

**Synthèse sur les expériences  
d'électro-polissage sur échantillons de  
niobium réalisées sur le montage Rotanodes**

F. Éozéno

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

# SOMMAIRE

Résumé/Mots clés.....	p2
Préambule.....	p3
Introduction.....	p3
I présentation du système.....	p4
1) Le système Rotanodes.....	p4
2) Le bain d'électropolissage.....	p5
II Rappel des résultats obtenus sur le montage à « électrodes fixes ».....	p5
1) Conditions opératoires.....	p5
2) Premiers résultats, premières exploitations.....	p5
3) Etats de surface.....	p8
III Premières observations et premiers résultats sur Rotanodes.....	p10
1) Premières séries de mesures.....	p10
2) Echantillons communs aux séries de mesures EPA et EPB.....	p10
3) Expérience « EPA », Conditions opératoires initiales.....	p11
4) Premiers résultats.....	p11
5) Evolution de la vitesse de polissage au cours du temps. Rôle des concentrations.....	p13
6) Précisions sur la variation de la vitesse en fonction de $d_{ac}$ .....	p15
7) Etats de surface observés.....	p16
8) Un moyen graphique de détecter le dégagement de dioxygène à l'anode ?.....	p18
IV Perspectives d'études approfondies.....	p19
1) Autres sources de pertes de HF.....	p19
2) Courbes $I = f(E)$ sur Rotanodes.....	p20
3) Electropolissage sur une très longue durée sur le montage à électrodes fixes.....	p20
Conclusion.....	p20
Références.....	p21

## **Résumé :**

L'électro-polissage des cavités supraconductrices en niobium est le traitement de surface qui permet à ces dernières d'atteindre les plus hauts champs accélérateurs. Durant l'électro-polissage, la cavité, en rotation et à moitié remplie d'acide, est polie en présence de courant. Afin d'optimiser ce procédé, il est nécessaire de mieux comprendre l'influence des différents paramètres (distance inter-électrodes, vieillissement du bain, potentiel etc.). Dans cette optique, le montage « Rotanodes » a été mis au point. Ce système permet de traiter des échantillons (9 cm<sup>2</sup> de surface) en rotation, reproduisant ainsi le mouvement de la cavité. Les premiers résultats obtenus sur l'équipement Rotanodes ainsi que sur un montage dit à « électrodes fixes » sont présentés. Ce rapport retrace ainsi une étude exploratoire précédant le travail d'optimisation des paramètres d'électro-polissage entrepris dans le cadre du programme CARE SRF (Work Package 5.1).

## **Mots Clés :**

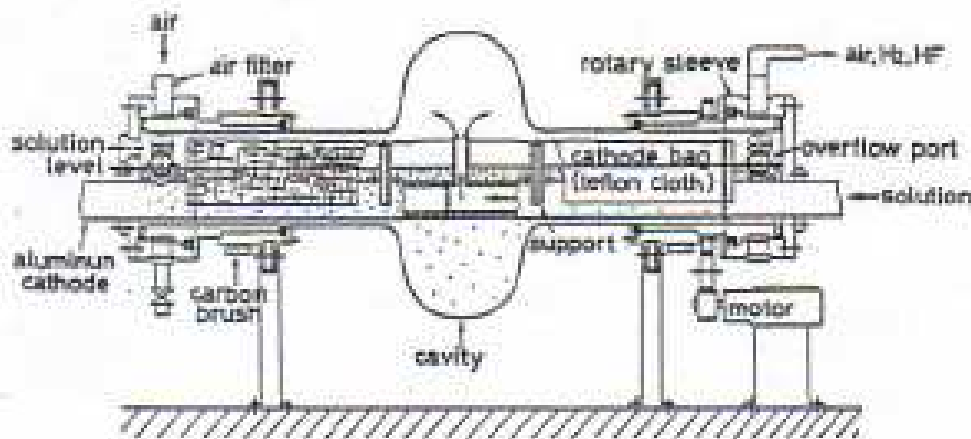
**Electro-polissage, niobium, échantillons, anode, acide fluorhydrique**

## Préambule

Cette étude a été réalisée à partir de résultats expérimentaux obtenus par M. Alain Aspart, qui a également conçu le montage Rotanodes avec Mr Jacques Gaiffier. Je tiens à remercier chaleureusement ces deux personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

## Introduction

L'électro-polissage (EP) est un procédé de lissage des métaux où les pièces sont traitées dans un milieu généralement acide, en présence de courant. L'EP est pressenti pour traiter les cavités niobium 1.3 GHz des futurs accélérateurs linéaires (XFEL, ILC). La cavité, en position horizontale et en rotation, est alors polie, remplie à moitié avec de l'électrolyte (voir Figure 1). La cathode est constituée d'un tube en aluminium disposé à l'intérieur de la cavité.



**Figure 1: Montage horizontal pour traitement de cavités mono cellule utilisé à KEK (Japon).**

La maîtrise du processus d'électropolissage (EP) du niobium nécessite une bonne maîtrise des facteurs mis en jeu lors du traitement. Ces connaissances passent par des études de R&D réalisées au préalable sur échantillons Nb, impliquant différents montages. Au LESAR, les premiers EP sur échantillons ont été réalisés en 2003 en utilisant un dispositif dit « à électrodes fixes » [1] (voir également Figures 2a et 2b). Ces essais ont permis de définir plusieurs paramètres cruciaux concernant :

- les vitesses de dissolution du métal,
- la distance anode-cathode,
- le rôle de la tension imposée,
- l'influence de l'épaisseur de niobium retirée.

Le dispositif à électrodes fixes présente cependant un inconvénient : il ne reproduit pas la rotation de la cavité. Seule l'agitation du barreau magnétique introduit le brassage de l'électrolyte. Pour y remédier et se rapprocher du banc réel d'électropolissage, le montage « Rotanodes » a été mis au point. Ce dispositif permet d'introduire le phénomène de rotation, et d'appréhender l'influence de la distance inter électrodes ( $d_{ac}$ ) lors de l'électropolissage. Il permet d'aborder plus précisément les phénomènes intervenant dans le traitement électrolytique de cavités. L'étude sur Rotanodes constitue donc une introduction à l'étude paramétrique sur banc mono-cellule dont l'exploitation a débuté en octobre 2006.



Figure 2a

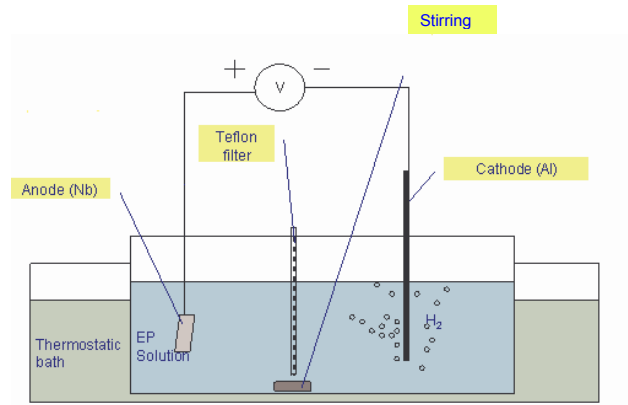


Figure 2b

Figures 2a et 2b : Dispositif à électrodes fixes.

## I présentation du dispositif

### 1) Le système Rotanodes

L'équipement « Rotanodes » (voir Figure 3) est constitué d'un plateau circulaire porte échantillons en Téflon, entraîné par un moteur. Ce plateau tourne à l'intérieur d'une cuve contenant le bain d'EP et également constituée de Téflon. Les échantillons sont fixés sur le plateau au moyen d'un système d'attache (vis de Téflon). Le contact anodique est réalisé au moyen d'une pastille de niobium. La cathode cylindrique, constituée d'aluminium pur à 99.5%, est fixée au centre du plateau.

