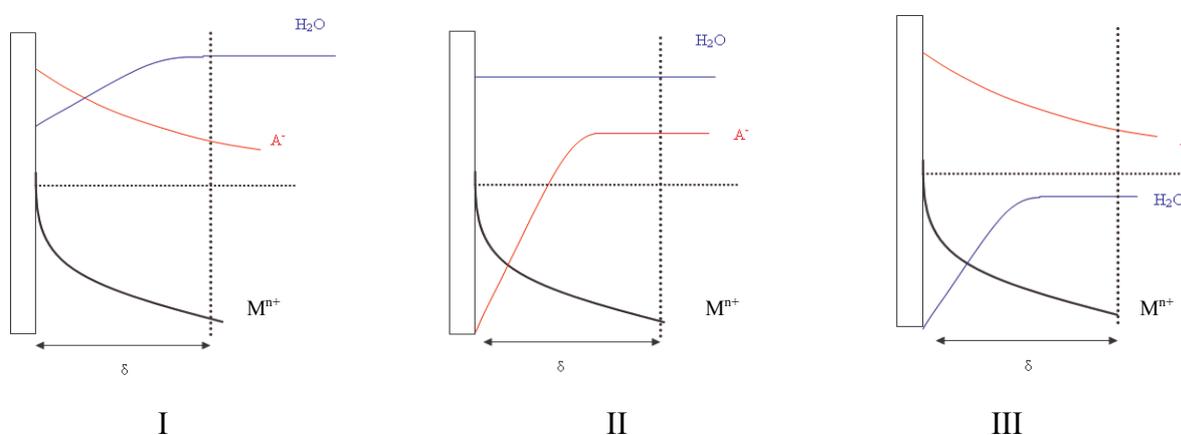
Ce procédé est utilisé pour le traitement des cavités supraconductrices de niobium en présence d'un électrolyte composé d'acide fluorhydrique 48% et d'acide sulfurique 95% dans des proportions volumiques 1-9. Il a été breveté par SIEMENS [4] et a été amélioré de façon notable par le laboratoire KEK au 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 fait intervenir un plateau de diffusion, et 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

chlorures [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 entre 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].

Par la suite, 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

Nous utiliserons un montage à trois électrodes, 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). Pour les mesures de spectroscopie d'impédance en statique, l'électrode de travail est constituée d'un parallélépipède de niobium de dimensions  $19.1 \times 10.20 \times 3.40$  mm. 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  $0.1^\circ\text{C}$ . La température est maintenue à  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . 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.

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 poids 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%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%) 1-9
- B: HF(40%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%) 1-9
- C: HF(48%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%) 1-9 avec 9g/L de Nb dissous
- D: HF(48%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%) 1-9. Solution usagée. >10 g/L de Nb dissous et pertes de HF : consommation à la dissolution de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 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 <sub>2</sub> O] mol/L	7.93	8.34	8.17	8.18
[HF]/[H <sub>2</sub> O]	0.35	0.27	0.33	<0.28
Dissolved Nb g/L	0	0	9	>10.28

**Tableau 1 : Détails sur les 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. L'EDT permet le contrôle de la couche limite de diffusion  $\delta$  et donc 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 liée à la passivation 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 bas potentiel,
- 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 2 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]/[H<sub>2</sub>O] [11]. Cette caractéristique est identique pour les différentes valeurs de vitesse de rotation  $\omega$  de l'EDT. La Figure 3 indique clairement que le courant  $i_{ss}$  augmente avec  $\omega$ .

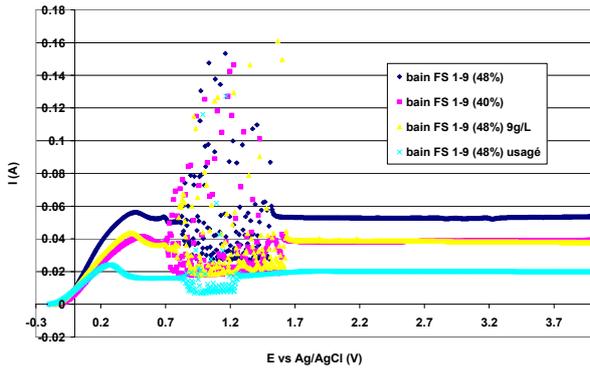


Figure 2 : courbes I-E pour les différents bains à la vitesse de 200 rpm. I augmente avec [HF]/[H<sub>2</sub>O].

