

## RESUME

Les traitements de surface (polissages chimiques, électropolissage, ...) influencent les performances des cavités HF en Nb, mais ne dépendent pas au 1<sup>er</sup> ordre de l'état recuit ou non du métal.

Nous avons donc effectué différentes attaques chimiques sur des plaques de niobium recuites et non recuites :

- Attaques par les bains FNS 118 ou FNP 112
- Electropolissage

Ensuite, nous avons analysé des échantillons :

- Au profilomètre
- En diffraction d'électrons (EBSP) dans un microscope électronique à balayage (MEB)

Le profilomètre a confirmé que le relief de la surface était très différent entre échantillons recuits et non recuits. La rugosité ne semble donc pas être à l'origine des dégradations observées.

Les analyses EBSP semblent montrer une modification de l'état de surface (contraintes mécaniques) pour deux traitements différents. Cependant des mesures supplémentaires doivent être effectuées pour confirmer ce résultat.

fig.3.diagramme n° 18

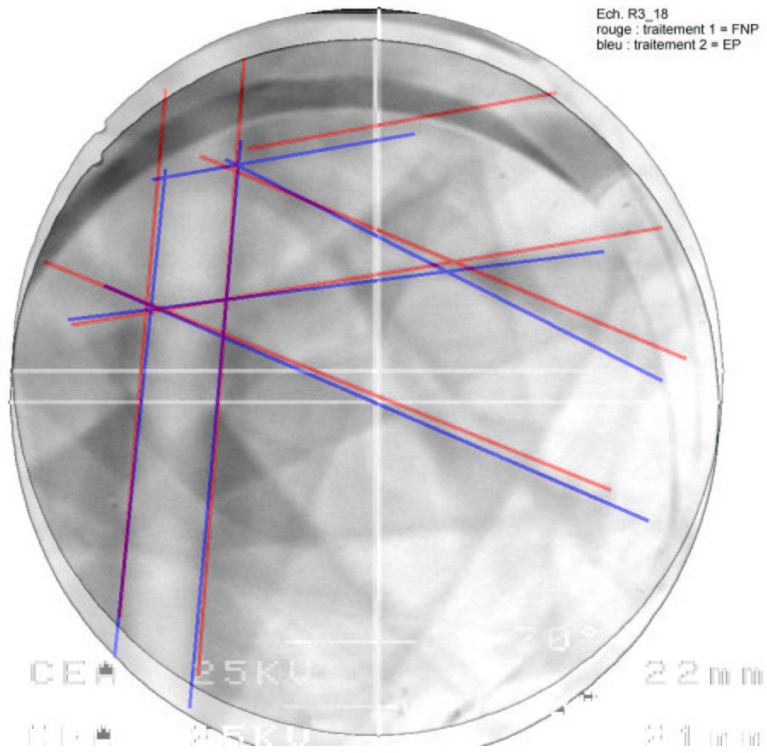
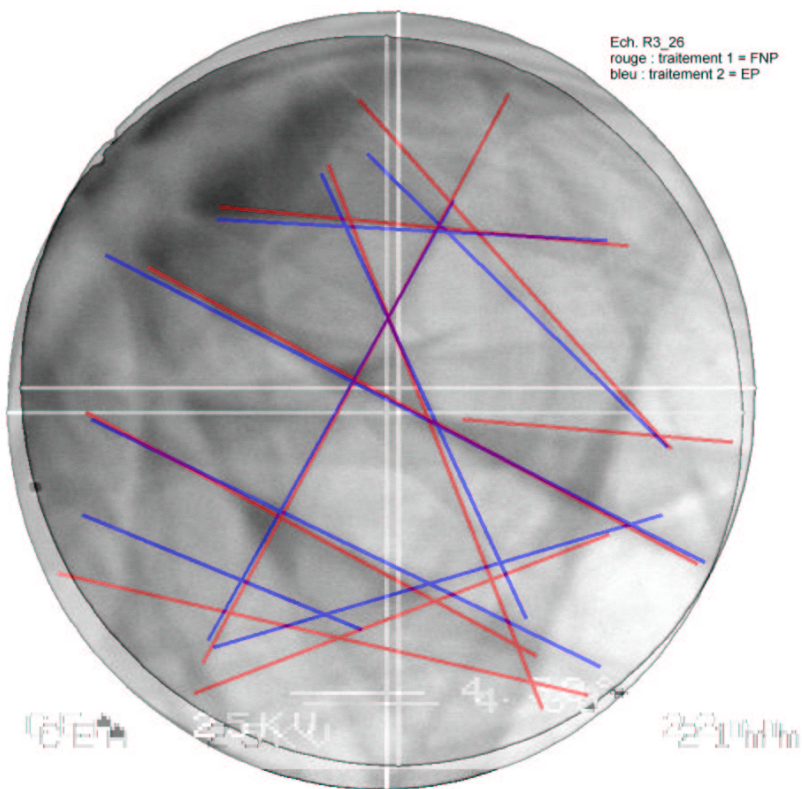


fig.4.diagramme n°26



## 10) Exemples de diagrammes de diffraction traités

fig.1.diagramme n°11

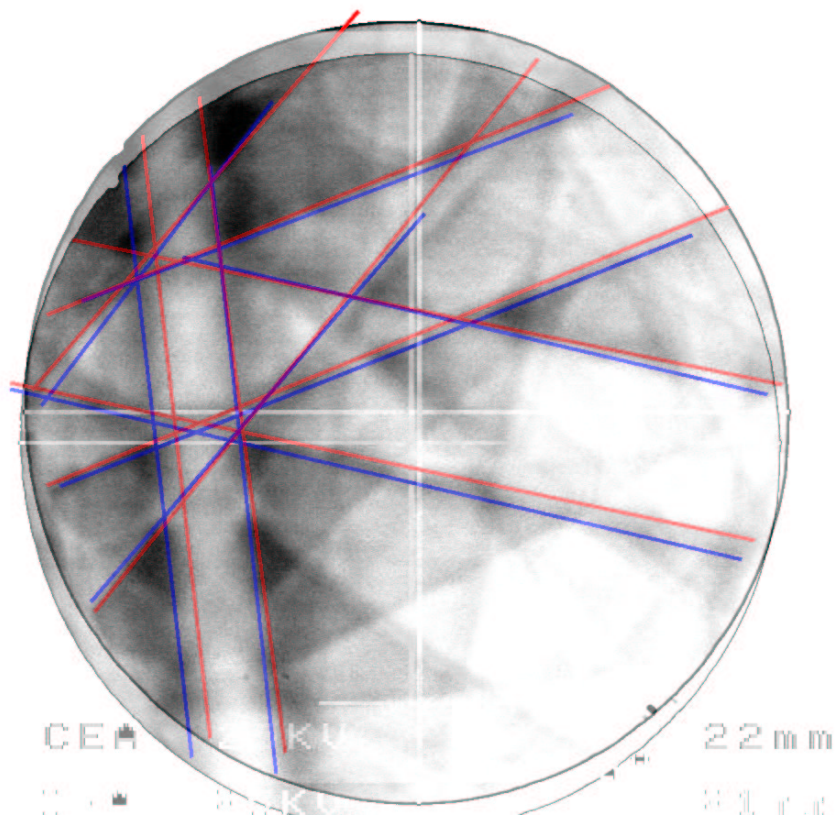
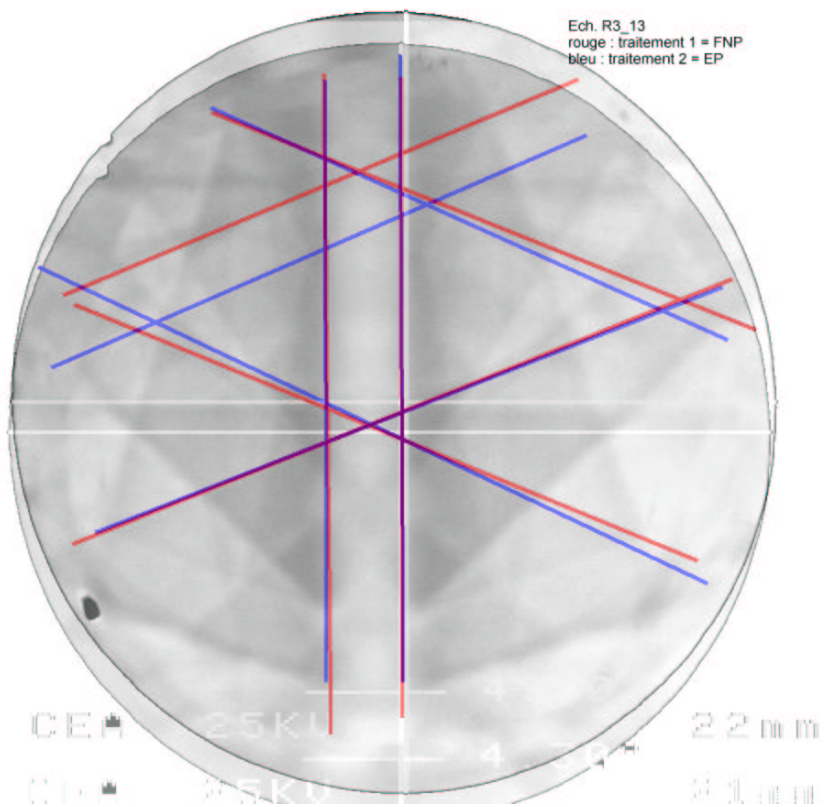
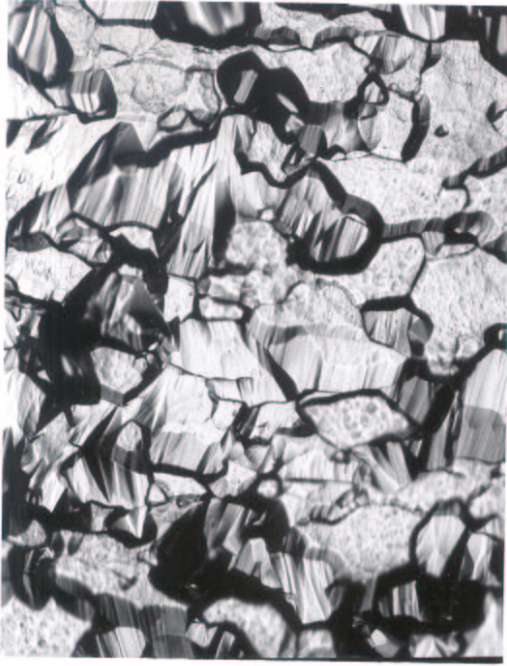


fig.2.diagramme n°13



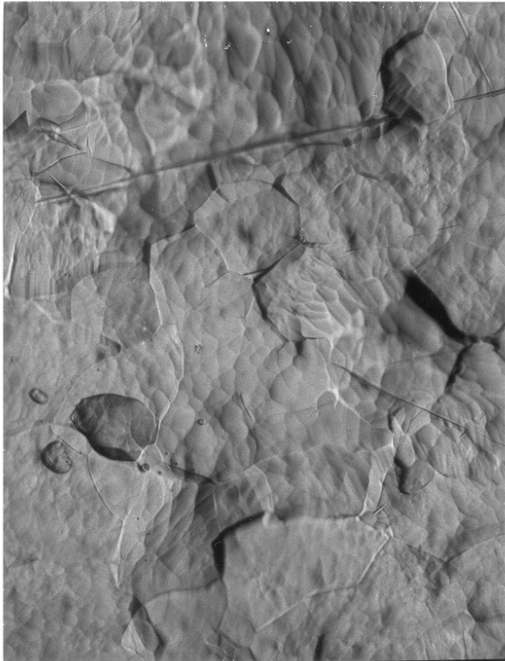


(5)  $t = 97 \text{ mn}$   $\times 200$

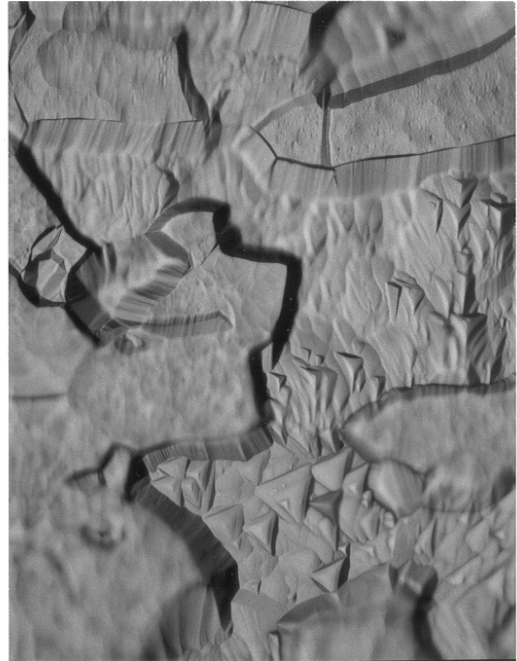


(6)  $t = 147 \text{ mn}$   $\times 200$

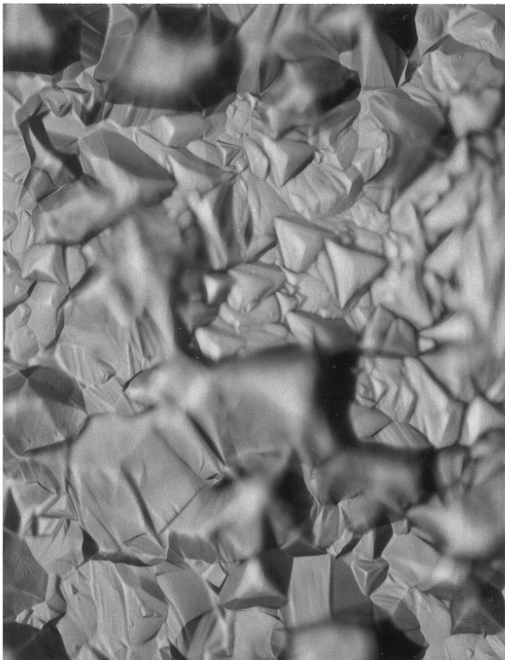
9) Photos de la plaque 2 attaquée par le bain FOS 2



(1)  $t = 0 \text{ mn}$   $\times 500$



(2)  $t = 22 \text{ mn}$   $\times 500$

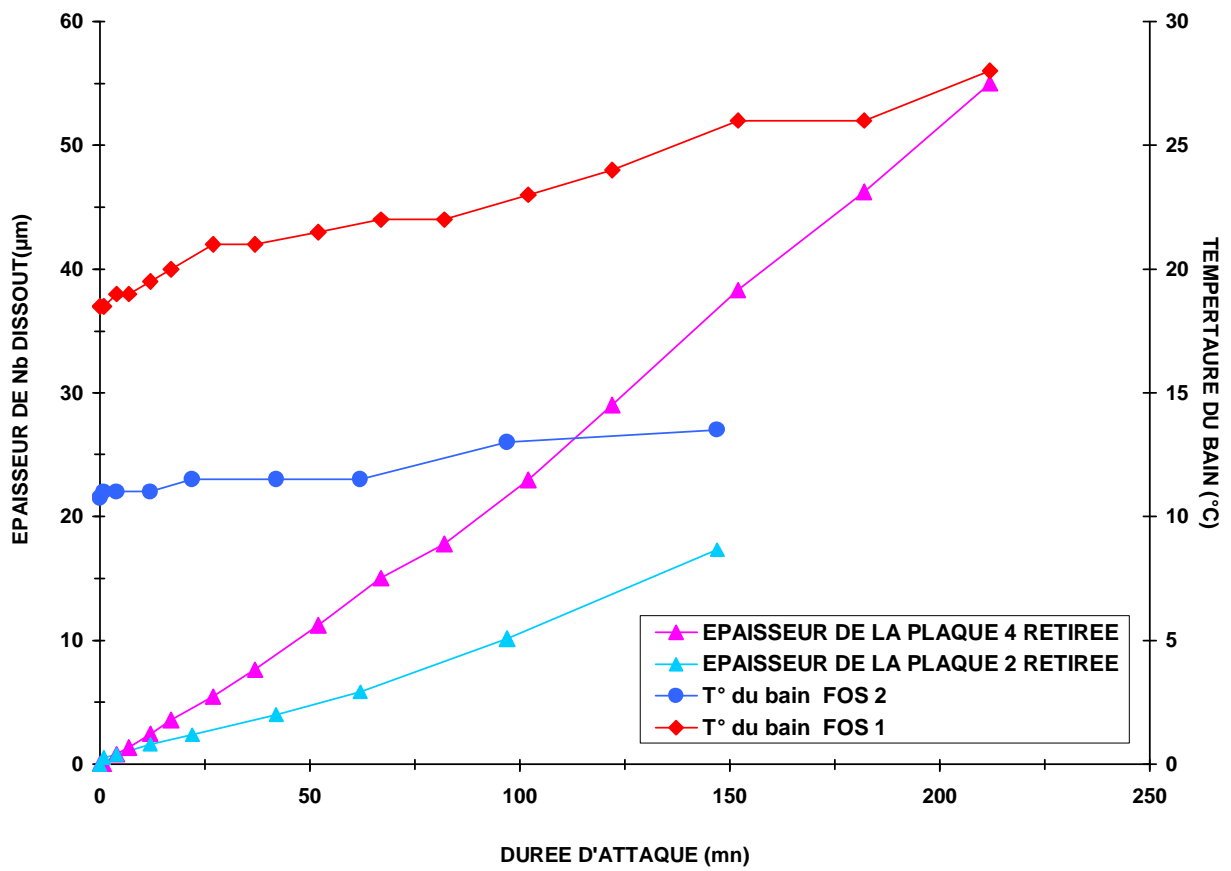


(3)  $t = 42 \text{ mn}$   $\times 500$



(4)  $t = 62 \text{ mn}$   $\times 200$

### CINETIQUE D'ATTAQUE du NIOBIUM par les BAINS " FOS 1 " et "FOS 2"



Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque			Tempér. du Bain $T_B$ (°C)	Masse Plaque Nb métal $m_E$ (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites $Q_{Nb} = f(t)$ $e_{Nb} = f(t)$	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée $e_{TOT}$ ( $\mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Vitesse moy par étape ( $\text{g} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Vitesse instantanée ( $\text{g} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
		Séquent <sup>lle</sup>	Cumulée	Moyenne			par séq.	cumulée					
		$t_S$ (mn)	$t_C$ (mn)	$t_m$ (mn)			$m_S$ (g)	$m_C$ (g)					
FOS 2 plaque 2	<u>Eprouvette de Nb :</u> $e = 1,735 \pm 0,019$ mm $l = 24,67 \pm 0,04$ mm $L = 81,19 \pm 0,14$ mm $S_E = 43,73$ cm <sup>2</sup> $m_E = 27,03 \pm 0,02$ g  <u>Composition théorig. du Bain acide :</u> $[HF] = 5,0825$ M $[H_2O_2] = 1,273$ M $[H_2SO_4] = 3,545$ M  $[H^+]_{TOT} = 12,172$ N  $V_B = 440 \pm 1,25$ ml $V_B / S_E = 10,062$ cm	0	0	0	21,50	27,03	0,00	0,00	0,000	[0-42]	0,000	0,000E+00	0,000E+00
		1	1	0,5	22,00	27,01	0,02	0,02	0,215	0,9911	0,534	4,574E-04	9,845E-03
		3	4	2,5	22,00	27,00	0,01	0,03	0,323	0,0896	0,800	1,715E-04	2,954E-03
		8	12	8	22,00	26,97	0,03	0,06	0,646	0,3476	1,601	1,143E-04	1,846E-03
		10	22	17	23,00	26,94	0,03	0,09	0,969		2,401	9,355E-05	1,303E-03
		20	42	32	23,00	26,88	0,06	0,15	1,615	[62-147]	4,002	8,167E-05	1,154E-03
		20	62	52	23,00	26,81	0,07	0,22	2,368	0,9990	5,870	8,114E-05	1,041E-03
		35	97	79,5	26,00	26,65	0,16	0,38	4,090	0,1356	10,140	8,958E-05	1,176E-03
		50	147	122	27,00	26,38	0,27	0,65	6,996	-2,7141	17,344	1,011E-04	1,311E-03