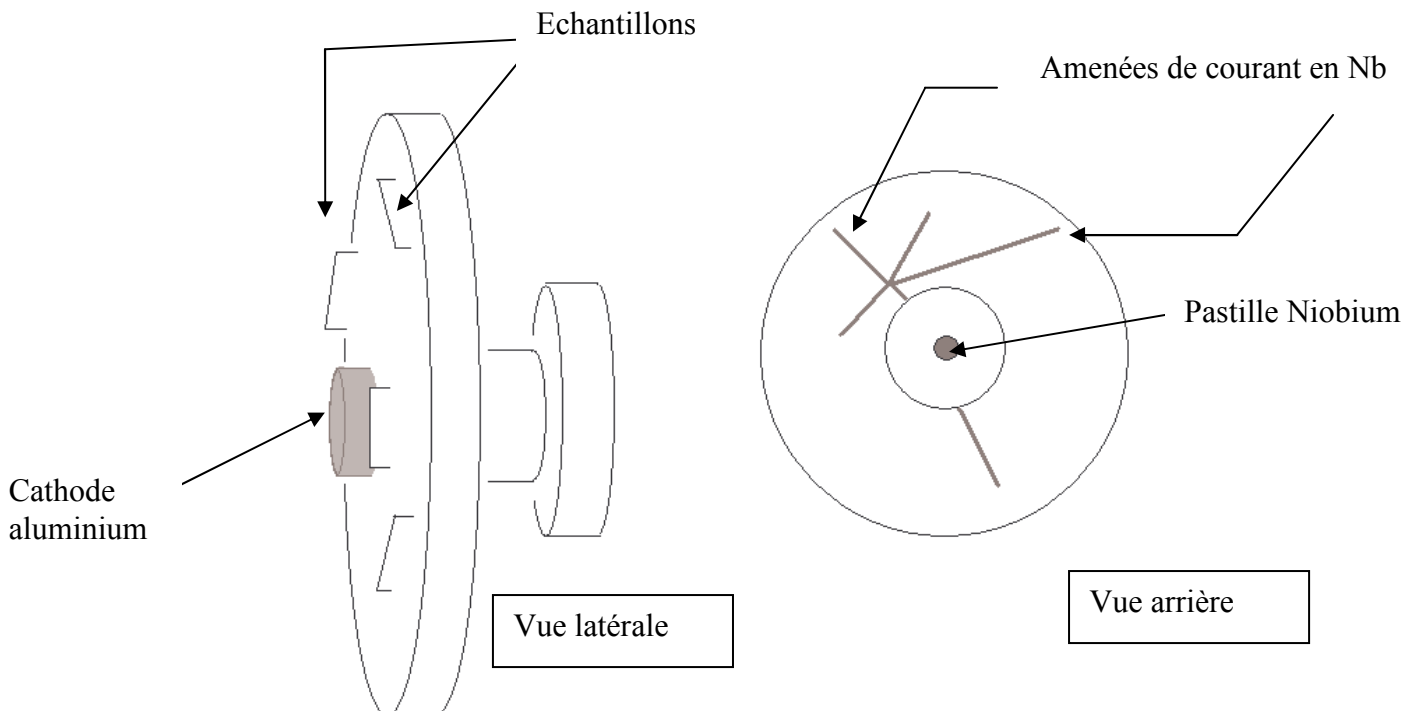


Figure 3 : Plateau du dispositif Rotanodes.

Les dimensions de la cathode cylindrique d'aluminium sont les suivantes :  
 L= 38.04 mm  
 D= 9.99 mm  
 M = 8.2688 g

Les contacts électriques sont réalisés au moyen de fils en fil de niobium (D = 1 mm). Un nombre maximum de 10 échantillons Nb peut être installé à des distances comprises entre 31 et 101 mm de la cathode Al. La cuve Téflon présente une double enveloppe afin de pouvoir réchauffer le bain d'EP par un bain thermocryostatique Lauda RM6.

## 2) Le bain d'électropolissage

Il est constitué d'un mélange d'acide fluorhydrique HF à 40% et d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95-96% en masses, dans les proportions volumiques suivantes : 1V-9V. Le bain présente un volume initial de 1570 mL. Il est incolore, très visqueux et dense (densité supérieure à 1,7). Pendant l'électropolissage, sa température est maintenue à 30°C.

## II Rappel des résultats obtenus sur le montage à « électrodes fixes »

### 1) Conditions opératoires

Le bain utilisé est identique en composition à celui décrit au paragraphe précédent. On disposait d'un volume de 950 mL. La distance anode-cathode variait entre 2.5 et 5.5 cm suivant les séries de mesures. Les potentiels appliqués ne dépassaient pas 16 volts. Les différentes conditions expérimentales sont récapitulées dans le Tableau 1 suivant :

Nom	Potentiel appliqué (V)	Composition du bain	Distance inter électrodes (cm)
EP.6	16	HF 40.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	2.5
EP.8	16	HF 40.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	5.5
EP.3	12	HF 40.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	2.5
EP.4	12	HF 40.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	5.5
EP.5	4	HF 40.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	2.5
EP.11	16	HF 46% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	5.5
EP.12	16	HF 46% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95.5% : 1V – 9V	2.5

**Tableau 1 : Expériences réalisées avec des électrodes fixes.**

### 2) Premiers résultats, premières exploitations

#### a) aspect du bain

Le bain d'EP devient jaune pâle après une durée d'électropolissage compris entre 30 et 100 minutes. Par ailleurs, les tranches des échantillons deviennent brunes : elles se sont recouvertes de fines pellicules brun noirâtre qui se détachent des matrices au cours du temps. Des expériences réalisées ultérieurement ont permis d'expliquer ce changement de couleur : les échantillons lavés au TFD4 sous ultrasons à 60°C et placés dans un bain d'EP présentent les mêmes caractéristiques. Cependant, la coloration jaune du mélange d'attaque ne peut être due au TFD4, car l'ajout de ce tensioactif basique à un bain d'EP incolore ne provoque pas, à 30°C, de modification de la teinte du mélange constitué. Le changement de couleur observé est alors vraisemblablement lié à la dégradation partielle de matières organiques résiduelles et

initialement présentes (utilisation d'un solvant lors de l'électroérosion des échantillons) sur les tranches des échantillons.

b) vitesses de polissage

- Valeurs

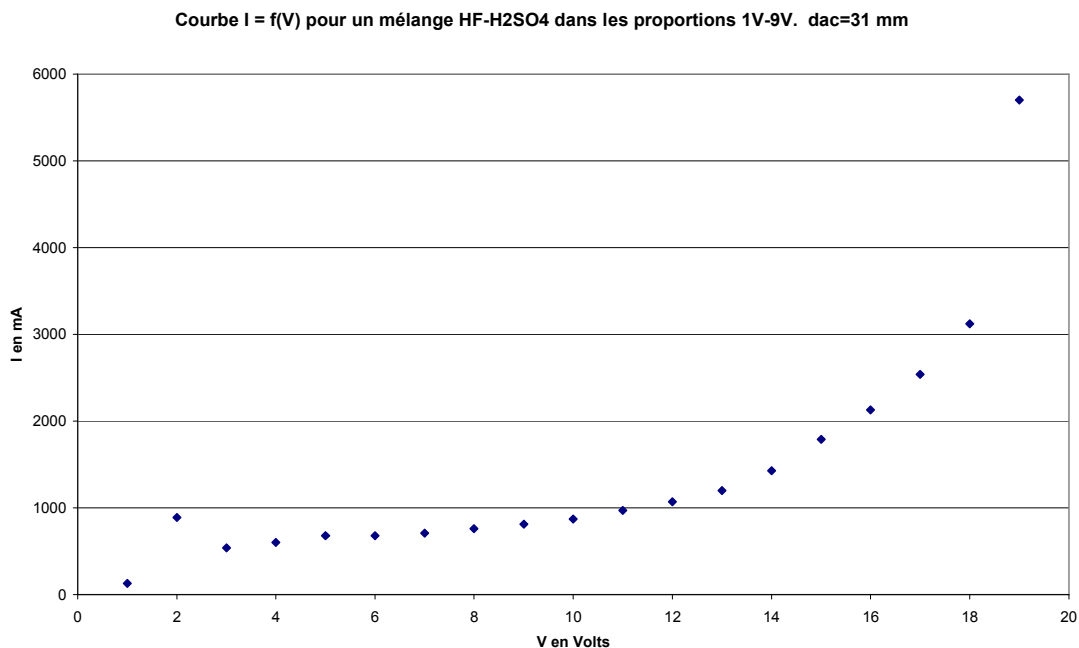
Pour les expériences citées, les vitesses de polissage sont comprises entre  $0.69$  et  $0.27 \mu\text{m}\cdot\text{mn}^{-1}$ . Elles sont en accord avec les vitesses d'attaque observées lors des EP de cavités niobium.

