

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Corso di Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

**APPLICABILITA' DEI LIQUIDI IONICI
ALL'ELETTROPULITURA DEL NIOBIO**

Relatore: prof. V. Palmieri

Correlatore: dott.ssa V. Rampazzo

Candidato: Dario Rizzetto

N° matricola: 543241-MT

Anno Accademico 2008/2009

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 superconduttive in RF | 5 |
| | 1.2 Elettropulitura | 8 |
| | 1.3 Cenni di elettropulitura in elettrolita acido | 10 |
| | 1.4 Generalità sui liquidi ionici | 12 |
| 2 | I LIQUIDI IONICI PER L'ELETTROPULITURA DEL NIOBIO | 19 |
| | 2.1 EP del niobio in liquidi ionici | 19 |
| | 2.1.1 Preparazione del bagno | 19 |
| | 2.1.2 Caratterizzazione del bagno | 20 |
| | 2.2 Scelta del migliore elettrolita | 21 |
| | 2.2.1 Miscela con sali di ammonio | 21 |
| | 2.2.2 Rimozione dell'aggiunta di sali | 21 |
| 3 | LAVORO SPERIMENTALE | 27 |
| | 3.1 Campioni Planari | 27 |
| | 3.1.1 Preparazione dei campioni planari | 27 |
| | 3.1.2 Descrizione della cella elettrolitica | 27 |
| | 3.1.3 EP dei campioni planari | 28 |
| | 3.1.4 Scelta dei parametri di lavoro | 29 |
| | 3.1.5 Analisi delle variazioni dei parametri di lavoro | 30 |
| | 3.1.6 Risultati ottenuti | 32 |
| | 3.1.7 Caratterizzazione | 41 |
| | 3.2 Sviluppi futuri: EP di cavità RF | 48 |
| | 3.2.1 EP statica | 48 |
| | 3.2.2 EP in flusso | 49 |
| 4 | CONCLUSIONI | 55 |
| | BIBLIOGRAFIA | 65 |

1 Abstract

In recent decades the study of collisions between subatomic particles has had a decisive role in the understanding of the structure of matter: thanks to these research work new particles have been discovered and studies on their behaviour and collisions with the ones until then known can be done. These experiments are carried out accelerating these particles to speeds near that of light and make them collide in facilities built on purpose. The fundamental elements of this structures are niobium superconducting resonant cavities [1].

Obtaining the best efficiency from these elements is important because it offers some advantages like fewer losses in particle beams and a reduction in the energy consumption [2]. This can be done working on several parameters. One of the most important is the surface finish: it is well known and universally accepted that a smooth surface that has no defects gives better performance than a rough one. Among the various techniques to improve the surface finish the electrochemical one (electropolishing) has proved to be the most effective [3] [4].

The electropolishing of niobium cavities is commonly made in an acid electrolyte constituted by a mixture of sulphuric and hydrofluoric acid, in a volume ratio of 1:9 [5]. Considering the hazards and problems related to the use of these substances, in the last years many research teams have developed alternative electrolytic solutions, which are more or less effective [6] [7] [8].

One of them is being tested at the Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL): it consists of a ionic liquid, i.e. a salt that is liquid at room temperature. It is prepared simply mixing two solids: urea and choline chloride. This electrolyte was initially studied by Abbott *et al.* in 2003 [9]. They then gave evidence of the potential of ionic liquids based on choline chloride electropolishing successfully stainless steel [10].

Recent studies at LNL have confirmed that electropolishing of niobium with this electrolyte is possible. This is important considering that the classical electropolishing technique, i.e. with acid electrolyte, despite having been widely studied and improved dates back to the 70's [11]. The studied process however is new and its possibilities are not yet fully explored. The objective is to create a

system that has to be reliable, efficient and especially reproducible to electropolish the niobium superconducting resonant cavities with ionic liquids and to obtain results comparable with the one derived from processes with acid electrolyte. It would demonstrate the possibility of a valid alternative to acids in the surface treatment field and, specifically, for the cavities. Considering for example the ILC (International Linear Collider) project in which the number of cavities expected is from 16.000 up to 20.000 [16] and for which about 60 litres each of electrolyte would be used, 1.200.000 litres of acids would be employed. Knowing that the ionic liquid is undoubtedly less dangerous, polluting and also cheaper than the electrolyte used today, the prospects for using these processes on a large scale become more realistic.

In this thesis work, on the basis of previous studies [11] [12], we want to enhance the knowledge on the electropolishing of niobium in ionic liquids. Through the use of little planar samples we have simulated the conditions of the process that we will have for the cavities, with the aim of understand what are the most important variables in it. We have therefore investigated the parameters involved such as current density, area ratio between anode and cathode, stirring and aging of the liquid, in order to identify the ideal values to obtain the best surface finish possible. Once the best conditions have been found, the electropolishing of some 6 GHz niobium superconducting resonant cavities in ionic liquid has been experienced.

1 Introduzione

Negli ultimi trent'anni lo studio delle collisioni tra particelle subatomiche ha avuto un ruolo determinante nella comprensione della struttura della materia: grazie a tali ricerche infatti si sono scoperte nuove particelle elementari e si è potuto studiarne il comportamento e le interazioni con le altre fino ad allora conosciute. Questi esperimenti sono effettuati accelerando dette particelle a velocità prossime a quelle della luce e facendole collidere tra di loro in strutture appositamente costruite chiamate per l'appunto acceleratori. L'elemento portante di questi complessi sono le cavità risonanti superconduttive in niobio [1].

Ottenere il migliore rendimento possibile da questi elementi è un punto chiave in quanto offre vantaggi non indifferenti, quali ad esempio minori perdite nei fasci di particelle e consumi di energia più contenuti [2]. L'efficienza delle cavità risonanti può essere incrementata operando su diversi parametri, tra cui uno dei più importanti è l'aspetto della superficie: è assunto, anche in letteratura, che con una superficie liscia e priva di difetti si raggiungono prestazioni superiori rispetto a quelle ottenibili da una superficie irregolare. Tra le diverse tecniche per migliorare la finitura superficiale ideate, quelle elettrochimiche si sono rivelate essere le più efficaci [3] [4].

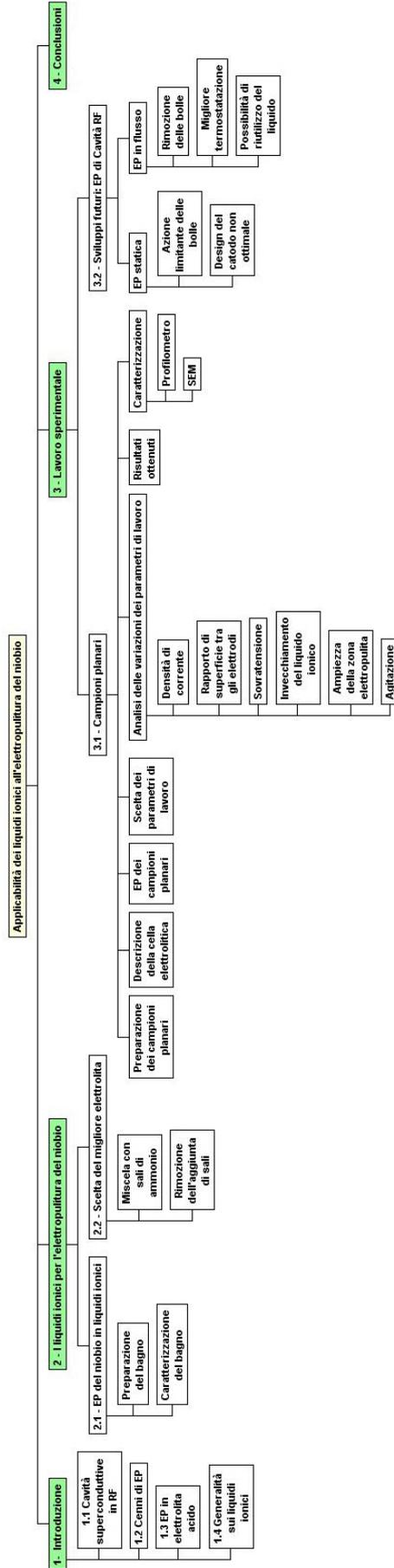
L'elettropulitura delle cavità in niobio è comunemente condotta in un elettrolita acido costituito da una miscela 1:9 in volume di acido fluoridrico e solforico [5]. Considerati però i pericoli e i problemi derivanti dall'uso di tali sostanze, non sono mancati negli ultimi anni i tentativi di utilizzare soluzioni alternative, che si sono rivelati più o meno efficaci [6] [7] [8].

Uno di questi è in fase di sperimentazione presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) nei cui laboratori si sta testando l'utilizzo di un nuovo elettrolita per l'elettropulitura del niobio: si tratta di un liquido ionico, ovvero un sale che si trova allo stato liquido a temperatura ambiente. Esso è prodotto semplicemente miscelando due solidi: urea e cloruro di colina. Questo elettrolita è stato creato e inizialmente studiato da Abbott *et al.* nel 2003 [9], che diedero poi prova delle potenzialità dei liquidi ionici basati su cloruro di colina elettropulendo con esito positivo dell'acciaio inossidabile [10].

Recenti studi presso i LNL hanno confermato la possibilità di elettropulire il niobio con buoni risultati utilizzando come elettrolita il suddetto liquido ionico. Questo è importante alla luce del fatto che l'elettropulitura "classica", ossia con soluzione acida, pur essendo stata ampiamente studiata e migliorata [11], risale comunque agli anni '70. Il processo utilizzato invece, è innovativo e le sue possibilità non ancora totalmente esplorate. L'obiettivo è quello di creare un sistema affidabile, efficiente e soprattutto riproducibile per elettropulire le cavità superconduttive in niobio con i liquidi ionici e ottenere risultati comparabili con quelli derivati dai processi in elettrolita acido. Si dimostrerebbe così la possibilità di una valevole alternativa agli acidi fluoridrico e solforico nell'ambito dei trattamenti superficiali in genere e, nello specifico, per le cavità. Considerando per esempio il progetto dell'ILC (International Linear Collider) in cui sono previste da 16.000 fino a 20.000 cavità [16], per ognuna delle quali si utilizzano circa 60 litri di elettrolita, si impiegherebbero quindi circa 1.200.000 litri di acidi. Sapendo che il liquido ionico è senza dubbio meno pericoloso, inquinante e anche meno costoso degli elettroliti utilizzati tuttora, le prospettive di impiegare questi processi su larga scala divengono molto più realistiche.

Nel presente lavoro di tesi, sulla base di precedenti studi [11] [12], si sono volute ampliare le conoscenze sull'elettropulitura di niobio in liquidi ionici. Attraverso l'uso di piccoli campioni planari si sono simulate le condizioni di processo che si avranno per le cavità, con lo scopo di comprendere quali siano le variabili più importanti in esso. Si sono quindi indagati i parametri implicati quali densità di corrente, rapporto di superficie tra anodo e catodo, agitazione e invecchiamento del liquido, con il fine di individuarne i valori ideali per ottenere la finitura superficiale migliore possibile. Una volta raggiunte le condizioni ottimali, si è provato a elettrolucidare alcune cavità superconduttive a 6 GHz.

WBS del lavoro di Tesi



1.1 Cavità Superconduttive in RF

Le cavità risonanti in radiofrequenza sono gli elementi costruttivi basilari di un acceleratore di particelle. Il loro funzionamento è basato sulla loro capacità di immagazzinare l'energia ricevuta sotto forma di radiazioni elettromagnetiche di opportuna frequenza, detta appunto di risonanza, le cui onde interferiscono costruttivamente risuonando nella cavità. Si generano così campi elettrici di elevata entità utilizzati per accelerare fasci di particelle cariche (fig. 1.1). Attualmente i valori raggiunti per tali campi sono dell'ordine dei $55\text{-}60 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ per cavità single-cell [13] anche se non si escludono ulteriori miglioramenti.

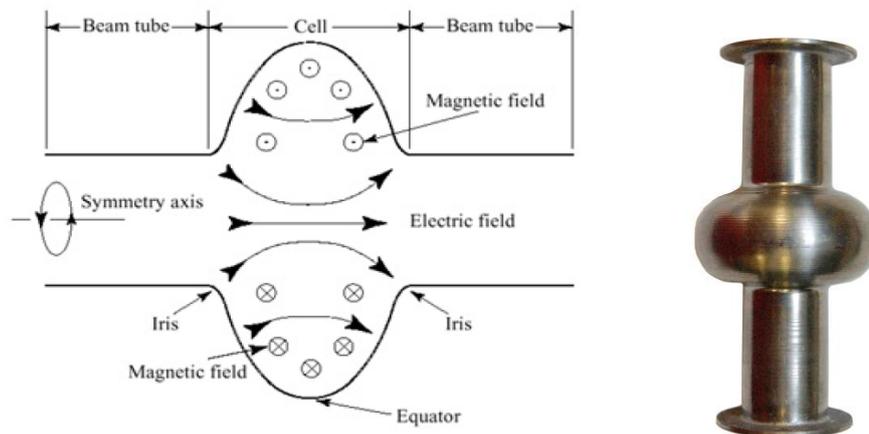


Figura 1.1 – (a) Schema della struttura di una cavità e rappresentazione delle linee di campo.
(b) Fotografia di una cavità single-cell in niobio.

Nell'ottica di massimizzare il rendimento contenendo nel contempo i costi, le cavità devono essere realizzate con materiali per cui si riescano a coniugare grande conduttività e dissipazioni minime: un materiale superconduttivo è quindi la risposta ideale a queste esigenze. Tale scelta si giustifica ricordando che nel regime di superconduttività la resistenza del materiale è al suo minimo assoluto; di conseguenza le dissipazioni di energia per Effetto Joule saranno quasi nulle.

Tra i metalli superconduttori la scelta è caduta sul Niobio in quanto con i suoi 9,25 K presenta la più alta Temperatura Critica (definita come la temperatura per cui si passa allo stato di superconduttività), grazie a cui si evitano i problemi

legati alla refrigerazione in quanto le cavità di questo materiale possono essere utilizzate in elio liquido (4,2 K) senza ulteriori accorgimenti.

Per ottenere il massimo delle prestazioni però la finitura superficiale delle cavità deve essere eccellente, ossia la loro superficie interna non deve presentare nessuna scabrosità o difetto né alcuna traccia di polveri e contaminanti quali idrocarburi e/o prodotti chimici derivanti dalla lavorazione. Nello specifico le rugosità, avendo raggio di curvatura piccolo, sono punti in cui il campo elettrico locale è maggiore il che può portare effetti secondari negativi quali l'emissione di elettroni ed elettroni secondari, fenomeno noto come *Multipacting*. Questi elettroni, accelerati dal campo presente, possono impattare sulla superficie opposta della cavità provocando, oltre all'emissione di ulteriori elettroni, una locale uscita dallo stato superconduttivo (nota con il nome di *Quench*) a causa del riscaldamento dovuto allo scontro [14].

Allo stato attuale dell'arte vengono usati due tipi di procedimento per migliorare le superfici: il Buffered Chemical Polishing (BCP) e l'Electropolishing (EP). Il primo prevede l'attacco chimico del materiale a bagno in una miscela 1:1:2 in volume di acido fluoridrico, nitrico e fosforico rispettivamente; mentre il secondo è un processo elettrochimico in cui l'erosione è attuata dal passaggio di corrente in un elettrolita composto da acido fluoridrico e solforico in proporzioni variabili [1] [5] [14]. Si può vedere che l'acido fluoridrico è presente in entrambe le procedure: questo perché è l'unico acido in grado di eliminare lo strato di ossido nativo presente sulla superficie del materiale che altrimenti preverrebbe la dissoluzione del metallo [11].

In tutti casi è comunque previsto l'uso di ingenti quantità di acidi minerali, il che comporta elevati costi per l'acquisto degli stessi e la messa in sicurezza di strutture e personale durante il loro uso nonché per il loro smaltimento. In particolare il più pericoloso è l'acido fluoridrico in quanto risulta estremamente tossico in quantità minime sia per inalazione che per contatto [15].

Visto l'elevato numero di cavità realizzate annualmente per gli acceleratori di particelle (ad esempio l'International Linear Collider, una volta realizzato disporrà di un numero di cavità compreso tra 16.000 e 20.000 [16]) e dato che per l'elettropulitura di una sola di queste sono richiesti all'incirca 60 litri di soluzione acida, che si traducono in approssimativamente 300 € per il solo acquisto dei

reagenti a cui vanno poi aggiunti circa 1200 € per il loro smaltimento, risulta facile capire quanto grandi siano le spese da sostenere per effettuare i trattamenti superficiali, alle quali sono collegati inoltre i già citati problemi di sicurezza. Sarebbe quindi opportuno esplorare le possibilità d'uso di sostanze poco inquinanti ma comunque efficaci.

In questa direzione la ricerca ha dato risultati molto promettenti negli ultimi anni grazie allo studio dei liquidi ionici che si sono rivelati essere elettroliti con efficienza elevata, godendo nel contempo di tossicità scarsa se non nulla e di costi di produzione molto contenuti.

1.2 Elettropulitura

L'elettropulitura è un processo elettrochimico mediante il quale si erode materiale da superfici metalliche dissolvendolo in un opportuno elettrolita. Esso viene effettuato in una cella elettrochimica in cui il metallo in oggetto è l'elemento connesso al polo positivo dell'alimentatore, ovvero l'anodo.

Quando si applica una corrente continua agli elettrodi essa induce l'ossidazione del materiale sulla superficie dell'elettrodo, il quale si dissolve nell'elettrolita in forma di ioni. Questi ultimi possono poi raggiungere il catodo dove a seguito di una riduzione tornano allo stato metallico ricoprendolo. Va notato che a dipendere dall'elettrolita e dai parametri di lavoro ci possono essere reazioni secondarie quali la formazione di complessi metallo-elettrolita e/o la formazione di gas (i.e. H_2 per riduzione di H_2O al catodo).