## 8) Suivi des expériences de polissage FOS

Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque			Tempér. du Bain T <sub>B</sub> (°C)	Masse Plaque Nb métal m <sub>E</sub> (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites Q <sub>Nb</sub> = f ( t ) e <sub>Nb</sub> = f ( t )	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée e <sub>TOT</sub> (µm.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse moy par étape (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	Vitesse instantanée (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
		Séquent <sup>lle</sup> t <sub>s</sub> (mn)	Cumulée t <sub>c</sub> (mn)	Moyenne t <sub>m</sub> (mn)			par séq. m <sub>s</sub> (g)	cumulée m <sub>c</sub> (g)					
FOS 1	<b>Eprouvette de Nb :</b> e = 1,698 ± 0,009 mm l = 24,41 ± 0,14 mm L = 80,09 ± 0,19 mm S <sub>E</sub> = 42,65 cm <sup>2</sup> m <sub>E</sub> = 26,35 ± 0,02 g  <b>Composition théoriq. du Bain acide :</b> [ HF ] = 10,165 M [ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,546M [ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 3,545M  [ H <sup>+</sup> ] <sub>TOT</sub> = 17,256N  V <sub>B</sub> = 427 ± 1,25 ml V <sub>B</sub> / S <sub>E</sub> = 10,0117 cm	0	0	0	18,5	26,35	0,00	0,00	0,000	[0-102]	0,00	0	0
PLAQUE 4		1	1	0,5	18,5	26,35	0,00	0,00	0,000	0,9994	0,00	0,000E+00	0,000E+00
		3	4	2,5	19,0	26,32	0,03	0,03	0,323	0,2241	0,82	1,758E-04	2,345E-04
		3	7	5,5	19,0	26,30	0,02	0,05	0,538	-0,2545	1,37	1,675E-04	1,563E-04
		5	12	9,5	19,5	26,26	0,04	0,09	0,969		2,46	1,758E-04	1,876E-04
		5	17	14,5	20,0	26,22	0,04	0,13	1,399		3,56	1,793E-04	1,876E-04
		10	27	22	21,0	26,15	0,07	0,20	2,153	[122-212]	5,47	1,737E-04	1,641E-04
		10	37	32	21,0	26,07	0,08	0,28	3,014	0,9996	7,66	1,774E-04	1,876E-04
		15	52	44,5	21,5	25,94	0,13	0,41	4,413	0,2864	11,22	1,849E-04	2,032E-04
		15	67	59,5	22,0	25,80	0,14	0,55	5,920	-5,6888	15,05	1,925E-04	2,188E-04
		15	82	74,5	22,0	25,70	0,10	0,65	6,996		17,78	1,859E-04	1,563E-04
		20	102	92	23,0	25,51	0,19	0,84	9,041		22,98	1,931E-04	2,227E-04
		20	122	112	24,0	25,29	0,22	1,06	11,409		29,00	2,037E-04	2,579E-04
		30	152	137	26,0	24,95-25,02	0,34	1,40	15,069		38,30	2,160E-04	2,657E-04
	30	182	167	26,0	24,73	0,29	1,69	18,190		46,24	2,177E-04	2,267E-04	
	30	212	197	28,0	24,41	0,32	2,01	21,635		54,99	2,223E-04	2,501E-04	

8) Suivi des expériences de polissage FOS





OSCILLATIONS OBTENUES AVANT ET APRES LE REAJUSTEMENT DU  
BAIN D'ELECTROPOLISSAGE

AVANT

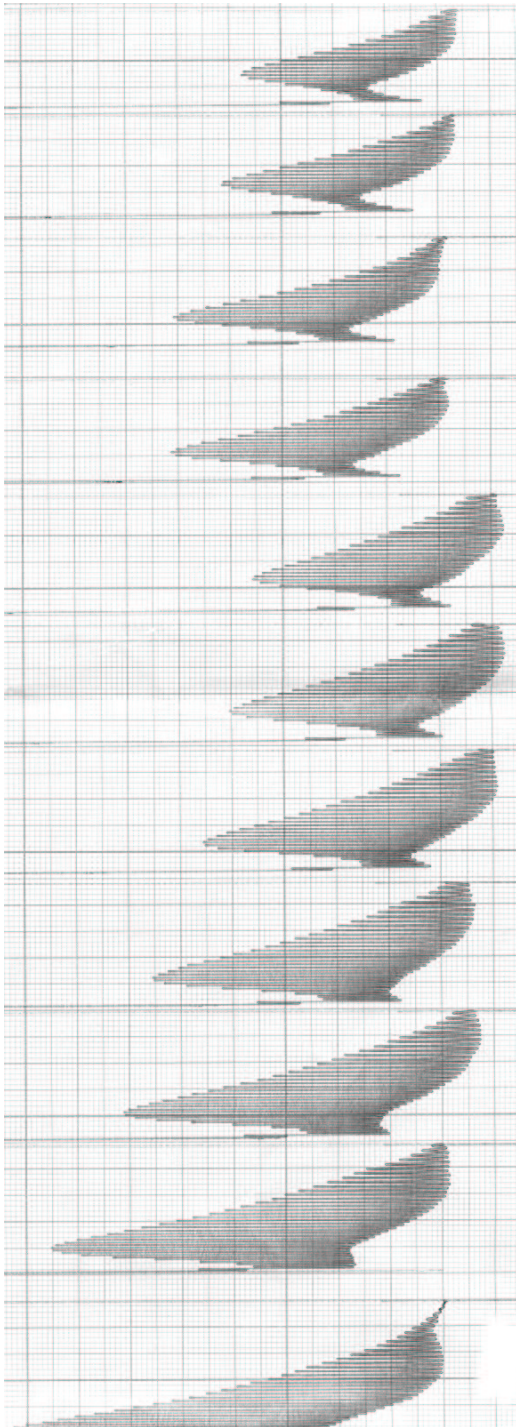


Fig. 1

APRES

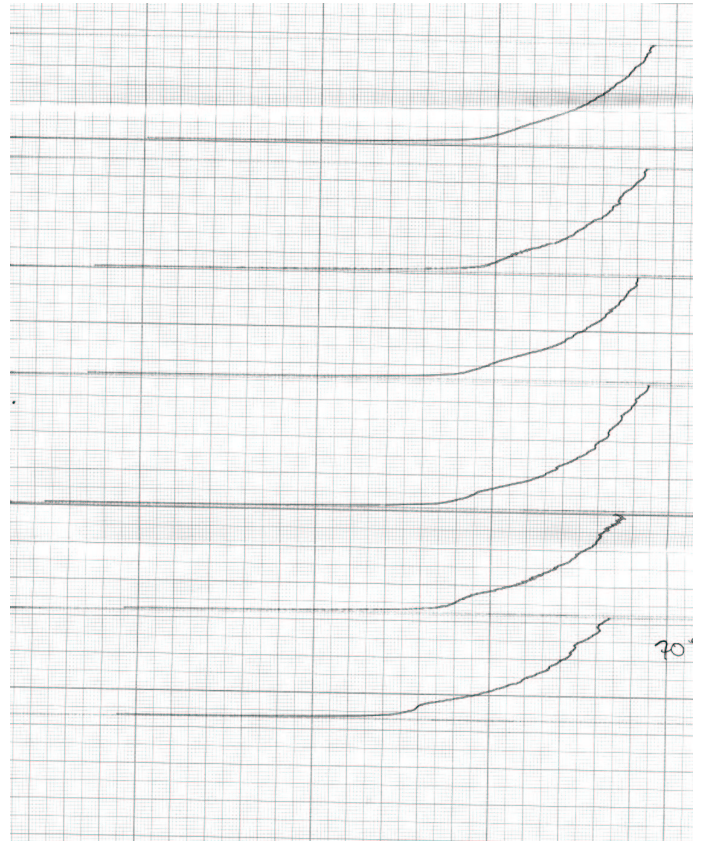


Fig. 2

## 7) Réajustement du bain d'électropolissage

### Dosage de l'acidité totale

Afin de réajuster le bain, il est nécessaire de connaître la concentration totale d'ions H<sup>+</sup> libres restants. Pour cela un dosage acido-basique, à partir de prises d'essai de 0.1 mL, est effectué à l'aide d'un titrateur automatique METROHM 716 DMS et d'une solution titrante de NaOH 0.1 M ± 0.5%. Ce dosage est effectué à partir de deux prises d'essai de façon à diminuer les erreurs de manipulation et de précision.

En théorie on a :

$$[\text{HF}] = (210 \cdot 22.589) / 2000 \\ = 2.3715 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (1790 \cdot 17.777) / 2000 \\ = 15.9104 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{totale}} = 2.3715 + (2 \cdot 15.9104) \\ = 34.1923 \text{ mol.L}^{-1}$$

Au premier dosage on trouve :  $[\text{H}^+]_{\text{totale}} = 33.017 \text{ mol.L}^{-1}$

Au deuxième dosage on trouve :  $[\text{H}^+]_{\text{totale}} = 33.478 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}^+]_{\text{totale moyenne}} = 33.247 \text{ mol.L}^{-1}$$

La différence entre les deux dosages étant inférieure à 3% un troisième dosage n'est pas effectué.

Calcul des ions H<sup>+</sup> consommés :

$$[\text{H}^+]_{\text{cons}} = 34.192 - 33.247 = 0.945 \text{ mol.L}^{-1}$$

or le volume du bain est de 760 mL

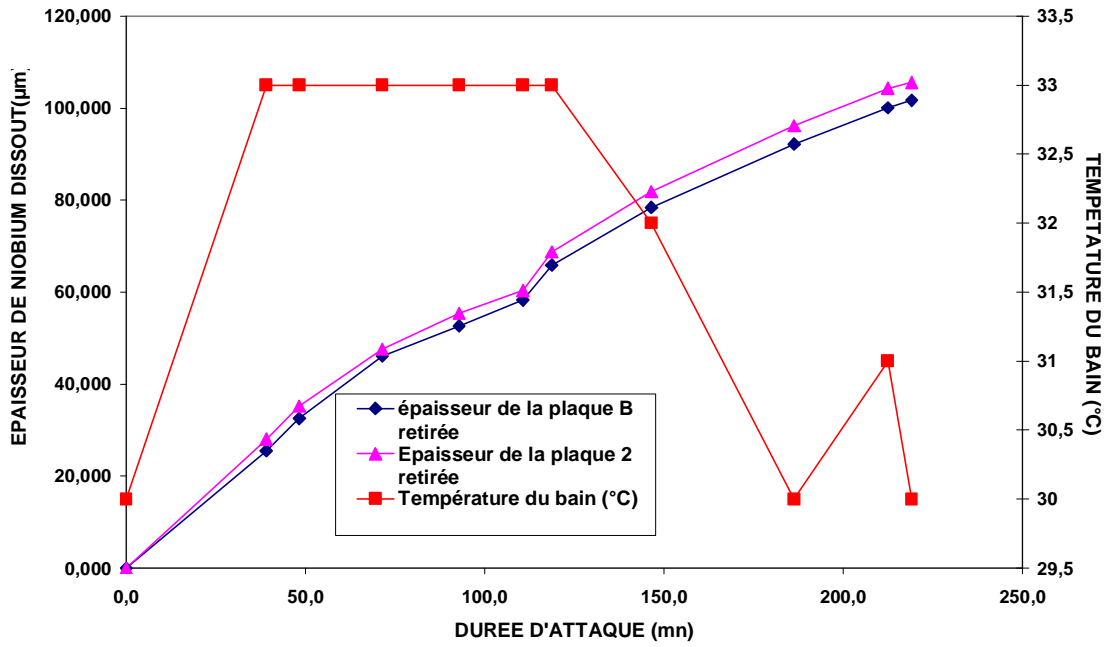
donc  $0.945 \cdot 760 = 718.200$  mmol ont été consommés.

On admet que la consommation d'ions H<sup>+</sup> est liée uniquement à la consommation de HF.

$$\text{Calcul du volume de HF à rajouter :} \\ (760 + V)2.371 = (760 \cdot 0.945) + (V \cdot 22.589) \\ \text{donc } V = 53.6 \text{ mL}$$

55 mL de HF sont donc rajoutés au bain usé.

### EPAISSEUR DE NIOBIUM RETIREE PAR ELECTROPOLISSAGE

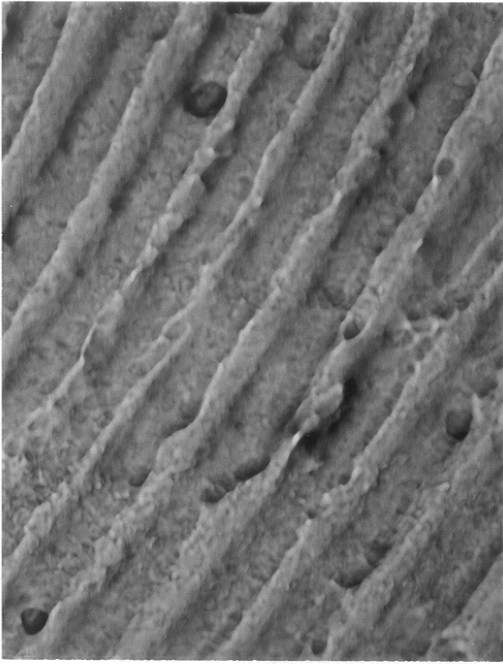


Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque cumulée (mn)	Durée d'attaque séquentielle (mn)	Tempér. du Bain $T_B$ (°C)	Masse Plaque Nb métal $m_E$ (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites $Q_{Nb} = f(t)$ $e_{Nb} = f(t)$	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée $e_{TOT}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse instantanée ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	
						cumulée $m_C$ (g)	par séquence $m_S$ (g)					
EP 15/85 plaque 2	<b>Eprouvette de Nb :</b> $e = 1,766 \pm 0,066$ mm $l = 19,73 \pm 0,04$ mm $L = 81,64 \pm 0,02$ mm $S_E = 35,79$ cm <sup>2</sup> $m_E = 24,32 \pm 0,02$ g  <b>Composition théor. du Bain acide :</b> $[HF] = 3,388$ M $[H_2SO_4] = 15,110$ M $[H^+]_{TOT} = 33,608$ N	0,0	0,0	30	24,32	0,00	0,00	0,000	[0-48,3]	0,000	0,000E+00	
		39,0	39,0	33	23,46	0,86	0,86	9,257	0,9999	28,039	6,161E-04	
		48,3	9,3	33	23,24	1,08	0,22	11,625	0,7260	35,211	6,610E-04	
		71,4	23,1	33	22,86	1,46	0,38	15,715	-0,0448	47,600	4,596E-04	
		92,9	21,5	33	22,62	1,70	0,24	18,298		55,425	3,119E-04	
		110,7	17,8	33	22,47	1,85	0,15	19,913	[71,4-110,7]	60,316	2,355E-04	
		118,7	8,0	33	22,21	2,11	0,26	22,711	0,9969	68,792	9,081E-04	
		146,5	27,8	32	21,81	2,51	0,40	27,016	0,3249	81,834	4,020E-04	
		186,3	39,8	30	21,37	2,95	0,44	31,752	24,6623	96,179	3,089E-04	
		212,4	26,1	31	21,12	3,20	0,25	34,443		104,330	2,676E-04	
		219,1	6,7	30	21,08	3,24	0,04	34,874	[146,5-219,1]	105,634	1,668E-04	
										0,9983		
										0,3318		
								33,6001				

Table 5: EP - plaque 2

Table 4 : EP - plaque B

Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque cumulée (mn)	Durée d'attaque séquentielle (mn)	Tempér. du Bain $T_B$ (°C)	Masse Plaque Nb métal $m_E$ (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites $Q_{Nb} = f(t)$ $e_{Nb} = f(t)$	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée $e_{TOT}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse instantanée ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	
						cumulée $m_C$ (g)	par séquence $m_S$ (g)					
EP 15/85 plaque B	<u>Eprouvette de Nb :</u> $e = 1,533 \pm 0,116$ mm $l = 24,78 \pm 0,04$ mm $L = 80,35 \pm 0,13$ mm $S_E = 43,04$ cm <sup>2</sup> $m_E = 25,27 \pm 0,02$ g  <u>Composition théorig. du Bain acide :</u> $[\text{HF}] = 3,388$ M $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 15,110$ M $[\text{H}^+]_{TOT} = 33,608$ N	0,0	0,0	30	25,27	0,00	0,00	0,000	[0-48,3]	0,000	0,000E+00	
		39,0	39,0	33	24,33	0,94	0,94	10,118	0,99968881	25,484	5,600E-04	
		48,3	9,3	33	24,07	1,20	0,26	12,916	0,66765276	32,533	6,496E-04	
		71,4	23,1	33	23,57	1,70	0,50	18,298	-0,08945383	46,089	5,029E-04	
		92,9	21,5	33	23,33	1,94	0,24	20,881		52,596	2,594E-04	
		110,7	17,8	33	23,12	2,15	0,21	23,142	[71,4-110,7]	58,289	2,741E-04	
		118,7	8,0	33	22,84	2,43	0,28	26,155	0,99987468	65,880	8,132E-04	
		146,5	27,8	32	22,38	2,89	0,46	31,107	0,31016535	78,351	3,845E-04	
		186,3	39,8	30	21,87	3,40	0,51	36,596	23,8925725	92,178	2,977E-04	
		212,4	26,1	31	21,58	3,69	0,29	39,717		100,040	2,582E-04	
		219,1	6,7	30	21,52	3,75	0,06	40,363	[146,5-219,1]	101,667	2,081E-04	
										0,99891182		
										0,32306063		
								23,9841335				



