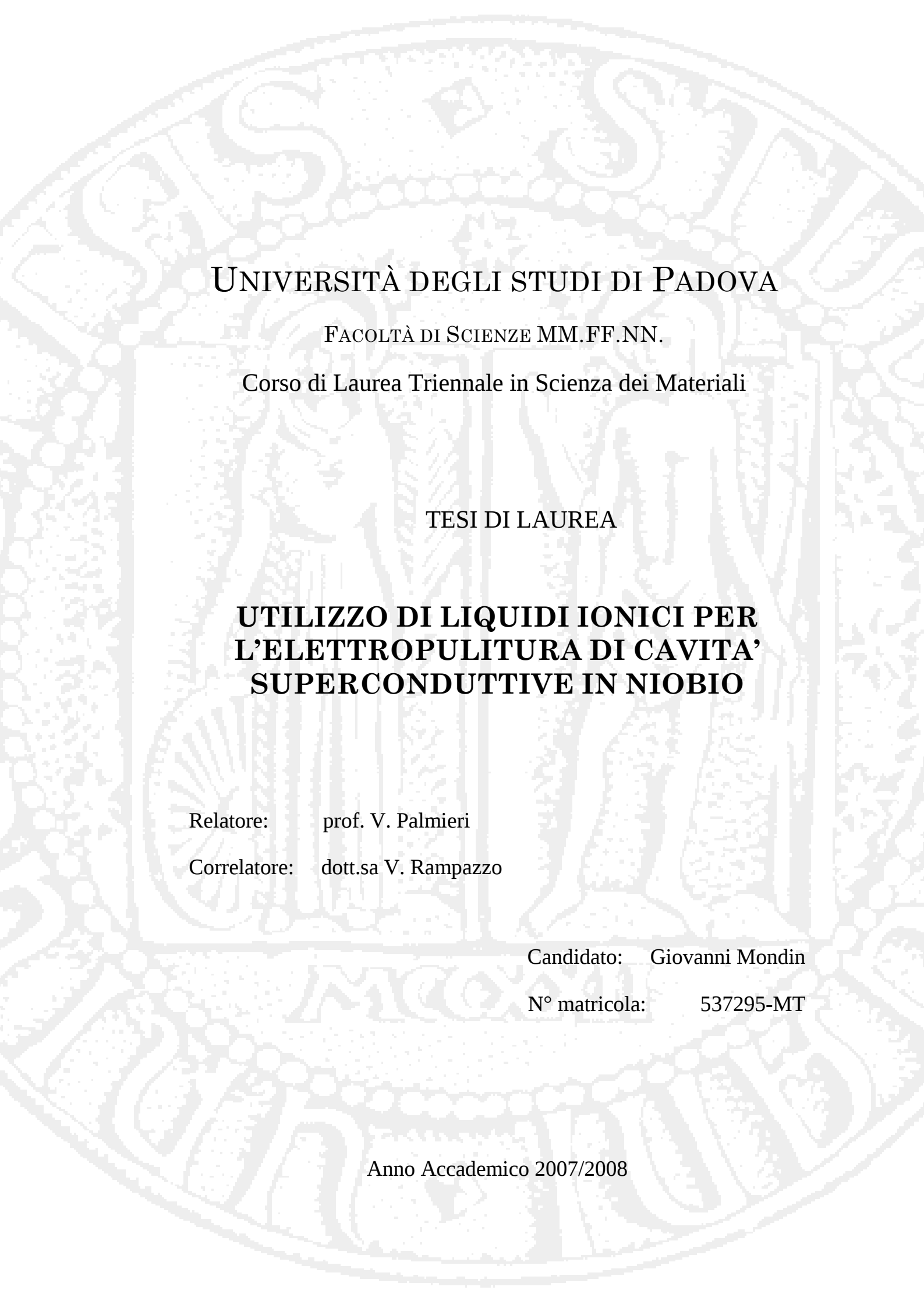




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

**UTILIZZO DI LIQUIDI IONICI PER
L'ELETTROPULITURA DI CAVITA'
SUPERCONDUTTIVE IN NIOBIO**

Relatore: prof. V. Palmieri

Correlatore: dott.sa V. Rampazzo

Candidato: Giovanni Mondin

N° matricola: 537295-MT

Anno Accademico 2007/2008

Work supported by the European Community Research Infrastructure Activity under the FP6 "Structuring the European Research Area" programme (CARE, contract number RII3 CT-2003-506395).

INDICE

1	INTRODUZIONE	1
1.1	Cavità	3
1.2	Liquidi ionici	6
1.3	Elettropulitura	12
2	PARTE SPERIMENTALE	17
2.1	Sintesi dei liquidi ionici	17
2.2	Campioni	18
2.2.1	Preparazione dei campioni	18
2.2.2	Apparato sperimentale	18
2.2.3	Procedura sperimentale	19
2.3	Cavità	21
2.3.1	Preparazione delle cavità	21
2.3.2	Apparato sperimentale	22
2.3.3	Procedura sperimentale	23
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	25
3.1	Campioni	25
3.2	Cavità	33
4	CARATTERIZZAZIONE	35
4.1	SEM	35
4.2	Profilometro	39
	CONCLUSIONI	43
	BIBLIOGRAFIA	47

ABSTRACT

Niobium superconducting resonant cavities are the heart of a particle accelerator: they accelerate beams of electrons to speeds close to that of light, allowing the execution of particle physics and nuclear physics experiments. In particular, collisions of great interest are the electron-positron collisions: studying the subatomic particles and phenomena that arise after the impact, physicists can understand better and better the structure of matter [1, 2].

The efficiency of resonant cavities can be improved by acting on various parameters, one of the most influential is the surface finish: it is universally accepted and reported in the literature that a smooth, polished and free of defects surface ensures better performance of a rough one. There are various techniques to improve the surface finish: mechanical, chemical and electrochemical (electropolishing). The latter in particular has proved to be the most effective [3].

Usually, electropolishing of niobium cavities is performed in acid electrolytes consisting of a solution of sulfuric and hydrofluoric acid, in volume ratio of 1:9 [4]. Because of the hazards related to the use of these substances, during the recent years several research teams have developed alternative electrolytic solutions, more or less effective [5, 6].

At LNL (Legnaro National Laboratories) a new type of electrolyte for niobium electropolishing is being tested. It is an ionic liquid, i.e. a salt that is liquid at room temperature, obtained by mixing two solids: urea and choline chloride. This electrolyte was first introduced in 2003 by Abbot et al. [7]. Subsequently, they showed its potential successfully electropolishing stainless steel [8]. Recent studies at LNL have proven that electropolishing of niobium, using the above ionic liquid, is possible and the results are very promising considering the fact that this is a new process, virtually unknown, unlike the “classic” electropolishing process in acid solution, which dates back to the 70s and has been widely studied and improved [9].

If an efficient and reproducible method for electropolishing niobium superconducting cavities with ionic liquid will be developed, it would demonstrate the existence of a viable alternative to the use of sulfuric and

hydrofluoric acid in the treatment of cavities surface. In particular, it would be possible to introduce large-scale use of a chemical compound decidedly less dangerous, less polluting and less expensive than those used today.

In this thesis the electropolishing process of small niobium samples in ionic liquid has been investigated, with the aim of providing guidance for future tests on cavities electropolishing. By exploring the basic parameters involved in the process (current density, temperature, duration, stirring), the optimum values in order to obtain the best possible polished surface have been determined. Once the best conditions have been found, the electropolishing in ionic liquid of some 6 GHz niobium superconducting resonant cavities has been tried.

1 INTRODUZIONE

Le cavità risonanti superconduttive in niobio costituiscono il cuore di un acceleratore di particelle: permettono infatti di eseguire esperimenti di fisica delle particelle e fisica nucleare accelerando fasci di elettroni fino a velocità prossime a quella della luce. In particolare, sono di grande interesse le collisioni elettrone-positrone, che hanno avuto un ruolo centrale negli ultimi decenni per quanto riguarda la scoperta e lo studio di nuove particelle elementari e delle loro interazioni. Facendo collidere fasci di elettroni e positroni quindi, i fisici studiano le particelle subatomiche e i fenomeni che si originano in seguito all’impatto, al fine di comprendere sempre meglio la struttura della materia [1, 2].

L’efficienza delle cavità risonanti può essere migliorata agendo su diversi parametri, uno dei più influenti è l’aspetto della superficie: è universalmente accettato e riportato in letteratura che una superficie liscia, levigata e priva di difetti assicura prestazioni migliori di una superficie grezza. Esistono diverse tecniche per migliorare la finitura superficiale: meccaniche, chimiche ed elettrochimiche (elettropulitura). Quest’ultime in particolare si sono rivelate essere le più valide [3].

Tipicamente l’elettropulitura delle cavità in niobio è condotta in elettroliti acidi costituiti da una soluzione di acido fluoridrico e solforico in rapporto 1:9 in volume [4]. A causa dei pericoli e dei problemi legati all’utilizzo di tali sostanze, alcuni gruppi di ricerca hanno sviluppato negli ultimi anni delle soluzioni elettrolitiche alternative, più o meno efficaci [5, 6].

Presso i LNL (Laboratori Nazionali di Legnaro) si sta sperimentando l’utilizzo di un particolare elettrolita per l’elettropulitura del niobio, costituito da un liquido ionico; si tratta di un sale allo stato liquido a temperatura ambiente, ottenuto miscelando due solidi: urea e cloruro di colina. Tale elettrolita è stato per la prima volta studiato nel 2003 da Abbott et al. [7], che successivamente ne dimostrarono le potenzialità elettropulendo con successo dell’acciaio inossidabile [8]. Recenti studi presso i LNL hanno provato che è possibile elettropulire il niobio, utilizzando il sopracitato liquido ionico, con risultati molto promettenti se si considera il fatto che si tratta di un processo nuovo, praticamente sconosciuto, a

differenza dell'elettropulitura "classica" con soluzione acida, la quale risale agli anni '70 ed è stata ampiamente studiata e migliorata [9].

Se si riuscisse a sviluppare un metodo efficiente e riproducibile per elettropulire con i liquidi ionici le cavità superconduttive in niobio, ottenendo risultati confrontabili con il consolidato metodo che utilizza gli elettroliti acidi, si dimostrerebbe l'esistenza di una valida alternativa all'acido fluoridrico e solforico nel trattamento superficiale delle cavità. In particolare si potrebbe introdurre su larga scala l'utilizzo di un composto chimico decisamente meno pericoloso, meno inquinante e meno costoso di quelli impiegati attualmente.

Con questo lavoro di tesi si è studiato il processo di elettropulitura in liquidi ionici di piccoli campioni di niobio, con l'obiettivo di fornire delle linee guida per delle future prove di elettropulitura su cavità; si è proceduto esplorando i parametri basilari coinvolti nel processo (densità di corrente, temperatura, durata, agitazione), al fine di determinarne i valori ottimali per ottenere la migliore lucidatura superficiale possibile. Individuate le condizioni ideali, si è anche tentato di elettropulire alcune cavità superconduttive a 6 GHz.

1.1 Cavità

Le cavità risonanti in radiofrequenza sono componenti fondamentali degli acceleratori di particelle, in quanto sono in grado di sviluppare elevati campi elettrici, mediante i quali è possibile accelerare le particelle cariche. In pratica, la cavità risuona se accoppiata con una determinata sorgente in radiofrequenza: nella cavità risonante le onde elettromagnetiche si sovrappongono in modo costruttivo, generando di conseguenza un elevato campo accelerante (milioni di volt per metro), circa parallelo al fascio di particelle (fig. 1.1). Il campo accelerante che è attualmente in grado di esercitare una cavità di niobio su un fascio di elettroni è sull'ordine dei $30 - 45 \text{ MV m}^{-1}$ [10].

