UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA
Facoltà di Ingegneria
Facoltà di Scienze MM.NN.FF.

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE
Laboratori Nazionali di Legnaro

in collaborazione con Confindustria Veneto

Tesi di MASTER in
"Trattamenti di Superficie per l'Industria"

ELETTROPULITURA DEL NIOBIO CON ELETTROLITI A BASE DI LIQUIDI IONICI

Relatori: prof. Armando Gennaro
prof. Vincenzo Palmieri

Candidato: Marcel Ceccato

N° di matricola: 881218

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

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

Capitolo 1. Introduzione

1.1 Elettrolucidatura p. 1

1.2 I liquidi ionici p. 10

1.3 Elettrolucidatura del niobio p. 16

1.4 Scopo della tesi p. 17

Capitolo 2. Parte sperimentale

2.1 Materiali e metodi p. 21

2.1.1 Reagenti e solventi p. 21

2.1.2 Strumentazione e metodi p. 22

2.2 Sintesi p. 23

2.2.1 Sintesi dei liquidi ionici p. 23

Capitolo 3. Risultati e discussione

3.1 Elettrolucidatura del niobio p. 25

Capitolo 4. Caratterizzazione superficiale: tecniche e risultati

4.1 SEM p. 53

4.1.1 Principio di funzionamento p. 53

4.2 Profilometro p. 55

4.2.1 Cenni sulle misure di rugosità p. 55

4.1.1 Principio di funzionamento p. 57

4.3 Analisi dei risultati p. 58

Capitolo 4. Conclusioni p. 87

Bibliografia p. 91

1 INTRODUZIONE

L'uso di materiali superconduttori per la costruzione di cavità RF per gli acceleratori di particelle, permette di ottenere degli alti gradienti di accelerazione con basse perdite termiche. Tra tutti i possibili materiali, il niobio massivo puro, con T_c = 9.2 K, presenta il migliore comportamento superconduttivo se sottoposto ad alti campi di RF. Per ottenere alti fattori di qualità (Q_0) e alti campi acceleranti (E_{acc}), sono necessarie superfici piatte e libere da difetti superficiali. Le dispersioni si generano in uno strato superficiale di 50-100 nm che presenta esternamente l'ossido nativo (5-10 nm) solitamente contaminato da polvere ed elementi adsorbiti durante il processo di pulitura superficiale.

I processi di pulitura chimici BCP (Buffer Chemical Polishing) generano ottime superfici, nel particolare la lucidatura chimica ottenuta con la miscela FNP 1:1:2 (Acido Fluoridrico, Acido Nitrico, Acido Ortofosforico 1:1:2 v/v/v) da Kinter[1] offre anche ottimi rendimenti. Nonostante questo, con il miglioramento delle tecniche di produzione, il trattamento finale è diventato il vero fattore limitante per l'ottenimento di gradienti acceleranti superiori a 35-40 MV/m^2.

L'EP (Electrochemical Polishing) rappresenta una valida alternativa offrendo, già dalle prime applicazioni, un miglioramento rispetto ai processi chimici standard di lucidatura. Infatti, anche se non è completamente chiaro il motivo, le superfici elettrolucidate presentano gradienti acceleranti maggiori delle superfici lucidate chimicamente.

D'altronde l'impiego dell'elettrolucidatura, condotta in HF 36% / H_2SO_4 4%, non evita l'uso di agenti chimici alquanto pericolosi. Nasce da questi presupposti codesto lavoro di tesi che si propone l'ambizioso obiettivo di rendere il processo più sicuro e allo stesso tempo meno costoso.

1.1 Elettrolucidatura

La scoperta dell'elettrolucidatura risale all'inizio del secolo[3,4], ma il primo studio sistematico associato ad un'applicazione pratica è di Jacquet[5] che nel 1930 depositò il primo brevetto legato ad un processo industriale. Jacquet attribuì l'elettrolucidatura alla presenza di uno "strato viscoso" ma senza precisarne l'esatto ruolo[6-7]. Più tardi Elmore evidenziò invece l'importanza della diffusione nel processo di elettropulitura[9]. Negli anni '50 Hoar postulò che la lucentezza richieda la presenza sull'anodo di un film di ossido solido compatto[10-13].

Successivi studi sui fenomeni superficiali e i processi di trasporto furono condotti da Epelboin il quale attribuì l'effetto di lucidatura all'esistenza di un monostrato anidro[14,15], mentre la prima analisi quantitiva della velocità di livellamento si deve a Edwards e Wagner[16-18].

L'elettrolucidatura è normalmente condotta in ambienti ad acidità elevata per acido fosforico, acido solforico e loro miscele, o in soluzioni di acido perclorico-acido acetico anche se in alcuni casi è usato come solvente alternativo all'acqua il metanolo[19-21].

Alla fine degli anni cinquanta con lo sviluppo degli apparati elettrochimici si dimostrò che un'alta velocità di dissoluzione unita ad una efficace convezione forzata, essendo il processo governato dal trasporto di massa convettivo[22,23], permetteva un'efficiente elettrolucidatura. Più di recente è stato dimostrato che l'applicazione di intensità di correnti pulsate permette l'elettrolucidatura con densità di corrente e velocità di flusso relativamente bassi[24].

Dalle prime pubblicazioni di Hoar[12-13], la comprensione del trasporto di carica e di massa nei sistemi elettrochimici è notevolmente progredita, parallelamente ai nuovi metodi sperimentali per lo studio dei film superficiali e dei fenomeni di passivazione.

Macrosmoothing e Microsmoothing

L'elettrolucidatura è descritta in modo generale dall'ASTM (American Society for Testing and Materials) come il miglioramento della rifinitura superficiale di un metallo tramite anodizzazione in un'opportuna soluzione. In letteratura è comune distinguere tra il livellamento anodico o appiattimento per lucidatura anodica: il primo si riferisce all'eliminazione della rugosità riferita ad altezze >1 μm, il secondo all'eliminazione della rugosità riferita ad altezze <1 μm. La lucentezza superficiale risulta quindi dall'eliminazione della rugosità superficiale comparabile con la lunghezza d'onda della luce. La distinzione fatta, basandosi unicamente sulla rugosità, è chiaramente una semplificazione in quanto non c'è una semplice relazione che leghi l'altezza misurata con un profilometro e la lucentezza determinata tramite la riflettanza speculare[25]. Nelle superfici sottoposte a dissoluzione anodica la lucentezza dipende essenzialmente dal verificarsi dell'etching cristallografico e dalla variazione di pendenza del profilo. Edwards nel 1952 coniò i termini macrosmoothing per il livellamento anodico e microsmoothing per la lucidatura anodica[17]. Il macrosmoothing è il

risultato della concentrazione delle linee di campo sui picchi superficiali del profilo che favorisce un'alta e localizzata velocità di dissoluzione. Teoricamente dipende solo dalla distribuzione di corrente essendo la superficie omogenea dal punto di vista cinetico. Il microsmoothing invece è legato all'inibizione dell'infuenza dei difetti superficiali e dell'orientazione cristallografica sul processo di dissoluzione. La sua comprensione teorica richiede perciò la conoscenza del meccanismo di rimozione degli atomi dal reticolo cristallino e lo studio della cinetica superficiale e del meccanismo di passivazione.

Velocità del processo di livellamento anodico

La velocità del processo di livellamento anodico o macrosmoothing è proporzionale alla differenza di velocità di dissoluzione tra i picchi e le insenature disegnate dal profilo superficiale. È determinato dalla distribuzione di corrente che dipende sia dai parametri geometrici sia dai parametri elettrochimici che idrodinamici.

La prima indagine sistematica della velocità di macrosmoothing fu condotta da Edwards[15] che studiò l'evoluzione dei modelli di profilo riguardanti le scalanature spaziate nei dischi per grammofono. Edwards dimostrò che la velocità di livellamento più alta si ottiene con una distribuzione primaria della corrente. Ciononostante, anche con una distribuzione omogenea, si ottiene un livellamento del profilo. Wagner[18] invece calcolò la velocità di dissoluzione anodica di profili sinusoidali a bassa ampiezza, predicendo una caduta esponenziale dell'ampiezza del profilo con il tempo di dissoluzione. La descrizione di profili e geometrie di cella più complessi richiede l'uso di metodi numerici quali il metodo delle differenze finite o degli elementi finiti che offrono la possibilità di includere tra le variabili anche la sovratensione anodica. Per prima cosa è utile definire il ruolo dei fattori geometrici. Un profilo superficiale bi-dimensionale può essere descritto da una serie di Fourier dove i coefficienti sono indipendenti; riferendoci al profilo sinusoidale di Fig. 1.1 la geometria della cella è descritta da due parametri adimensionali opportunamente definiti ε_o/ℓ e ε_o/λ (dove ε_o è l'altezza iniziale del profilo, λ è la lunghezza d'onda e ℓ la distanza dal controelettrodo).

La carica necessaria per decrescere l'ampiezza del profilo ad un determinato valore è minore al crescere del parametro ε_o/λ. Questo implica che l'eliminazione di solchi ben spaziati, derivanti per esempio da una pulizia meccanica, sia difficilmente attuabile anodicamente[26]. Nella maggior parte delle situazioni pratiche inoltre la distanza del controelettrodo supera abbondantemente l'altezza del profilo e la sua influenza è trascurabile,

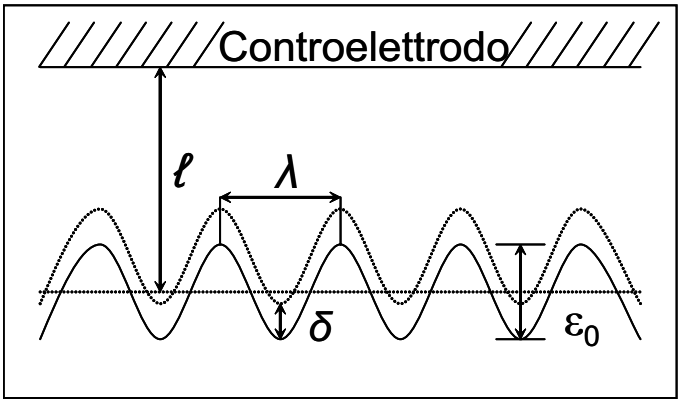


Fig. 1.1: *Profilo superficiale sinusolidale con lunghezza d'onda λ e altezza ε_o. La linea tratteggiata rappresenta il limite esterno dello strato di diffusione di Nerst per un macroprofilo ideale, mentre ℓ la distanza dal controeletrodo.*

tuttavia per condizioni nelle quali la distanza è inferiore alla lunghezza d'onda fondamentale il parametro ε_o/ℓ diventa rilevante.

La trattazione appena esposta non prende però in considerazione i contributi della sovratensione di trasferimento di carica e della sovratensione di concentrazione. La sovratensione di trasferimento di carica tende a ridurre la velocità del livellamento anodico[27] lasciando inalterata l'influenza dei parametri geometrici. Una misura importante della sovratensione di trasferimento di carica è il numero di Wagner, $Wa = (d\eta/di)/(\rho_e\varepsilon_0)$ dove $d\eta/di$ è le pendenza della curva corrente potenziale, ρ_e la resistività del liquido, ε_0 l'altezza del profilo iniziale[27]. La sovratensione di concentrazione invece prevede due situazioni ben distinte:

a) al di sotto della corrente limite dove sia il trasporto di massa che la distribuzione del potenziale influenzano la distribuzione di corrente sul profilo superficiale e quindi la velocità del livellamento;

b) a regime di corrente limite, caso più comune e maggiormente analizzato, per il quale la distribuzione di corrente dipende unicamente dal trasporto di massa.

La prima trattazione teorica del livellamento anodico, sotto controllo del trasporto di massa, è stata fatta da Wagner usando il modello di diffusione dello strato diffusivo proposto da Nerst[18]. Se l'altezza del profilo è più piccola dello strato diffusivo stagnante (il cosiddetto microprofilo $\varepsilon_0/\delta<<1$) la trattazione matematica è equivalente a quella adottata per una

distribuzione di corrente primaria, con l'equazione di Laplace per il potenziale $\nabla \Phi^2 = 0$ sostituita da $\nabla^2 c = 0$, dove c è la concentrazione della specie limitante e la distanza tra gli elettrodi è sostituita dallo spessore dello strato diffusivo δ. Nonostante lo studio di Wagner assuma che sia l'agente limitante della velocità di diffusione l'anione complessante, la trattazione matematica è ugualmente applicabile a tutti i tipi di trasporto di massa. La situazione è più complessa nel caso di macroprofili $\varepsilon_0/\delta >> 1$. Idealmente se $\delta << \varepsilon_0$ lo strato diffusivo dovrebbe seguire il profilo superficiale in maniera perfetta e quindi la corrente essere uniforme, questo però accade raramente, poiché il profilo superficiale tende a perturbare localmente l'idrodinamica[26]. Quindi una predizione quantitativa del livellamento richiederebbe un modello dettagliato della perturbazione introdotta dal macroprofilo sull'idrodinamica. Al momento un modello di questo tipo basato sugli elementi finiti è stato applicato da Alkire et al.[28] nello studio dei pit da corrosione in profili bidimensionali.

Specie limitanti coinvolte nel trasporto di massa

Nelle applicazioni pratiche di elettrolucidatura si mira ad ottenere sia il macrosmoothing sia il microsmoothing. Mentre il macrosmoothing può essere ottenuto sotto il controllo ohmico o del trasporto di massa, il microsmoothing è ottenuto solo con il secondo.

In letteratura sono stati proposti tre tipi di trasporto di massa, schematicamente rappresentati in Fig. 1.2.

Il primo meccanismo (I) prevede una velocità di diffusione, dall'anodo verso la soluzione bulk, limitata dai cationi (M_{aq}), del metallo che si sta sciogliendo. In regime di corrente limite un sottile strato di sale è presente sulla superficie dell'anodo e la concentrazione superficiale di M_{aq} è pari a quella di saturazione. Per mantenere l'elettroneutralità gli anioni dell'elettrolita (A) si accumulano nello strato diffusivo.

Il secondo meccanismo (II), prevede una velocità di diffusione limitata dagli anioni complessanti che sono consumati all'anodo con la formazione dei complessi MA_y.

Nel terzo meccanismo (III) la velocità è controllata dalla diffusione dell'acqua dal bulk verso l'anodo è quella dell'acqua, che è consumata nella formazione di ioni metallici idratati M_{aq}. Nei meccanismi II e III la concentrazione delle specie limitanti è zero in regime di corrente limite. Chiaramente il profilo delle concentrazioni all'anodo è più complicato di quello illustrato in Fig. 1.2, sia a causa di altre specie derivanti da dissociazioni e reazioni se-

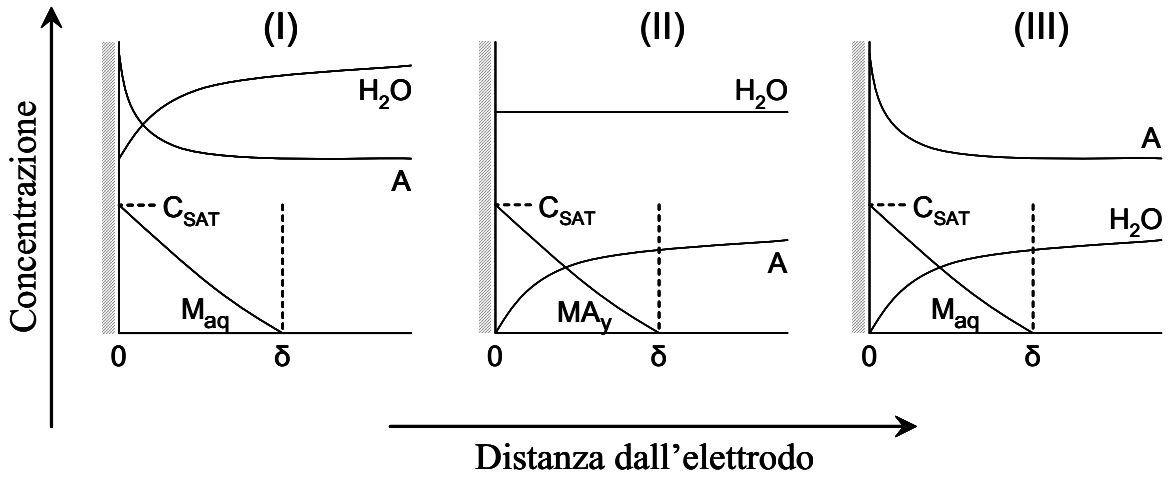


Fig. 1.2: *Schematizzazione del meccanismo di trasporto di massa*

condarie, sia a causa della variazione della viscosità. Per questo, il modello di Nerst usato, va considerato come una semplicazione del comportamento reale.

Parecchie indagini sul meccanismo di elettrolucidatura sono state condotte sul sistema rame-acido fosforico[6,9,23,29-34]. Il rame in acido fosforico concentrato esibisce un plateau in corrispondenza con la corrente limite, ma l'individuazione della specie limitante non è immediata a causa della complessità della soluzione chimica coinvolta nel processo[30,31]. Secondo Elmore[9] lo stadio limitante della velocità di dissoluzione è la diffusione degli ioni Cu^{2+} lontano dall'anodo e, in regime di corrente limite, la concentrazione gli ioni Cu^{2+} all'anodo corrisponde alla concentrazione di saturazione. Il trasporto di massa degli ioni metallici disciolti è stato quindi il fattore discriminante per l'ottenimento dell'etching oppure della lucidatura durante la dissoluzione rapida del rame in elettroliti a base di solfati e nitrati[35]. In tutti questi casi la concentrazione superficiale dello ione metallico che si stava sciogliendo era, in regime di corrente limite, in ragionevole accordo con la concentrazione di saturazione.

Lucidatura anodica

Se consideriamo un cristallo di un metallo che si scioglie nella regione di potenziale attivo, la velocità di dissoluzione ad un determinato valore di potenziale, dipende dall'orientazione. Per esempio, per il rame che possiede una struttura fcc, i piani [100] hanno

una velocità di dissoluzione più bassa rispetto ai piani [111][36]. Un singolo cristallo di rame sferico sottoposto a dissoluzione, porterà perciò ad un ottaedro con le superfici piatte parallele al piano [111][36,37]. In questo modo la dissoluzione anodica di policristalli o monocristalli orientati casualmente porta allo sfaccettamento, in altre parole a supporti incisi cristallograficamente nei quali sono ben evidenziati i piani cristallini. Il comportamento è razionalizzato dalla teoria classica di crescita e dissoluzione dei cristalli, la quale postula che la dissoluzione implichi la rimozione degli atomi da siti nodali energeticamente favoriti, presenti sui gradini monoatomici creati tra piani vicinali. La morfologia superficiale derivante dipende dalla velocità di nucleazione e dalla velocità laterale di movimento dei gradini[36,37]. In presenza di cristalli orientati arbitrariamente o di un'alta densità di difetti, la nucleazione dei gradini monoatomici è veloce. La diversa velocità di movimento dei gradini monoatomici potrebbe favorire l'addensamento con la formazione di superfici incise[36]. Questo fenomeno è razionalizzabile statisticamente, anche se è fortemente influenzato dall'assorbimento di anioni o altre specie[36,37]. Il meccanismo di dissoluzione nodo-gradino occorre nella regione di dissoluzione attiva al disotto della corrente limite, e porta all'etching superficiale anche se, la velocità di dissoluzione è molto alta[38].

La lucidatura anodica d'altronde, è solitamente attribuita alla presenza di un film superficiale[10,12,13]. Secondo Hoar la superficie deve essere coperta da un "sottile e compatto film solido" costituito da un "ossido contaminato con significative quantità di anioni provenienti dalla soluzione"[12]. La conduttività ionica del film deve essere tale da permettere il passaggio dei cationi formati anodicamente ad un'alta velocità. La rimozione degli atomi dal metallo ed il loro passaggio nel film solido avviene in maniera casuale ed è legata alla disponibilità di lacune cationiche nel film e non alla posizione nel reticolo cristallino degli atomi metallici[12]. Evidenze sperimentali della presenza di un sottile film superficiale all'anodo, in condizioni di elettrolucidatura, sono state ottenute da Hoar con esperimenti di bagnabilità (usando il mercurio) su superfici elettropulite e non, e con misure ottiche, coulombometriche e di impedenza[12]. La natura fisica del film presente su di un metallo sottoposto ad elettrolucidatura non è ancora ben chiara, alcuni autori propendono per un film solido di ossido[40,41], altri per un film anidro altamente viscoso[31]. La presenza di un film anidro fu inizialmente invocata da Epelboin nello studio delle superfici anodiche sottoposte ad elettrolucidatura in elettroliti a base di perclorati. Le misure fatte con luce polarizzata evidenziarono la presenza di un doppio strato rifrangente che scompariva immediatamente

con l'interruzione della corrente, chiaro indice che era costituito da cristalli di sale precipitato[15]. Gli stessi esperimenti condotti in maniera stechiometrica per diversi metalli hanno mostrato durante l'elettrolucidatura in elettroliti contenenti perclorati degli stati di ossidazione inusualmente bassi[15], come Al^+, Be^+, Cu^+ o Ti^+ (sono state osservate valenze non convenzionali in soluzioni anche per esperimenti condotti ad alte velocità di dissoluzione[42]). Questo comportamento, inizialmente ricondotto alla presenza di un film anidro all'anodo, è stato osservato anche con soluzioni convenzionali contenti perclorati ad alte velocità di dissoluzione concludendo che nei casi specifici la dissoluzione con valenze basse è legata a specifiche reazioni dello ione perclorato che è ridotto a ione cloruro, e non sono necessariamente determinate dall'ambiente anidro[43].

Le proprietà dei film superficiali durante l'elettrolucidatura dipendono dal potenziale. Questa affermazione è avvalorata sia dalle misure di impedenza su rame, nickel[29], sia dalle oscillazioni della corrente[31] che si osservano nella regione del plateau. È importante osservare che anche la finitura della superficie ottenuta in regimi di corrente limite può variare con il potenziale.

La presenza di plateau di corrente e di un film anodico sulla superficie non sono criteri sufficienti per l'ottenimento del microsmoothing, piuttosto una condizione necessaria è il controllo diffusivo della velocità di reazione. Per esempio, la dissoluzione del nickel in acido solforico porta a plateau di corrente ben definiti, ma solo per certe concentrazioni e temperature si ottiene il controllo diffusivo della velocità[34], ed è in queste condizioni che si ha il migliore microsmoothing.

La ricerca degli elettroliti più adatti o delle migliori condizioni sperimentali è sicuramente agevolata realizzando le curve corrente potenziale sotto il controllo diffusivo e quindi con l'uso di un elettrodo rotante.

Pitting

Il pitting si verfica, quando, in presenza di specifici anioni (p.e. cloruri), è applicato ad un materiale passivato un elevato potenziale anodico. Per ottenere un'elettrolucidatura uniforme il pitting deve essere evitato. La relazione tra passività, lucentezza e pitting è stata analizzata da Hoar[12,13], che sottolineò l'importanza del potenziale applicato e del rapporto anione/acqua nell'elettrolita. Secondo Hoar un alto valore del rapporto anione/acqua favorisce

la rottura uniforme del film passivo rispetto al pitting e quindi la lucidatura. Infatti, gli elettroliti usati nelle elettrolucidate più comuni hanno un basso contenuto di acqua. Il meccanismo proposto da Hoar è intuitivo, ma non riesce a spiegare fino in fondo perché in queste condizioni si ottiene la lucidatura anziché l'etching della superficie. È noto inoltre che nella parte interna dei pit la superficie può essere o incisa cristallograficamente o lucidata a seconda delle condizioni. I pit lucidi sono di solito associati con la formazione di un film salino all'interno del pit stesso[44-46]. Per la lucidatura della superficie è quindi necessario oltre alla rottura del film passivante secondo il meccanismo del pitting, la formazione di un film salino. Il comportamento descritto è in accordo con i risultati ottenuti dagli studi condotti con tecniche analitiche di superficie, della dissoluzione transpassiva ad alta velocità di ferro e nickel[42,47]. A potenziali sufficientemente alti il film passivo si rompe secondo un meccanismo di tipo pitting, ma la dissoluzione risultante porta ad una superficie incisa in maniera uniforme. Solo quando la corrente limite definita dalla diffusione per la precipitazione del sale è raggiunta, si ottiene la lucidatura della superficie.

In funzione del sistema metallo-elettrolita considerato, la dissoluzione può portare all'etching cristallografico o al pitting. I due processi possono essere razionalizzati analizzando il ruolo del potenziale applicato e del trasporto di massa nella nucleazione e crescita dei pit. I pit nucleano con la rottura del film passivante ed il numero dei nuclei cresce con il potenziale applicato[39]. La crescita dei pit dipende dalla relativa velocità di dissoluzione interna ed esterna al pit stesso, e procede sia lateralmente sia verticalmente. Può accadere che con la formazione dei prodotti salini di reazione avvenga la precipitazione e la conseguente comparsa di un film mentre, la velocità di dissoluzione all'interno è controllata dal trasporto di massa[45]. Questa condizione si stabilisce più velocemente ad alti potenziali grazie ad una maggior velocità del trasferimento di carica, che in regime diffusivo, favorisce maggiormente una superficie piatta rispetto ai pit. Perciò, se la dissoluzione anodica interna ed esterna al pit sono entrambe in regime diffusivo, il livellamento anodico avviene come descritto in precedenza per i microprofili[48]. Solitamente durante il pitting la superficie esterna al pit è coperta da un film passivo e perciò dissolve ad una velocità inferiore inoltre, se ad alti potenziali la velocità di nucleazione dei pit è sufficientemente alta, si può raggiungere una condizione tale che la fusione laterale di pit in regime diffusivo, porta ad una dissoluzione uniforme dell'elettrodo e conseguentemente ad una superficie piatta. Questa condizione corrisponde al plateau di corrente limite nella curva corrente-potenziale. Segue da queste

argomentazioni che il meccanismo di livellamento anodico e lucidatura nei sistemi di elettrolucidatura che implicano la rottura transpassiva del film attraverso il pitting è fondamentalmente lo stesso osservato nei sistemi che esibiscono l'etching cristallografico. La differenza principale risiede nel fatto che nel meccanismo di pitting, lo stabilirsi delle condizioni per le quali avviene il processo è intimamente legato al meccanismo di rottura del film passivo quindi richiede un potenziale sufficientemente elevato.

Inclusioni non-metalliche sono note favorire il pitting in sistemi corrosivi facilitando la rottura locale del film passivo[49]. Anche i vuoti nella struttura metallica o associati con inclusioni possono causare la formazione di pit durante la dissoluzione anodica. Un'ulteriore sorgente di pitting sono le bolle di gas che si sviluppano all'anodo e aderiscono alla superficie o nucleano in certe zone preferenziali perturbando localmente lo strato diffusivo[50]. In quest'ultimo caso si possono osservare striature (code) risultanti dall'evoluzione del gas. Simili striature possono ulteriormente comparire con condizioni di convezione forzata ed in assenza di bolle di gas, come risultato della perturbazione del flusso idrodinamico causata per esempio da inclusioni o pit[48].

1.2 I liquidi Ionici

Tra gli obiettivi d'ogni processo chimico c'è la riduzione della pericolosità connessa con l'uso di solventi organici che molto spesso richiedono sistemi di stoccaggio ed uso molto onerosi. La pericolosità intrinseca e potenziale di questi, ha incoraggiato la ricerca di alternative egualmente efficaci. Tra le principali si possono citare processi senza solvente, processi condotti in liquidi supercritici oppure in liquidi ionici.

Dai primi anni novanta i liquidi ionici hanno suscitato un crescente interesse, sia in ambito accademico sia industriale. La conferma di questo viene non solo dall'esponenziale aumento delle pubblicazioni scientifiche, ma anche dai numerosi processi industriali avviati o in progettazione, che prevedono la sostituzione parziale o completa dei convenzionali solventi organici, a favore dei liquidi ionici. Il primo RTIL (Room Temperature Ionic Liquid) scoperto pare essere stato il nitrato di etilammonio $EtNH_3NO_3$, descritto per la prima volta nel 1914. Al 1948 risale invece il primo brevetto di un RTIL basato su anioni di cloroalluminato. Nel 1963 è descritto un sistema basato su anioni di clorocuprato, $CuCl_2^-$ e cationi di tetralchilammonio, mentre nel 1967 è pubblicata la prima applicazione di un RTIL a base di tetra-n-esilammonio

come solvente. Negli anni '70, sulla base dei lavori di Osteryoung, un'importante serie di indagini è stata condotta sui liquidi ionici basati su cationi di tetralchilammonio e anioni di cloroalluminato. Negli anni '80 sono condotti degli studi sistematici sui liquidi ionici dei cloroalluminati e negli anni '90 è studiata e descritta una nuova serie di liquidi ionici basati sul catione 1-etil-3-metilimidazolo e sull'anione tetrafluroborato, che hanno mostrato per la prima volta la possibilità di creare liquidi ionici basati non esclusivamente sui sali di cloroalluminati. Nel giugno 2003, la BASF ha rivelato di utilizzare da più di un anno un processo basato sull'impiego di liquidi ionici. Tale processo denominato BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquid) utilizza come solvente un liquido ionico (N-metilimidazolocloruro) ed è destinato alla produzione di alcossifenilfosfine, precursori per la produzione di inchiostri da stampa. Dati gli ottimi risultati ottenuti in questo processo realizzato in batch, la BASF ha annunciato la sua trasformazione in processo in continuo e l'applicazione di questo liquido ionico in processi analoghi.

