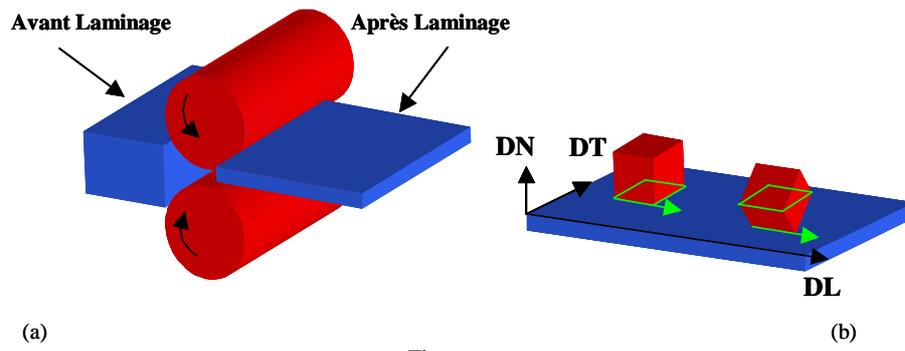


BIBLIOGRAPHIE

- [1] " Proceedings of the 4th workshop on R.F. SUPERCONDUCTIVITY", by K.Saito et al, vol.2, August 1982, Tsukuba, Japan.
- [2] "Handbook of Chemistry and Physics", 47th edition, 1966-1967, p. B200.
- [3] "Journal of Inorganic Chemistry ", O.L. Keller, vol.2, 1962, p.783.
- [4] " Fiche toxicologique n°6, Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses", INRS, édition 1997.
- [5] "The Chemistry of Nb and Ta, Topics in inorganic and general Chemistry (monograph 10)", F.Fairbrother, 1967, p.63.
- [6] "Contribution à l'étude de l'électropolissage. Application au traitement de surface d'alliages métalliques utilisés dans les centrales nucléaires: inconel 600, 308L et 316L", thèse de Laurence Gasse, Chap.1, 1995, p.18.
- [7] "Etudes de surfaces du niobium utilisé dans la fabrication des cavités hyperfréquence supraconductrices", Audrey Bourgois, avril-juin 2000, rapport interne du CE Saclay.
- [8] "La microscopie à imager les orientations: un outil pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins", Thierry Baudin et Richard Penelle.
- [9] "Oxidation of epitaxial Nb(110) films : oxygen dissolution and oxide formation", Olav Hellwig, Thèse, Bochum (Germany), avril 2000



Figure

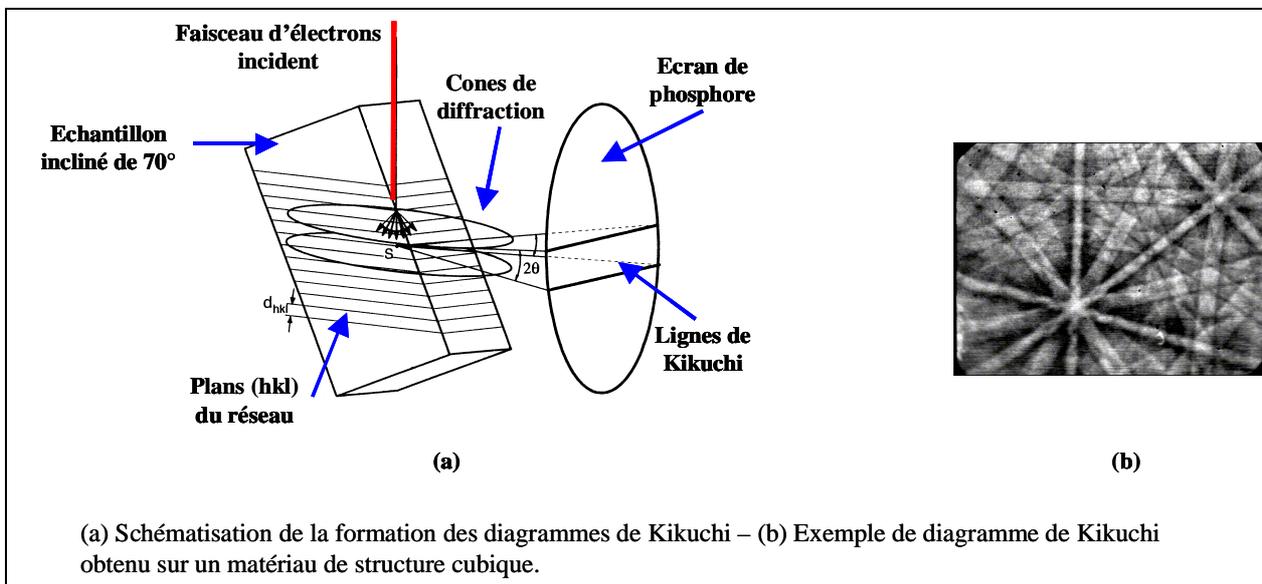
(a) schématisation du laminage

(b) exemple d'un cristal (001)[100] et d'un cristal (110)[001] dans le repère de la tôle laminée (DL, DT, DN)
 DL : Direction de Laminage, DT : Direction Transverse et DN : Direction normale au plan (DL, DT).

ANNEXE 9 : PRINCIPE DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE UTILISEE : LA MICROSCOPIE A IMAGER LES ORIENTATIONS (d'après [8]).

Si un matériau est bombardé par faisceau d'électrons incidents, les signaux réémis sont de différentes natures. Les signaux sont des électrons secondaires, des photons, des RX résultant des transitions électroniques, des électrons rétrodiffusés...Ce sont ces derniers qui sont utilisés pour caractériser l'orientations cristallographique des grains et qui permettent de faire de la microscopie à imager les orientations.

Lorsque les électrons frappent un matériau, ils forment une source ponctuelle divergent d'électrons qui sont diffusés. Ces électrons qui diffusent sont alors diffractés par les plans cristallins qui satisfont la loi de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$). L'espace des électrons diffractés est un cône dont l'axe est normal aux plans diffractants (en fait deux cônes sont générés). Les diagrammes d'électrons diffractés, ainsi obtenus sont des diagrammes de bandes de Kikuchi.



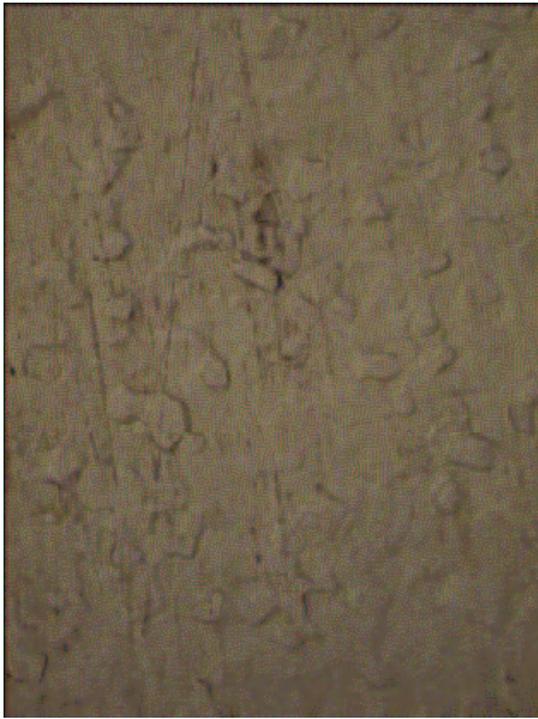
Une indexation des diagrammes de diffraction permet de réaliser la microscopie à imager les orientations. Cette technique consiste à mesurer un nombre important d'orientations cristallographiques pour pouvoir reconstruire la microstructure de l'échantillon analysé.

Les modes de reconstructions utilisés sont:

-Un niveau de gris (indice de qualité : IQ) est affecté à chaque point en fonction de la qualité des lignes de Kikuchi. Si le diagramme est de bonne qualité, le point est blanc et si au contraire, il est de mauvaise qualité, le point est noir.

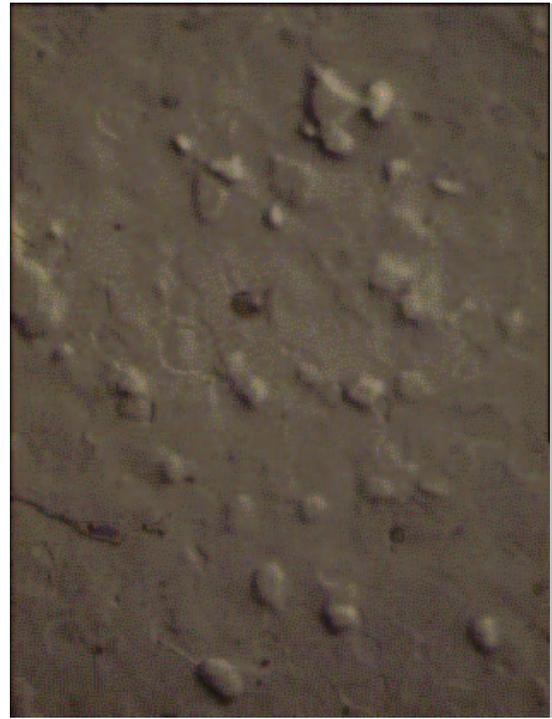
-La microstructure peut être reproduite grâce aux joints de grains.

-Une couleur est affectée à chaque point en fonction de son orientation cristallographique. On regarde l'orientation des dn , normale à l'échantillon, qui correspond aux plans $\{hkl\}$, ou bien dl , sens long du laminage, ou par extension sens long de l'échantillon, dans ce cas on obtient les directions $\langle uvw \rangle$.



Echantillon de niobium électropolis (x 100)

T = 414 min. soit 6 h 54 min.



Echantillon de niobium électropolis (x 100)

T = 531 min. soit 8 h 51 min.



Echantillon de niobium electropolis (x 100)

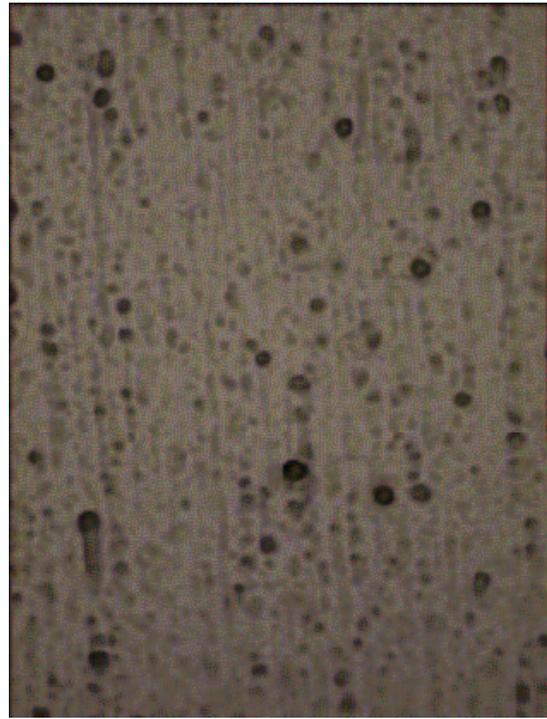
T = 611 min. soit 10 h 11 min.