- Influence de la distance inter électrodes  $d_{ac}$

En général, pour l'électropolissage, plus la distance  $d_{ac}$  est faible, plus la vitesse est élevée. Les résultats des expériences EP.6 - EP.8 et EP.11 - EP.12 abondent dans ce sens. Cependant, ce n'est pas le cas pour EP.3 et EP.4. Ce dernier résultat est étonnant dans la mesure où la chute de tension dans la couche visqueuse à la surface de l'échantillon étant prépondérante, on s'attendrait à avoir la même vitesse d'attaque quelque soit la distance. Toutefois, la variation de vitesse n'est pas conséquente. A potentiel imposé, l'écart entre la vitesse la plus élevée et la plus faible à un instant donné ne dépasse pas 17%.

- Influence du potentiel imposé

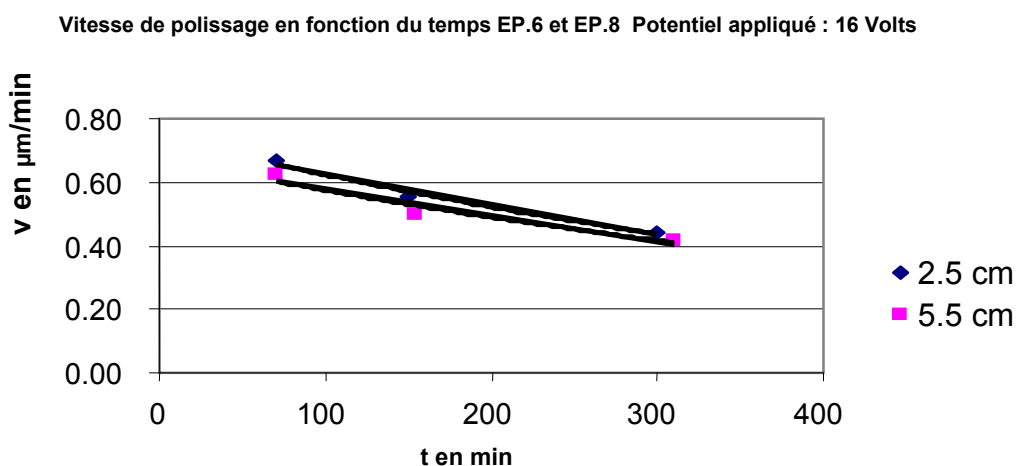
Lors de cette campagne de mesures, nous observons une augmentation de la vitesse de polissage avec les différents potentiels imposés (4V, 12V, 16V). Ceci est conforme aux caractéristiques  $I = f(V)$  obtenues pour l'électropolissage d'échantillons de niobium avec des mélanges HF-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans les proportions 1 Volume – 9 Volumes (Voir le graphe de la Figure 4).



**Figure 4 : Courbe  $I=f(V)$  pour un l'électrolyte : 1 volume HF (40%) pour 9 volumes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%). Distance anode-cathode : 31 mm**

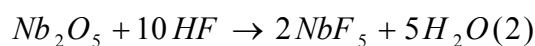
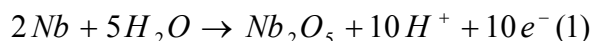
- Vitesse de polissage. temps et concentration

Lors des expériences présentées au Tableau 1, les échantillons ont été retirés à différents instants lors d'une séquence. La détermination de la perte de masse (balance de précision Stanton. model A.D.2) nous permet d'accéder à la vitesse « instantanée » de polissage de l'échantillon entre deux prises de mesure (connaissant sa surface et la masse volumique du niobium). Toutes les expériences mettent en évidence la décroissance de la vitesse de polissage avec le temps. Le graphe de la Figure 5 présente ainsi les résultats obtenus pour EP.6 et EP.8 :



**Figure 5 : Vitesse de polissage en fonction du temps pour des distances inter-électrodes de 2.5 cm (EP.6) et 5.5 cm (EP.8). Potentiel appliqué de 16 Volts. Mélange 1V-9V.**

Lors de l'électropolissage, l'acide fluorhydrique HF est consommé à la dissolution de la fine couche de  $Nb_2O_5$  se formant à la surface de l'échantillon. La décroissance de la vitesse peut alors s'expliquer par la consommation de HF. En effet, l'acide sulfurique, très peu consommé est majoritaire dans le mélange : la variation de sa concentration est négligeable devant celle de HF. Il apparaît alors intéressant de corréliser «vitesse de polissage et concentration de HF» pour un potentiel fixé. Le graphe de la Figure 6 présente les courbes obtenues pour EP.6 et EP.8. La vitesse décroît lorsque la concentration de HF diminue. La concentration d'acide fluorhydrique est obtenue en considérant une concentration initiale de 2.287 mol/L et 5 moles de HF consommées par mole de Nb dissous, à partir des équations (1) et (2):



Trois mesures de masse ont été réalisées par expérience. Ce faible nombre de résultats ne nous permet pas d'extrapoler précisément la vitesse de polissage en fonction de la concentration d'acide fluorhydrique. Cependant, dans le domaine de concentration étudié, la variation semble linéaire. Pour EP.6, le coefficient directeur serait alors de :

$$1.83 \mu m \cdot min^{-1} \cdot (mol/L)^{-1}$$



Graph 3: Vitesse V de polissage en fonction de la concentration de HF

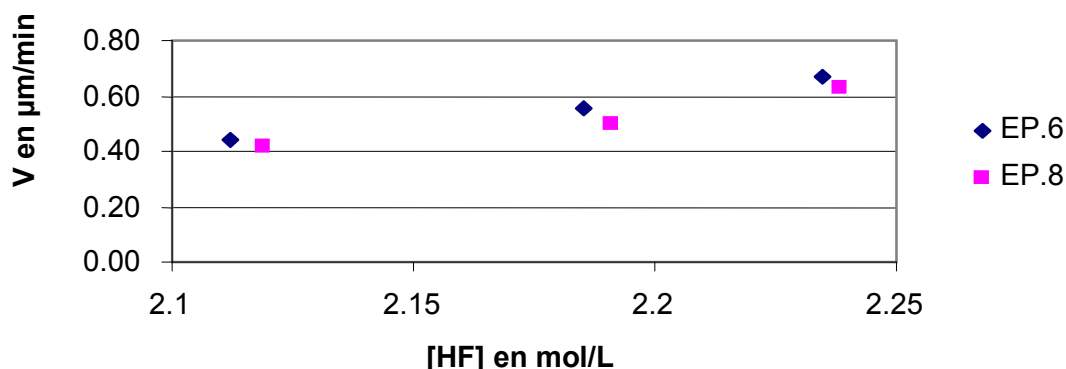


Figure 6 : Vitesse de polissage en fonction de la concentration calculée en HF dans le bain. Distances inter-électrodes de 2.5 cm (EP.6) et 5.5 cm (EP.8). Potentiel appliqué de 16 Volts. Mélange 1V-9V.

### 3) Etats de surface

#### a) Potentiel imposé de 4V : expérience EP.5 ( $d_{ac} = 2.5$ cm)

Pour ce potentiel, les états de surface observés ne sont pas satisfaisants (cf. Figure 7). Les grains de cristallisation et les joints de grains peuvent être aisément distingués. Ce type d'état de surface favorise la rétention d'impuretés (poussières, acides du bain, composés chimiques du Nb...) et diminue l'efficacité du rinçage HPR.

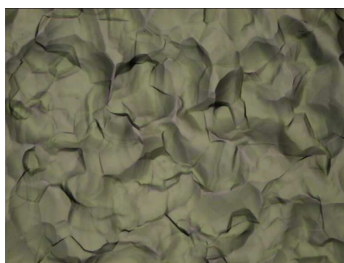


Figure 7 : plaque Nb 5, 390 min, x 200

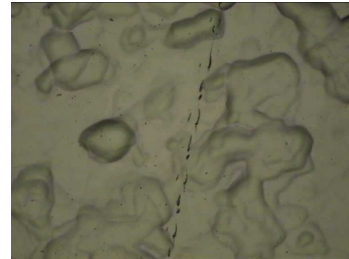
Les brillances mesurées pour des angles de 20° et 60° (B20 et B60) sont également très médiocres. Pour une durée de polissage de 390 min, on obtient  $B_{20} = 35$  et  $B_{60} = 119$ . Ces résultats s'expliquent aussi par la faible épaisseur de matière retirée (93.95 μm), par rapport à celle (environ 100-150 μm) de matière écrouie. Les résultats obtenus pour des épaisseurs inférieures à cette couche écrouie sont peu significatifs. La faiblesse de la vitesse de polissage à ce potentiel de 4 Volts est en revanche significative. Une épaisseur retirée conséquente nécessitera un temps d'électropolissage important.