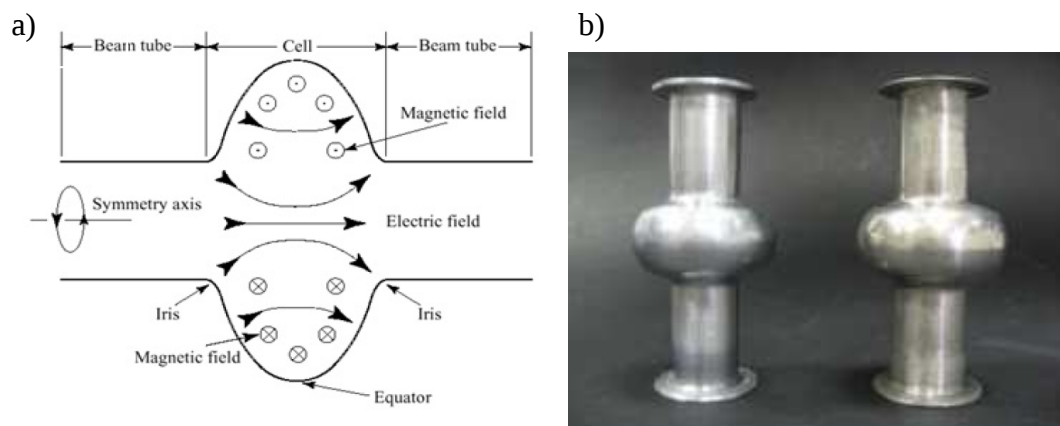


Figura 1.1 Schema di una cavità e rappresentazione delle linee di campo (a). Foto di due cavità in niobio (b).

Le cavità devono essere costituite da un materiale che sia il più conduttivo possibile: il campo elettromagnetico infatti, induce delle correnti superficiali che dissipano energia per effetto joule, a causa proprio della resistenza delle pareti della cavità. E' chiaro quindi che utilizzando un materiale superconduttivo si riescano ad avere minori dissipazioni, a causa della resistenza trascurabile del mezzo, da cui derivano numerosi vantaggi. Tra i materiali superconduttivi si utilizza proprio il niobio perché è l'elemento che ha la più alta temperatura critica (definita come la temperatura sotto la quale un materiale manifesta il comportamento superconduttivo), pari a 9,25 K, ed è fra i superconduttori che danno luogo alle minori dissipazioni di energia. Si nota come sia necessario

mantenere queste cavità in un bagno di elio liquido (4,2 K) durante il loro impiego.

Al fine di ottenere migliori prestazioni, è bene che la superficie interna della cavità sia il più possibile somigliante ad una superficie ideale, cioè perfettamente liscia, priva di rugosità e difetti meccanici, senza la presenza di residui idrocarburici o altre sostanze chimiche provenienti ad esempio dalla lavorazione meccanica. La presenza di scabrosità infatti, ha come effetto principale il locale innalzamento del campo elettrico (le cariche si concentrano sulle zone con piccolo raggio di curvatura, cioè sulle punte) che oltre ad impedire il raggiungimento di alti campi acceleranti, possono avere ulteriori effetti negativi, ad esempio l'emissione di elettroni; quest'ultimi vengono accelerati dal campo in radiofrequenza, guadagnando sufficiente energia per impattare con la parete opposta. Questo non è un effetto desiderato perché genera un riscaldamento locale del sito d'impatto, con conseguente uscita dallo stato superconduttivo della regione limitrofa (fenomeno conosciuto come "quench"). In secondo luogo, una superficie liscia offre una minore resistenza elettrica rispetto ad una superficie rugosa, per via del minore percorso che le correnti superficiali devono compiere; di conseguenza si avrà una minore dissipazione di energia [11].

Attualmente si utilizzano quasi esclusivamente due soli metodi per il trattamento della superficie: il trattamento BCP (Buffered Chemical Polishing), che prevede l'attacco chimico con una soluzione di acido fluoridrico, nitrico e solforico, e il trattamento elettrochimico in una miscela di acido fluoridrico e solforico [2, 4, 11]. Si osserva che la presenza dell'acido fluoridrico è comunque fondamentale, in quanto è l'unico acido in grado di rimuovere lo strato di ossido naturale presente sulla superficie del niobio, che è estremamente resistente agli acidi minerali [9].

Entrambi i metodi però, comportano l'utilizzo di grandi quantità di acidi particolarmente corrosivi e inquinanti per l'ambiente. In particolare l'acido fluoridrico è estremamente tossico e va utilizzato con la massima attenzione: si sono registrati casi di decessi in seguito al contatto con acido fluoridrico concentrato anche con una minima area del corpo, nonché numerosi casi di avvelenamento ed edema polmonare in seguito all'inalazione di HF [12].

Dato il grande numero di cavità prodotte e trattate ogni anno per gli acceleratori di particelle (ad esempio l'ILC, International Linear Collider, una volta realizzato disporrà di circa 20000 cavità [13]) e dato che per elettropulire una normale cavità sono necessari circa una decina di litri di soluzione acida, è facile dedurre le enormi quantità di acidi necessari per i trattamenti superficiali, e tutti i rischi e le problematiche associate (ad esempio lo smaltimento). Sarebbe quindi opportuno l'utilizzo di sostanze alternative ma comunque efficaci.

Una categoria molto promettente in questo senso sono i liquidi ionici, usciti alla ribalta solo da qualche anno grazie alle loro considerevoli caratteristiche: efficienti elettroliti in processi di elettropulitura di metalli, estremamente più sicuri rispetto all'acido fluoridrico e poco costosi. L'utilizzo dei liquidi ionici nell'elettropulitura di cavità di niobio permetterebbe quindi una maggior sicurezza, nonché una riduzione dei costi.

1.2 Liquidi ionici

I liquidi ionici sono liquidi costituiti solamente da cationi e anioni e che per definizione devono avere una temperatura di fusione inferiore ai 100°C. Sono quindi dei sali, composti da cationi organici e anioni di diversa natura, ma a differenza dei classici sali che fondono a temperature elevate, la maggior parte dei liquidi ionici si presenta in fase liquida già a temperatura ambiente [14, 15].

Uno dei primi liquidi ionici ad essere sintetizzato fu il nitrato di etilammonio (fig. 1.2), creato nel 1914 da Paul Walden, facendo reagire metilammina con acido nitrico [16].

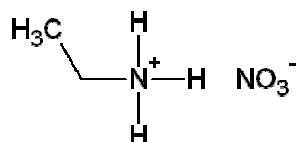


Figura 1.2 Formula chimica del nitrato di etilammonio

Tuttavia, i primi studi approfonditi sui liquidi ionici si ebbero solamente a partire dagli anni '70 del secolo scorso, ad opera di Wilkes e collaboratori, nell'ambito dello sviluppo di batterie per testate nucleari e sonde spaziali. Quest'ultime richiedevano infatti dei sali fusi per funzionare, ma i classici sali fondevano a temperature troppo elevate, che danneggiavano i materiali circostanti. Da ciò nasce la necessità di sviluppare sali che siano liquidi anche a più basse temperature [17]. In particolare, Wilkes sintetizzò una categoria di liquidi ionici il cui anione è costituito dal tetracloruro di alluminio (ad esempio l'1-etilpiridinio tetracloroalluminato, fig. 1.3).

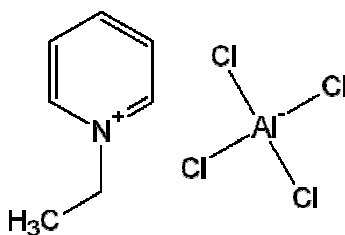


Figura 1.3 Formula chimica dell'1-etilpiridinio tetracloroalluminato

Nel 1992 si ebbe l'introduzione di liquidi ionici costituiti dall'imidazolo esafluorofosfato o tetrafluoroborato (ad esempio l'1-butil-3-metilimidazolo esafluorofosfato, fig. 1.4), i quali soppiantarono la prima generazione in quanto decisamente più stabili dei precedenti in aria e in acqua [17]. Questi sono attualmente i più diffusi [18].

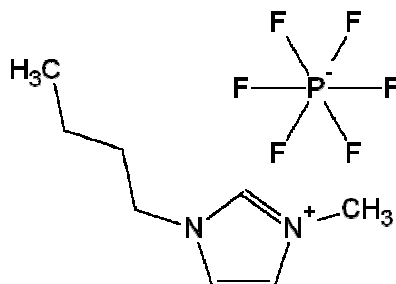


Figura 1.4 Formula chimica dell'1-butil-3-metilimidazolo esafluorofosfato

I liquidi ionici sono sali che riescono a rimanere liquidi a così basse temperatura per motivi legati alle dimensioni e alla simmetria degli ioni:

- Dimensioni: a parità di carica, più grandi sono l'anione ed il catione e minore è la temperatura di fusione (tabella 1.1).
- Simmetria: meno simmetrica è la struttura degli ioni e meno facilmente quest'ultimi si organizzano in modo ordinato in un reticolo; di conseguenza la temperatura di fusione è inferiore (poiché l'energia reticolare è bassa).

		Anioni		
	m.p. /°C	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
Cationi	Na ⁺	993	801	747
	K ⁺	858	770	734
	Rb ⁺	795	718	693
	Cs ⁺	682	645	636
	Ca ²⁺	1423	782	730
	Sr ²⁺	1473	875	643
	Ba ²⁺	1355	963	847

Tabella 1.1 Temperatura di fusione di alcuni sali

In definitiva vale la regola generale che, a parità di anione, maggiori sono le dimensioni e l'asimmetria del catione e minore è la temperatura di fusione del

composto. Per esempio, il bromuro di sodio liquefa a 747°C , mentre il bromuro di tetraottilammonio (catione grande e simmetrico) a $95 - 98^{\circ}\text{C}$, ed il bromuro di metiltriottilammonio (catione grande e asimmetrico) a $37 - 40^{\circ}\text{C}$ (fig. 1.5).

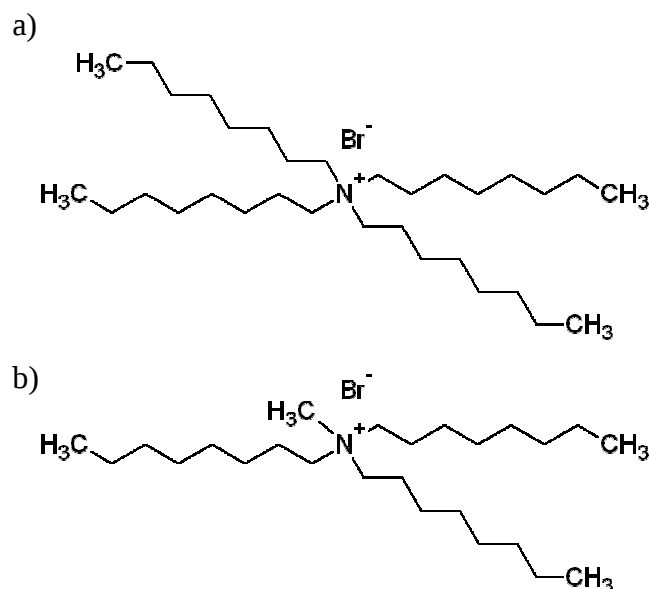


Figura 1.5 Formula chimica del bromuro di tetraottil ammonio, m.p. = $95 - 98^{\circ}\text{C}$ (a) e del bromuro di metiltriottilammonio, m.p. = $37 - 40^{\circ}\text{C}$ (b)

I liquidi ionici presentano diverse interessanti proprietà:

1. Hanno una buona conducibilità elettrica, con valori che vanno da $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ ai 18 mS cm^{-1} a temperatura ambiente, valori tuttavia inferiori rispetto alle convenzionali soluzioni elettrolitiche acquose utilizzate in elettrochimica, dove si raggiungono le centinaia di mS cm^{-1} ; ciò è dovuto alla particolare struttura ingombrante e asimmetrica dei cationi organici, che permette sì temperature di fusione basse, ma influenza negativamente la mobilità. Comunque, a temperature maggiori della temperatura ambiente, la conducibilità elettrica dei liquidi ionici aumenta, arrivando ad essere confrontabile con quella degli elettroliti convenzionali, e raggiungendo in alcuni casi valori di $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ a 200°C . Questo perché essa non dipende unicamente dal numero dei portatori di carica, ma anche dalla loro mobilità, la quale è influenzata dalla temperatura. Aumentando la temperatura aumenta la mobilità degli ioni e quindi la conducibilità elettrica della soluzione [19].