Echantillon de niobium électropolis (x 100)

T=714 min. 11 h 54 min.

**ANNEXE 8: PHOTOS DES
ECHANTILLONS DE NB AU COURS
DE L'ELECTROPOLISSAGE.**



Echantillon de niobium électropolis (x 100)

T = 190 min. soit 3 h 10 min.



Echantillon de niobium électropolis (x100)

T = 265 min. soit 4 h 25 min.

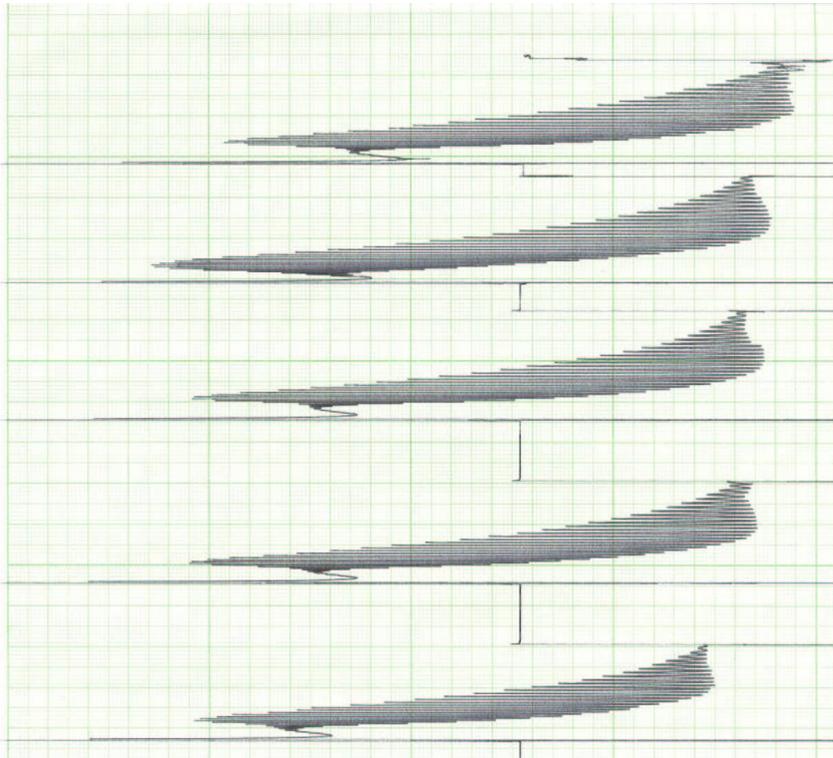


Echantillon de niobium electropolis (x 100)

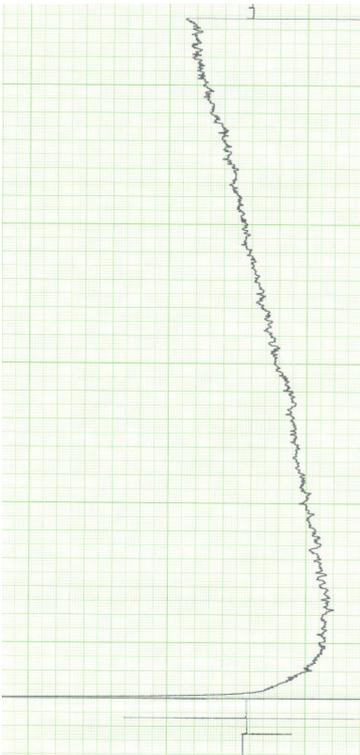
T = 343 min. soit 5 h 43 min.

ANNEXE 7 : COURBES D'ELECTROPOLISSAGE .

Courbes d'électropolissage en système statique



Courbes en système dynamique



ANNEXE 6 : DIFFERENTS SYSTEMES DE POLISSAGE.

- Polissage électrochimique statique

L'électropolissage utilisé est un système statique, c'est à dire qu'elle se passe sans agitation pendant que la tension est imposée. En effet, l'électropolissage se passe de la manière suivante :

Tout d'abord, une tension de 8 à 10 Volt est imposée (selon la surface de l'échantillon) pendant 2 à 3 minutes. On peut observer des oscillations dues à la formation et à la solubilisation de l'oxyde Nb_2O_5 .

Puis, avant que les oscillations ne s'amortissent la tension est stoppée et l'agitation est mise en marche pendant 5 minutes (complexation du Nb_2O_5 par HF et/ou H_2SO_4).

Enfin, l'agitation est arrêtée et on attend 30 secondes(élimination des bulles d'hydrogène) avant de recommencer les opérations.

Ces différentes opérations sont répétées jusqu'à obtention d'une surface bien plane et présentant de gros grains.

- Polissage électrochimique dynamique

Mais cette technique est très contraignante. Les Japonais du laboratoire KEK, utilisent aussi l'électropolissage mais en dynamique, le système est en permanence agité. Il n'est alors plus nécessaire d'arrêter puis de remettre en marche l'agitation. Cette technique en continu fonctionne très bien mais il faut apporter quelques modifications au système initial.

Ces modifications sont les suivantes :

Si on lance directement la manipulation en système agiter, les bulles d'hydrogène se fixent sur l'échantillon se qui provoque l'apparition de piqûres sur la matrice de niobium. Deux solutions sont donc possibles: soit une première séquence en système statique puis le reste de l'électropolissage en dynamique, soit la mise en place d'une plaque de téflon percée de trous, entre l'électrode de platine et les échantillons, qui permet de commencer directement en dynamique. Cette plaque empêchera les bulles d'hydrogène de venir près des échantillons et de perturber l'électropolissage en détruisant le film interfacial.

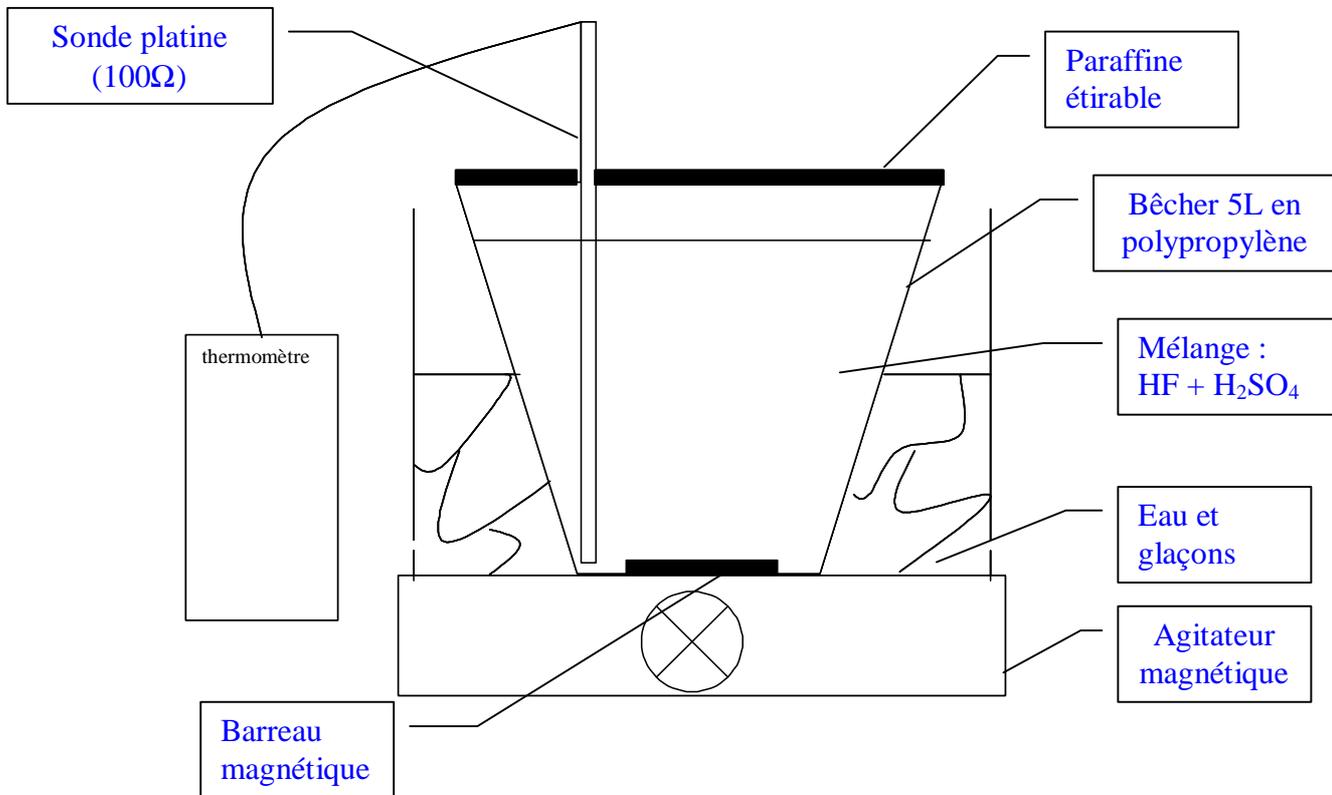
Utilisation d'un porte échantillon plus grand et en matériau Nb permettant d'électropolir deux échantillons à la fois. Le porte échantillon étant plus grand, le rapport des surfaces $S_{Cathode} / S_{Anode}$ est ainsi plus petit, ce qui est préférable.