- b) Potentiel imposé de 12 Volts : expériences EP.3 ( $d_{ac} = 2.5$  cm) et EP.4 ( $d_{ac} = 5.5$  cm) :

Après 370 min d'électropolissage, les états de surface sont très satisfaisants pour les échantillons Nb 3 et Nb 4. Les cratères sont peu marqués et les joints de grains à peine visibles. On distingue quelques dénivelés entre les plans de grains (Figures 8a et 8b).



**Figure 8a : plaque Nb 3**  
370 min, x 200



**Figure 8b : plaque Nb 4**  
175 min, x 200

La brillance est également très satisfaisante. Pour les échantillons Nb 3 et Nb 4, et une épaisseur retirée de 75  $\mu\text{m}$ , la brillance B60 vaut respectivement 282 et 273.

- c) Potentiel imposé de 16V : expériences EP.6 ( $d_{ac} = 2.5$  cm) et EP.8 ( $d_{ac} = 5.5$  cm)

Les états de surface obtenus sont excellents. Après 300 min d'électropolissage, les grains de cristallisation ne sont plus visibles (Figures 9a et 9b). La surface est néanmoins meilleure dans le cas de la distance la plus faible (plaque Nb 6). Les mesures de brillances se révèlent excellentes. Pour les échantillons Nb 6 et Nb 8, et une épaisseur retirée de 150  $\mu\text{m}$ , la brillance B60 vaut respectivement 521 et 516.



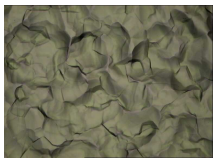
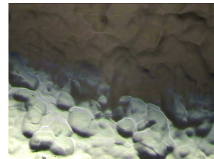
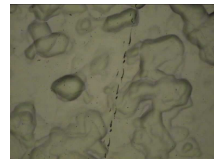
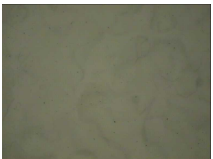
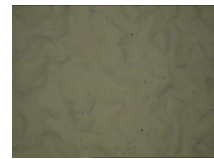
**Figure 9a : plaque Nb 6**  
300 min, x 200



**Figure 9b : plaque Nb 8**  
310 min, x 200

- d) Synthèse sur les états de surfaces

Nous constatons ainsi que le potentiel imposé est un facteur fondamental à la qualité du polissage. Par ailleurs, à potentiel imposé, les meilleurs états de surface sont obtenus pour la distance  $d_{ac}$  la plus faible. Le Tableau 2 récapitule les résultats obtenus pour une épaisseur retirée similaire (comprise entre 74 et 94  $\mu\text{m}$ ).

Expérience	EP 5 4V 2.5 cm	EP 3 12V 2.5 cm	EP 4 12V 5.5 cm	EP 6 16V 2.5 cm	EP 8 16V 5.5 cm
Surface (x200)					
B20	35	172	177	567	409
B60	119	282	273	500	462

**Tableau 2 : Etats de surfaces obtenus pour une épaisseur retirée similaire (comprise entre 74 et 94  $\mu\text{m}$ ). Distances inter électrodes de 2.5 ou 5.5 cm. Potentiels appliqués de 4, 12 et 16 volts.**

### III Premières observations et premiers résultats sur Rotanodes

#### 1) Premières séries de mesures

Deux premières séries ont été menées : EPA et EPB. Leur but est de :

- se familiariser avec le dispositif rotatif,
- comparer les nouveaux résultats avec ceux obtenus sur le montage à électrodes fixes, afin d'acquérir de nouveaux éléments sur l'influence de paramètres tels que  $U$ ,  $d_{ac}$  sur l'état de surface et sur la densité de courant  $j$ ,
- faciliter la planification d'une étude d'optimisation de type DOE<sup>1</sup>.

#### 2) Echantillons communs aux séries de mesures EPA et EPB

Cinq échantillons, référencés Nb 16, Nb 17, Nb18, Nb 19 et Nb 20, ont été disposés sur le plateau. Leurs caractéristiques respectives sont récapitulées au Tableau 3.

Echantillon	$d_{ac}$ mm	Masse g	Surface $\text{cm}^2$	B20	B60
Nb 16	31	31.2235	22.94	9	53
Nb 17	47	31.2031	22.91	10	58
Nb 18	74	31.2220	22.90	9	55
Nb 19	93	31.2770	22.91	9	49
Nb 20	101	31.4421	22.93	11	66

**Tableau 3 : Caractéristiques initiales des échantillons des manipulations EPA puis EPB.**

B20 et B60 désignent respectivement la brillance à 20 et 60<sup>o2</sup>. Les masses sont mesurées avec une balance de précision Stanton, model A.D.2. Ces échantillons ont été découpés par électroérosion et lavés pendant 30 min dans un bain de TFD4 à 10% en volume, à chaud (60°C) et sous ultrasons.

<sup>1</sup> DOE : « Design Of Experiments » = plans d'expériences

<sup>2</sup> Rappel : B20 significatif si B60>100

### 3) Expérience « EPA », Conditions opératoires initiales

- le volume initial de bain est de 1570 mL,
- le potentiel imposé  $U$  varie de 2 à 16.4V,
- la température du bain est de l'ordre de 30°C,
- la vitesse de rotation du plateau est de 1 tour/min.

### 4) Premiers résultats

Les premières séquences nous donnent plusieurs renseignements essentiels. Lors de la première séquence, un potentiel compris entre 1.99 et 10.44 V est appliqué de manière croissante et par paliers entre l'anode et la cathode, pendant une durée totale de 200 min.

#### a) Aspect et du bain

Le bain devient rapidement jaune avec l'apparition de quelques dépôts noirâtres provenant des tranches des échantillons. Ces caractéristiques, déjà observées sur le système à électrodes fixes peuvent s'expliquer de la même manière. En effet, les échantillons utilisés sur Rotanodes ont été préparés selon le même protocole. Par ailleurs, le bain est trouble, en raison de la formation d'abondantes bulles de  $H_2$  à la cathode (mousse à la surface du bain et bulles en mouvement dans le bain agité).

#### b) Observations complémentaires

Le test est ensuite arrêté pendant la nuit, puis le plateau porte échantillons et les plaques de niobium sont retirés afin :

- de prendre des photos des états de surface des plaques Nb au microscope Leica DMRM,
- de déterminer leur perte de masse,
- de mesurer leur brillance.

Le plateau présentait alors une légère odeur de composés soufrés et des auréoles jaunes aux emplacements des échantillons. Ce phénomène est en cours d'étude (expériences spécifiques concernant les réactions parasites au niveau de la cathode d'aluminium) [2].

#### c) Vitesses de polissage

Lors des manipulations sur Rotanodes, chaque échantillon décrit un cercle, passant successivement dans le bain d'électropolissage et à l'extérieur. Pour un temps de manipulation donné  $t_c$ , chaque échantillon est effectivement poli pendant la durée  $t_c/2$  dans l'électrolyte. Après différentes séquences, les échantillons sont retirés du bain et pesés. La vitesse « instantanée » de polissage pendant la séquence  $i$  est donnée par :

$$v_i = \frac{2\Delta m}{(t_i - t_{i-1}) \cdot \rho \cdot S} \times 10^4 \times 60$$

Avec :

- $v_i$  : vitesse de polissage en  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ,
- $\Delta m$  : perte de masse du niobium pendant la séquence en g,
- $\rho$  : masse volumique du niobium en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,
- $S$  : surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ ,
- $t_i$  : temps total de manipulation en min après la séquence i.