2. Hanno una finestra elettrochimica più ampia rispetto a quella dell'acqua. La finestra elettrochimica è definita come l'intervallo di potenziale all'interno del quale una certa sostanza non è né ridotta né ossidata, e quindi ne rappresenta la

stabilità elettrochimica. L'acqua ha una finestra elettrochimica di 1,2 V, mentre i liquidi ionici hanno valori compresi tra 4,0 V e 5,5 V, in funzione del tipo di ioni ed elettrodi [14].

3. Riescono a solvatare numerose specie chimiche, sia organiche che inorganiche (ad esempio: sali inorganici, acidi aromatici, amminoacidi, ossidi metallici, metalli, polisaccaridi) [14-17].

4. Non sono volatili, cioè hanno una tensione di vapore trascurabile. I solventi tradizionali invece, sono molto volatili, e a causa di questa loro caratteristica e del loro vasto impiego, sono tra le sostanze chimiche considerate più inquinanti. I liquidi ionici destano quindi molto interesse in un'ottica di riduzione dell'inquinamento da COV (Composti Organici Volatili) [17].

5. Vi è la possibilità di modulare le proprietà del liquido ionico sintetizzando un opportuno catione organico e utilizzando un opportuno anione, in funzione della specifica applicazione per cui si prevede di utilizzarlo (ad esempio dissolvere efficacemente un'opportuna sostanza od estrarre selettivamente un certo ione da una soluzione). In questo senso le possibilità sono praticamente infinite: è stato stimato che è possibile sintetizzarne 10^{18} [17].

6. Sono sicuri: non sono corrosivi come le soluzioni elettrolitiche classiche costituite da acidi, non sono infiammabili e, come riportato precedentemente, non sono volatili. Ciò nonostante alcuni liquidi ionici decompongono in acqua, liberando acido fluoridrico nel caso l'anione contenga fluoro (ad esempio l'esafuorofosfato (PF_6) o il tetrafluoroborato (BF_4)) [14-17]

Grazie a queste proprietà, i liquidi ionici trovano applicazioni soprattutto come solventi e come elettroliti per processi elettrochimici (quali elettropulitura ed elettrodeposizione). Si stanno tuttavia sviluppando altre interessanti applicazioni, tra le quali: catalizzatori [20], rimozione di ioni metallici da acque contaminate [15], elettrolita in celle solari [21], elettrolita in batterie [22]. La nota società BASF, inoltre, utilizza i liquidi ionici nel processo denominato BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) [23].

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un particolare liquido ionico costituito da una miscela di urea e cloruro di colina. Esso per la prima volta sperimentato nel 2003 da Abbott, che ne ha studiato le particolari proprietà e le

possibili applicazioni [7]. L'urea (diaminometanale, fig. 1.6 (a)) è un comune fertilizzante, nonché un prodotto del metabolismo umano; in condizioni normali si presenta come un solido cristallino bianco, con una temperatura di fusione di 133°C. Il cloruro di colina (2-idrossietil-trimetilammonio cloruro, fig. 1.6 (b)) è classificato come un nutriente essenziale, e viene utilizzato come additivo nella dieta dei polli per accelerarne la crescita [24]; in condizioni normali si presenta come un solido cristallino bianco deliquescente, con una temperatura di fusione di 302°C. Abbott osservò che miscelando questi due solidi in rapporto molare 2:1 urea-cloruro di colina e scaldando a 80°C, si forma un liquido trasparente ed incolore che solidifica a 12°C, ben lontano quindi dalle temperature di fusione dei singoli costituenti.

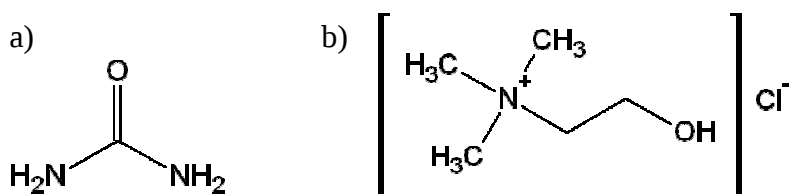


Figura 1.6 Formula chimica dell'urea (a) e del cloruro di colina (b)

Lo ione cloro sviluppa forti interazioni ione-dipolo con gli idrogeni dell'urea, come dimostrato da analisi FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry), che hanno rivelato la presenza di uno ione Cl^- legato ad una molecola di urea ($M = 95$ uma) e di uno ione Cl^- legato a due molecole di urea ($M = 155$ uma) [7]. Ciò ha due importanti conseguenze: di fatto le dimensioni dell'anione sono molto maggiori rispetto al singolo ione cloro, e come visto prima, ciò contribuisce all'abbassamento della temperatura di fusione del composto. Inoltre lo ione cloro è in questo modo dissociato dalla colina, permettendo così ai due ioni di muoversi indipendentemente e quindi di ottenere un liquido costituito interamente da ioni, un liquido ionico appunto.

Questo liquido ionico possiede tutte le proprietà positive elencate precedentemente: ha una buona conducibilità elettrica (fig. 1.7), discioglie una grande quantità di sostanze chimiche, non è volatile a temperatura ambiente, né infiammabile e né corrosivo.

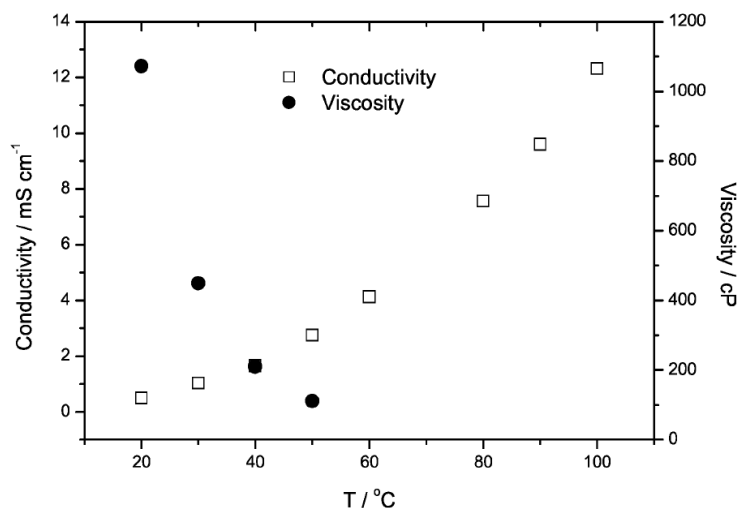


Figura 1.7 Valori di conducibilità elettrica e viscosità in funzione della temperatura, relativi al liquido ionico costituito da urea-cloruro di colina in proporzione molare 2:1 [7].

Inoltre presenta una serie di ulteriori considerevoli vantaggi, assenti negli altri liquidi ionici, grazie ai quali si è scelto di usare proprio questo composto per le prove di elettropulitura del niobio in questo lavoro di tesi: è costituito da sostanze biodegradabili, non sviluppa HF se entra in contatto con acqua, è semplice da preparare e i materiali di partenza sono poco costosi e facilmente disponibili.

1.3 Elettropulitura

L'elettropulitura (o elettrolucidatura) è un processo elettrochimico che permette di erodere in modo controllato la superficie di un metallo, mediante dissoluzione anodica in un'opportuna soluzione. E' possibile ottenere una superficie liscia in quanto mediante questa tecnica si erodono prevalentemente le convessità. Indice di un'elettropulitura avvenuta con successo è la lucentezza dell'oggetto dopo il trattamento, dovuta alla levigatura delle asperità superficiali che invece conferivano opacità mediante lo scattering della luce visibile. Una superficie che riflette a specchio è quindi indicativa di un'ottima finitura superficiale.

Questo processo (fig. 1.8) è attuato in una cella elettrochimica costituita da due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica (vale a dire una soluzione in grado di condurre la corrente elettrica); l'oggetto da trattare costituisce l'anodo, cioè viene collegato a potenziale positivo: quando ai due elettrodi è applicata una corrente continua, la carica elettrica induce l'ossidazione degli atomi metallici presenti sulla superficie dell'anodo, e la loro successiva dissoluzione sotto forma di ioni; quest'ultimi possono eventualmente raggiungere il catodo dove si riducono, ritornando quindi allo stato metallico (il catodo si riveste di polvere metallica). In base agli elettroliti usati, possono avvenire reazioni secondarie di ossidazione e riduzione, come ad esempio lo sviluppo di idrogeno al catodo in seguito alla riduzione dello ione H^+ .

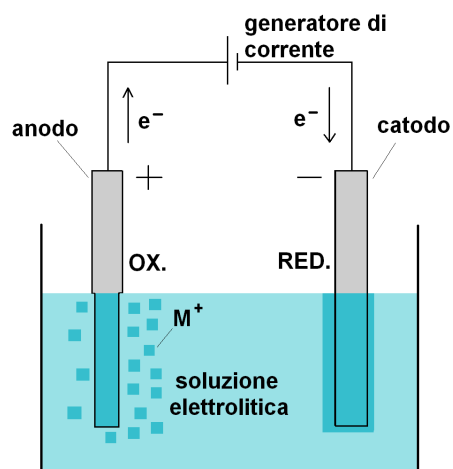
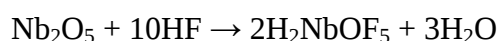
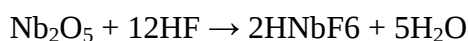
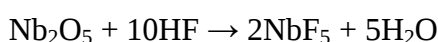


Figura 1.8 Rappresentazione di una cella elettrochimica durante il processo di elettropulitura.

L'elettropulitura standard viene condotta in soluzioni elettrolitiche costituite da miscele di acidi; nel caso specifico del niobio si utilizza una miscela di acido fluoridrico (40 – 48 peso%) e acido solforico (95 peso%) in proporzione 1:9 in volume [4].

Le reazioni che avvengono durante questo processo sono sostanzialmente le seguenti: l'imposizione di un potenziale positivo induce l'ossidazione del Nb⁰ metallico a Nb⁵⁺ (sotto forma di Nb₂O₅). Successivamente il Nb⁵⁺ reagisce con l'acido fluoridrico formando composti solubili in ambiente acquoso, ad esempio:



L'acido solforico svolge un ruolo di controllo della velocità di reazione, inoltre contribuisce alla dissoluzione del niobio mediante la formazione di complessi [9].

Si è detto precedentemente che l'elettropulitura permette di ottenere oggetti metallici con una superficie liscia a livello microscopico e lucida, partendo da una superficie rugosa, non lucida. Questo significa che non si ha un'erosione uniforme, altrimenti il profilo morfologico verrebbe mantenuto, ma si ha dunque un livellamento preferenziale delle punte. Questo fenomeno, che è la chiave del processo di elettropulitura, può essere spiegato con il semplice modello di Jacquet [25], nel quale gioca un ruolo fondamentale il cosiddetto film viscoso, cioè un film più resistivo e più viscoso della soluzione elettrolitica, che si forma sull'anodo durante il passaggio di corrente elettrica. La natura del film viscoso non è ancora del tutto chiara, anche se secondo molti autori si tratta di uno strato di ossido contaminato con significative quantità di ioni provenienti dalla soluzione [9]. Secondo il modello di Jacquet, il film viscoso riveste l'anodo come in fig. 1.9, cioè l'interfaccia film viscoso-elettrolita è una superficie macroscopicamente piana, mentre l'interfaccia film viscoso-metallo è irregolare, a causa appunto della morfologia del metallo; lo spessore del film viscoso sarà quindi minore in corrispondenza dei picchi e maggiore in corrispondenza degli avvallamenti; di conseguenza la resistenza offerta dal film al passaggio delle cariche è minima sui picchi, che perciò vengono erosi più velocemente a causa della maggiore densità di corrente, portando ad un generale livellamento della superficie.