- Polissage chimique classique

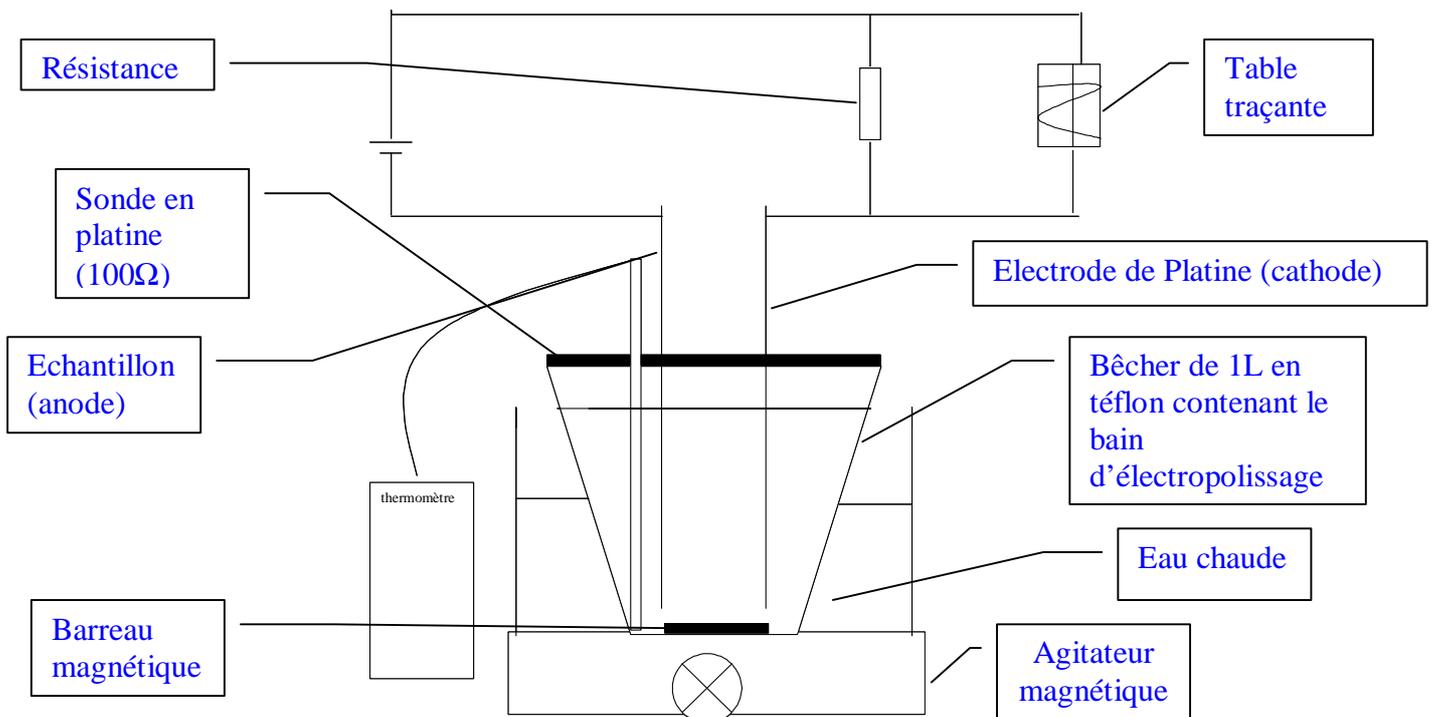
Mais ces techniques d'électropolissage sont très lourdes à mettre en place, c'est pourquoi la chimie classique est donc plus souvent utilisée. Les pièces à polir sont donc plongées dans un bain de polissage chimique constitué d'acide fluorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide nitrique. Dans cette méthode, l'oxydation du Nb est réalisée par l'acide nitrique.

ANNEXE 5 : SCHEMAS DES MONTAGES

A : Schéma du montage utilisé lors de la fabrication du bain d'électropolissage.



B : Schéma du montage relatif à l'électropolissage d'échantillons de niobium.



ANNEXE 4 : CONCENTRATION EN H⁺ REELLE DU BAIN D'ELECTROPOLISSAGE

Utilisation d'un pHmètre Metrohm 716 DMS.

Dosage avec une solution de NaOH à 0.1 mol. L⁻¹ ± 0,5 %.

Pipetage de la solution avec une pipette de 100 µL ± 0,8 %.

Burette automatique de 20,000 ± 0.03 mL.

- 3 dosages sont effectués : $V_{eq1} = 30,026$ mL,
 $V_{eq2} = 29,409$ mL,
 $V_{eq3} = 30,271$ mL,

donc, $V_{eq} = 29,902 \pm 0,045$ mL

- Concentration d'ions H⁺ dans le bain :

$$C_A V_A = C_B V_B$$

$$C_A = [H^+]_{tot} = (C_B V_B) / V_A$$

$$\begin{aligned} \text{A.N.: } [H^+]_{tot} &= (0,1 \times 29,902) / 0,1 \\ &= 29,902 \text{ mol. L}^{-1} \end{aligned}$$

- Précision sur la mesure :

$$\log C_A = \log C_B + \log V_B - \log V_A$$

$$dC_A / C_A = dC_B / C_B + dV_B / V_B - dV_A / V_A$$

$$\Delta C_A / C_A = \Delta C_B / C_B + \Delta V_B / V_B + \Delta V_A / V_A$$

$$\Delta C_A = C_A [\Delta C_B / C_B + \Delta V_B / V_B + \Delta V_A / V_A]$$

$$\text{A.N.: } \Delta C_A = 29,902 [0,0005 / 0,1 + 0,045 / 29,902 + 0,8 / 100]$$

$$\Delta C_A = 0,434$$

Donc $[H^+]_{tot} = 29,902 \pm 0,434$ mol. L⁻¹

Concentrations d'ions H⁺ dans le bain constitué :

Le volume total du bain est de 5 L (V_t). Il est constitué de 4250 mL (V₁) de H₂SO₄ et de 750 mL (V₂) de HF.

Concentration de H₂SO₄ :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{bain}} = ([\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{sol}} \times V_1) / (V_t)$$
$$\text{A.N.: } [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{bain}} = (17,78 \times 4250) / (5000)$$
$$= 15,11 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration de HF :

$$[\text{HF}]_{\text{bain}} = ([\text{HF}]_{\text{sol}} \times V_2) / (V_t)$$
$$\text{A.N.: } [\text{HF}]_{\text{bain}} = (23,153 \times 750) / (5000)$$
$$= 3,47 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration totale d'ions H⁺ dans le bain constitué :

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] \times 2 + [\text{HF}]$$
$$\text{A.N.: } [\text{H}^+] = 15,11 \times 2 + 3,47$$
$$= 33,69 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentrations d'eau dans le bain constitué :

Concentration d'eau dans la solution de H₂SO₄ :

$$[\text{H}_2\text{O}]_1 = (d \times p') / M$$
$$\text{A.N.: } [\text{H}_2\text{O}]_1 = (1835 \times 0,05) / 18$$
$$= 5,10 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration d'eau dans la solution de HF :

$$[\text{H}_2\text{O}]_2 = (d \times p') / M$$
$$\text{A.N.: } [\text{H}_2\text{O}]_2 = (1130 \times 0,59) / 18$$
$$= 37,04 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration d'eau dans le bain constitué :

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{bain}} = ([\text{H}_2\text{O}]_1 \times V_1 + [\text{H}_2\text{O}]_2 \times V_2) / (V_t)$$
$$\text{A.N.: } [\text{H}_2\text{O}]_{\text{bain}} = (5,10 \times 4250 + 37,04 \times 750) / 5000$$
$$= 9,90 \text{ mol. L}^{-1}$$

ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS THEORIQUES DU BAIN D'ELECTROPOLISSAGE

Concentrations d'ions H⁺ dans les solutions mères commerciales :

Titrages des solutions :

H₂SO₄ : Densité : 1,83-1,84 soit d = 1,835

Pureté : p = 95 % minimum, (H₂O, p' = 5 %)

Masse molaire : M = 98,07 g.mol⁻¹

HF : Densité : d = 1.13

Pureté : 40 %-42 % soit p= 41%, (H₂O, p' = 59 %)

Masse molaire : M = 20,01 g.mol⁻¹

Concentration de H₂SO₄ dans la solution mères :

Pour 1 L de H₂SO₄ :

$$m = d \times 1000$$

$$\text{A.N.: } m = 1,835 \times 1000$$

$$= 1835,00 \text{ g}$$

Masse de H₂SO₄ dans la solution :

$$m' = m \times p$$

$$\text{A.N.: } m' = 1835,00 \times 0,95$$

$$= 1743,25 \text{ g}$$

Concentration :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{sol}} = m' / (M \times V)$$

$$\text{A.N.: } [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{sol}} = 1743,25 / (98,07 \times 1)$$

$$= 17,78 \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration de HF dans la solution mère:

Pour 1 L de HF :

$$m = d \times 1000$$

$$\text{A.N.: } m = 1,13 \times 1000$$

$$= 1130,00 \text{ g}$$

Masse de HF dans la solution :

$$m' = m \times p$$

$$\text{A.N.: } m' = 1130,00 \times 0,41$$

$$= 463,30 \text{ g}$$

Concentration :

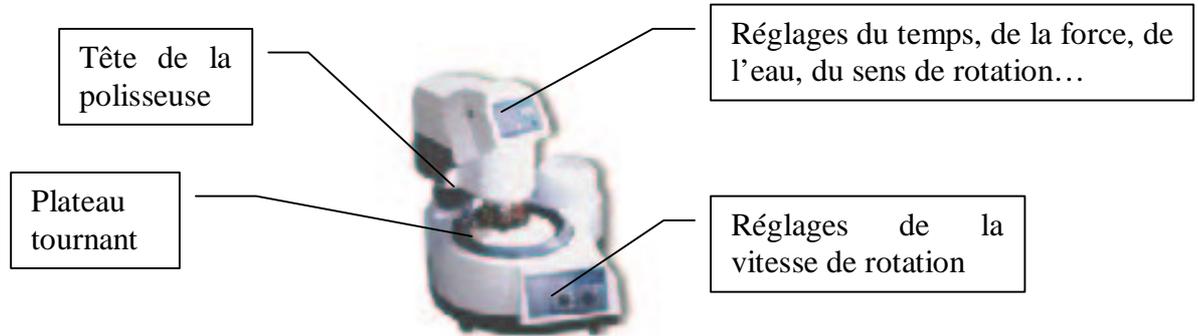
$$[\text{HF}]_{\text{sol}} = m' / (M \times V)$$

$$\text{A.N.: } [\text{HF}]_{\text{sol}} = 463,30 / (20,01 \times 1)$$

$$= 23,153 \text{ mol. L}^{-1}$$

ANNEXE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTALE DU POLISSAGE MECANIQUE.

La polisseuse utilisée est une Buehler® Phoenix Bêta.



Les principaux réglages utilisés pour polir les échantillons de niobium sont les suivants :

Temps : 1 à 2 min

Type de force : simple

Valeur de la force : 15 N

Sens de rotation du plateau par rapport au porte échantillon : sens contraire

Utilisation d'eau : oui

Vitesse de rotation : 300 à 400 tours par minute

Le niobium étant un matériau très ductile, la gamme de polissage a été déterminée de façon à obtenir le meilleur polissage possible, sans abîmer la surface (éviter la formation de rayures).

Série papier SiC : 320, 500, 800, 1200, 3000.

Il est impératif de bien rincer les échantillons entre chaque changement de papier puis de les essuyer.

Diamant : 3 μm sur tapis dur, pendant 1 min

3 μm sur tapis mou, pendant 1 min

Polissage mécano chimique : alumine colloïdale sur feutre

Mélange : 15 % de H_2O_2 et 2 % d'ammoniaque à l'alumine.

Une fois le polissage terminé, les échantillons doivent être brillant comme des miroirs, ce sont alors des poli-miroirs.

ANNEXE 1 : POURQUOI TRAVAILLER SOUS SORBONNE VENTILEE?