I vantaggi reali legati all'uso dei liquidi ionici derivano dalle loro singolari proprietà, infatti: sono ottimi solventi per un'enorme quantità di composti sia organici sia inorganici, a seconda del catione o dell'anione possono essere basici, neutri o acidi, possono essere idrofilici o completamente idrofobici, ed infine, per amplissimi intervalli di temperature (anche più di 300 °C), sono allo stato liquido e presentano tensione di vapore nulla. Le loro applicazioni hanno finora riguardato solo la chimica fine e non l'industria petrolifera e la raffinazione in cui potrebbero peraltro trovare vari impieghi sia come solventi, sia come mezzo di reazione.

In questo lavoro di tesi abbiamo esplorato, tra gli altri, l'uso di un liquido ionico, preparato con urea-cloruro di colina che presenta una temperatura di fusione di circa 12 ^{o}C. Grazie a questa peculiare proprietà questo sale può essere usato come solvente; e oltre ad essere poco costoso e facile da usare, è non tossico e biodegradabile, quindi adatto per un ampio uso industriale e per successive ricerche.

I liquidi ionici come solventi alternativi

I normali solventi sono usati nei processi di produzione e processamento di quasi tutti i prodotti che usiamo. Molti di questi sono molecole relativamente piccole che presentano deboli interazioni intermolecolari tanto da renderli altamente volatili. Sono spesso volatili e

anche tossici. Ogni anno migliaia di tonnellate di composti organici volatili sono immesse nell'atmosfera causando la distruzione dello strato di ozono e molteplici danni ambientali.

In contrasto con le loro controparti molecolari, i composti ionici non sono volatili, né infiammabili, né particolarmente tossici, quindi potenzialmente sicuri come solventi. I comuni composti ionici presentano forti interazioni tra gli ioni, che favoriscono una facile organizzazione del reticolo cristallino. Per questo i sali ionici hanno solitamente un alto punto di fusione cosicché il loro uso come solventi in fase liquida sembra poco ragionevole.

L'ostacolo maggiore per lo sviluppo e l'uso esteso di sali come solventi sembra perciò essere proprio il loro punto di fusione. Dalla termodinamica sappiamo che il punto di fusione di un composto ionico è legato all'energia reticolare, la quale a sua volta dipende dalla dimensione e dalla carica degli ioni; più grandi sono gli ioni minore è la carica, e minore è l'energia richiesta per rompere i legami ionici (Tabella 1.1).

Tabella 1.1: *Punti di fusione (in ^{o}C) di alcuni alogenuri alchilici*

	Anioni		
Cationi	**F^-**	**Cl^-**	**Br^-**
Na^+	993	801	747
K^+	858	770	734
Rb^+	795	718	693
Ca^{2+}	1423	782	730

Perciò, gli alogenuri dei cationi organici come lo ione ammonio quaternario (R_4N^+) hanno una bassa energia reticolare e un più basso punto di fusione rispetto ai loro analoghi dei metalli alcalini e alcalino - terrosi; per altro il tetrabutilammonio bromuro presenta un punto di fusione troppo alto per essere usato come solvente a temperatura ambiente. Un altro parametro importante è rappresentato dalla simmetria degli ioni: gli ioni non-simmetrici formano più difficilmente un reticolo ordinato, l'energia reticolare è quindi minore e anche il punto di fusione è più basso[51].

I primi tentativi di sintetizzare sali con basso punto di fusione sono basati sull'uso di anioni come l'esafluorofosfato (PF_6^-) e cationi come 1-butil-3-metilimidazolo (Fig. 1.3). Un liquido costituito con questi ioni solidifica a – 40 ^{o}C e può essere considerato un liquido ionico.

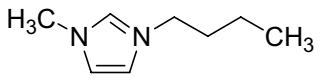


Fig. 1.3: *1-butil-3-metilimidazolo*

Il termine liquido ionico è solitamente usato per descrivere sali che fondono al di sotto di 100 ^{o}C. L'1-butil-3-metilimidazoloesafluorofosfato è un solvente particolarmente stabile all'aria, ma abbastanza difficile da sintetizzare, costoso e potenzialmente tossico. Cionondimeno questo liquido ionico è usato nella produzione di inchiostri, fibre di vetro e coperture di legno. I LI che recano come anioni PF_6^- e BF_4^- possono però, se riscaldati in presenza di acqua, liberare per idrolisi l'acido fluoridrico HF. Questo ha spinto alla ricerca e all'uso di anioni alternativi che, pur contenendo ancora il fluoro, non presentano alcun problema grazie al forte legame CF con l'atomo di carbonio (Trifluorometilsulfonato $CF_3SO_3^-$).

Una via alternativa per sintetizzare un liquido ionico è stata introdotta da Abbott et al.[52] usando un semplice alogenuro naturale, il cloruro di colina, noto anche come vitamina B_4, (2-idrossietil-trimetil-ammonio cloruro) aggiunto di urea $[(NH_2)_2C{=}O]$, che é un comune fertilizzante (Fig. 1.4).

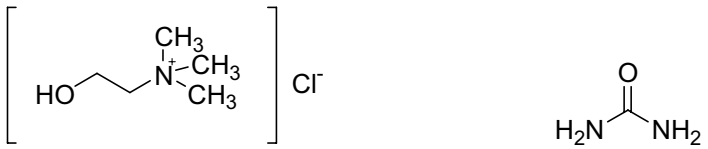


Fig. 1.4: *Strutture 2-idrossietil-trimetil-ammonio cloruro, urea (Carbonildiammide).*

Entrambi sono biodegradabili non-tossici e se mescolati in rapporto 2 : 1 producono, dopo riscaldamento a 80 ^{o}C, un liquido incolore che solidifica a ca. 12 ^{o}C.

Questo risultato è sorprendente se si considera che il punto di fusione del cloruro di colina è 303 ^{o}C e quello dell'urea è 134 ^{o}C. L'andamento del punto di fusione con il variare della composizione è evidenziato chiaramente in Fig. 1.5. Il comportamento è razionalizzato ipotizzando un'interazione tra due idrogeni dell'urea e l'anione cloruro che porta ad un aumento della dimensione effettiva. Questo parallelamente indebolisce l'interazione con il ca-

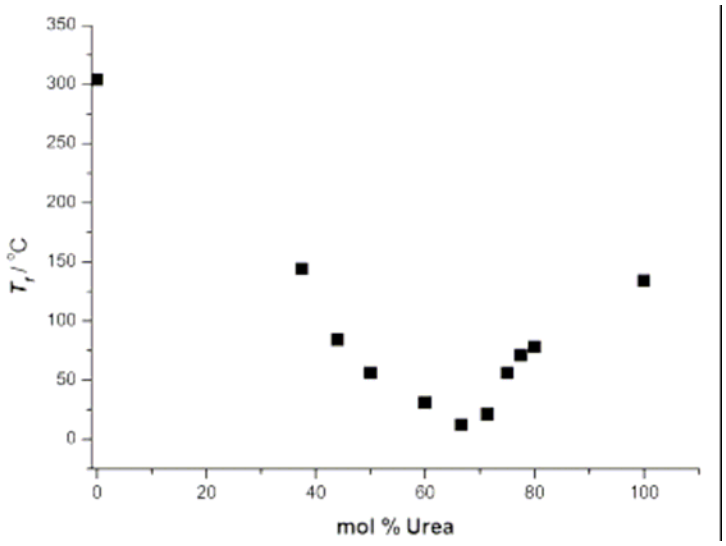


Fig. 1.5: *Andamento del punto di fusione del cloruro di colina/urea in funzione della composizione*[52].

tione colina diminuendo conseguentemente il punto di fusione del liquido urea-cloruro di colina.

Visto l'alto contenuto di ioni cloruro è lecito attendersi che questi liquidi ionici possano sciogliere, nelle opportune condizioni, ossidi metallici. Inoltre, poiché il liquido è ionico, è sicuramente conduttore di elettricità e quindi utilizzabile per applicazioni elettrochimiche. I LI ionici, infatti, hanno ricevuto un'estensiva attenzione non solo per la bassa reattività verso l'acqua, ma anche per la loro ampia finestra elettrochimica (Fig. 1.6); mentre per l'acqua la finestra elettrochimica è 1.23 V, con i liquidi ionici può essere 5-6 V.

Sintetizzando possiamo affermare che i cationi nei liquidi ionici sono responsabili per le proprietà fisiche (punto di fusione, viscosità, e densità), mentre gli anioni controllano le proprietà chimiche e la reattività[53].

Nella preparazione di un solvente per un determinato processo si potrebbe seguire questo semplice schema: il primo componente è scelto in base alla chimica del processo che s'intende realizzare, il secondo può essere aggiunto per definire le proprietà fisiche del sistema (viscosità, densità, conducibilità termica), infine il terzo liquido ionico economico e possibilmente inerte può essere aggiunto per abbassare il costo del sistema. Quindi i liquidi ionici possono essere legittimamente chiamati "designer solvents", e offrire possibilità e flessibilità nuove per la progettazione di processi innovativi. L'altra definizione che spesso li

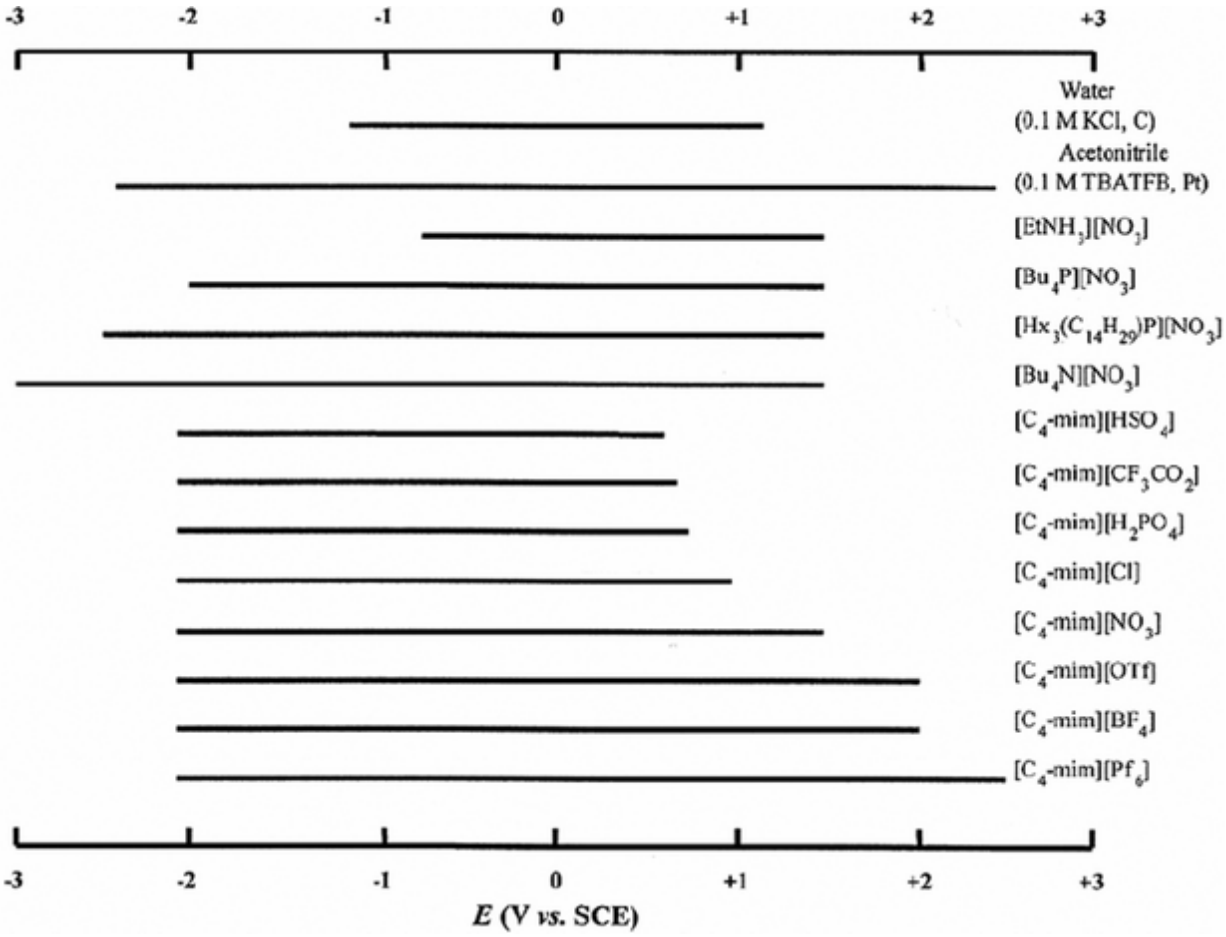


Fig. 1.6: *Finestra elettrochimica dei più comuni liquidi ionici.*

accompagna è "green solvents", in realtà è un'espressione troppo spesso abusata, infatti, la bassa tensione di vapore non implica certo che non siano tossici o che siano biodegradabili. Il campo di applicazioni commerciali è in ogni modo molto ampio e d'altro canto la loro più bassa pericolosità, se paragonata ai sistemi tradizionali, li rende come probabili protagonisti di un futuro scenario nella chimica industriale. L'unico fattore che sembra limitarne la diffusione è lo spirito conservativo di parte della comunità scientifica legata ancora a solventi e metodi tradizionali.

1.3 Elettrolucidatura del niobio

Come già anticipato in precedenza, la lucidatura standard del niobio, spesso identificato con la sigla FNP 1:1:2 è realizzata con una miscela di Acido Fluoridrico, Acido Nitrico e Acido Ortofosforico.

La reazione di ossidazione del niobio ad opera dell'acido nitrico può essere schematizzata come segue:

$$NO^{3-} + 4H^{+} + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O \quad (1.1)$$

$$2Nb + 5H_2O \rightarrow Nb_2O_5 + 10e + 10\ H^{+} \quad (1.2)$$

$$6Nb + 10\ HNO_3 \rightarrow 3Nb_2O_5 + 10NO\uparrow + 5\ H_2O \quad (1.3)$$

Il pentossido di niobio in presenza dell'acqua forma diversi tipi di acidi dal diniobico $H_4Nb_4O_{12}$, al triniobico $H_7Nb_3O_{11}$, al pentaniobico $H_7Nb_5O_{16}$ che precipitano sottoforma di gel in parte idratati (Nb_2O_5, nH_2O). L'azione dell'acido fluoridrico si esplica nella dissoluzione dello strato di ossido superficiale presente fisiologicamente su tutte le superfici di niobio ($t_{diss} \leq 2min$) secondo le equazioni di seguito riportate:

$$Nb_2O_5 + 14HF \rightarrow 2H_6NbO_2F_7 + H_2O \quad (1.4)$$

$$Nb_2O_5 + 12HF \rightarrow 2HNbF_6 + 5H_2O \quad (1.5)$$

$$Nb_2O_5 + 10HF \rightarrow 2NbF_5 + 5H_2O \quad (1.6)$$

$$Nb_2O_5 + 10HF \rightarrow 2H_2NbOF_5 + 3H_2O \quad (1.7)$$

$$HNbF_6 + HF \rightarrow H_2NbF_7 \quad (1.8)$$

In assenza dell'acido fluoridrico la presenza dello strato passivo di Nb_2O_5 previene qualsiasi dissoluzione del niobio.

L'acido solforico riveste molti ruoli nel bagno di lucidatura:

- Donatore di protoni in presenza di un'adeguata quantità di acqua
- Agente complessante dello ione Nb(V) (Nb_2O_5 o NbF_5) con la formazione di ossisolfati[7] come illustrato nella seguente equazione:

$$Nb_2O_5 + nH_2SO_4 \rightarrow Nb_2O_{5-n}(SO_4)_n + nH_2O \quad (n = 1\text{-}4) \quad (1.9)$$

- Se presente in elevate concentrazioni favorisce la formazione di uno strato passivante e poichè è fortemente igroscopico riduce l'idrolisi degli acidi nitrico e fluoridrico (sottraendo l'acqua ai rispettivi equilibri) e con essa la concentrazione degli ioni F^- ed NO_3^-. La conseguenza ultima è una diminuzione della velocità di dissoluzione del niobio.

Per finire, la reazione del niobio con gli acidi minerali genera vari composti che idrolizzano formando gli acidi pentaniobici, con formula generale Nb_2O_5, nH_2O. Questi precipitano formando uno strato gelatinoso assimilabile ad un polimero $HNbO_3$[54,55], il cui spessore è influenzato dalla temperatura, dalla natura del bagno e dall'agitazione ed è responsabile dell'efficacia del processo di lucidatura.

Dai numerosi studi condotti sui film anodici di ossido di niobio[56], ne ricaviamo che durante la polarizzazione anodica si instaura il seguente processo:

$$(Nb_2O_4OH)surface + H_2O \rightarrow (Nb_2O_5)surface + H_3O^+ + è \qquad (1.10)$$

In parallelo a questa reazione l'idrogeno generato al catodo può migrare all'anodo dove è assorbito e successivamente ionizzato. La reazione porta ad un aumento del potenziale dell'elettrodo e l'evoluzione dell'ossigeno inizia a potenziali superiori a quelli teoricamente prevedibili. L'idrogeno rappresenta un grave problema per le superfici di niobio. Il niobio, infatti, assorbe l'idrogeno gassoso con un processo esotermico (la solubilità è maggiore a basse temperature) in un ampio intervallo di temperature e forma idruri interstiziali o leghe con l'idrogeno[57] nelle quali l'idrogeno è allogiato in un reticolo cristallino espanso. Questo crea una riduzione notevole della duttilità del materiale e ne inficia la resa come materiale superconduttivo. Il niobio metallico, diventa superconduttore a 9.25 °K, e se contiene più idrogeno che $NbH_{0.7}$ (ovvero la fase β) diventa superconduttore a 1.8 °K[58] (L'assorbimento dell'idrogeno inoltre potrebbe favorire il distacco dello strato di ossido formando soluzioni solide di idruri con composizione variabile).

1.4 Scopo della tesi

Abbiamo visto che il Macrosmoothing che si ottiene su una superficie rugosa è il risultato del diverso gradiente del potenziale e della concentrazione della specie limite

coinvolta nel trasporto di massa. L'analisi matematica puntualizza che la cinetica superficiale non gioca alcun ruolo e che se il comportamento a livello microscopico è uniforme, rugosità definite da piccole lunghezze d'onda sono facilmente rimosse, in altre parole il microlivellamento precede il macrolivellamento. Apparentemente questa situazione è predominante quando la dissoluzione avviene in regime diffusivo cioè, a potenziali corrispondenti al plateau di corrente limite o a potenziali più alti per i quali il plateau è mascherato dall'evoluzione dell'ossigeno.

Il valore della corrente limite nella maggior parte dei processi di elettrolucidatura è funzione della velocità di trasporto delle specie che si sciolgono dalla superficie dell'anodo verso la soluzione. Durante la dissoluzione in soluzioni acquose saline la concentrazione superficiale stimata dei prodotti di dissoluzione è in buon accordo con la concentrazione di saturazione del corrispondente sale metallico.

Ad oggi non vi sono evidenze sperimentali che sulla superficie sia presente, in regime di corrente limite, un film salino e poiché il film scompare con l'apertura del circuito non può essere osservato con metodi ex situ. Il suo spessore e le sue proprietà fisiche non sono chiaramente definite, ma sembrano dipendere dal potenziale. Non è inoltre completamente chiaro se il film salino giochi o no un ruolo nel processo di microsmoothing infatti, da un punto di vista puramente matematico, il controllo del trasporto di massa sul processo di dissoluzione è sufficiente ad ottenere il microsmoothing.

Molti elettroliti usati per l'elettrolucidatura contengono a tutti gli effetti una bassa percentuale di acqua e in letteratura ci sono parecchie opinioni in merito. Studi condotti ad alte velocità di dissoluzione in soluzioni saline acquose hanno dimostrato che una bassa percentuale di acqua nella soluzione rende più difficile la crescita di un film ossido passivante che sarebbe soggetto a pitting, inoltre riduce il valore della corrente limite riducendo la concentrazione di saturazione dello ione metallico prodotto all'anodo.

L'elettrolucidatura è usata in molti processi industriali, e certi aspetti del processo sono definibili a priori. Altri aspetti come le proprietà del film anodico e le concentrazioni degli elettroliti usati necessitano ulteriori approfondimenti. Nonostante non sia possibile formulare teoricamente gli elettroliti per un particolare processo di elettolucidatura, è in ogni caso possibile programmare razionalmente degli esperimenti che permettano lo sviluppo e il perfezionamento dei processi di elettrolucidatura.

Abbiamo perciò cercato di sviluppare nuovi bagni elettrolitici per il niobio curando nell'ordine i seguenti aspetti:

- la sicurezza d'uso
- il costo del processo
- la vita media delle soluzioni
- riduzione dello sviluppo di idrogeno
- la velocità di dissoluzione del niobio.

Per migliorare la sicurezza dell'elettrolucidatura abbiamo cercato di eliminare quello che fino ad oggi è ritenuto un componente fondamentale del bagno elettrolitico ovvero l'acido fluoridrico. A questo scopo abbiamo sperimentato solventi alternativi all'acqua tra cui alcuni solventi organici come l'acetonitrile e la dimetilformammide e i ben più versatili ed innovativi liquidi ionici.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali e metodi

2.1.1 Reagenti e solventi

I seguenti solventi, reagenti e sali sono commercialmente disponibili e sono stati utilizzati nello stato in cui sono stati ricevuti senza ulteriori purificazioni.

Solventi: acetone ($(CH_3)_2CO$, Carlo Erba), acetonitrile (CH_3CN, Prolabo), etanolo (CH_3CH_2OH, Carlo Erba), dimetilformammide ($HCON(CH_3)_2$, Prolabo), ammoniaca soluzione 30% RPE (NH_3, Carlo Erba).

Sali e Reagenti: acido fluoridrico, ACS, 48-51% (HF, Alfa Aesar), acido solforico 95% (H_2SO_4, Prolabo), urea 98% (NH_2CONH_2, Aldrich), cloruro di colina >98% ($(CH_3)_3N(Cl)CH_2CH_2OH$, Aldrich), idrossido di potassio 98% (KOH, Carlo Erba), glicole etilenico >99.5% ($HOCH_2CH_2OH$, CarloErba), perclorato di potassio 99% ($KClO_4$, Carlo Erba), acido ossalico 99.5% (HCOOCCOOH, Carlo Erba), acido tartarico 99.5% ($HO_2CH(OH)CH(OH)CO_2H$, Carlo Erba), ammonio fluoruro 98% (NH_4F, Aldrich), ammonio idrogeno difluoruro 98% (NH_4HF_2 Aldrich), cloruro di ammonio 99% (NH_4Cl, Aldrich), tetrametilammonio perclorato >98% ($(CH_3)_4N(ClO4)$, Fluka), tetrabutilammonio perclorato >98% ($(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(ClO4)$, Fluka), tetraottilammonio perclorato >98% ($(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_4N(ClO4)$, Fluka), terz-butilammina 99% ($(CH_3)_3CNH_2$, Acros), tartrato di potassio 99% ($C_4H_4K_2O_6$, Aldrich).

L'acqua a bassa conducibilità è stata ottenuta trattando acqua deionizzata con il sistema di purificazione Milli-Q.

L'acetonitrile era purificato per distillazione sotto flusso costante di argon su CaH_2 in una colonna a riflusso, per realizzare un buon grado di anidricità. Scartata la frazione di testa, il distillato era raccolto e conservato in apposite bottiglie, in atmosfera di argon. I prelievi del solvente erano effettuati sotto flusso dello stesso gas.

La soluzione utilizzata per pulire gli elettrodi di rame è stata preparata sciogliendo in acqua deionizzata Rodaclean Supra (4-5%).

2.1.2 Strumentazione e metodi

Celle elettrochimiche

Gli esperimenti sono stati condotti in celle in vetro Pirex a 6 colli, dotate di una camicia esterna per la circolazione dell'acqua di termostatazione, consentendo il mantenimento di una temperatura costante entro 0.1 °C. Uno dei colli era destinato all'inserimento di un gorgogliatore, che permetteva, dove rishiesto, l'immissione in cella di gas inerte (Ar). È stato usato come controelettrodo un elettrodo di platino retinato.

Cella elettrochimica con elettrodi affacciati

Gli esperimenti sono stati condotti in un becker di vetro Pirex, ed il riscaldamento è stato realizzato con una piastra riscaldante. Sono stati usati come controelettrodo due elettrodi di acciaio piatti affacciati all'anodo centrale.

Strumentazione elettrochimica

Negli esperimenti galvanostatici è stato usato un potenziostato/galvanostato a due elettrodi (EG&G, Princeton Applied Research, Model 173) controllato manualmente che consentiva anche l'acquisizione dei dati sperimentali.

Negli esperimenti galvanostatici condotti con alte densità di corrente è stato usato un potenziostato/galvanostato a due elettrodi (Potentiostat, Amel Instruments, Model 7060) controllato da un computer che consentiva anche l'acquisizione dei dati sperimentali.

Negli esperimenti potenziostatici è stato usato un potenziostato a due elettrodi (Thunder, Model TS3021S) controllato manualmente con display grafico, con il quale è stata effettuata l'acquisizione dei dati sperimentali.

Acquisizione immagini

Le immagini sono state acquisite con un microscopio ottico (Jenavert, Jena) a 1100 ingrandimenti, dotato di video camera (Ris. 640*480, Ikegami, Model ITC-410) interfacciata con un computer e controllata tramite un programma LabView.

Preparazione dei campioni

Il taglio dei campioni è stato realizzato o con l'elettroerosione o tramite taglio meccanico. Gli elettrodi prima di essere sottoposti all'elettrolucidatura sono stati puliti ripetendo i seguenti passaggi:

- risciacquo preliminare in acqua deionizzata
- lavaggio a 40 °C per 40 minuti con una soluzione al 4% in RodaClean (agente sgrassante industriale) mediante ultrasuoni
- lavaggio a 40 °C per 20 minuti con acqua deionizzata mediante ultrasuoni
- risciacquo con etanolo puro.

Dopo veloce asciugatura i campioni sono stati conservati in un sacchetto sigillato.

2.2 Sintesi

2.2.1 Sintesi dei liquidi ionici

Urea-Cloruro di colina 2/1. Tipicamente si aggiunge all'urea (60.1 g, 1.00 mol) cloruro di colina (69.8 g, 0.49 mol) e si riscalda a 70 °C per 1 ora. Non appena il liquido ionico trasparente ed incolore si è formato si riscalda a 130 °C mantenendo la temperatura per 5-6 ore.

Urea-Cloruro di colina 3/1. Tipicamente si aggiunge all'urea (60.1 g, 1.00 mol) cloruro di colina (46.0 g, 0.33 mol) e si riscalda a 70 °C per 1 ora. Non appena il liquido ionico trasparente ed incolore si è formato si riscalda a 130 °C mantenendo la temperatura per 5-6 ore.

Glicole Etilenico-Cloruro di colina 2/1. Tipicamente si aggiunge al glicole etilenico (29.5 g, 0.48 mol) cloruro di colina (33.4 g, 0.24 mol) e si riscalda a 75 °C per 1 ora. Non appena il liquido ionico trasparente ed incolore si è formato si raffredda lentamente a temperatura ambiente.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Elettrolucidatura del niobio

Nonostante l'elettrolucidatura sia una tecnica ormai standard in molti processi industriali, e siano stati fatti notevoli indagini e progressi in quest'ambito, l'elettrolita per l'elettrolucidatura delle cavità ha ancora come componente essenziale l'acido fluoridrico. Per questo motivo si è deciso di attuare un'indagine sistematica di nuovi sistemi che garantissero gli stessi standard di elettrolucidatura, ma che fossero allo stesso tempo meno costosi e meno pericolosi all'uso. L'indagine è stata condotta utilizzando come componente principale dell'elettrolita i liquidi ionici, ed in particolare quello che si ottiene dal mescolamento dell'urea e del cloruro di colina.