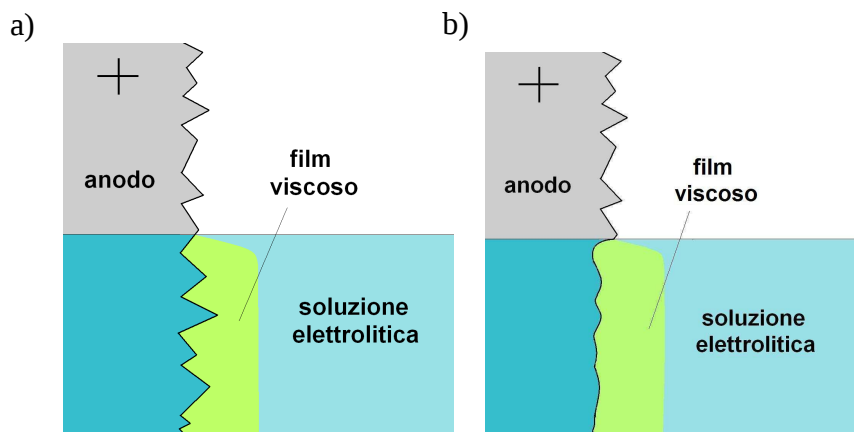


Figura 1.9 (a) Superficie dell'anodo all'inizio del processo di elettropulitura: si osserva la presenza del film viscoso. (b) Superficie dell'anodo alla fine del processo di elettropulitura: si nota il generale livellamento della superficie immersa nell'elettrolita.

Un processo di elettrolucidatura è caratterizzato dalla curva corrente-tensione, la quale dipende dalla geometria del sistema e dalla natura degli elettroliti e degli elettrodi. Tuttavia nella curva corrente-tensione di elettropulitura in acidi del niobio (ma in genere anche degli altri metalli) è spesso possibile individuare quattro zone caratteristiche (fig. 1.10 (a)) [26]: una prima zona dove la corrente aumenta in funzione della tensione; applicando una corrente appartenente a questo intervallo si verifica un'erosione non uniforme dell'anodo. Vi è poi la seconda zona, caratterizzata da una caduta di corrente dovuta alla formazione del film viscoso. La terza zona corrisponde ad un plateau dove la corrente rimane costante al variare della tensione; il film viscoso media il trasporto di carica e la lucidatura dell'anodo avviene in modo uniforme: si applica quindi questa intensità di corrente quando si vuole elettropulire con successo un oggetto metallico. Infine troviamo la quarta zona, nella quale si osserva un rapido aumento della corrente in funzione del potenziale, a cui corrisponde lo sviluppo di ossigeno all'anodo: si è raggiunta una tensione alla quale, mediante elettrolisi, l'acqua è scissa in H^+ e OH^- ; quest'ultimi si ossidano all'anodo, con conseguente sviluppo di ossigeno; l'elettropulitura in questa zona porta alla formazione di striature e solchi sull'anodo proprio a causa del gran sviluppo di bolle; inoltre il processo è poco efficiente poiché l'energia elettrica viene appunto impiegata per ossidare l' OH^- ad ossigeno e non per ossidare il metallo.

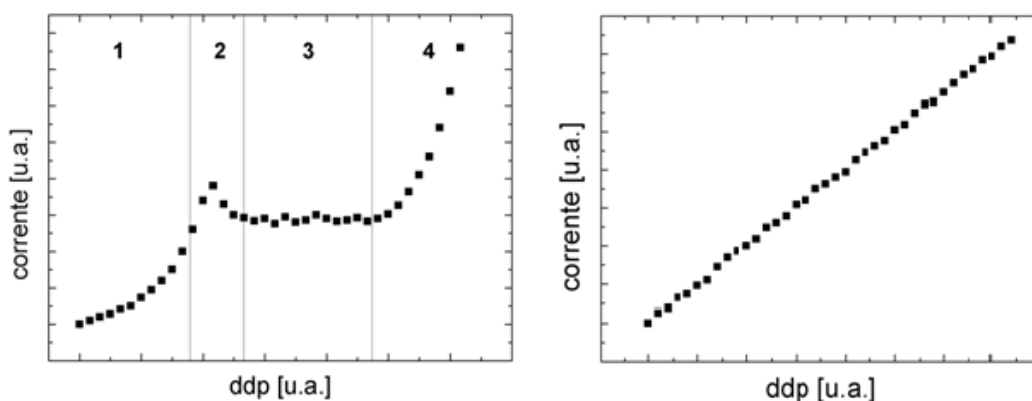


Figura 1.10 (a) Curva corrente-tensione del niobio in elettroliti acidi. La zona 1 è caratterizzata da un aumento della corrente in funzione del potenziale, accompagnata da un'erosione non uniforme dell'anodo. Nella zona 2 si ha la formazione del film viscoso. La zona 3 è un plateau dove la corrente resta costante al variare della tensione: in questo intervallo si ha la migliore elettropulitura. Nella zona 4 la tensione è tale da provocare l'elettrolisi dell'acqua, con conseguente sviluppo di ossigeno all'anodo.

(b) Curva corrente-tensione del niobio in un elettrolita costituito dal liquido ionico urea-cloruro di colina.

Per quanto riguarda l'elettropulitura nel liquido ionico da noi utilizzato, costituito da urea e cloruro di colina, si ha che analogamente al processo standard l'ossidazione del niobio avviene ad opera del potenziale elettrico, e la successiva dissoluzione dello ione Nb^{5+} ad opera degli elettroliti; in questo caso è però lo ione cloro che complessa il niobio, come confermato dal colore giallo che assume il liquido ionico dopo un processo di elettropulitura, dovuto appunto al caratteristico colore del complesso NbCl_5 .

Anche con i liquidi ionici si osserva la formazione di un analogo del film viscoso che riveste l'anodo durante il processo; in particolare si tratta di un film giallo oro che si genera quando si attiva il potenziale e scompare una volta spento il potenziale o estratto l'anodo dall'elettrolita. La curva corrente-tensione è tuttavia completamente diversa da quella con gli elettroliti acidi: si tratta infatti di una retta (fig. 1.10 (b)). La presenza di una curva così diversa è evidentemente legata alla diversa natura chimica dei liquidi ionici rispetto agli acidi e, di conseguenza, alle diverse reazioni intermedie che si verificano agli elettrodi, anche se l'effetto finale è lo stesso, cioè il livellamento dell'anodo [8]. Questo rende più difficile individuare la densità di corrente ideale per l'elettropulitura, infatti non è più possibile andare semplicemente a posizionarsi nel plateau come nel caso precedente con l'elettropulitura in elettroliti acidi.

2 PARTE SPERIMENTALE

Nei successivi paragrafi vengono descritti gli aspetti pratici, quali la preparazione dei liquidi ionici, la preparazione dei campioni, l'apparato sperimentale e la procedura di elettropulitura. La prima parte riguarda le prove sui campioni, la seconda parte è invece dedicata alle prove con le cavità.

2.1 Sintesi dei liquidi ionici

Le sostanze di partenza sono l'urea ed il cloruro di colina. Il liquido ionico si forma mescolando i due precedenti solidi anche in diversi rapporti molari, ad esempio urea-cloruro di colina 4:1, 3:1 e 2:1; il rapporto molare 2:1 corrisponde alla composizione dell'eutettico (fig. 2.1), che possiede una temperatura di fusione pari a 12°C.

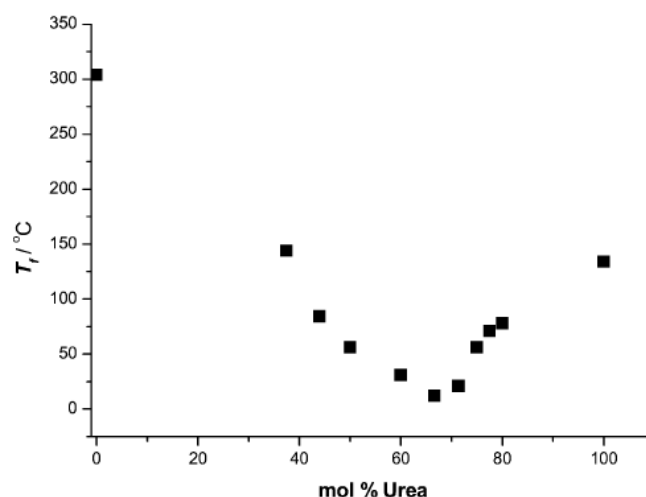


Figura 2.1 Temperatura di fusione del liquido ionico costituito da urea-cloruro di colina in funzione della composizione [5].

Tuttavia variando il rapporto tra i costituenti varia anche la capacità del liquido ionico di elettropulire, in particolare sembra che con il niobio si ottengano i risultati più soddisfacenti con il rapporto 3:1 [9]. Si è quindi scelto di utilizzare per le prove di elettropulitura il liquido ionico costituito da urea-cloruro di colina

in rapporto molare 3:1. Si è proceduto mettendo in un becher le due sostanze, scaldando, e mescolando accuratamente. A circa 55-60 °C si osserva che il sistema inizia a liquefare. Ad 80°C circa esso è quasi del tutto liquefatto, ma il liquido ionico non è ancora formato, infatti il fuso è bianco. A circa 120°C il liquido è completamente trasparente ed incolore: il liquido ionico è pronto. Successivamente, si sono aggiunti 5g/L di ammonio cloruro. Così facendo si aumenta la concentrazione di ioni Cl^- , favorendo il processo di erosione del niobio dall'anodo [9]. Gli ioni Cl^- sono infatti la specie chimica che complessa il niobio e sono quindi fondamentali nel processo di EP.

2.2 Campioni

2.2.1 Preparazione dei campioni

I campioni, dalle dimensioni di 30 mm x 35 mm x 3 mm, sono stati ricavati da lastre di niobio tramite taglio meccanico per tranciatura. Prima di essere utilizzati venivano puliti secondo la seguente procedura: lavaggio iniziale in acqua deionizzata, lavaggio con ultrasuoni in una soluzione acquosa contenente uno sgrassante industriale basico (NGL Rodaclean), lavaggio con ultrasuoni in acqua deionizzata e risciacquo con etanolo. Questa procedura di pulizia preliminare era necessaria per eliminare residui provenienti dalla lavorazione meccanica, che rivestendo il campione in alcune sue parti potevano ostacolare un omogeneo processo di elettropulitura.

2.2.2 Apparato sperimentale

L'elettrolita è contenuto in un becher posto su una piastra riscaldante. Il campione di niobio (anodo) ed il controelettrodo (catodo) in acciaio sono avvitati all'estremità di due supporti in rame; alle due estremità opposte sono collegati i cavi elettrici dell'alimentazione. I supporti in rame sono connessi ad un isolante polimerico in PVDF (polivinildenfluoruro), in modo da trovarsi affacciati, ad una

distanza di 5 cm; a sua volta il PVDF è collegato ad un supporto metallico che permette di regolare l'altezza dell'apparato, e quindi l'area di immersione nell'elettrolita del campione e del catodo (fig. 2.2). Si è usato il PVDF poiché è un polimero molto resistente alle alte temperature, agli agenti chimici ed è facilmente lavorabile. Per il catodo è stato scelto l'acciaio inossidabile perché è un materiale resistente ai liquidi ionici. Grazie ad un alimentatore interfacciato ad un calcolatore è possibile controllare la differenza di potenziale e la corrente fornita agli elettrodi.

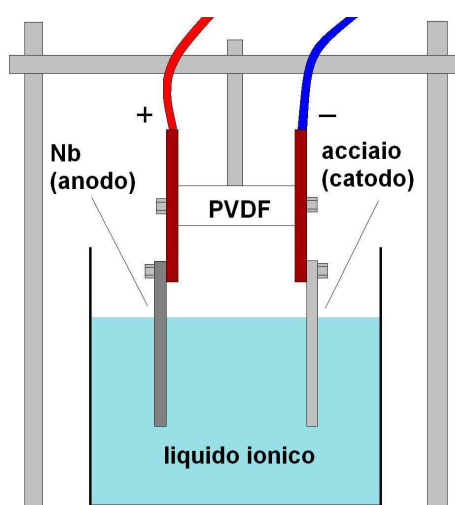


Figura 2.2 Schema dell'apparato utilizzato nelle prove di elettropulitura dei campioni di niobio. L'anodo ed il catodo sono collegati mediante un isolante (PVDF) alla struttura di supporto, la quale permetteva di regolare l'altezza di immersione nel liquido ionico degli elettrodi.