A la fin de la première séquence, les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 4 suivant :

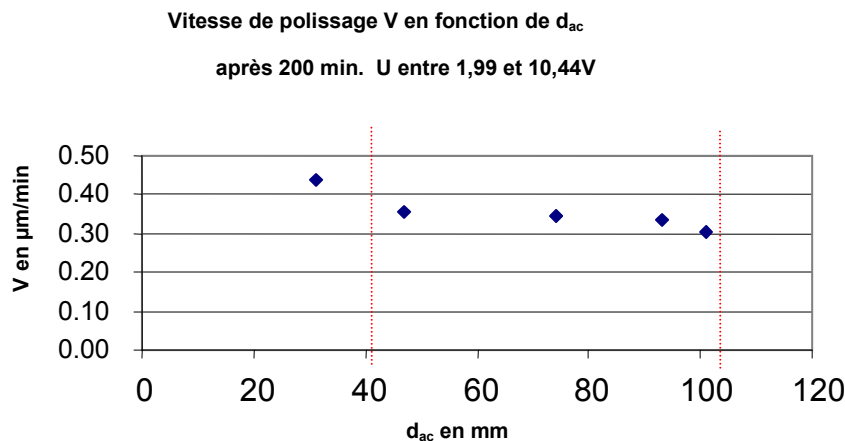
Echantillon	$d_{ac}$ mm	Vitesse en $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
Nb 16	31	0.437
Nb 17	47	0.355
Nb 18	74	0.343
Nb 19	93	0.336
Nb 20	101	0.303

**Tableau 4 : Vitesse « instantanée » de polissage des échantillons après la première séquence (200 min). U compris entre 1.99 et 10.44 Volts.**

Les vitesses instantanées obtenues pour une durée d'électropolissage de 200 min sont comparables, bien qu'inférieures, à celles obtenues sur le dispositif à électrodes fixes pour une durée de 100 min. (cf. graphe 2 de la Figure 5). Nous pouvons par ailleurs avancer une hypothèse pour expliquer cette vitesse inférieure : pendant une rotation complète, l'échantillon sort du bain d'électropolissage, ce qui provoque le glissement de la couche visqueuse le long de sa surface. Lorsque l'échantillon replonge dans le bain, la couche visqueuse se reforme. Un certain temps (quelques secondes) est donc nécessaire pour retrouver des conditions d'équilibre au niveau de l'échantillon considéré.

d) Influence de  $d_{ac}$  sur la vitesse de polissage :

Nous constatons par ailleurs que la vitesse décroît avec la distance inter électrodes. Si nous représentons cette vitesse, nous obtenons le graphe 4 suivant de la Figure 10.



**Figure 10 : Vitesse de polissage en fonction de la distance inter électrodes. Electrolyte 1V-9V. Durée de l'électropolissage : 200 min. Potentiel appliqué entre 1.99 et 10.44 Volts.**

Nous remarquons que la vitesse de polissage varie peu pour les échantillons situés aux distances 47, 74 et 93 mm. Ce point est important et sera étudié plus particulièrement au § III 6). En effet, une vitesse stable pour une large gamme de distances nous permettrait de polir uniformément la partie équatoriale des cavités.

5) Evolution de la vitesse de polissage au cours du temps ; rôle des concentrations

a) Décroissance rapide de la vitesse.

D'autres séquences sont alors lancées avec le même bain d'électropolissage afin d'évaluer l'évolution de la vitesse de polissage. Ces séquences sont récapitulées dans le Tableau 5 suivant :

Séquence	Durée min	Potentiel imposé
2	330	9.99 V <U< 10.45 V
3	420	10.07 V <U<10.45 V
4	430	16.17 V <U<16.71 V
5	435	16.19 V <U< 16.68 V
6	425	9.94 V <U< 10.20 V

**Tableau 5 : Différentes séquences réalisées sur Rotanodes.**

Après chaque séquence, les échantillons sont pesés et analysés. Les vitesses de polissage exprimées en  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour chaque échantillon sont consignées dans le Tableau 6.

Séquence	Nb 16	Nb 17	Nb 18	Nb 19	Nb 20
2	1.882E-01	1.559E-01	1.194E-01	1.401E-01	1.109E-01
3	1.184E-01	9.296E-02	8.432E-02	7.209E-02	7.490E-02
4	3.601E-02	2.632E-02	2.128E-02	2.154E-02	1.813E-02
5	1.661E-02	1.038E-02	7.638E-03	9.977E-03	9.990E-03
6	8.355E-03	6.113E-03	4.724E-03	4.315E-03	3.664E-03

**Tableau 6 : Récapitulatif des vitesses de polissage ( $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour chaque échantillon.**

Nous pouvons résumer ces différents résultats au graphe 5 de la figure 11. Pour chaque distance anode-cathode, la vitesse de polissage décroît ainsi de manière spectaculaire en fonction du temps. Ce résultat est assez inquiétant car le bain d'électropolissage ne serait plus efficace au bout d'un temps assez bref (entre 200 et 300 min, la vitesse moyenne est divisée par 2). Pour l'échantillon Nb 16 et en admettant que le volume du bain demeure constant, la décroissance moyenne de la vitesse de polissage en fonction de la concentration de HF serait de  $28.22 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot(\text{mol/L})^{-1}$ , soit environ 15 fois supérieure à celle observée avec le système à électrodes fixes. Comment expliquer cette décroissance rapide qui diffère radicalement des résultats obtenus avec le montage à électrodes fixes ?

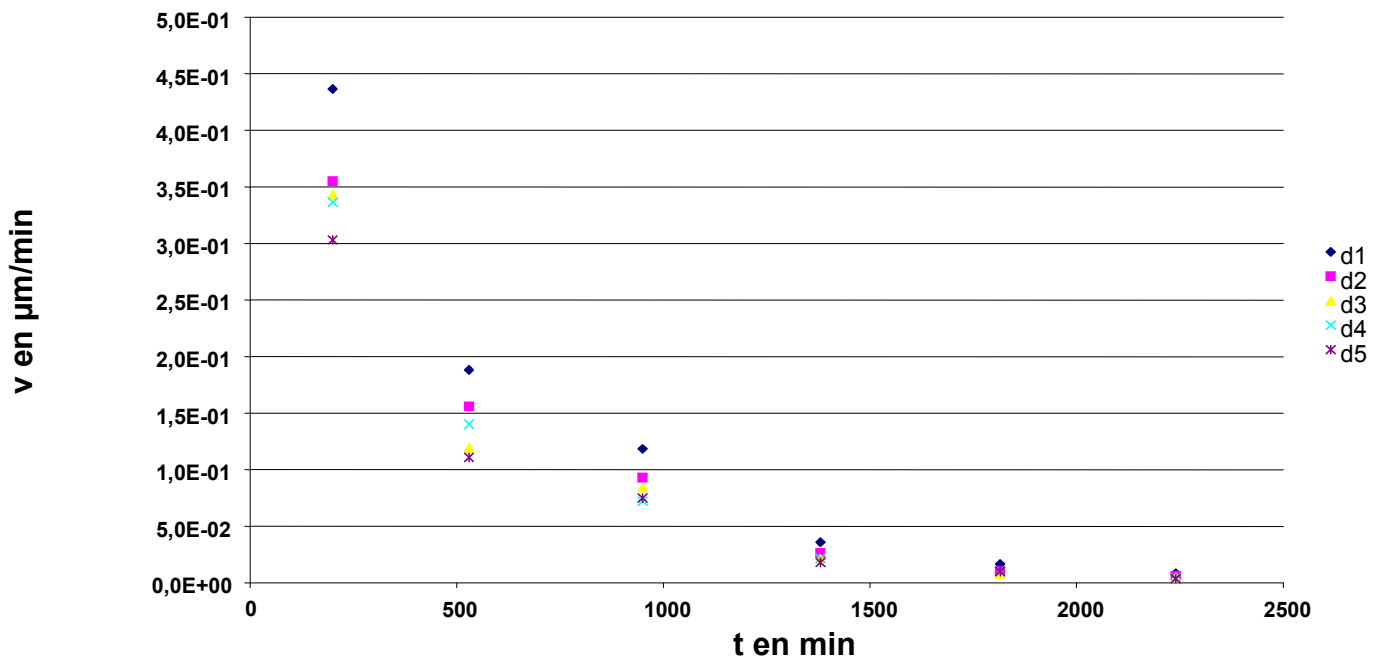


Figure 11 : Evolution de la vitesse de polissage en fonction du temps pour des échantillons à différentes distance de la cathode : d1 : 31mm ; d2 : 47 mm ; d3 : 74 mm ; d4 : 93 mm ; d5 : 101 mm.

b) Rôle de la concentration en HF.

Au terme de cette série de manipulations, le volume du bain d'EP est mesuré de manière précise. La valeur obtenue est de 1759 mL, soit une augmentation de 189 mL. Deux explications peuvent justifier cette augmentation :

- une fuite du bain thermocryostatique vers le bain d'EP,
- une fixation de vapeur d'eau ambiante par le bain d'EP en raison de la forte teneur d'acide sulfurique, puissant agent hygroscopique.