Toxicité de l'acide fluorhydrique sur l'homme :

Le fluorure d'hydrogène ou ses solutions concentrées produisent des brûlures caustiques immédiates de la peau et des muqueuses en contact. [...]L'exposition au fluorure d'hydrogène gazeux ou à des aérosols de solutions aqueuses provoque une irritation des muqueuses oculaires et respiratoires: hyperhémie conjonctivale, larmoiement, toux, dyspnée...[...]Au cours des heures suivantes se constituent des brûlures chimiques cutanées, oculaires et respiratoires. Il faut craindre la survenue retardée d'un œdème pulmonaire lésionnel. [4]

Réaction d'oxydation du niobium :



Supposons que 1g de Nb soit consommé :

Soit n le nombre de mole de Nb dans 1g :

$$M = n \times M, \text{ donc } n = m / M$$

$$\text{A.N.: } n = 1 / (92,90638)$$

$$n = 0,01076 = 10,76 \text{ mmol}$$

D'après la réaction (1), 1mole de Nb attaquée génère 5/2 moles de H₂; il vient alors :

$$n_{\text{Nb}} = 5/2 n_{\text{H}_2}$$

$$\text{A.N.: } n_{\text{H}_2} = 26,91 \text{ mmol}$$

Le volume de H₂ dégagé est donc de :

$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times V_m$$

$$\text{A.N.: } V_{\text{H}_2} = 0,603 \text{ L} = 603,0 \text{ mL}$$

Cet important volume de H₂ (gaz explosif) nécessite d'être évacué ; les tests d'électropolissage s'effectueront en conséquence sous sorbonne ventilée.

CONCLUSION GENERALE

Ce stage, a permis d'étudier la préparation de surface d'échantillon de niobium par électropolissage. De plus, il a été montré que l'utilisation de l'électropolissage en dynamique était possible, moyennant certaines précautions (filtre téflon ou démarrage en statique), ce qui permet de rendre le procédé moins contraignant.

D'autre part, les expériences d'analyses de surface conduites jusqu'à présent avec l'EBSF ne permettent pas de conclure sur son efficacité. Malgré son utilisation devenue courante pour l'étude des microstructures, il semblerait que cette technique ne soit pas adaptée à notre cas particulier.

Comme dans le cas du 1^{er} échantillon, on n'observe que très peu de variations significatives sur quelques grains. Il semblerait donc que la technique ne soit pas assez sensible pour nous permettre d'obtenir les informations souhaitées.

4. Conclusion

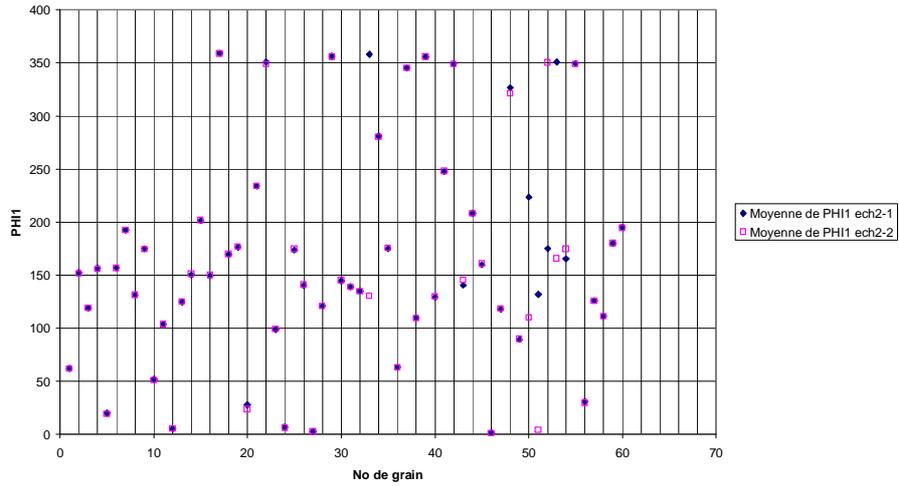
Nous avons essayé de voir s'il était possible d'utiliser l'EBSF pour mettre en évidence des différences d'états de contraintes liées à la préparation de surface.

Les deux échantillons ne possèdent que très peu de grains qui présentent une différence significative. De plus, un problème d'interprétation n'est pas à écarter.

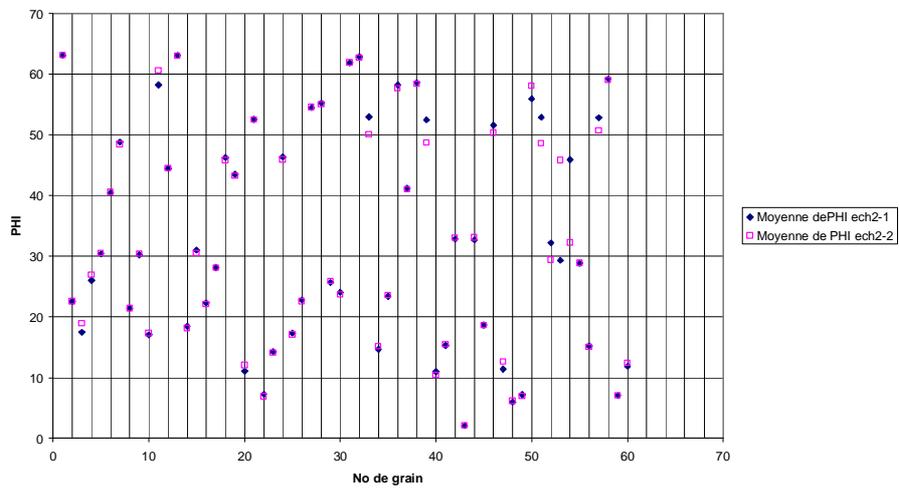
La faible proportion de points significatifs semble exclure que cet effet soit à l'origine des phénomènes observés sur les cavités HF (échauffement généralisé à haut champ). Il est également possible que la technique ne soit pas assez sensible, soit parce que les contraintes superficielles restent trop faibles pour être détectées, soit parce que l'information de « surface » est trop diluée dans le volume exploré.

Les résultats obtenus ne permettent pas encore de tirer des conclusions claires, il est donc nécessaire d'obtenir des résultats complémentaires.

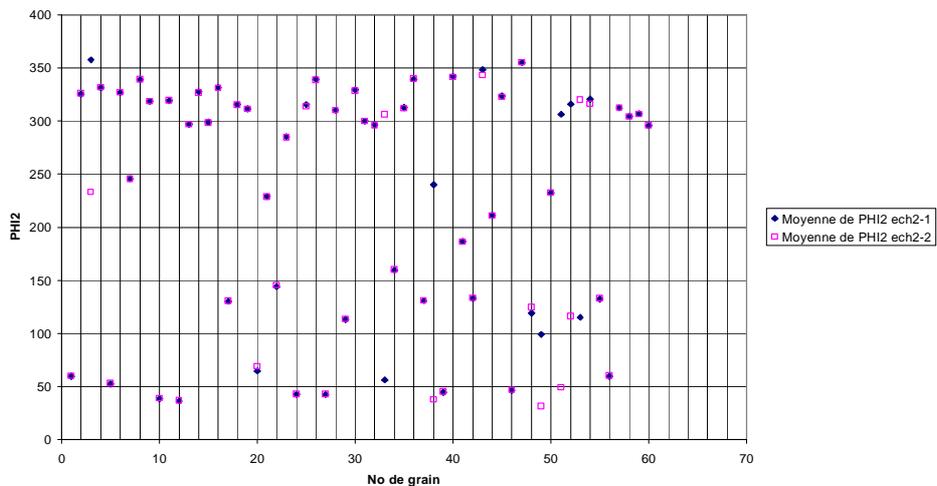
MOYENNE DE PHI1 EN FONCTION DU NO DE GRAIN



MOYENNE DE PHI EN FONCTION DU NO DE GRAIN



MOYENNE DE PHI2 EN FONCTION DU NO DE GRAIN



Graphiques finals(2) présentant la variation des angles ϕ_1 , ϕ et ϕ_2 (valeurs moyennes) entre l'échantillon2-1 et l'échantillon2-2. NB : Ecart type $\leq 0.5^\circ$

29 grains présentent des valeurs de ϕ_1 , de ϕ ou de ϕ_2 qui varient entre l'électropolissage et le polissage chimique, dont 8 qui montrent des variations de ϕ_1 , de ϕ , et de ϕ_2 (7, 18, 23, 31,...).

Cependant, après avoir étudié ces différents grains possédant des variations d'angles et après avoir exploité les données (éliminations de points douteux, recherche d'angles équivalents...), le nombre de grains présentant des variations d'angles significatives n'est plus que de 8, dont 3 possédant des variations sur ϕ_1 , ϕ et ϕ_2 .

D'où viennent les modifications observées ?

Il ne peut pas s'agir d'une simple rotation de l'échantillon : on observerait alors le même déplacement sur tous les grains (sur ϕ_1).

-Certaines orientations cristallines peuvent subir une attaque qui n'est pas parallèle à la surface de l'échantillon, ou bien être plus sensible aux contraintes, comme on cherche à le mettre en évidence.

-Enfin, il n'est pas exclu que les distorsions observées proviennent de la mesure elle-même.

A ce stade, il n'est pas possible de tirer des conclusions claires ; il est nécessaire d'obtenir des résultats complémentaires.

3. Etude du second échantillon.

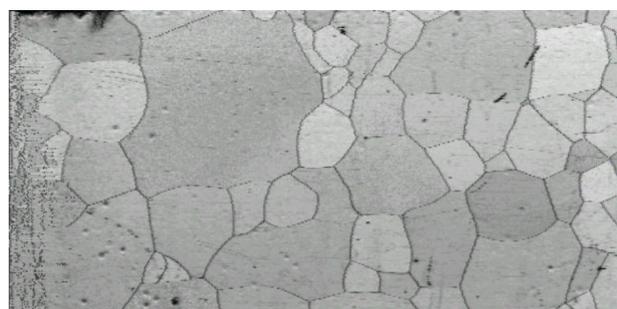
Le second échantillon est un échantillon qui a été électropolé puis qui a subi un étuvage à environ 110°C pendant 48 heures. Ce traitement appliqué aux cavités permet d'obtenir des résultats records. On sait qu'il détériore la couche d'oxyde et joue sur la migration des oxygènes interstitiels, mais sans que le mécanisme exact soit connu.

Comme le premier échantillon, un premier cliché est pris avant l'étuvage (cliché2-1) puis un second après (cliché2-2). Mais dans ce cas, puisqu'il n'y a pas d'attaque, l'orientation des faces cristallines ne change pas.