2.2.3 Procedura sperimentale

La procedura generale seguita per le prove di elettropulitura dei campioni è stata la seguente: fase preliminare: si è montato il campione di niobio precedentemente pulito, si è regolata l'altezza dell'apparato (in modo da immergere nell'elettrolita solo una prefissata area del campione), la temperatura e l'agitazione (se voluta). Fase di elettropulitura: si è proceduto immergendo gli elettrodi e fornendo tensione agli stessi. Contemporaneamente si è attivato un cronometro per misurare la durata del processo. In questa fase è stato necessario un costante controllo della temperatura, in quanto si ha sviluppo di calore a causa

del flusso di carica nell'elettrolita (effetto Joule), soprattutto ad alte densità di corrente. Fase finale: trascorso il tempo di elettropulitura prefissato, si è arrestato il potenziale ed estratto il campione, immergendolo subito in acqua deionizzata. E' bene non lasciare il campione in aria appena estratto in quanto possiede una superficie molto reattiva a causa della presenza del film viscoso, e si potrebbero verificare delle reazioni secondarie non volute.

Si è proceduto analizzando i parametri coinvolti nel processo, individuandone i valori ottimali, cioè il valore per il quale si ha la migliore finitura superficiale del campione in esame. Si è indagato un parametro alla volta, mantenendo costanti tutti gli altri. In seguito sono state effettuate delle prove utilizzando i valori ottimali così identificati. La finitura superficiale dei campioni elettropuliti è stata stimata osservando la rugosità, l'omogeneità superficiale, la lucentezza e la capacità di riflettere a specchio. In seguito il campione migliore è stato caratterizzato mediante immagini SEM e profilometrie, per osservare l'effettiva morfologia e per confronto con i campioni classici. I parametri analizzati sono stati i seguenti:

1. Densità di corrente: è il fattore chiave di ogni processo di elettropulitura, in quanto controlla la quantità di carica in gioco e, essendo proporzionale al potenziale, le reazioni che avvengono agli elettrodi. La corrente era controllata mediante un calcolatore interfacciato all'alimentatore. E' stata calcolata dividendo la corrente fornita dall'alimentatore per l'area della porzione di campione immersa.

2. Temperatura: aumentando la temperatura, si diminuisce la viscosità dei liquidi ionici e se ne aumenta la conducibilità elettrica [19]; si vuole scoprire se all'aumentare della temperatura anche la finitura superficiale cambia o la variazione di temperatura sia un fattore secondario e trascurabile. La temperatura è stata regolata agendo sul riscaldatore e misurata con un termometro.

3. Tempo: si è visto che l'elettrolucidatura avviene perché si ha un'erosione preferenziale delle convessità rispetto agli avvallamenti; è prevedibile che maggiore è la durata del processo e migliore sarà la finitura superficiale, poiché le asperità hanno modo di essere spianate per un tempo maggiore. Tuttavia oltre un certo tempo limite non si ha un apprezzabile miglioramento della finitura

superficiale, in quanto le microscopiche asperità superficiali che rendono opaco l'oggetto sono già state praticamente livellate, e quindi si ha solo erosione di materiale; ciò nonostante un grande tempo di elettropulitura implica anche una grande quantità di materiale eroso, che può portare ad una considerevole modifica delle dimensioni e della struttura dell'oggetto (ad esempio si può avere un eccessivo arrotondamento degli spigoli). Si vuole quindi stimare il minimo tempo necessario affinché si verifichi un'ottima elettropulitura. E' stato misurato con un cronometro.

4. Agitazione: fornita mediante ancorotta magnetica, è un parametro importante nell'elettropulitura con acidi [27]. Si vuole scoprire se è altrettanto importante nell'elettropulitura con liquidi ionici o se al contrario sia irrilevante.

5. Distanza anodo – catodo: si è provato ad avvicinare l'anodo ed il catodo (normalmente ad una distanza di 5 cm), osservando gli effetti sulla finitura superficiale del campione.

2.3 Cavità

2.3.1 Preparazione delle cavità

Sono state utilizzate delle cavità come quelle di fig. 1.1 (b). Si tratta di cavità più piccole rispetto alle cavità effettivamente impiegate negli acceleratori (circa in scala 1:4), che vengono usate negli esperimenti per risparmiare materiale, pur potendo lavorare con un'esatta riproduzione in scala di una cavità vera e propria. Sono state prodotte senza saldatura mediante la tecnica dello "spinning" a partire da un foglio di niobio [28]. In seguito a questa lavorazione meccanica, la superficie delle cavità presenta solchi e abrasioni troppo grandi per essere efficientemente trattata direttamente con l'elettropulitura. Si è effettuato quindi un trattamento meccanico preliminare, che consiste nella burattatura delle cavità: sono state riempite per circa 1/3 con delle palline di zirconia e sigillate alle estremità; in seguito sono state poste in un buratto, ossia uno strumento che conferisce un moto roto-traslatorio alla cavità stessa, favorendo un'omogenea

erosione delle pareti interne in seguito all'azione abrasiva della zirconia. In questo modo le asperità macroscopiche sono state rimosse e si è potuto procedere con l'elettropulitura per rimuovere efficacemente quelle microscopiche; tuttavia, prima del processo elettrochimico, le cavità sono state pulite dai residui provenienti dalle lavorazioni meccaniche, come nel caso dei campioni, secondo la seguente procedura: lavaggio iniziale in acqua deionizzata, lavaggio con ultrasuoni in una soluzione acquosa contenente uno sgrassante industriale basico (rodaclean), lavaggio con ultrasuoni in acqua deionizzata, risciacquo con etanolo.

2.3.2 Apparato sperimentale

Si è utilizzato lo stesso apparato impiegato con i campioni, ma modificato in modo da potervi collegare una cavità (fig. 2.3). I cavi provenienti dal polo positivo dell'alimentatore sono stati collegati alle viti laterali utilizzate per sostenere i supporti in rame, ora rimossi. Due fili metallici, avvolti attorno all'estremità superiore della cavità e ai contatti positivi, ne assicuravano il contatto elettrico e la sostenevano in posizione verticale. Come anodo è stata utilizzata un'astina in acciaio con un incavo filettato, inserita all'interno della cavità, che è stata avviata ad una estremità di una vite passante attraverso il sostegno polimerico in PVDF; all'altra estremità della vite era collegato il cavo che forniva il potenziale negativo.

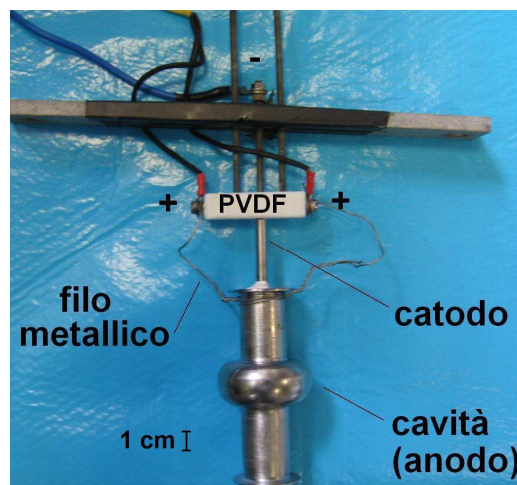


Figura 2.3 Foto dell'apparato sperimentale utilizzato per le prove di elettropulitura sulle cavità.

2.3.3 Procedura sperimentale

Per il processo di elettropulitura è stata seguita la procedura usata per i campioni. Gli unici accorgimenti in più sono stati l'assicurarsi che la cavità fosse in posizione verticale e che il catodo fosse centrato all'interno della cavità, evitando che toccasse l'anodo cortocircuitando il sistema.

Alla luce delle migliori condizioni individuate con i campioni, si è proceduto eseguendo delle prove di elettropulitura sulle cavità, ma, a differenza dei campioni, sono emerse problematiche non indifferenti.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

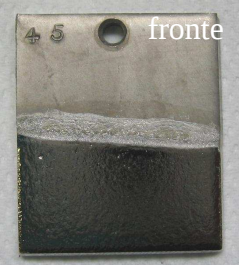
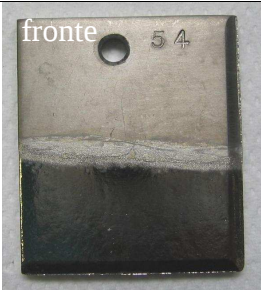
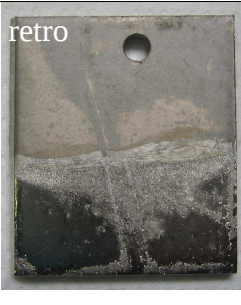
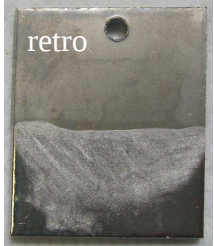
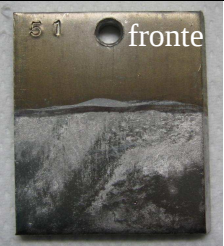
3.1 Campioni

Sono riportate di seguito le fotografie e le osservazioni delle prove di elettropulitura effettuate, suddivise per parametro di indagine. Sono presenti le immagini sia della faccia principale del campione (quella rivolta verso il catodo, identificata da un numero inciso nella parte superiore), sia di quella posteriore; il cerchio nero che si vede al centro delle foto è il riflesso dell'obiettivo della macchina fotografica. La composizione del liquido ionico utilizzato è stata urea-cloruro di colina in rapporto molare 3:1.

● Densità di corrente

Si sono mantenuti costanti tutti i parametri ($T = 165^{\circ}\text{C}$, tempo di elettropulitura = 10 minuti, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5 cm), variando solamente la densità di corrente elettrica. È stato esplorato l'intervallo compreso tra circa $0,05 \text{ A/cm}^2$ e $0,68 \text{ A/cm}^2$ poiché a densità di correnti superiori il calore sviluppato per effetto Joule inizia ad essere troppo elevato, rendendo difficile il controllo della temperatura. A densità di correnti inferiori ai $0,05 \text{ A/cm}^2$ invece, non si osserva più alcun fenomeno elettrochimico, se non una leggera erosione disuniforme della faccia principale.

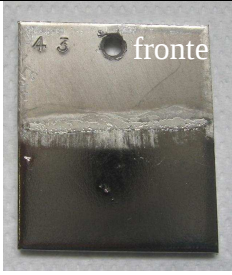
Osservando la faccia principale dei campioni, sembra che la densità di corrente ideale minima sia circa $0,2 \text{ A/cm}^2$: una minore densità non porta ad una corretta formazione del film viscoso e quindi non si ha una regolare elettropulitura, ma erosione non omogenea (zone bianche nei campioni 51 e 52), mentre all'aumentare della densità di corrente l'elettropulitura avviene, però si ha che la superficie del campione presenta una rugosità tanto maggiore quanto più alta è la densità di corrente.

Condizioni: T = 165°C, t = 10 min, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5cm			
Campione 45		Campione 44	
Densità di corrente = 0,68 A/cm²		Densità di corrente = 0,49 A/cm²	
			
Campione 46		Campione 54	
Densità di corrente = 0,35 A/cm²		Densità di corrente = 0,29 A/cm²	
			
Campione 55		Campione 47	
Densità di corrente = 0,23 A/cm²		Densità di corrente = 0,18 A/cm²	
			
Campione 51		Campione 52	
Densità di corrente = 0,10 A/cm²		Densità di corrente = 0,05 A/cm²	
			

● Temperatura

Si sono mantenuti costanti tutti i parametri (densità di corrente = $0,2 \text{ A/cm}^2$, tempo di elettropulitura = 10 minuti, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5 cm), variando solamente la temperatura del liquido ionico. Il valore massimo di temperatura preso in considerazione è 165°C poiché si è cercato di rimanere sufficientemente distanti dalla temperatura alla quale il liquido ionico inizia a degradarsi, cioè circa 185°C . Il valore minimo di temperatura considerato è invece 120°C in quanto a temperature inferiori, oltre ad avere una bassa conducibilità elettrica, il liquido ionico lega molecole d'acqua, con le quali interagisce facilmente, contaminandosi e divenendo inefficiente.