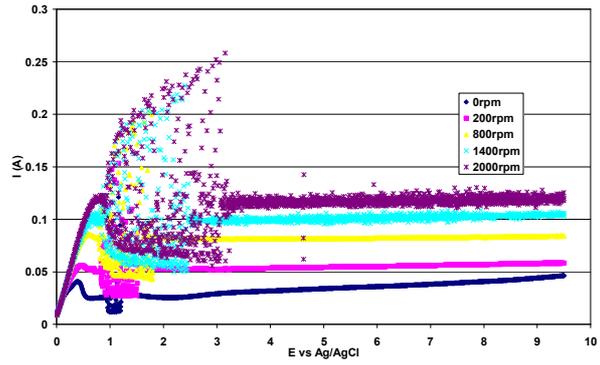


Figure 3 : courbes I-E pour le bain 1-9(48%) à différentes vitesses de rotation  $\omega$ . I augmente avec la vitesse de rotation.

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 :

$$i_{ss} = 0.62 E^{-3} nFSD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad \text{Équation 1}$$

- $i_{ss}$  : courant stationnaire (A)
- n : nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique
- S : surface de l'électrode de travail (cm<sup>2</sup>)
- D : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)
- $\nu$  : viscosité (St)
- $\omega$  : vitesse de rotation de l'électrode (rad.s<sup>-1</sup>)
- C : concentration de l'espèce impliquée (mol.L<sup>-1</sup>)

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 4. 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 2 montre que l'ajout de niobium en solution à [HF]/[H<sub>2</sub>O] constant n'entraîne pas de diminution du courant. L'espèce qui diffuse est donc l'ion F<sup>-</sup>. 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  $\nu$  du bain a été déterminée à partir de la viscosité dynamique  $\eta$  et de la masse volumique du bain  $\nu = \eta/\rho$ . Pour l'estimation de la viscosité dynamique, nous avons considéré que les mélanges HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se comportaient comme un mélange H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nous avons alors utilisé les relations présentées dans [13] pour ce dernier mélange pour une concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 89.3% à 30°C.

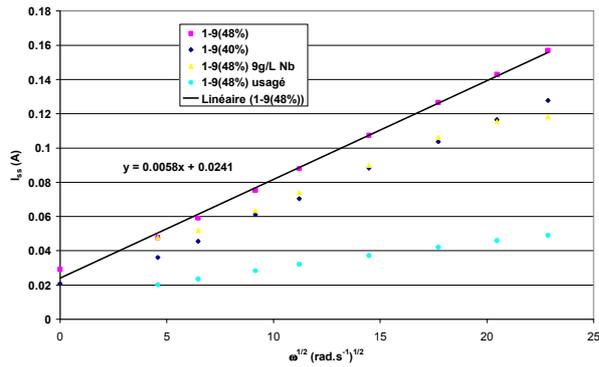


Figure 4 :  $I_{ss}=f(\omega^{1/2})$ . Relation linéaire pour tous les électrolytes.

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 en solution ralentit le transport de masse de  $F^-$  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  $R_0$  (résistance du système aux hautes fréquences) et  $R_0 + R_1$  ( $R_1$  = résistance de polarisation) : voir Figure 5; 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 Matlozsz 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  $R_0$  avec E
- Augmentation de  $R_1$  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 amenuisée en HF) [17].

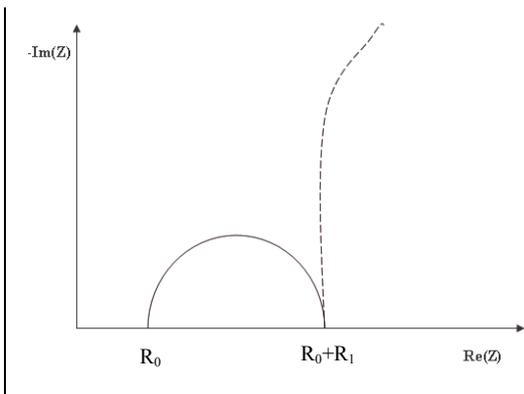


Figure 5 : Allure générale des spectres SIE aux hautes fréquences pour les modèles I, II et III. L'étude de l'évolution de  $R_0$  et  $R_1$  en fonction du potentiel appliqué ou de la vitesse de rotation permet de distinguer le modèle adéquat.

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. La Figure 6 présente le résultat obtenu avec la solution D. La Figure 7 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  $[HF]/[H_2O]$ .

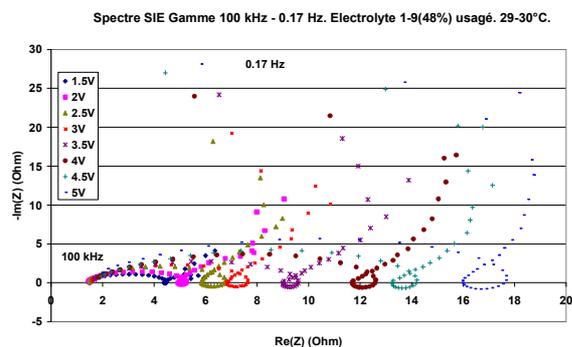


Figure 6 : Spectres à différents potentiels vs. réf. pour le mélange D.