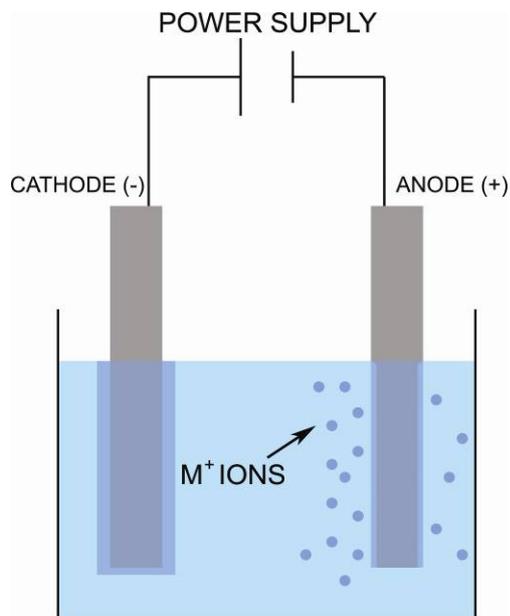


Figura 1.2 – Schema di una cella elettrochimica

L'asporto di materiale dalla superficie del metallo la rende la liscia, in quanto vengono erosi in maniera più significativa le aree protrudenti con raggio di curvatura minore; il successo di un processo di elettropulitura si può quindi valutare sommariamente vedendo se il campione è lucente, fatto dovuto alla

mancanza di asperità che invece provocherebbero scattering e un aspetto opaco. Se ne deduce che l'elettrolucidatura non mantiene la morfologia, ma al contrario opera un livellamento della superficie operando preferenzialmente sulle punte. Questo comportamento è riconducibile al modello costruito da Jacquet [17], il quale per primo studiò in maniera sistematica questo tipo di processo. Esso si fonda sulla presenza di un film viscoso che si forma sulla superficie dell'anodo all'applicazione della corrente; esso risulta avere una maggiore resistenza elettrica rispetto all'elettrolita. Riguardo alla sua composizione le ipotesi sono molteplici e la più accreditata è che si tratti di uno strato di ossido contaminato con significative quantità di ioni provenienti dalla soluzione [11].

Seguendo il modello citato si può facilmente intuire che essendo la superficie del campione rugosa, lo spessore del film sarà minore in corrispondenza dei picchi e maggiore sopra le valli (fig. 1.3), essendo l'interfaccia con l'elettrolita una superficie piana. Di conseguenza dove è meno spesso il film opporrà una minore resistenza al passaggio della corrente favorendo quindi l'erosione delle punte fino ad arrivare ad un livellamento generale della superficie nell'evolversi del processo.

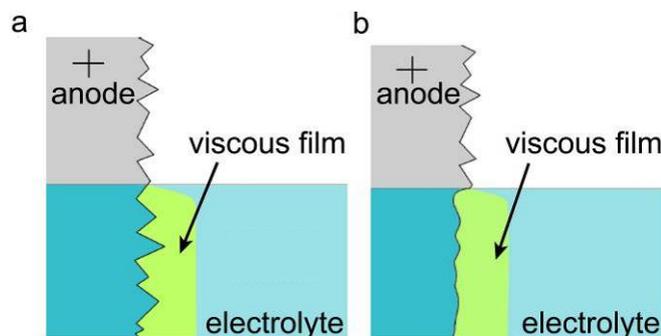
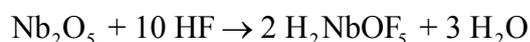
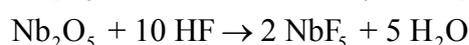
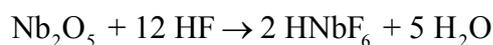


Figura 1.3 – Rappresentazione del modello a film viscoso. In (a) si ha la sua formazione sull'anodo all'inizio del processo. In (b) invece si ha la situazione alla fine dell'elettropulitura in cui si nota il livellamento della superficie.

1.3 Cenni di elettropulitura in elettrolita acido

Le soluzioni elettrolitiche per i processi di elettropulitura “classica” prevedono l’utilizzo di quantità significative di acidi e nello specifico per il Niobio si usa una miscela 1:9 di acido fluoridrico e acido solforico. Il primo è indispensabile per dissolvere lo strato di ossido superficiale Nb_2O_5 che si crea all’applicazione della corrente agli elettrodi e forma dei composti fluorurati idrosolubili quali:



Il secondo invece contribuisce alla dissoluzione del Niobio e contemporaneamente ha funzione di moderatore in quanto regola la velocità di reazione [11].

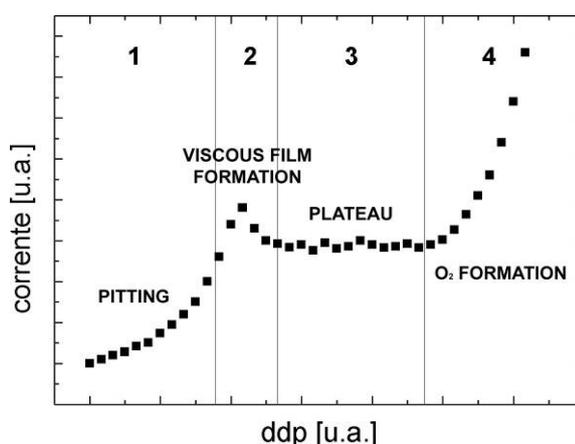


Figura 1.4 – Curva I–V caratteristica del processo di elettropulitura in elettroliti acido.

Ogni processo di elettropulitura è caratterizzata da una curva Corrente–Tensione attraverso la quale è possibile identificare le varie fasi del processo. Il suo andamento però dipende da fattori quali il tipo di elettrodi e di elettrolita e dalla geometria del sistema. Nel caso specifico del Niobio elettropulito in acidi, con riferimento alla figura 1.4, si possono distinguere quattro diversi momenti:

1. La corrente cresce parallelamente alla differenza di potenziale: avviene la dissoluzione dell’ossido e quindi un’erosione non uniforme.

2. La formazione del film viscoso (ricordando che esso ha una maggiore resistenza rispetto all'elettrolita, la quale cresce con il suo spessore) provoca una diminuzione della corrente.
3. Si ha un plateau dove al crescere della differenza di potenziale la corrente resta costante: questa zona rappresenta le condizioni migliori per effettuare l'elettropulitura dell'oggetto metallico. Il film viscoso agisce come mezzo per il trasporto degli ioni e il processo di erosione avviene su tutta la superficie dell'elettrodo interessata dal campo elettrico.
4. Con l'aumentare della tensione si assiste ad una rapida crescita della corrente fino ad arrivare a valori tali per cui si provoca l'elettrolisi dell'acqua in H^+ e OH^- . All'anodo si ha quindi l'ossidazione dell'anione idrossido la quale forma ossigeno. Questo mina l'uniformità del processo di elettropulitura in quanto le piccole bolle di gas rompono il film viscoso e provocano striature sul campione.

1.4 Generalità sui Liquidi Ionici

I liquidi ionici conosciuti come RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) sono per definizione costituiti esclusivamente da anioni e cationi e debbono presentare un punto di fusione inferiore a 100°C. Sono quindi delle miscele di sali, formate solitamente da cationi organici e anioni di diversa natura, ma a differenza dei sali che fondono ad alte temperature, la maggior parte di essi si presenta in fase liquida già a temperatura ambiente [18].

La storia di questi composti iniziò nel 1914 quando Walden sintetizzò il Nitrato di Etilammonio ($T_m = 12\text{ °C}$; fig. 1.5) a partire da Etilammina e Acido Nitrico concentrato.

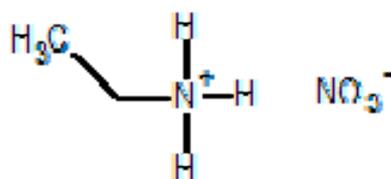


Figura 1.5 – Nitrato di Etilammonio

Al 1948 risale invece il primo brevetto riguardante un liquido ionico basato su anioni di cloroalluminato [11]. Negli anni '70 del secolo scorso questa classe di liquidi ionici fu ripresa e ampiamente studiata da Wilkes in collaborazione con Osteryoung e Hussey, con l'obiettivo di impiegarli come elettroliti per batterie in ambito aerospaziale in sostituzione di altri sali che fondevano a temperature troppo alte. L'applicazione in altri campi però furono sempre frenate dall'estrema sensibilità all'acqua da parte dei cloroalluminati, che a contatto anche solo con l'umidità atmosferica decompongono emettendo acido cloridrico.

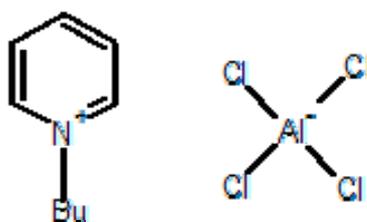


Figura 1.6 – 1-butilpiridile tetracloroalluminato

Nel 1992 Wilkes e Zawarotko presentarono una nuova classe di liquidi ionici stabili a contatto con aria ed acqua basati sull'imidazolo esafluorofosfato o tetrafluoroborato tuttora in uso [18] [20].

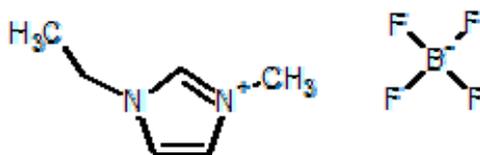


Figura 1.7 – 1-etil-3-metilimidazolo tetrafluoroborato

La ragione per cui questi composti si trovano allo stato liquido già a temperatura ambiente è da ricercarsi nella loro struttura chimica; si può infatti vedere che più grandi sono le dimensioni degli ioni più basso sarà il punto di fusione (questo vale anche per i “classici” sali altofondenti). A giocare un ruolo altrettanto fondamentale è la simmetria, in quanto minore essa è e meno cationi e anioni riusciranno a formare una struttura ordinata, il che si traduce di nuovo in un abbassamento della temperatura di fusione.

A sostegno di quanto appena detto si può osservare come piccole variazioni strutturali possano indurre cambiamenti non trascurabili del punto di fusione: ad esempio il liquido ionico 1-n-propil-3-metilimidazolo ioduro (fig. 1.8 i) presenta $T_m = 40,2 \text{ }^\circ\text{C}$ mentre il 1-i-propil-3-metilimidazolo ioduro (fig. 1.8 ii) presenta $T_m = 102 \text{ }^\circ\text{C}$ [19].

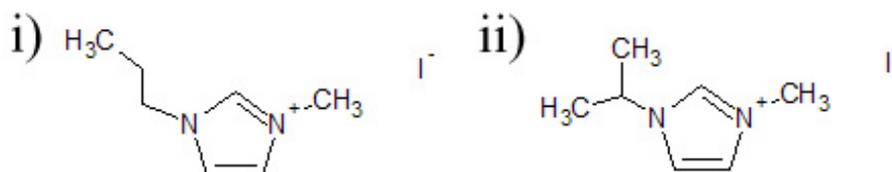


Figura 1.8 – (i) 1-n-propil-3-metilimidazolo ioduro; (ii) 1-i-propil-3-metilimidazolo ioduro

Andiamo ora ad illustrare le principali proprietà in favore dei liquidi ionici:

- Presentano un'ampia finestra elettrochimica. Essa è definita come l'intervallo di potenziale all'interno del quale una sostanza non subisce né ossidazione né riduzione ed è quindi un parametro fondamentale per

definirne la stabilità elettrochimica. L'acqua presente nelle soluzioni acide ha una finestra elettrochimica di 1,2 V circa mentre i liquidi ionici presentano valori compresi tra 2,2 e 6,1 V [19]. Va notato però che in alcuni casi anche una lieve contaminazione con acqua (ad esempio dall'umidità dell'aria) può ridurre fortemente l'intervallo utile [21].

- Hanno una buona conducibilità elettrica, i cui valori a temperatura ambiente si situano tra 0,1 e 14 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [19]. Tali valori sono però nettamente inferiori, si parla di due ordini di grandezza, a quelli delle soluzioni acide attualmente utilizzate nei processi elettrochimici. Questa grande differenza è da attribuire principalmente alla grandezza degli ioni costituenti il liquido ionico, in quanto le loro grandi dimensioni facilitano il passaggio allo stato liquido a basse temperature ma ne ostacolano la mobilità con conseguenti effetti negativi sulla conducibilità. Tuttavia portando alcuni campioni fino a 200°C si sono registrati valori pari a circa 10 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, i quali reggono tranquillamente il confronto con gli elettroliti convenzionali. Tale comportamento si spiega ricordando che la conducibilità dipende sia dal numero di portatori che dalla loro mobilità, la quale nei liquidi ionici aumenta con la temperatura di pari passo con la diminuzione di viscosità [18].
- Non sono volatili in quanto presentano bassissime tensioni di vapore, a differenza degli attuali elettroliti acidi. Visto il largo impiego di cui si è accennato prima questa proprietà risulta molto utile sia in una prospettiva di riduzione dell'inquinamento sia in quella di un aumento della sicurezza per gli utilizzatori [22].
- Sono sicuri in quanto non risultano né corrosivi né infiammabili come le soluzioni acide attualmente in uso. L'unica eccezione sono i liquidi contenenti anioni a base di fluoro (come PF_6^- e BF_4^-) i quali a contatto con acqua decompongono liberando acido fluoridrico, dei cui effetti si è già accennato [15] [22].
- Risultano essere dei solventi polivalenti in grado di sciogliere sostanze di tipo inorganico, organico (anche biologiche) e organo-metallico [22].
- Sono molto versatili in quanto è possibile sintetizzare, attraverso un'opportuna scelta dell'anione e del catione, il liquido ionico in base

all'applicazione in cui si desidera utilizzarlo. Si può dire che questo sia uno dei maggiori punti di forza di tali composti visto che le possibili combinazioni sono moltissime se non infinite. Una recente stima teorizza circa 10^{18} possibilità [22].

Grazie alle caratteristiche elencate, i liquidi ionici hanno incontrato il favore della comunità scientifica, trovando applicazioni principalmente come solventi e elettroliti in ambito elettrochimico (sia per l'elettropulitura che per l'elettrodeposizione) e negli ultimi anni in molti altri campi quali la costruzione di batterie [19] [20], celle solari [23], sensori [24], polimeri conduttori [25], materiali compositi [24] [26], oltre che come catalizzatori, solventi riciclabili per la purificazione di liquidi e gas e nell'estrazione di prodotti di reazione in sostituzione di solventi organici dannosi [22] [27].

Nel presente lavoro di tesi si è utilizzato un liquido ionico sintetizzato a partire da Urea e Cloruro di Colina, le cui interessanti proprietà furono notate nel 2003 da Abbott il quale procedette ai primi esperimenti per capirne il funzionamento e l'eventuale utilità [9].

La prima particolarità di questo liquido ionico risiede nei costituenti, i quali sono sostanze normalmente presenti in natura. L'Urea, o diaminometanale, (fig. 1.9 i) è infatti comunemente usata come fertilizzante oltre ad essere prodotta del metabolismo umano, e si presenta come un solido cristallino bianco con una temperatura di fusione di 133°C . Il Cloruro di Colina, o 2-idrossietiltrimetilammonio Cloruro, (fig. 1.9 ii) è un nutriente essenziale per il metabolismo umano, [28]. Normalmente è reperibile in forma di solido cristallino bianco deliquescente, con una temperatura di fusione di 302°C .

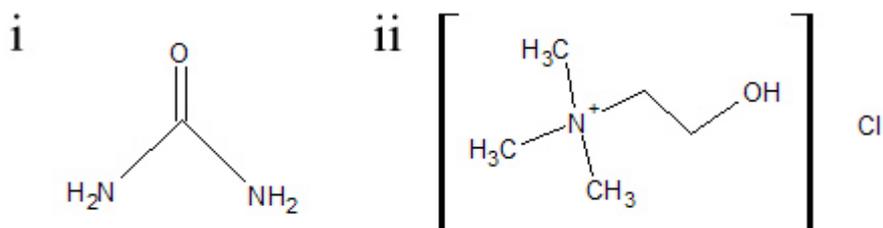


Figura 1.9 – (i) urea; (ii) cloruro di colina

Nei suoi esperimenti Abbott notò che una miscela in rapporto molare 2:1 urea-cloruro di colina riscaldata sino a 80°C, portava alla formazione di un liquido trasparente ed incolore il cui punto di solidificazione era a 12°C, quindi palesemente lontano dalle temperature di fusione dei singoli componenti. Studi condotti attraverso analisi FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry), rivelarono la presenza complessi formati da ioni Cl⁻ e una (M^r = 95 uma) o due molecole di urea (M^r = 155 uma), cosa che si spiega ponendo che lo ione cloro abbia interazioni ione-dipolo con gli atomi di idrogeno della molecola di urea [9]. Questo porta conseguenze di una certa rilevanza in quanto le dimensioni dell'anione nel liquido ionico sono molto maggiori rispetto al solo ione cloro, e come già illustrato, ciò contribuisce ad abbassare la temperatura di fusione del composto. Oltre a questo lo ione cloro interagendo con l'urea viene dissociato dalla colina, facendo in modo che i due ioni così ottenuti possano muoversi in maniera indipendente l'uno dall'altro dando in tal modo un liquido formato unicamente da ioni, ossia un liquido ionico. Esso è dotato di tutte le caratteristiche precedentemente elencate avendo un'ottima conducibilità elettrica, potendo solvatare molte sostanze chimiche e non essendo volatile a temperatura ambiente, oltre che non infiammabile né corrosivo. Infine mostra di possedere alcuni ulteriori vantaggi degni di nota, visti i quali si è scelto di usare questo liquido ionico piuttosto che altri per effettuare processi di elettropulitura del niobio in questo lavoro di tesi: è prodotto a partire da sostanze biodegradabili, poco costose e facilmente disponibili, è semplice da preparare ed è sicuro in quanto a contatto con aria e/o acqua non sviluppa sottoprodotti dannosi.