2250.0 µm = 90 steps IQ 39.7...466.7

a) échantillon électropolé



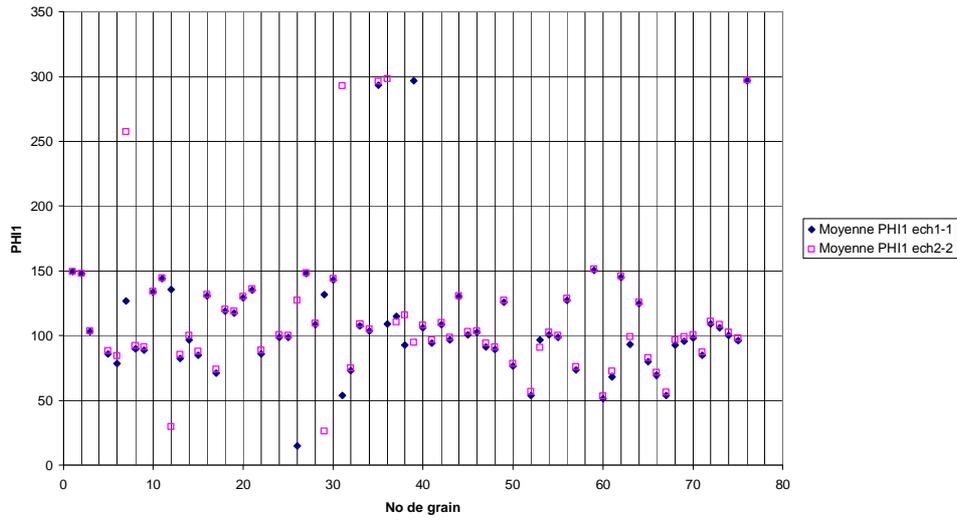
2250.0 µm = 90 steps IQ 50...471.8

b) échantillon électropolé + étuvage

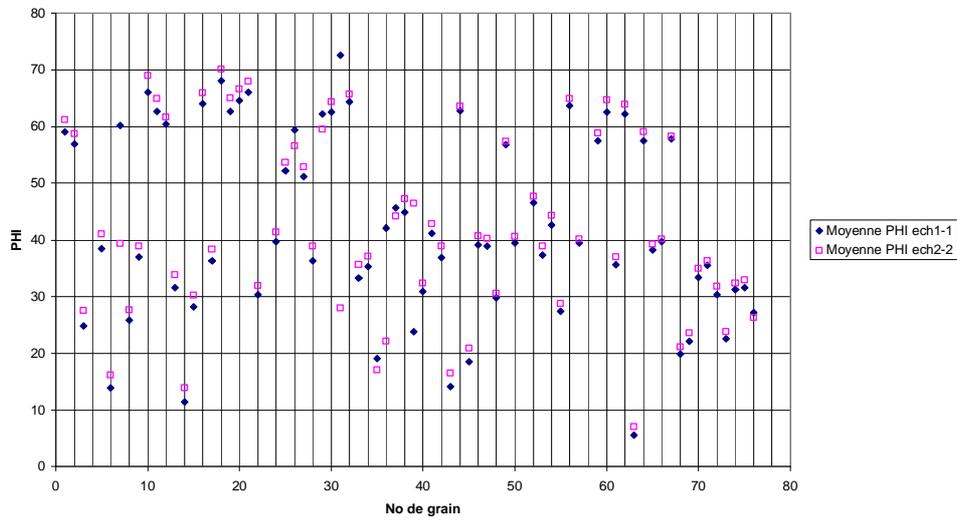
Figure e : diagrammes en indice de qualité

On observe bien une légère variation dans les indices de qualité, mais pas de distorsion. La distorsion observée sur l'échantillon 1 était donc bien due à l'attaque chimique (les joints de grains ne sont pas nécessairement perpendiculaires à la surface de l'échantillon) ; ce n'était pas un artéfact de mesure.

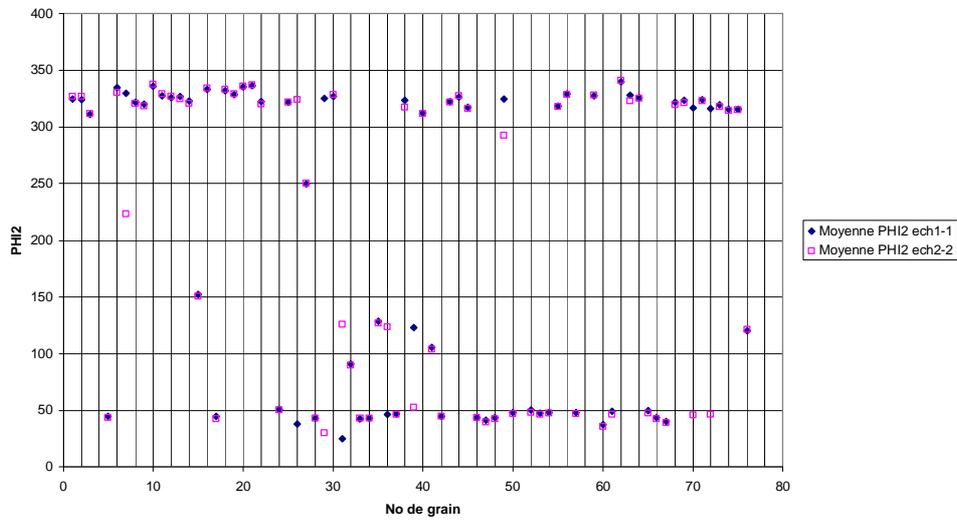
MOYENNE DE PHI1 EN FONCTION DU NO DE GRAIN



MOYENNE DE PHI EN FONCTION DU NO DE GRAIN



MOYENNE DE PHI2 EN FONCTION DU NO DE GRAIN



Graphiques (1) présentant la variation des angles ϕ_1 , ϕ et ϕ_2 (valeurs moyennes) entre l'échantillon1-1 et l'échantillon1-2.NB :Ecart type $\leq 0.5^\circ$.

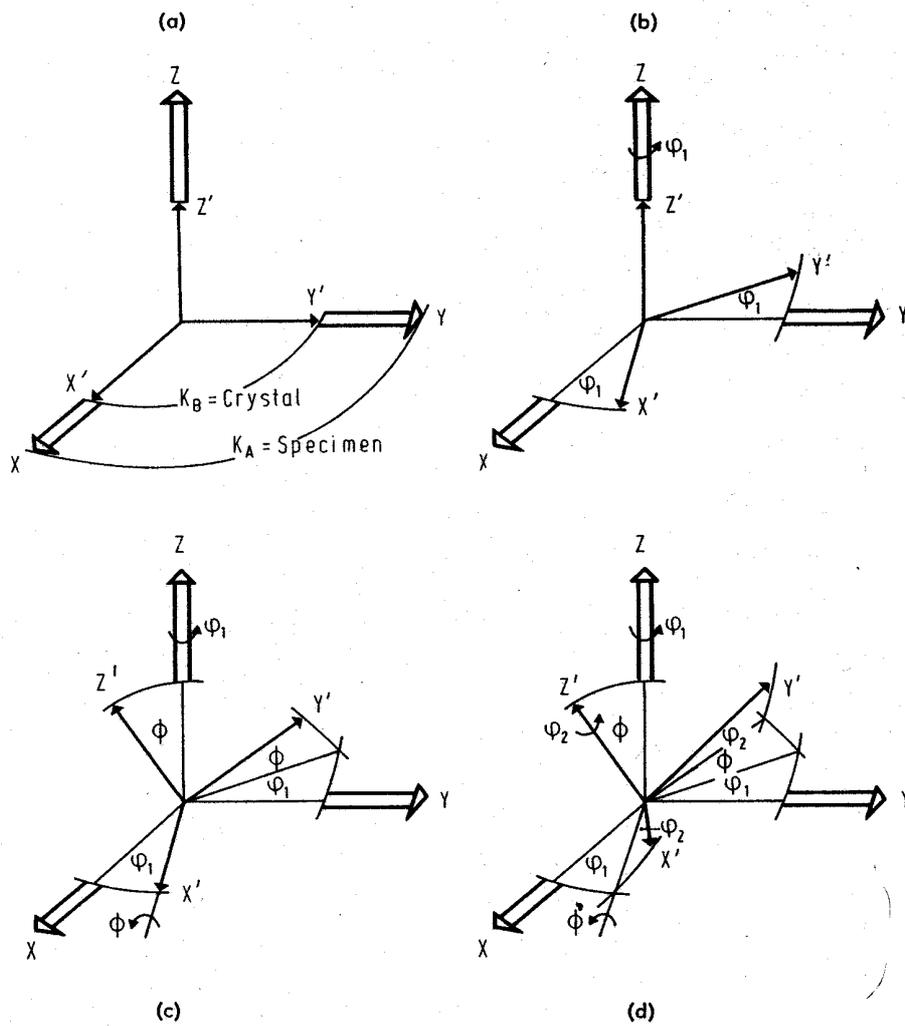


Figure d : définition des angles d'Euler d'un cristallite par rapport au référentiel échantillon (specimen)

Commentaires :

Les deux clichés sont alors comparés. Les premières observations montrent que certains grains ont changé de couleur (grain 42, 44 ...) et une légère distorsion est observable. D'autre part, certains grains ne sont pas analysables car l'indexation de leurs diagrammes de Kikuchi est trop complexe. Donc les grains qui présentent trop de variations de couleurs ne seront pas pris en compte (grain 4, 23, 51, 58).

Remarque : certains grains semblent avoir changé d'orientation ; ce qui n'a pas de signification physique (il s'agit toujours du même grain dans le même échantillon). En fait, cela provient du logiciel d'analyse, qui par construction, interprète les différences observées comme des rotations.

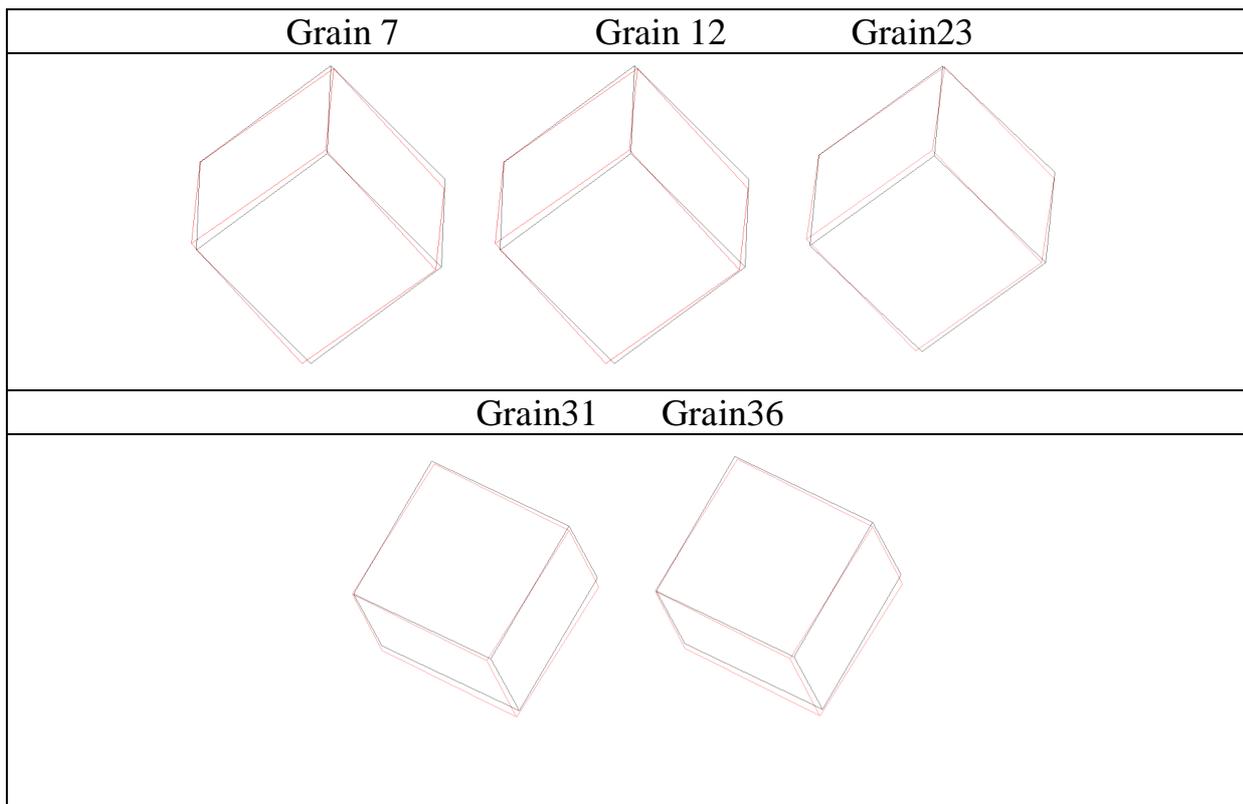


Figure c : exemples de représentation des mailles (mailles cubiques) orientées de grains de niobium (cube rouge : représentation avant le polissage chimique ; cube noir : représentation après le polissage chimique)

Pour savoir si ces résultats sont significatifs, on observe les variations moyennes des angles φ_1 , φ , φ_2 . Pour cela on prend 5 points différents par grains.