Des tests effectués (eau pure portée à 30°C et à ciel ouvert) ultérieurement sur la cuve démontrent que celle-ci ne présente pas de fuite. L'augmentation de volume ne se justifie donc que par la fixation de vapeur d'eau. Il devient alors intéressant de calculer les concentrations réelles de HF, initiales et finales, afin d'établir le taux moyen de diminution de la vitesse pour l'échantillon Nb 16. La diminution obtenue est de  $2.10 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot(\text{mol/L})^{-1}$ . Cette valeur se rapproche de la valeur  $1.83 \cdot\text{min}^{-1}\cdot(\text{mol/L})^{-1}$  établie avec le montage à électrodes fixes.

Ces résultats sur Rotanodes nous donnent de précieuses informations sur l'importance de la constitution du bain, et notamment de la concentration en HF. Des études pour différentes compositions de bain ont déjà été menées par Shou Huajun [3] qui a analysé des bains plus riches en eau (la concentration en HF restant constante). La concentration en acide sulfurique est donc moindre. Des vitesses plus importantes ont été obtenues pour des concentrations en eau plus élevées. Ces résultats ne contredisent pas les conclusions obtenues sur Rotanodes : La concentration en HF pour ces différents bains était égale à celle d'un bain d'EP « classique ». Une vitesse plus élevée en présence d'eau peut alors s'expliquer par une meilleure dissociation des espèces du mélange. Ce point sera vérifié ultérieurement [4].

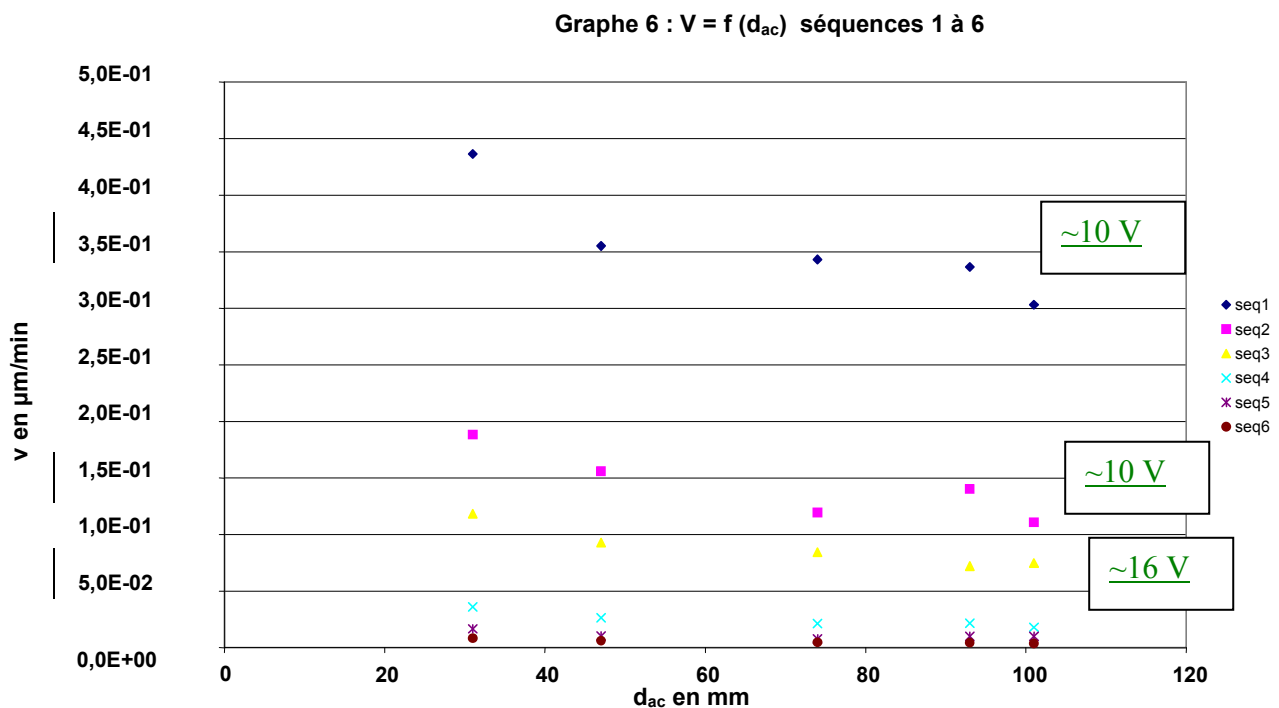
L'ajout d'eau sur un bain d'EP est donc à l'origine de deux effets antagonistes sur les vitesses de polissage. Un plan de mélanges nous permettra de quantifier ultérieurement l'influence des différentes concentrations sur le polissage, dans l'optique d'une optimisation du procédé. Nous constatons ainsi que la baisse involontaire (dilution par H<sub>2</sub>O fixée) de la concentration de HF intervient sur la diminution des vitesses de polissage. Que ce soit sur le montage à électrodes fixes ou sur le dispositif Rotanodes, l'influence de ce facteur est comparable.

c) Plus de précisions sur les variations de volume

Une étude supplémentaire a été menée afin de quantifier plus précisément les variations de volume du bain d'électropolissage. Un bécher de surface libre 107.5 cm<sup>2</sup> rempli de bain d'EP est abandonné sous Sorbonne ventilée pendant une durée de 121.5 heures, à température ambiante. Le gain de volume est de 114 mL. Le taux de fixation d'eau correspondant est de 0.21 mL.cm<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>.

6) Précisions sur la variation de la vitesse en fonction de d<sub>ac</sub>

Nous avons discuté au § III 2) d) de la variation de la vitesse de polissage en fonction de la distance d<sub>ac</sub> lors de la première séquence. Il est à présent possible de réitérer cette étude pour les différentes séquences et s'interroger sur l'existence d'une gamme de distances pour laquelle la vitesse de polissage ne varierait que très modérément. Les résultats sont portés sur le graphe 6 (Figure 12).



**Figure 12 : Vitesse de polissage en fonction de la distance inter électrodes pour différents potentiels appliqués lors des séquences suivantes: seq1 : 200 min ; seq 2 : 330 min ; seq 3 : 420 min ; seq 4 : 430 min ; seq 5 : 435 min ; seq 6 : 425 min.**

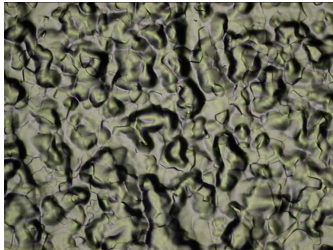
Les tendances observées pour la première séquence sont reproductibles. On constate l'existence d'un palier pour lequel la vitesse ne varie que très modérément en fonction de la distance d<sub>ac</sub>. Les variations de vitesses sont les plus faibles entre 93 mm et 74mm, soit entre



les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> échantillons. Pour les séquences 2, 4 et 5, la vitesse est plus élevée à 93 mm qu'à 74 mm, ce qui conforte l'idée d'une stabilisation de la vitesse de polissage.