Per evitare di usare le cavità stesse come campioni di indagine, abbiamo realizzato le prove su dei campioni di niobio puro così da determinare in via indicativa la densità di corrente limite, la velocità di lucidatura, la composizione dell'elettrolita e il materiale costituente il catodo più appropriati. E' utile ricordare che, come riportato da Padamsee et Al.[59] per ottenere una superficie pulita di niobio è necessario rimuovere uno strato superficiale di almeno 100 μm.

Un altro punto chiave è rappresentato dal materiale costituente il catodo, questo deve essere inerte nei confronti dell'elettrolita, per questo motivo abbiamo deciso di usare inizialmente un elettrodo di platino, e successivamente un elettrodo di acciaio inossidabile.

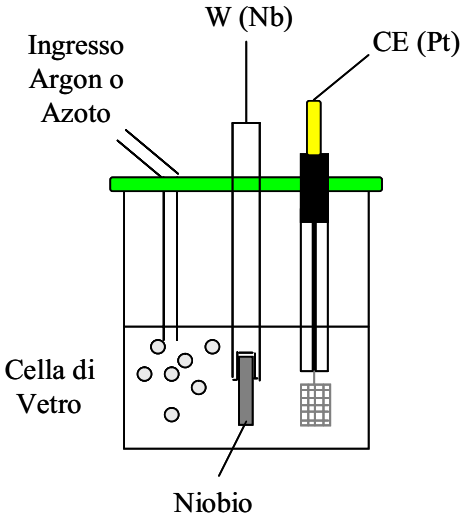


Fig. 3.1 *Cella con singolo catodo di Pt.*

Per quel che riguarda il set-up sperimentale da principio è stata utilizzata una cella in vetro Pirex a 6 colli (Fig. 3.1), e un potenziostato a due elettrodi poi, vista l'impossibilità economica di realizzare due elettrodi di platino per studiare l'influenza dell'omogeneità del campo su entrambe le facce del campione, si è deciso di usare un sistema con due catodi affacciati all'anodo come illustrato in Fig. 3.2. Quest'ultimo sistema permette di studiare l'effetto della distanza catodo anodo in un intervallo 2.7-9.5 cm.

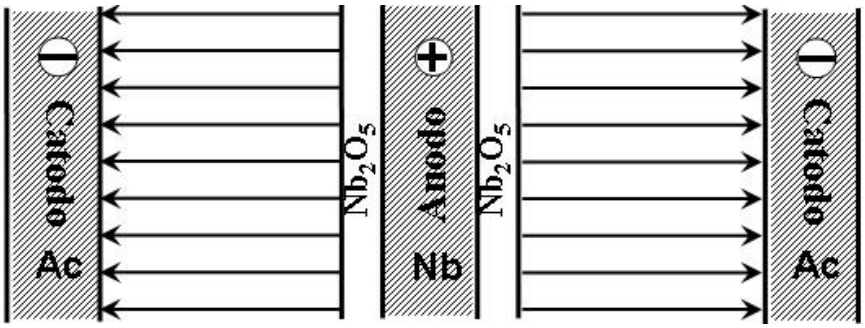


Fig. 3.2 *Esemplificazione delle linee campo elettrico con il doppio catodo.*

Generalmente un processo di elettrolucidatura è caratterizzato dalla curva densità di corrente anodica-potenziale e dipende dalla configurazione del sistema di elettrolucidatura oltre che dalla distanza tra anodo e catodo. Tipicamente si osservano due picchi (Fig. 3.3) poi un picco seguito da un plateau e quindi un incremento repentino della corrente con il potenziale. Si distinguono essenzialmente quattro zone:

- la prima zona è caratterizzata dall'etching e si verifica un aumento lineare della corrente con il potenziale
- la seconda zona è caratterizzata da un'oscillazione periodica della corrente anodica in corrispondenza con la formazione e la dissoluzione del film di ossido superficiale
- la terza zona è caratterizzata dalla lucidatura in corrispondenza con la formazione di un film superficiale che mantiene la densità di corrente costante al variare del potenziale
- la quarta zona è caratterizzata dalla formazione di gas sulla superficie anodica, la corrente aumenta rapidamente con il potenziale e si può osservare la comparsa del fenomeno di pitting.

I tentativi di realizzare le curve di elettrolucidatura per i sistemi indagati si sono rivelati poco fruttuosi, perciò abbiamo deciso di effettuare un'indagine sistematica per ogni elettrolita va-

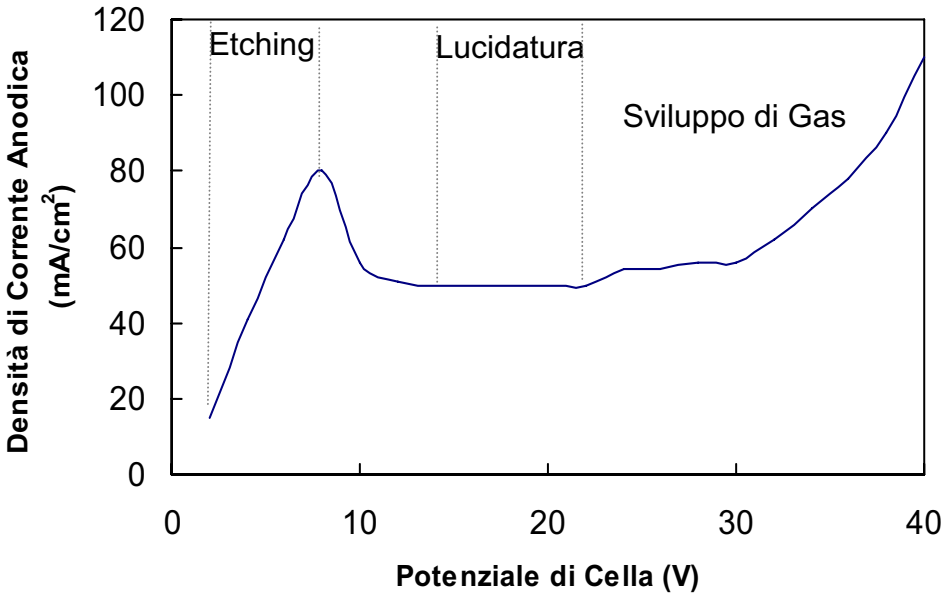


Fig. 3.3: *Densità di corrente anodica in funzione del potenziale applicato.*

riando i parametri già menzionati. Nella serie di prove realizzate sono stati indagati gli effetti della variazione della densità di corrente, della temperatura, dell'agitazione e della composizione del bagno di elettrolucidatura.

Nelle tabelle sono state riportate, oltre ai parametri di processo, la velocità di dissoluzione (l'etching rate) espressa in μm/min (si è considerata ρ = 8.56 g/cm^3, Handbook of Chemistry and Physics 56th Edition) e l'efficienza di dissoluzione anodica, calcolata considerando la carica passata e ipotizzando che lo stato di ossidazione finale del niobio nel processo sia Nb(V).

Lucidatura anodica

La lucidatura anodica è stata realizzata applicando un potenziale positivo all'elettrodo di niobio e un potenziale negativo al controelettrodo. Il processo è schematizzato in Fig. 3.3.

Nei processi[60] per la lucidatura chimica del niobio presenti in letteratura, si possono individuare le seguenti caratteristiche comuni:

- la presenza di un complessante del niobio, che reagendo con lo ione Nb^{5+} forma un com-

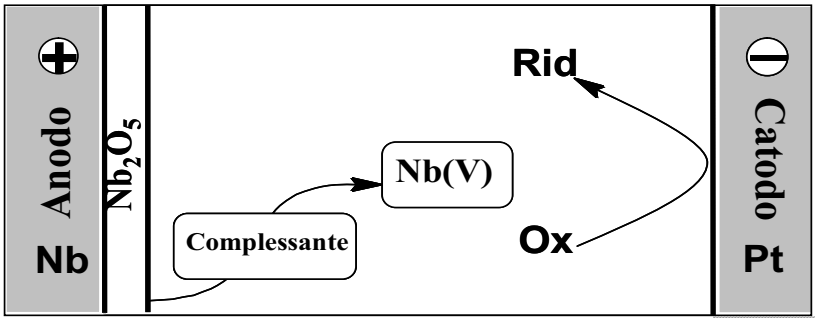


Fig. 3.4 *Schema generale del processo elettrochimico di anodizzazione.*

posto solubile in acqua

- la presenza di un agente ossidante, che reagendo con il niobio Nb^0 metallico lo ossidi a Nb^{5+} poi solubilizzato dal complessante
- la presenza di un agente tamponante o brillantante.

Nel caso del processo elettrochimico l'agente ossidante è sostituito dall'anodizzazione del niobio ovvero con l'imposizione di un potenziale positivo.

Nell'ottica di ottenere la migliore formulazione per l'elettrolucidatura sono stati testati diversi solventi ed elettroliti che rispettassero le caratteristiche appena descritte. Di seguito sono riportate le prove ed i risultati ottenuti.

Acqua, Acetonitrile e Dimetilformammide

Lavori di letteratura[61] descrivono parecchi complessanti del niobio tra i quali l'acido tartarico, il fluoro, l'acido ossalico, l'acido ascorbico, il perossido di idrogeno e polialcoli (p.e. glicole etilenico).

Il niobio, visto il suo potenziale redox, è di base un metallo che tende facilmente a ricoprirsi con uno strato di ossido a qualsiasi pH, quindi il comportamento elettrochimico e la resistenza a corrosione sono determinate dalle caratteristiche e dalla stabilità dello strato di ossido nella soluzione in esame. Il dominio di stabilità e quello di passivazione corrispondono a quello di stabilità dell'ossido di niobio ed il dominio di corrosione è determinabile solo in presenza di un agente complessante. Il monossido e il biossido di niobio sono instabili e tendono a decomporre a spese dell'acqua formando il pentossido termodinamicamente stabile (in tutte le soluzioni che non contengano un agente complessante). Il trattamento del pentossido con carbonati ed idrossidi di metalli alcalini fusi produce niobiati di formula generale $MNbO_3$, dove M rappresenta uno ione metallico monovalente.

Da studi polarografici[62] è stato proposto che il niobio si presenti, in soluzioni concentrate, come dimero secondo la struttura:

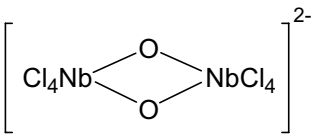


Fig. 3.5 *Ipotesi di struttura del niobio pentavalente.*

dove i due atomi di niobio sono legati da due ponti ad ossigeno e un legame intermetallico. Sempre nell'ambito di studi polarografici Headrige e Pletcher[63] hanno evidenziato che gli ioni acetato e cloruro sono dei buoni agenti complessanti in solventi quali acetonitrile, dimetilsolfossido e dimetilformammide. Poiché i cloruri sono noti promotori del processo di pitting, si è usato il perclorato che tende a ridursi in ambiente anidro a ione cloruro[41]. Con quest'ottica sono state realizzate una serie di prove per testare l'efficienza dell'elettrolucidatura nei solventi su menzionanti.

Per avere un campione di riferimento, con il quale confrontare le superfici trattate, è stata realizzata inoltre una prova con acido fluoridrico e acido solforico secondo i parametri dell'elettrolucidatura standard.

Le prove effettuate in acetonitrile si sono dimostrate poco efficienti ed il risultato migliore è stato ottenuto con il tetrametilammonio cloruro. La lucidatura è stata parziale ed ha riguardato, in particolare, solo le facce laterali del campione di niobio. Abbiamo attribuito il risultato al metodo di taglio del campione, in altre parole l'elettroerosione: riteniamo, infatti, che questo processo modifichi notevolmente la superficie delle facce laterali del campione. A conferma di quest'ipotesi ci sono i risultati dei campioni realizzati con taglio meccanico, per i quali non abbiamo osservato alcuna differenza nelle facce trattate.

Le prove in dimetilformammide sono state poco proficue. Merita in ogni modo un appunto il valore dell'efficienza di dissoluzione, prossimo al 100% se si considera un'ossidazione del Nb(o) a Nb (III). Lo stesso fenomeno si osserva in LiCl-KCl[64] a 800 °C dove l'anodo di niobio dissolve con un'efficienza del 100%, con densità di corrente pari a 50-1000 A/cm^2, formando Nb(III). Questo potrebbe suggerire la possibilità di un'analisi più approffondita di questo sistema considerando che il processo di pitting osservato nei campioni trattati era esteso ed uniforme, quindi molto prossimo a quel processo di fusione dei pit, descritto prima, che porta in ultima istanza alla lucidatura.

Prove Preliminari

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
1	Acciaiox2	----------	Ambiente	----------	22.5 mA/cm^2	HF 4% H_2SO_4 36%	Sì	15 min	----------	---------	P: non lucide L: non lucide
2	Acciaiox2	----------	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	HF 4% H_2SO_4 36%	No	15 min	----------	---------	P: parzialmente lucide (gas evolution) L: parzialmente lucide Striature longitudinali
6	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	NH_3 30% acq $KClO_4$ 100 mM	Sì	0 min	----------	---------	P: (arancioni) non lucide L: (grigie) non lucide
15	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	Ambiente	12 h a 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	NH_3 30% acq $KClO_4$ 100 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (verdi) non lucide L: (grigie) non lucide Area minore =>No OverLoad
16	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	Ambiente	12 h a 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	KOH 1M $KClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (blu) non lucide L: (blu) non lucide Alta Conc. OH^- =>Pontenziali più bassi
17	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	60 °C	12 h a 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	KOH 5M $KClO_4$ 100 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (ox blu rimosso) non lucide L: (grigie) non lucide

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
18	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	12 h a 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	H_2SO_4/H_2O 36/4	Sì	20 min	----------	---------	P: (rosa-verdi) non lucide L: (grigie) non lucide
19	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	12 h a 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	H_2SO_4/H_2O 36/4 NH_4Cl 1.5M	Sì	20 min	----------	---------	P: (rosa-verdi) non lucide L: (grigie) non lucide
20	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	Ambiente	----------	50 mA/cm^2	KOH 5.6M $C_2O_4H_2$ 300 mM	Sì	20 min	68 % (Nb V)	0.404 µm/min	P: (gialle) non lucide L: (grigie) non lucide Corrosione di spigoli e bordi
21	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	----------	50 mA/cm^2	KOH 5.6M $C_2O_4H_2$ 300 mM	Sì	20 min	0 % (Nb V)	0.0 µm/min	P: (ox blu rimosso) non lucide L: (grigie) non lucide Potenziale costante a 2.3V
23	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	----------	45 mA/cm^2	KOH 5M $KClO_4$ 100 mM	Sì	20 min	100 % (Nb V)	0.623 µm/min	P: (rosa-gialle) non lucide L: (grigie) non lucide Potenziale bassissimo 100 mV
24	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	----------	75 mA/cm^2	KOH 5.6M $C_2O_4H_2$ 300 mM (Ac. Ossalico)	Sì	20 min	52 % (Nb V)	0.358 µm/min	P: (blu) non lucide L: (grigie) non lucide Potenziale non costante

Prove Preliminari

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
29	Pt Dist. ~2.5 cm	Acqua	65 °C	----------	50 mA/cm^2	KOH 5M NH_4F 300 mM	Sì	20 min	93 % (Nb V)	0.655 µm/min	P: (ox blu rimosso) non lucide (segni di livellamento) L: (grigie) non lucide

Elettrolucidatura Standard

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
36	Pt Dist. ~2.5 cm	----------	Bagno di Acqua e Ghiaccio 0 °C	----------	45 mA/cm^2	HF 4% H_2SO_4 36%	Sì	15 min	107 % (Nb V)	0.655 µm/min	P: lucide L: (grigie) non lucide
40	Pt Dist. ~2.5 cm	----------	Bagno di Acqua 15 °C	----------	45 mA/cm^2	HF 4% H_2SO_4 36%	Sì	120 min	99 % (Nb V)	0.607 µm/min	P: lucide L: lucide

Prove con Perclorati di Alchilammonio in Acetonitrile

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
3	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 60 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: non lucide pitting L: lucide con pitting
4	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN	Ambiente	KOH (80 °C) 5M 1 h	38.4 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 60 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (viola) non lucide pitting L: lucide con pitting
5	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN	Ambiente	----------	67.5 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 60 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (nere) non lucide pitting L: (nere) zone lucide
52	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN	Ambiente	1125.2 mA * 15 sec	50 mA/cm^2	$KClO_4$ 5 mM $C_4H_{11}N$ 25 mM	Sì	20 min	44.5 % (Nb V)	0.327 µm/min	P: (verdi) non lucide L: (grigie) non lucide
10	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN Distillato	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 51 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: non lucide pitting L: lucide
14	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN Distillato	-9 °C	12 h 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	$(CH_3(CH_2)_3)_4NClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: non lucide pitting esteso L: lucide

Prove con Perclorati di Alchilammonio in Acetonitrile

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
13	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN Distillato	45 °C	12 h 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	$(CH_3(CH_2)_3)_4NClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (nere) non lucide pitting L: lucide con zone nere
12	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN Distillato	60 °C	4 h 80°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	$(CH_3(CH_2)_3)_4NClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (nere) non lucide pitting L: (nere) non lucide
11	Pt Dist. ~2.5 cm	CH_3CN Distillato	Ambiente	1 h 60°C (Vuoto)	45 mA/cm^2	$(CH_3(CH_2)_7)_4NClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: non lucide pitting L: lucide con pitting
7	Pt Dist. ~2.5 cm	1 CH_3CN /1 Acqua	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	NH_3 30% acq $(CH_3)_4NClO_4$ 25 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (grigie) non lucide L: (grigie) non lucide
8	Pt Dist. ~2.5 cm	1 CH_3CN /1 Acqua	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	NH_3 30% acq $(CH_3)_4NClO_4$ 51 mM	Sì	20 min	----------	---------	P: (grigie) non lucide L: (grigie) non lucide
9	Pt Dist. ~2.5 cm	6 CH_3CN /2 Acqua	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	NH_3 30% acq $(CH_3)_4NClO_4$ 60 mM	Sì	20 + 20 min	----------	---------	P: (grigie) non lucide L: (grigie) non lucide

Prove con Perclorati in Dimetilformammide

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
37	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	Ambiente	----------	50 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 100 mM	Sì	20 min	4 %	0.012 µm/min	P: (verdi) non lucide L: (grigie) non lucide
38	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	Ambiente	----------	50 mA/cm^2	$KClO_4$ 100 mM	Sì	20 min	102 % (Nb III)	1.179 µm/min	P: (blu) non lucide pitting L: lucide con pitting
39	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	Ambiente	----------	50 mA/cm^2	Urea 300 mM $KClO_4$ 10 mM	Sì	20 min	105 % (Nb III)	1.202 µm/min	P: pitting esteso ed etching L: non lucide pitting esteso
43	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	65 °C	----------	50 mA/cm^2	Urea 300 mM $KClO_4$ 10 mM	Sì	30 min	102.5 % (Nb III)	1.272 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: non lucide pitting esteso
44	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	65 °C	----------	30 mA/cm^2	Urea 300 mM $KClO_4$ 10 mM	Sì	60 min	97.5 % (Nb III)	0.712 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: non lucide pitting esteso
51	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	65 °C	1124.4 mA * 15 sec	50 mA/cm^2	$KClO_4$ 10 mM	Sì	30 min	96 % (Nb III)	1.190 µm/min	P: non lucide pitting L: non lucide pitting

Prove con Perclorati in Dimetilformammide

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
61	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	DMF	65 °C	----------	50 mA/cm^2	$KClO_4$ 10 mM	Sì	30 min	120 % (Nb III)	1.377 µm/min	P: pitting L: pitting esteso
62	Pt Dist. ~2.5 cm	DMF	65 °C	----------	50 mA/cm^2	$KClO_4$ 10 mM	Sì	60 min	112 % (Nb III)	1.284 µm/min	P: pitting profondo esteso ed etching L: pitting profondo esteso ed etching

Liquidi Ionici

L'uso dei liquidi nei processi di elettrolucidatura dei metalli è diventato negli ultimi anni un fenomeno molto comune[65]. La formulazione per ottenere una buona lucidatura deve essere lo stesso calibrata per ogni metallo e questo processo può richiedere molto tempo vista la miriade di combinazioni disponibili per la preparazione di un liquido ionico.

Come già anticipato in questo lavoro ci siamo interessati in particolare del liquido ottenuto dalla combinazione di urea/cloruo di colina. Oltre ad analizzare le variazioni di finitura superficiale in funzione del rapporto molare dei due componenti, abbiamo aggiunto in alcuni esperimenti un acido organico (acido ossalico e acido tartarico). L'aggiunta di un acido organico[66] si pensa porti sostanzialmente tre benefici:

- permette di condurre l'elettrolucidatura ad un valore di densità di corrente anodica inferiore
- aumenta la vita media del bagno di elettrolucidatura
- rende più omogenea la distribuzione della potenza durante il processo di elettrolucidatura
- ha un effetto tamponante sul pH della soluzione

Considerando poi che durante l'elettrolucidatura del niobio, con il processo standard basato sull'acido fluoridrico, la reazione principale è:

$$Nb_2O_5 + 10HF \rightarrow 2NbF_5 + 5H_2O \qquad (3.1)$$

è evidente che il reagente che maggiormente influenza il decorso della reazione è l'acido fluoridrico. È bene osservare che da studi effettuati da Cattarin et Al.[67] risultano come specie attive nella reazione dell'acido fluoridrico con il niobio HF e HF_2^-. Abbiamo ritenuto perciò utile indagare gli effetti indotti sull'elettrolucidatura dall'aggiunta di sali contenenti l'anione fluoruro (F^-) e l'anione idrogenodifluoruro HF_2^-.

Si è inoltre analizzato approffonditamente l'efficienza dell'elettrolucidatura in seguito all'aggiunta del cloruro di ammonio (NH_4Cl). Come descritto infatti da Tumanova[68], durante il processo di anodizzazione l'urea e il cloruro di ammonio formano per elettrolisi l'agente depassivante NCl_3. Analisi Raman e UV hanno inoltre evidenziato che gli ioni Nb(V) che passano in soluzione durante la dissoluzione anodica formano il complesso ottaedrico $[NbCl_6]^-$.

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
22	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	Ambiente	----------	45 mA/cm^2	$(CH_3)_4NClO_4$ 50 mM	Sì	20 min	13.5 %	0.047 µm/min	P: pitting lungo gli spigoli L: (grigie) non lucide
27	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	Ambiente	----------	50 mA/cm^2	$C_4H_6O_6$ 300 mM (Ac. Tartarico)	Sì	20 min	21 % (Nb V)	0.140 µm/min	P: (rosa-gialle) non lucide L: (grigie) non lucide
25	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	65 °C	----------	50 mA/cm^2	$C_2O_4H_2$ 100 mM (Ac. Ossalico)	Sì	20 min	1 % (Nb V)	0.0 µm/min	P: (blu) non lucide L: (grigie) non lucide
26	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	65 °C	----------	50 mA/cm^2	KOH 600 mM $C_2O_4H_2$ 300 mM (Ac. Ossalico)	Sì	20 min	39 % (Nb V)	0.187 µm/min	P: (viola) non lucide L: (grigie) non lucide
28	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	65 °C	----------	50 mA/cm^2	$C_4H_6O_6$ 300 mM (Ac. Tartarico)	Sì	20 min	20 % (Nb V)	0.140 µm/min	P: (gialle) non lucide L: (grigie) non lucide
72	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	70 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	38.5 % (Nb V)	0.268 µm/min	P: (gialle) erosione irregolare L: (gialle) erosione irregolare

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
64	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	70 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM) H_2O 3.5 mL	Sì	30 min	10 % (Nb V)	0.210 µm/min	P: (gialle) non lucide L: (grigie) non lucide
32	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 1/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	23.5 % (Nb V)	0.163 µm/min	P: (blu) non lucide L: (blu) non lucide
31	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	52 % (Nb V)	0.350 µm/min	P: (blu) non lucide pitting L: lucide con pitting
30	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4F 300 mM	Sì	20 min	55 % (Nb V)	0.385 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: non lucide pitting esteso, spigoli lucidi
56	Pt Dist. ~2.5 cm con Ref. Ag/AgCl	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	Curva i vs V	----------	Sì	Da 0 a 30V Da 0 a 25V	-298.3mg	---------	P: non lucide pitting L: lucide con pitting
58	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	KOH (80 °C) 5M 1 h	Curva i vs V	----------	Sì	Da 0 a 25.5V Da 5 a 20V *1 min	Pre –2mg -235.6mg	---------	P: (blu) pit lucidi L: (blu) pit lucidi

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
55	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	Curva i vs V	NH_4Cl 2.5g/L (~50 mM)	Sì	Da 0 a 30 V	-6.9mg	---------	P: (blu) non lucide L: (grigie) non lucide
59	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	Curva i vs V	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	Da -0 a -12.5V 25V*2min (i=1.954A)	-47.2mg	11.225 µm/min	P: pitting L: lucide con pitting
78	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 2.5g/L (~48 mM)	Sì	20 min	72 % (Nb V)	0.509 µm/min	P: (gialle) pitting L: (gialle) pitting
73	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	66.5 % (Nb V)	0.455 µm/min	P: (gialle) pitting grigi L: (gialle) pitting grigi
79	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 10g/L (~190 mM)	Sì	20 min	68 % (Nb V)	0.479 µm/min	P: (gialle) lucide a zone con pitting L: (gialla) pitting esteso
74	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	100 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	65 % (Nb V)	0.892 µm/min	P: (gialle) pitting grigi L: (gialle) pitting grigi

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
75	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	60.5 % (Nb V)	1.278 µm/min	P: lucide lungo gli spigoli L: lucide lungo gli spigoli
93	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	200 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	68.5 % (Nb V)	1.880 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: non lucide pitting esteso
69	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	648.5 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	90 % (Nb V)	7.876 µm/min	P: ox, lucida con striature verticali marcate L: lucide con pitting ridotto
67	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	~210 mA/cm^2 (Stimata)	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	-110.2mg	1.715 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: lucide con pitting Potenziale Costante 10 V
68	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	~400 mA/cm^2 (Stimata)	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	-233.5mg	3.664 µm/min	P: ox, pitting esteso non ox, lucida L: lucide con pitting Potenziale Costante 12.5 V
66	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	~630 mA/cm^2 (Stimata)	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	-450mg	6.896 µm/min	P: ox, lucida con pit lucidi non ox, lucida con striature vert L: lucida con striature verticali Potenziale Costante 15 V

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
71	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	~400 mA/cm^2 (Stimata)	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	-265mg	3.932 µm/min	P: ox, lucida con pitting esteso non ox, lucida con striature orr. L: lucide con pitting esteso Potenziale Costante 12.5 V
70	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4HF_2 3.7g/L (~65 mM)	Sì	30 min	76.5 % (Nb V)	0.525 µm/min	P: non lucide pitting L: non lucide pitting
76	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	101 % (Nb V)	0.697 µm/min	P: pitting esteso ed etching L: pitting esteso ed etching
77	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	100 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	87.5 % (Nb V)	1.249 µm/min	P: lucide a zone con striature con pitting esteso L: lucide a zone
94	CE Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	97.5 % (Nb V)	1.998 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari)
63	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	Abrasione Meccanica	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	96 % (Nb V)	1.960 µm/min	P: lucide lunghi i spigoli L: lucide lunghi i spigoli

Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
65	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	KOH (80 °C) 5M 1 h	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	76 % (Nb V)	1.809 µm/min	P: lucide a zone L: non lucide
62	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	97 % (Nb V)	1.984 µm/min	P: pitting profondo esteso con etching L: pitting profondo esteso con etching
95	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 2/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	200 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	84.5 % (Nb V)	2.301 µm/min	P: lucide (striature orrizzontali) lucide (zone irregolari) L: lucide (striature orrizzontali) lucide (zone irregolari)