(5)  $t = 185 \text{ mn}$   $\times 50$



(6)  $t = 212 \text{ mn}$   $\times 50$

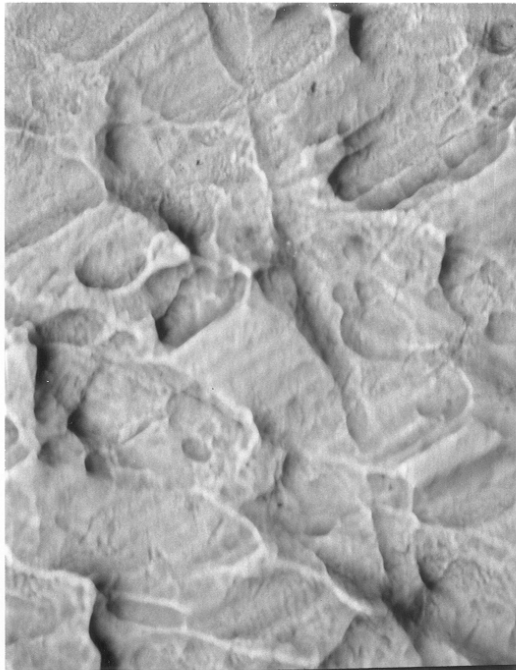


(7)  $t = 212 \text{ mn}$   $\times 100$

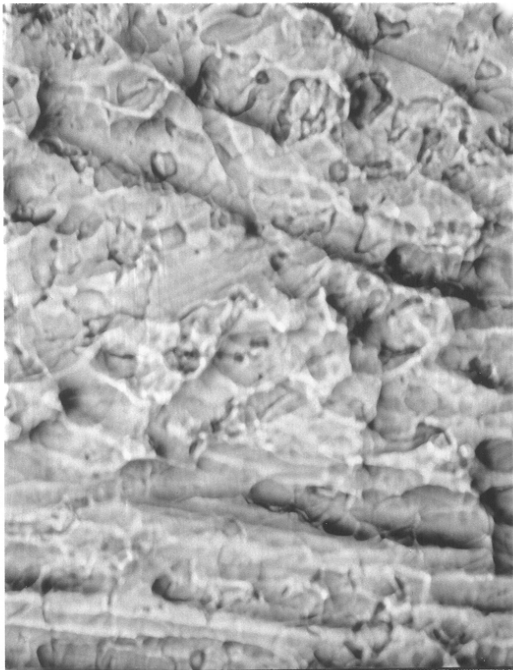
Plaque B



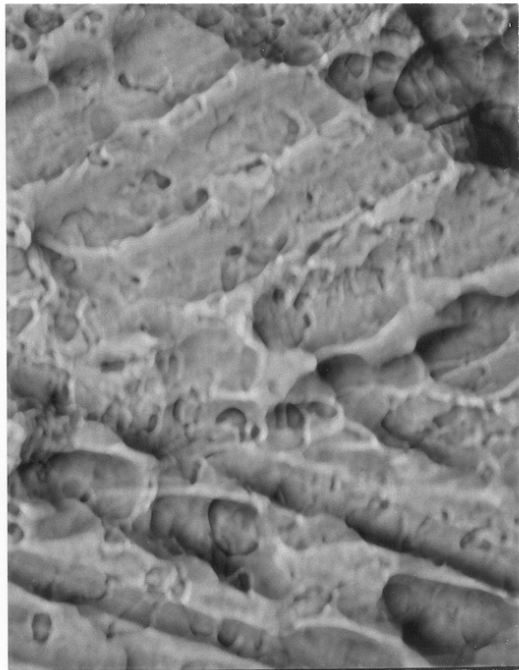
(1) t = 0 mn    x200



(2) t = 39 mn    x200

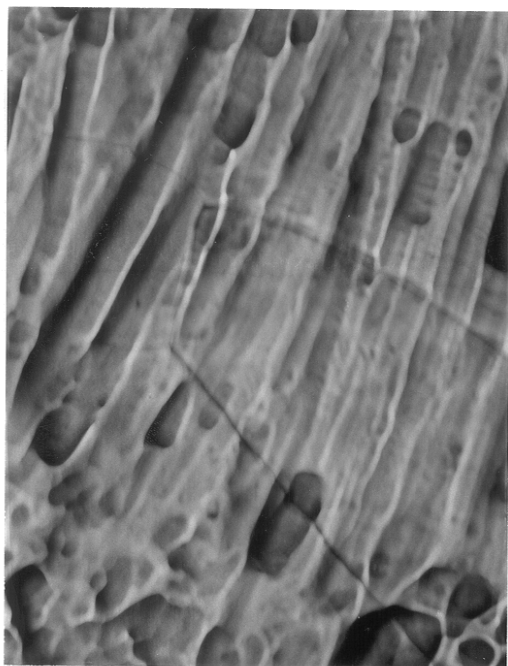


(3) t = 71 mn    x100

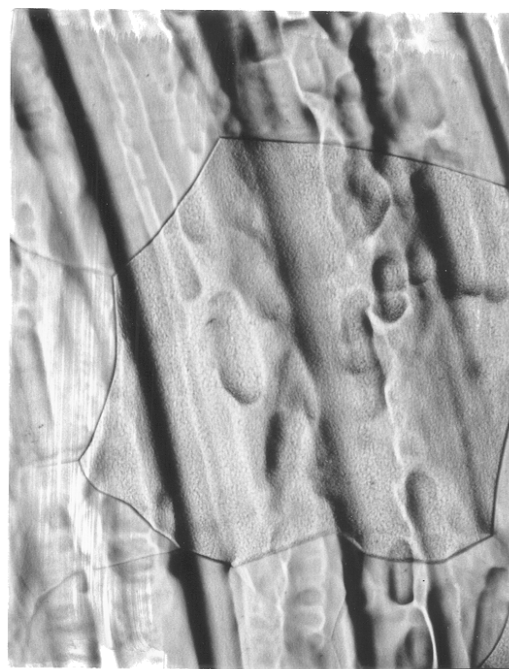


(4) t = 114 mn    x100





(5)  $t = 185 \text{ mn}$   $\times 50$



(6)  $t = 212 \text{ mn}$   $\times 50$



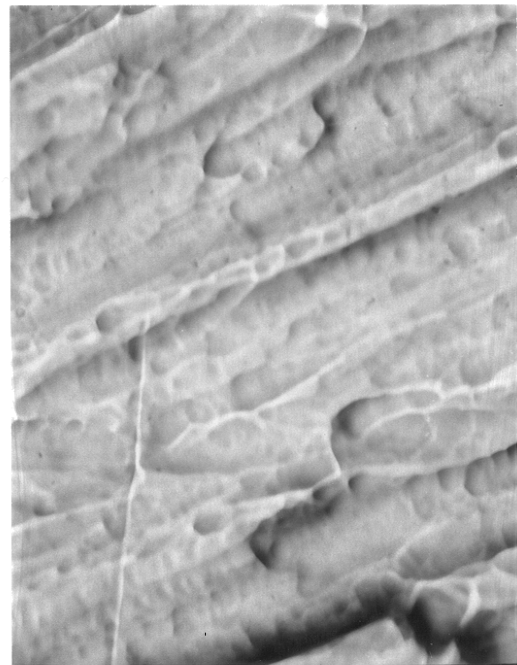
(7)  $t = 212 \text{ mn}$   $\times 100$

## 6) Photos des plaques attaquées par électropolissage

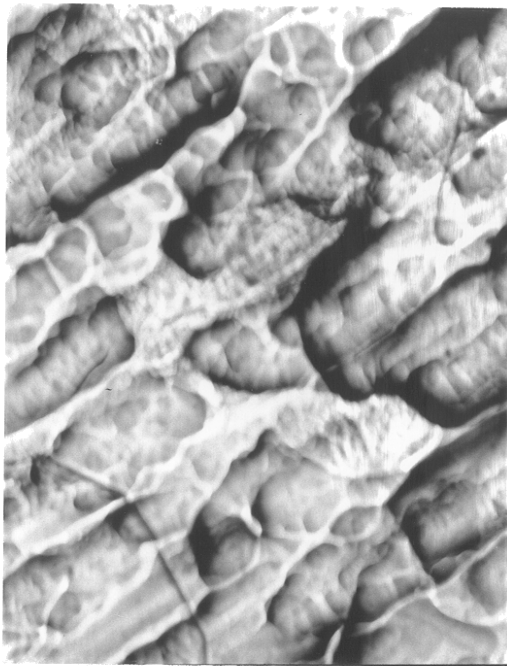
### Plaque 2



(1)  $t = 0 \text{ mn}$   $\times 200$



(2)  $t = 39 \text{ mn}$   $\times 200$

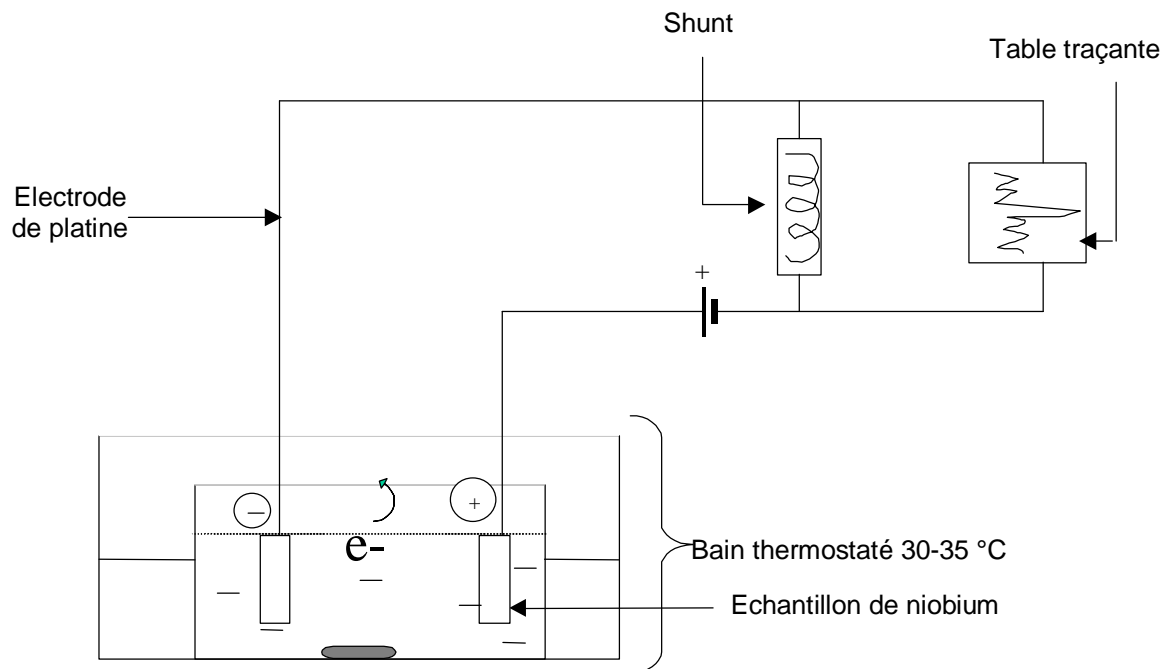


(3)  $t = 71 \text{ mn}$   $\times 100$

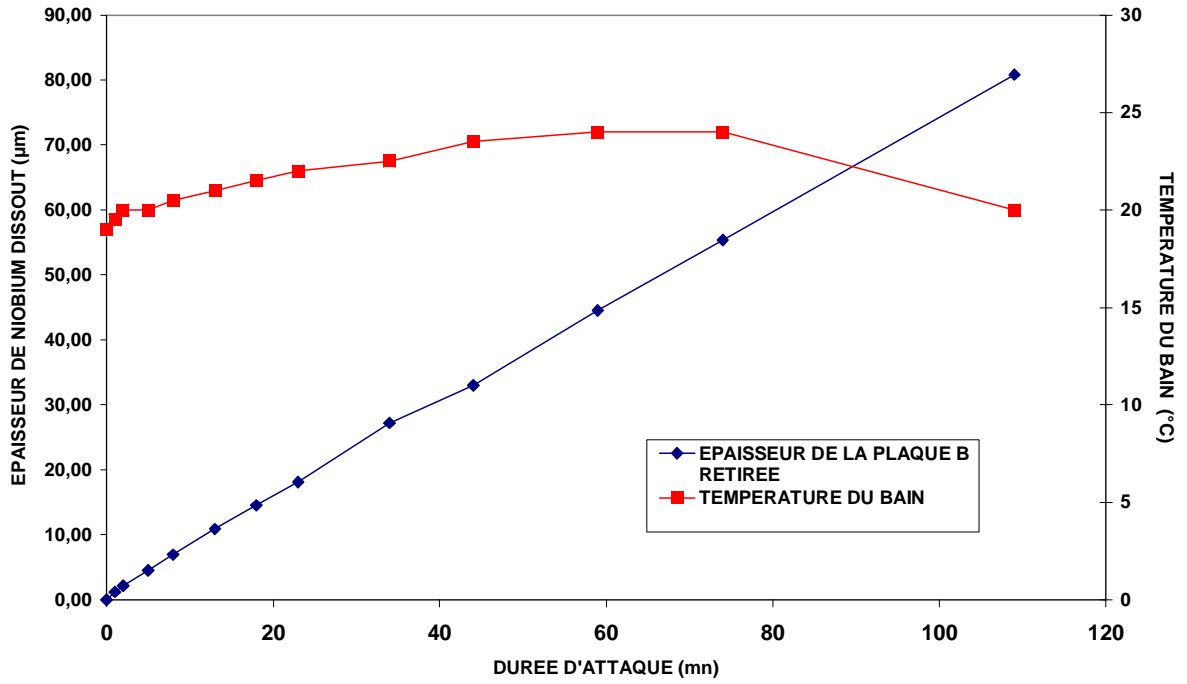


(4)  $t = 114 \text{ mn}$   $\times 100$

## 5) Schéma du montage d'Electropolissage



### EPAISSEUR DE NIOBIUM RETIREE A L'ATTAQUE " FNP 112 "



### EVOLUTION DES VITESSES MOYENNES ET INSTANTANEEES

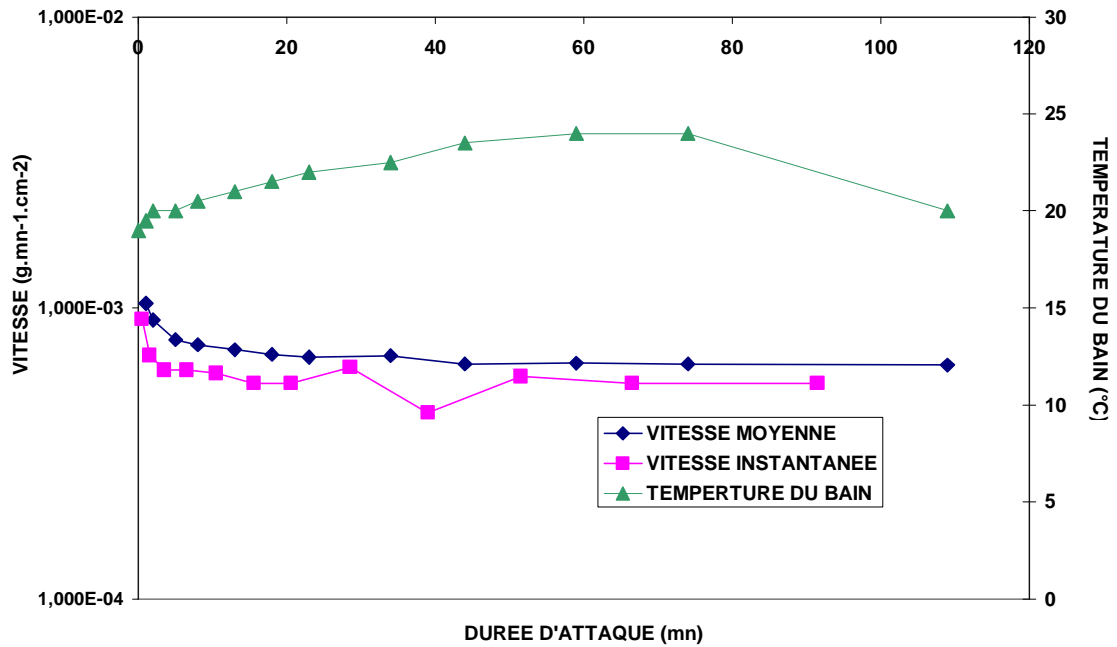
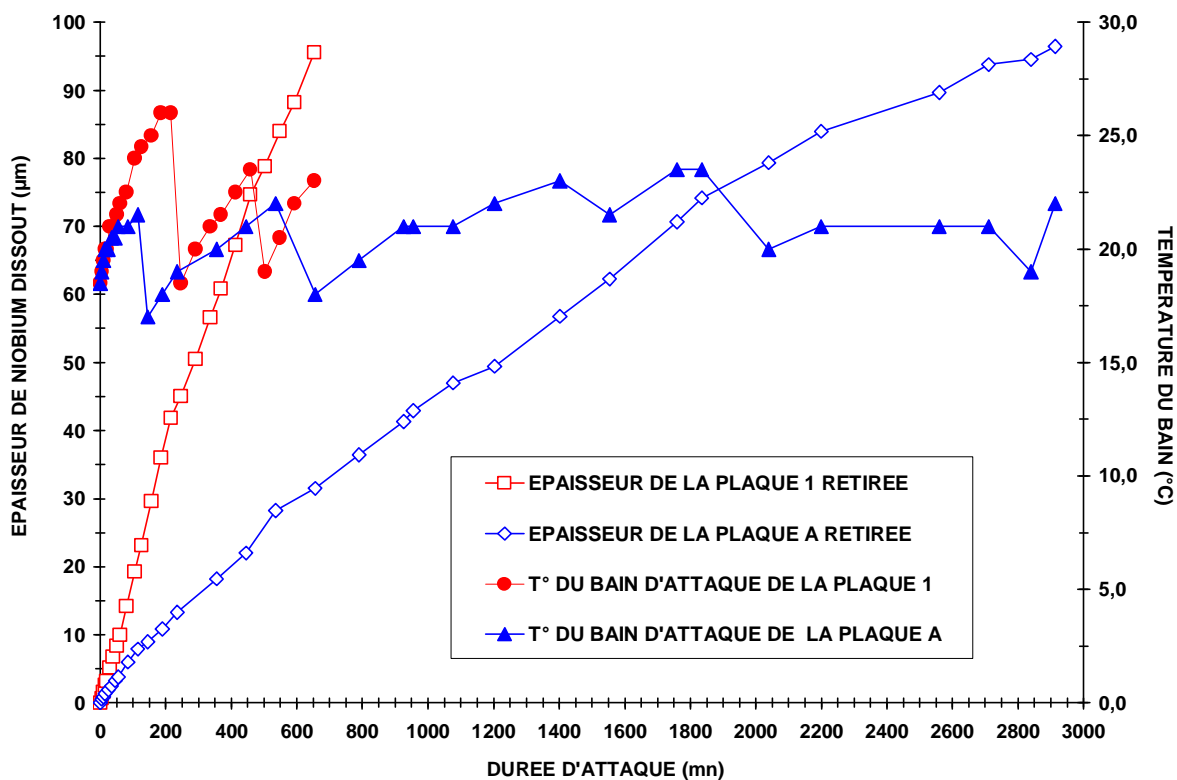