Riguardo al processo di elettropulitura, con l'utilizzo del suddetto liquido ionico si ha comunque la formazione dell'ossido di niobio all'applicazione della corrente elettrica. Successivamente la sua scomparsa avviene ad opera dello ione Cl⁻ contenuto nell'elettrolita, il quale forma NbCl₅ la cui presenza è evidenziata dalla colorazione del liquido che da trasparente diviene gradualmente giallo. Tuttavia perché questo accada su tutta la superficie interessata è necessario applicare delle tensioni elevate (in seguito citate come sovratensioni) poiché, sebbene l'ambiente sia reattivo, lo ione cloruro da solo non riuscirebbe a dissolvere l'ossido se non nei punti in cui è più sottile dando così pitting.

Anche in questo caso si osserva la formazione di un film viscoso all'applicazione del potenziale all'anodo, ben evidente nel liquido preparato a fresco come si può vedere nella figura 1.10, il quale scompare quando si toglie corrente o si estrae l'anodo dall'elettrolita.

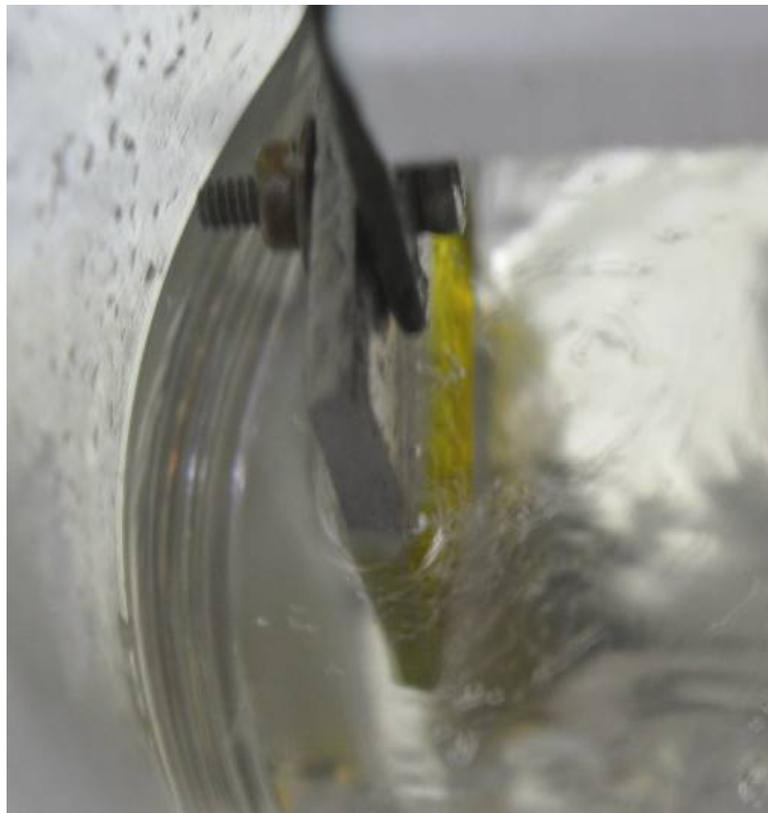


Figura 1.10 – Fotografia del film viscoso giallo formatosi all'anodo durante il processo di elettropulitura in liquidi ionici. E' ben visibile nel liquido preparato a fresco perché esso è incolore.

La curva corrente-tensione che si ha però è molto diversa da quella che si ottiene nei processi con elettroliti acidi. Questa grande differenza è imputabile alla natura chimica dei liquidi ionici, la quale è molto differente da quella degli acidi altrimenti utilizzati, e alle diverse reazioni intermedie che hanno luogo sugli elettrodi, anche se il risultato che si ottiene alla fine è lo stesso, ovvero il livellamento della superficie dell'anodo [10].

La struttura di detta curva rende molto difficoltoso individuare i diversi momenti di cui si costituisce il processo e le condizioni ideali per ottenere una buona finitura, in quanto non è possibile riconoscerli in maniera esatta dei minimi o dei plateau su cui posizionarsi. Nella figura sottostante (fig. 1.11), riguardante

l'elettropulitura di una cavità, sono stati determinati approssimativamente dei minimi imputabili in via ipotetica alla formazione del film viscoso e all'elettropulitura dei cutoff cilindrici e della cella.

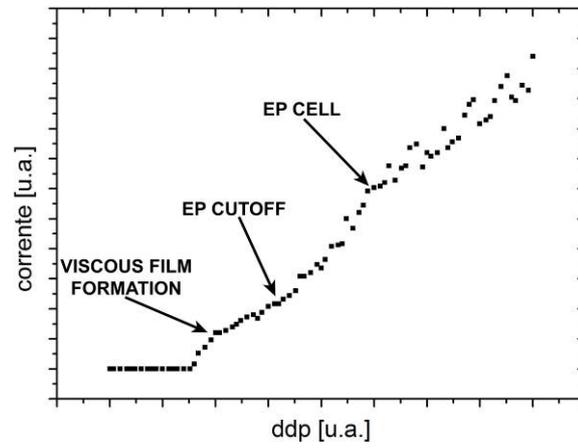


Figura 1.11 – Curva I–V per l'elettropulitura in liquidi ionici di una cavità risonante superconduttiva

2 I liquidi ionici per l'elettropulitura del niobio

In questo capitolo si discuterà la scelta dell'elettrolita utilizzato nei successivi test su campioni planari e cavità. Verranno illustrati gli aspetti pratici del lavoro, quali la sua preparazione, l'apparato sperimentale e la procedura seguita per la caratterizzazione.

2.1 Elettropulitura del niobio in liquidi ionici

Miscelando urea e cloruro di colina si può ottenere il liquido ionico per diversi rapporti molari dei due componenti, tuttavia al variare di tale rapporto cambia anche la capacità del liquido di elettropulire, il che significa che la scelta della giusta miscela può avere un peso non indifferente sul risultato finale. Pertanto si è deciso di indagare ulteriormente questo aspetto a partire da precedenti lavori basati sull'uso di liquido urea-cloruro di colina 3:1 con aggiunta di ammonio cloruro [11] [12].

Risultati soddisfacenti sono stati ottenuti con il rapporto molare 4:1 urea-cloruro di colina senza aggiunta di sali di ammonio. Tale liquido è quindi quello che si è scelto di usare nel presente lavoro.

2.1.1 Preparazione del bagno

Si è proceduto ponendo in un beaker le due sostanze e scaldando, avendo cura di mantenere il tutto mescolato. Come sarà mostrato in seguito la transizione di fase inizia già a temperatura ambiente, ma riscaldando velocemente la miscela dei due solidi si notano le prime parti di liquido a circa 50 °C. Il fuso che ne deriva ha consistenza lattescente ed è di colore bianco. Arrivati a circa 90 °C il liquido ionico si può dire formato nonostante la permanenza di piccole parti di solido. Questo è dovuto al fatto che l'urea utilizzata non è in polvere, ma in forma di piccole sfere di 1-2 mm di diametro, accorgimento atto a limitare l'assorbimento di umidità da parte del solido, cosa che pregiudicherebbe l'efficienza del liquido ionico. Infine il tutto viene portato a 120 °C per essere sicuri di eliminare l'acqua

presente. A tale temperatura il liquido risulta completamente trasparente ed incolore.

2.1.2 Caratterizzazione del bagno

A seguito del riscontro in letteratura [19] dell'incertezza dei dati disponibili riguardo i liquidi ionici si è scelto di caratterizzare quelli utilizzati determinandone il punto di fusione studiando la transizione di fase che porta dai due solidi al liquido. La variabilità dei dati presenti in letteratura riguardo punti di fusione e di solidificazione dei liquidi ionici deriva dal fatto che essi hanno tendenza a dare fenomeni di sottoraffreddamento. Questo a causa dell'aumento di viscosità che consegue alla diminuzione di temperatura il quale impedisce la creazione di nuclei cristallini che accrescendosi portano alla formazione del solido. In assenza di tali nuclei si mantiene quindi la fase liquida e scendendo ancora in temperatura si ha la formazione di un solido amorfo, cosa che può essere classificata come transizione vetrosa e che invece è più volte stata erroneamente riportata come temperatura di solidificazione. Infine questo stato può spontaneamente evolvere a fase cristallina, anche se il processo è estremamente lento a causa dell'elevata viscosità. Si è inoltre riscontrato che il comportamento dei liquidi ionici, in particolare la temperatura alla quale si registra l'apparizione di una fase solida, dipende anche da come si raffredda il liquido e specialmente da quanto velocemente questo accade. Alla luce di quanto appena esposto si può quindi dedurre che si avrà una transizione liquido-solido (processo di natura termodinamica) se il raffreddamento sarà sufficientemente lento e, al contrario, se esso sarà troppo veloce la formazione di una fase metastabile di tipo vetroso (processo di natura cinetica).

Per studiare la transizione interessata si è approntato un bagno termostato e si sono preparati i componenti in forma di polvere in modo da massimizzarne la miscibilità, dopodiché li si è posti in un becher. Quest'ultimo è stato immerso nel bagno di acqua a circa 6°C al fine di essere in grado di vedere meglio l'inizio della transizione di fase: infatti, essendo tale processo endotermico, la bassa temperatura ne diminuisce la velocità.

La temperatura del sistema è stata quindi fatta salire molto lentamente finché non si è rilevata la presenza della sola fase liquida, al che si è considerata

conclusa la transizione di fase. Le misure sono state effettuate con una termocoppia digitale (Eurotherm Chessel mod. 750).

2.2 Scelta del migliore elettrolita

Di seguito sono riportati i motivi della scelta della composizione del liquido ionico utilizzato supportati dai risultati ottenuti da prove di elettropulitura. Sono presenti le immagini sia della faccia principale del campione (quella rivolta verso il catodo, identificata tramite il numero inciso nella parte superiore), sia di quella posteriore; il cerchio nero che si vede nelle foto è dovuto al riflesso dell'obiettivo della macchina fotografica (di colore nero, per questo i campioni appaiono scuri).

2.2.1 Miscela con sali di ammonio

Nei precedenti lavori [11] [12] una volta formato il liquido ionico (3:1 urea-cloruro di colina) vi erano aggiunti 5 g/L di cloruro di ammonio al fine di aumentare la concentrazione di ioni Cl^- . Essendo i cloruri responsabili della complessazione del niobio era lecito aspettarsi che una loro maggiore presenza facilitasse il processo di erosione del metallo.

2.2.2 Rimozione dell'aggiunta di sali

Si è voluto verificare se la mancanza di sali aggiunti influisse in maniera significativa. In assenza del sale la finitura è insoddisfacente, ma si riscontra un miglioramento aggiungendo sali di ammonio. Ciò ha portato a pensare che il ruolo di innesco della reazione dipenda dello ione ammonio e non dal cloruro. Si è quindi deciso di accrescere la percentuale di urea presente, la quale infatti se riscaldata si decompone alle temperature a cui normalmente si forma il liquido ionico. Si riscontra infatti emissione di vapori basici, probabilmente costituiti in gran parte da ammoniaca derivata dalla decomposizione dell'urea, a partire da

circa 80°C, fatto da cui si può dedurre che a rifornire di ammonio il sistema sia quindi l'urea se presente in concentrazione molare pari ad almeno il 60%.

A seguito delle constatazioni precedenti si sono eseguiti dei test preparando liquido ionico a concentrazioni crescenti di urea. Per concentrazioni superiori all'85% però il liquido si forma a temperature abbastanza alte e ai valori voluti risulta instabile e cristallizza urea rendendosi inutilizzabile ai fini preposti.

Per effettuare i processi di elettropulitura si è quindi optato per la scelta del rapporto molare 4:1 urea-cloruro di colina, ovvero una concentrazione dell'80% di urea, in modo da massimizzare la possibilità di rifornimento dello ione ammonio ottenendo così prestazioni migliori e una maggiore durata dell'elettrolita. A sostegno di questa scelta si sono effettuate delle prove con campioni planari che sono presentate a seguire.

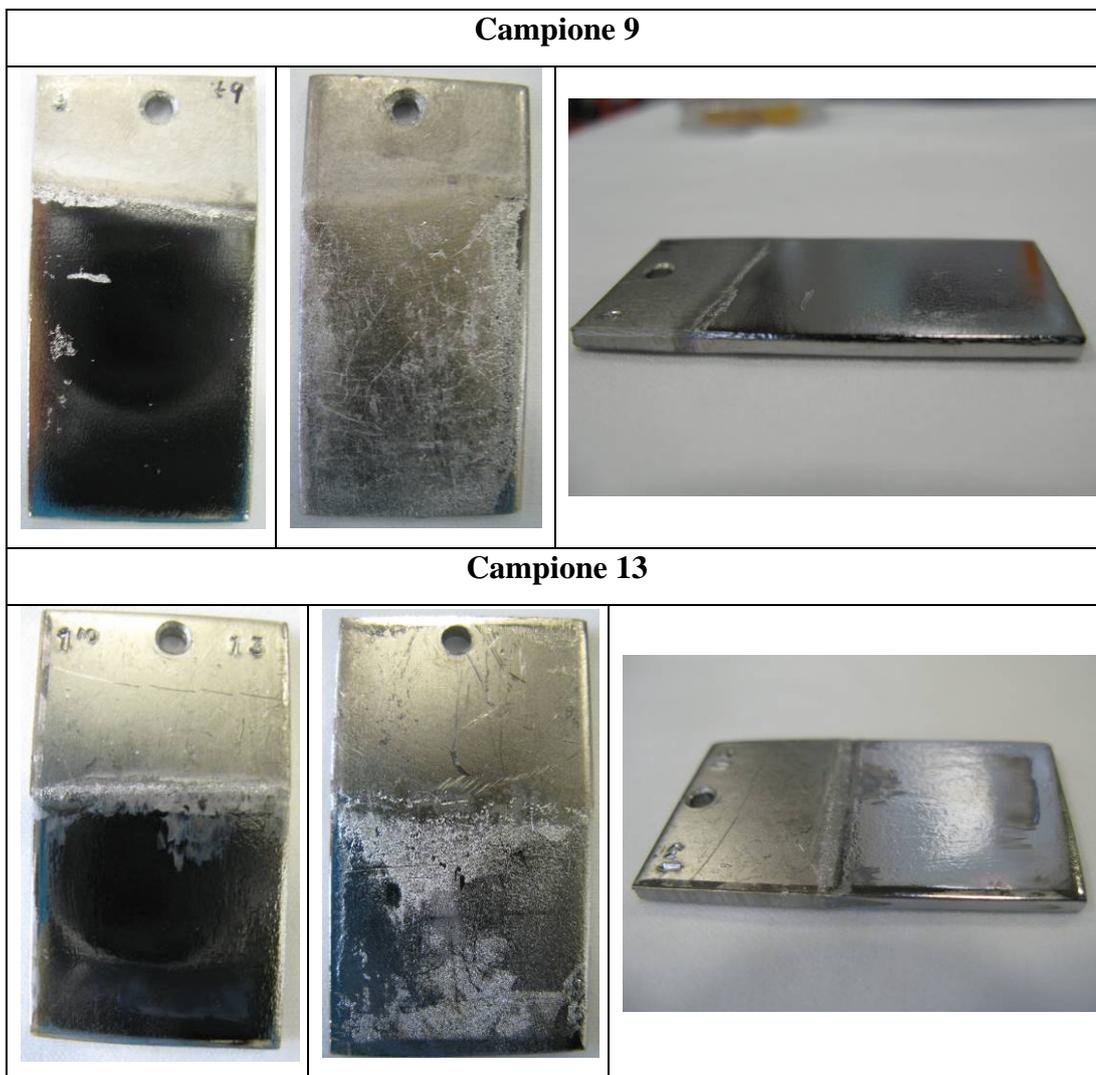


Figura 2.1 – Campioni elettropuliti per verificare l'efficienza del liquido ionico scelto.

Come si può vedere sono entrambi campioni con un'ottima finitura, il che non può che confermare la scelta effettuata.

Si è proceduto poi a caratterizzare i liquidi ionici utilizzati nelle precedenti prove al fine di avere dati certi e non dipendenti da fonti esterne. Dalle fotografie in figura 2.2 si può capire più chiaramente l'evolversi della transizione: partendo dalla prima in alto a destra abbiamo ancora i due solidi, alla cui sinistra si ha lo stato a cui si è considerata iniziata la transizione. Si prosegue quindi in basso a destra con l'aumento della fase liquida, fino a poter considerare la transizione conclusa nell'immagine a fianco. Nell'ultima immagine in basso si può vedere meglio che il liquido è trasparente sebbene permanga una piccola parte di urea solida derivante da una macinazione non ottimale.