Si osserva che la rugosità e la presenza di imperfezioni diminuiscono all'aumentare della temperatura.

Condizioni: densità di corrente = $0,2 \text{ A/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5 cm			
Campione 41		Campione 40	
Temperatura = 120°C		Temperatura = 135°C	
			
Campione 42		Campione 43	
Temperatura = 150°C		Temperatura = 165°C	
			

● Tempo

Si sono mantenuti costanti tutti i parametri (densità di corrente = $0,2 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5 cm), variando solamente la durata temporale del processo di elettropulitura.

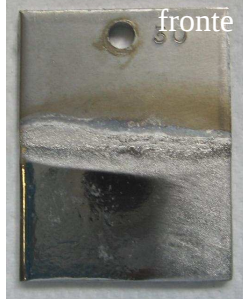
Condizioni: densità di corrente = $0,2 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, no agitazione, distanza anodo-catodo = 5 cm			
Campione 63		Campione 65	
Tempo = 5 min		Tempo = 10 min	
			
Campione 66		Campione 68	
Tempo = 15 min		Tempo = 20 min	
			
Campione 69			
Tempo = 25 min			
			

Osserviamo che maggiore il tempo e migliore è la finitura superficiale: il campione presenta ancora difetti e rugosità, ma è via via più lucido, sino ai campioni 68 e 69 che presentano praticamente lo stesso grado di finitura superficiale. Si nota nella parte inferiore della faccia posteriore di quest'ultimi due campioni anche la presenza di solchi verticali, dovuti alla continua risalita di bolle di gas lungo gli stessi percorsi.

● Agitazione

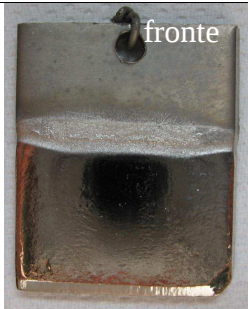
Si sono mantenuti costanti tutti i parametri (densità di corrente = $0,3 \text{ A/cm}^2$, $T = 175^\circ\text{C}$, tempo di elettropulitura = 15 minuti, distanza anodo-catodo = 5 cm), e si è attivata l'agitazione del liquido ionico. E' stata utilizzata un'agitazione di bassa intensità (50 rpm) e una di media intensità (350 rpm).

Si osserva che i campioni presentano una zona non elettropulita nella parte destra, dovuta alla non formazione del film viscoso; esso è infatti molto sensibile, e il flusso generato in seguito all'agitazione ne impediva la corretta formazione in quella zona, probabilmente perché direttamente esposta al vortice creato dalla rotazione dell'ancoretta magnetica. Tuttavia, in entrambi i campioni la finitura superficiale della parte elettropulita correttamente è molto buona, addirittura migliore dei campioni ottenuti senza agitazione, presumibilmente perché l'agitazione non permette alle bolle di gas di stazionare sulla superficie dell'anodo, cosa che impedisce un'omogenea elettropulitura.

Condizioni: densità di corrente = $0,3 \text{ A/cm}^2$, $T = 175^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$, distanza anodo-catodo = 5 cm			
Campione 29		Campione 30	
Agitazione = 350 rpm		Agitazione = 50 rpm	
			

● Distanza anodo-catodo

E' stata effettuata una prova con una distanza tra catodo e anodo dimezzata rispetto a quella utilizzata nelle precedenti prove: 2,5 cm anziché 5 cm (gli altri parametri sono stati: densità di corrente = $0,36 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, tempo di elettropulitura = 25 minuti, no agitazione).

Condizioni: densità di corrente = $0,36 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, $t = 25 \text{ min}$, no agitazione	
Campione 70	
Distanza anodo-catodo = 2,5 cm	
	

Si osserva che il campione presenta una buona finitura superficiale, migliore rispetto ai precedenti campioni ottenuti con una distanza catodo-anodo doppia. Probabilmente questo è dovuto ad una maggiore omogeneità del campo elettrico che si ha avvicinando i due elettrodi (più sono vicini e meno il campo si disperde).

Dalle indagini condotte sui diversi parametri in gioco, è emerso che la qualità della finitura superficiale è migliore per densità di corrente maggiori di $0,20 \text{ A/cm}^2$ e minori di circa $0,50 \text{ A/cm}^2$, ad alte temperature (165°C), per tempi di elettropulitura di almeno 20 minuti, con agitazione e con una piccola distanza anodo-catodo. Il più grave tipo di difetto superficiale riscontrato è stato la formazione di zone “puntinate”, cioè zone dall’aspetto bianco, non elettropulite ma erose in modo non uniforme: si tratta di aree dove non si è formato il film viscoso, quindi l’erosione non avveniva uniformemente (con prevalenza sui dossi, come prevede la teoria) ma erodeva solo in punti casuali, provocando addirittura

un peggioramento della superficie. Quest'aspetto è stato riscontrato in alcune zone dei campioni elettropuliti con agitazione (campione 29 e 30) e nei campioni con densità di carica troppo bassa (campioni 51 e 52). Nei primi a causa del flusso, che dove colpiva direttamente la superficie non permetteva al film viscoso di formarsi, nei secondi evidentemente il flusso di cariche è stato troppo basso affinché le reazioni che portano alla creazione del film viscoso si siano attivate, pertanto il film viscoso non si è generato; ciò si osserva anche sulla faccia posteriore di diversi campioni, dove appunto gli effetti del campo elettrico sono smorzati a causa della posizione coperta. Si può evitare fornendo una sufficiente densità di corrente e posizionando il campione in modo da non essere direttamente colpito dal flusso creato dall'ancoretta magnetica. Alla luce di queste considerazioni, è stata effettuata una prova impostando i parametri al loro valore ottimale.

● Prova finale

Dalle analisi precedenti si evince che la qualità della finitura superficiale aumenta all'aumentare della temperatura, della durata del processo e della vicinanza anodo-catodo. La presenza di una debole agitazione e di una corrente compresa approssimativamente nell'intervallo $0,2 - 0,5 \text{ A/cm}^2$ sono altresì fondamentali.

Sono quindi stati utilizzati i seguenti valori: densità di corrente = $0,46 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, tempo di elettropulitura = 25 min, agitazione = 50 rpm, distanza anodo catodo = 2,5 cm.

Condizioni: densità di corrente = $0,36 \text{ A/cm}^2$, $T = 165^\circ\text{C}$, $t = 25 \text{ min}$, no agitazione, distanza anodo-catodo = 2,5 cm	
Campione 71	
fronte 	retro 

Si osserva che la faccia principale presenta ancora rugosità; questa potrebbe significare che la corrente era leggermente troppo alta, ma la finitura della faccia posteriore è ottima, praticamente si ha una superficie con una finitura a specchio.

3.2 Cavità

Dopo il promettente risultato ottenuto con i campioni, si è provato ad elettropulire le cavità. L'area interna delle cavità utilizzate è di circa 90 cm^2 , ben maggiore quindi dell'area elettropulita nei campioncini (circa un ordine di grandezza in più). Si è reso dunque necessario l'uso di una quantità di corrente elevata (decine di Ampere) al fine di mantenere una densità di corrente compresa nell'intervallo ottimale individuato dallo studio sui campioni. Ma ciò si è rivelato essere un problema non trascurabile: il calore generato dal flusso di tanta corrente provocava un rapido riscaldamento dei liquidi ionici, fino a temperatura maggiori di 200°C , accompagnato da un violento sviluppo di bolle e schiuma già dai primi minuti di elettropulitura e dal progressivo degrado del liquido ionico (dimostrato anche dalla drastica diminuzione della conducibilità e quindi dell'intensità di corrente, a parità di tensione). Si è provato ad utilizzare una maggiore quantità di elettrolita per dissipare meglio il calore che si produceva, fino ad 1 L di liquido ionico, ma senza miglioramenti.

Le diverse prove effettuate non hanno portato a risultati positivi: le cavità non subiscono modifiche oppure sono solo leggermente erose (fig. 3.1), indice di un tempo di elettropulitura troppo breve (i pochi minuti in cui il processo avviene, prima del degrado dei liquidi) o di densità di corrente troppo bassa (in alcune prove la corrente è stata abbassata durante il processo per evitare l'eccessivo riscaldamento, ma in questo modo si è scesi sotto il limite inferiore di corrente affinché il processo avvenga omogeneamente).



Figura 3.1 Fotografia di una cavità in cui si vedono le tipiche zone “puntinate”, dovute ad un'erosione non uniforme che si ha quando non vi sono le condizioni necessarie alla formazione del film viscoso.

4 CARATTERIZZAZIONE

Il migliore campione ottenuto (campione 71) è stato analizzato con due diverse tecniche di caratterizzazione superficiale, SEM e profilometro, al fine di apprezzarne la superficie in dettaglio e confrontarla con una non trattata.

4.1 SEM

IL SEM (Scanning Electron Microscope) è un microscopio che permette l'analisi di un campione mediante l'interazione con un fascio di elettroni, grazie ai quali è possibile ottenere immagini della superficie con un'alta risoluzione e un'elevata profondità di campo. Gli elettroni, generati per effetto termoionico da un filamento di tungsteno e collimati con campi magnetici, colpiscono il campione. Da quest'ultimo sono quindi emessi elettroni secondari, i quali vengono rilevati da un opportuno rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Viene così generata l'immagine del campione. Per le nostre analisi è stato utilizzato il microscopio elettronico Philips "XL-30".

I campioni devono essere conduttori, quindi nel caso del niobio non è stato eseguito nessun trattamento preliminare.

Di seguito sono riportate 4 immagini SEM: nella prima si osserva la zona intermedia tra la superficie elettropulita e non, le successive due sono dettagli della parte elettropulita mentre l'ultima mostra una superficie grezza, non trattata.

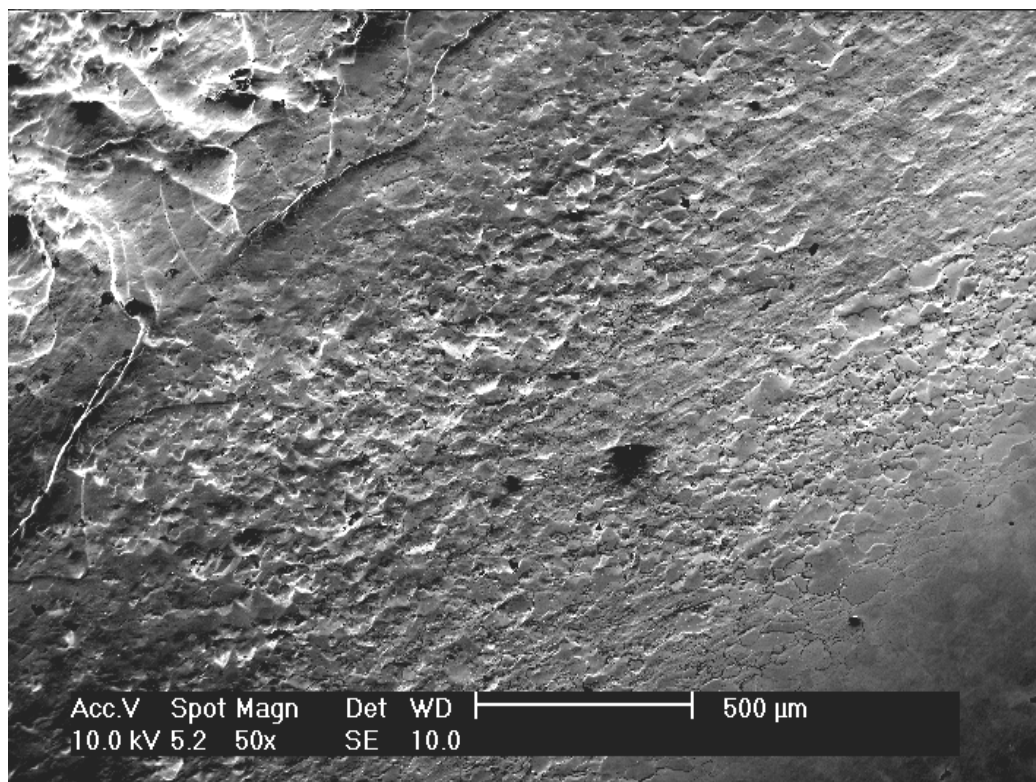


Figura 4.1 Immagine SEM della zona di confine tra la superficie elettropulita, in basso a destra, e quella non elettropulita, in alto a sinistra, del campione 71.