### 7) Etats de surface observés

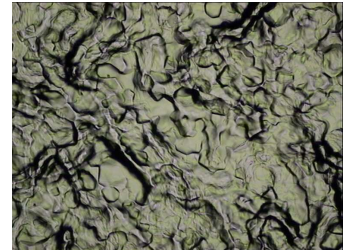
Les états de surface relevés sur chaque échantillon lors de cette campagne de mesures sont très décevants en comparaison de ceux observés sur électrodes fixes, comme en témoignent la série de micrographie de l'échantillon Nb16, présentée ci-dessous sur la Figure 13 qui nous révèle une détérioration de sa surface au cours de la manipulation après 530 min d'EP:



**Figure 13a : Nb 16  
200 min, x 100**



**Figure13b : Nb 16  
530 min, x 100**



**Figure13c : Nb 16  
950 min, x 100**



**Figure13d : Nb 16  
1380 min, x100**



**Figure13e : Nb 16  
1815 min, x100**

**Figure 13 : Dégradation de la surface de l'échantillon Nb16 après une durée de 530 min d'EP.**

De 0 à 500 min, la surface devient moins cratérisée et plus régulière. On assiste cependant à une brusque dégradation à partir de 530 min d'attaque. Ce comportement est confirmé par les mesures de brillance B20 et B60 lors de l'expérience EPA (Graphes 7 et 8 des Figures 14 et 15):

Graphe 7: B20 mesurée pour EPA en fonction du temps

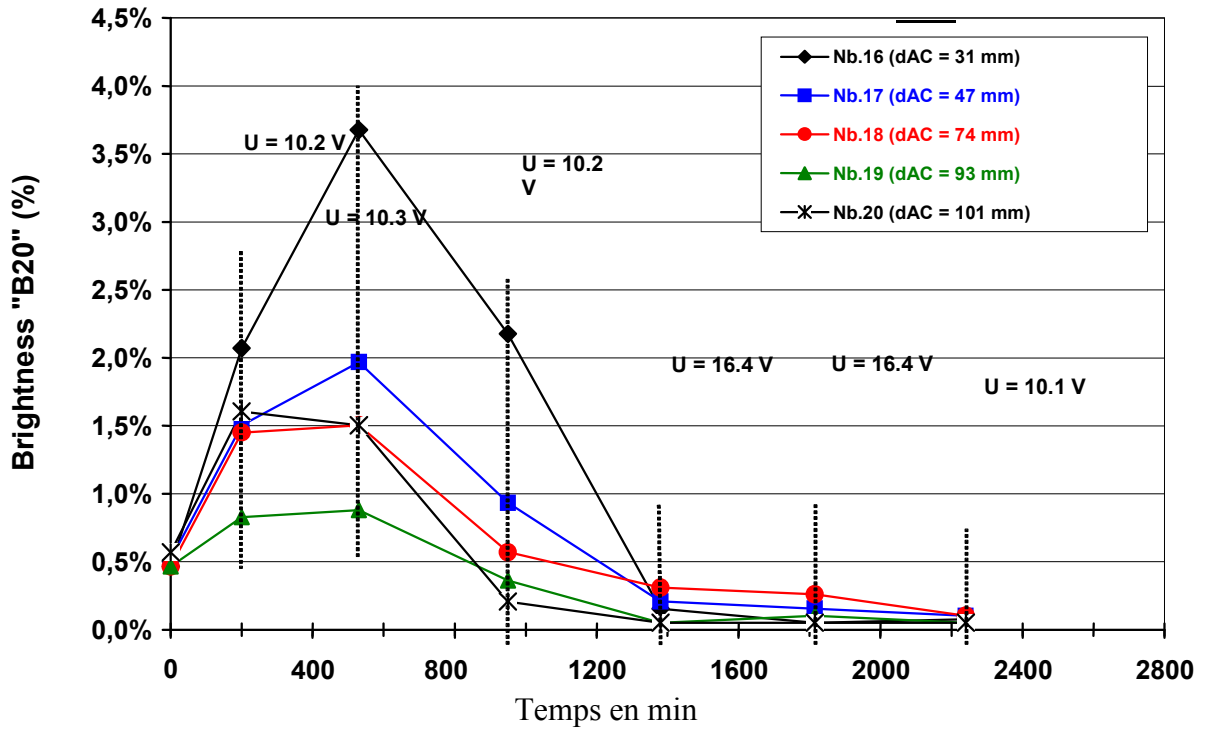


Figure 14 : Evolution de la brillance B20 mesurée en fonction du temps pour l'expérience EP A. Distance inter électrodes  $d_{ac}$  comprise entre 31 et 101 mm. Potentiels appliqués d'environ 10 et 16 Volts.

Ainsi, au bout d'un certain temps, l'électropolissage dégrade l'état de surface. Les brillances finales sont mêmes inférieures aux brillances initiales. L'état du bain est donc un facteur fondamental dans la maîtrise des bonnes conditions opératoires. Des mesures similaires de brillance ont été réalisées depuis sur échantillon fixe pour des durées d'électropolissage dépassant 6000 min. L'évolution de la brillance suit le même schéma. Cependant, le maximum est obtenu pour un temps plus long (1200 min) [5,6].

Graphe 8 : Brillance B60 mesurée pour EPA en fonction du temps

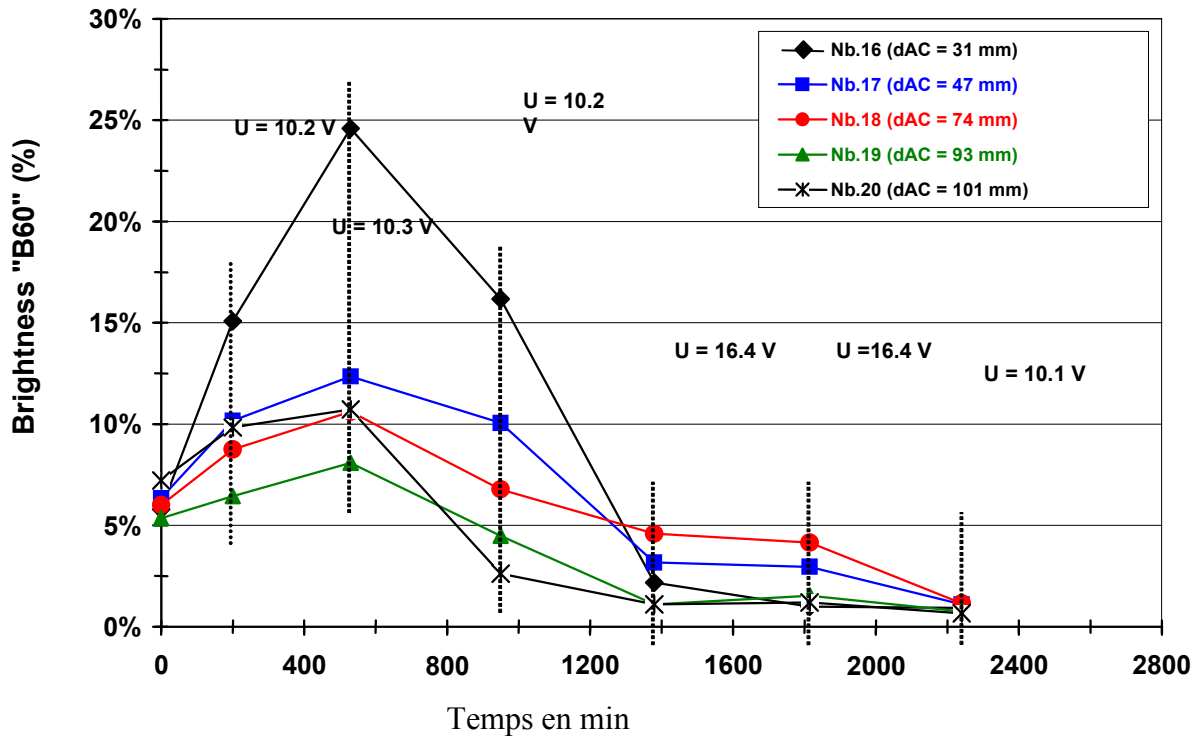
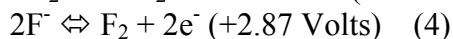
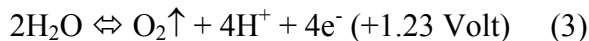


Figure 15 : Evolution de la brillance B60 mesurée en fonction du temps pour l'expérience EP A. Distance inter électrodes  $d_{ac}$  comprise entre 31 et 101 mm. Potentiels appliqués d'environ 10 et 16 Volts.

8) Un moyen graphique de détecter le dégagement de dioxygène à l'anode ?