φ_1 , φ , φ_2 sont les angles d'Euler. Ils correspondent à l'orientation du grain, qu'ils définissent, par rapport à la surface de l'échantillon (voir figure d).

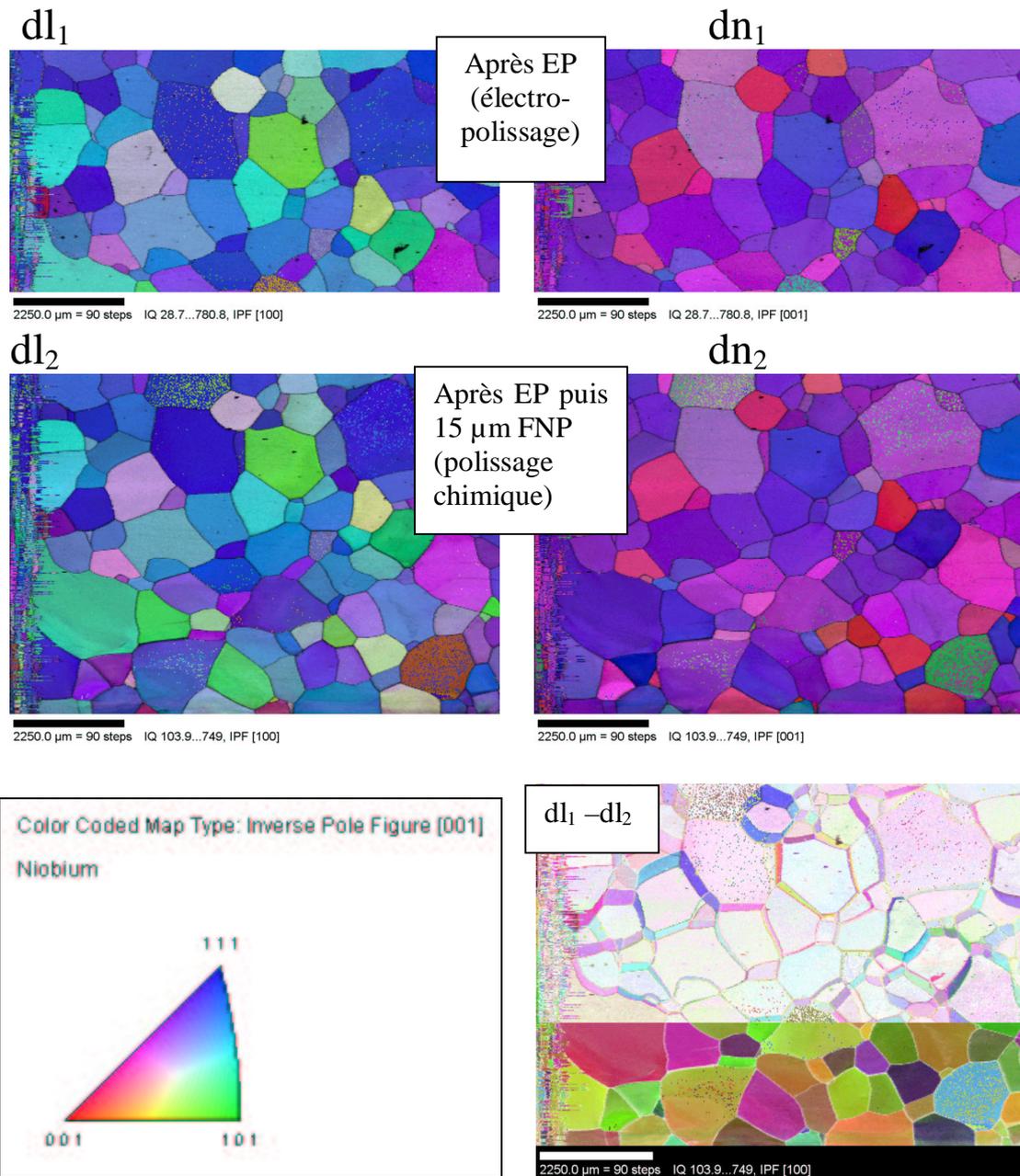


Figure a :Clichés de l'échantillon de niobium, avant et après le polissage chimique, montrant l'orientation cristallographique des grains.

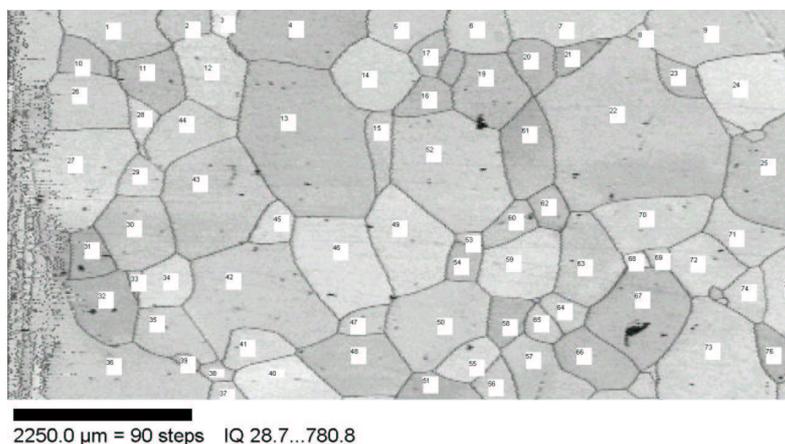


Figure b :Surface de l'échantillon de niobium après électropolissage. (diagramme en I.Q.)

ANALYSES DE SURFACE DES EPROUVETTES DE NIOBIUM AYANT SUBIES DES TRAITEMENTS DE SURFACE DIFFERENTS.

Des analyses effectuées récemment [7, 9], laissent soupçonner des modifications de la surface pour des traitements de surface différents, et l'existence d'une sursaturation en oxygènes interstitiels près de l'interface oxyde-métal. Pour confirmer ces résultats, une étude complémentaire et plus approfondie est nécessaire.

Une technique d'analyse l'EBSP (electron backscattering patterns) ou « microscopie à imager les orientations » permet en théorie [8] d'avoir accès à l'état de contrainte des matériaux. De plus, du fait de la faible pénétration des électrons (comparés aux rayons X) seule une faible portion de la surface (environ 1000Å de profondeur) est explorée. L'oxyde, amorphe, ne crée pas de diagramme de diffraction.

Cette technique semble donc toute indiquée pour comparer les états de surface des échantillons et de mettre en évidence l'existence de contraintes superficielles.

Cependant, l'EBSP est encore rarement utilisé pour faire ce type d'analyse. Les résultats sont donc difficiles à interpréter, car les logiciels de traitement ne sont pas prévus pour ce cadre particulier.

1. Technique d'analyse utilisée.

Les paramètres de texture morphologique (taille et forme des grains) et texture cristallographique (distribution spatiale de l'orientation des grains) ont une influence sur les propriétés physiques du matériau. L'EBSP permettra d'étudier ces paramètres à partir d'une indexation des diagrammes de diffraction obtenus dans un microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique est aussi appelée microscopie à imager les orientations et est décrite plus en détail en annexe 10.

Les modes de reconstructions utilisés sont:

- Soit un niveau de gris (IQ, Indice de Qualité) est affecté à chaque point en fonction de la qualité des lignes de Kikuchi. Si le diagramme est de bonne qualité, le point est blanc et si au contraire, il est de mauvaise qualité, le point est noir. La microstructure peut être reproduite grâce à la visualisation des joints de grains.

- Soit une couleur est affectée à chaque point en fonction de son orientation cristallographique. On regarde l'orientation des dn , normale à l'échantillon, qui correspond aux plans $\{hkl\}$, ou bien dl , sens long du laminage, ou par extension sens long de l'échantillon, dans ce cas on obtient les directions $\langle uvw \rangle$ (voir annexe 10).

2. Etude du premier échantillon.

Un premier cliché de l'échantillon est réalisé après un électropolissage (cliché 1-1), puis un second est pris sur le même échantillon après un polissage chimique classique, FNP 112, de 15 μm (cliché 2-2).

Les oscillations s'amortissent peu à peu et une couche noire se forme à la surface des échantillons.

Au bout de 531 minutes, une nette amélioration de la surface de l'échantillon est remarquée (voir annexe 8). Les rayures dues au polissage mécanique ont disparu. Après 714 minutes d'attaque, l'état de surface s'avère satisfaisant. Mais, les grains de niobium se révèlent peu à peu (voir annexe 8, dernière photo).

6. Conclusion.

L'électropolissage en statique, c'est à dire sans agitation lors de la phase de formation de l'oxyde de niobium, est une méthode qui permet d'obtenir de très bons résultats de surfaces. Malheureusement, cette technique est contraignante. En effet, la tension doit être imposée pendant 2 ou 3 minutes, puis arrêtée pendant 5 minutes et remise ensuite en route (voir annexe 6).

Les Japonais du laboratoire de KEK¹, utilisent aussi l'électropolissage mais en dynamique, c'est à dire que le système est en permanence agité. Cette méthode donne également de bons résultats et a été appliquée aux cas des petits échantillons (1x2 cm) après modification du montage (voir annexe 6).

Mais ces techniques restent très lourdes à mettre en œuvre, aussi bien au niveau du montage que du temps requis au polissage d'une éprouvette de niobium (plusieurs heures). De plus, le dégagement d'hydrogène peut s'avérer dangereux. C'est pourquoi le polissage chimique est le plus souvent employé (voir annexe 6).

¹ KEK : Laboratoire Japonais de Physique des Particules se situant à Tsukuba.

Le film interfacial va opposer différentes résistances électriques aux abords de l'éprouvette de niobium. Ces résistances sont liées aux défauts de surface de l'échantillon (creux et bosses).