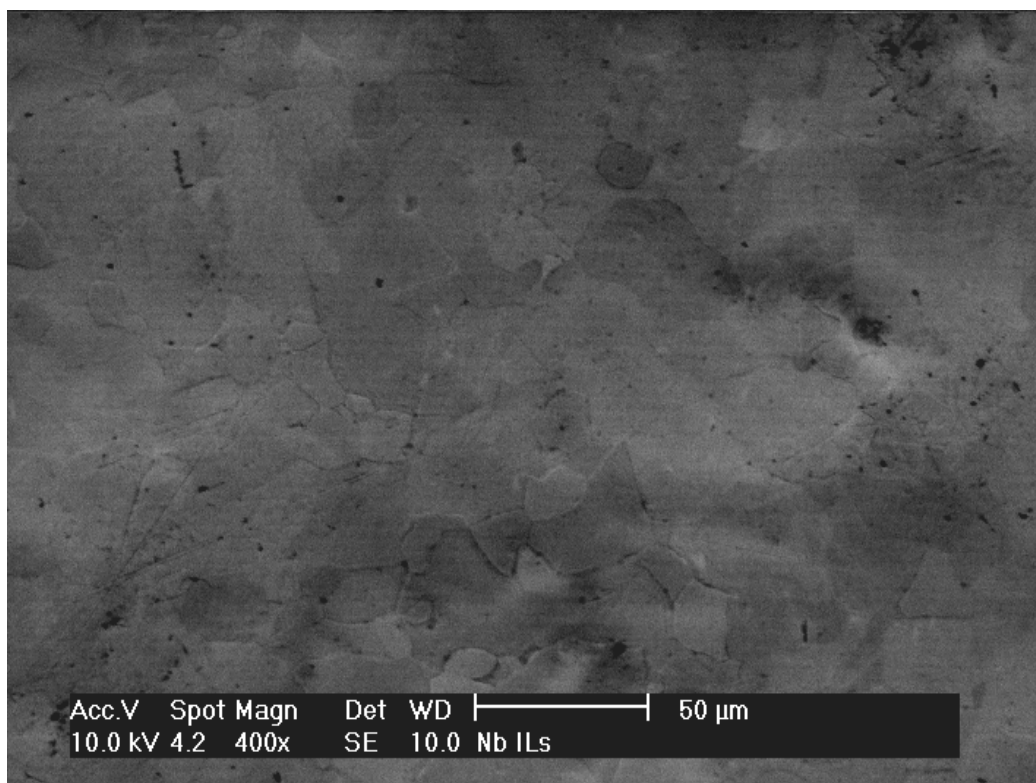


Figura 4.2 Immagine SEM della superficie elettropulita del campione 71.

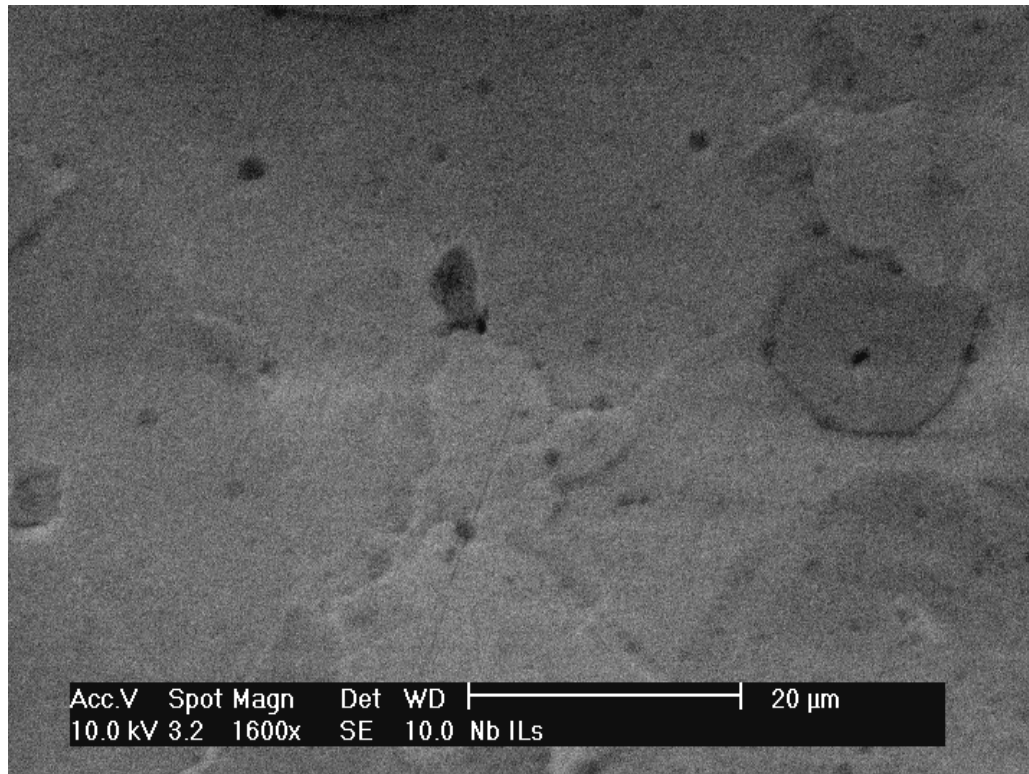


Figura 4.3 Immagine SEM della superficie elettropulita del campione 71 (maggiore ingrandimento).

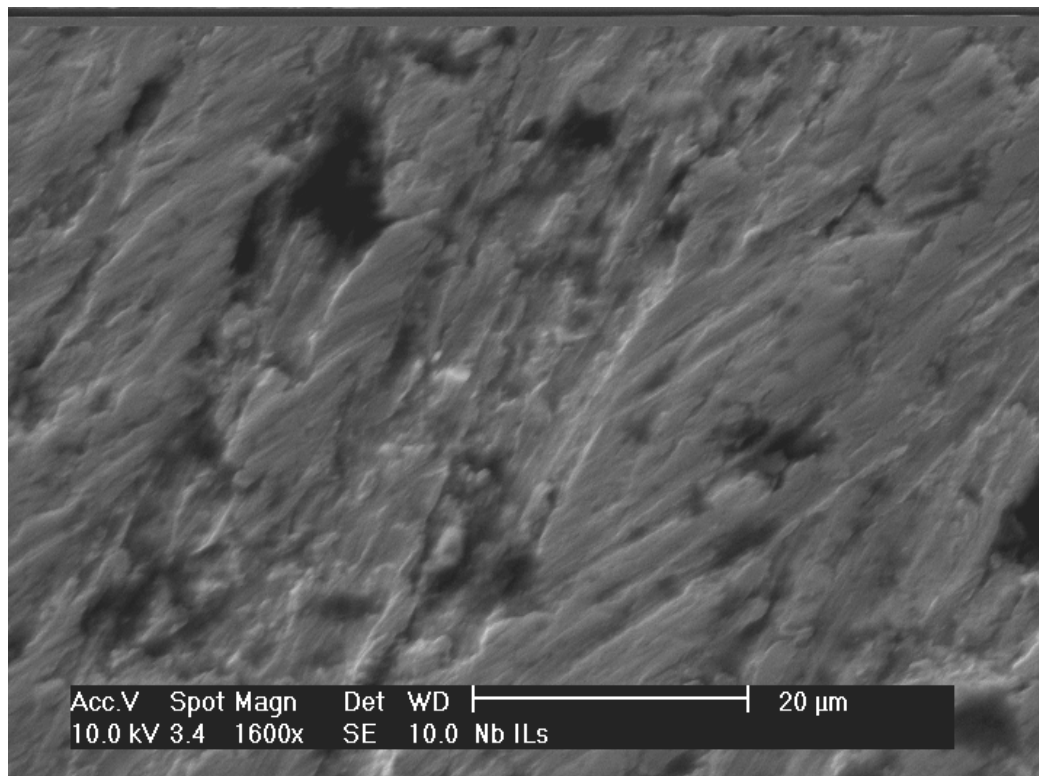


Figura 4.4 Immagine SEM della superficie di un campione non elettropulito.

La differenza di morfologia e rugosità risulta evidente dalla figura 4.1, dove è possibile confrontare direttamente la parte di superficie grezza con la parte elettropulita: la levigatezza di quest'ultima è estremamente maggiore, a conferma dell'efficacia del trattamento in liquidi ionici. Nelle altre immagini ad ingrandimento maggiore è possibile apprezzare in dettaglio le due diverse superfici. In particolare, si nota dalle figure 4.2 e 4.3 che l'elettropulitura ha esposto la struttura a grani del metallo: questa è una particolarità del trattamento chimico, infatti i trattamenti di lucidatura meccanica producono un layer superficiale con una struttura modificata rispetto a quella di bulk.

4.2 Profilometro

Il profilometro è uno strumento che permette di misurare la rugosità di una superficie mediante lo scorrimento su di essa di una punta. Partendo da un punto a scelta, la punta esegue una scansione in linea retta di un tratto di lunghezza “ l ” di superficie, mentre un sistema di controllo misura gli scostamenti verticali della punta causati dalle asperità, registrando le altezze $z_1, z_2, \dots, z_n$ rispetto alla linea media.

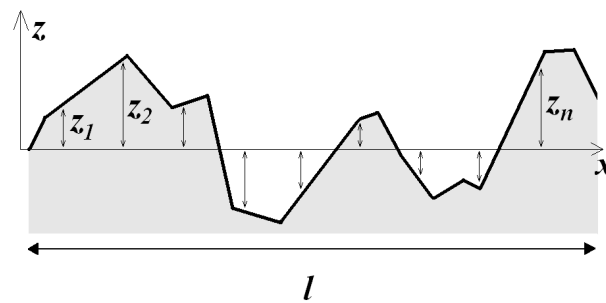


Figura 4.5 Rappresentazione di un tratto di profilo di lunghezza l . Le distanze $z_1, z_2, \dots, z_n$ rappresentano lo scostamento della superficie dalla linea media (asse x).

E' possibile quantificare la rugosità del campione mediante diversi parametri; i più utilizzati sono R_a e R_q . R_a (roughness average) è definito come:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i|$$

cioè è il valore medio aritmetico degli scostamenti $z_1, z_2, \dots, z_n$ del profilo reale della superficie rispetto alla linea media.

Il valore R_a non è però sufficiente per definire completamente le caratteristiche morfologiche della superficie, in quanto profili dagli andamenti differenti, ma con lo stesso scostamento medio aritmetico, presenteranno lo stesso valore di R_a , come in figura 4.5.

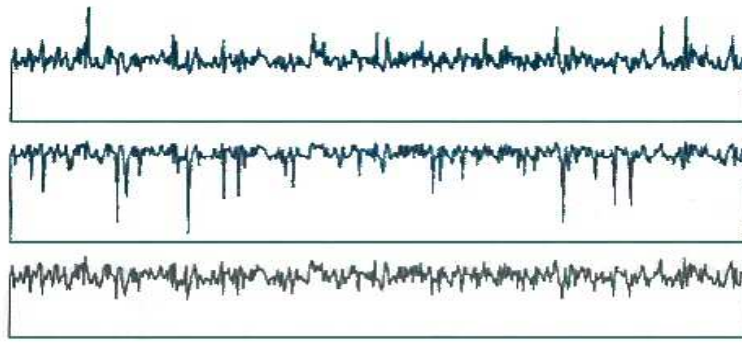


Figura 4.6 Esempio di tre superfici diverse tra loro, ma con lo stesso valore di R_a .