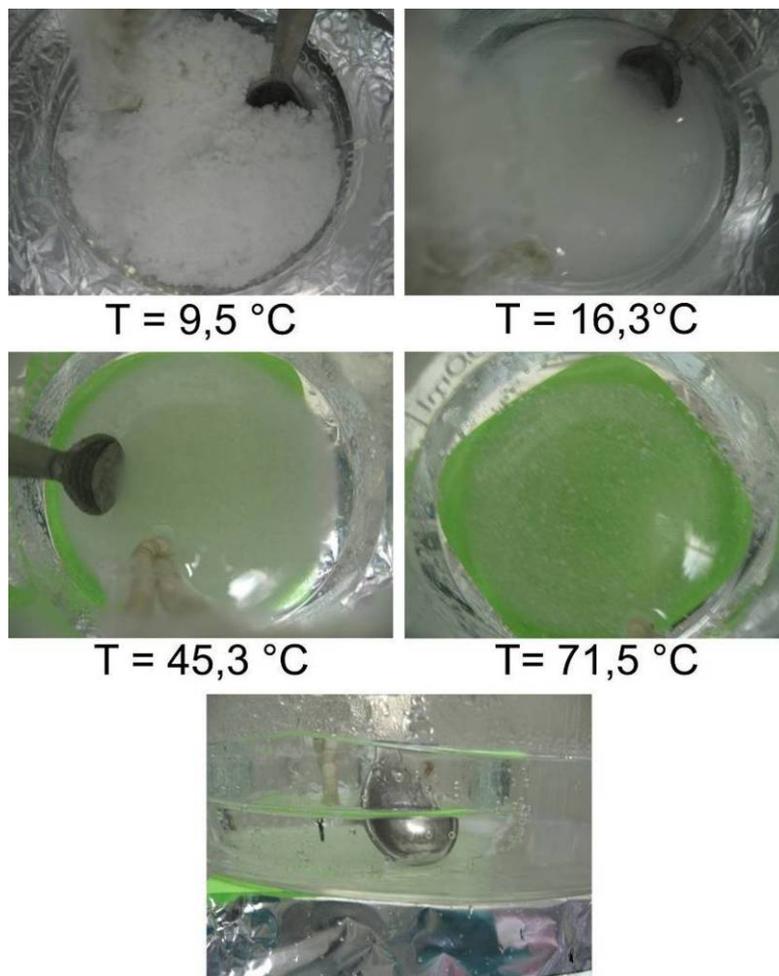


Figura 2.2 – Diversi momenti della transizione di fase che, a partire dai composti solidi porta al liquido ionico (il verde visibile sul fondo è un foglio di contrasto utilizzato per evidenziare la scomparsa della fase solida bianca).

A partire da queste prove si sono calcolati la temperatura di fusione e il suo errore come:

$$T_{TR} = \frac{(T_{inizio} + 10\%) + (T_{fine} - 10\%)}{2} \quad \Delta T_{TR} = \frac{|(T_{inizio} + 10\%) - (T_{fine} - 10\%)|}{2}$$

E unendo tutti i dati così ottenuti dal candidato:

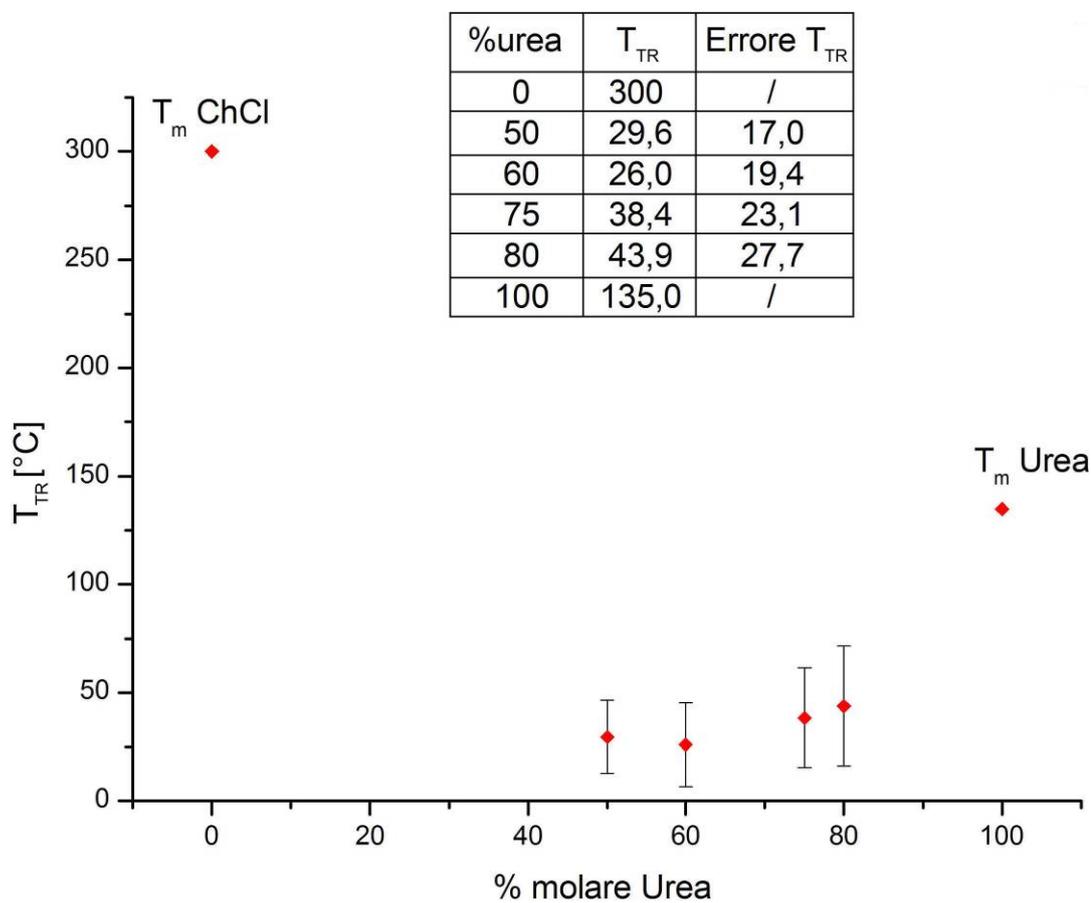


Figura 2.3 – Temperatura di transizione solido-liquido in funzione della quantità di urea

Anche se l'intervallo indagato non è stato molto esteso si riscontra comunque un andamento concorde con i dati ottenuti da Abbott *et al.* nel primo lavoro [9] riguardante questo liquido ionico. Essi sono visibili nel grafico in figura 2.4 che però è basato sulla temperatura di congelamento (T_f).

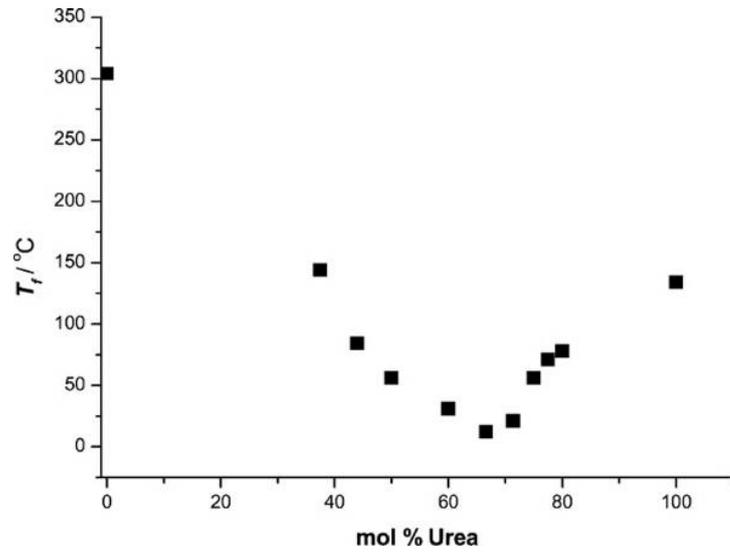


Figura 2.4 – Temperatura di congelamento del liquido ionico in funzione della quantità di urea [9].

3 Lavoro sperimentale

Verrà qui presentato il lavoro svolto sui campioni planari al fine di avvicinarsi alle condizioni del processo per le cavità. Sono inoltre riportate alcune prove su queste ultime a titolo esemplificativo dei progressi effettuati e del lavoro che in futuro sarà svolto.

3.1 Campioni planari

Si ricorda che sono presenti le immagini sia della faccia principale del campione (rivolta verso il catodo e identificata dal numero inciso nella parte superiore), sia di quella posteriore e che il cerchio nero visibile nelle foto è causato dal riflesso dell'obiettivo della macchina fotografica.

3.1.1 Preparazione dei campioni planari

I campioni utilizzati sono di dimensioni 55 mm x 30 mm x 3 mm e sono stati ottenuti da lastre di niobio tramite taglio meccanico. Prima di essere utilizzati sono stati puliti secondo questa procedura: lavaggio in acqua deionizzata, lavaggio con ultrasuoni in una soluzione acquosa di uno sgrassante industriale basico (NGL Rodaclean), lavaggio con ultrasuoni in acqua deionizzata e risciacquo con etanolo. Questo ciclo di pulizia preliminare era necessario allo scopo di eliminare tutti i residui derivanti dalla lavorazione meccanica. Questi, ricoprendo parti della superficie dei campioni, avrebbero impedito la loro elettropulitura.

3.1.2 Descrizione della cella elettrolitica

Il liquido ionico è contenuto in un becher posto su di una piastra riscaldante munita di termocoppia. I due elettrodi sono fissati a due supporti in acciaio alle cui estremità sono connessi i cavi di alimentazione. Tali supporti sono sostenuti grazie ad un setto in PTFE (Politetrafluoroetilene) il quale è collegato ad un supporto

metallico tramite cui è possibile regolare l'altezza dell'apparato e quindi l'area degli elettrodi immersa nell'elettrolita (fig. 3.1). La distanza tra gli elettrodi è stata fissata in modo da riprodurre quella presente nei processi di elettropulitura di cavità RF.

Quanto alla scelta dei materiali, quella del polimero è stata dettata dalle sue eccellenti caratteristiche di inerzia chimica e termica, mentre per il catodo si è utilizzato il niobio in previsione di un suo successivo utilizzo nei processi riguardanti cavità RF.

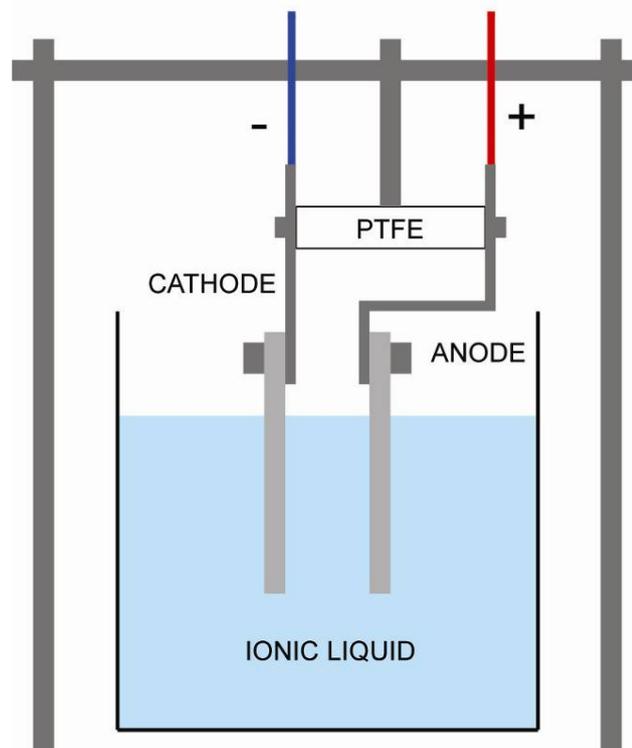


Figura 3.1 – Schema della cella elettrochimica utilizzata per condurre i processi di elettropulitura sui campioni planari.

3.1.3 EP di campioni planari

Per le prove di elettropulitura sui campioni la procedura generale che si è seguita è stata la seguente:

- Fase preliminare: si sono montati gli elettrodi precedentemente puliti e si è regolata l'altezza dell'apparato in modo da immergere nel liquido solo

un'area del campione prefissata. A seguire sono stato fissati la temperatura alla quale eseguire il processo e l'entità dell'agitazione.

- Fase di elettropulitura: si sono immersi gli elettrodi e gli si è fornita tensione. Nello stesso momento è stato fatto partire un cronometro per misurare la durata del processo. Durante il processo è stato necessario controllare costantemente lo stato del sistema a causa dell'elevata quantità di calore sviluppato per effetto Joule nell'elettrolita.
- Fase finale: allo scadere del tempo si è tolta la tensione applicata ed estratto il campione, risciacquandolo subito in acqua deionizzata.

Va notato che i campioni appena estratti dall'elettrolita non devono essere lasciati in aria in quanto la loro superficie, essendo ricoperta dal film viscoso, risulta molto reattiva e potrebbero avere luogo reazioni secondarie indesiderate.

Si è proseguito tentando di riprodurre su campioni planari le condizioni che si avrebbero nel processo su cavità, al fine di capire quali siano i parametri coinvolti nel suo sviluppo, e provato a determinarne i valori ideali, ossia quelli per cui si ottenga la migliore finitura superficiale possibile. I parametri scelti sono stati studiati uno alla volta, tenendo tutti gli altri costanti.

3.1.4 Scelta dei parametri di lavoro

Le condizioni per effettuare l'elettropulitura sono state scelte a partire dai risultati ottenuti nel precedente studio con campioni planari [12] che elenchiamo di seguito:

Densità di corrente. Non minore di $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Oltre $0,7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ il calore sviluppato per effetto Joule è eccessivo.

Temperatura. Da 120°C a un massimo di 180°C . Superando questo limite il liquido degrada ed è quindi inutilizzabile.

Tempo. I risultati migliori si sono avuti con 20-25 minuti di trattamento.

Agitazione. La sua presenza permette un miglioramento della finitura.

Parametri quali la distanza tra gli elettrodi e il rapporto tra le loro superfici sono invece stati dedotti dall'analisi delle condizioni di processo per le cavità.

3.1.5 Analisi delle variazioni dei parametri di lavoro

I parametri analizzati sono stati i seguenti:

- **Densità di Corrente.** Attraverso questo parametro si controlla la quantità di carica che fluisce nell'elettrolita; è chiaro quindi come esso risulti essere il fulcro del processo di elettropulitura. La corrente applicata agli elettrodi è erogata da un alimentatore connesso a un calcolatore tramite il quale è possibile regolarne l'entità. Il calcolo della densità di corrente è stato effettuato dividendo la corrente fornita per l'area del campione immersa nell'elettrolita.
- **Influenza delle sovratensioni.** Nell'elettropulitura del Niobio in liquidi ionici si è riscontrata l'utilità dell'applicazione di una breve sovratensione all'inizio del processo e durante il suo corso. Lo scopo è dissolvere uniformemente il film di ossido superficiale e di evitarne la riformazione, anche parziale, durante il processo. Lo strato di ossido infatti, essendo isolante, impedirebbe la formazione del film viscoso e quindi l'erosione del metallo. Tuttavia queste sovratensioni possono deteriorare l'elettrolita rendendolo inutilizzabile a causa delle alte temperature raggiunte. Inoltre nel processo per le cavità, viste le esigue distanze tra parti a polarità inversa, è possibile la generazione di scariche che potrebbero danneggiare gravemente la superficie interna delle stesse. Si punta quindi a ridurre l'entità al minimo utile a ottenere gli effetti desiderati.
- **Rapporto di superficie tra anodo e catodo.** Nell'elettropulitura di cavità è la loro forma a limitare le dimensioni del contro elettrodo (catodo). Pertanto si vuole scoprire se la differenza di superficie tra i due elettrodi possa influire sulla finitura superficiale ottenuta. Tale rapporto è stato calcolato stimando la superficie interna di una cavità e comparandola quella del catodo di cui era previsto l'utilizzo.
- **Agitazione.** Visti i risultati insoddisfacenti, dovuti all'eccesso di bolle, ottenuti elettropulendo cavità in un elettrolita statico si è deciso di passare ad un processo che preveda un flusso di liquido ionico attuato grazie ad una pompa. Le condizioni di pompaggio sono state simulate con campioni planari tramite l'uso di un'elevata agitazione ottenuta grazie ad un'ancoretta magnetica.

- Invecchiamento del liquido ionico. Analogamente a quanto succede nelle soluzioni acide, è possibile che la presenza nell'elettrolita di ioni del metallo da dissolvere possa facilitare il processo di elettropulitura. Grazie a tali ioni infatti il film viscoso è formato quasi subito permettendo un'erosione uniforme per tutta la durata del processo. A tal fine è stata indagata l'influenza sulla finitura superficiale della presenza o meno di Cloruro di Niobio (NbCl_5) nel liquido utilizzato.
- Ampiezza della zona elettropulita. Si è tentato di capire se ci fosse correlazione l'area elettropulita e l'area del catodo affacciata ad essa. Per fare ciò si è mascherato parzialmente il catodo con del film di teflon prima di effettuare il processo.

3.1.6 Risultati ottenuti

A seguire sono riportate fotografie e osservazione riguardanti le prove di elettropulitura effettuate, suddivise secondo il parametro di indagine. Si propone prima una tabella riassuntiva a cui poi seguirà la presentazione delle singole prove e loro discussione in dettaglio.

| Campione | Parametro indagato | Risultato |
|-----------------|---|--|
| 21 | Densità di corrente | Densità di corrente insufficiente |
| 22 | Densità di corrente | Finitura soddisfacente Media rugosità |
| 23 | Densità di corrente | Finitura soddisfacente Media rugosità |
| 24 | Rapporto di superficie tra gli elettrodi | Finitura ottima Leggera rugosità |
| 25 | Invecchiamento del liquido ionico | Risultato insoddisfacente con liquido ionico fresco |
| 26 | Sovratensione | Ottima rimozione dell'ossido Media rugosità |
| 28 | Densità di corrente connessa a diminuzione di area del catodo | Erosione uniforme ma troppo lenta dovuta a bassa densità di corrente |
| 30 | Agitazione | Marcata rugosità a causa delle molte bolle |

Tabella 3.1 – Riassunto di tutte le prove effettuate su campioni planari.