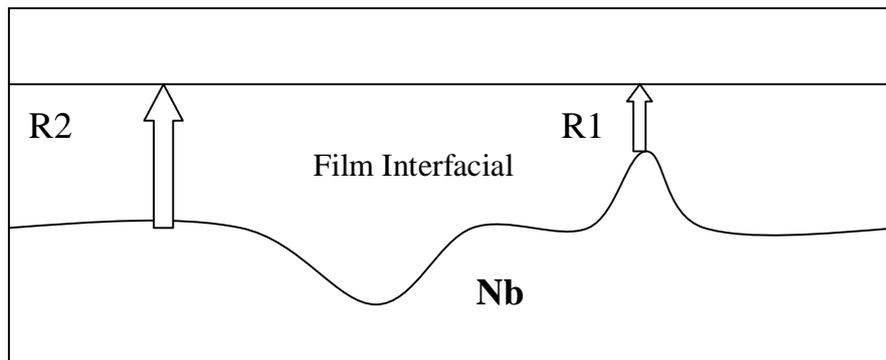


Schéma du film interfaciale et des différentes résistances électriques qu'il oppose à l'échantillon de Nb

R1 étant plus faible que R2, le courant de dissolution va principalement passer par R1. Le défaut lié à R1 va donc s'atténuer. Ce phénomène se poursuivra jusqu'au moment où toutes les différences de relief ne seront plus présentes et conduira au polissage effectif de la surface.

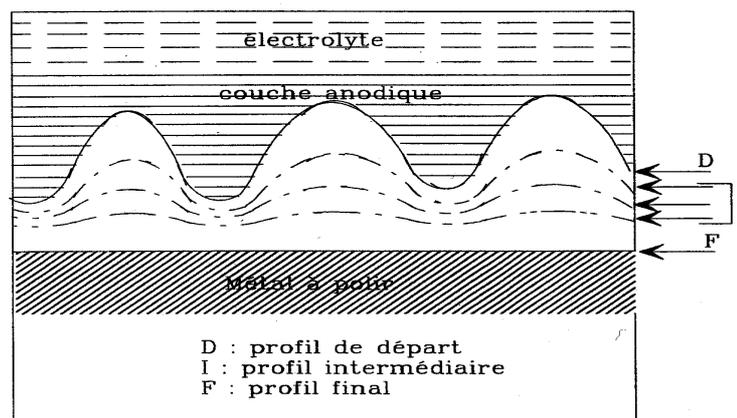


Schéma du film interfacial (couche anodique) en présence d'une surface rugueuse. [6]

Les polymères qui entrent dans la structure de ce film interfacial se forment généralement en présence de peu d'eau.

Remarque : il est très difficile de connaître précisément la composition de ce film interfacial car il est détruit une fois que la tension imposée est arrêtée.

5.Observations et résultats.

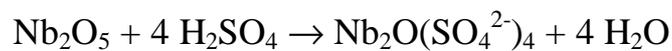
Lorsque la tension est imposée, des bulles d'hydrogène se forment au niveau de l'électrode de platine. Ces bulles sont dues à la réduction des ions H^+ en hydrogène.

On observe des oscillations (voir annexe 7) de courant dues à une compétition entre l'oxydation des échantillons qui rend la surface isolante (passivation par le Nb_2O_5 formé) et la dissolution du pentoxyde par HF et/ou par H_2SO_4 .

.....₂SO₄:

Il y a formation d'oxysulfate, grâce à la présence à forte teneur (composé majoritaire dans le bain) de H₂SO₄.

Quatre réactions sont possibles:

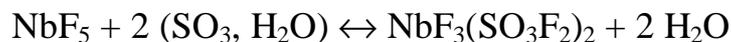
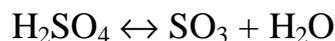


Ces réactions peuvent être résumées par la formule générale :

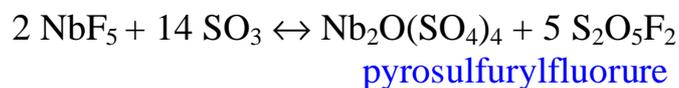


A concentration de H₂SO₄ élevée, il est raisonnable de s'attendre à ce que le sel le plus "sulfaté" soit majoritairement synthétisé.

De plus, NbF₅ et H₂SO₄ vont réagir ensemble [5]:



ou



4.Mécanisme du polissage.

Les molécules (composés acides et salins) issues des réactions entre Nb₂O₅, HF et H₂SO₄ tendent à former des composés polymérisés. Ces polymères se regroupent autour de la plaque de niobium et forment une couche mince visqueuse, appelé film interfacial ou film à l'interface métal-solution.

Enfin, le bain est stocké en flacon de polypropylène étanche (bouchon à vis et opercule) et placé au réfrigérateur.

3. Electropolissage des éprouvettes en niobium massif.

Une petite partie du bain constitué est utilisée pour effectuer une électrochimie de l'échantillon de niobium, un électropolissage. Cette méthode consiste à effectuer une dissolution anodique du métal sous potentiel imposé. Cette électrochimie s'effectue en deux étapes:

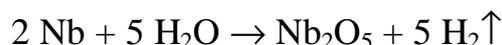
a. Réaction d'oxydation du Nb :

A la mise sous tension du bain, la réaction suivante a lieu:

Réaction à l'anode : oxydation du Nb à l'état Nb^{+5} .



Réaction à la cathode : réduction des H^+ en hydrogène moléculaire.



b. Equations générales de réaction de HF et de H_2SO_4 sur Nb_2O_5 synthétisé :

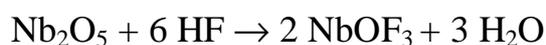
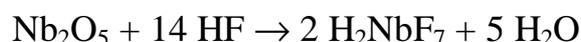
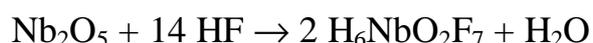
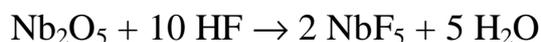
A l'arrêt de la tension et mise sous agitation du mélange réactionnel, Nb_2O_5 est solubilisée par HF et par H_2SO_4 .

Réaction avec HF :

Dans la littérature, on trouve quelques oxyfluorures de niobium à la valence +5, dans la gamme de concentration suivante: $1 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{HF}] < 7,9 \text{ mol.L}^{-1}$. [2][3]

Dans le présent bain d'électropolissage, $[\text{HF}] = 3,47 \text{ mol.L}^{-1}$. (voir annexe 3)

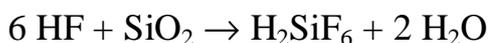
Cinq réactions sont alors possibles:



Fluoxyniobate

a. Précautions:

- Manipulations effectuées sous sorbonne ventilée, vitre baissée, avec gants appropriés, blouse anti-acide, lunettes de protection. (voir annexe 1)
- Utilisation d'éprouvettes graduées de polypropène pour les volumes de HF utiles; l'acide fluorhydrique réagit fortement avec le verre (opacification) pour synthétiser H_2SiF_6 (acide hexafluorosilicique) selon:



En conséquence, tout matériel devant contenir du HF sera en polypropylène, tel que le bêcher de 5L utilisé pour le bain d'électropolissage.

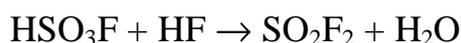
- Etalonnage, à l'aide d'eau pure et d'éprouvettes de verre, de tout matériel en polypropylène, car celui-ci se déforme en fonction de la température (contraction ou dilatation).

b. Fabrication du bain: (schéma en annexe 1)

4250 mL de H_2SO_4 sont introduits dans le bêcher de 5L. Ce récipient est refroidi à l'aide d'une cuvette remplie d'eau et de glaçons. La future réaction entre H_2SO_4 et HF étant fortement exothermique, la diminution de la température du mélange est donc nécessaire afin d'éviter que HF ne s'échappe sous forme de vapeurs blanches. [$T_{\text{eb}}(\text{HF}) = 19.5^\circ\text{C}$].

Une fois l'agitation mise en marche, le volume utile (750 mL) de HF est petit à petit additionné, tout en contrôlant la température. Il est alors observé un dégagement de fumées blanches dues, en outre, à la réaction de HF avec H_2SO_4 :

-2 étapes:



HF et SO_2F_2 , sont des gaz incolores ($T_{\text{eb}}(\text{HF}) = 19,5^\circ\text{C}$ et $T_{\text{eb}}(\text{SO}_2\text{F}_2) = -55,4^\circ\text{C}$), qui s'échappent avec les vapeurs d'eau, ils sont responsables des vapeurs blanches observées.

Le bain d'électropolissage est protégé avec de la paraffine étirable, pour que H_2SO_4 concentré, fortement hygroscopique, ne capte pas les vapeurs d'eau atmosphériques.

La méthode traditionnelle de fabrication du bain consisterait à introduire, tout d'abord, l'acide le plus riche en eau, c'est à dire HF (voir annexe 3), puis de façon progressive H_2SO_4 , moins dilué. Mais, il est plus facile de refroidir un grand volume d'acide puis de rajouter petit à petit l'autre acide. En effet, puisque les 4250 mL de H_2SO_4 sont refroidis, l'exothermie du milieu sera moins élevée lorsque les 750 mL de HF seront additionnés.

TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE DES ECHANTILLONS PAR ELECTROPOLISSAGE.

Les derniers traitements de surfaces jouent un rôle essentiel dans les performances des cavités accélératrices en niobium (Nb) massif. Le but est d'obtenir le meilleur état de surface, c'est à dire des surfaces parfaitement planes (rugosité très faible). Des traitements chimiques et électrochimiques, ayant des vitesses d'attaque de l'ordre du μm par minute sont utilisés. Les vitesses lentes de ces réactions chimiques permettent un contrôle des attaques. Afin d'étudier quelles différences amènent ces traitements à la surface du matériau, plusieurs échantillons vont subir un électropolissage puis différents traitements de surface : polissage chimique classique (bain FNP 112), étuvage pendant 48h à 100°C ... Leurs surfaces seront ensuite comparées et analysées.

Remarque : le polissage chimique a été décrit ailleurs [7] (voir annexe 6) et ne sera pas détaillé ici.

1.Préparation des échantillons.

Avant que les échantillons puissent subir les traitements chimiques, ils doivent être nettoyés et polis mécaniquement.

Tout d'abord, les pièces de niobium sont dégraissées à l'aide d'un bain basique TFD4 sous ultrasons. Ce bain est composé d'un savon très basique ($\text{pH} = 13,0$), à 10% en volume dans de l'eau pure (5-10 Mohms.cm). Il est porté à 60°C , puis les échantillons de niobium sont immergés pendant 10 minutes dans le bain.

Ensuite, les éprouvettes de niobium sont rincées à l'eau pure et séchées à l'air comprimé filtré et dégraissé.

Ces échantillons sont ensuite enrobés dans une résine acrylique, de telle façon qu'une face seule soit accessible au polissage mécanique.

Enfin, les pièces de niobium enrobées peuvent être polies. Le polissage s'effectue à l'aide d'une polisseuse mécanique Buehler[®] selon le protocole expérimental défini en annexe 2. Il s'agit d'atteindre pour chacune des éprouvettes un poli mécanique le plus parfait possible. La couche écrouie (50-100 μm d'épaisseur) présente sur tous les échantillons Nb est ainsi éliminée.

Lorsque ce traitement est fini, les échantillons sont alors "poli-miroir".

Remarque : les cavités ne subissent pas de polissage mécanique, mais dans le cas de notre étude il est nécessaire de préparer une surface "de référence".