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
80	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	70 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	57 % (Nb V)	0.402 µm/min	P: (gialle) non lucide pitting L: (gialle) non lucide pitting
33	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	69 % (Nb V)	0.478 µm/min	P: (blu) non lucide L: lucide con pitting
35	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	$C_4H_4O_6Na_2$ 300 mM (Tartrato di Potassio)	Sì	20 min	67 % (Nb V)	0.455 µm/min	P: (gialle) non lucide L: lucide con pitting
82	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 2.5g/L (~48 mM)	Sì	20 min	92.5 % (Nb V)	0.649 µm/min	P: non lucide pitting L: non lucide pitting
81	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	77.5 % (Nb V)	0.547 µm/min	P: non lucide pitting L: non lucide pitting
45	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	1125 mA * 15 sec	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	98 % (Nb V)	0.747 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida con pitting L: lucida con pitting

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
46	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	1123 mA * 30 sec	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM) aggiunta in sei tempi	Sì	30 min	96 % (Nb V)	0.758 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida con pitting L: lucida con pitting
83	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 10g/L (~190 mM)	Sì	20 min	88 % (Nb V)	0.624 µm/min	P: (gialle) lucide a piccole zone L: (gialle) non lucide
47	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	1248 mA * 60 sec	100 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	87.5 % (Nb V)	1.494 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida con pitting L: lucida con pitting
53	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	1374.3 mA * 60 sec	150 mA/cm^2	NH_4Cl 2.5g/L (~50 mM)	Sì	20 min	68.5 % (Nb V)	1.669 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida con pitting L: lucida con pitting
54	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	130 °C	1486.9 mA * 60 sec	200 mA/cm^2	NH_4Cl 2.5g/L (~50 mM)	Sì	20 min	75 % (Nb V)	2.357 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida L: lucide
41	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	150 °C	1089 mA * 10 sec	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	100.5 % (Nb V)	0.758 µm/min	P: non lucide pitting esteso L: pitting con picole zone lucide

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
42	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	150 °C	Abrasione Meccanica	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	87 % (Nb V)	0.595 µm/min	P: non lucide pitting L: non lucide pitting
84	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	99 % (Nb V)	0.697 µm/min	P: (gialle) lucide nella parte inferiore con pitting L: (gialle) lucide a piccole zone con pitting
90	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	50 mA/cm^2	NH_4Cl 10g/L (~190 mM)	Sì	20 min	101.5 % (Nb V)	0,695 µm/min	P: non lucide etching L: non lucide etching
85	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	100 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	98.5 % (Nb V)	1.403 µm/min	P: lucide a zone (estese) L: lucide a zone (estese)
86	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	98.5 % (Nb V)	2.061 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide
48	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	1378.5 mA * 30 sec	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	91.5 % (Nb V)	1.995 µm/min	P: ox, pitting non ox, lucida con pitting L: lucida con pitting

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
91	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	150 mA/cm^2	NH_4Cl 10g/L (~190 mM)	Sì	20 min	99 % (Nb V)	2,040 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide
87	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	200 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	96.5 % (Nb V)	1.414 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide
50	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	1497.3 mA * 60 sec	200 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	94 % (Nb V)	2.824 µm/min	P: ox, pitting profondo non ox, lucida L: lucide
88	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	200 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	No	20 min	98.5 % (Nb V)	2,679 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari)
92	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	200 mA/cm^2	NH_4Cl 10g/L (~190 mM)	Sì	20 min	98 % (Nb V)	2,658 µm/min	P: lucide (alcune zone irregolari) L: lucide
89	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	250 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	98 % (Nb V)	3,322 µm/min	P: lucide (alcune zone irregolari) L: lucide

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
100	Pt Ø 3.2 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	250 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	87 % (Nb V)	2.965 µm/min	P: lucide nella zona centrale (zone irregolari) L: lucide nella zona centrale (zone irregolari)
98	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	170 °C	----------	250 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	93 % (Nb V)	3,285 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari) Potenziale Medio 13.25V
96	Acciaiox2 Dist. ~6.5 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	170 °C	----------	250 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	93 % (Nb V)	3,226 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari) Potenziale Medio 14.45V
97	Acciaiox2 Dist. ~9.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	170 °C	----------	250 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	95 % (Nb V)	3,292 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari) Potenziale Medio 19.70V
99	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	UREA 3/ Cloruro di Colina 1	190 °C	----------	300 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	20 min	98 % (Nb V)	4.127 µm/min	P: lucide (zone irregolari) L: lucide (zone irregolari)

Prove con Liquidi Ionici UREA 4/Cloruro di Colina 1 e Urea Liquida

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
34	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA 4/ Cloruro di Colina 1	90 °C	----------	50 mA/cm^2	----------	Sì	20 min	70.5 % (Nb V)	0.478 µm/min	P: (blu) non lucide L: lucide con pitting
49	Pt Dist. ~2.5 cm	UREA Liquida	140 °C	1375.5 mA * 60 sec	150 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	95 % (Nb V)	2.170 µm/min	P: ox, pitting marcato Non ox, pitting marcato L: pitting

Prove con Liquidi Ionici Glicole 2/Cloruro di Colina 1

Campione n°	Catodo	Solvente	Temperatura	Pretrattamento	Densità di corrente	Additivi	Agitazione	Tempo Trattamento	Efficienza di Dissoluzione	Etching Rate	Commenti (P: facce principali di base) (L: facce laterali)
57	Pt Dist. ~2.5 cm	Glicole 2/ Cloruro di Colina 1	38 °C	-1122 mA *3min 30s +1122 mA *1min	50 mA/cm^2	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	30 min	38.5 % (Nb V)	0.268 µm/min	P: pitting L: (grigie) non lucide
60	Acciaiox2 Dist. ~2.7 cm	Glicole 2/ Cloruro di Colina 1	40 °C 115 °C	----------	Curva i vs V	NH_4Cl 5g/L (~95 mM)	Sì	Da 0 a 30V 30V*5min	-120.9mg	---------	P: un solo pit molto marcato L: (grigie) lappate

Negli esperimenti condotti con il liquido ionico urea/cloruro di colina/cloruro di ammonio abbiamo ottenuto i migliori risultati.

Tra le temperature indagate (70 °C, 130 °C e 190 °C), la temperatura di 190 °C sembra essere il valore ottimo per l'elettrolucidatura. A questa temperatura è inoltre evidente che la composizione del liquido ionico urea/cloruro di colina 3 / 1 è preferibile rispetto alla composizione urea/cloruro di colina 2 / 1.

Confrontando i campioni ottenuti a 190 °C, con il liquido ionico urea/cloruro di colina 3 / 1, variando la concentrazione di cloruro di ammonio da 2.5g/L a 10 g/L si osserva che, a parità di densità di corrente 200 mA/cm^2, la concentrazione di 10 g/L produce un miglioramento della lucidatura.

Oltre ai parametri già menzionati abbiamo indagato anche la variazione del potenziale con la distanza anodo-catodo. E' intuibile che una variazione di questa distanza possa produrre una disomogeneità del campo elettrico e quindi dell'elettrolucidatura stessa. Questa situazione è molto controproducente nel caso delle cavità per le quali la prestazione è legata intrinsecamente alla qualità della lucidatura finale. Delayen et Al.[69] ottengono una variazione del potenziale catodo-anodo pari all'8 % passando da una distanza di 100 mm a 200 mm. Nel nostro caso si osserva l'andamento riportato in Fig. 3.5 con una variazione massima del potenziale del 30 % variando la distanza da 20 mm a 100 mm.

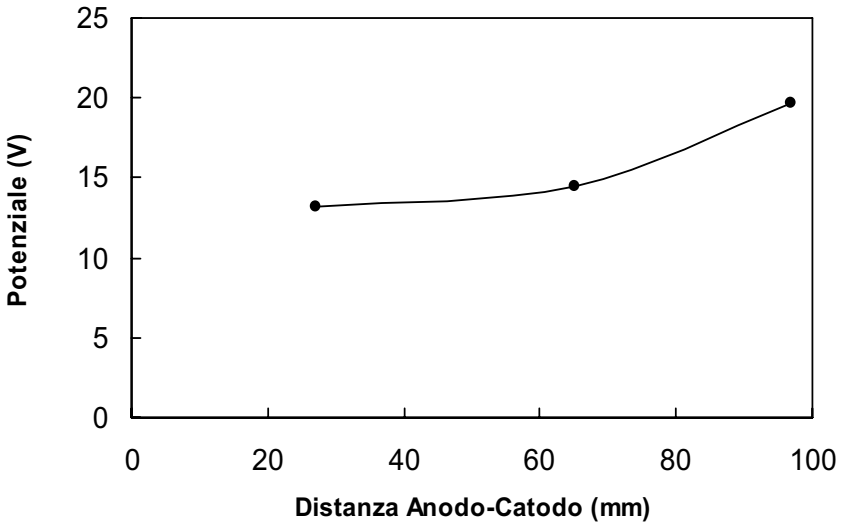


Fig. 3.5: *Andamento del potenziale in funzione della distanza catodo-anodo con corrente costante (250 mA/cm^2).*

È evidente quindi che nei liquidi ionici la maggiore caduta di potenziale non è vicina alla superficie di niobio. Il risultato ha come conseguenza la necessità di realizzare un catodo che sia complementare all'anodo da lucidare, onde evitare variazioni della distanza che influenzerebbero localmente la densità di corrente.

Un altro parametro importante è l'efficienza di dissoluzione anodica. È interessante osservare che per il liquido ionico urea/cloruro di colina 3 / 1 il valore è ~100% per quasi tutti i campioni trattati a 190 °C. Questo rappresenta un'ulteriore conferma che la temperatura di 190 °C è quella ideale per ridurre al minimo eventuali reazioni parassite d'ossidazione.

4 CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE: TECNICHE E RISULTATI

4.1 SEM

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento veramente utile per ottenere informazioni di tipo morfologico e topologico del film, sia per quanto riguarda la superficie piana che per quella in sezione. Possiede un ampio range di ingrandimenti, da 15 a 500000 e possiede una profondità di campo adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche. È inoltre possibile avere informazioni di tipo chimico, grazie all'applicazione EDAX di cui dispone.

4.1.1 Principio di funzionamento

Il microscopio utilizzato è un "XL-30" della Philips, che come sorgente di elettroni utilizza un filamento di W. Rispetto al microscopio ottico, l'inferiore lunghezza d'onda associata agli elettroni del fascio permette allo strumento una risoluzione sicuramente maggiore, nell'intorno di 5 nm per le macchine più performanti. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione la misura. Il fascio elettronico, dopo una serie di collimazioni mediante lenti elettrostatiche, è inviato al campione, dove gli elettroni interagiscono per mezzo di urti di tipo sia elastico sia anelastico. L'interazione elastica dà gli elettroni retrodiffusi (BSE), quella anelastica gli elettroni secondari (SE). Questi ultimi provengono maggiormente dalla parte superficiale del materiale e sono sfruttati nell'acquisizione delle immagini. Essi sono prodotti dallo scalzamento di elettroni in banda di conduzione per opera del fascio elettronico incidente, con una resa che dipende sia dalla composizione chimica del campione che dalla sua morfologia in quanto, per ogni elemento, l'energia per rimuovere un elettrone della banda di conduzione è diversa. Le differenze di resa danno il contrasto all'immagine, secondo la scala dei grigi, mentre la morfologia del campione è tradotta in immagini ad effetto tridimensionale. I BSE provengono invece dalla cascata collisionale del fascio all'interno del campione, che ne fa rimbalzare fuori una certa percentuale, ed hanno energie molto maggiori (tipicamente sopra ai 50 eV). È possibile regolare sia la corrente elettronica del fascio che la tensione di accelerazione, mediante delle

griglie a potenziale variabile. In particolare un'alta corrente aumenta la resa di emissione degli elettroni secondari, e possono dunque essere indagati dettagli più piccoli. La tensione aumenta invece la profondità di penetrazione del fascio, e quindi delle interazioni. Questo è utile per avere migliori immagini, sia con gli elettroni BSE sia con quelli SE, in quanto la maggiore quantità di urti porta ad avere un segnale più intenso; in particolare per i SE, il contrasto dell'immagine migliora. Nel caso inoltre si voglia ottenere una magnificazione maggiore dell'immagine il fascio deve essere focalizzato mediante le lenti elettrostatiche, e ciò comporta un aumento del rumore intrinseco a causa delle ridotte dimensioni dello spot. Per ovviare a questo problema, nel software sono presenti opportuni filtri basati su medie ed interpolazioni dell'immagine. L'immagine del campione è acquisita mediante scansione da parte del fascio dell'area interessata all'analisi, per opera delle bobine di deflessione. Il rivelatore converte il segnale elettrico, e tramite il PC fornisce l'immagine vera e propria.

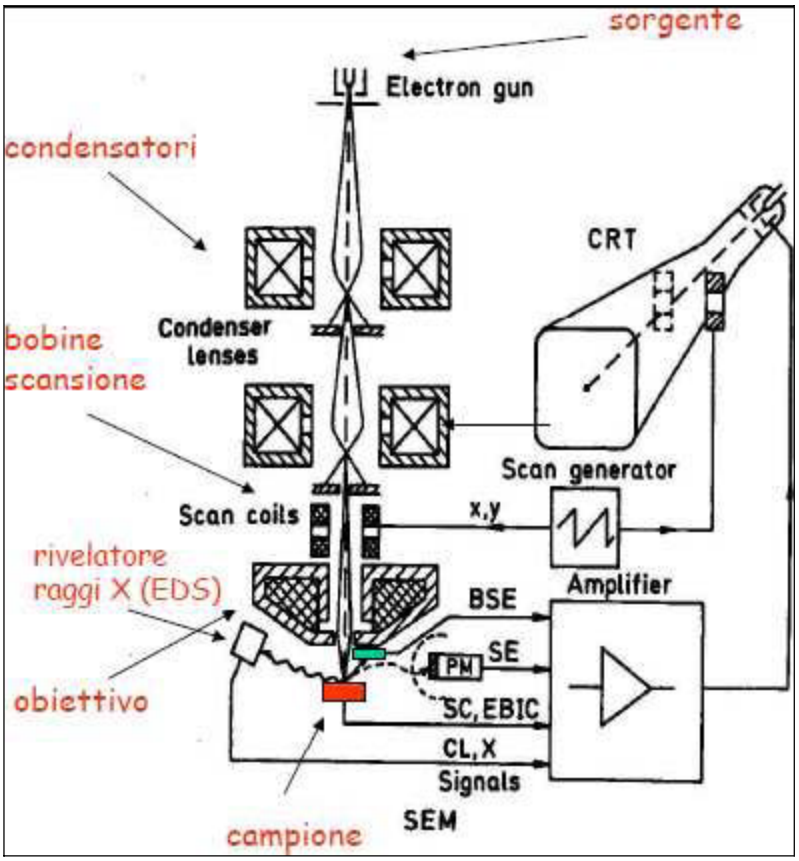


Figura 4.1: *Schema a blocchi di un microscopio elettronico a scansione.*

Se gli elettroni incidenti hanno energia sufficientemente elevata, riescono a ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale che possono tornare allo stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone. I raggi X prodotti possiedono energie che sono caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono quindi essere sfruttati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione. Mediante un trasduttore, che rivela i raggi X, si arriva ad avere uno spettro che riporta i picchi relativi agli elementi, realizzando, di fatto, una spettroscopia detta EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'intensità della linea caratteristica di un elemento è direttamente proporzianale alla concentrazione dello stesso e mediante confronto con un campione standard è possibile anche l'analisi quantitativa.

4.2 Profilometro

Il funzionamento del profilometro si basa sul moto di una punta, controllata da un braccio mobile, che sonda la superficie del campione di interesse lungo una linea. E' possibile ottenere, oltre a delle semplici scansioni lineari, anche delle scansioni tridimensionali grazie all'affiancamento, mediante interpolazione software, di una larga serie di scansioni lineari.

4.2.1 Cenni sulle misure di rugosità

La rugosità è determinata dalle irregolarità superficiali che a loro volta dipendono dal processo di produzione del materiale stesso. Il valore della rugosità può essere stimato con buona approssimazione dal profilo superficiale ed i parametri usati per descriverla sono molteplici. Tra tutti i più indicativi sono R_a, R_q e R_t.

La **rugosità media R_a** (Roughness Average; oppure anche Arithmetic Average, AA o Center Line Average, CLA) è l'area compresa fra il profilo di rugosità ed il piano medio z, vale a dire l'integrale del valore assoluto dell'altezza del profilo di rugosità z(x), diviso per la lunghezza stimata L (la lunghezza percorsa lungo x, vedi Fig. 1.1):

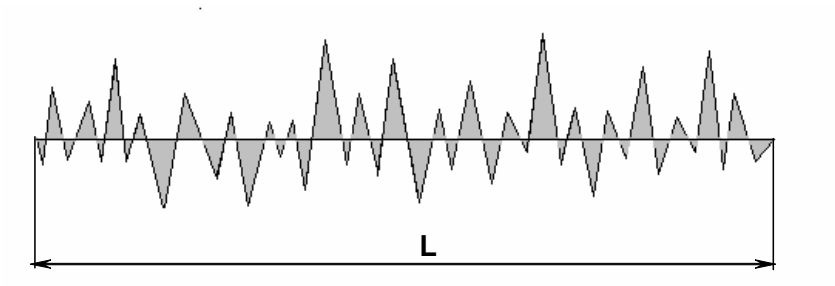


Fig. 4.2: *Area utilizzata nel calcolo di Ra.*

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |z(x)|dx \quad \text{(eq 1.1)}$$

L'equazione 1.1 è in valida anche per una superficie di forma generale, tuttavia può accadere che superfici con profili notevolmente diversi presentino lo stesso valore di R_a (vedi Fig. 2.3). A questo scopo è necessario un parametro che permette di discriminarle.

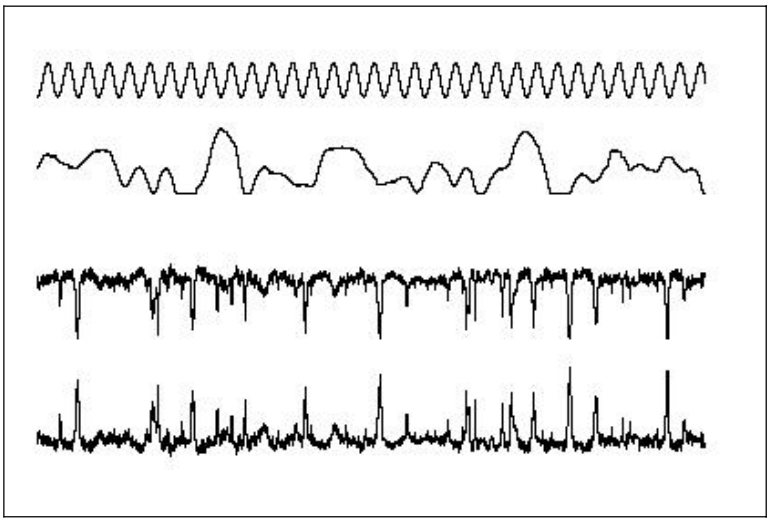


Fig. 4.3: *Esempio di superfici che presentano il medesimo valore di R_a.*

Questo parametro è rappresentato da $\mathbf{R_q}$, **Root Mean Square (RMS) Roughness**, lo scarto quadratico medio della rugosità:

$$R_q = \frac{1}{L}\int_0^L z^2(x)dx \quad \text{(eq 2.1)}$$

In senso statistico la R_q è la varianza della funzione di distribuzione di ampiezza della superficie. Per una superficie di forma sinusoidale, di qualsiasi lunghezza d'onda, vi è una precisa relazione statistica fra R_a e R_q, vale a dire:

$$R_q \approx 1{,}11 \cdot R_a \qquad \text{(eq 3.1)}$$

Un altro parametro che è utile introdurre è R_t ovvero la variazione massima di altezza del profilo (vedi Fig 3.1).

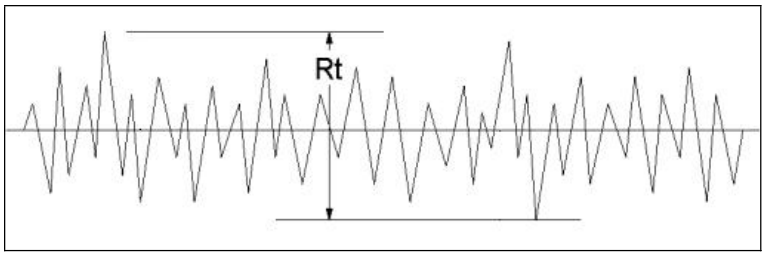


Fig. 4.4: *Determinazione del parametro R_t.*

4.2.2 Principio di funzionamento

Per verificare la rugosità superficiale dei campioni ottenuti è stato utilizzato un profilometro Veeco modello Dektat 8. Lo strumento è costituito da una punta di diamante che scorre sul campione da misurare premendo su di esso con una forza costante (fissata a 10 mg nelle nostre analisi). Le asperità della superficie si riflettono in un movimento verticale della punta e del cantilever in cui è fissata. Il cantilever è collegato ad un condensatore, e il movimento verticale della punta si traduce in una variazione della capacità di questo condensatore, che il sistema converte in un profilo visualizzato sullo schermo del pc (al quale il profilometro è collegato). Il campione da misurare deve essere piano e sufficientemente duro da non essere scalfito dalla punta. Inolte, bisogna considerare che la punta è di dimensioni finite e la misura è su una linea e non su un'area, perciò il profilo registrato dallo stilo corrisponde all'inviluppo fra il profilo reale ed il moto di un cerchio che rotola sulla superficie.

4.3 Analisi dei risultati

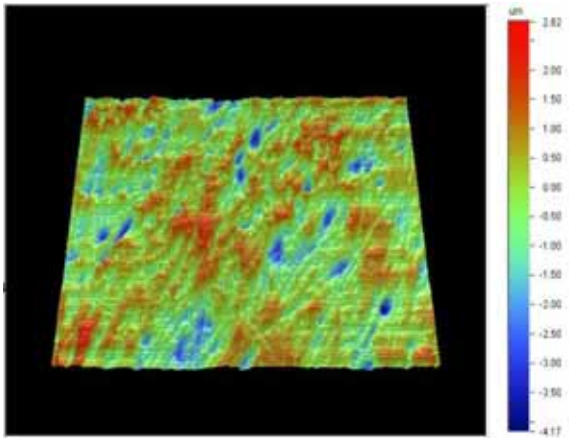
È molto importante caratterizzare la morfologia della superficie a diverse scale: se ci riferiamo alle dimensioni dei μm, la rugosità sembra non influenzare la superconduttività, ma piuttosto la distribuzione del campo elettromagnetico determinando un aumento della superficie effettiva. Aldilà di quanto detto nei paragrafi precedenti a proposito dell'accuratezza su piccola scala delle misure di rugosità, è utile notare che anche la lucentezza, essendo legata allo scattering della luce visibile, è un'indicazione indiretta della presenza di una rugosità su piccola scala.

La rugosità solitamente non è un valore assoluto e per descriverla correttamente deve essere accompagnata dalla scala di misura. In tabella 1 sono riportati i valori di R_a, R_q e R_t dei campioni più rappresentativi ottenuti.

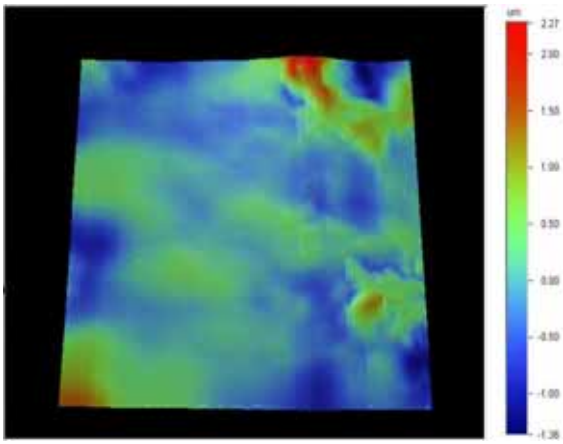
Tabella 1: *R_a, R_q ed R_t dei campioni più rappresentativi.*

Campione n°	Lunghezza (μm)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_t (μm)
91 non trattato	500	785,9	951,1	39,384
91	500	313,6	361,6	13,371
92	500	196,5	248,8	10,181
94	500	623,4	799,0	36,093
95	500	512,5	601,6	19,772
96	500	381,7	456,6	20,517
97	500	456,3	508,4	16,013
98	500	342,4	420,1	15,002
99	500	251,5	305,6	12,303
100	500	297,5	367,4	14,705
40 (EP Standard)	500	132,7	189,7	1,529

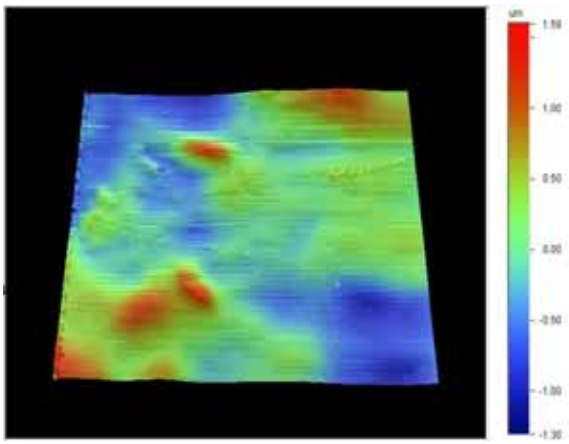
Nelle pagine successive sono state invece riportate le immagini ottenute con il profilometro che fanno riferimento agli stessi campioni.