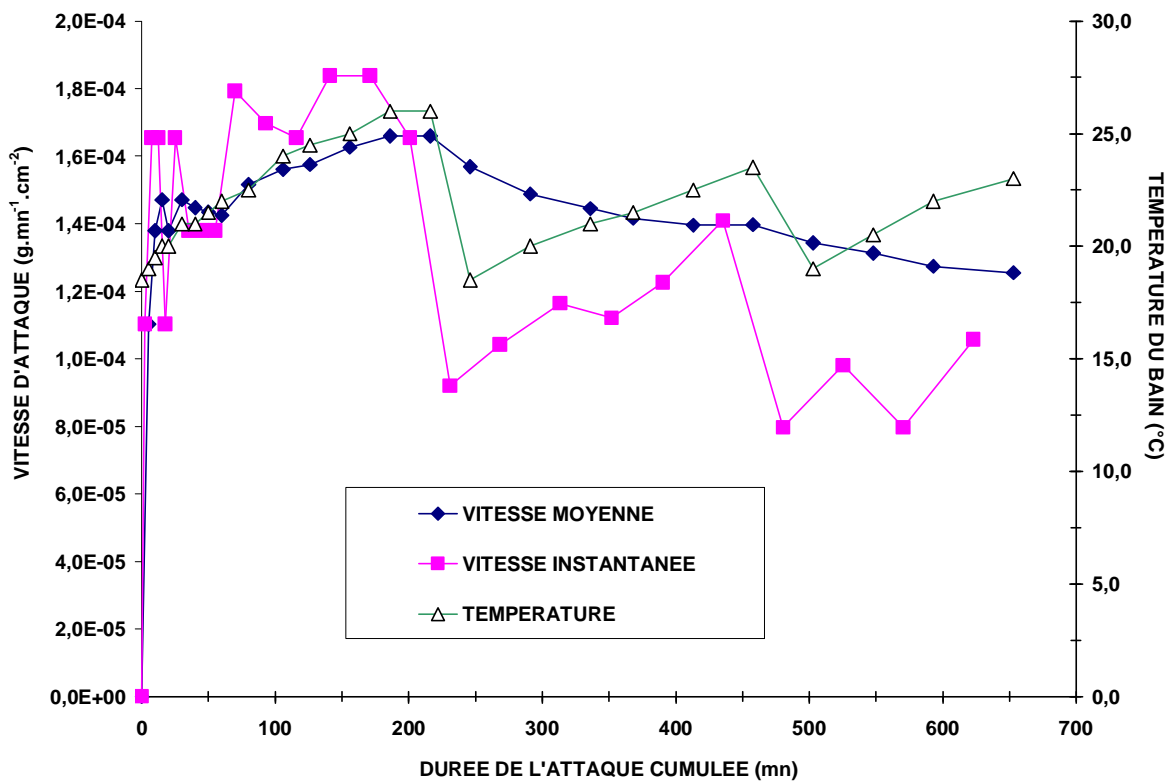
Table 3: FNP 112 - plaque 3

CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque			Tempér. du Bain T <sub>B</sub> (°C)	Masse Plaque Nb métal m <sub>E</sub> (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites Q <sub>Nb</sub> = f ( t ) e <sub>Nb</sub> = f ( t )	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée e <sub>TOT</sub> (µm)	Vitesse moy par étape (g.mm <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	Vitesse ins- tannée (g.mm <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
	Séquent <sup>le</sup>	Cumulée	Moyenne			par séq.	cumulée					
	t <sub>s</sub> (mm)	t <sub>c</sub> (mm)	t <sub>m</sub> (mm)			m <sub>s</sub> (g)	m <sub>c</sub> (g)					
<p><b>Eprouvette de Nb :</b> e = 1,718 ± 0,149 mm l = 25,10 ± 0,12 mm L = 79,63 ± 0,12 mm S<sub>E</sub> = 43,57 cm<sup>2</sup> m<sub>E</sub> = 30,09 ± 0,02 g</p> <p><b>Composition théor. du Bain acide :</b> [HF] = 10,165 M [HNO<sub>3</sub>] = 2,546 M [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 3,545 M</p> <p>[H<sup>+</sup>]<sub>TOT</sub> = 17,256 N</p> <p>V<sub>B</sub> = 427 ± 1,25 ml V<sub>B</sub> / S<sub>E</sub> = 10,0117 cm</p>	0	0	0,00	19,00	30,09	0,00	0,00	0,000		0,00	0,000E+00	0,000E+00
	1	1	0,50	19,50	30,05	0,04	0,04	0,431	[0-34]	1,07	9,181E-04	9,181E-04
	1	2	1,50	20,00	30,02	0,03	0,07	0,753	0,9996	1,87	8,033E-04	6,885E-04
	3	5	3,50	20,00	29,94	0,08	0,15	1,615	0,7859	4,02	6,885E-04	6,120E-04
	3	8	6,50	20,50	29,86	0,08	0,23	2,476	0,4362	6,16	6,599E-04	6,120E-04
	5	13	10,50	21,00	29,73	0,13	0,36	3,875		9,64	6,356E-04	5,967E-04
	5	18	15,50	21,50	29,61	0,12	0,48	5,166		12,86	6,120E-04	5,508E-04
	5	23	20,50	22,00	29,49	0,12	0,60	6,458	[44-105]	16,07	5,987E-04	5,508E-04
	11	34	28,50	2,50	29,19	0,30	0,90	9,687	0,9999	24,10	6,075E-04	6,260E-04
	10	44	39,00	23,50	29,00	0,19	1,09	11,732	0,7336	29,19	5,686E-04	4,361E-04
	15	59	51,50	24,00	28,62	0,38	1,47	15,822	0,9712	39,37	5,718E-04	5,814E-04
	15	74	66,50	24,00	28,26	0,36	1,83	19,697		49,01	5,676E-04	5,508E-04
	35	109	91,50	20,00	27,42	0,84	2,67	28,739		71,51	5,622E-04	5,508E-04

### EPAISSEURS DE NIOBIUM RETIRE A L'ATTAQUE "FNS 118"



### EVOLUTION DES VITESSES MOYENNE ET INSTANTANEE DE DISSOLUTION DU NIOBIUM PAR LE BAIN "FNS 118 "



Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque			Tempér. du Bain T <sub>B</sub> (°C)	Masse Plaque Nb métal m <sub>E</sub> (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites Q <sub>Nb</sub> = f ( t ) e <sub>Nb</sub> = f ( t )	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée e <sub>TOT</sub> (µm.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse moy par étape (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	Vitesse instantanée (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
		Séquent <sup>lle</sup> t <sub>S</sub> (mn)	Cumulée t <sub>C</sub> (mn)	Moyenne t <sub>m</sub> (mn)			par séq. m <sub>S</sub> (g)	cumulée m <sub>C</sub> (g)					
FNS 118 PLAQUE A	<b>Eprouvette de Nb :</b>	0	0	0	18,5	24,95	0,00	0,00	0,000	[0-445]	0,00	0,000E+00	0,000E+00
	e = 1,664 ± 0,019 mm	5	5	2,5	19,0	24,93	0,02	0,02	0,215	0,99	0,54	9,315E-05	9,315E-05
	l = 24,62 ± 0,12 mm	5	10	7,5	19,5	24,92	0,01	0,03	0,323	0,05	0,82	6,986E-05	4,658E-05
	L = 80,15 ± 0,02 mm	5	15	12,5	20,0	24,9	0,02	0,05	0,538	0,93	1,36	7,763E-05	9,315E-05
	S <sub>E</sub> = 42,94 cm <sup>2</sup>	10	25	20	20,0	24,88	0,02	0,07	0,753		1,90	6,521E-05	4,658E-05
	m <sub>E</sub> = 24,95 ± 0,02 g	10	35	30	20,5	24,86	0,02	0,09	0,969	[535-1834]	2,45	5,988E-05	4,658E-05
		10	45	40	20,5	24,83	0,03	0,12	1,292	1,00	3,26	6,210E-05	6,986E-05
	<b>Composition théor. du Bain acide :</b>	10	55	50	21,0	24,81	0,02	0,14	1,507	0,03	3,80	5,928E-05	4,658E-05
	[ HF ] = 10,165 M	30	85	70	21,0	24,73	0,08	0,22	2,368	2,93	5,98	6,028E-05	6,210E-05
	[ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,546M	30	115	100	21,5	24,66	0,07	0,29	3,121		7,88	5,873E-05	5,434E-05
	[ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 3,545M	30	145	130	17,0	24,62	0,04	0,33	3,552	[2039-2913]	8,97	5,300E-05	3,105E-05
		45	190	167,5	18,0	24,55	0,07	0,40	4,305	0,99	10,87	4,903E-05	3,623E-05
		45	235	212,5	19,0	24,46	0,09	0,49	5,274	0,02	13,32	4,856E-05	4,658E-05
		120	355	295	20,0	24,28	0,18	0,67	7,212	41,57	18,21	4,395E-05	3,493E-05
	[ H <sup>+</sup> ] <sub>TOT</sub> = 17,256N	90	445	400	21,0	24,14	0,14	0,81	8,718		22,01	4,239E-05	3,623E-05
		90	535	490	22,0	23,91	0,23	1,04	11,194		28,26	4,527E-05	5,951E-05
	V <sub>B</sub> = 430 ± 1,25 ml	120	655	595	18,0	23,79	0,12	1,16	12,486		31,52	4,124E-05	2,329E-05
	V <sub>B</sub> / S <sub>E</sub> = 10,014 cm	135	790	722,5	19,5	23,61	0,18	1,34	14,423		36,41	3,950E-05	3,105E-05
		135	925	857,5	21,0	23,43	0,18	1,52	16,361		41,30	3,827E-05	3,105E-05
		30	955	940	21,0	23,37	0,06	1,58	17,006		42,94	3,853E-05	4,658E-05
		122	1077	1016	21,0	23,22	0,15	1,73	18,621		47,01	3,741E-05	2,863E-05
		125	1202	1139,5	22,0	23,13	0,09	1,82	19,590		49,46	3,526E-05	1,677E-05
		200	1402	1302	23,0	22,86	0,27	2,09	22,496		56,79	3,472E-05	3,144E-05
		152	1554	1478	21,5	22,66	0,20	2,29	24,648		62,23	3,432E-05	3,064E-05
		205	1759	1656,5	23,5	22,35	0,31	2,60	27,985		70,65	3,442E-05	3,522E-05
		75	1834	1796,5	23,5	22,22	0,13	2,73	29,384		74,19	3,467E-05	4,037E-05
		205	2039	1936,5	20	22,03	0,19	2,92	31,429		79,35	3,335E-05	2,158E-05
	160	2199	2119	21	21,86	0,17	3,09	33,259		83,97	3,272E-05	2,474E-05	
	360	2559	2379	21	21,65	0,21	3,30	35,520		89,67	3,003E-05	1,358E-05	
	150	2709	2634	21	21,5	0,15	3,45	37,134		93,75	2,966E-05	2,329E-05	
	130	2839	2774	19	21,47	0,03	3,48	37,457		94,57	2,855E-05	5,374E-06	
	74	2913	2876	22	21,4	0,07	3,55	38,211		96,47	2,838E-05	2,203E-05	

Table 2 : FNS 118 - plaque A

Référence de l'essai	CARACTERISTIQUES de l'Eprouvette de Nb et du Bain acide	Durée de l'attaque			Tempér. du Bain $T_B$ (°C)	Masse Plaque Nb métal $m_E$ (g)	Masse de Nb métal dissout		Quantité Nb métal dissout (mmol)	Paramètres des Droites $Q_{Nb} = f(t)$ $e_{Nb} = f(t)$	Epaiss <sup>R</sup> de Nb enlevée $e_{TOT}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse moy par étape ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse instantanée ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
		Séquent <sup>lle</sup> $t_S$ (mn)	Cumulée $t_C$ (mn)	moyenne $t_m$ (mn)			par séq. $m_S$ (g)	cumulée $m_C$ (g)					
FNS 118	<b>Eprouvette de Nb :</b>	0	0	0	18,5	24,19	0,00	0,00	0,000		0,00	0	0
PLAQUE 1	$e = 1,917 \pm 0,005$ mm	5	5	2,5	19,0	24,17	0,02	0,02	0,215	[0-216 mn]	0,64	1,103E-04	1,103E-04
	$l = 19,80 \pm ,040$ mm	5	10	7,5	19,5	24,14	0,03	0,05	0,538	0,9992	1,61	1,379E-04	1,655E-04
	$L = 81,75 \pm 0,68$ mm	5	15	12,5	20,0	24,11	0,03	0,08	0,861	0,1944	2,57	1,471E-04	1,655E-04
	$S_E = 36,26$ cm <sup>2</sup>	5	20	17,5	20,0	24,09	0,02	0,10	1,076	-0,7623	3,22	1,379E-04	1,103E-04
	$m_E = 24,19 \pm 0,02$ g	10	30	25	21,0	24,03	0,06	0,16	1,722		5,15	1,471E-04	1,655E-04
		10	40	35	21,0	23,98	0,05	0,21	2,260	[246-653]	6,76	1,448E-04	1,379E-04
	<b>Composition théoriq. du Bain acide :</b>	10	50	45	21,5	23,93	0,05	0,26	2,799	0,9979	8,37	1,434E-04	1,379E-04
	[ HF ] = 2,258 M	10	60	55	22,0	23,88	0,05	0,31	3,337	0,1255	9,98	1,425E-04	1,379E-04
	[ HNO <sub>3</sub> ] = 1,516M	20	80	70	22,5	23,75	0,13	0,44	4,736	14,8119	14,16	1,517E-04	1,793E-04
	[ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 14,216M	20	106	93	24,0	23,59	0,16	0,60	6,458		19,31	1,561E-04	1,697E-04
		20	126	116	24,5	23,47	0,12	0,72	7,750		23,17	1,576E-04	1,655E-04
		30	156	141	25,0	23,27	0,20	0,92	9,902		29,61	1,626E-04	1,839E-04
		30	186	171	26,0	23,07	0,20	1,12	12,055		36,04	1,661E-04	1,839E-04
	[ H <sup>+</sup> ] <sub>TOT</sub> = 17,990N	30	216	201	26,0	22,89	0,18	1,30	13,993		41,83	1,660E-04	1,655E-04
		30	246	231	18,5	22,79	0,10	1,40	15,069		45,05	1,570E-04	9,193E-05
	$V_B = 362,50 \pm 1,25$ ml	45	291	268,5	20,0	22,62	0,17	1,57	16,899		50,52	1,488E-04	1,042E-04
	$V_B / S_E = 9,9972$ cm	45	336	313,5	21,0	22,43	0,19	1,76	18,944		56,64	1,445E-04	1,164E-04
		32	368	352	21,5	22,3	0,13	1,89	20,343		60,82	1,416E-04	1,120E-04
		45	413	390,5	22,5	22,1	0,20	2,09	22,496		67,26	1,396E-04	1,226E-04
		45	458	435,5	23,5	21,87	0,23	2,32	24,971		74,66	1,397E-04	1,410E-04
	45	503	480,5	19,0	21,74	0,13	2,45	26,371		78,84	1,343E-04	7,967E-05	
	45	548	525,5	20,5	21,58	0,16	2,61	28,093		83,99	1,314E-04	9,806E-05	
	45	593	570,5	22,0	21,45	0,13	2,74	29,492		88,17	1,274E-04	7,967E-05	
	60	653	623	23,0	21,22	0,23	2,97	31,968		95,58	1,254E-04	1,057E-04	

Table 1 : FNS 118 - plaque 1



#### **4) Suivi des expériences de polissage FNS et FNP**

Table 1 : FNS 118 plaque 1

Table 2 : FNS 118 plaque A

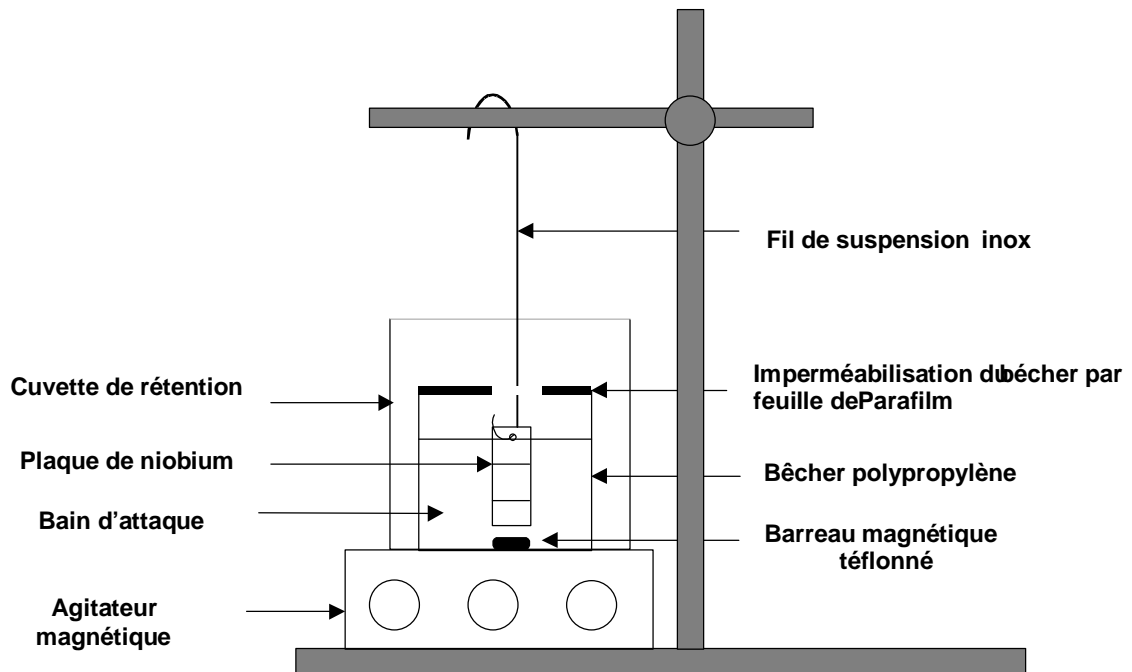
Epaisseurs de Nb retirées (FNS 118)

Evolution des vitesses moyennes et instantanées (FNS 118)

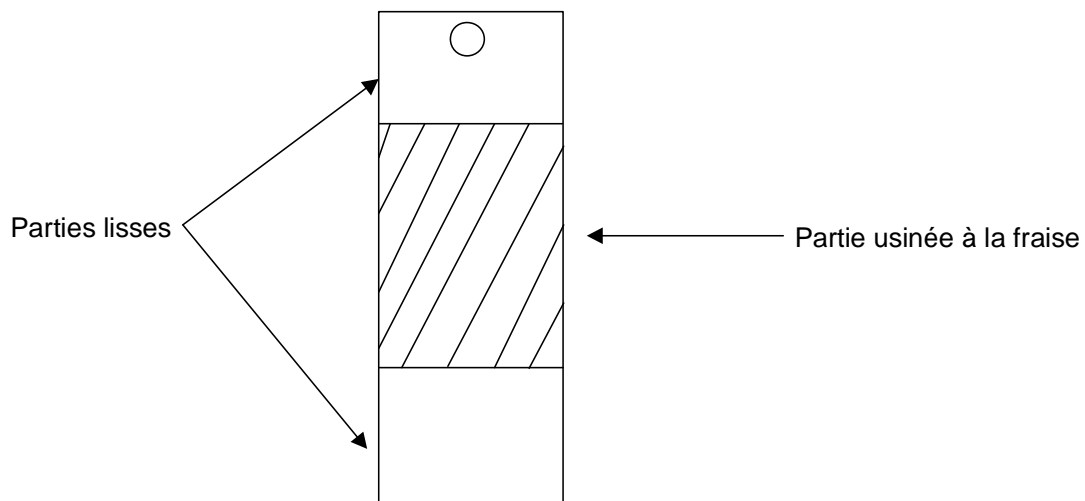
Table 3 : FNP 112 plaque 3

Epaisseur de Nb retirée (FNP 112)