2.Préparation du bain d'électropolissage.

Le bain d'électropolissage est constitué d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré à 85 % et d'acide fluorhydrique (HF) à 15 %. Une solution commerciale PROLABO[®] de H_2SO_4 à 95 % et une solution commerciale PROLABO[®] de HF à 41 %, seront utilisées pour fabriquer ce bain.

de transition : 9,2K soit $-263,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Son coût est élevé: 4000 francs le kilogramme pour du niobium pur à 99,99 %.

Remarque: 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.

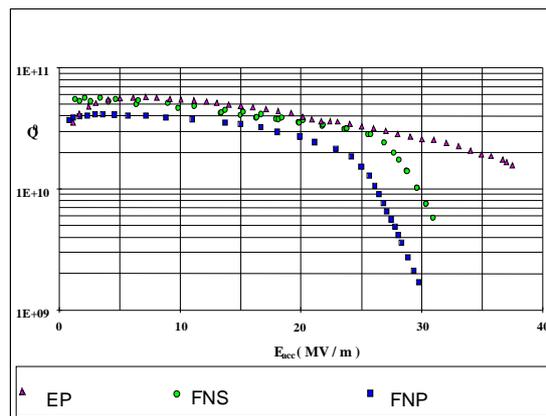
Le fonctionnement des cavités se fait à 1,8 K pour réduire encore la résistance résiduelle. Le niobium des cavités accélératrices doit être très pur, à la fois pour obtenir de bonnes caractéristiques en supraconductivité, mais aussi pour avoir une bonne conductivité thermique à travers l'épaisseur de la tôle car les dissipations se produisent sur la surface interne, alors que l'hélium de refroidissement est à l'extérieur de la cavité.

4.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'environ 25 MV/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 dépendent directement du dernier traitement de surface appliqué (polissage chimique ou électropolissage, étuvage (48h à $\cong 120^{\circ}\text{C}$)). Or, les phénomènes limitatifs apparaissent dans un très petit volume (les 500 premiers Å de la surface) et des conditions extrêmes (2K et 10^9 A/m^2). D'où une certaine difficulté pour mettre en évidence l'origine physique du phénomène. On souhaiterait comprendre quelles différences amènent ces traitements dans ce volume du matériau tout près de la surface.

Différentes performances obtenues avec différents traitements de surface :



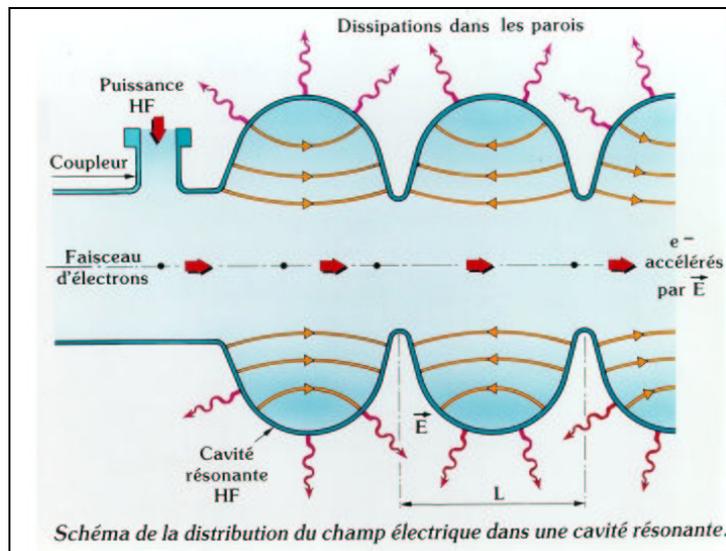
Des analyses récentes semblent montrer qu'il existe des différences de structure en surface. Pendant mon stage nous tenterons d'explorer deux hypothèses qui peuvent expliquer ces modifications de surface:

Existence de contraintes superficielles dans le métal dues à la couche d'oxyde.

Et/ou distribution d'atomes d'oxygènes interstitiels à l'interface oxyde-métal, et/ou aux joints de grains.

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

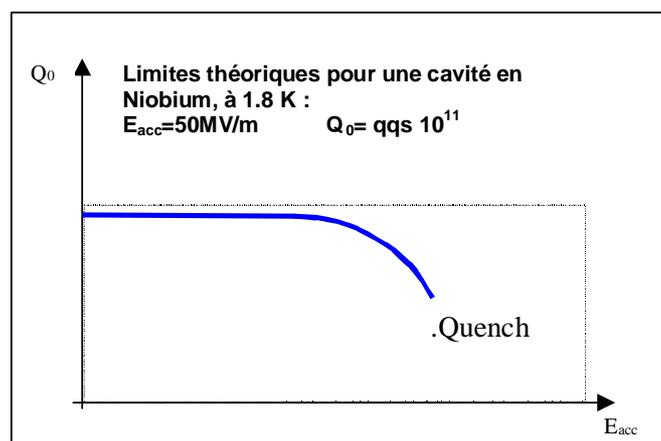
Schéma d'une cavité supraconductrice



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.

On caractérise les performances d'une cavité hyperfréquence par le champ (ou gradient) accélérateur: E_{acc} et par le coefficient de surtension (ou facteur de qualité) Q_0 , inversement proportionnel aux dissipations thermiques.



3.Le niobium

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 supraconductivité.

Le matériau le plus approprié pour fabriquer des cavités accélératrices est le niobium (Nb). C'est un métal ductile et le corps pur ayant la plus haute température

GENERALITES

1. Les accélérateurs de 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" chargées de sonder les détails les plus petits de la matière.

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

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 nucléaires à longue vie.

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 tube cathodique).

Pour augmenter l'énergie d'accélération on utilise à présent le champ électrique d'ondes hyperfréquences (HF) résonnant 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 (de quelques nano-Ohms à quelques dizaines de nano-Ohms), qui se traduit par des pertes cryogéniques que l'on cherche à réduire.

2. 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 de la radiofréquence (RF), elles voient le champ toujours dans le même sens, et acquièrent un gain d'énergie pour chaque cavité résonnante.

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

DAPNIA, DSM ET SEA.



Les études de la Direction des Sciences de la Matière, DSM, sont centrées sur la physique des hautes énergies, la physique nucléaire, l'astrophysique, les états de la matière, la fusion thermonucléaire contrôlée, les sciences de l'environnement.

Le DAPNIA, Département d'Astrophysique, de physique des Particules, de physique Nucléaire et de l'Instrumentation Associée, est une branche de la DSM. Il gère un ensemble 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'Electronique et d'Informatique
- SIG: Service d'Instrumentation Générale
- SGPI: Service de Gestion des Programmes
- STCM: Service Technique de Cryomagnétisme

Le SEA, service où j'ai effectué mon stage, a pour mission d'étudier et de concevoir les prochaines générations d'accélérateurs pour la physique nucléaire et la physique des particules, mais aussi pour d'autres applications, tel que les sources de rayonnement synchrotron (projet SOLEIL) ou les accélérateurs médicaux utilisés pour le traitement des tumeurs (hadronthérapie).

Une des principales innovations dans le domaine des accélérateurs consiste à utiliser un matériau supraconducteur à la place du cuivre pour la fabrication des cavités hyperfréquence accélératrices. Le développement de cette nouvelle technologie réclame 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

LE CEA



Créé en 1945, sous l'impulsion du Général De Gaulle et de Frédéric Joliot, le CEA est un établissement de caractère technique, scientifique et industriel, chargé de promouvoir l'utilisation de l'énergie nucléaire dans les domaines des sciences, de l'industrie et de la défense nationale.

Les activités de recherche et de développement du CEA sont réparties sur 13 sites, dont 5 en région parisienne.

L'effectif total du CEA est d'environ 15 000 personnes.

Le centre d'études de Saclay compte 6000 chercheurs et techniciens, son activité se répartie en 3 catégories:

40 % de recherche fondamentale,

50 % de physique appliquée,

10 % de production.

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont permis que mon stage se déroule dans de bonnes conditions, je tiens à remercier tout particulièrement:

M. AUNE pour m'avoir permis d'effectuer ce stage dans son service.

M^{me} ANTOINE pour m'avoir accueillie et encadrée durant le stage.

M. ASPART pour m'avoir suivie durant les traitements chimiques et pour ces explications sur les différents traitements.

M. GASSER et M. POUPEAU pour leur aide et leur disponibilité.

Et tous les chercheurs et techniciens pour leur accueil chaleureux.

Je remercie aussi M. BAUDIN du CNRS, qui a eu la gentillesse de bien vouloir nous accueillir et nous conseiller auprès de son installation d'EBSP.

Cette première expérience dans le monde du travail me laissera un bon souvenir.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	5
PRESENTATION DU COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.....	6
LE CEA.....	6
DAPNIA, DSM ET SEA.....	7
1.Les accélérateurs de particules.....	9
2.Les cavités accélératrices.....	9
3.Le niobium.....	10
4.Problématique.....	11
TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE DES ECHANTILLONS PAR ELECTROPOLISSAGE.....	13
1.Préparation des échantillons.....	13
2.Préparation du bain d'électropolissage.....	13
a. Précautions:.....	14
b. Fabrication du bain: (schéma en annexe 1).....	14
3.Electropolissage des éprouvettes en niobium massif.....	15
a. Réaction d'oxydation du Nb :.....	15
b. Equations générales de réaction de HF et de H ₂ SO ₄ sur Nb ₂ O ₅ synthétisé :.....	15
4.Mécanisme du polissage.....	16
5.Observations et résultats.....	17
6.Conclusion.....	18
ANALYSES DE SURFACE DES EPROUVETTES DE NIOBIUM AYANT SUBIES DES TRAITEMENTS DE SURFACE DIFFERENTS.....	19
1.Technique d'analyse utilisée.....	19
2. Etude du premier échantillon.....	19
3. Etude du second échantillon.....	24
4. Conclusion.....	26
CONCLUSION GENERALE.....	27
ANNEXE 1 : POURQUOI TRAVAILLER SOUS SORBONNE VENTILEE?.....	29
ANNEXE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTALE DU POLISSAGE MECANIQUE.....	30
ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS THEORIQUES DU BAIN D'ELECTROPOLISSAGE.....	31
ANNEXE 4 : CONCENTRATION EN H ⁺ REELLE DU BAIN D'ELECTROPOLISSAGE.....	33
ANNEXE 5 : SCHEMAS DES MONTAGES.....	34
ANNEXE 6 : DIFFERENTS SYSTEMES DE POLISSAGE.....	35
ANNEXE 7 : COURBES D'ELECTROPOLISSAGE.....	36
BIBLIOGRAPHIE.....	42

**TRAITEMENTS ET ANALYSES DE SURFACE
DU NIOBIUM SUPRACONDUCTEUR.**

**Stage effectué du 9 avril au 15 juin 2001 au CEA
Centre d'étude de Saclay
DSM/DAPNIA
Service d'Etude des Accélérateurs
91191 Gif/Yvette Cedex**

**Bogard Lauren
IUT Mesures Physique de BOURGES
Option MCPC**