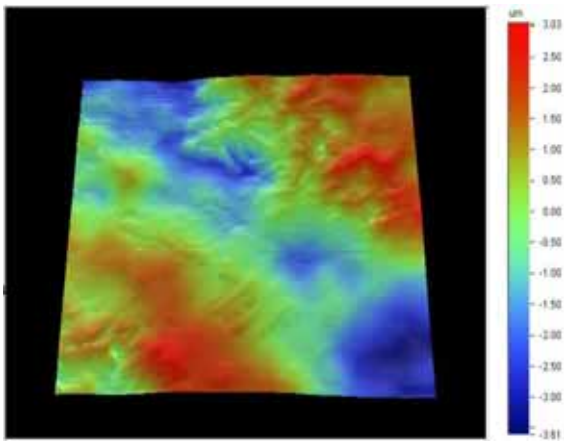
Superficie non trattata: *faccia principale di base prima il processo*



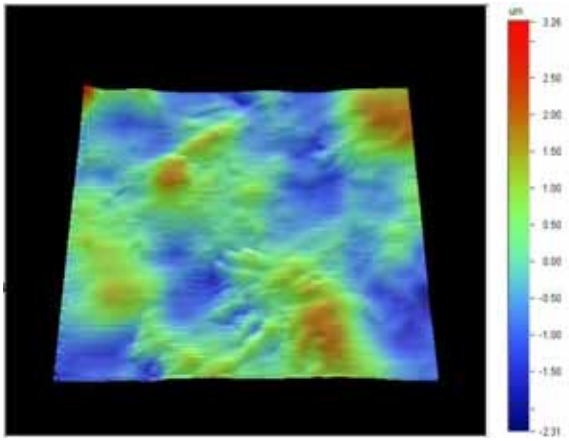
Campione 91: *faccia principale di base dopo il processo*



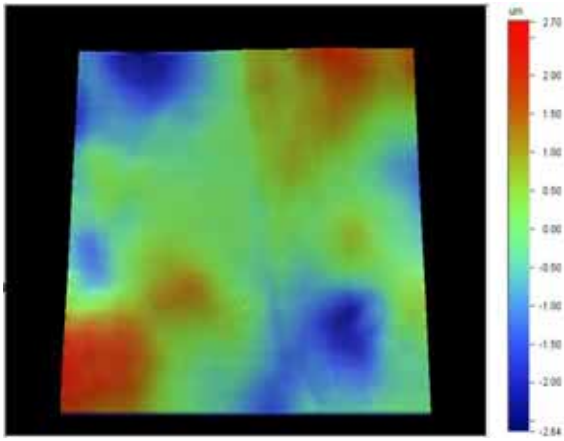
Campione 92: *faccia principale di base dopo il processo*



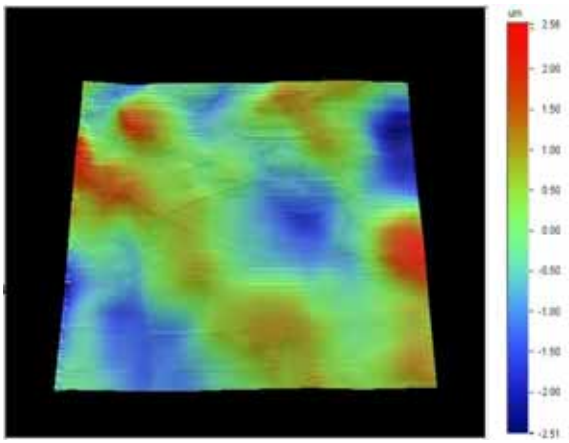
Campione 94: *faccia principale di base dopo il processo*



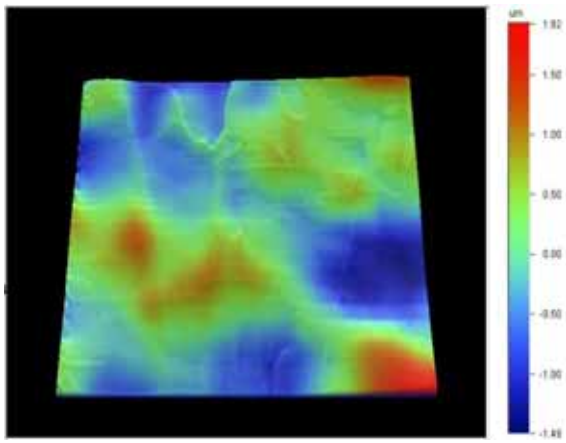
Campione 95: *faccia principale di base dopo il processo*



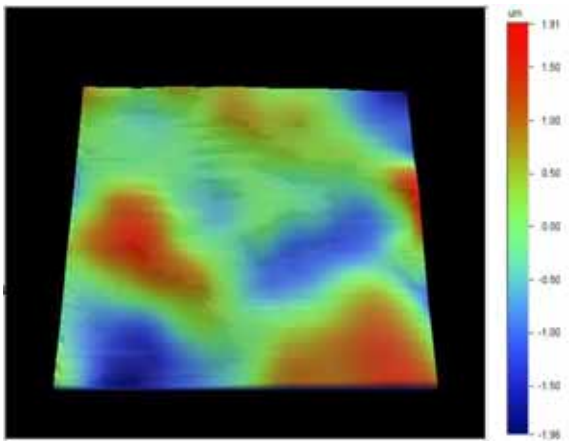
Campione 96: *faccia principale di base dopo il processo*



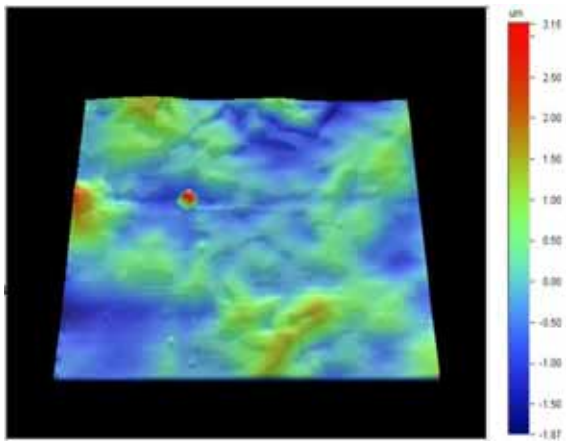
Campione 97: *faccia principale di base prima il processo*



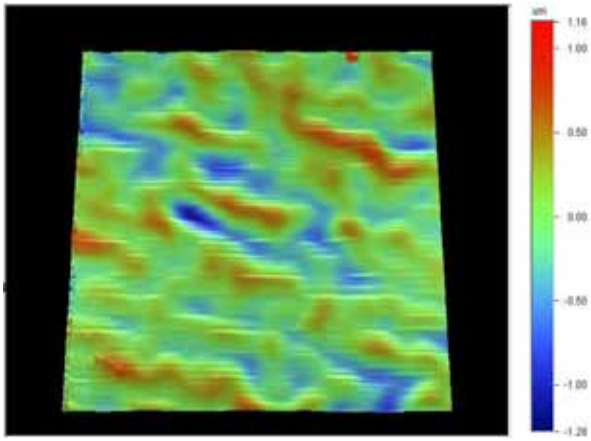
Campione 98: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 99: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 100: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 40: (EP Standard) *faccia principale di base dopo il processo*

Dalle immagini dei profili, e soprattutto dai valori di R_a, R_q e R_t, si può osservare chiaramente l'efficacia del trattamenti attuati sui campioni 91 (*urea/cloruro di colina 3/1 + cloruro di ammonio 5 g/L; 190 °C; 150 mA/cm^2)* e 92 *urea/cloruro di colina 3/1 + cloruro di ammonio 10g/L; 190 °C; 200 mA/cm^2)*. Tutti i parametri sono migliorati di un fattore ~4, valore molto simile a quello ottenuto con l'elettrolucidatura standard (~5). Questo è consistente con le analisi effettuate con il microscopio ottico,

Riferendoci alle immagini riportate nelle pagine seguenti, possiamo notare l'utilità di quest'indagine per la valutazione della morfologia superficiale.

I campioni ottenuti preliminarmente lavorando in acetonitrile mostrano in alcuni casi segni di etching (vedi il campione 14: *CH_3CN Distillato + $(CH_3(CH_2)_3)_4NClO_4$ 50 mM; -9 °C; 45 mA/cm^2)*, e presentano una morfologia del tutto simile a quella che si osserva, nei lavori di letteratura, per campioni sottoposti al BCP. Sono osservabili inoltre, in alcuni campioni (vedi il campione 3: *CH_3CN + $(CH_3)_4NClO_4$ 60 mM; 20 °C; 45 mA/cm^2)*, delle macchie in alcuni casi lucenti in altri di colore nero, di dimensioni dell'ordine di 100 μm, che possono essere attribuite a pit prodotti con il processo di etching.

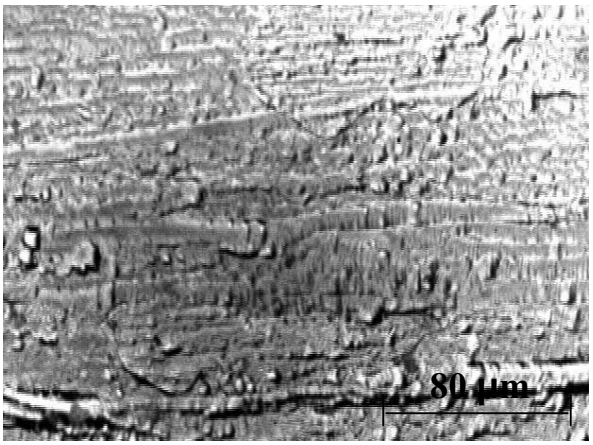
Lo stesso fenomeno si osserva anche per i trattamenti effettuati in dimetilformammide (vedi il campione 39: *DMF + Urea 300 mM + $KClO_4$ 10 mM; 20 °C; 50 mA/cm^2)*.

La superficie si presenta più lucida e lucente quando si opera con i liquidi ionici. In particolare i campioni 91 e 92 presentano una superficie molto piatta, simile a quell'ottenuta per il campione 40 con l'elettrolucidatura standard, dove si osservano segni marginali della presenza di bordi di grano.

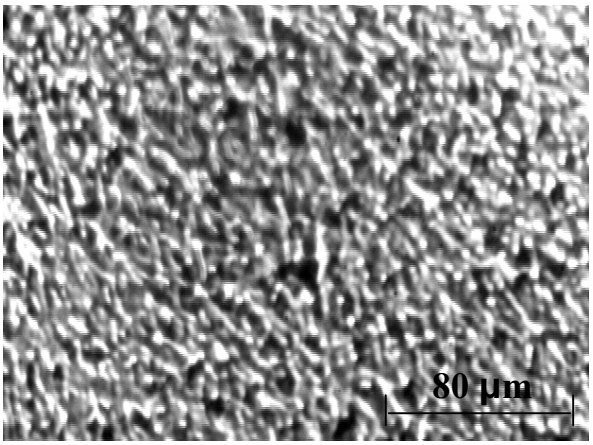
A sostegno di questo ci sono, le immagini realizzate con il SEM (riportate dopo a quelle ottenute al microscopio ottico).

Un appunto meritano le immagini dell'interfaccia, dei campioni 40 e 92, allo scopo di rendere immediata la visualizzazione della zona trattata rispetto a quella non trattata.

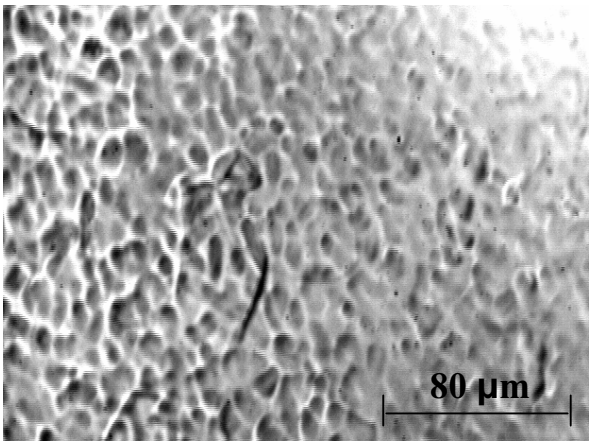
Prove Preliminari



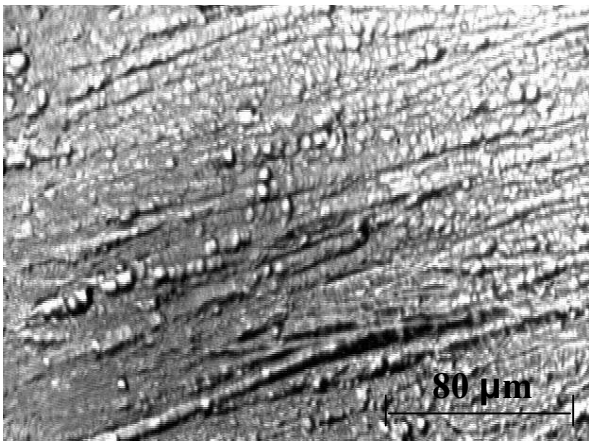
Superficie non trattata: *faccia principale di base prima il processo*



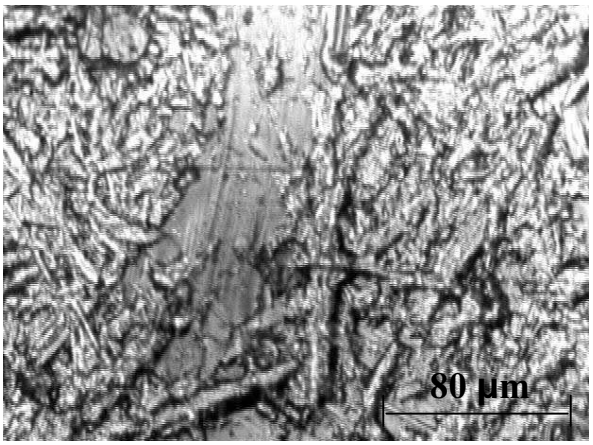
Campione 1: *faccia principale di base dopo il processo*



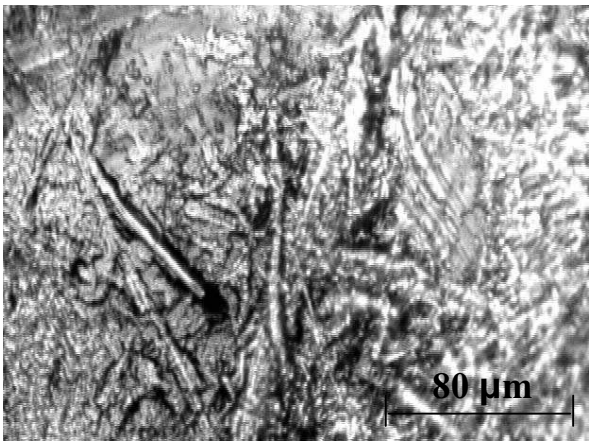
Campione 2: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 6: *faccia principale di base dopo il processo*

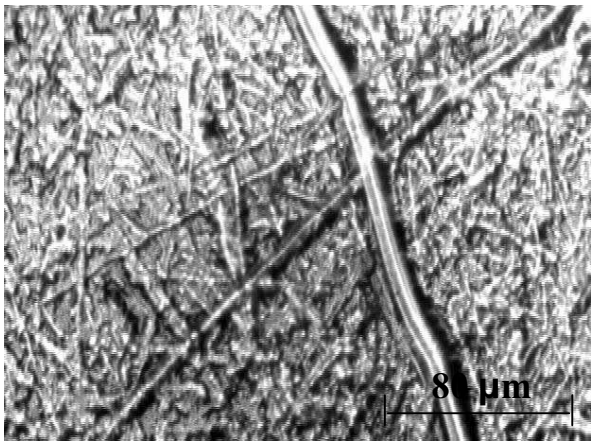


Campione 15: *faccia principale di base dopo il processo*

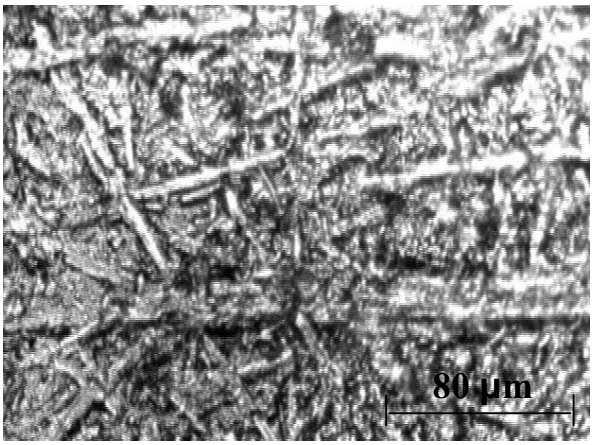


Campione 16: *faccia principale di base dopo il processo*

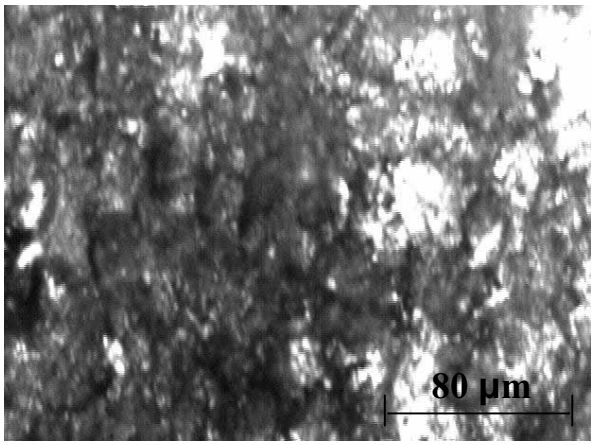
Prove Preliminari



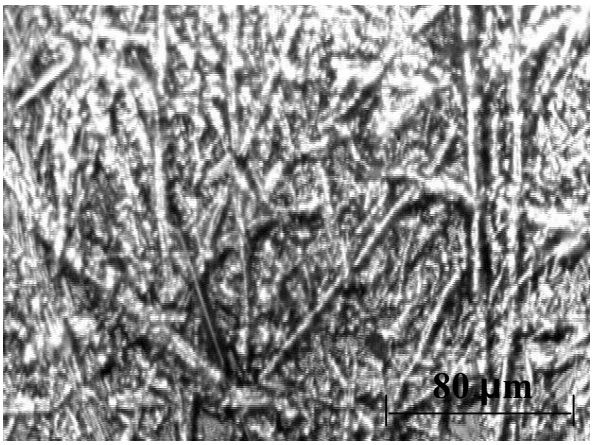
Campione 17: *faccia principale di base dopo il processo*



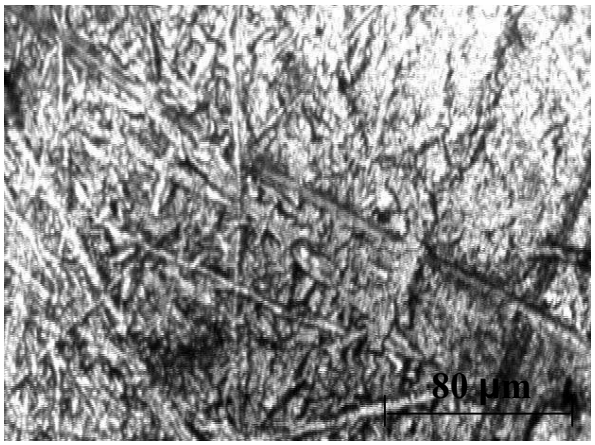
Campione 18: *faccia principale di base dopo il processo*



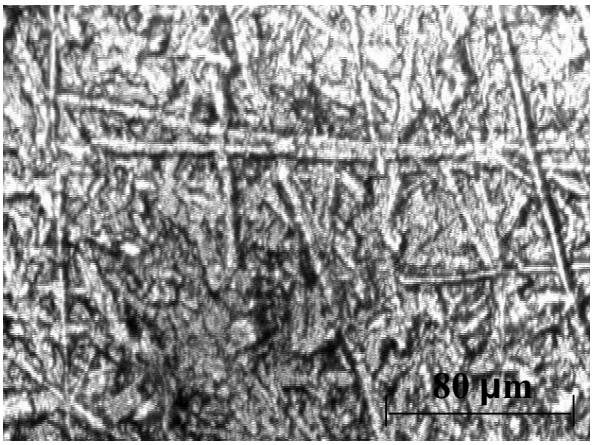
Campione 19: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 20: *faccia principale di base dopo il processo*

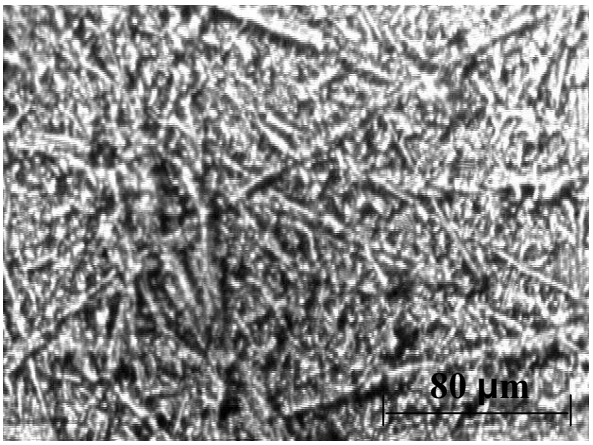


Campione 21: *faccia principale di base dopo il processo*

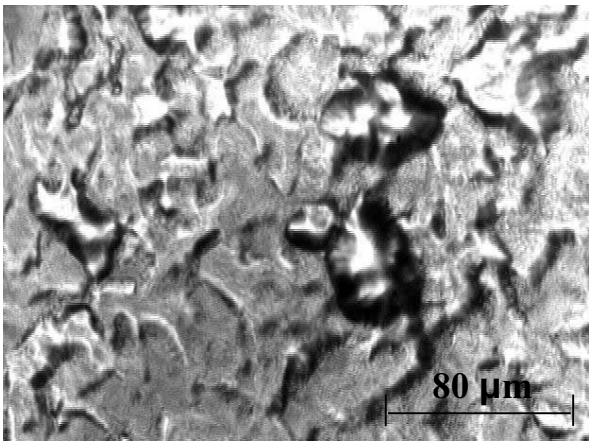


Campione 23: *faccia principale di base dopo il processo*

Prove Preliminari

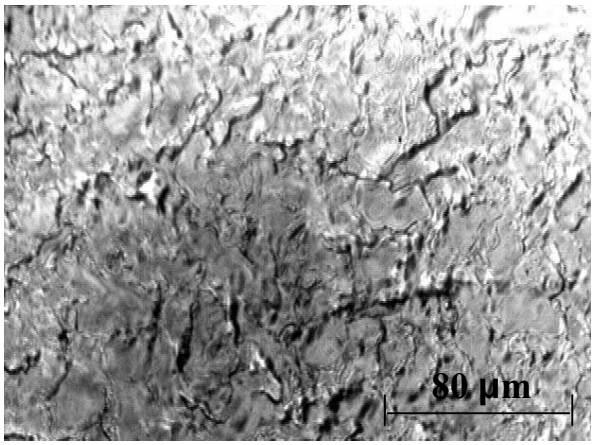


Campione 24: *faccia principale di base dopo il processo*

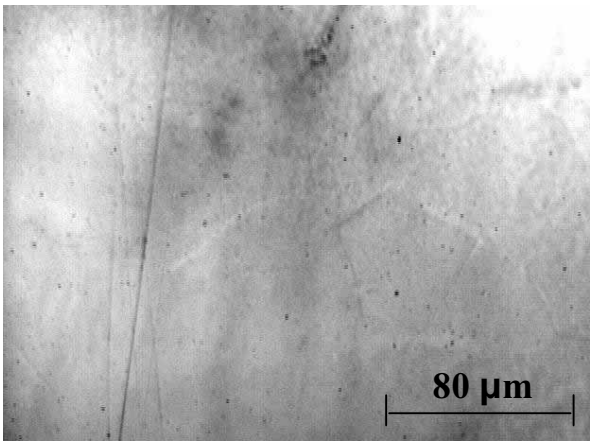


Campione 29: *faccia principale di base dopo il processo*

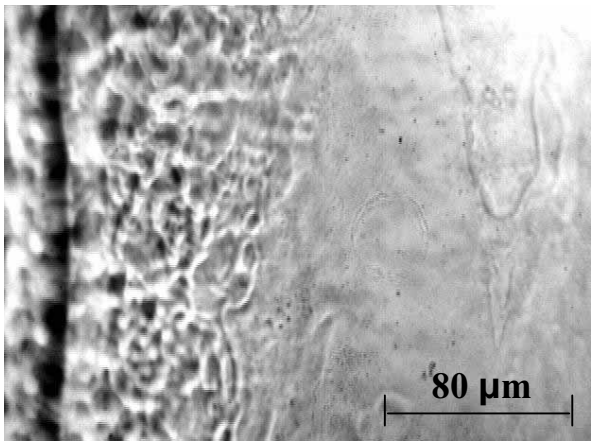
Lucidatura Standard



Campione 36: *faccia principale di base dopo il processo*

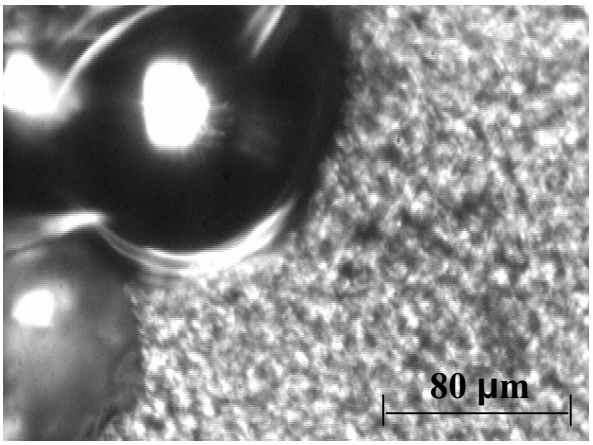


Campione 40: *faccia principale di base dopo il processo*

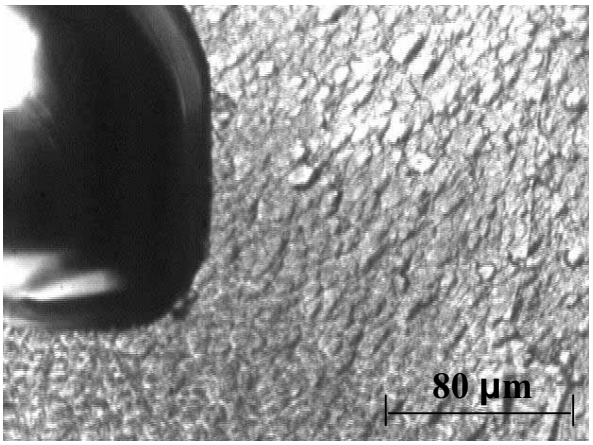


Campione 40: *interfaccia tra la zona non lucidata e la zona lucidata*

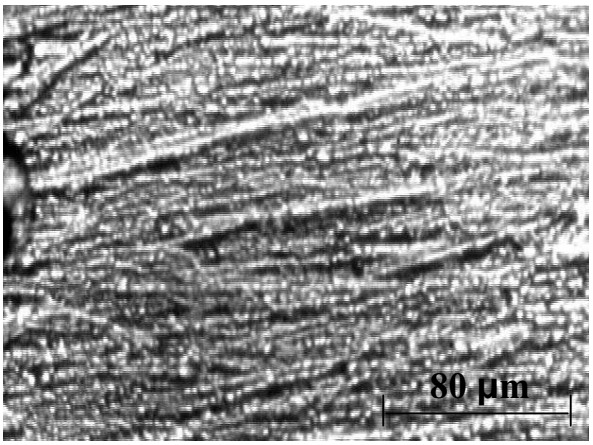
Prove con Perclorati di Alchilammonio in Acetonitrile



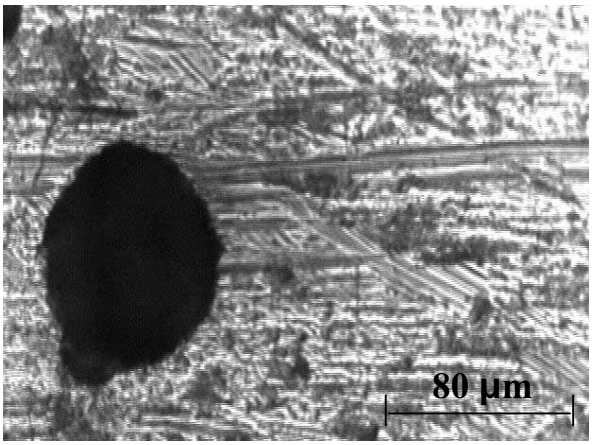
Campione 3: *faccia principale di base dopo il processo*



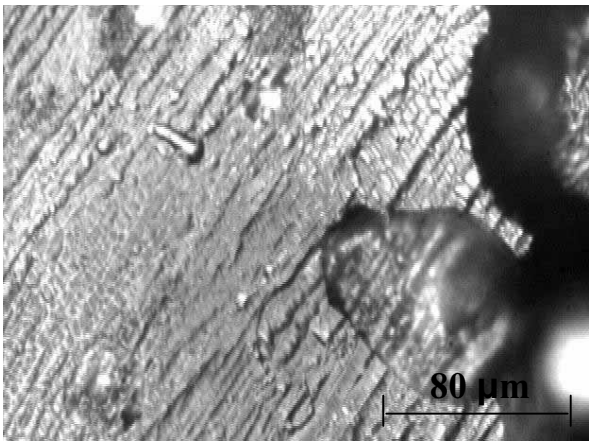
Campione 4: *faccia principale di base dopo il processo*



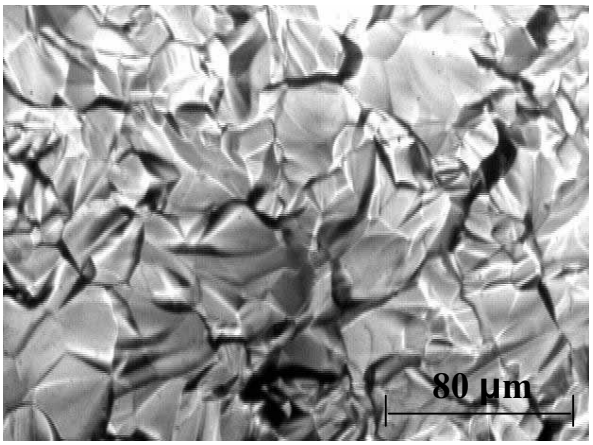
Campione 5: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 52: *faccia principale di base dopo il processo*