Per tale motivo si sono quindi introdotti altri parametri, come R_q , media quadratica degli scostamenti dei punti del profilo dalla linea media; tale parametro, essendo una media quadratica, è più sensibile ai bruschi scostamenti del profilo da un andamento regolare ed è in generale maggiore rispetto al valore di R_a . R_q (root mean squared roughness) è definito come:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2}$$

E' stato utilizzato un profilometro modello Veeco Dektat 8. La risoluzione verticale lungo z è sull'ordine dei 5-10 nm, mentre la risoluzione orizzontale lungo x è inferiore, sull'ordine dei decimi di micrometro. Sono state analizzate una superficie non trattata e la faccia posteriore del campione 71 elettropulito con liquidi ionici. Per ognuna delle due superfici considerate si sono eseguite tre scansioni in tre diverse zone, ognuna per un tratto di lunghezza $l = 500 \mu\text{m}$. I valori ottenuti sono stati mediati e riportati nella seguente tabella.

Superficie	R_a [nm]	R_q [nm]
Non trattata	620,4	779,1
Elettropulitura con liquidi ionici	171,4	210,3
Elettropulitura classica [9]	132,7	189,7

Tabella 4.1 Parametri di rugosità R_a e R_q ottenuti dall'analisi con profilometro di una superficie grezza e del campione 71 elettropulito con liquidi ionici. Sono inoltre riportati i valori da letteratura di una superficie elettropulita con acido fluoridrico e solforico (metodo classico).

Si vede come R_a e R_q siano decisamente inferiori nella superficie elettropulita con liquidi ionici del campione 71 rispetto ad una superficie non elettropulita. Tuttavia, confrontando questi valori con dati da letteratura, si osserva che la rugosità del campione 71 è ancora maggiore in confronto a quella di un campione elettropulito in modo classico con acidi. In seguito sono riportati due profili come esempio, uno per ogni superficie analizzata (fig. 4.7: superficie grezza, fig. 4.8: superficie elettropulita).

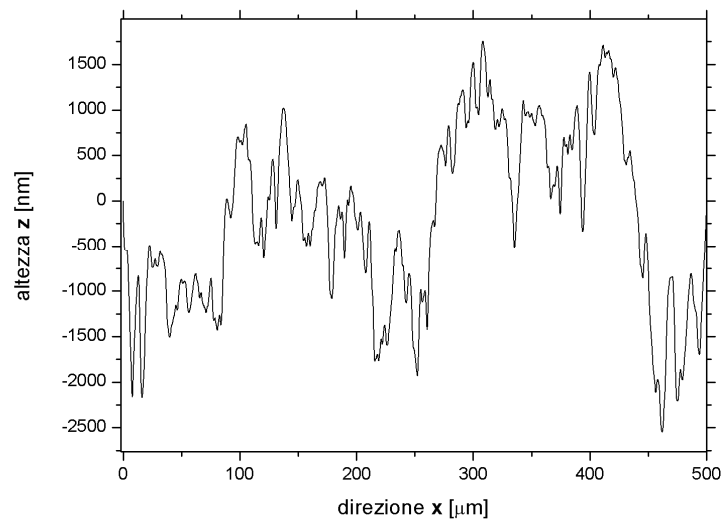


Figura 4.7 Profilometria di un tratto di lunghezza $l = 500 \text{ } \mu\text{m}$ di una superficie di niobio non trattata.

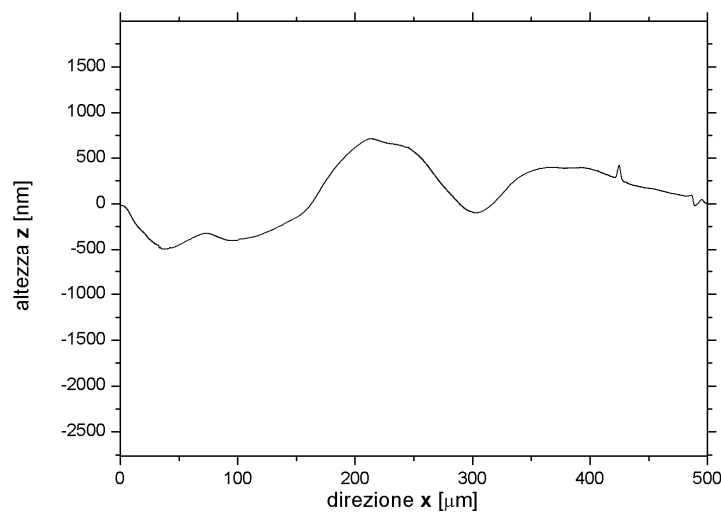


Figura 4.8 Profilometria di un tratto di lunghezza $l = 500 \text{ } \mu\text{m}$ del campione 71, elettropulito con liquidi ionici.

La grande differenza tra le due finiture superficiali emerge molto chiaramente dall'osservazione dei due profili: la superficie grezza è molto frastagliata, con picchi e avvallamenti stretti e profondi fino a qualche μm , mentre la superficie elettropulita è decisamente più dolce, con avvallamenti e convessità di dimensioni ben inferiori.

CONCLUSIONI

Con questo lavoro di tesi è stata verificata la capacità del liquido ionico costituito da urea e cloruro di colina (in rapporto molare 3:1) di elettropulire con successo il niobio, dimostrando anche l'efficienza del processo: il risultato finale è stato infatti un campione con un'ottima finitura superficiale, come provato dalla caratterizzazione mediante immagini SEM e profilometrie. Per ottenere tale risultato è stato necessario uno studio dei diversi fattori che influiscono sul processo: densità di corrente, temperatura, tempo, agitazione e distanza anodo-catodo. Dalle indagini condotte su questi parametri è emerso che la densità di corrente ideale deve essere maggiore di circa $0,2 \text{ A/cm}^2$ per evitare un'erosione disomogenea, ma inferiore a circa $0,5 \text{ A/cm}^2$ affinché il campione non presenti un'eccessiva rugosità; la temperatura più è alta e più la qualità migliora, tuttavia non bisogna superare la temperatura alla quale degradano i liquidi ionici, quindi deve rimanere al di sotto dei 180°C circa; maggiore la durata del processo e maggiore è la qualità, anche se dopo i 20 minuti i miglioramenti sembrano trascurabili per cui non è necessario prolungare l'elettropulitura per non erodere materiale in eccesso e modificare la struttura dell'oggetto (diminuzione dello spessore, arrotondamento degli spigoli, etc.); l'agitazione si è rivelata essere fondamentale ma di difficile controllo: favorisce infatti il non stazionamento delle bolle di gas sulla superficie dell'anodo, le quali comprometterebbero un'omogenea elettropulitura, ma allo stesso tempo può impedire la formazione del film viscoso: deve essere controllata accuratamente; infine, minore è la distanza anodo-catodo e migliore è la finitura superficiale.

Dall'analisi del campione migliore (campione 71) si è visto come sia possibile ottenere risultati vicini a quelli conseguiti con il metodo classico, ma utilizzando un elettrolita decisamente più sicuro e meno costoso, tanto per citare i due vantaggi principali. Considerando la recente nascita di questo metodo, è verosimile supporre che vi saranno futuri miglioramenti che permetteranno di ottimizzarlo e di raggiungere la stessa finitura superficiale ottenuta con il metodo classico con acidi. Un discorso analogo può essere fatto per il trattamento delle cavità superconduttive: sono un sistema ben più complesso di un semplice

CONCLUSIONI

campione, pertanto necessitano di uno studio più approfondito e di un apparato elettrochimico adatto; come accennato nell'introduzione, vi sarebbero vantaggi non trascurabili se si riuscisse a ottimizzare e diffondere su larga scala un nuovo sistema di elettropulitura delle cavità superconduttive in niobio basato sui liquidi ionici, come la maggiore sicurezza, i costi inferiori, la facile reperibilità dei reagenti e la loro semplice gestione.

CONCLUSIONS

In this thesis the ability of the ionic liquid consisting of urea and choline chloride (in 3:1 molar ratio) to successfully electropolish niobium samples has been verified, demonstrating the efficiency of the process: the final result was a sample with an excellent surface finish, as proven by SEM and profilometer characterization. To achieve this result it was necessary to study the various factors affecting the process: current density, temperature, time, stirring and anode-cathode distance. The investigations carried out on these parameters showed that the ideal current density must be greater than about $0,2 \text{ A/cm}^2$ to avoid an uneven erosion, but less than about $0,5 \text{ A/cm}^2$ so that the sample does not present excessive roughness. The higher the temperature and the better the surface finishing, but it should not be exceeded the temperature at which the ionic liquid degrades, so it must stay below about 180° C . The higher the duration of the process and the higher the quality of the surface, although after 20 minutes the improvements seem negligible, then there is no need to prolong the electropolishing process for not erode excess material and change the structure of the object (thickness decreasing, rounding of corners, etc). Stirring has proven to be essential but difficult to control: it prevent the stationing of gas bubbles on the anode surface, which compromise a homogeneous electropolishing, but at the same time it can prevent the formation of the viscous film, necessary for the process: in short, stirring must be controlled carefully. Finally, the lower the anode-cathode distance and the better the surface finish.

The characterization of the best obtained sample (sample 71) showed that is possible to get results close to those achieved with the classic method, but using an electrolyte definitely safer and less expensive, just to cite two main advantages. Given the recent birth of this method is likely to assume that there will be future improvements that will be used to optimize it and achieve the same surface finish obtained with the classic method with acids. The same is true for niobium superconducting cavities: they are a far more complex system than a sample, thus requiring further study and a suitable electrochemical device. As mentioned in the introduction, there would be great benefits if a new ionic liquids-based method of

CONCLUSIONI

electropolishing niobium superconducting cavities will be optimize and spread on large scale, such as greater safeness, lower cost, easy availability of reagents and their simple management.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Padamsee, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) R28–R51.
- [2] B. Aune *et al.*, *Phys. Rev. Spec. Top. Acc. Beams* 3 (2000) 092001-1–092001-25.
- [3] K. Saito, *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference*, Portland, OR, USA, 2003, p.462 – 466.
- [4] H. Tian *et al.* *Proceedings of the 13th SRF workshop*, Beijing, Cina, 2007.
- [5] J. R. Delayen *et al.* *Proceedings of 10th SRF workshop*, Tsukuba, Giappone, 2001.
- [6] V. Palmieri *et al.* *Proceedings of 10th SRF workshop*, Tsukuba, Giappone, 2001.
- [7] A. P. Abbott *et al.* *Chem. Commun.* 1 (2003) 70–71.
- [8] A. P. Abbott *et al.* *Electrochim. Acta.* 21 (2006) 4420–4425.
- [9] M. Ceccato, *Tesi di Master*, Università di Padova, Italia, 2007.
- [10] R. L. Geng *et al.*, *Proceedings of the 2005 Particle Accelerator Conference*, Knoxville, TN, USA, 2005, p.653–655.
- [11] P. Kneisel, *IEEE T. Appl. Supercond.* 2 (1999) 1023–1029.
- [12] P. B. Tepperman, *J. Occup. Med.* 10 (1980) 691–692.
- [13] *SymmetryMagazine*, articolo online:
<http://www.symmetrymagazine.org/cms/?pid=1000173>
(consultato il 14 Settembre 2008).
- [14] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [15] A. E. Visser, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523–2529.
- [16] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
- [17] S. Keskin *et al.*, *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 150–180.
- [18] J. H. Davis Jr., P. A. Fox, *Chem. Commun.* (2003) 1209–1212.
- [19] M. Galiński *et al.*, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580.
- [20] D. Zhao *et al.*, *Catal. Today* 74 (2002) 157–189.
- [21] M. Berginc *et al.*, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7155–7159.
- [22] S. Y. Chew *et al.*, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6460–6463.

- [23] BASF sito web:
<http://www.corporate.basf.com/en/innovationen/preis/2004/basil.htm?id=AwrTnCv8rbcp29f> (consultato il 14 Settembre 2008).
- [24] Linus Pauling Institute sito web:
<http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/othernuts/choline>
(consultato il 14 Settembre 2008).
- [25] P. A. Jacquet, Trans. Electrochem. Soc. 69 (1936) 629.
- [26] P. A. Jacquet, Met. Finish. 47 (1949) 48.
- [27] V. Palmieri *et al.* Proceedings of 11th SRF workshop, Travemünde-Lübeck, Germania, 2003.
- [28] P. Kneisel, V. Palmieri, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, New York, NY, USA, 1999, p.943 – 945.