• Densità di corrente

Tutti i parametri sono stati mantenuti costanti ($j_{\text{sovratensione}} = 0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $T = 150^\circ\text{C}$; tempo = 20 minuti; agitazione = 300 rpm; distanza anodo-catodo = 1,7 cm; rapporto di superficie anodo/catodo = 3,5), variando solamente la densità di corrente elettrica. Si sono effettuate tre prove a $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ovvero il minimo consigliato sotto cui non si forma un film viscoso uniforme, $0,3$ e $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Non ci si è spinti oltre in quanto densità di corrente troppo alte portano ad avere superfici rugose come era già stato riscontrato precedentemente [12].

Per queste prove si è utilizzato un catodo più piccolo dei campioni in modo che ci fosse corrispondenza tra le facce degli elettrodi solo nella parte alta del

campione. In tal modo si è voluto osservare l'influenza sulla finitura superficiale della presenza o meno del controlettrodo affacciato. Ovviamente il tutto è stato fatto mantenendo il rapporto di superficie corretto.

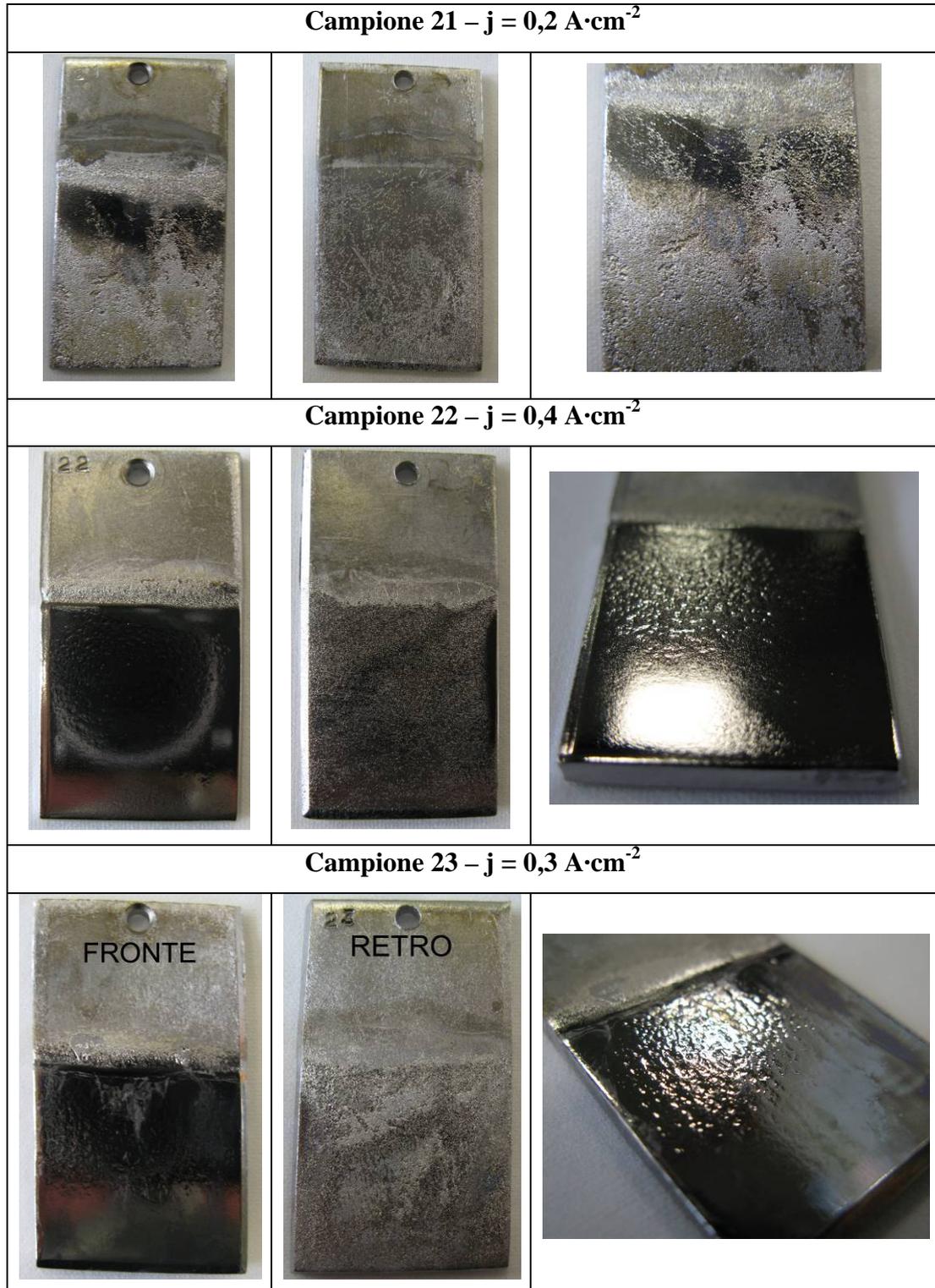


Figura 3.2 – Risultati ottenuti trattando campioni planari con diverse densità di corrente: $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ per il campione 21, $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ per il campione 22 e $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ per il campione 23

Il campione 21 è chiaramente insoddisfacente. Come si può vedere in figura 3.3 il film viscoso si è formato solo parzialmente rispetto ai test successivi dando luogo a pitting e elettrolucidando solo una piccola zona direttamente affacciata al catodo. La finitura degli altri due è invece soddisfacente anche se si può chiaramente notare una discreta rugosità nella parte alta dove era affacciato il controelettrodo. Essa è però meno marcata sul campione 23 per cui la densità di corrente è stata diminuita rispetto al 22. Su quest'ultimo è possibile notare un leggero pitting anche nella parte inferiore che invece non è presente nel campione successivo. Possiamo quindi affermare che il valore migliore per ottenere una buona lucidatura sia $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

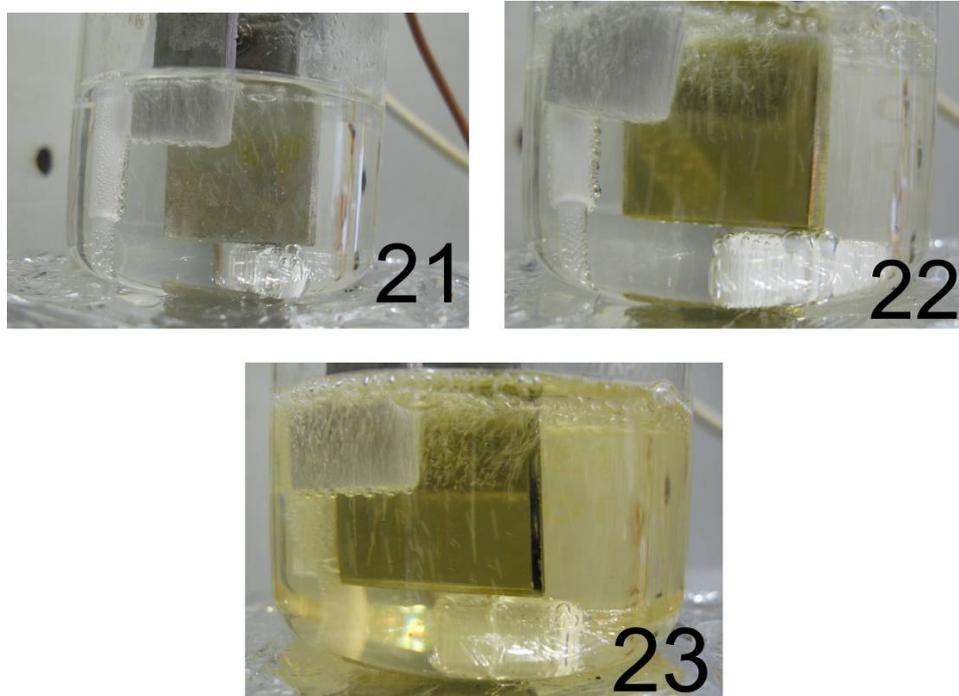


Figura 3.3 – Variazione dell'omogeneità del film viscoso in funzione della densità di corrente.

Quanto alla presenza del catodo, si può pensare che per bassi valori di densità di corrente per la formazione del film viscoso sia fondamentale la presenza di un controelettrodo affacciato, mentre aumentandola se ne dipenda sempre meno e che anzi questo possa portare a risultati peggiori in quanto nella zona affacciata si ha un'erosione più intensa e disuniforme.

• Rapporto di superficie tra gli elettrodi

Per questi test e per i seguenti si è sostituito il catodo usato precedentemente con uno lungo quanto i campioni ma più stretto in modo da mantenere il rapporto di superficie pur avendo gli elettrodi affacciati su tutta la loro lunghezza. Il controelettrodo è stato poi parzialmente mascherato con del film di PTFE per evidenziare eventuali effetti derivanti dall'aumento della differenza di superficie tra anodo e catodo (fig. 3.4). Per essere sicuri dell'effetto dell'isolante si è eseguita una prova mascherando completamente l'elettrodo e non si è riscontrato passaggio di corrente applicando fino a 60 V di tensione.



Figura 3.4 – Catodo in niobio utilizzato per i processi di elettropulitura.

Si sono mantenuti invariati tutti i parametri ($j_{\text{sovratensione}} = 0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $j_{\text{processo}} = 0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $T = 150^{\circ}\text{C}$; tempo = 20 minuti; agitazione = 300 rpm; distanza anodo-catodo = 1,7 cm) agendo solo sul rapporto tra le aree di anodo e catodo che è stato portato da 3,5 a 16.

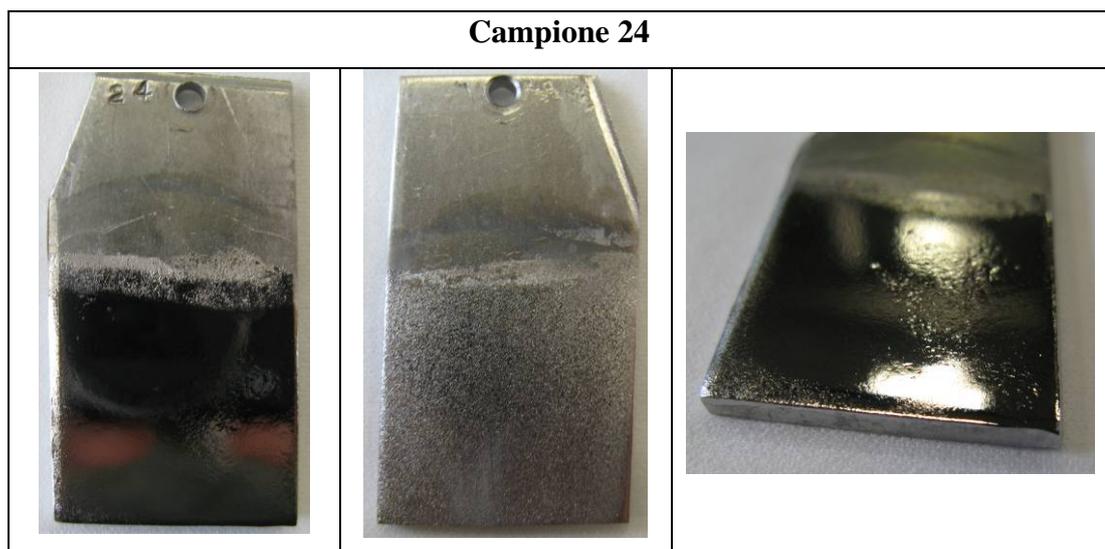


Figura 3.5 – Campione elettropulito riducendo l'area utile del catodo.

La finitura risultante è molto buona, anche se si nota una parte leggermente più rugosa in corrispondenza della parte scoperta del catodo, per cui valgono le considerazioni fatte per i campioni precedenti.

Si è notato però che per raggiungere la densità di corrente desiderata è stato necessario quasi raddoppiare la tensione imposta agli elettrodi a causa della drastica diminuzione di area del catodo. Ci è quindi chiesti quanto il processo risentisse di questo e si è effettuata una prova utilizzando i valori di tensione provenienti da test con catodo non mascherato (campione 23). Visto che la tensione era circa la metà di quella avuta per il campione 24 si è raddoppiato il tempo di trattamento per erodere la stessa quantità di materiale rendendo così le due prove confrontabili.

Riassumendo: $V_{\text{sovratensione}} = 24,4 \text{ V}$; $V_{\text{processo}} = 13,4 \text{ V}$; $T = 150^\circ\text{C}$; tempo = 40 minuti, agitazione = 300 rpm, distanza anodo-catodo = 1,7 cm, rapporto di superficie anodo/catodo = 16.

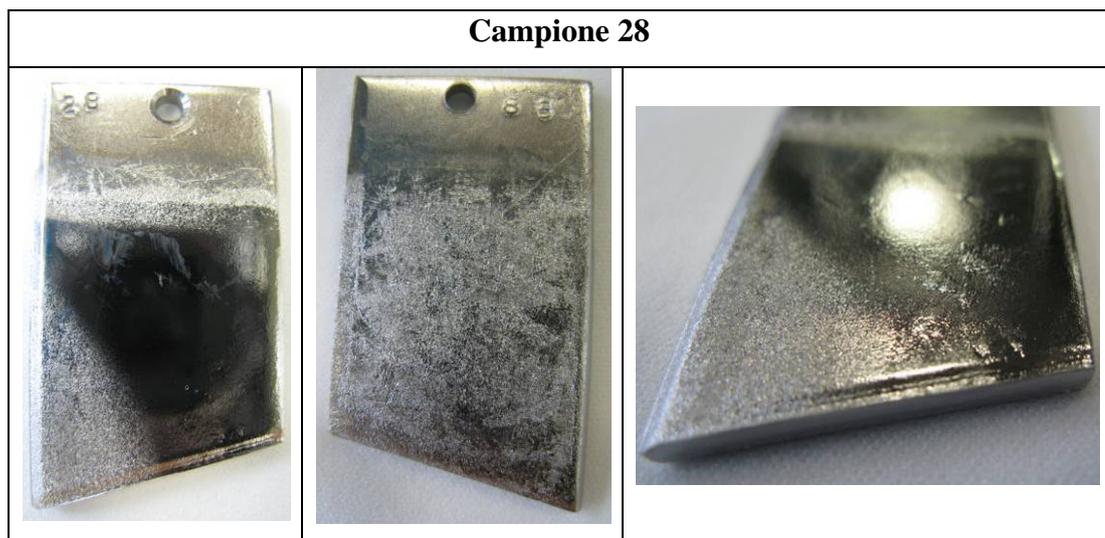


Figura 3.6 – Campione trattato con superficie del catodo ridotta e valori di tensione tipici di test con area del contro elettrodo non mascherata.

Nella parte elettrolucidata la finitura è discreta anche se è facile notare che è irregolare nella parte in basso a destra. La parte sulla sinistra che invece mostra pitting molto fitto è dovuta al flusso del liquido creato dall'agitazione il quale, a causa della forma irregolare del campione ha impedito la formazione del film viscoso. Le densità di corrente calcolate a posteriori sono $j_{\text{sovratensione}} = 0,27 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $j_{\text{processo}} = 0,13 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Per confrontare i due risultati si sono calcolati gli etching rate, ovvero quanto materiale viene eroso per unità di tempo, dividendo la massa erosa per la durata del processo:

| Campione | Tempo [min] | Massa erosa [g] | Etching rate [$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$] |
|----------|-------------|-----------------|---|
| 24 | 20 | 0,653 | 0,033 |
| 28 | 40 | 0,583 | 0,015 |

Tabella 3.2 – Confronto tra gli etching rate dei campioni 24 e 28

E' evidente quindi, come già detto, che la scelta della densità di corrente gioca un ruolo chiave nell'elettropulitura in quanto si dimostra che con valori troppo bassi l'erosione è lenta e limitata, e non livella in maniera ottimale la superficie portando solo ad un generale smussamento delle asperità.

• Sovratensione

Si è messo a confronto il campione 24 con quello seguente variando solamente l'entità delle sovratensioni applicate, da 0,6 a 0,4 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. mentre gli altri parametri sono rimasti invariati ($j_{\text{processo}} = 0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $T = 150^\circ\text{C}$; tempo = 20 minuti; agitazione = 300 rpm; distanza anodo-catodo = 1,7 cm; rapporto di superficie anodo/catodo = 16).

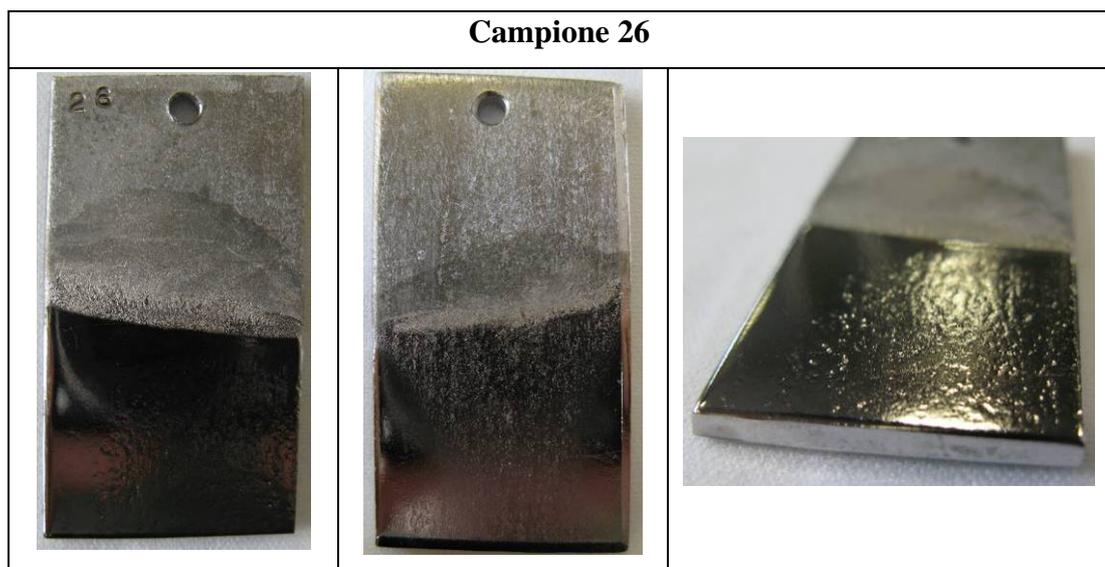


Figura 3.7 – Campione elettropulito variando l'entità delle sovratensioni applicate.