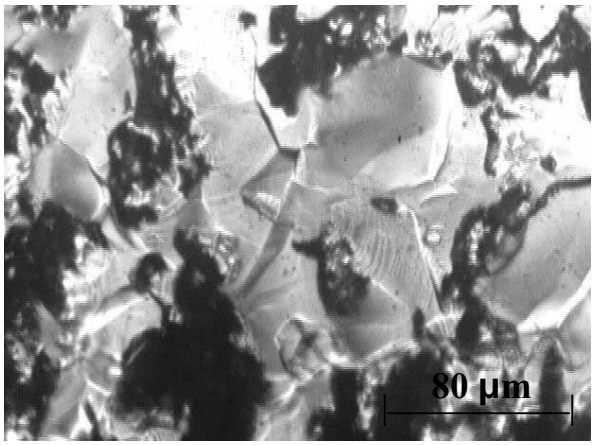


Campione 10: *faccia principale di base dopo il processo*

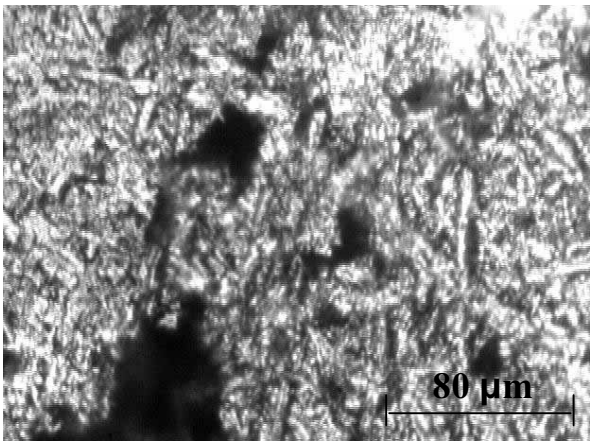


Campione 14: *faccia laterale dopo il processo*

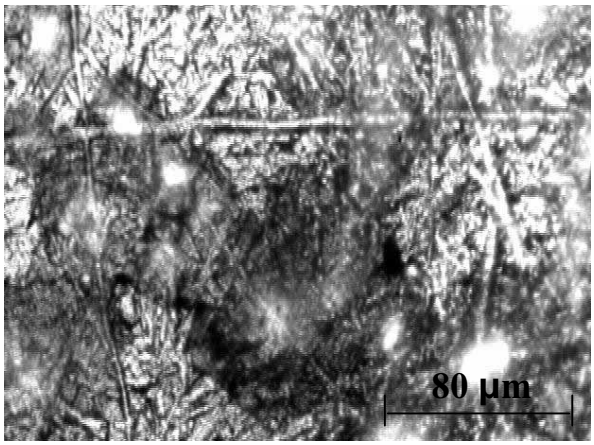
Prove con Perclorati di Alchilammonio in Acetonitrile



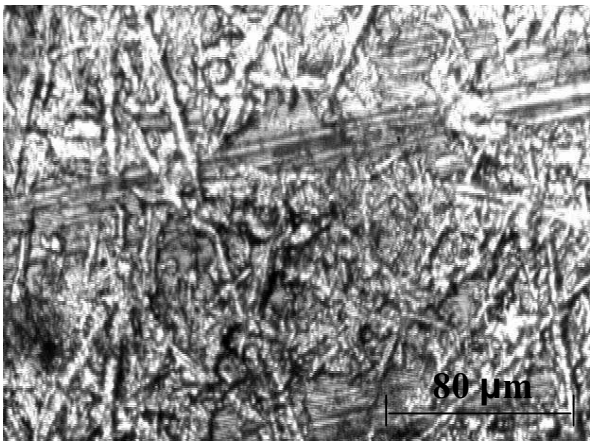
Campione 13: *faccia laterale dopo il processo*



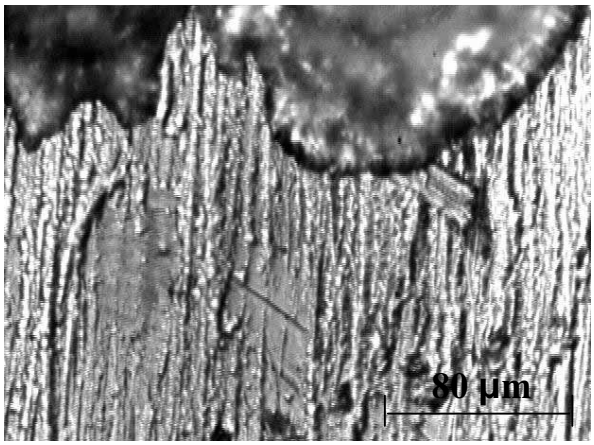
Campione 12: *faccia principale di base dopo il processo*



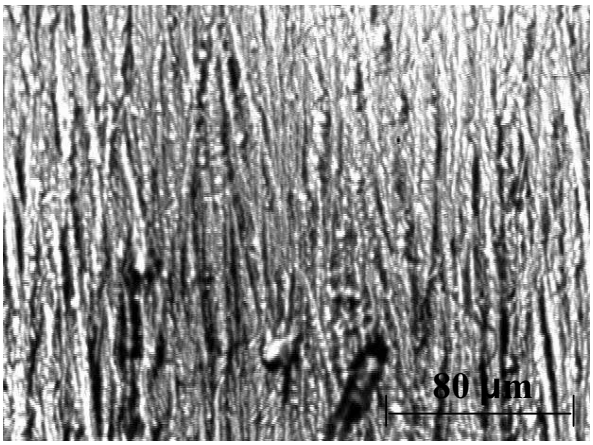
Campione 11: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 7: *faccia principale di base dopo il processo*

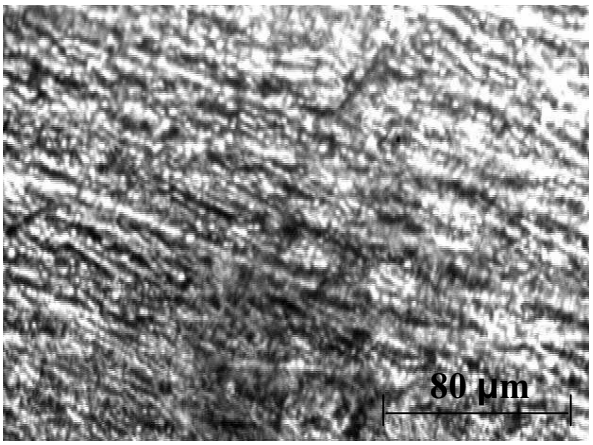


Campione 8: *faccia principale di base dopo il processo*

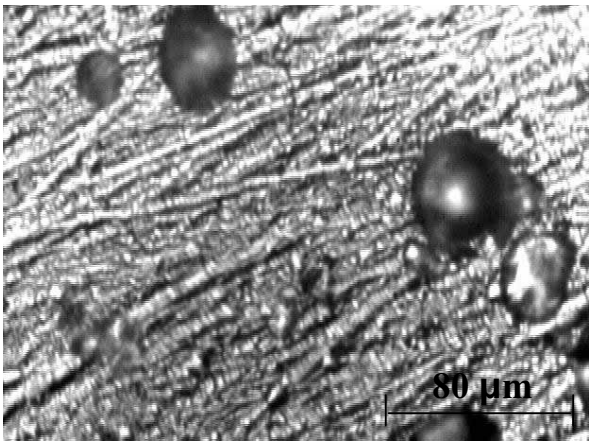


Campione 9: *faccia principale di base dopo il processo*

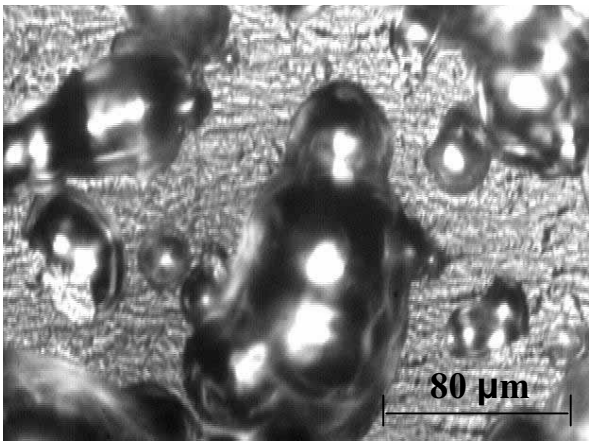
Prove con Perclorati in Dimetilformammide



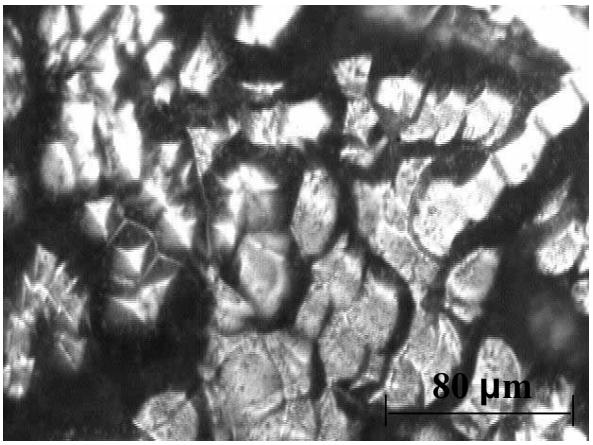
Campione 37: *faccia principale di base dopo il processo*



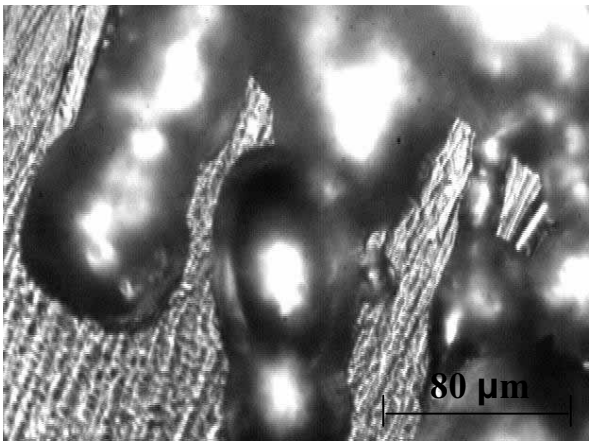
Campione 38: *faccia principale di base dopo il processo*



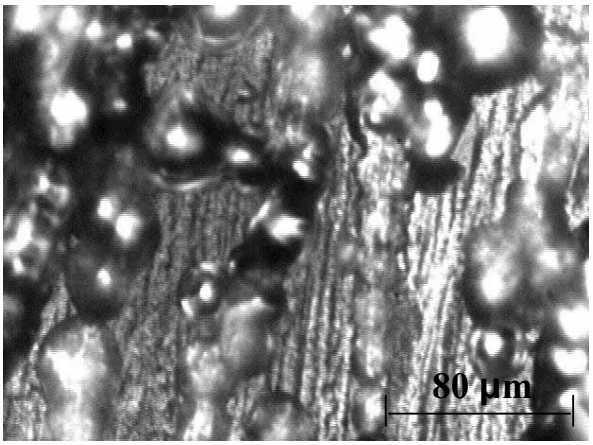
Campione 39: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 43: *faccia principale di base dopo il processo*

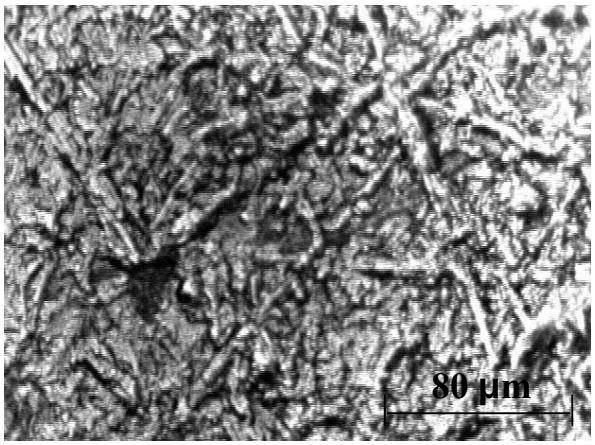


Campione 44: *faccia principale di base dopo il processo*

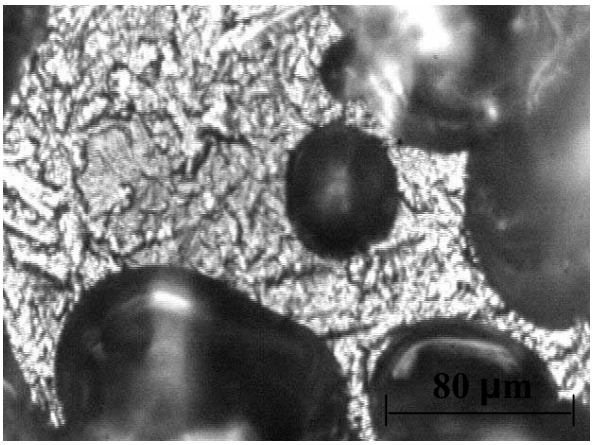


Campione 51: *faccia principale di base dopo il processo*

Prove con Perclorati in Dimetilformammide

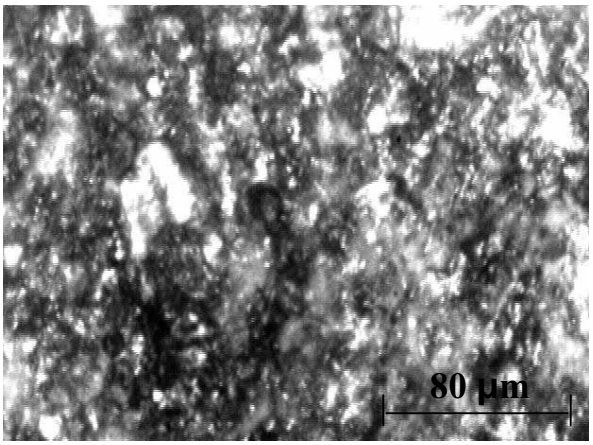


Campione 61: *faccia principale di base dopo il processo*

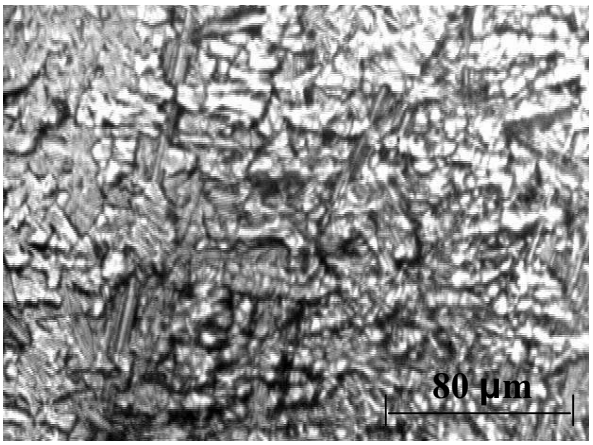


Campione 62: *faccia principale di base dopo il processo*

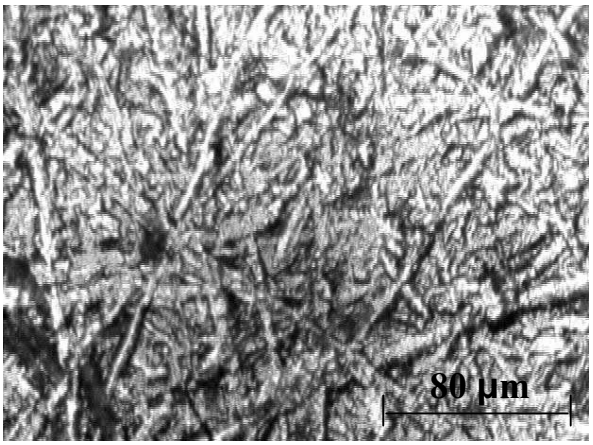
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



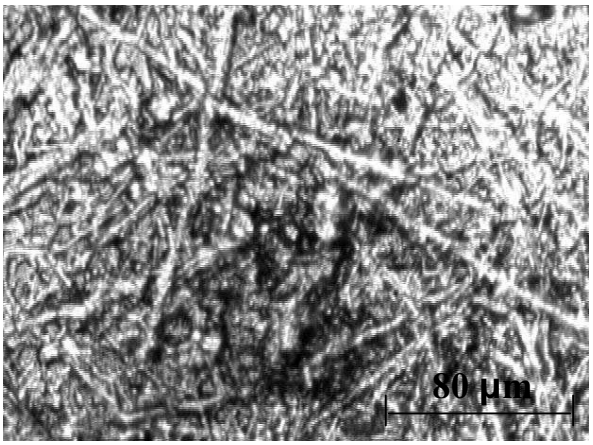
Campione 22: *faccia principale di base dopo il processo*



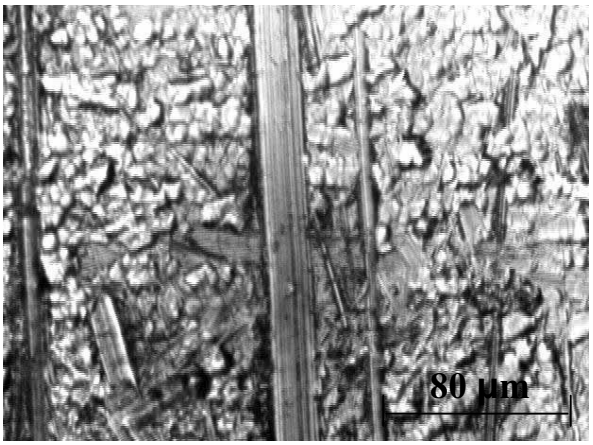
Campione 27: *faccia principale di base dopo il processo*



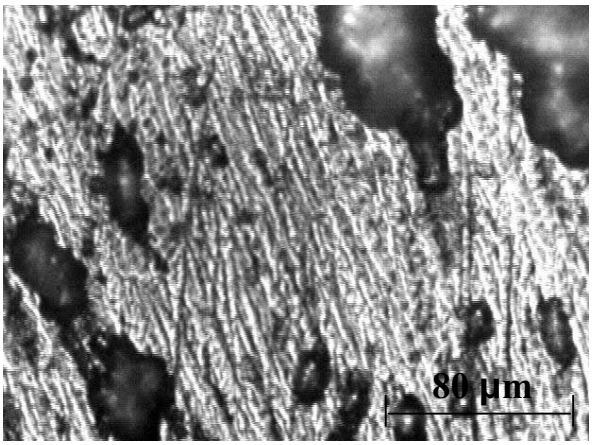
Campione 25: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 26: *faccia principale di base dopo il processo*

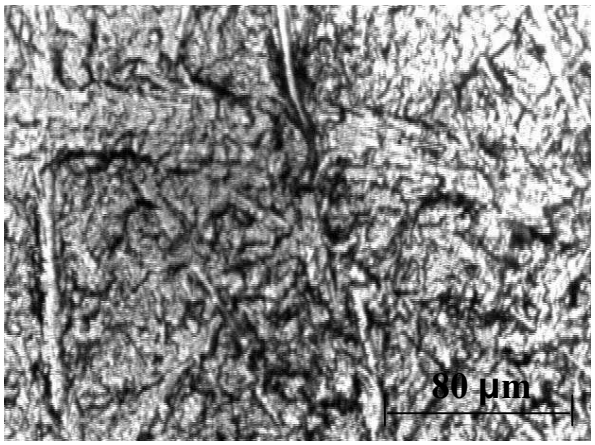


Campione 28: *faccia principale di base dopo il processo*

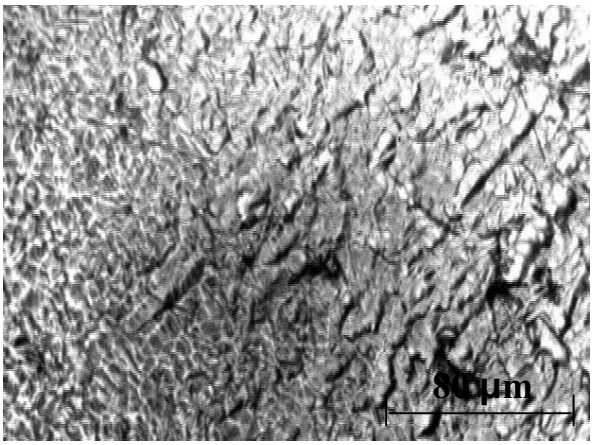


Campione 72: *faccia principale di base dopo il processo*

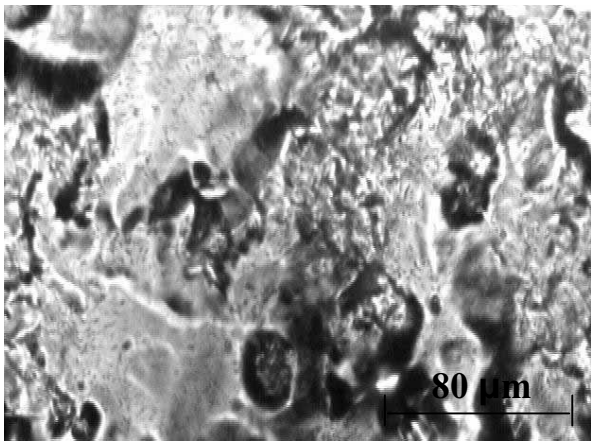
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



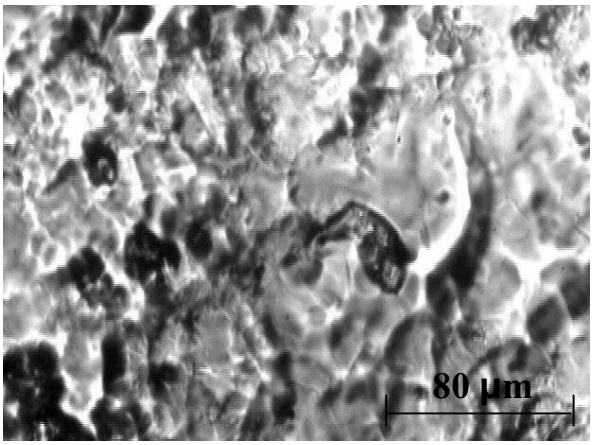
Campione 64: *faccia principale di base dopo il processo*



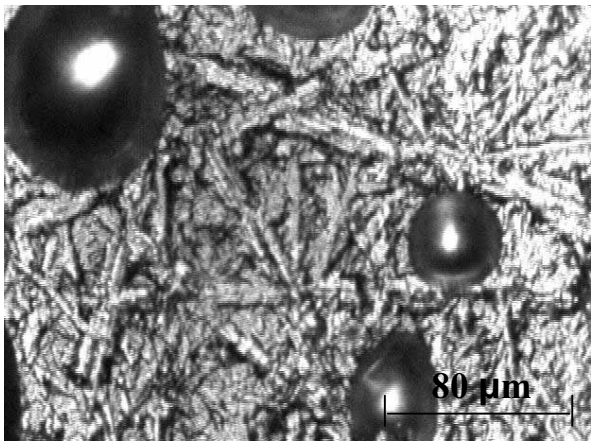
Campione 32: *faccia principale di base dopo il processo*



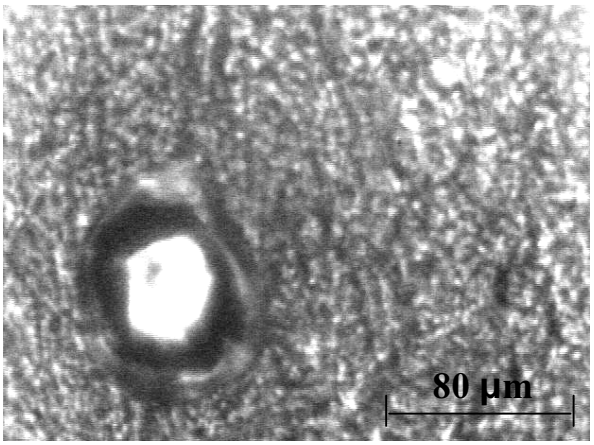
Campione 31: *faccia laterale dopo il processo*



Campione 30: *faccia principale di base dopo il processo*

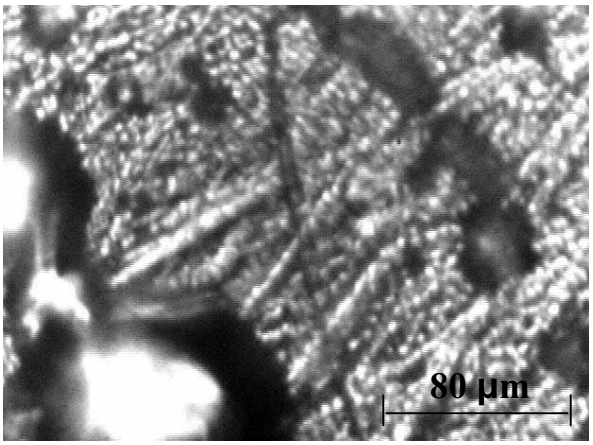


Campione 56: *faccia principale di base dopo il processo*

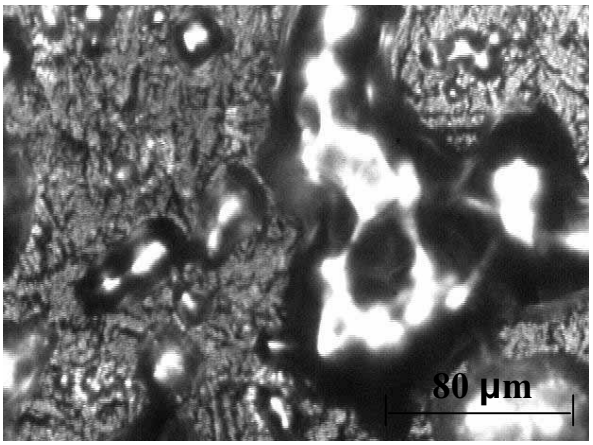


Campione 58: *faccia principale di base dopo il processo*

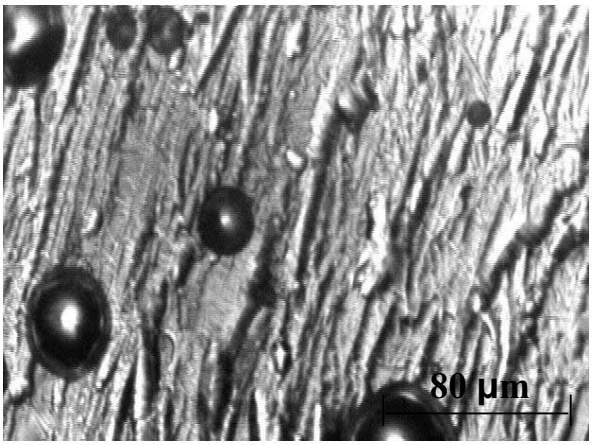
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



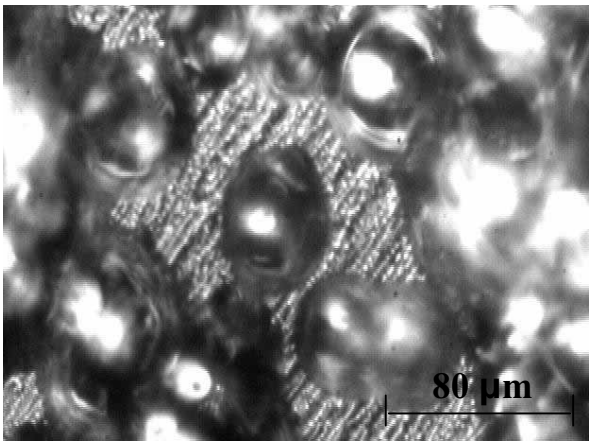
Campione 55: *faccia principale di base dopo il processo*



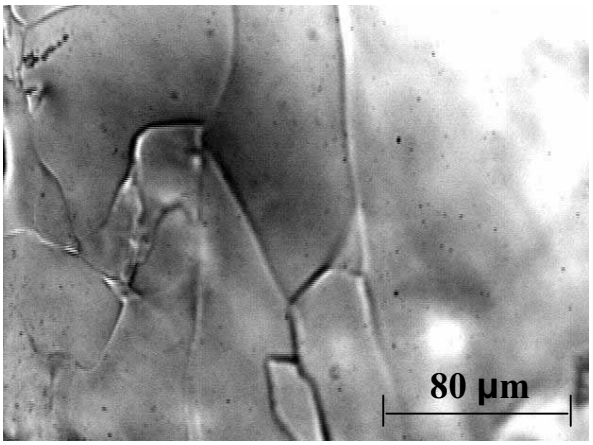
Campione 59: *faccia principale di base dopo il processo*



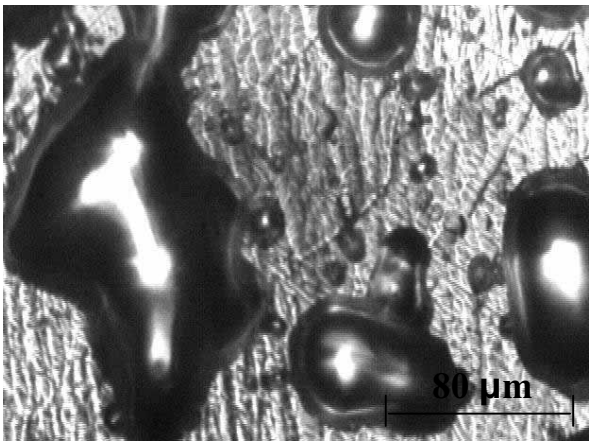
Campione 78: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 73: *faccia principale di base dopo il processo*