En considérant un rendement faradique de la dissolution du niobium égal à 1, la cinétique d'attaque du Nb doit être proportionnelle à la densité de courant et par conséquent à l'intensité. Nous avons porté sur le graphe 9 (Figure 16) les vitesses de polissage obtenues pour les différentes intensités mesurées. Nous relevons l'existence de deux séries de points aberrants pour lesquels une intensité élevée ne permet pas une bonne vitesse de polissage. Ces points correspondent aux séquences 4 et 5 pour lesquelles le potentiel  $U$  avait été porté à environ 16 V, dans l'espoir de rehausser la vitesse de polissage. Les électrons circulant dans le circuit proviennent donc d'une réaction parasite à l'anode. Par ailleurs, les états de surface des matrices Nb correspondantes montrent la présence de micro piqûres circulaires, vraisemblablement dues à des micro bulles de gaz. Ce gaz, formé à l'anode, ne peut être que du dioxygène  $O_2$  et/ou du difluor  $F_2$  provenant de l'oxydation de l'eau et/ou des anions  $F^-$ , lors de l'application de potentiels élevés :



Grappe 9 :  $v = f(I_{max})$  série EPA

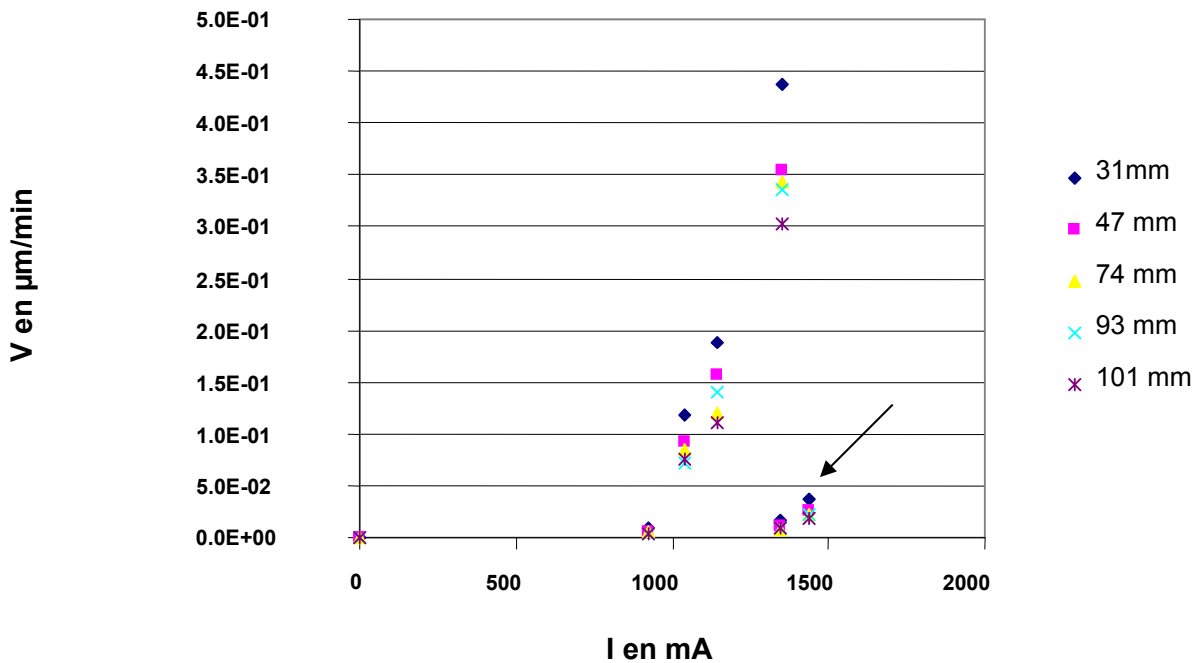


Figure 16 : Vitesse de polissage en fonction de l'intensité maximale mesurée lors de la séquence pour 5 distances inter électrodes. Distances inter électrodes comprises entre 31 et 101 mm.

Remarques :

Ce type de comportement se produit aussi lorsqu'une pastille de Pt ( $D \cong 8$  mm.  $e \cong 0.5$  mm) sert de contact électrique entre le fil d'amenée de courant et l'échantillon Nb. Cette pastille, positionnée au dos de la plaque test:

- ❖ conduit à des dégagements de bulles d'un gaz incolore, sur la face de la plaque non exposée à la cathode,
- ❖ induit des chutes importantes de la densité de courant  $j$ ,
- ❖ génère, aux deux faces principales des échantillons Nb des surfaces dégradées :
  - Les surfaces exposées à la cathode sont semi brillantes et uniformément micro piquées (présence de micro cratères et de joints de grains).
  - Les dos des plaques présentent de larges et profondes empreintes circulaires, dont les diamètres sont supérieurs à celui de la pastille Pt.

#### IV Perspectives d'études approfondies

##### 1) Autres sources de pertes de HF

Lors d'un traitement d'une cavité Nb sur un banc d'électropolissage, sa partie interne est généralement balayée par un courant de diazote (cas du montage utilisé au CEA Saclay). L'acide fluorhydrique étant très volatil, il devient primordial de quantifier sa perte par évaporation. Une étude est prévue à ce sujet :

Du bain d'EP « HF 1V – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9V », placé dans la cuve de Téflon de Rotanodes, est balayé sous diazote, et des échantillons de solution sont prélevés à intervalles de temps régulier puis analysés afin d'évaluer les pertes en HF. La méthode d'analyse par chromatographie ionique a déjà procuré de premiers résultats et devrait être choisie pour réaliser cette étude [6].

Nota : Il sera important d'homogénéiser par agitation le bain avant chaque prélèvement. Une précédente expérience similaire n'a pu être exploitée car la répartition des concentrations n'est pas homogène en absence d'agitation du bain.

## 2) Courbes $I = f(E)$ sur Rotanodes

Les courbes seront tracées pour différentes distances inter électrodes. Cette manipulation nous donnera la possibilité d'appréhender plus précisément l'effet de la distance lors des phénomènes d'électropolissage.

## 3) Electropolissage sur une très longue durée sur le montage à électrodes fixes

Cette manipulation présente plusieurs points d'intérêt :

- Nous permettre d'explorer les vitesses et qualité de polissage en faible concentration de HF. Nous pourrons ainsi affiner la relation existant entre ces différentes grandeurs.
- Trouver la stoechiométrie précise entre le fluor et le niobium lors de l'électropolissage. En effet, la courbe  $I=f(t)$  nous permet de trouver la charge qui a circulé dans le circuit et un dosage par chromatographie ionique (laboratoire extérieur) nous indiquera la quantité d'ions F<sup>-</sup> échangés pour complexer une certaine quantité de niobium (nous savons qu'un atome de niobium libère 5 électrons dans le circuit)

## Conclusion.

Ces campagnes de mesure sur le dispositif Rotanodes permettent de poursuivre les investigations concernant l'influence de différents paramètres sur l'électropolissage du niobium (distance inter électrodes, tension imposée, composition, temps). Ce montage permet en outre de se rapprocher des conditions « réelles » d'électropolissage sur cavité (en gardant à l'esprit que dans ce cas, la couche visqueuse disparaît partiellement à chaque passage hors du bain).

L'incorporation involontaire d'eau dans le bain nous donne de précieuses informations sur certaines conditions entraînant un vieillissement prématuré [6]. Des manipulations réalisées ultérieurement sur le montage à électrodes fixes avec une analyse des espèces anioniques par chromatographie ionique permettent de compléter cette étude sur le vieillissement du bain [4]. Par ailleurs, les effets décrits sur le vieillissement du bain ont également pu être observés lors des premiers traitements par EP (voir photo du montage en Figure 17) réalisés au laboratoire sur cavités mono-cellule.



**Figure 17 : Montage d'EP pour traitement de cavités mono-cellule installé au bâtiment 719 du CEA Saclay.**

### Références

- [1] C.Antoine, S.Berry, A.Aspart, “Comparative Characterisation of Surfaces States after Chemical and Electrochemical Treatments”. CARE Note-04-032-SRF.
- [2] A. Aspart, F. Eozéno and C. Antoine. “Aluminum and sulfur impurities in electropolishing baths”, *Physica C: Superconductivity*, Volume 441, Issues 1-2, 15 July 2006, Pages 249-253.
- [3] H. Shou, “Optimisation d'électropolissage du niobium et étude de la contamination par l'hydrogène des cavités hyper fréquence en niobium supraconducteur”. Rapport de stage, Août 2003.
- [4] F. Eozéno, M. Bruchon, J. Gantier. “Parameters investigation for niobium electro-polishing“. Présenté au 13<sup>th</sup> SRF Workshop. Pékin 2007.
- [5] F. Éozéno, C. Antoine, A. Aspart, S. Berry, J-F. Denis, B. Malki: “Efficiency of Electropolishing Versus Bath Composition And Aging: First Results”, Présenté au 12<sup>th</sup> SRF Workshop. Cornell 2005.
- [6] F. Eozéno, C. Antoine, B. Malki: “Electropolishing of Niobium : Best EP Parameters”. Care report 06-010-SRF.
- [7] F. Eozéno et al.: “Single-Cell Electro-Polishing at CEA Saclay: First Results“. Présenté au 13<sup>th</sup> SRF Workshop. Pékin 2007.