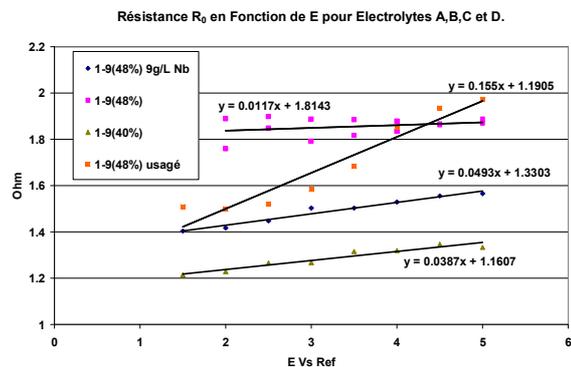


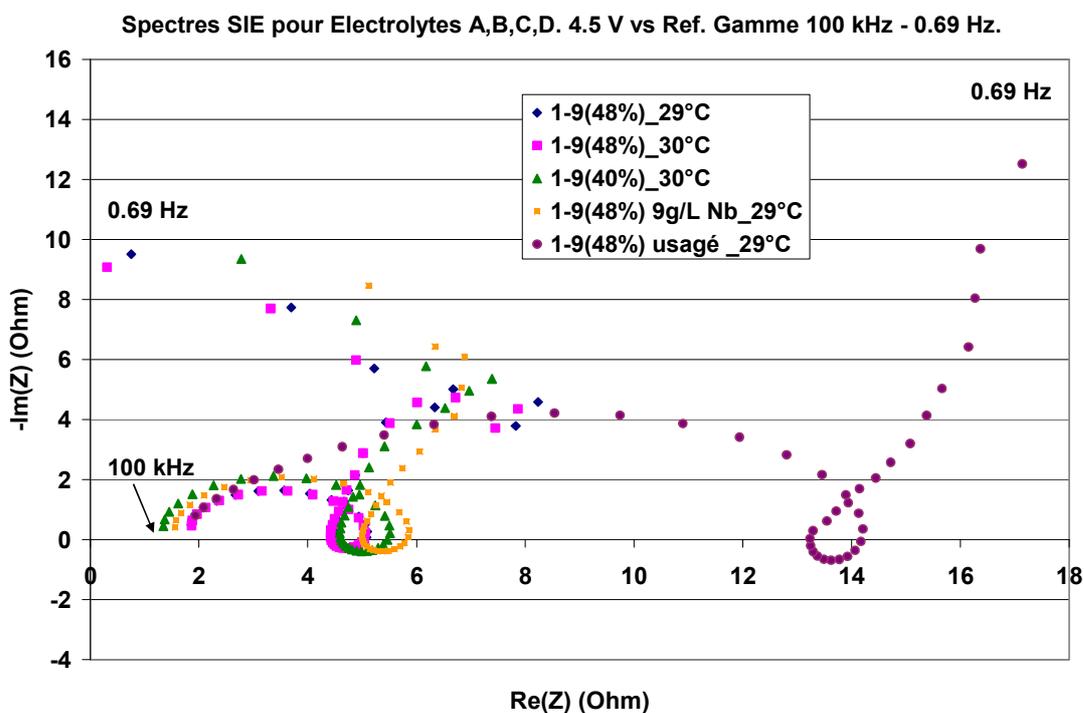
Figure 7 : Evolution de  $R_0$  en fonction du potentiel pour A, B, C et D. Une relation linéaire se dessine quand  $[HF]/[H_2O]$  diminue.

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.

L'électro-polissage dans le cas du niobium serait alors 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 8, 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.



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, H<sub>2</sub>O et niobium dissous, pour pouvoir corrélérer de manière efficace ces concentrations avec les grandeurs  $R_0$  et  $R_1$ .

## **7 Conclusion**

Les expériences réalisées sur anode tournante dans le cadre de cette étude montrent que le transport de matière de l'espèce F<sup>-</sup> 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, 4<sup>th</sup> 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.), 8<sup>th</sup> 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. Eozénu, M. Bruchon, J. Gantier, 13<sup>th</sup> 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. Eozénu, A. Aspart, C. Antoine, B. Malki, CARE Report 06-10-SRF, CEA, EU contract number RII3-CT-2003-506395, 2006.