### 3) Schéma du mode opératoire d'une attaque chimique



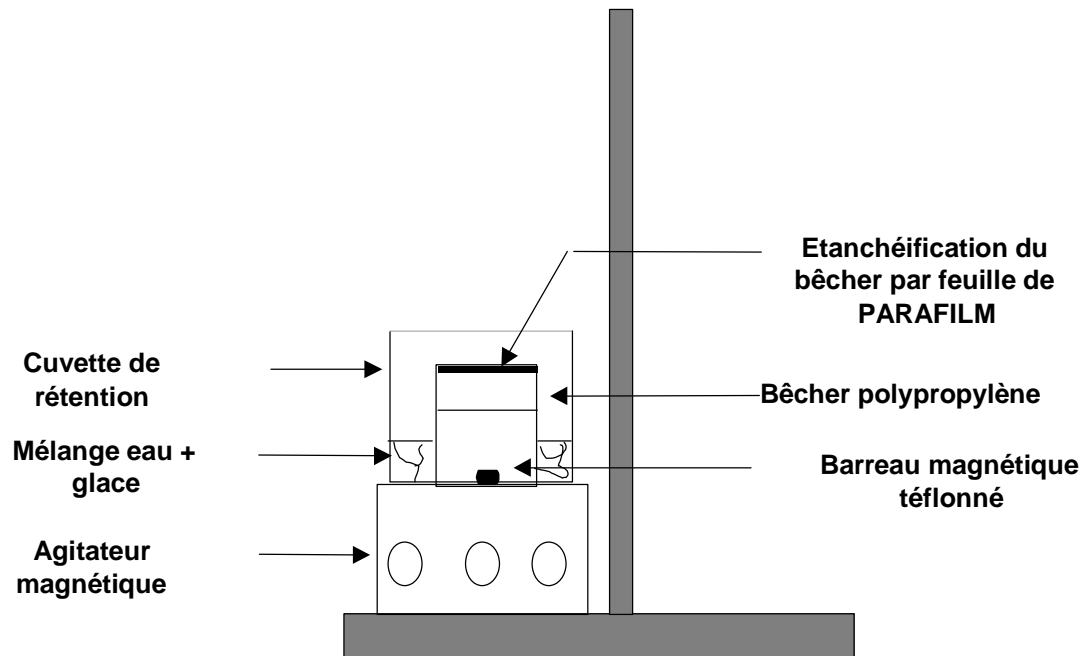
Croquis des échantillons de niobium



## CARACTERISTIQUES DES BAINS D'ATTAQUES

Référence du bain	Volumes des acides concentrés engagés et du bain constitué						concentrations initiales des acides				Concentrations finales théoriques des acides et de l'eau				
	V <sub>HF</sub>	V <sub>HNO3</sub>	V <sub>H3PO4</sub>	V <sub>H2O2</sub>	V <sub>H2SO4</sub>	V <sub>tot</sub>	[HNO <sub>3</sub> ]	[HF]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[HF]	[HNO <sub>3</sub> ]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]
	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )
FNS 118	100	100			800	1000	15,163	22,589	17,777	9,791	2,258	1,516	14,216		32,206
FOS 1	225			130	100	500					10,165		3,545	2,546	17,256
FOS 2	112,5			65	100	500					5,055		3,545	1,273	12,172
EP	750				4250	5000					3,388		15,11		33,608

## 2) Schéma du mode opératoire de la préparation de bain d'attaque



### TABLEAU RECAPITULATIF

plaque	mesure	1	2	3	moyenne	écart type	surface	erreur sur S
FNS 118	dimension s						(cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> )
	L (mm)	81,8	81,77	81,67	81,75	0,07		
	l (mm)	19,83	19,76	19,82	19,8	0,04	36,26	0,02
	e (mm)	1,922	1,912	1,919	1,917	0,005		

plaque	mesure	1	2	3	moyenne	écart type	surface	erreur sur S
FNS 118	dimension s						(cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> )
	L (mm)	80,17	80,13	80,14	80,15	0,02		
	l (mm)	24,52	24,58	24,75	24,62	0,12	42,94	0,07
	E (mm)	1,645	1,663	1,684	1,66	0,020		

plaque	mesures	1	2	3	moyenne	écart type	surface	erreur sur S
FNP 112	dimension s						(cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> )
	L (mm)	79,77	79,81	79,66	79,75	0,08		
	l (mm)	24,67	24,68	24,59	24,65	0,05	42,28	0,17
	e (mm)	1,417	1,429	1,463	1,436	0,024		

plaque	mesure	1	2	3	moyenne	écart type	surface	erreur sur S
EP	dimension s						(cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> )
	L (mm)	81,65	81,64	81,66	81,65	0,01		
	l (mm)	19,74	19,65	19,75	19,71	0,06	35,79	0,13
	e (mm)	1,709	1,745	1,737	1,73	0,019		

plaque	mesure	1	2	3	moyenne	écart type	surface	erreur sur S
EP	dimension s						(cm <sup>2</sup> )	(cm <sup>2</sup> )
	L (mm)	80,43	80,45	80,44	80,44	0,01		
	l (mm)	24,77	24,84	24,78	24,79	0,04	43,04	0,27
	e (mm)	1,637	1,486	1,671	1,598	0,098		

## ANNEXES

### 1) Dimensionnement des plaques

Pour dimensionner les plaques de Niobium, on utilise un pied à coulisse au centième de millimètre (longueur et largeur), et un palmer au millième de millimètre (épaisseur). L'erreur absolue sur chaque mesure avec le pied à coulisse est donc de 2 centièmes de millimètre, et celle sur les mesures au palmer de 2 millièmes de millimètre (une erreur est commise au réglage du zéro, une au moment de la mesure).

Pour chacun des paramètres (L, l, e), on effectue trois mesures dont la moyenne et l'écart-type sont calculés. Ces valeurs permettront alors d'accéder à  $\frac{\Delta S}{S}$  soit l'erreur relative ainsi qu'à  $\Delta S$  l'erreur absolue.

L'expression de la surface est :

$$S = 2(Ll + Le + le)$$

L'erreur sur la surface est :

$$S = 2(L \times l + L \times e + l \times e)$$

$$\ln S = \ln[2(L \times l + L \times e + l \times e)]$$

$$= \ln 2 + \ln(L \times l + L \times e + l \times e)$$

$$\frac{dS}{S} = \frac{d(L \times l + L \times e + l \times e)}{(L \times l + L \times e + l \times e)}$$

$$dS = 2d(L \times l + L \times e + l \times e)$$

$$= 2[Ldl + ldL + Lde + edL + lde + edl]$$

$$= 2[(l+e)dL + (L+e)dl + (L+l)de]$$

$\Delta S = 2[(l+e)\Delta L + (L+e)\Delta l + (L+l)\Delta e]$
---

## Bibliographie

[1] " Caractérisation et traitements chimiques de surfaces de niobium "  
Mickaël Berthelot, rapport interne CEA.

[2]" Morphological and chemical studies of Nb samples after various surface treatment."  
C. Z. Antoine et al, Proc of the 9<sup>th</sup> Workshop on RF Superconductivity, Santa Fe, Nov 1-5, (1999).

[3]" Application du Microscope Electronique à Balayage (MEB) à l'étude des surfaces de rupture de matériaux ", fascicule de TP.  
M.K. Loudjani, IUT Orsay.

## Conclusion du stage

Dans le cadre de l'exploration de l'origine physique des limitations des performances des cavités HF en niobium, ce stage a permis :

- d'expérimenter de nouveaux bains (FOS) qui se sont révélés décevants compte tenu des états de surface générés.
- de préciser l'effet des traitements chimiques classiques de surface sur des échantillons recuits et non recuits
- de confirmer les différences de comportement des échantillons recuits et non recuits en terme de rugosité.
- de faire apparaître des indications sur l'état de contrainte du métal (Nb) dans les 500 premiers Å de la surface. Cependant, une étude complémentaire reste nécessaire.



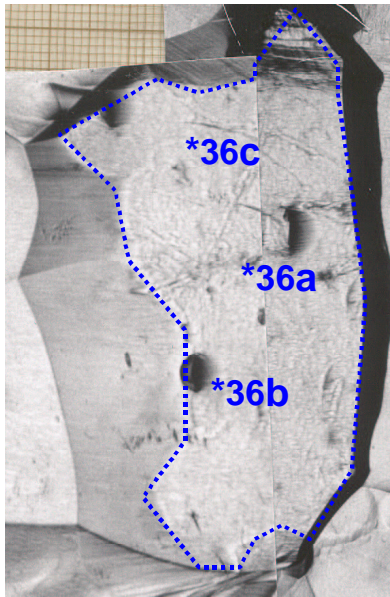
Ici encore, on n'observe que de très faibles variations de  $\varphi^2$  en se déplaçant sur le grain.

Cela semble indiquer que les différences que nous avons observées sont bien significatives du traitement de surface. Cependant, une cartographie du grain "5", dont la surface est très rugueuse, a montré que l'état de surface peut perturber les résultats.

Cette étude doit donc être reprise avec un protocole mieux défini, qui permette d'avoir des surfaces mieux maîtrisées. (par exemple : 1) polissage miroir de l'échantillon, 2) électropolissage et 1<sup>ères</sup> mesures, 3) FNP et 2<sup>èmes</sup> mesures, les mesures se faisant par cartographie).

On observe des variations de  $\varphi^2$  vers les bords du grain, mais pour un point proche de 11c, les valeurs de  $\varphi^2$  restent très voisines. Il semble donc qu'une légère variation de position n'induit pas de changement dans les diagrammes.

Grain n°36 : on effectue le même travail.



Macrographie du grain

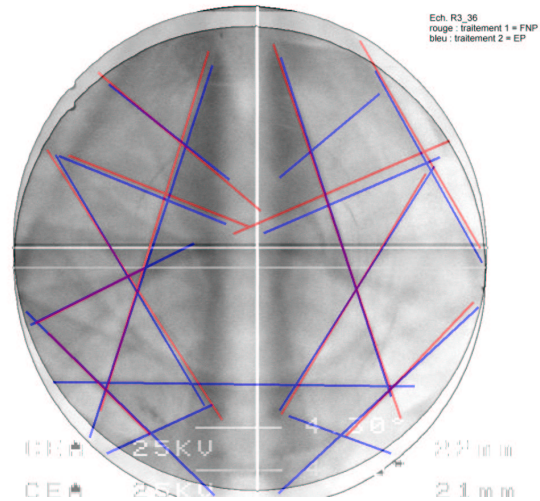
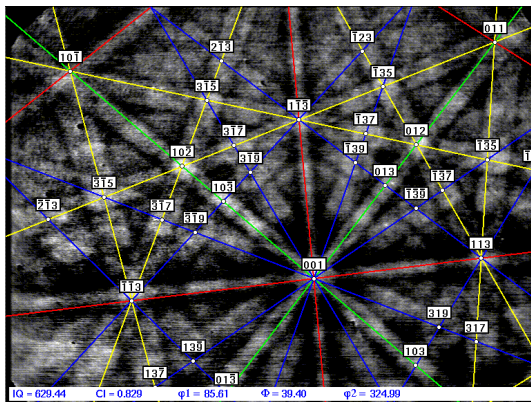
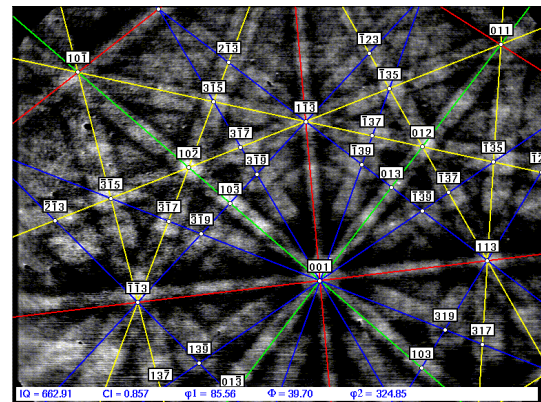


Diagramme initial (~ point 36a)

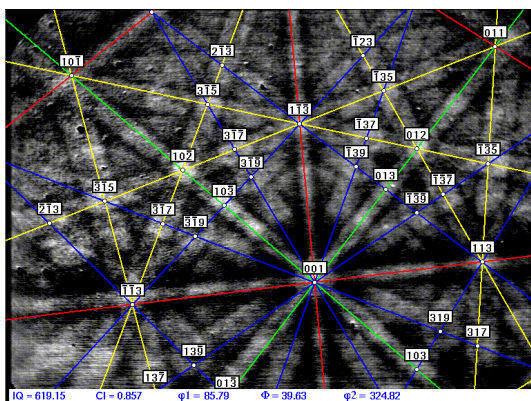
Diagrammes obtenus pour les points 36a à 36c



point 36a :  $\varphi^2 = 324.99$



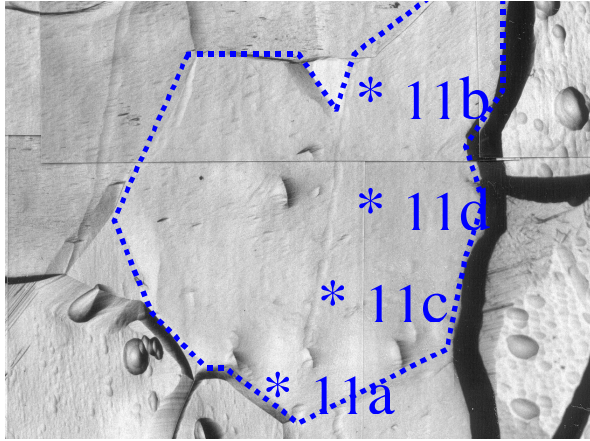
point 36b :  $\varphi^2 = 324.85$



point 36c :  $\varphi^2 = 324.82$

Dans le paragraphe ci-après nous montrons l'exemple de 2 points qui ont été "retraités"

Grain n°11 : on reprend des diagrammes au voisinage du diagramme initial, afin de voir si de légères variations de position ou d'état de surface influent sur la désorientation du grain mesurée par  $\varphi^2$ .



Macrographie du grain

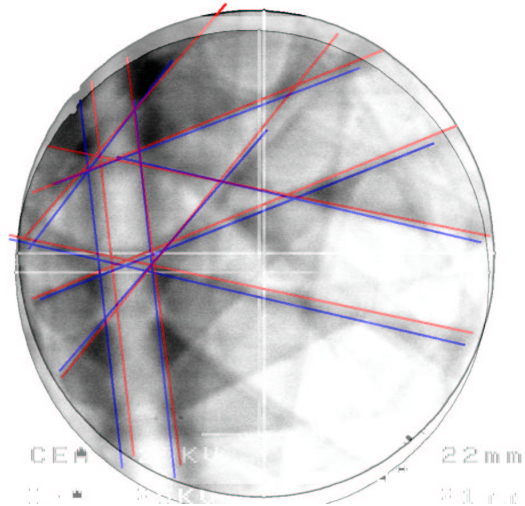
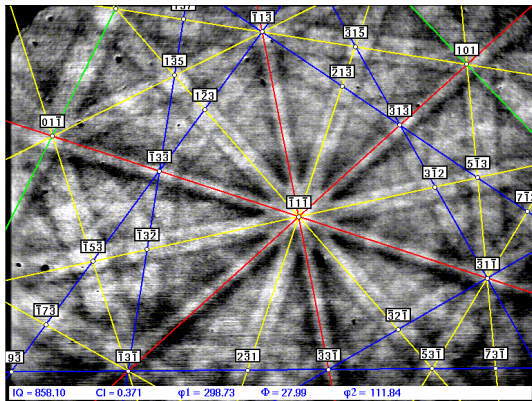
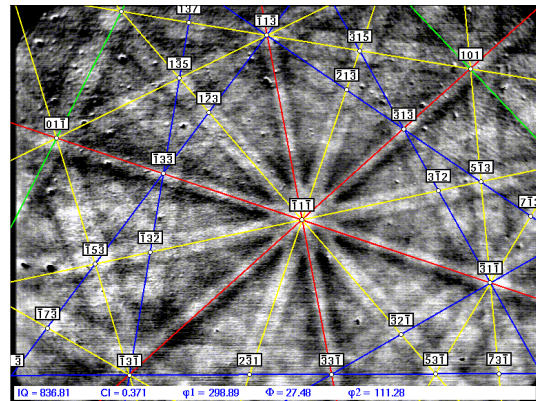


Diagramme initial (~ point 11c)

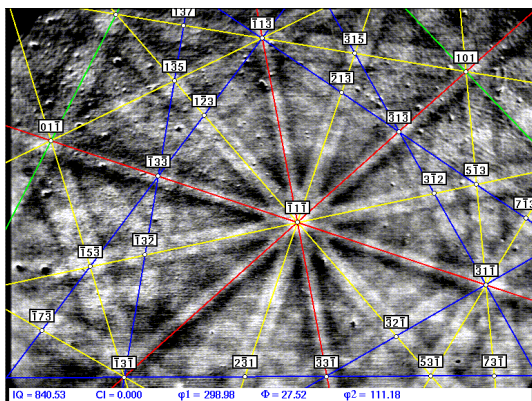
Diagrammes obtenus pour les points 11a à 11d



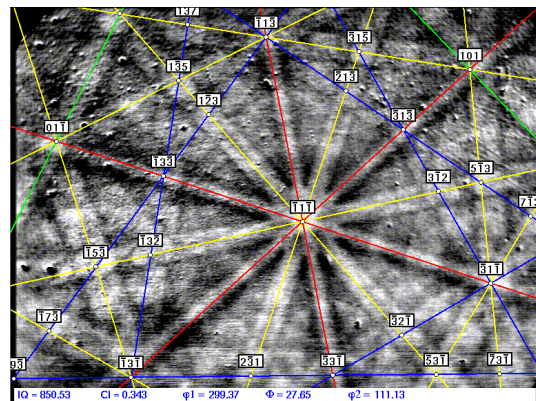
point 11a :  $\varphi^2 = 111.84$



point 11b :  $\varphi^2 = 111.28$



point 11c :  $\varphi^2 = 111.18$



point 11d :  $\varphi^2 = 111.13$

## Mise en relief des lignes de Kikuchi

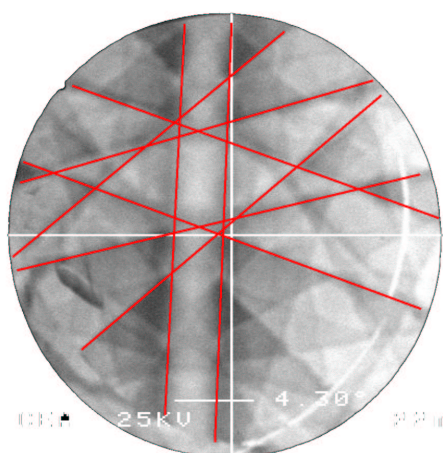


Fig. 3a

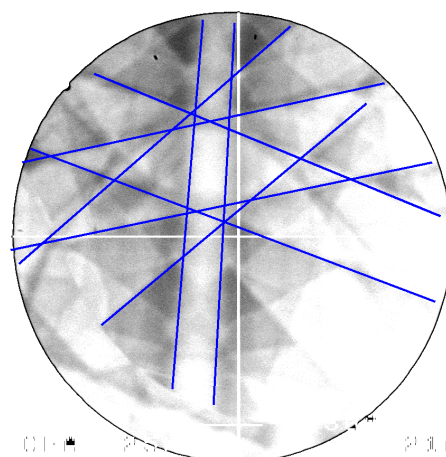


Fig. 3b

## Superposition des deux diagrammes

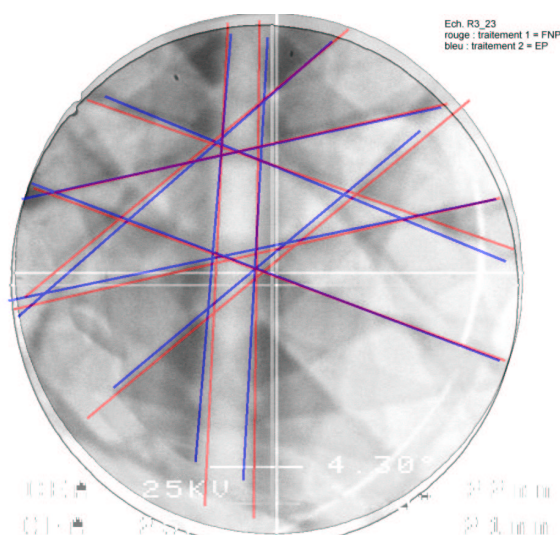


Fig. 4

Ce mode d'analyse a été effectué pour 80 diagrammes enregistrés. Des décalages plus ou moins importants apparaissent sur la plupart des diagrammes. (voir par exemple les figures 1, 2, 3 et 4 Annexe 10).