Il risultato ottenuto è soddisfacente, se ne deduce quindi che l'uso delle sovratensioni è utile al processo, ma che la loro entità può essere ridotta e avvicinata ai valori utilizzati nel rimanente tempo di elettropulitura. Questo può essere vantaggioso in quanto se ne ricava un minore stress per l'elettrolita.

• Invecchiamento del liquido ionico

Il campione seguente doveva essere utilizzato per le prove sulle sovratensioni appena presentate e per effettuare il processo si era preparato del liquido ionico fresco. Visti i risultati, si è pensato di confrontare quanto ottenuto con la stessa prova eseguita con l'elettrolita invecchiato (campione 26) utilizzando i medesimi parametri di processo ($j_{\text{sovratensione}} = 0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $j_{\text{processo}} = 0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $T = 150^\circ\text{C}$; tempo = 20 minuti; agitazione = 300 rpm; distanza anodo-catodo = 1,7 cm; rapporto di superficie anodo/catodo = 16).

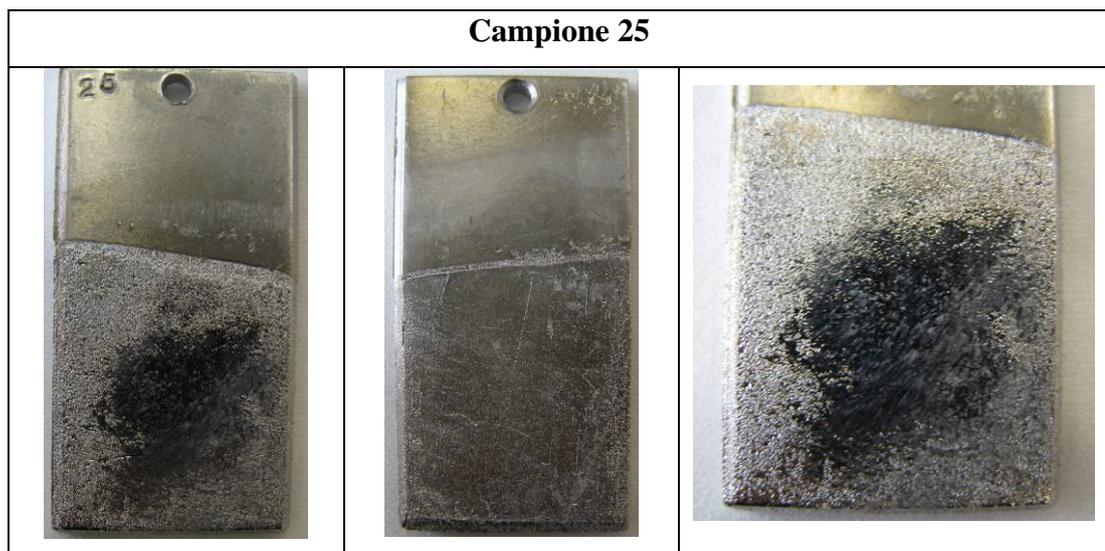


Figura 3.8 – Campione elettropulito in liquido ionico non invecchiato.

E' evidente che quanto ottenuto è lontano dal risultato desiderato, tuttavia è di aiuto in quanto chiarisce senza dubbi che la resa migliore si ha da un liquido "invecchiato", ossia già utilizzato e che quindi contenga già del cloruro di niobio (che tra l'altro gli conferisce la colorazione gialla visibile in figura 3.9).

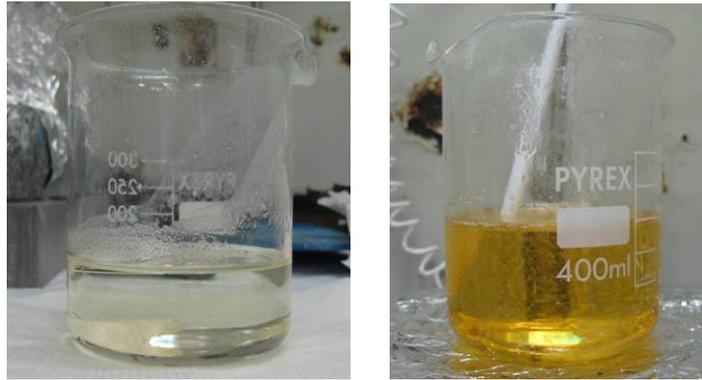


Figura 3.9 – La visibile differenza tra liquido ionico fresco (a sinistra) e invecchiato (a destra).

Si suppone che in tali condizioni il film viscoso sia formato molto più velocemente preservando la superficie dal formarsi di pitting. Nel caso del liquido fresco invece si può ipotizzare che esso sia discontinuo fino a che non ci sia abbastanza niobio disciolto nel liquido. Si nota inoltre una marcata dipendenza dalla posizione del controlettrodo; infatti la zona in cui la finitura migliore è quella a cui era affacciata la porzione non isolata del catodo.

• Ampiezza della zona elettropulita

L'obiettivo delle prove che ci si era prefissi di fare era quello di evidenziare se ci fosse una zona d'azione preferenziale del processo. Nell'analizzare le prove precedenti però si è già fatto notare come si presenti una zona più rugosa in corrispondenza del controlettrodo (campioni 22, 23 e 24): essendo questa evidenza rispondente a quanto cercato non si sono effettuate ulteriori esperimenti in questo senso. Va però considerato anche quanto si è visto nel punto precedente per il campione 25, ossia che molto dipende anche dall'elettrolita e da come si forma il film viscoso.

Da quanto ottenuto si può capire che nelle immediate vicinanze del catodo l'erosione è più forte e può portare a irregolarità, pertanto al fine di ottenere una finitura più uniforme possibile è bene mantenere costante la distanza tra gli elettrodi e, nel caso di forme complesse, sagomare in maniera adeguata il controlettrodo.

- **Agitazione**

Si sono mantenuti costanti tutti i parametri ($j_{\text{sovrattensione}} = 0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $j_{\text{processo}} = 0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $T = 150^\circ\text{C}$; tempo = 20 minuti; distanza anodo-catodo = 1,7 cm; rapporto di superficie anodo/catodo = 3,5) portando l'agitazione a 1000 rpm.

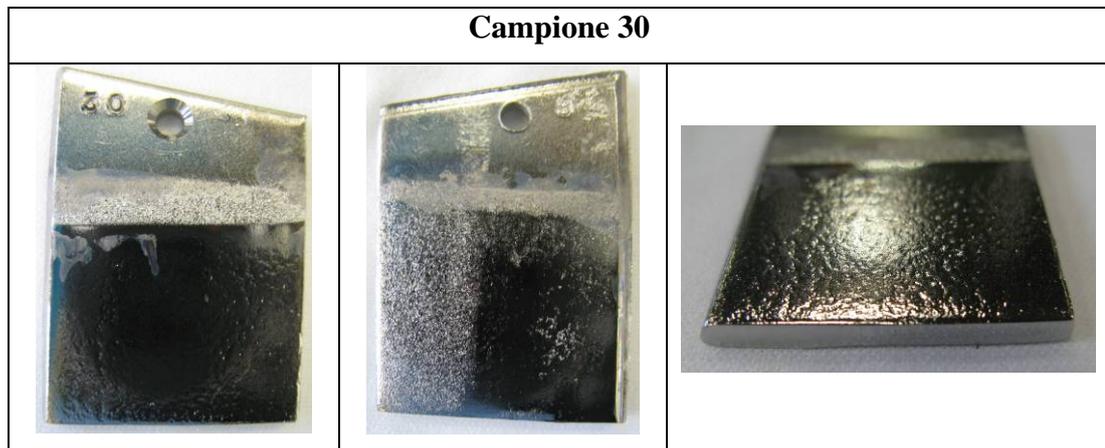


Figura 3.10 – Campione trattato in condizioni di agitazione molto forte.

Il processo di elettrolucidatura avviene ma le molte bolle che si formano (fig. 3.11) durante il suo corso minano l'uniformità del film viscoso portando ad un aspetto finale disuniforme.



Figura 3.11 – Le molte bolle sviluppate tramite una forte agitazione.

• Stima dei parametri ideali

Da quanto osservato finora dei buoni parametri da cui partire per elettropulire le cavità sono: densità di corrente per le sovratensioni al massimo di $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, densità di corrente per il processo di $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, temperatura di partenza pari a 150°C e tempo di 20 minuti da regolare in base all'etching rate. Il tutto utilizzando del liquido ionico invecchiato.

3.1.7 Caratterizzazione

La finitura superficiale ottenuta è stata stimata osservandone la rugosità e l'omogeneità superficiale, oltre che la lucentezza e la capacità di riflettere a specchio. I campioni migliori sono stati ulteriormente caratterizzati grazie a immagini SEM e profilometrie, al fine di esaminarne l'effettiva morfologia.

• Profilometro

Il profilometro è uno strumento tramite cui è possibile misurare la rugosità di una superficie tramite una punta che viene fatta scorrere a contatto su di essa. Le scansioni si effettuano con un movimento in linea retta di lunghezza l a partire da un punto fissato dall'utente durante il quale lo strumento misura le variazioni di posizione verticali della punta causate dall'andamento della superficie. Queste vengono registrate come altezze z_i rispetto alla linea media (fig. 3.12).

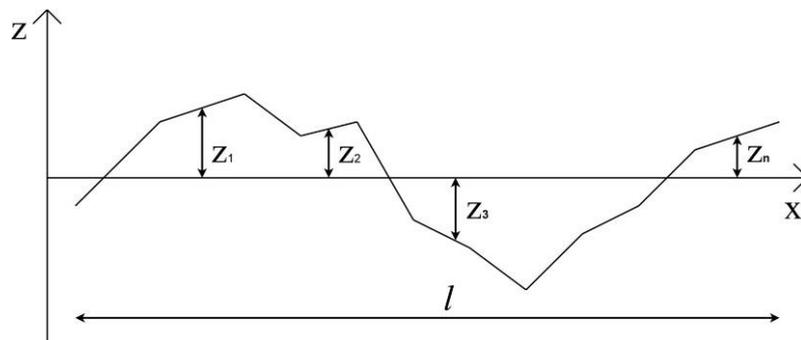


Figura 3.12 - Rappresentazione di un tratto di profilo di lunghezza l . Le distanze indicate con z_1, z_2, \dots, z_n indicano gli scostamenti della superficie dalla linea media (asse x).

La rugosità è stata quantificata tramite i due parametri più comunemente utilizzati, ovvero R_a (roughness average) e R_q (root mean square roughness). R_a è il valore medio aritmetico calcolato dai valori assoluti degli scostamenti z_i della superficie rispetto alla linea media. E' definito come:

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

Tale parametro presenta però un inconveniente: profili diversi possono presentare lo stesso scostamento medio aritmetico e quindi lo stesso valore di R_a ma avere morfologie molto diverse (fig. 3.13).



Figura 3.13 – Profili differenti ma con lo stesso R_a .

Per poter discriminare tra queste superfici si è quindi introdotto R_q , definito come:

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

Esso è la media quadratica degli scarti del profilo dalla linea media e in quanto tale risulta più sensibile a bruschi scostamenti e in genere presenta valori più elevati di quelli di R_a .

Lo strumento utilizzato è un profilometro Veeco modello Dektat 8. Sono riportati i dati riguardanti una superficie non trattata e quella elettrolucidata in liquidi ionici di alcuni campioni tra quelli presentati in precedenza. Per ognuno di

essi si sono eseguite serie di cinque scansioni in varie zone, ognuna di lunghezza $l = 500 \mu\text{m}$. I valori ottenuti sono stati mediati e riportati a seguire.

| Campione | R_a [nm] | R_q [nm] |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Non trattato | 1080 ± 658 | 1585 ± 989 |
| EP in acidi [11] | 132,7 | 189,7 |
| EP in liquidi ionici [12] | 171 ± 24 | 210 ± 28 |
| 24 | 93 ± 16 | 110 ± 20 |
| 28 | 362 ± 127 | 419 ± 104 |
| 30 | 1450 ± 1181 | 1703 ± 1411 |

Tabella 3.3 – R_a e R_q ottenuti dai campioni elettropuliti e loro confronto con il materiale grezzo, quello pulito in acidi e con quanto ottenuto nel precedente lavoro con i liquidi ionici.

Si vede come la rugosità dei campioni trattati sia in liquidi ionici che con acidi sia molto minore di quella di una superficie grezza. Inoltre i dati ottenuti per le due tecniche sono comparabili e si registra un incoraggiante miglioramento rispetto ai precedenti risultati ottenuti dai liquidi ionici. Riguardo i campioni 28 e 30 i dati presentati vogliono evidenziare le differenze già illustrate in precedenza.

Alle scansioni del profilo si sono affiancate le mappature: in pratica lo strumento esegue un numero elevato di misure molto ravvicinate su un'area prefissata e queste sono poi unite dal software a dare una mappa tridimensionale della superficie interessata. Questo tipo di misure sono molto utili per avere una rappresentazione dell'aspetto microscopico della superficie. Le immagini ottenute provengono dai campioni di cui si sono presentati i dati nella tabella soprastante, tranne per il campione 28 di cui qui si presenta la parte che mostra pitting per evidenziarne la differenza dai problemi derivati da bolle del campione 30.

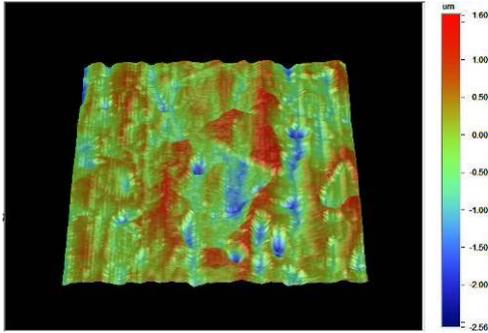


Figura 3.14 – Superficie non trattata.

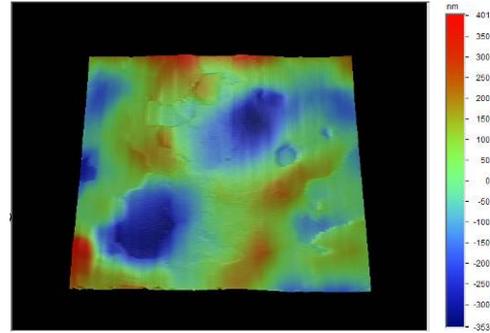


Figura 3.15 – Superficie elettropulita in liquidi ionici (campione 24).

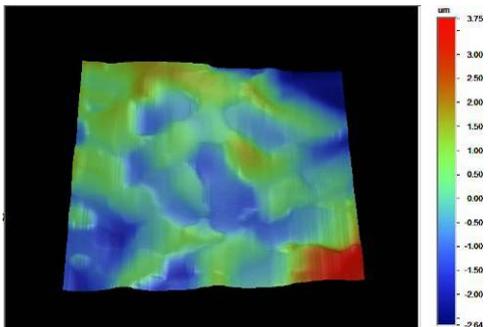


Figura 3.16 – Superficie elettropulita in liquidi ionici resa rugosa dalla presenza di bolle (campione 30).

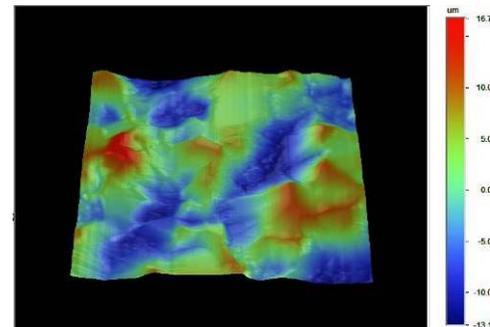


Figura 3.17 – Superficie elettropulita in liquidi ionici affetta da pitting (campione 28).

• SEM

Il SEM (Scanning Electron Microscope) è uno strumento tramite cui è possibile ottenere immagini di superfici ad alta risoluzione e profondità di campo, sfruttando l'interazione di un fascio di elettroni con il campione da analizzare. Gli elettroni sono generati per effetto termoionico da un filamento di tungsteno e sono collimati tramite dei magneti mobili. Una volta raggiunto il campione, che deve essere di materiale conduttivo o, se dielettrico, opportunamente trattato, essi provocano l'emissione di elettroni secondari che verranno rivelati e convertiti in impulsi elettrici da cui sarà ricostruita l'immagine della superficie analizzata. Per le analisi svolte si è utilizzato un microscopio Philips "XL 30".

A seguire sono presentate diverse immagini per illustrare i risultati ottenuti e rimarcare alcuni aspetti di cui si è già discusso precedentemente.