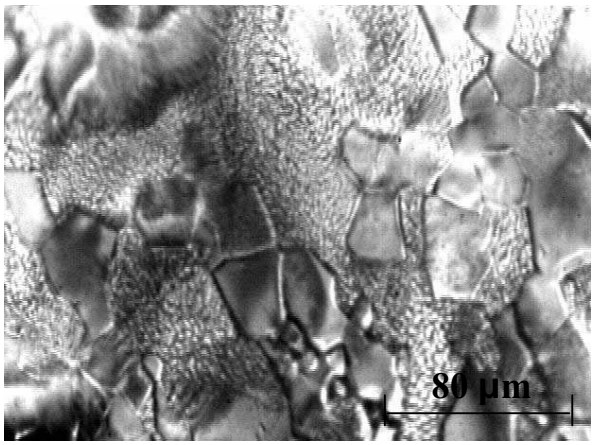


Campione 79: *faccia principale di base dopo il processo*

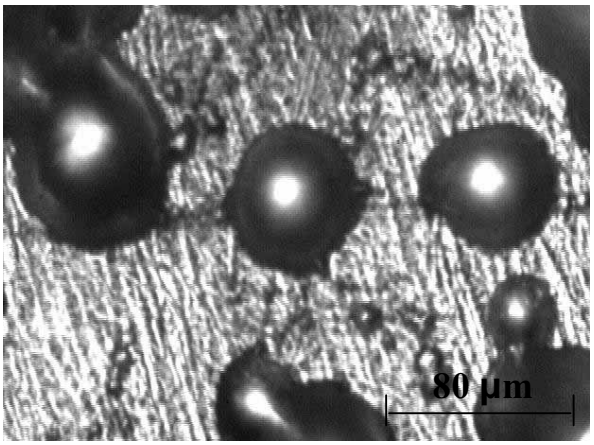


Campione 74: *faccia principale di base dopo il processo*

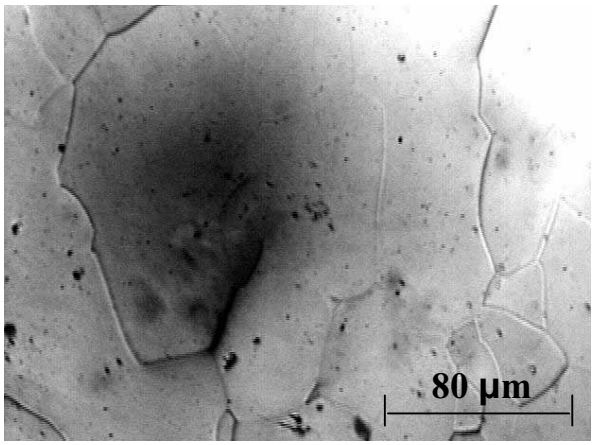
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



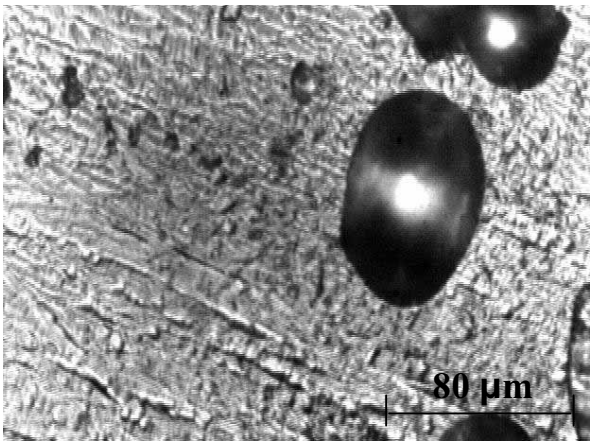
Campione 75: *faccia principale di base, in prossimità degli spigoli, dopo il processo*



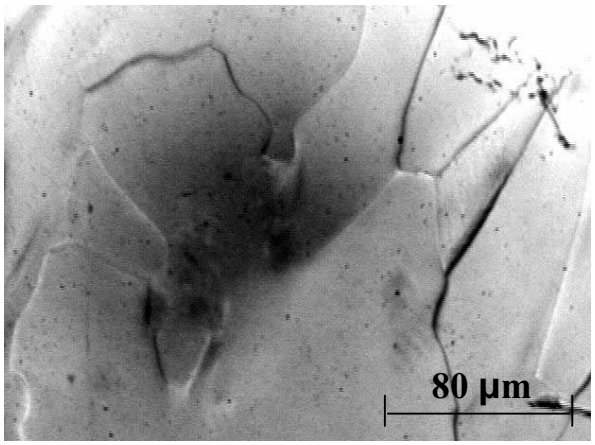
Campione 93: *faccia principale di base dopo il processo*



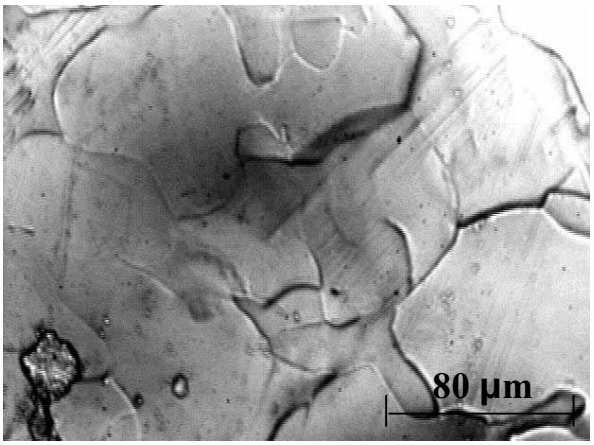
Campione 69: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 67: *faccia principale di base dopo il processo*

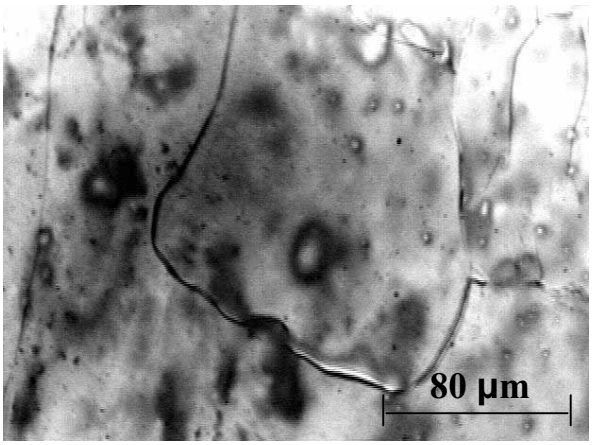


Campione 68: *faccia principale di base dopo il processo*

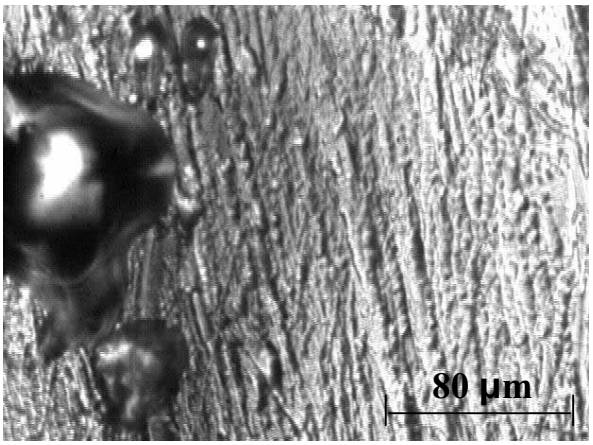


Campione 66: *faccia principale di base dopo il processo*

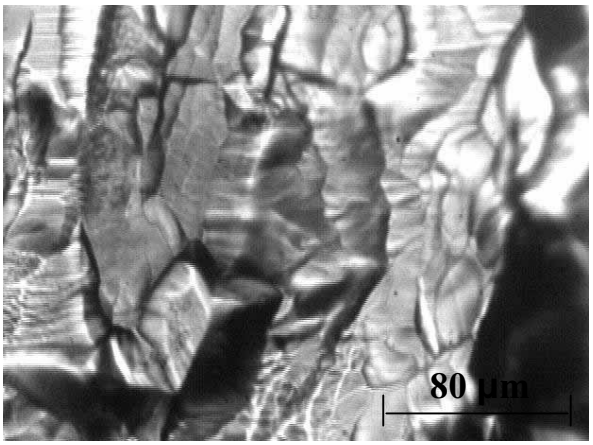
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



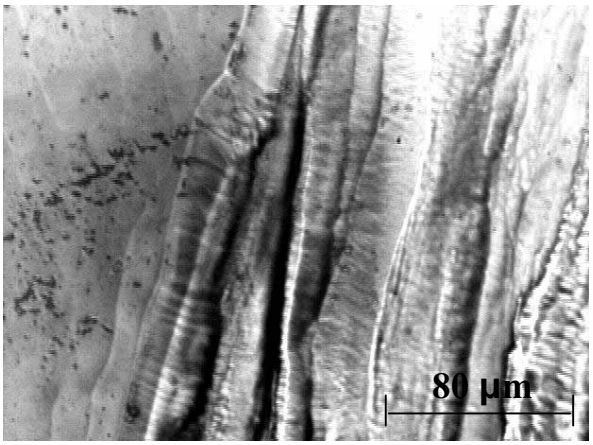
Campione 71: *faccia principale di base dopo il processo*



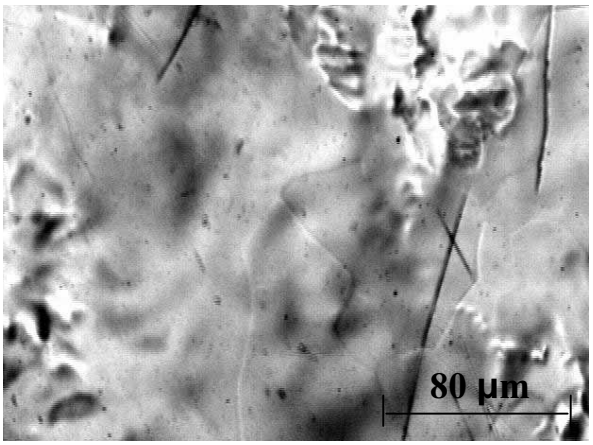
Campione 70: *faccia principale di base dopo il processo*



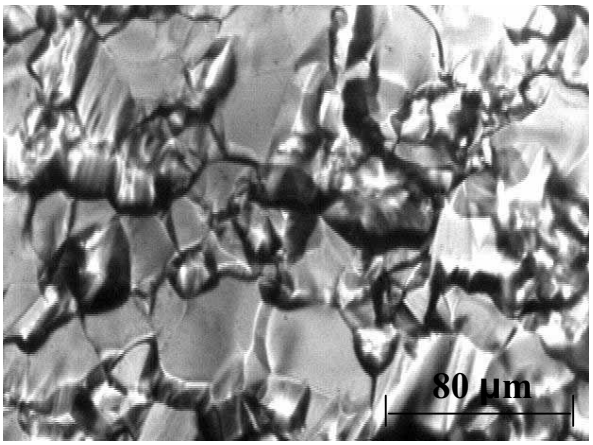
Campione 76: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 77: *faccia principale di base dopo il processo*

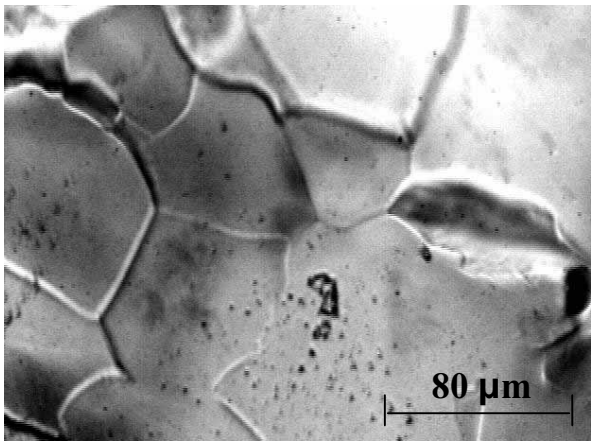


Campione 94: *faccia principale di base dopo il processo*

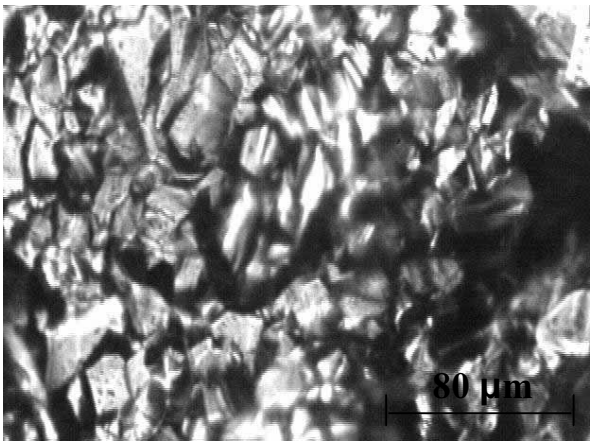


Campione 63: *faccia principale di base, in prossimità degli spigoli, dopo il processo*

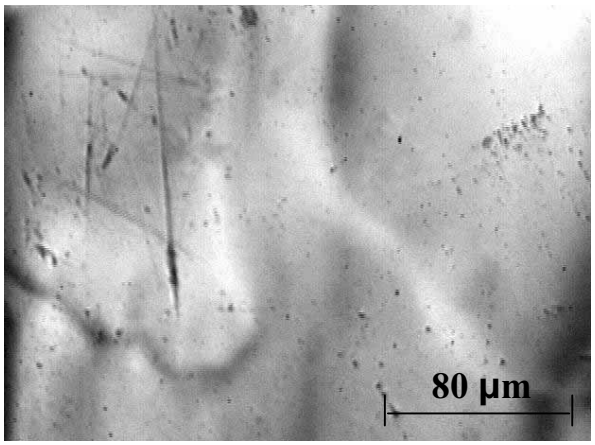
Prove con Liquidi Ionici UREA 2/Cloruro di Colina 1



Campione 65: faccia principale di base dopo il processo

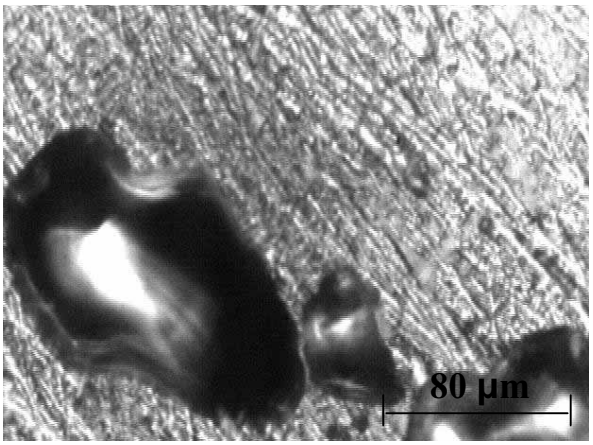


Campione 62 : *faccia principale di base dopo il processo*

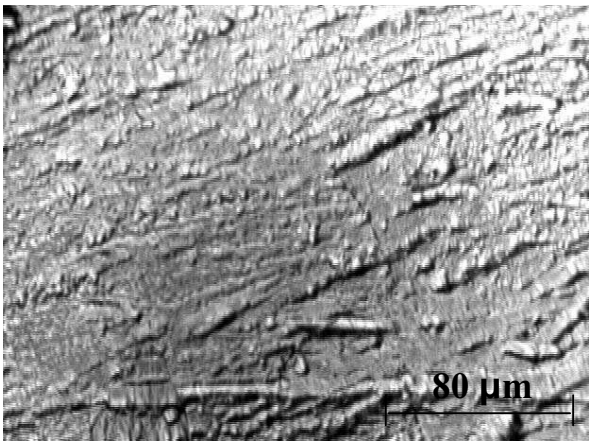


Campione 95: *faccia principale di base dopo il processo*

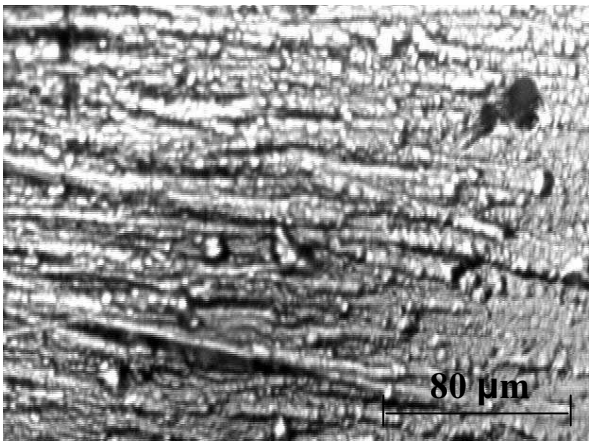
Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1



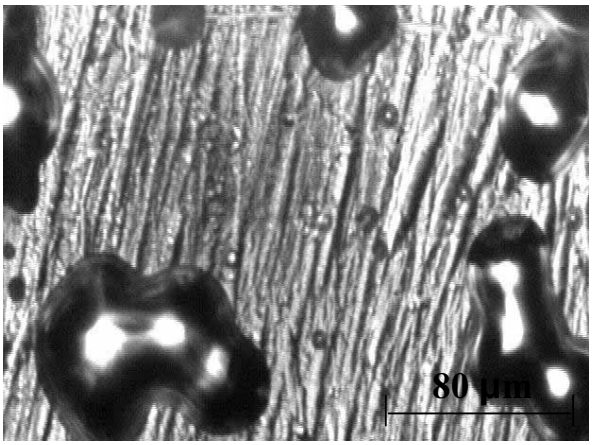
Campione 80: *faccia principale di base dopo il processo*



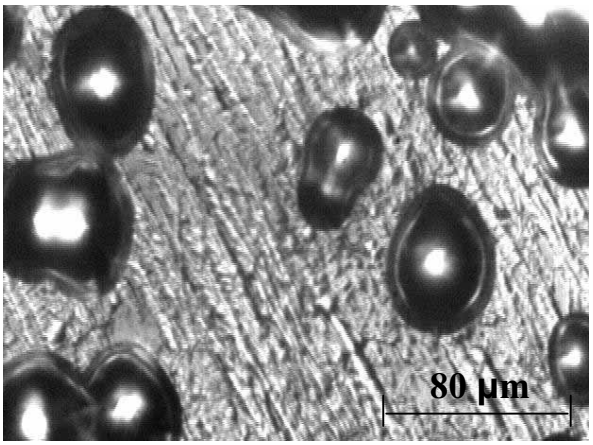
Campione 33: *faccia principale di base dopo il processo*



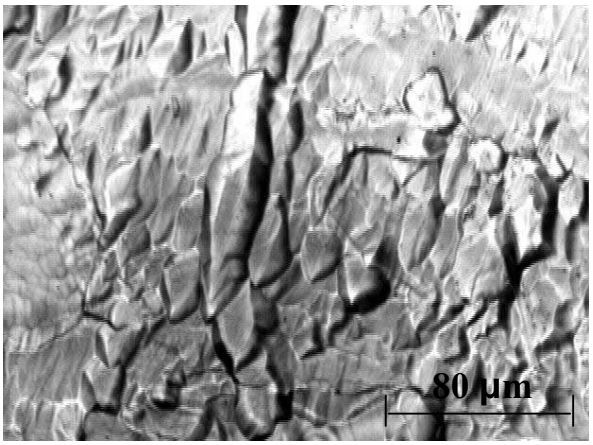
Campione 35: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 82: *faccia principale di base dopo il processo*

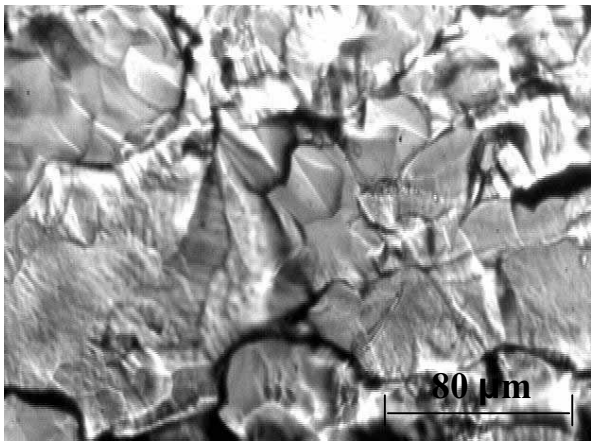


Campione 81: *faccia principale di base dopo il processo*

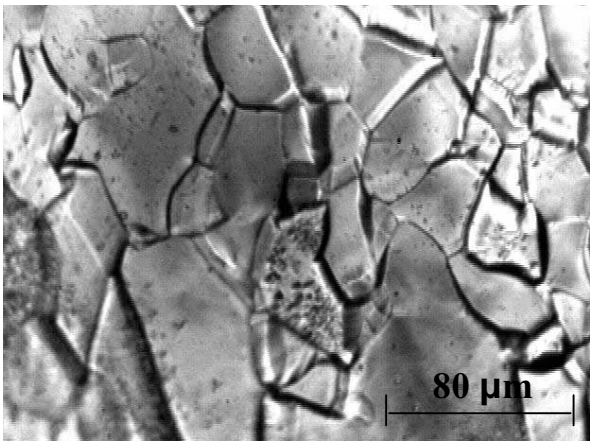


Campione 45: *faccia principale di base dopo il processo*

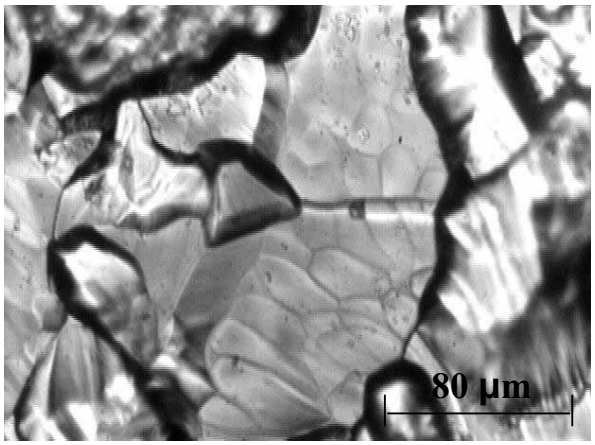
Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1



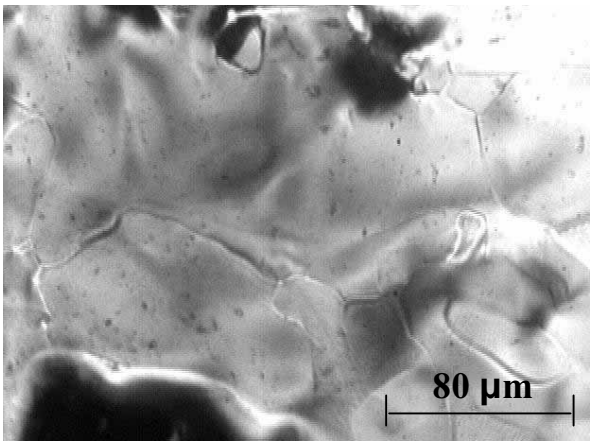
Campione 46: *faccia principale di base dopo il processo*



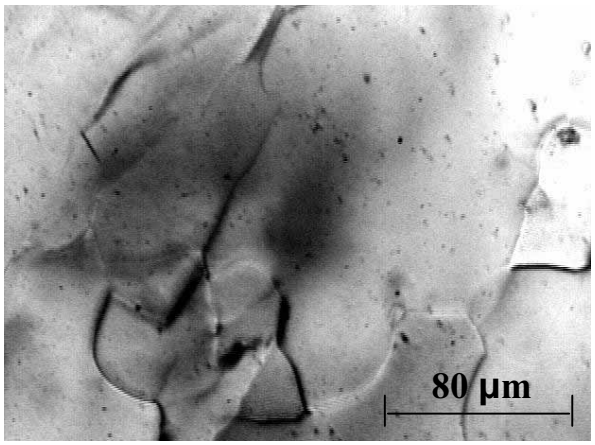
Campione 83: *faccia principale di base dopo il processo*



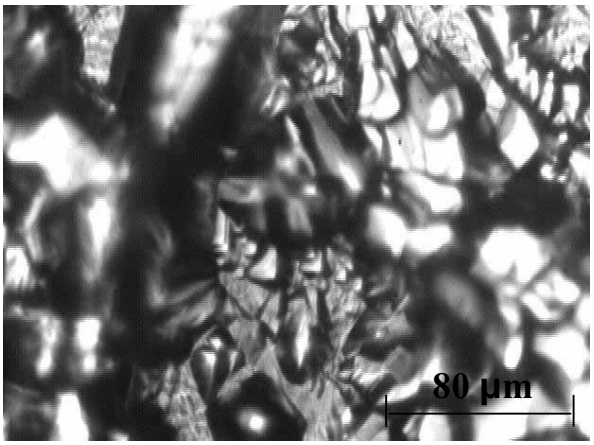
Campione 47: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 53: *faccia principale di base dopo il processo*

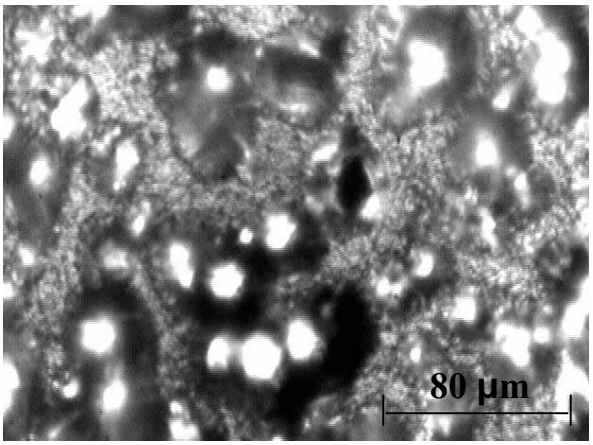


Campione 54: *faccia principale di base dopo il processo*

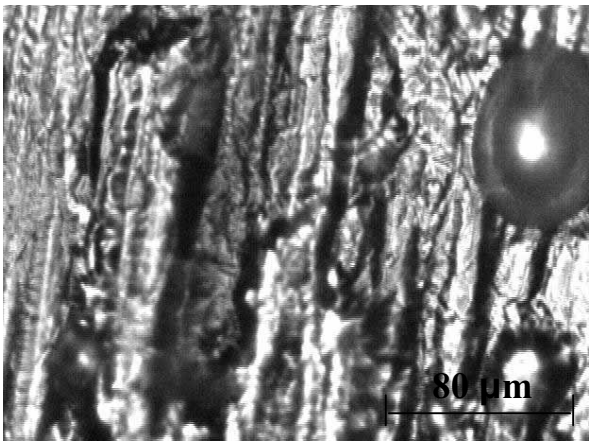


Campione 41: *faccia principale di base dopo il processo*

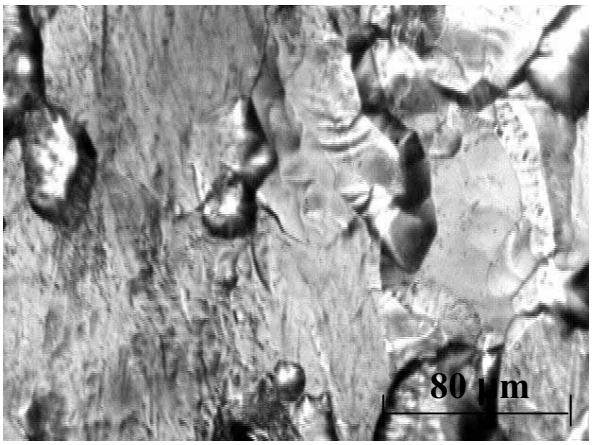
Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1



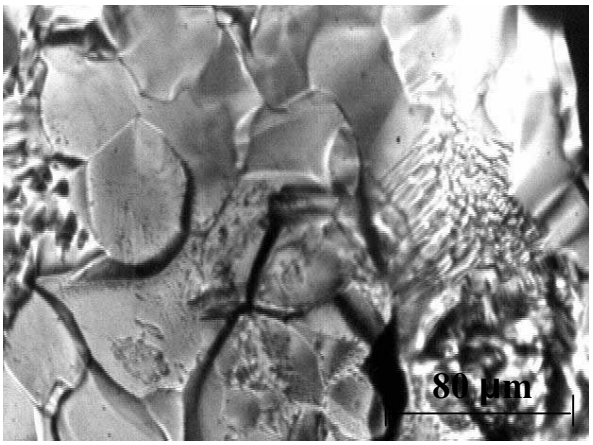
Campione 42: *faccia principale di base dopo il processo*



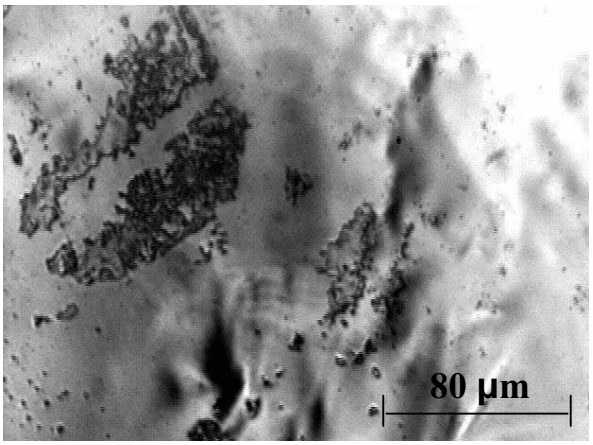
Campione 84: *faccia laterale dopo il processo*