La difficulté est maintenant de savoir si les décalages observés sont significatifs.

L'interprétation des résultats est encore en cours. Nous ne savons pas à l'heure actuelle si ces décalages sont uniquement dus aux différences apportées par le traitement de surface ou bien à un léger décalage de position lors de la deuxième mesure. Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour lever cette ambiguïté. Nous avons pu nous adresser récemment à un autre laboratoire<sup>1</sup> disposant d'un EBSP automatique, qui nous a permis d'obtenir un complément d'information.

<sup>1</sup> Laboratoire de physico-chimie de l'état solide, UMR 8648-UPS-CNRS

### Dépouillement des diagrammes :

Le but est de comparer les états de surfaces de l'échantillon avant et après une attaque chimique. Le plus facile aurait été d'analyser les paramètres de maille et sa désorientation pour déterminer l'existence de contraintes à la surface. Or, ne disposant pas de logiciel capable de calculer ces paramètres, une autre méthode a été adoptée.

Chaque diagramme obtenu (fig. 1a et 1b) est analysé de la façon suivante :

- 1) Ajustement du contraste, de la luminosité et des ombres afin de mettre en évidence les lignes de Kikuchi. (fig. 2a et 2b)
- 2) Surlignage des lignes en rouge après l'attaque FNP 112, et en bleu après l'électropolissage. (fig. 3a et 3b)
- 3) Superposition des deux diagrammes afin de voir les désorientations. (fig.4)

### Grain n° 23 : diagrammes de base

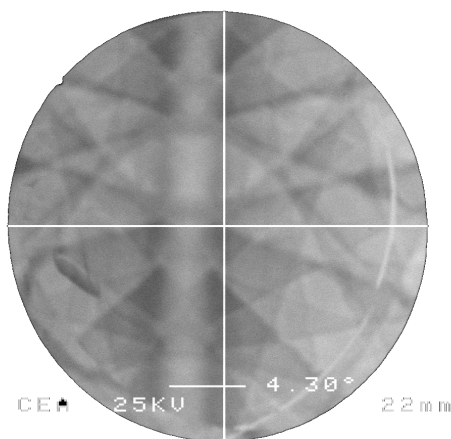


Fig. 1a. diagramme de diffraction après l'attaque FNP 112.

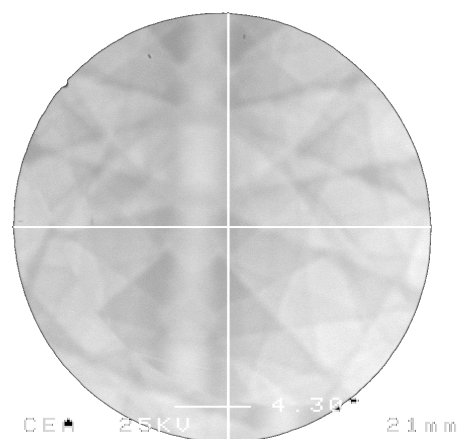


Fig. 1b. diagramme de diffraction après électropolissage.

### Ajustement du contraste et des ombres :

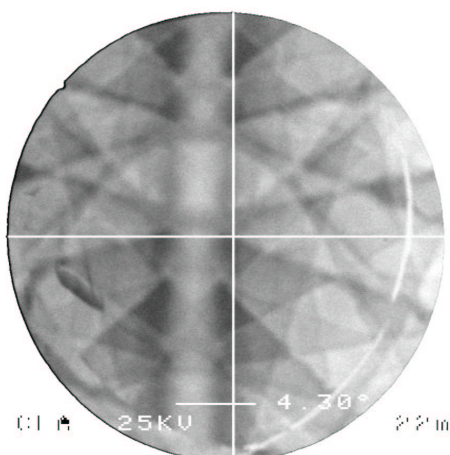


Fig.2a. Diagramme de diffraction après l'attaque FNP 112

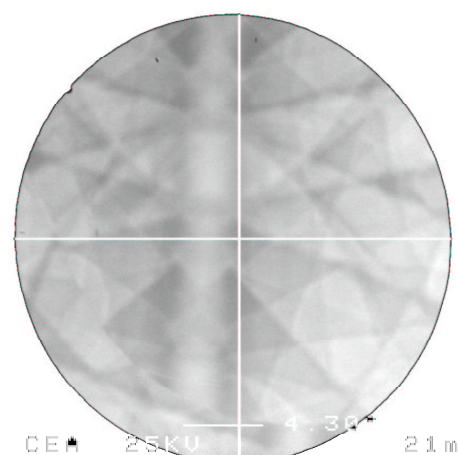


Fig.2b. Diagramme de diffraction après électropolissage

A partir des électrons rétrodiffusés, on obtient des digrammes de diffractions (lignes de Kikuchi) mettant en évidence la structure cristalline et les paramètres de maille du métal, qui sont modifiés s'il est sous contrainte.

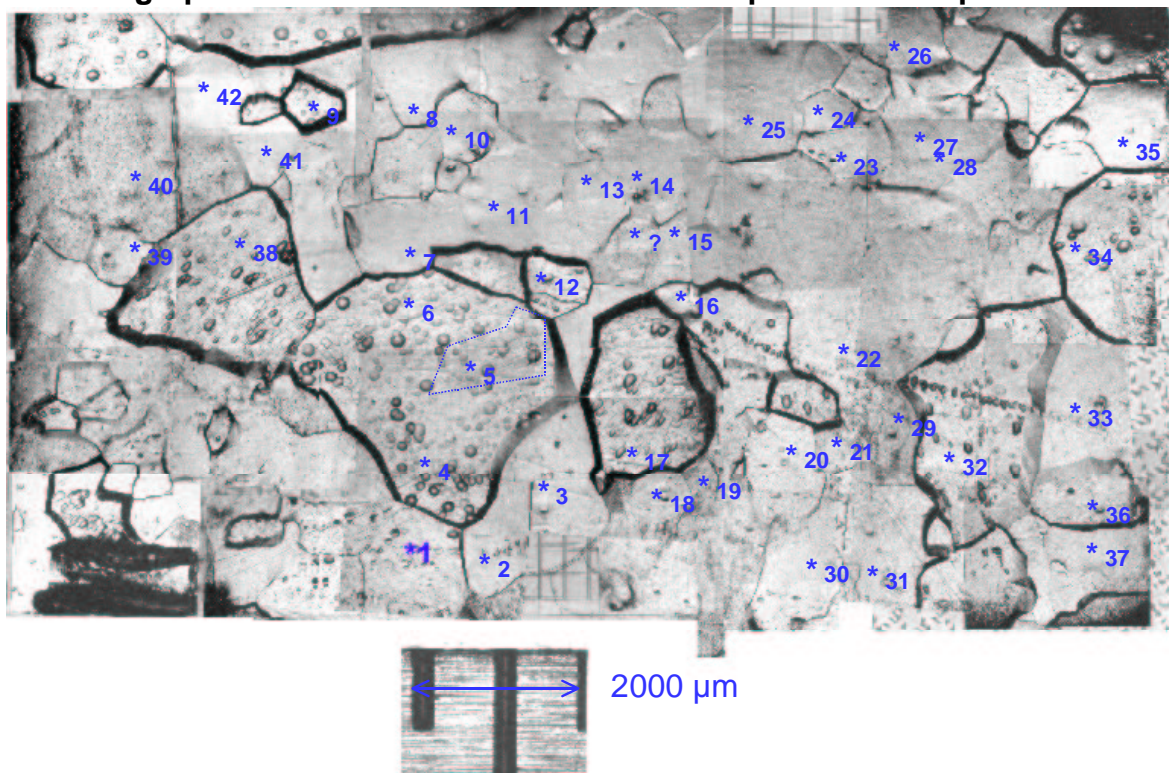
### b) Expérimentations et résultats

L'idée est d'analyser la surface d'un échantillon après une chimie classique puis après un électropolissage suivis d'un rinçage haute pression afin d'observer des différences de paramètre de maille. Ne disposant pas du système d'analyse adéquat, nous avons repéré plusieurs coordonnées de grains (42 points) sur un échantillon recuit (diamètre des grains ~1 mm), et nous avons fait les diagrammes de diffraction au même endroit pour deux traitements de surface différents.

Manipulation :

- un morceau de 2 cm<sup>2</sup> de la plaque 3 a été découpé après une attaque FNP112. Tout d'abord la surface a été entièrement photographiée au microscope optique afin de repérer les positions des grains. Ensuite, une origine a été fixée pour donner des coordonnées à chaque point observé au MEB. (voir figure ci-dessous)
- On se place donc en un point choisi, puis on relève le diagramme de diffraction obtenu. Si le diagramme de Kikucki n'est pas centré, cela vient du fait que le plan concerné est incliné par rapport à la surface.
- Au cours de la manipulation, 42 points sont relevés et repérés sur la photographie. Après un électropolissage de 14 µm, on vérifie tout d'abord par microscopie optique que les grains sont toujours visibles. Les mêmes points sont ensuite observés et les diagrammes de diffractions sont enregistrés comme les précédents.
- Sur tous les diagrammes, les lignes de Kikuchi sont nettement visibles, mais un traitement visuel est nécessaire pour pouvoir les comparer.

### **Photographie de la surface de l'échantillon 3 après une attaque FNP 112**



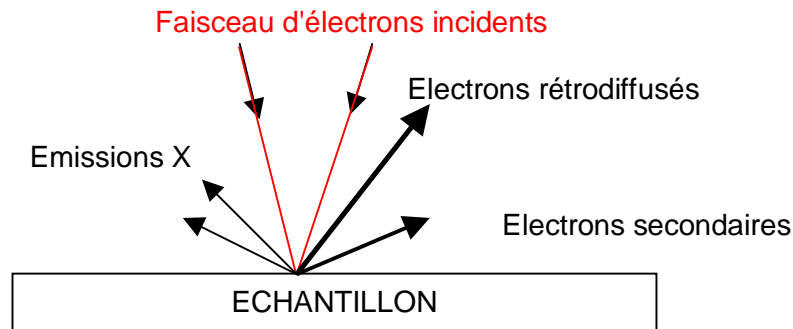
Les rugosités (Ra ou Rq) sont du même ordre de grandeur, mais la répartition du relief est très différente, en particulier Sd, la surface développée, est significativement plus élevée pour les échantillons non recuits.

## 2) microscope électronique à balayage, EBSP

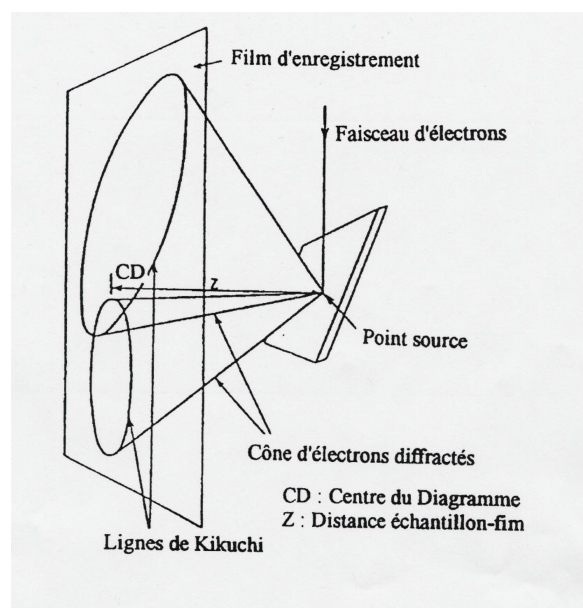
### a) principe :

Un faisceau d'électrons primaires tombe sur la surface de l'échantillon, des signaux secondaires sont ainsi obtenus :

- des électrons secondaires de faible énergie entre 10 et 100 eV.
- des électrons rétrodiffusés dont l'énergie est proche de celle des électrons incidents.
- des électrons absorbés.
- des R.X résultant des transitions électroniques entre niveaux atomiques de cœur .
- des photons.



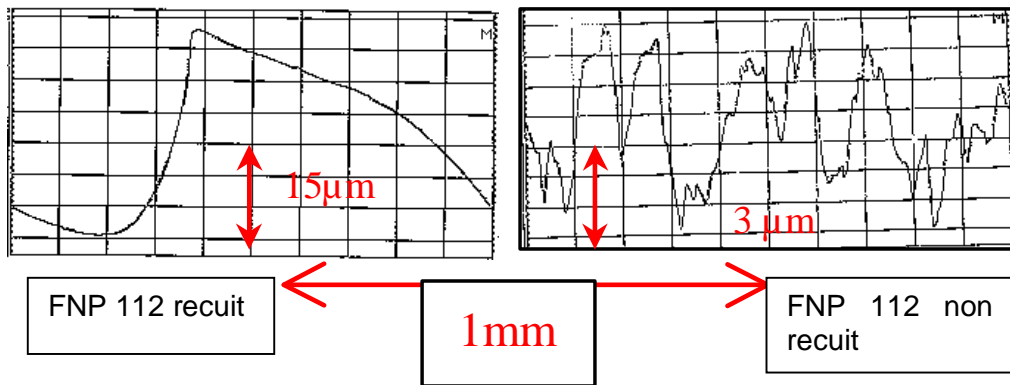
Dans le cas de l'EBSP (Electron BackScatter Patterns), le faisceau incident tombe sur l'échantillon sous un angle de  $70^\circ$ , ce qui permet d'obtenir le maximum d'électrons rétrodiffusés avec le minimum de pertes. Les électrons pénètrent dans les 10 à 50 premiers nanomètres de la surface. On notera que la couche d'oxyde ne diffracte pas car elle est microcristalline amorphe.



Nous avons utilisé deux profilomètres : un "talystep" standard et un profilomètre 3D dont les paramètres sont les suivants :

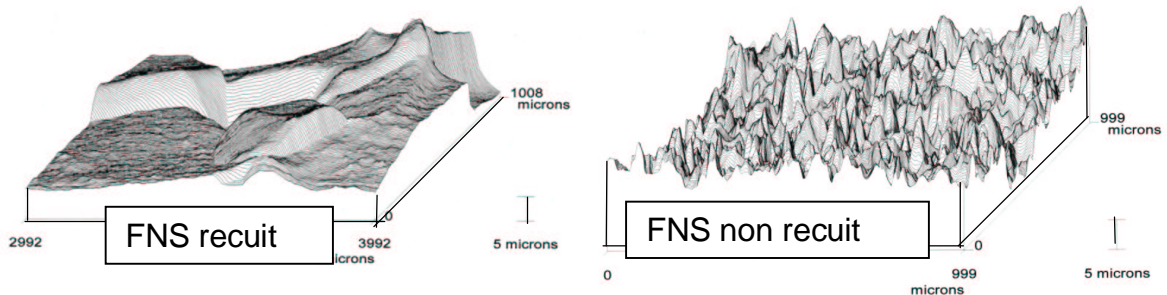
- Pointe diamant à 45°
- 10 nm de sensibilité verticale
- 1µm de résolution latérale
- 10 mesures/points (élimine les artefacts dus aux vibrations )
- Il est important de régler " l'horizontalité " de l'échantillon avant de lancer l'acquisition.

*b) Expérimentations et résultats*



*Exemple de profil pour deux échantillons ayant subi la même attaque*

Remarque : les paramètres de rugosité des échantillons recuits sont difficiles à mesurer (pas assez de statistique), il est donc difficile de comparer l'état de surface des échantillons recuits et non recuits. C'est pourquoi nous avons utilisé un profilomètre 3D qui permet de mieux visualiser les résultats.



*Exemple de profil pour deux échantillons ayant subi la même attaque FNS 118*

Les paramètres mesurés par le profilomètre 3D sont les suivants :

Paramètres	Echantillon recuit	Echantillon non recuit
Rt	39.1 microns	28.2 microns
Ra	3.73 microns	2.99 microns
Rq	4.73 microns	3.64 microns
Sk	0.09	0.24
Ek	3.21	2.67
Sd	100.1 %	101.8 %



## Analyse de l'état de surface des échantillons de niobium après traitement chimique et électrochimique

Une étude complète au profilomètre ainsi qu'au microscope à effet tunnel, a été faite l'année passée par un stagiaire [1]. Elle a montré que pour les échantillons non recuits, à grande échelle, la rugosité est différente suivant le traitement mais à petite échelle, la microrugosité est la même quelque soit le traitement. De plus on n'observe plus ces différences lorsqu'on mesure des échantillons ayant subi un recuit. La rugosité n'interviendrait apparemment pas dans les performances des cavités accélératrices. Pour confirmer ce résultat nous avons analysé en trois dimensions et à la même échelle des échantillons recuits et non recuits afin de mieux mettre en évidence l'influence des recuits.

Une autre des hypothèses que nous voulions tester est de savoir si la couche d'oxyde superficielle ne pourrait pas être responsable de contraintes mécaniques qui influenceraient les propriétés supraconductrices du métal sous-jacent (en HF, toutes les dissipations ont lieu dans les 50 premiers nm de la surface, sachant que la couche d'oxyde mesure entre 5 et 10 nm). En effet, il a été montré dans le laboratoire que la couche d'oxyde diffère légèrement suivant le traitement effectué (incorporation d'anions, différence de cinétique de croissance) [2]. Ces différences de comportement peuvent être liées à des différences de structure, qui elles-mêmes influenceraient l'état de contrainte du métal.

Pour cela nous avons tenté d'utiliser de la diffraction d'électrons (EBSP) grâce à un MEB qui fait apparaître les lignes de Kikuchi.