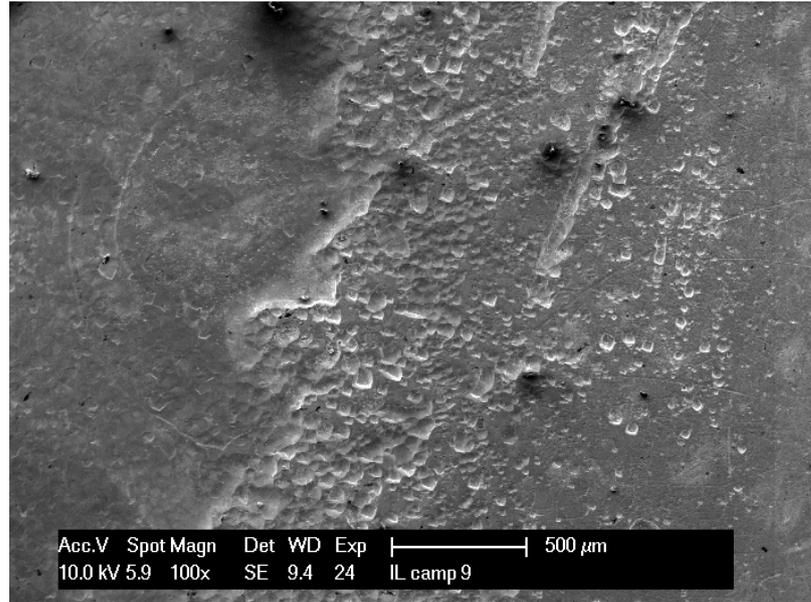


Figura 3.18 – Immagine SEM del confine tra superficie non trattata e superficie elettropulita.

Nell'immagine soprastante, presa dal campione 9 (fig. 3.18), si vede chiaramente la differenza tra la parte non trattata (a destra) e quella elettropulita (a sinistra) sia a livello morfologico che di rugosità.

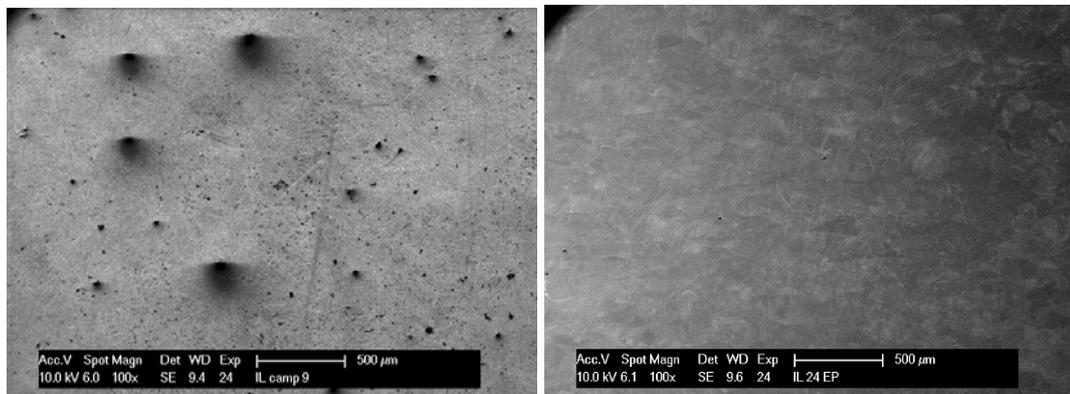


Figura 3.19 – Confronto tra una superficie non trattata (a sinistra) e una elettropulita in liquido ionico (a destra).

Di nuovo è apprezzabile la notevole diversità tra la superficie grezza (a sinistra) e quella elettropulita (a destra).

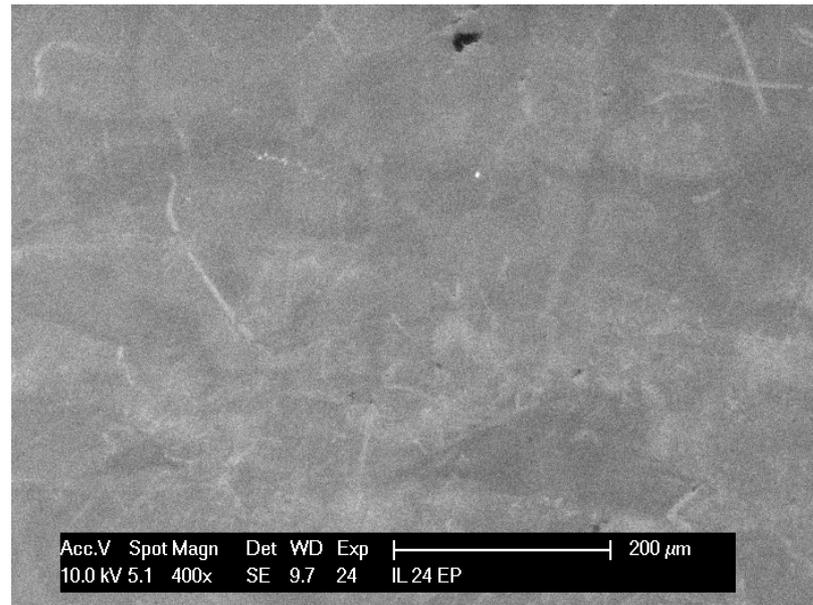


Figura 3.20 – Immagine SEM della superficie elettropulita del campione 24 a 400x.

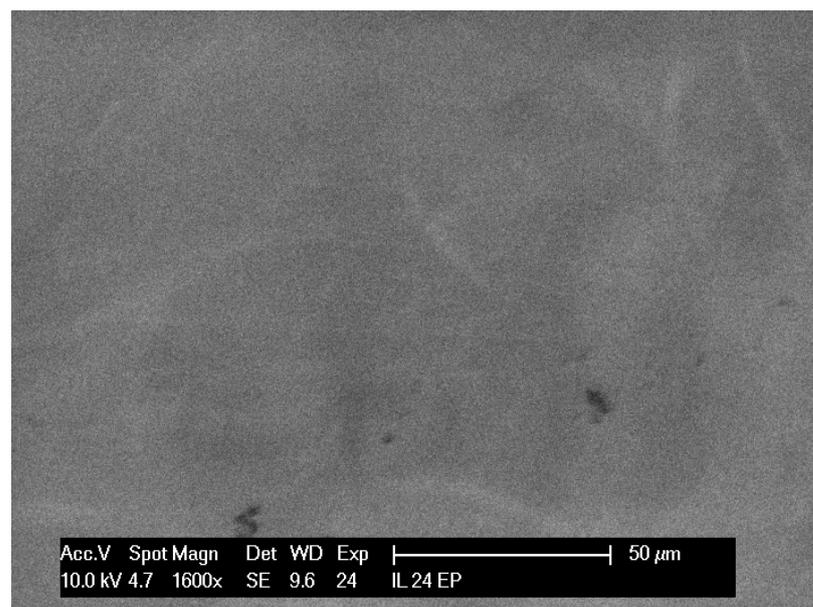


Figura 3.21 – Immagine SEM della superficie elettropulita del campione 24 a 1600x.

Da questi ingrandimenti si riesce a intuire la struttura dei grani del metallo che viene messa a nudo dal processo di elettropulitura e dai trattamenti chimici in generale, al contrario di quanto accade con i trattamenti di lucidatura di tipo meccanico tramite i quali si produce un layer superficiale con struttura modificata rispetto a quella invece presente nel bulk.

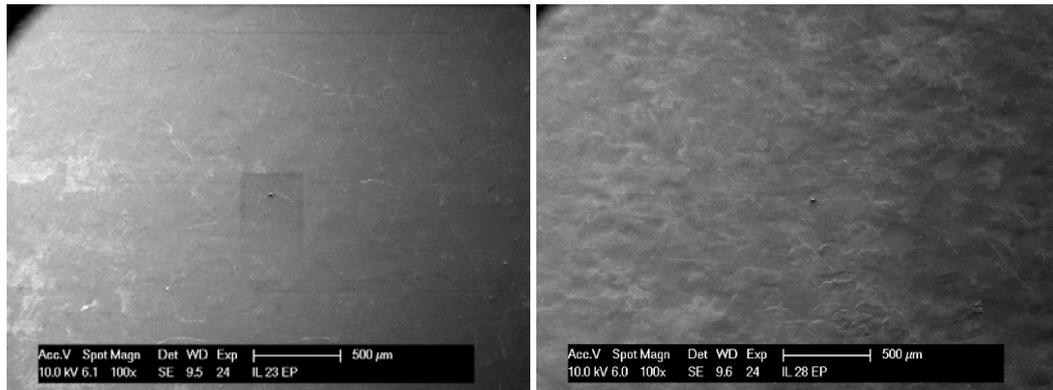


Figura 3.22 – Confronto tra le superfici elettropulite dei campioni 23 (a sinistra) e 28 (a destra).

Queste ultime immagini provengono dai campioni 23 e 28 (fig. 3.22). Si può chiaramente vedere che per il 28 la superficie è rimasta molto più rugosa il che conferma quanto è già stato detto in precedenza.

3.2 Sviluppi futuri: EP di cavità RF

A seguire saranno illustrati i tentativi già effettuati per elettropulire le cavità risonanti e i progressi che si sono fatti a seguito dei risultati del lavoro appena presentato.

Per la preparazione delle cavità si è effettuato lo stesso ciclo di lavaggio eseguito per i campioni planari (par. 3.1.1).

3.2.1 EP statica

Nel precedente studio sui campioni planari [12] si era tentato di elettropulire alcune cavità in un elettrolita statico contenuto in un becher. La struttura utilizzata era quella mostrata in figura 3.23.

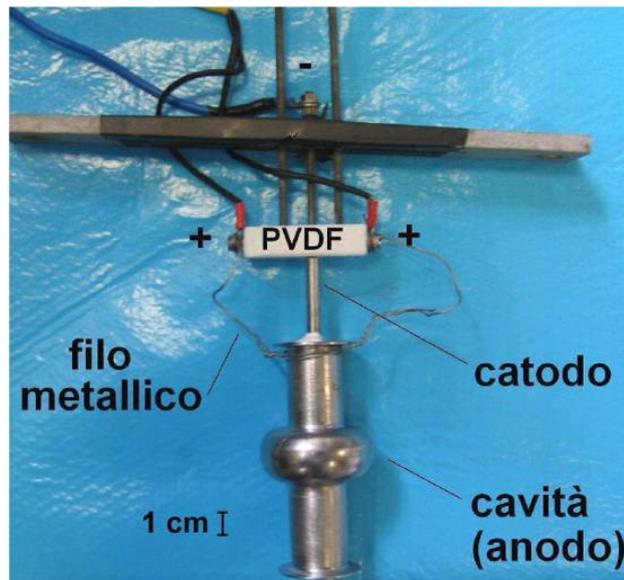


Figura 3.23 – Apparato utilizzato per l'elettropulitura di cavità in elettrolita statico [12].

I problemi incontrati in queste prove sono stati l'eccessivo riscaldamento dell'elettrolita dovuto all'elevata densità di corrente utilizzata, accompagnato da un violento sviluppo di bolle e schiuma. I risultati sono stati insoddisfacenti in quanto le cavità non subivano modifiche o venivano solo debolmente erose, il che è indice di una densità di corrente troppo bassa.

3.2.2 EP in flusso

Volendo risolvere i problemi visti nel punto precedente si è pensato di effettuare l'elettropulitura delle cavità facendovi fluire attraverso il liquido ionico. In tal modo ci si propone di:

- Ottenere un migliore controllo sulla temperatura, in quanto il liquido viene continuamente ricambiato all'interno della cavità.
- Rimuovere in maniera più efficiente possibile le bolle formate nell'evolversi del processo.
- Permettere il riutilizzo del liquido ionico per più processi.

Ci si è quindi dotati di una pompa pneumatica a membrana le cui parti interne sono interamente in PTFE (altri polimeri quali PET o PVDF rammolliscono a causa del calore e dell'ammoniaca generata dal liquido) e si sono approntati tubi e connettori in PFA (perfluoroalcolossido) per collegarla alla cavità. Questa è stata poi montata e collegata come mostrato in figura 3.24.

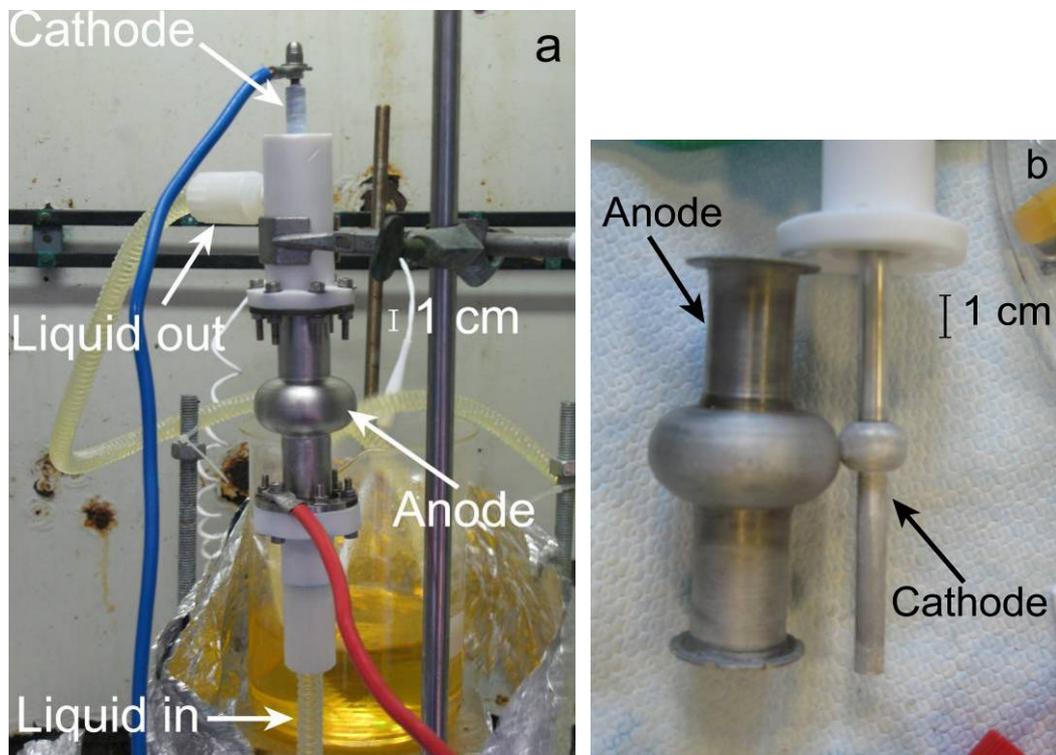


Figura 3.24 – (a) Fotografia che ritrae la cavità montata durante il processo. E' indicato il verso di flusso del liquido. (b) Forma del catodo rispetto al cavità.

Il volume di liquido utilizzato è da 1,5 a 2 litri per permettere un ricambio adeguato dello stesso nella cavità. Esso è contenuto in un becher posto su una piastra riscaldante mediante la quale si mantiene la temperatura.

Diamo una breve descrizione di come si è operato: una volta montato il sistema, si è attivata la pompa; si osserva quindi un lieve raffreddamento e si deve aspettare che essa si riscaldi per fare sì che il liquido rimanga alla temperatura scelta durante il processo. Arrivati alle condizioni desiderate si applica tensione iniziando così il processo, durante il quale vanno controllati il flusso del liquido e la temperatura: infatti la variazione di temperatura dell'elettrolita ne provoca il cambiamento di viscosità, fatto che si ripercuote sulla velocità di pompaggio e che può influenzare il film viscoso. Allo scadere del tempo fissato si toglie tensione e si svuota la pompa dal liquido, dopodiché vi si fa fluire acqua calda (per evitare la cristallizzazione dell'elettrolita al suo interno) e poi fredda seguita da etanolo. Si è così sicuri di non lasciare residui nel dispositivo. La cavità viene poi smontata dal supporto, lavata in acqua deionizzata, poi con ultrasuoni in una soluzione acquosa di uno sgrassante industriale basico (NGL Rodaclean), lavata con ultrasuoni in acqua deionizzata e risciacquata con etanolo.

Dei vantaggi che si era pensato di ottenere con l'utilizzo della pompa, riguardo alle bolle formate appare l'unica nota negativa perché il flusso del liquido permette di eliminarle abbastanza agevolmente dalla cavità ma si è riscontrato che la depressione creata dalla pompa al momento del risucchio dà modo all'ammoniaca che si trova sciolta nell'elettrolita di evaporare formando bolle di modesta entità. Tuttavia negli altri ambiti si è riscontrato un risultato più che soddisfacente: pur utilizzando correnti fino a 40 A durante il processo la temperatura è stata mantenuta entro i 160°C con punte di 165°C senza conseguenze significative e ciò ha permesso di usare il liquido ionico in più processi usufruendo quindi delle migliori prestazioni dell'elettrolita invecchiato.



Figura 3.25 – Apparato sperimentale usato per l'elettropulitura di cavità in flusso.

Passando all'aspetto operativo, l'esito delle prime prove ha dimostrato l'insufficienza della densità corrente passante tra la cavità e il controelettrodo, per cui si è sostituito l'alimentatore in uso con uno più potente. I test successivi si sono focalizzati sul catodo da utilizzare; dapprima si è provato con uno in rete di titanio platinato opportunamente sagomata, la cui struttura sarebbe stata ottimale per la dissipazione del calore e la minore resistenza al flusso. Tuttavia esso non fornisce un buon contatto elettrico ed è stato scartato in favore di un materiale bulk, essendo la corrente passante il fulcro del processo. Si è quindi utilizzato un catodo di alluminio (fig. 3.24 b) e poi uno in niobio.