### 1) Le profilomètre

#### a) Principe

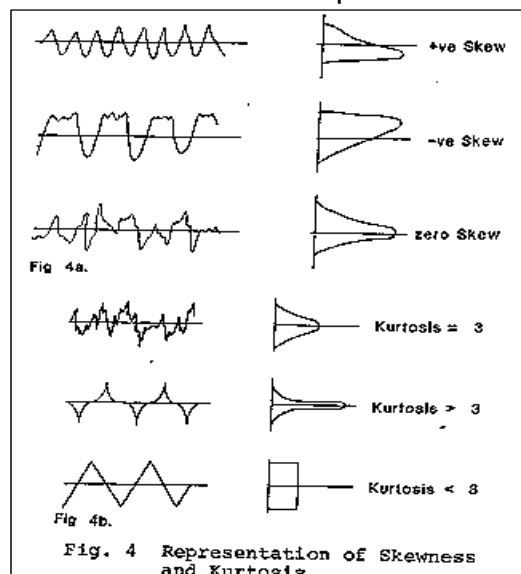
Le but du profilomètre est de connaître la rugosité d'un échantillon à partir du profil de son relief.

Son principe est de balayer une surface avec une pointe en diamant, qui va suivre le relief de la plaque. Le déplacement vertical de la pointe, qui est traité informatiquement, donne le relief de la surface de l'échantillon.

On peut avoir accès à plusieurs paramètres, parmi ceux là Ra, Rq, Rt, Sk, Ek. Rt représente le dénivelé maximum et le schéma suivant explicite Sk et Ek

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l |y^2(x)| dx}$$



Après 12 mn d'attaque, on observe plusieurs types de grains (de différentes tailles), le bain FOS commence à supprimer l'état de surface initial et à imposer sa chimie.

Une dégradation continue et homogène de la surface a progressivement lieu. Au bout de 212 mn, un très grand fractionnement des grains est visible : ces grains deviennent petits et facettés. L'état de surface obtenu n'est pas satisfaisant. On change donc la composition du bain, le but étant alors de diminuer l'acidité totale. On réalise un nouveau bain que l'on teste sur une nouvelle plaque

Au départ, l'état général de surface est relativement correct (photo 1 Annexe 9). Les grains de niobium sont plans, de taille moyenne et présentent des figures d'attaque en cupules. Les joints de grains sont bien dessinés, le dénivelé entre les grains varie de 0.5 à 2  $\mu\text{m}$ .

Les états de surface obtenus au cours de l'attaque ne sont pas satisfaisants, en effet une dégradation progressive de la plaque a lieu (photos 2 à 7 Annexe 9). De plus les vitesses d'attaque restent faibles : entre 0,10 et 0,25  $\mu\text{m.mn}^{-1}$  (Annexe 8).

### c) conclusion

Les bains FOS n'ont engendré qu'une détérioration de la surface des échantillons et cela avec une vitesse très faible. De surcroît, un fractionnement important des grains a été observé.

Les bains FOS n'étant pas concluants, de nouveaux bains seront étudiés tels que les bains de type CNS (le fluore étant remplacé par du chlore, immédiatement voisin dans le tableau de classification périodique)

### 3) Conception de nouveaux bains d'attaque : "FOS"

Pour mettre au point un bain de polissage chimique à trois constituants, il faut moduler leurs proportions respectives afin d'obtenir le meilleur état de surface.

Plusieurs bains HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont déjà été testés. Le bain [HF]=10 M et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2.5 M ayant donné le meilleur état de surface (le moins dégradé) et la vitesse d'attaque la plus grande (0.85 μm.mn<sup>-1</sup>), cette composition est donc gardée et un ajout d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est effectué. Les bains FOS sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe 1. (caractéristiques des bains d'attaques : Annexe 2)

#### a) mécanismes réactionnels

Dans ce mélange, les ions F<sup>-</sup>, provenant de la dissociation de HF, jouent le rôle de complexant vis-à-vis de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; l'eau oxygénée joue quant à elle le rôle d'oxydant du niobium métal dans une réaction mettant en jeu le couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Lors de l'attaque les phénomènes suivants ont lieu :

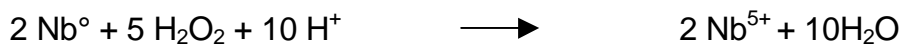
Solubilisation de la couche de pentoxyde de diniobium présente sur la surface de l'échantillon :



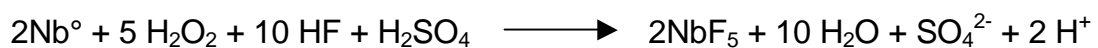
Attaque du niobium métal :



Bilan réactionnel :



La réaction globale est donc :



Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne joue apparemment aucun rôle dans la réaction, mais il est très souvent utilisé comme "agent de brillantage" en polissage électrolytique. On sait qu'il s'incorpore en très petite quantité dans les oxydes.

#### b) résultats et commentaires

La surface initiale présente de nombreux grains plans avec un faible dénivelé entre les grains (entre ~0.5 μm et 2 μm).

fluorhydrique. Pour cela, la température est contrôlée et maintenue à 20°C afin d'éviter l'évaporation du HF. Les premiers 500mL sont versés en très petite quantité et lentement.

Le deuxième bain (2 L) est composé des mêmes acides : 1790 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 210 mL de HF (voir Annexe 2).

### c) Protocole expérimental d'une attaque

Les 2 échantillons sont des plaques de niobium, une recuite et une non recuite. Ces deux échantillons subissent au préalable un rinçage au HF pendant 20 minutes puis à l'eau pendant 30 minutes. Les plaques sont alors prêtes à subir l'attaque.

### d) résultats et commentaires

Au moment où la tension est imposée, une couche de bulles d'hydrogène se forme à la surface du bain.

De plus, on remarque qu'une couche noire se forme à la surface des échantillons. Or on est sûr que le niobium métal s'oxyde jusqu'à l'état de valence V puisque le potentiel imposé est suffisamment élevé. Cette couche met en fait en évidence une étape intermédiaire lors de l'oxydation du niobium métal : celle à la valence IV



Une nette amélioration de l'état de surface est observable au bout de 72 mn d'attaque. En effet une atténuation des rayures d'usinage est visible, de plus les grains deviennent plus plans (photos 1-4, Annexe 6).

On notera aussi que les oscillations obtenues par la table (fig. 1 Annexe 7) sont dues à la fabrication et la dissolution de la couche d'oxyde sur les échantillons.

Après plus de 210 mn d'attaque, 100 µm ont été enlevé et l'état de surface obtenu est très satisfaisant. En effet les grains de niobium se dessinent et les joints de grains sont biens nets (cf. photos 6 et 7 Annexe 6).

**Remarques :** Suite à une diminution de la vitesse d'attaque, un dosage des ions H<sup>+</sup> a été fait. On a admis que la diminution d'ions H<sup>+</sup> était liée à la consommation de HF. Le bain a donc été réajusté en acide fluorhydrique et après différents calculs (cf. Annexe 6) 55 mL ont été ajoutés.

Les séquences d'attaques n'étant pas régulières, on n'étudiera que la vitesse instantanée (Annexe 5). Après l'ajout de HF, elle passe de 0,0003 g.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> à 0,0009 g.mn<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. L'absence d'oscillations sur le tracé (fig. 2 Annexe 7) est due à la synthèse et dissolution en continu de la couche d'oxyde. Il semble, à priori, que davantage de HF engendre une accélération de l'attaque.

### e) conclusion

L'électropolissage permet donc l'obtention de très bons états de surfaces. Cependant il demeure une méthode lourde aussi bien au niveau du montage expérimental que du temps requis pour polir une matrice de niobium. De plus il est difficilement applicable pour des cavités multicellules.

## 2) Electropolissage

L'électropolissage s'effectue en deux étapes dissociées : une où l'alimentation est en marche, l'autre où le bain n'est pas sous tension.

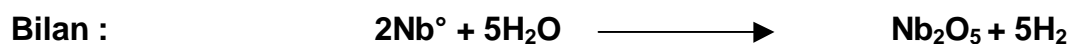
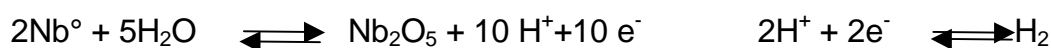
### a) mécanismes réactionnels

Lors de la mise sous tension :

Au cours de la manipulation deux réactions ont lieu, l'une à la cathode qui est l'électrode de platine, l'autre à l'anode composée de la cavité niobium.

à l'anode :  
oxydation du niobium de la  
valence 0 à 5

à la cathode :  
réduction des ions  $H^+$  en  
vapeur de  $H_2$

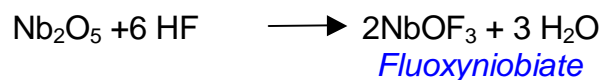


Lors de l'arrêt de l'alimentation :

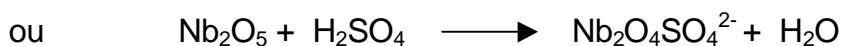
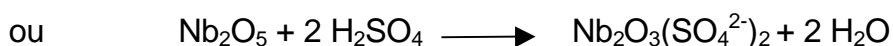
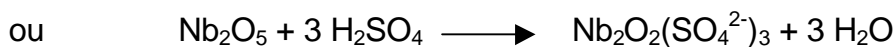
La dissolution de la couche d'oxyde formé a lieu :

- Soit grâce au HF :  $Nb_2O_5 + 10HF \longrightarrow 2NbF_5 + 5H_2O$  (à  $[HF]$  élevée)

Ce type de réaction consomme beaucoup de HF puisque 10 moles de cet acide dissolvent 1 mole de  $Nb_2O_5$ . Mais il est aussi possible que cette dissolution suive la réaction suivante :



- Soit grâce au  $H_2SO_4$  pour former des oxysulfates :



### b) Préparation du bain d'électropolissage

Le premier bain d'électropolissage est un bain de 5L, composé de 750mL de HF à 40% et de 4250 mL de  $H_2SO_4$  à 95%. Les concentrations du bain final sont précisées dans le tableau Annexe 2.

Par précaution, les deux acides ont été mis au réfrigérateur la veille afin d'atténuer la réaction exothermique lors de l'ajout de l'acide sulfurique dans l'acide

Celle non recuite a un aspect tartiné au niveau de la partie usinée avec des rayures d'environ 11  $\mu\text{m}$  de profondeur et la partie lisse présente des grains plans légèrement facettés avec un dénivelé de 7  $\mu\text{m}$  entre les grains.

Au fur et à mesure que l'attaque avance, des grains de niobium se dessinent sur la partie usinée. De plus les joints de grains sont bien visibles mais non ouverts et les grains plans présentent des figures d'attaques différentes : des cupules et des multitudes de petits grains sur des gros grains. La partie lisse initialement brillante devient mate et présente deux aspects de surface : une polie et une granuleuse.

Au bout de 653 minutes pour la plaque 1, les grains de niobium sont visibles. De plus, les stries de la fraise s'estompent et ne présentent plus que des ondulations.

Pour la plaque A, les grains de niobium ne commencent à apparaître qu'au bout de 655 minutes et la partie lisse a le même aspect que celle de la plaque 1. L'état de surface n'est satisfaisant qu'après 2913 minutes d'attaque soit plus de 48 heures.

Remarque : La vitesse moyenne de l'attaque FNS 118 est de  $0.03 \mu\text{m.mn}^{-1}$  au lieu des  $0.4 \mu\text{m.mn}^{-1}$  attendus (Tables 1 et 2, Annexe 4) . Cela montre que le bain FNS 118 est encore mal maîtrisé.

#### Dans le cas de l'attaque FNP 112

Une seule des deux attaques a été suivie au microscope car il s'agit d'une chimie classique bien connue dans ce laboratoire. Seule la plaque 3 a donc été observée au microscope.

A l'état initial elle présente une partie usinée entièrement mate et une partie lisse avec quelques grains mats et plans (faibles marches) et des microcratères.

Cette chimie est beaucoup plus rapide que la précédente sa vitesse moyenne d'attaque est de l'ordre de  $0.75 \mu\text{m.mn}^{-1}$  (Table 3, Annexe 4)

De plus, un bon état de surface est obtenu après 109 minutes : la partie polie présente des grains bien plans et lisses et une brillance de plus en plus importante alors que des grains de niobium sont bien délimités sur la partie usinée avec des joints de grains très nets et non ouverts.

#### e) Conclusion

Les plaques ont donc maintenant un état de surface satisfaisant et sont donc prêtes à subir des analyses de surfaces. Celles-ci seront ensuite comparées.

attaquée" est fixé à 10 et reflète les conditions réelles des attaques menées sur des cavités niobium.

- 4) Ce volume est prélevé à l'aide d'une éprouvette de polypropylène graduée dont  $\Delta V = \pm 1,25$  mL pour 500 mL et versé dans un bécher réactionnel plastique (voir figure annexe 3) muni d'un barreau magnétique téflonné (vitesse de rotation =  $300 \text{ trs.mn}^{-1}$ ).
- 5) Mise en place du bécher dans une cuvette de rétention.
- 6) La plaque est suspendue à un fil Inox ; ce matériau est d'abord attaqué par les bains FNS et FNP puis est ensuite passivé.
- 7) Le bécher réactionnel est étanché à l'aide d'une feuille de Parafilm®.
- 8) Immersion de la plaque de niobium pendant des temps précis (5,10,15 à 60mn).
- 9) Rinçage de l'échantillon à l'eau froide ultrapure et séchage à l'air comprimé.
- 10) La plaque est finalement pesée sur balance de précision Mettler PM600® et observée au microscope Leica®.
- 11) De façon générale, la température du bain d'attaque est contrôlée à chaque séquence à l'aide d'un thermocouple type K (Pt 100  $\Omega$ ).
- 12) L'épaisseur retirée et la vitesse d'attaque sont alors déterminées pour chaque séquence d'attaque. Des courbes de variation de l'épaisseur et des vitesses moyennes et instantanées résument alors les données acquises.
- 13) A la fin de l'attaque chimique désoxydation de l'échantillon pendant 20 mn au HF selon l'équation 1, puis rinçage pendant 30 mn à l'eau ultrapure portée à ébullition.

#### d) Résultats

Au cours de l'attaque, les deux parties de la plaque : celle usinée et celle lisse, sont observées au microscope.(annexe 3)

#### Dans le cas de l'attaque FNS 118 :

Les deux plaques mises en œuvre présentent des surfaces initiales différentes. En effet, celle recuite présente des cratères d'environ  $26 \mu\text{m}$  sur sa partie usinée et des grains bien plans (dénivelés inférieurs à  $4 \mu\text{m}$ ) avec des petits cratères de  $2$  à  $15 \mu\text{m}$ . La profondeur des stries faites par la fraise est estimée à  $32 \mu\text{m}$ .

### b) Mode opératoire de préparation des bains d'attaques" FNS 118 et FOS"

Le mode opératoire suivant est adopté pour chaque préparation de bain d'attaque : (Voir annexe 2) :

- 1) Tous les mélanges sont constitués sous sorbonne ventilée.
- 2) Mesures des volumes nécessaires à l'aide d'une éprouvette graduée de polypropylène pour le HF et de verre pour les autres réactifs.
- 3) Introduction préliminaire du volume requis
  - d'acide fluorhydrique dans le cas des bains FNS. Le constituant composé majoritairement d'eau est toujours introduit en premier dans le bécher réactionnel car de façon générale un acide concentré quelconque est toujours dilué dans de l'eau afin d'éviter toute projection violente.
  - d'eau oxygénée dans le cas d'un mélange FOS.
- 4) Refroidissement de la solution à l'aide d'un mélange d'eau et de glace afin d'éviter les pertes d'acides sous forme de vapeur (HF, HNO<sub>3</sub> et SO<sub>3</sub>) dues aux réactions exothermiques de dissociation dans l'eau.
- 5) La vitesse d'agitation est fixée à 300 trs.mn<sup>-1</sup> à l'aide d'un agitateur magnétique Gerhardt®.
- 6) Les additions des réactifs suivants, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis HNO<sub>3</sub> concentré, s'effectuent lentement et sont interrompues dès l'apparition de vapeurs blanches, la température du mélange étant toujours maîtrisée.
- 7) Stockage du mélange préparé dans un flacon polyéthylène muni d'un opercule et d'un bouchon à vis, sous sorbonne ventilée.

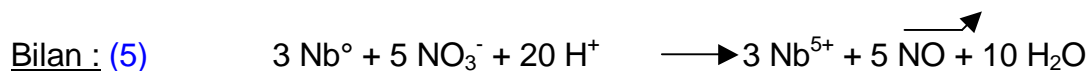
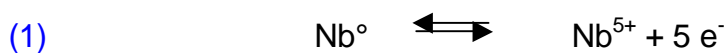
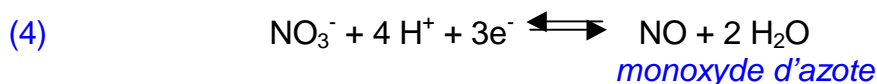
### c) Protocole expérimental d'une attaque chimique

Pour chaque attaque chimique le protocole suivant est retenu :

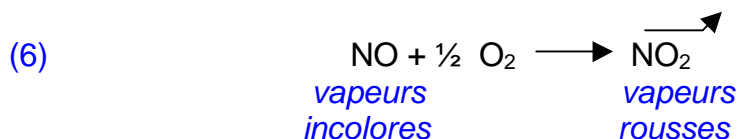
- 1) Après fraisage, dégraissage de chaque plaque niobium, recuite ou non à 1200 °C, par un bain fortement basique (pH = 13) constitué de TFD4® (tensioactif) à 10% en volume. Ce bain est chauffé à 60 °C et la plaque immergée sous ultrasons pendant 10 mn.
- 2) Rinçage de l'échantillon à l'eau ultrapure(18 Mohms.cm ), séchage à l'air comprimé, filtré et déshuilé.
- 3) Chaque plaque est ensuite dimensionnée, la longueur et la largeur sont mesurées grâce à un pied à coulisse électronique de précision 1/100 mm et l'épaisseur grâce à un palmer de précision 1/1000 mm (voir tableau récapitulatif Annexe 1). La connaissance de ces dimensions nous permet alors de déterminer la surface S de la plaque selon la formule  $S = 2[(L \times l) + (L \times e) + (l \times e)]$  (voir Annexe 1). On obtient ainsi le volume de bain nécessaire pour chaque type de mélange acide testé, sachant que le rapport "volume du bain/surface



### Attaque du niobium métal



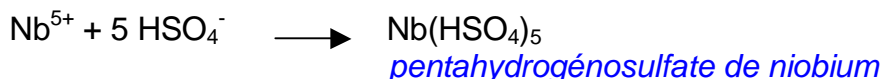
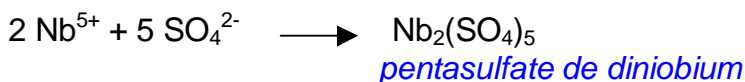
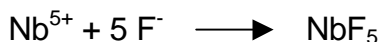
Au cours de la manipulation, des vapeurs rousses apparaissent. Elles se forment selon la réaction suivante :



### Réactions de complexation de Nb<sup>5+</sup> possibles :

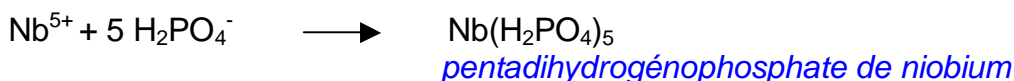
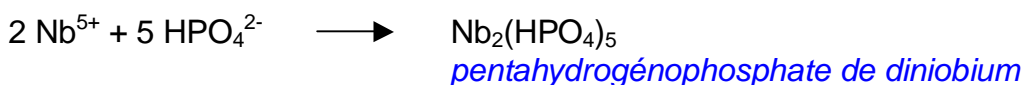
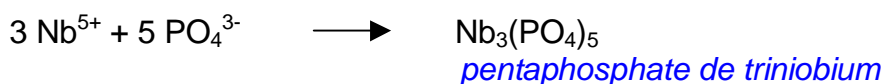
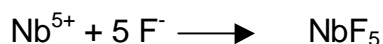
#### • Cas du bain FNS :

Les ions Nb<sup>5+</sup> sont complexés par les ions F<sup>-</sup> ; cependant il est possible que l'acide sulfurique joue aussi ce rôle en formant du pentasulfate de diniobium ou du pentahydrogénosulfate de niobium :



#### • Cas du bain FNP :

De même que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique pourrait complexer le Nb<sup>5+</sup> pour former du pentaphosphate de triniobium, du pentahydrogénophosphate de diniobium ou bien du pentadihydrogénophosphate de niobium :



## Préparation d'échantillons par polissage chimique et électrochimique et conception de nouveaux bains d'attaque de matrices niobium

Les traitements de surfaces jouent un rôle essentiel dans les performances des cavités accélératrices en niobium massif. Le but est d'obtenir le meilleur état de surface (rugosité faible) avec une vitesse d'attaque de l'ordre du  $\mu\text{m}$  par minute permettant un contrôle facile de l'attaque chimique. Afin d'étudier quels paramètres entrent en jeu, plusieurs échantillons subissent différentes attaques et leurs états de surface sont ensuite comparés.