Successivamente è stato notato che se si riusciva ad elettropulire con discreti risultati i cutoff (le parti cilindriche sopra e sotto la cella) la cella veniva solo leggermente o per nulla erosa, mentre se si otteneva un qualche effetto su quest'ultima i cutoff apparivano danneggiati da pitting. Questo rimarca la stretta dipendenza del processo dalla distanza degli elettrodi che si è già vista per i

campioni planari. Pertanto si è pensato di effettuare l'elettropulitura in due momenti successivi elettropulendo prima i cutoff e poi la cella per poter creare condizioni tali da ottenere la migliore finitura possibile su tutta la cavità.

A tal fine si è mascherato il catodo utilizzato con del film di PTFE come in figura 3.26, provando poi a variare la forma della sua parte centrale per capire se ci fosse dipendenza della finitura dal flusso del liquido.

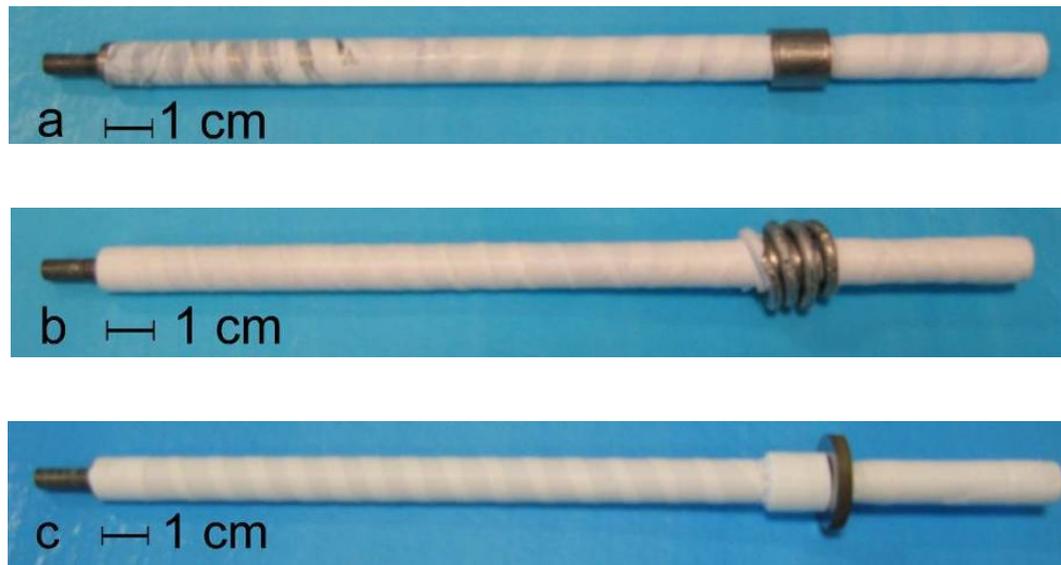


Figura 3.26 – Diversi tipi di catodo in niobio utilizzati.

Dai test effettuati con i diversi catodi è emerso che la forma migliore è quella che in figura 3.26 è indicata con “b”. Con tale costruzione infatti si massimizza l’area disponibile senza ostacolare troppo il flusso del liquido, cosa che invece avviene con forme spigolose come ad esempio la “c”. In futuro quindi si proseguirà con lo studio di forme che favoriscano un deflusso regolare grazie al quale si possono ottenere condizioni di maggiore stabilità del film viscoso.

Passiamo infine a illustrare i risultati ottenuti. Le immagini seguenti (fig. 3.27) provengono dall'interno di una cavità elettropulita senza schermare il controelettrodo (d, e, f) e di una processata con la schermatura (a, b, c):

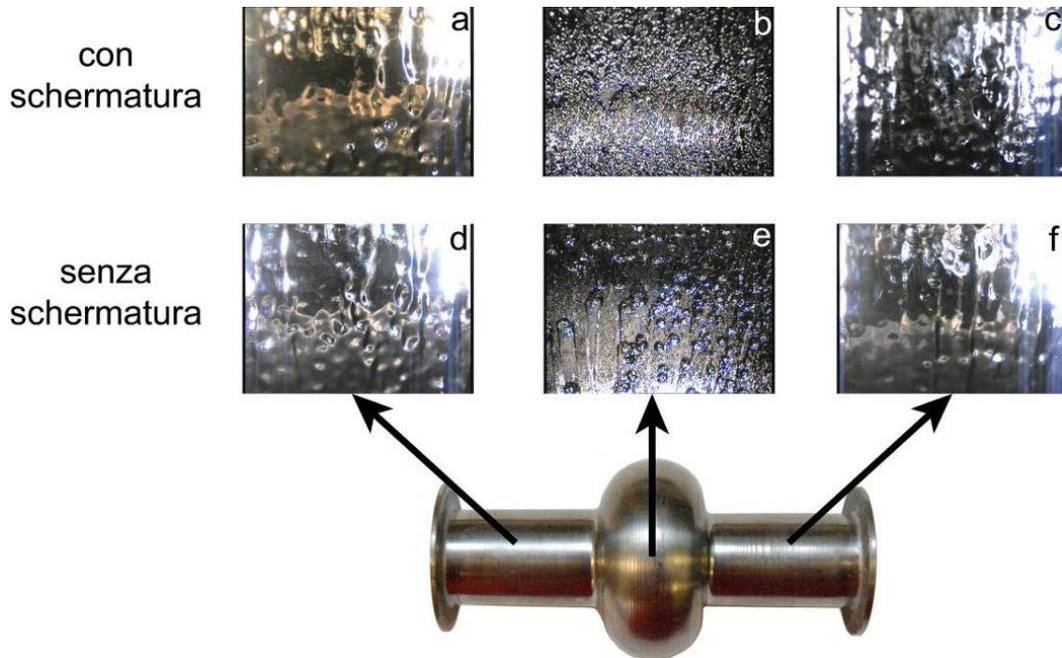


Figura 3.27 – Immagini della superficie interna di cavità elettropulite con due diverse soluzioni, ovvero con e senza schermatura del catodo. Nel caso del controelettrodo schermato il processo è da effettuarsi in due momenti successivi.

I cutoff sono in entrambi i casi lucidati, anche se la loro finitura non è ottimale e sono ben visibili i segni delle bolle. La differenza sostanziale è nella cella in quanto nel primo caso (fig. 3.27 e) si ha pitting molto grande accompagnato da striature mentre nel secondo (fig. 3.27 b) si presenta lo stesso fenomeno che è però molto più uniforme, indice del fatto che ci si sta avvicinando alle condizioni per ottenere un risultato soddisfacente.

4 Conclusioni

Nel presente lavoro si sono approfondite le conoscenze riguardo l'elettropulitura di niobio in liquidi ionici costituiti da urea e cloruro di colina con lo specifico obiettivo di avvicinarsi il più possibile a ciò che sarà fatto per processare le cavità superconduttive in un prossimo futuro.

Primariamente si è indagata la natura dell'elettrolita e la sua composizione che ha un ruolo portante visto che da esso dipende il risultato finale. Non si è ancora arrivati a comprendere pienamente come agisca il liquido ionico, ma pensiamo che lo ione ammonio abbia una funzione fondamentale in tale meccanismo. Lo studio di questo ambito deve essere però molto più approfondito e si è preferito puntare sul processo di elettrolucidatura. La scelta dell'elettrolita utilizzato è stata tuttavia supportata da risultati sperimentali positivi.

Pur essendo le cavità dei sistemi molto più complessi dei semplici campioni planari si è cercato, partendo dalle considerazioni derivate da studi precedenti, di ricreare per quanto possibile le condizioni che si hanno in esse e di studiarne gli aspetti più importanti quali le densità di corrente da utilizzare, il rapporto di superficie tra gli elettrodi, l'influenza delle sovratensioni applicate, quella dovuta all'invecchiamento dell'elettrolita, il ruolo dell'agitazione e la dipendenza dal contro elettrodo dell'ampiezza della zona elettropulita. I risultati ottenuti sono stati soddisfacenti e incoraggianti, come si è visto grazie alla loro caratterizzazione tramite profilometrie e immagini SEM. Dalle prove eseguite si è dedotto che la densità di corrente ideale è di circa $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e che le sovratensioni applicate possono essere a partire da $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ma minori di $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; in tal modo si evita un eccessivo riscaldamento del liquido e la finitura del campione non sarà rugosa. Il rapporto tra le superfici sembra avere un ruolo non meno importante, in quanto anche se ha luogo il processo di elettrolucidatura la tensione applicata deve essere tanto più elevata quanto più piccola è l'area utile del catodo, cosa che, all'estremo, potrebbe dare luogo a scariche che danneggerebbero le superfici interessate. Un altro fattore che influenza molto il risultato è l'invecchiamento dell'elettrolita, che determina la velocità di formazione e l'omogeneità del film viscoso: si è visto che un liquido ionico invecchiato agisce

molto meglio di uno fresco. Da questo dipende inoltre l'ampiezza della zona elettropulita rispetto all'area utile del catodo. Infatti più invecchiato è il liquido e meno peso ha tale dipendenza. Per quanto riguarda l'agitazione, se è molto forte non aiuta il processo lasciando il campione rugoso a causa del continuo movimento di bolle che rompe il film viscoso, ma non può mancare perché altrimenti si avrebbe il problema opposto, ovvero lo stazionamento delle suddette bolle sulla superficie che impedirebbe l'erosione.

Dalla caratterizzazione si è visto come sia possibile ottenere una finitura confrontabile con quella derivata tramite il metodo classico, con la differenza che però si utilizza un elettrolita indiscutibilmente più sicuro, semplice da preparare e meno costoso. Ricordando che il metodo scelto è di recente scoperta, si può essere quasi certi che non mancheranno in futuro dei miglioramenti che consentiranno di renderlo forse addirittura migliore del metodo con acidi attualmente in uso. Per quanto riguarda le cavità superconduttive si può fare un discorso analogo: sono stati fatti dei passi avanti rispetto ai lavori precedenti, ma si devono approfondire ulteriormente le conoscenze in questo ambito e, a livello operativo, affinare l'apparato elettrochimico utilizzato.

A conclusione di questo elaborato i suggerimenti dello scrivente a chi continuerà questo lavoro in futuro sono:

1. Approfondire le conoscenze riguardo il meccanismo di funzionamento del liquido ionico e definirne in maniera ancora migliore le possibilità d'uso.
2. Indagare l'influenza dell'invecchiamento del liquido provando anche a esaminare i risultati che si otterrebbero dall'aggiunta di NbCl_5 al liquido ionico fresco in modo da capire il peso che esso ha sulla formazione del film viscoso e quindi sulla finitura ottenibile.
3. Cercare di ottenere un migliore controllo sull'effetto delle bolle, di cui si potrebbe evitare la nucleazione prevedendo di effettuare il processo mettendo in pressione il liquido.
4. Trovare una forma adatta per il controlettrodo da inserire nelle cavità seguendo le linee guida indicate, al fine di poter ottenere le migliori condizioni di elettropulitura.

5. Affinare quanto ottenuto dal trattamento delle cavità in due momenti successivi studiando un sistema migliore per schermare gli elettrodi in maniera da minimizzare l'influenza reciproca dei due processi.

Infine, tornando a quanto si era detto nell'introduzione, sono indubbi i vantaggi che deriverebbero dalla realizzazione su larga scala di un processo di elettropulitura in liquidi ionici delle cavità superconduttive in niobio, quali facile reperibilità dei reagenti e loro gestione, minori costi e maggiore sicurezza, il che aprirebbe sicuramente delle nuove possibilità per la ricerca nel campo della fisica nucleare e non solo.

4 Conclusions

In this study the knowledge about the electropolishing of niobium in ionic liquids, consisting of urea and choline chloride, were enhanced with the specific goal to get as close as possible to what will be done to process the superconductive resonant cavities in the near future.

For first, the electrolyte has been investigated in its nature and composition that has a key role since the final result depends on it. It has not yet come to fully understand on how the ionic liquid works, but we think that the ammonium ion has a fundamental part in this mechanism. The study of this area, however, has to be much deeper and a focus on the electropolishing process has been preferred. The choice of the electrolyte used was anyway supported by positive test results.

Despite being the superconductive resonant cavities more complex systems than simple planar samples, we have tried, starting from previous studies considerations, to recreate as much as possible the conditions of their processing and to study the most important aspects such as the current density that has to be used, the area ratio between the electrodes, the influence of the applied overvoltage, the one due to aging of the liquid, the role of stirring and the dependence on the counterelectrode of the electropolished zone. The results obtained are satisfactory and encouraging, as can be seen through the characterization made by profiler and SEM images. From the tests made, it has been deduced that the ideal current density is about $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the overvoltage can be applied starting from $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ but lesser than $0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. In this way excessive heating of the electrolyte is avoided and the surface finish will not be too rough. The surface ratio seems to have a role of no less importance since, even if the process of electropolishing takes place, the applied voltage must be much higher as the useful area of the cathode goes smaller. This, if carried to the extreme, could give rise to electric discharges which would damage the involved surfaces. Another factor that has a great influence on the final result is the aging of the electrolyte, which determines the speed of formation and the homogeneity of the viscous film: it has been seen that an aged ionic liquid works much better than a fresh one. From this also depends the width of the

electropolished zone compared with the useful area of the cathode. In fact, the more the liquid is aged, and the less this dependence is evident. With regard to the stirring, if it is very strong it does not help the process, giving a rough finish, due to the continuous movement of bubbles that disrupt the viscous film. However, it has to be included because the lack of it would cause the opposite problem that is the stationing of the bubbles on the surface that would prevent the formation of the viscous film and hence the erosion of material.

From the characterization, it can be seen how it is possible to obtain a surface finish comparable with the one derived from the classic method, with the difference that the used electrolyte is unquestionably more secure, simple to prepare and less expensive. Reminding that the method chosen is of recent discovery, almost certain there will be future improvements that will enable to make it perhaps even better than the method that currently uses acids. This can be true also for the superconductive resonant cavities: some progresses have been made compared to the previous works, but the knowledge of this field must be deepened and, at an operative level, the electrochemical apparatus used has to be refined.

As a conclusion of this work the suggestions of the writer to those who will continue this work in the future are the following:

1. Deepen the knowledge about the mechanism of operation of the ionic liquids in order to better define the possibilities of their use.
2. Investigate the influence of the aging of the liquid also by the examination of the results that would be obtained from the addition of NbCl_5 to the fresh liquid, to understand the weight that it has on the formation of the viscous film and hence on the achievable finish.
3. Trying to obtain a better control on the effect of the bubbles, whose nucleation could be avoided by planning to carry out the process putting the liquid under pressure.
4. Find a suitable shape for the counterelectrode to be inserted in the cavities following the indicated guidelines, to obtain the best electropolishing conditions.

5. Improve the results obtained from the cavities treatment in two successive steps studying a better system to mask the electrodes in order to minimize the mutual influence of the two processes.

In the end, returning to what it is said in the introduction, there are no doubts on the advantages that could come from the realization on a large scale of an ionic liquid based electropolishing process, such as ready availability of reagents and their management, lower costs and greater security, which certainly would open new possibilities for research in the field of nuclear physics and not only for it.

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento per l'aiuto nel lavoro svolto al P.I. Fabrizio Stivanello e a tutto lo staff del Laboratorio di Superconduttività dei Laboratori Nazionali di Legnaro.

Bibliografia

- [1] B. Aune *et al.*, Phys. Rev. Spec. Top. Acc. Beams 3 (2000) 092001-1–092001-25.
- [2] H. Padamsee, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001).
- [3] K. Saito, Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference, Portland, OR, USA, 2003, p.462–466.
- [4] K. Saito, Part. Accel. 60 (1998) 193–217.
- [5] L. Lilje, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 516 (2004) 213–227.
- [6] R. Crooks, Proceedings of Superconducting RF Materials Workshop, Fermilab, Batavia, IL, USA, 2007 visibile online:
<http://ilcagenda.linearcollider.org/conferenceDisplay.py?confId=1807>
(consultato il 12 Maggio 2009).
- [7] A. T. Wu, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3041–3052.
- [8] V. Palmieri, Proceedings of the International Workshop on Thin Films and new ideas for pushing the limits of RF superconductivity, Padova, Italy, 2006.
- [9] A. P. Abbott *et al.*, Chem. Commun. 1 (2003) 70–71.
- [10] A. P. Abbott, Electrochim. Acta 51 (2006) 4420–4425.
- [11] M. Ceccato, Tesi di Master, Università di Padova, Italia, 2007.
- [12] G. Mondin, Tesi di Laurea, Università di Padova, Italia, 2008.
- [13] R.L. Geng *et al.*, Proceedings of PAC07, Albuquerque, New Mexico, USA, 2007, p. 2337–2339.
- [14] P. Kneisel, IEEE T. Appl. Supercond. 2 (1999) 1023–1029.
- [15] D. Bartlett, Journal of Emergency Nursing 30 (2004) 371–373.
- [16] SymmetryMagazine, articolo online: (consultato il 30 Marzo 2009)
<http://www.symmetrymagazine.org/cms/?pid=1000482>
- [17] P. A. Jacquet, Trans. Electrochem. Soc. 69 (1936) 629.
- [18] F. Endres, S. Zein El Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 2101–2116.
- [19] M. Galinski *et al.*, Electrochim. Acta 51 (2006) 5567–5580.
- [20] J. S. Wilkes, Green Chemistry 4 (2002) 73–80.
- [21] A. M. O’Mahony *et al.*, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 2884–2891.

- [22] S. Keskin *et al.*, *J. Supercrit. Fluids* 43 (2007) 150–180.
- [23] L. M. Gonçalves *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 655–667.
- [24] D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. acta* 607 (2008) 126–135.
- [25] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* 41 (2008) 3739–3749.
- [26] T. Aida, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 5048 – 5058.
- [27] R. Liu *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 871–883.
- [28] Linus Pauling Institute sito web:
<http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/othernuts/choline>
(consultato il 12 Maggio 2009).