Remarques : Dans toute l'étude effectuée, différents symboles sont utilisés :

F : acide fluorhydrique

N : acide nitrique

S : acide sulfurique

P : acide orthophosphorique

1-1-2 et 1-1-8 étant les proportions en volume de chaque composant dans les mélanges.

Les plaques 1, 2 et 3 sont recuites.

Les plaques A, B et D sont non recuites.

Les plaques 1 et A subissent une attaque FNS 118

Les plaques 3 et D subissent une attaque FNP 112

Les plaques 2 et B subissent un électropolissage

Chaque plaque a déjà subi plusieurs attaques auparavant, c'est pourquoi une surface d'environ  $14\text{ cm}^2$  est usinée à la fraise pour réaliser une remise à zéro. (croquis annexe 3)

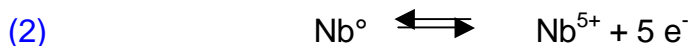
### 1) Les bains "FNP 112" et "FNS 118"

#### a) Mécanismes réactionnels des bains d'attaques

Lors d'une attaque chimique, la couche d'oxyde présente sur la surface doit être avant tout éliminée pour que le polissage ait lieu. Cet oxyde, présent sous la forme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , est complexé par les ions  $\text{F}^-$  d'après l'équation suivante :



L'attaque du Nb métal se fait ensuite par oxydation de ce métal par les ions  $\text{NO}_3^-$  de  $\text{HNO}_3$ . Nb<sup>0</sup> passe alors à l'état de valence V selon la demi-équation redox :



Les ions  $\text{Nb}^{5+}$  sont ensuite complexés par les ions  $\text{F}^-$  selon l'équation (1).

#### Bilan réactionnel pour les bains FNS et FNP :

Attaque de la couche d'oxyde :



## **Le niobium**

Le matériaux le plus approprié pour fabriquer des cavités accélératrices est le niobium. C'est un métal ductile et c'est le corps pur qui a la plus haute température de transition : 9.2 K soit -263.9°C. Son coût est élevé : 4000 francs le kilogramme pour du niobium pur à 99.99%. (NB : il existe de nombreux composés avec des températures de transition plus élevées, mais leur fabrication est plus difficile à maîtriser ou bien ils ne sont pas adaptés pour une utilisation en hyperfréquence).

Le fonctionnement des cavités se fait à 1.8 K pour réduire encore la résistance résiduelle. Le niobium des cavités accélératrices doit être très pur, à la fois pour obtenir de bonnes caractéristiques en supraconductivité, mais aussi pour avoir une bonne conductivité thermique à travers l'épaisseur de la tôle car les dissipations se produisent sur la surface interne, alors que l'hélium de refroidissement est à l'extérieur de la cavité. Sa pureté est mesurée par son RRR qui doit être le plus élevé possible. Le RRR étant le rapport de la résistivité résiduelle du Nb à 20°C sur sa résistivité à 4.2 K. Le niobium couramment utilisé a un RRR supérieur à 200. Pour augmenter encore la pureté ; on effectue dans certains cas des recuits de purification qui peuvent augmenter le RRR entre 400 et 800.

## **Problématique**

Les cavités actuelles ont des performances qui sont encore loin d'atteindre les performances prévues par la théorie : le champ accélérateur moyen est de l'ordre de 30 à 40 MV/m au lieu des 50 prévus par la théorie. De plus on observe une décroissance de  $Q_0$  à partir d'approximativement 25MV/m. On a pu montrer que cette décroissance était due à un échauffement généralisé de la cavité de l'ordre de 5 à 10 mK.

Les performances de ces cavités en terme de champ accélérateur semblent directement dépendre du type du dernier traitement de surface effectué (polissage chimique, électropolissage, étuvage...). Or les phénomènes limitatifs apparaissent dans un très petit volume (les 500 premiers Å de la surface) et dans des conditions extrêmes (2 K et  $10^9 A/m^2$ ). D'où une certaine difficulté pour mettre en évidence l'origine physique du phénomène.

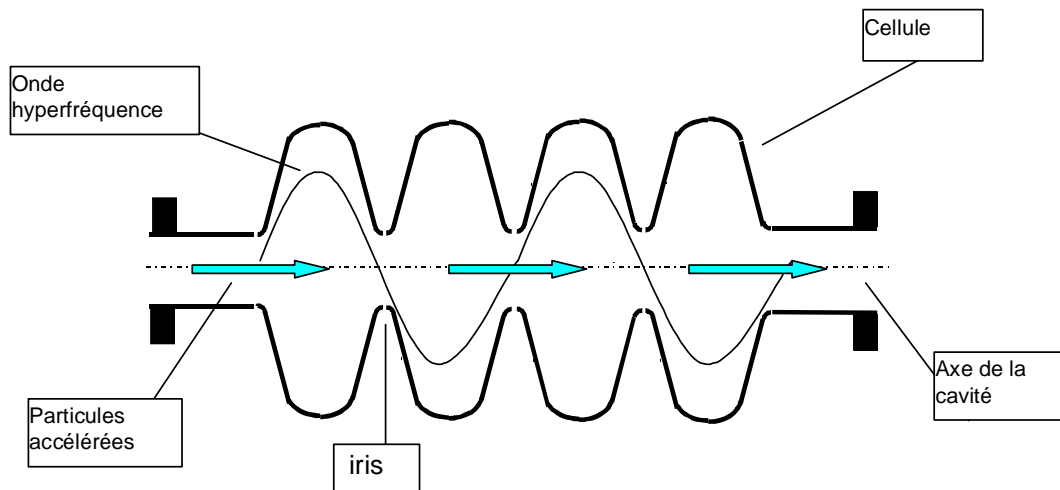
Mon stage s'insère dans un programme plus vaste qui consiste à préparer des échantillons par différents traitements chimiques de surface pour ensuite déterminer, en effectuant des analyses de surfaces, quels paramètres sont modifiés.

En dessous de la température critique  $T_c$ , certains matériaux conduisent le courant continu sans lui opposer de résistance électrique, ce courant n'interagit pas avec le réseau atomique dans lequel il évolue, mais fait apparaître un comportement magnétique particulier : c'est le phénomène de supra conductivité.

Les dissipations sont nulles en courant continu, par contre en hyperfréquence elles évoluent avec le carré de la fréquence.

Le champ électrique est obtenu par l'injection dans la cavité de puissance hyperfréquence, fournie par des oscillateurs de puissance (klystrons).

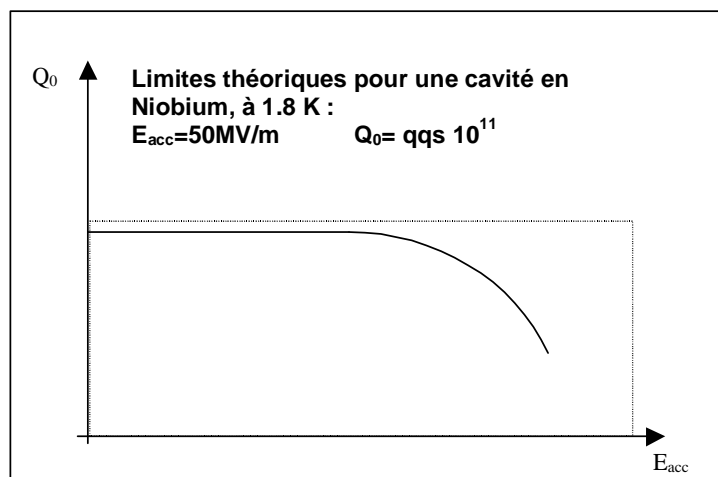
### Schéma d'une cavité supraconductrice



La fréquence de l'onde résonnant dans la cavité dépend de la hauteur  $H$  des cellules. La phase de cette onde dépend de la longueur  $L$ .

Pour régler le bon fonctionnement d'une cavité on ajuste ces deux paramètres très finement.

Mesure des performances : Les deux paramètres importants pour mesurer les performances des cavités sont le coefficient de surtension  $Q_0$  (inversement proportionnel aux pertes) et le champ accélérateur (plus le champ accélérateur est élevé, plus l'accélérateur peut être court : réduction des coûts)



## Généralités

### Les accélérateurs à particules

Ces appareils sont capables d'accélérer des particules chargées en les soumettant à un champ électrique intense. Le faisceau peut ensuite être utilisé de différentes façons dans la recherche ou l'industrie :

En physique des particules ou en physique nucléaire, se sont de "supermicroscopes" chargés de sonder les détails les plus petits de la matière.

En courbant la trajectoire d'un faisceau on obtient un rayonnement dit "synchrotron" qui peut ensuite être utilisé dans de nombreux domaines (étude des matériaux, biologie...).

Ou encore, en bombardant une cible appropriée par des protons, on peut générer un flux de neutrons qui pourraient avoir de nombreuses applications dont la transmutation des déchets nucléaire longue durée.

Il existe également de nombreux accélérateurs industriels qui peuvent avoir des applications aussi variées que la stérilisation des aliments, la fabrication de radioéléments (médecine, pharmacie) ou bien la polymérisation des matières plastiques.

Le principe des premiers accélérateurs était d'appliquer une différence de potentiel entre deux plaques, afin de créer un champ électrique qui accélère les particules chargées (comme dans un poste de télévision).

Pour augmenter l'énergie d'accélération on utilise à présent le champ électrique d'ondes hyperfréquences (HF) résonant dans des structures appelées cavités accélératrices. Les cavités traditionnelles sont fabriquées en cuivre et génèrent beaucoup de pertes thermiques par effet Joule. On ne peut y mettre de puissance qu'une très faible partie du temps.

Pour augmenter le cycle utile et les performances de l'accélérateur, on utilise des cavités supraconductrices en niobium, refroidies par de l'hélium superfluide (1,8 K), qui permettent de supprimer l'effet joule. En hyperfréquence il subsiste cependant une résistance résiduelle (quelques nano-Ohms à quelques dizaines de nano-Ohms), qui se traduit par des pertes cryogéniques que l'on cherche à réduire.

### Les cavités accélératrices

Les cavités supraconductrices sont composées d'un ensemble de cellules (de 1 à 9). La forme de ces cellules est calculée pour que le mode de résonance accélérateur soit tel que le champ électrique maximum soit parallèle à l'axe de la cavité (les particules sont accélérées parallèlement à l'axe de la cavité). en ajustant la position et la phase des paquets de particules, elles voient le champ toujours dans le même sens, et acquièrent une certaine énergie pour chaque cavité résonnante :

$$e \cdot V_a = \int_0^l e \cdot E_z \cdot \sin(\omega_0 \cdot t(z)) dz$$

avec  $V_a$  : tension accélératrice

$E_z$  : champ électrique

$\omega_0/2\pi$  : fréquence de résonance de la cavité



Le DAPNIA, Département d'Astrophysique, de physique des Particules, de physique Nucléaire et de l'Instrumentation Associée, est une branche de la Direction des Sciences de la Matière. Il gère un ensemble de laboratoires et de services spécialisés :

SAP : Service d'Astrophysique  
SPHN : Service de Physique Nucléaire  
SPP : Service de Physique des Particules  
SEA :Service d'Etude des Accélérateurs  
SED :Service d'Etude des Détecteurs  
SEI : Service d'Electronique et d'Informatique  
SIG : Service d'Instrumentation Générale  
SGPI :Service de Gestions des Programmes  
STCM : Service Technique de Cryomagnétisme

Le SEA, service où j'ai effectué mon stage, a pour principale mission d'étudier et de concevoir les prochaines générations d'accélérateurs en relation avec la physique nucléaire et des particules. Les technologies de pointe nécessaires à leur réalisation réclament des compétences multiples dans de nombreux domaines : supra conductivité, hautes fréquences mais aussi vide, cryogénie, physico-chimie, physique des matériaux et physique des surfaces.

## PRESENTATION DU COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE



Depuis sa création en 1945 sous l'impulsion du général de Gaulle, le C.E.A. est chargé de promouvoir l'utilisation de l'énergie nucléaire dans les domaines de la défense nationale, des sciences et de l'industrie.

Les effectifs du CEA sont de 16000 personnes et l'âge moyen est de 44 ans.

Les activités du CEA s'effectuent sur 13 sites, 5 en région parisienne les autres répartis sur toute la France.

Le centre de Saclay a un effectif d'environ 6000 personnes. Son activité se répartit ainsi :

40% de recherche fondamentale

50% de physique appliquée

10% de production

Il héberge plusieurs directions opérationnelles :

DRN : Direction des Réacteurs Nucléaires

DCC : Direction du Cycle du Combustible

DTA : Direction des Technologies Avancées

DSM : Direction des Sciences de la Matière

DSV : Direction des Sciences du Vivant

INSTN : Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires

IPSN : Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire

## REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont participé à l'accomplissement de ce stage et je tiens à remercier tout particulièrement :

M<sup>r</sup> AUNE pour m'avoir permis d'effectuer ce stage dans son service.

M<sup>me</sup> ANTOINE pour m'avoir accueillie et encadrée durant ce stage.

M<sup>r</sup> ASPART pour avoir suivi de près mon étude et pour toutes ces explications sur les traitements chimiques.

M<sup>r</sup> GASSER et M<sup>r</sup> POUPEAU pour leur aide et leur disponibilité.

Et tous les techniciens pour leur accueil chaleureux dans leur service.

Nous remercions aussi M<sup>mes</sup> Alamo et Barcelo, qui ont bien voulu nous accueillir dans le Service de Recherche en Métallurgie Appliquée auprès de leurs installations (MEB) ; ainsi que M<sup>r</sup>. Bataillon du Service Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides pour son aide précieuse et pour nous avoir laissé accès à leur profilomètre 3D.

Remerciements également à M<sup>r</sup>. Baudin du CNRS qui nous a permis de compléter notre étude sur son installation d'EBSP.

Cette première expérience dans le monde de la recherche m'aura laissée un très bon souvenir.



## SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>3</b>
<b>PRESENTATION DU COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.....</b>	<b>4</b>
<b>GENERALITES.....</b>	<b>6</b>
LES ACCELERATEURS A PARTICULES .....	6
LES CAVITES ACCELERATRICES.....	6
SCHEMA D'UNE CAVITE SUPRACONDUCTRICE.....	7
LE NIOBIUM.....	8
PROBLEMATIQUE.....	8
<b>PREPARATION D'ECHANTILLONS PAR POLISSAGE CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE ET CONCEPTION DE NOUVEAUX BAINS D'ATTAQUE DE MATRICES NIOBIUM.....</b>	<b>9</b>
1) LES BAINS "FNP 112" ET "FNS 118".....	9
a) Mécanismes réactionnels des bains d'attaques.....	9
Bilan réactionnel pour les bains FNS et FNP :.....	9
b) Mode opératoire de préparation des bains d'attaques" FNS 118 et FOS".....	11
c) Protocole expérimental d'une attaque chimique.....	11
d) Résultats .....	12
e) Conclusion.....	13
2) ELECTROPOLISSAGE.....	14
a) mécanismes réactionnels.....	14
b)Préparation du bain d'électropolissage.....	14
c) Protocole expérimental d'une attaque.....	15
d) résultats et commentaires .....	15
e) conclusion .....	15
3) CONCEPTION DE NOUVEAUX BAINS D'ATTAQUE : "FOS".....	16
a) mécanismes réactionnels.....	16
b) résultats et commentaires .....	16
c) conclusion.....	17
<b>ANALYSE DE L'ETAT DE SURFACE DES ECHANTILLONS DE NIOBIUM APRES TRAITEMENT CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE.....</b>	<b>18</b>
1) LE PROFILOMETRE .....	18
a) Principe.....	18
b) Expérimentations et résultats.....	19
2) MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, EBSP .....	20
a) principe : .....	20
b) Expérimentations et résultats.....	21
<b>CONCLUSION DU STAGE.....</b>	<b>27</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>28</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>29</b>
1) DIMENSIONNEMENT DES PLAQUES.....	29
2) SCHEMA DU MODE OPERATOIRE DE LA PREPARATION DE BAIN D'ATTAQUE.....	31
3) SCHEMA DU MODE OPERATOIRE D'UNE ATTAQUE CHIMIQUE.....	35
4) SUIVI DES EXPERIENCES DE POLISSAGE FNS ET FNP.....	36
5) SCHEMA DU MONTAGE D'ELECTROPOLISSAGE .....	42
6) PHOTOS DES PLAQUES ATTAQUEES PAR ELECTROPOLISSAGE.....	43
7) REAJUSTEMENT DU BAIN D'ELECTROPOLISSAGE.....	50
8) SUIVI DES EXPERIENCES DE POLISSAGE FOS.....	53
9) PHOTOS DE LA PLAQUE 2 ATTAQUEE PAR LE BAIN FOS 2.....	56
10) EXEMPLES DE DIAGRAMMES DE DIFFRACTION TRAITES.....	58

**ETUDES DE SURFACES DU NIOBIUM UTILISE DANS LA  
FABRICATION DES CAVITES HYPERFREQUENCE  
SUPRACONDUCTRICES**

**Stage effectué du 3 Avril au 23 Juin 2000 au CEA**

**Service d'Etude des Accélérateurs**

**DSM/DAPNIA**

**Centre d'Etude de Saclay**

**91 191 Gif/Yvette Cedex**

**Audrey Bourgois**

**IUT Mesures Physiques**

**Option MCPC**