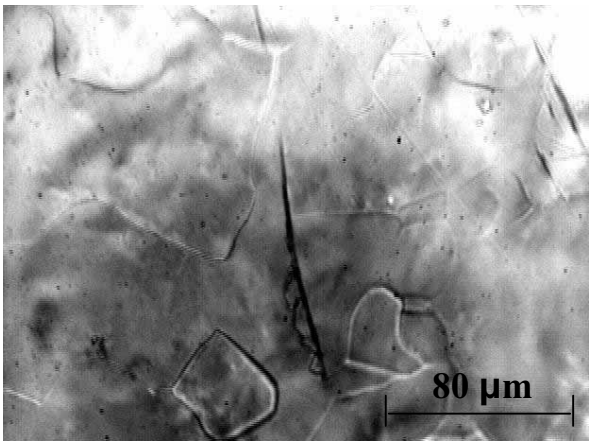
Campione 90: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 85: *faccia principale di base dopo il processo*

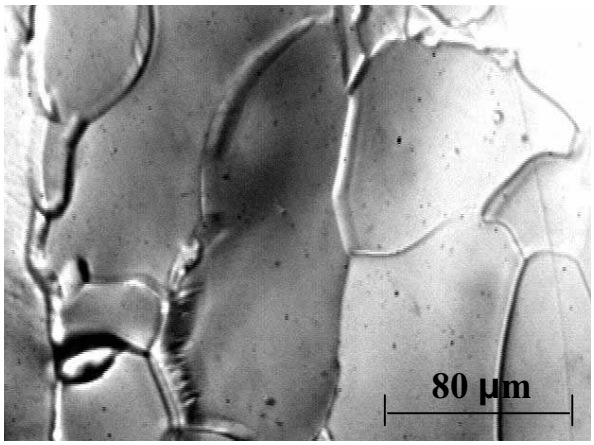


Campione 86: *faccia principale di base dopo il processo*

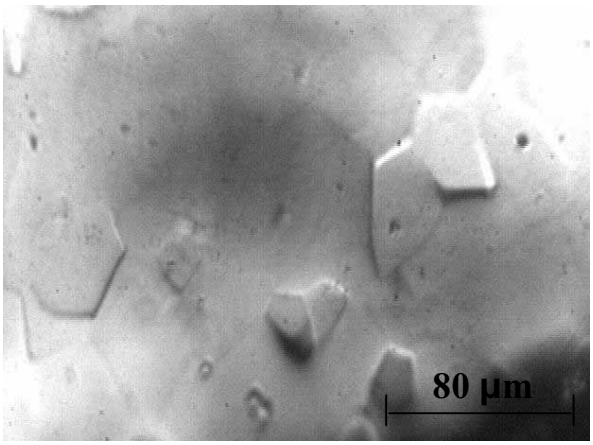


Campione 48: *faccia principale di base dopo il processo*

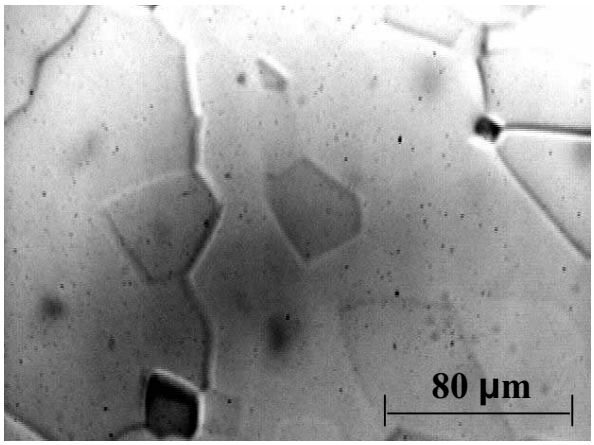
Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1



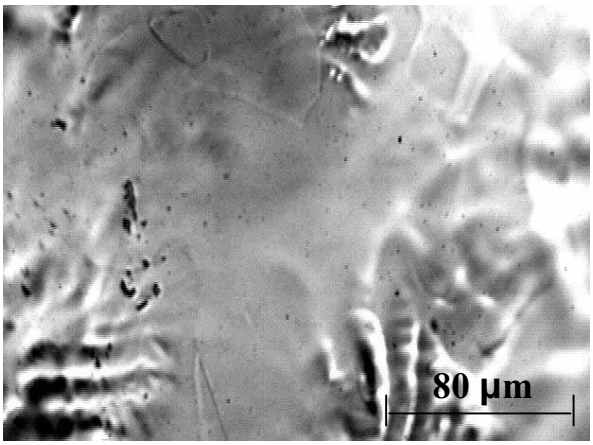
Campione 91: *faccia principale di base dopo il processo*



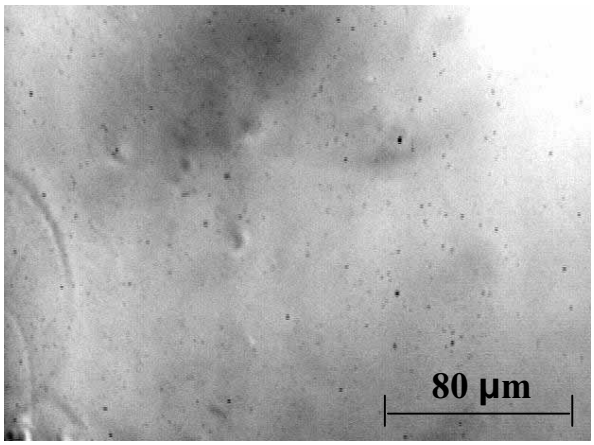
Campione 87: *faccia principale di base dopo il processo*



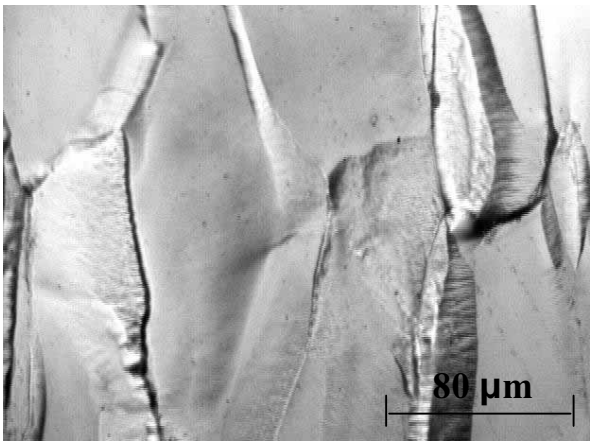
Campione 50: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 88: *faccia principale di base dopo il processo*

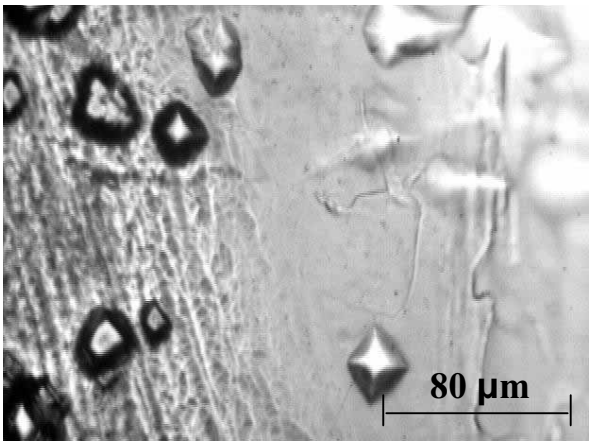


Campione 92: *faccia principale di base dopo il processo*

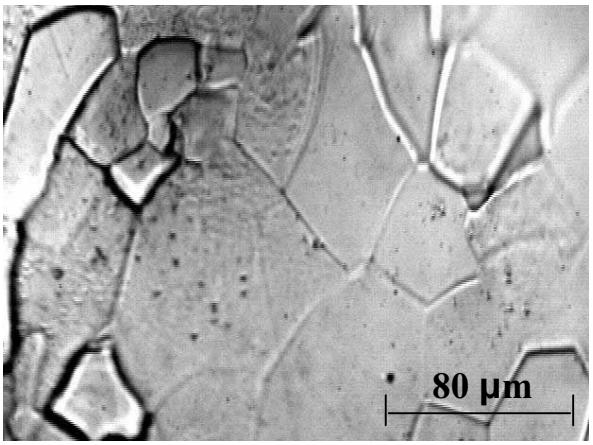


Campione 92: *interfaccia tra la zona non lucidata e la zona lucidata*

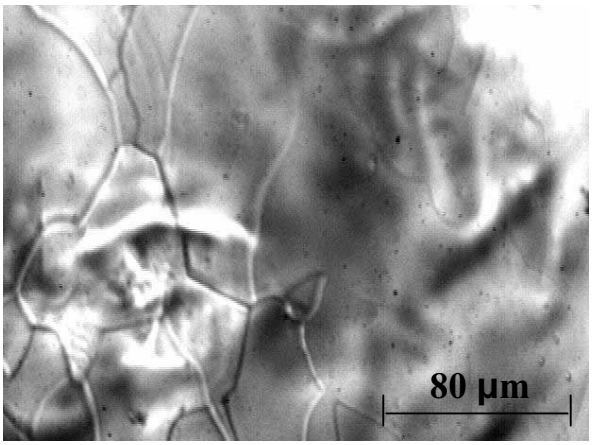
Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1



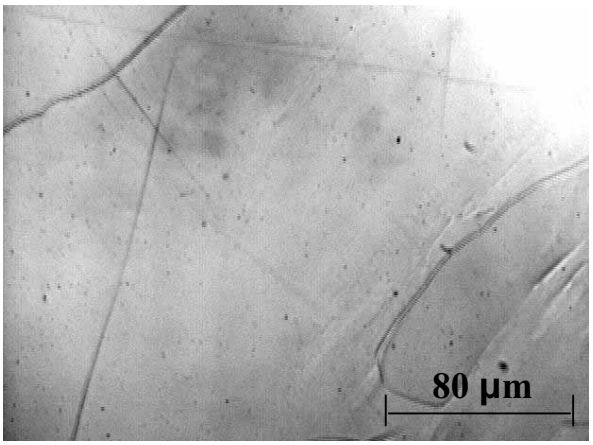
Campione 92: *interfaccia tra la zona non lucidata e la zona lucidata*



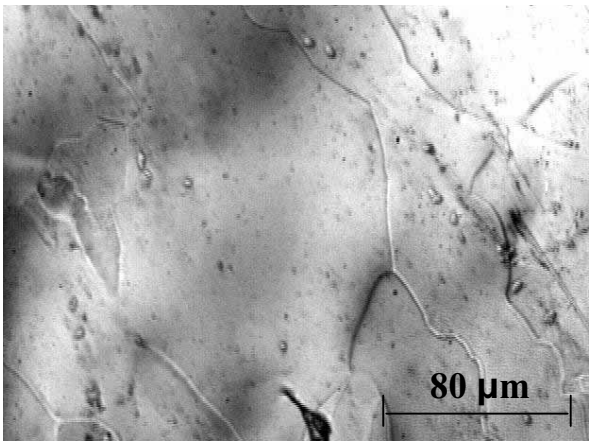
Campione 89: *faccia principale di base dopo il processo*



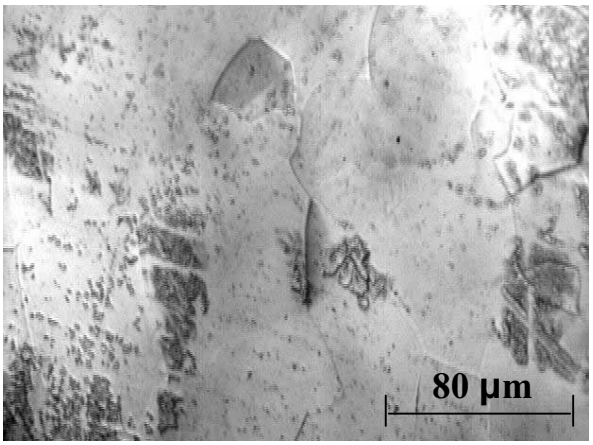
Campione 100: *faccia principale di base dopo il processo*



Campione 98: *faccia principale di base dopo il processo*

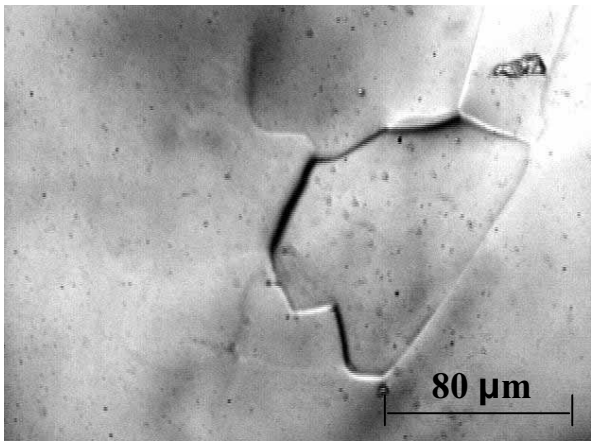


Campione 96: *faccia principale di base dopo il processo*



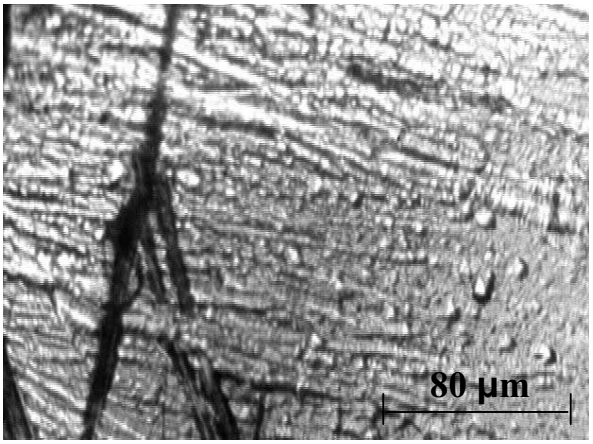
Campione 97: *faccia principale di base dopo il processo*

Prove con Liquidi Ionici UREA 3/Cloruro di Colina 1

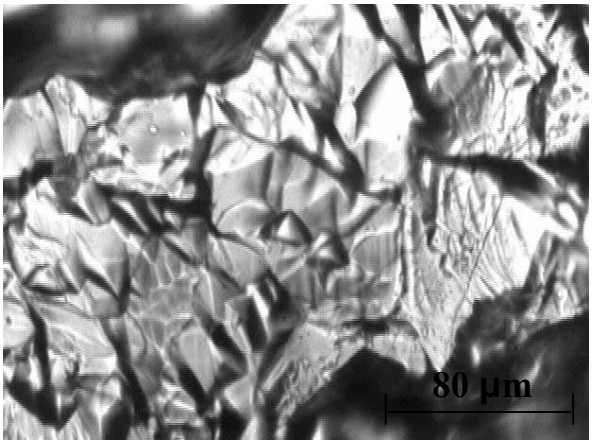


Campione 99: *faccia principale di base dopo il processo*

Prove con Liquidi Ionici UREA 4/Cloruro di Colina 1 e Urea Liquida

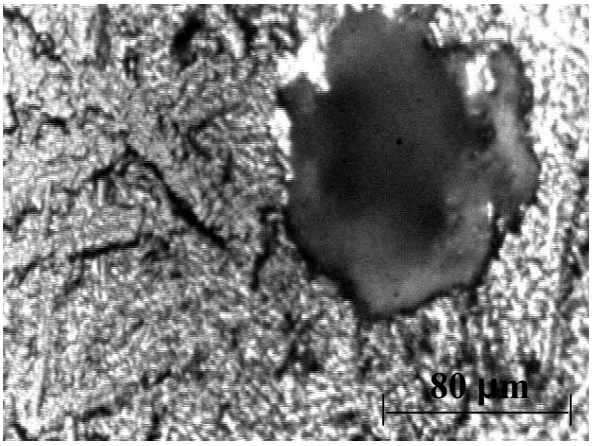


Campione 34: *faccia principale di base dopo il processo*

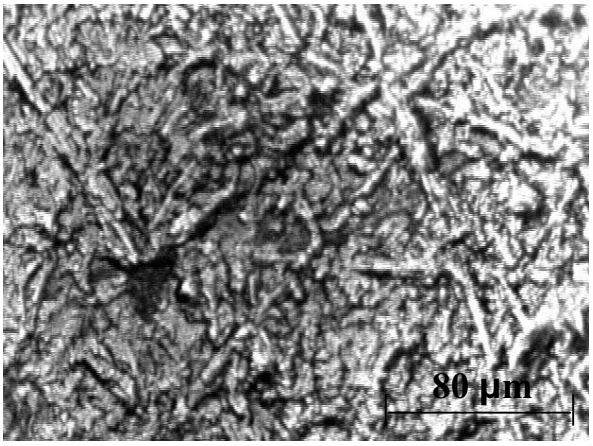


Campione 49: *faccia principale di base dopo il processo*

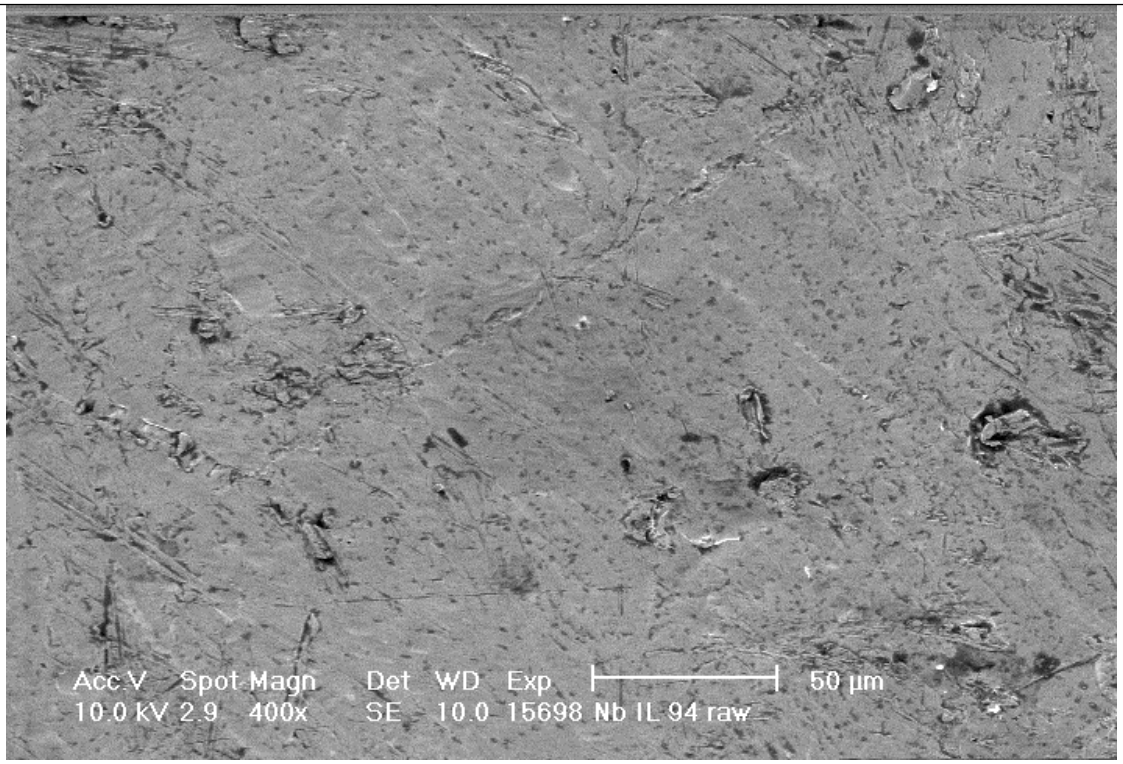
Prove con Liquidi Ionici Glicole 2/Cloruro di Colina 1



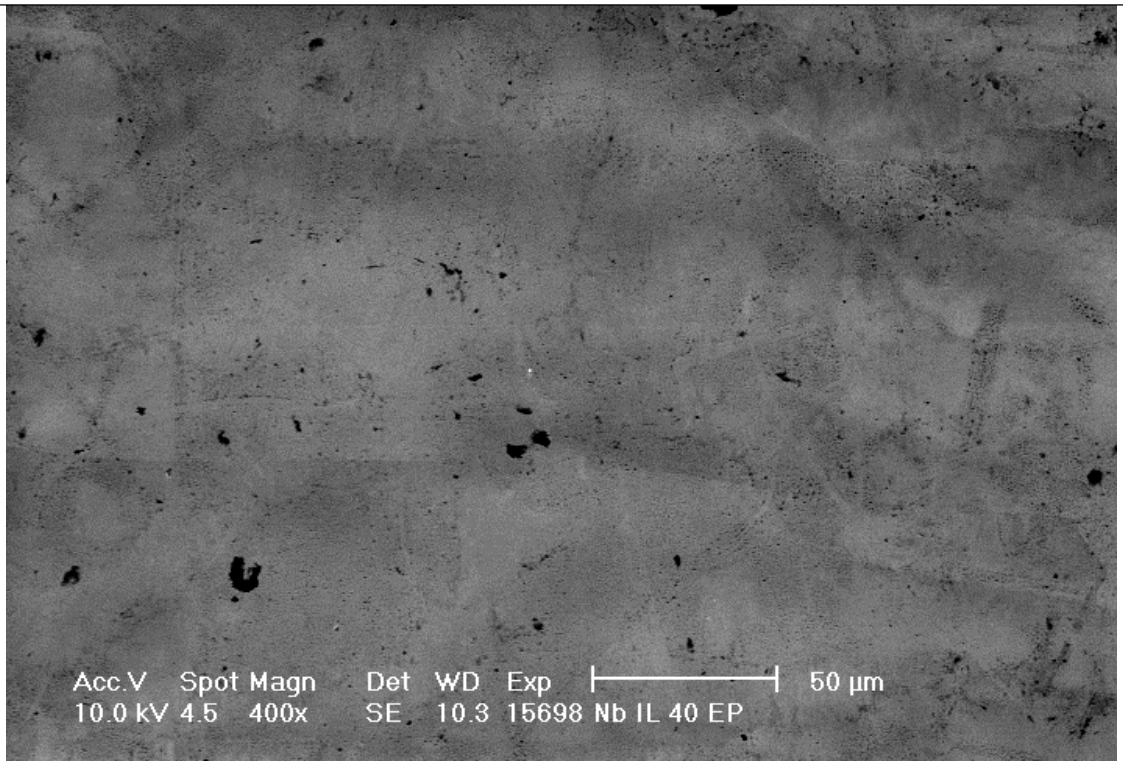
Campione 57: *faccia principale di base dopo il processo*



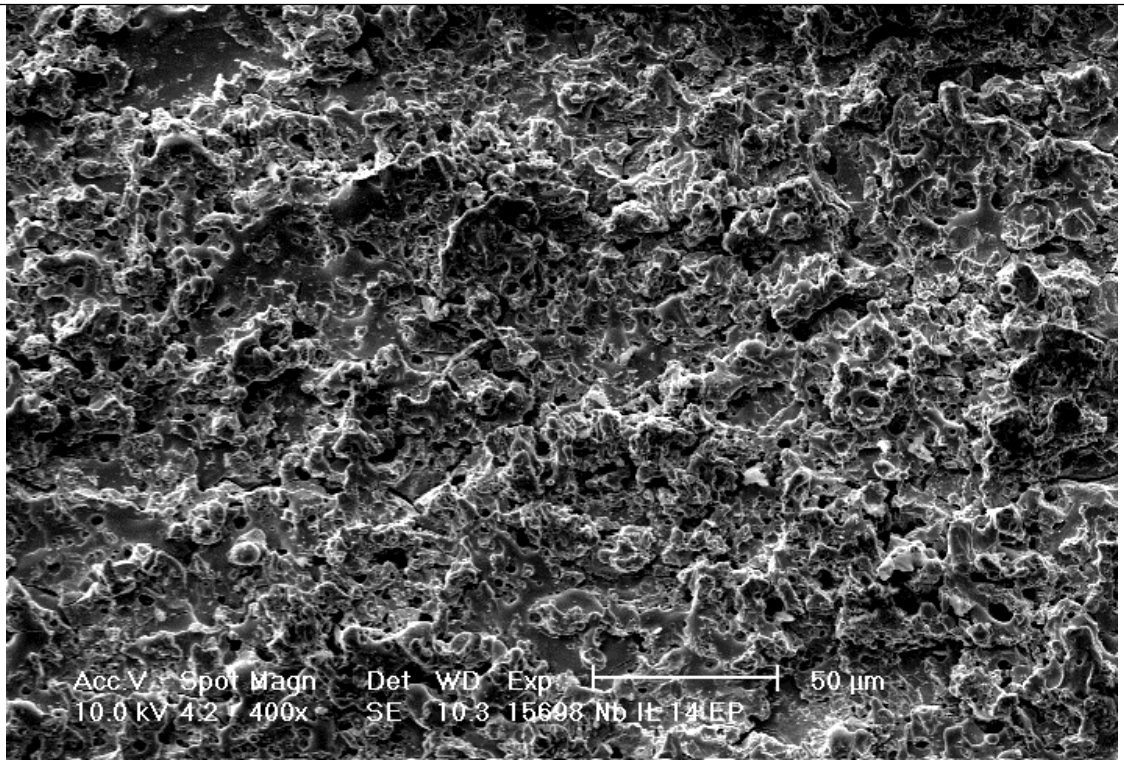
Campione 60: *faccia principale di base dopo il processo*



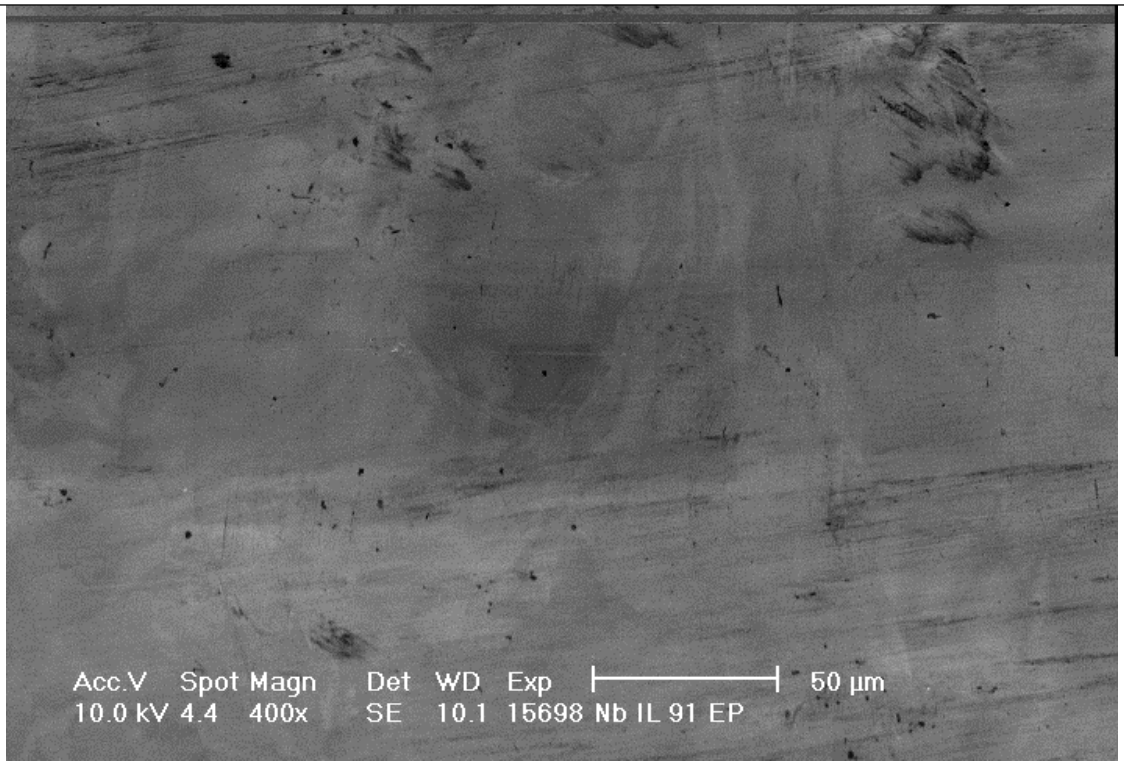
Superficie non trattata



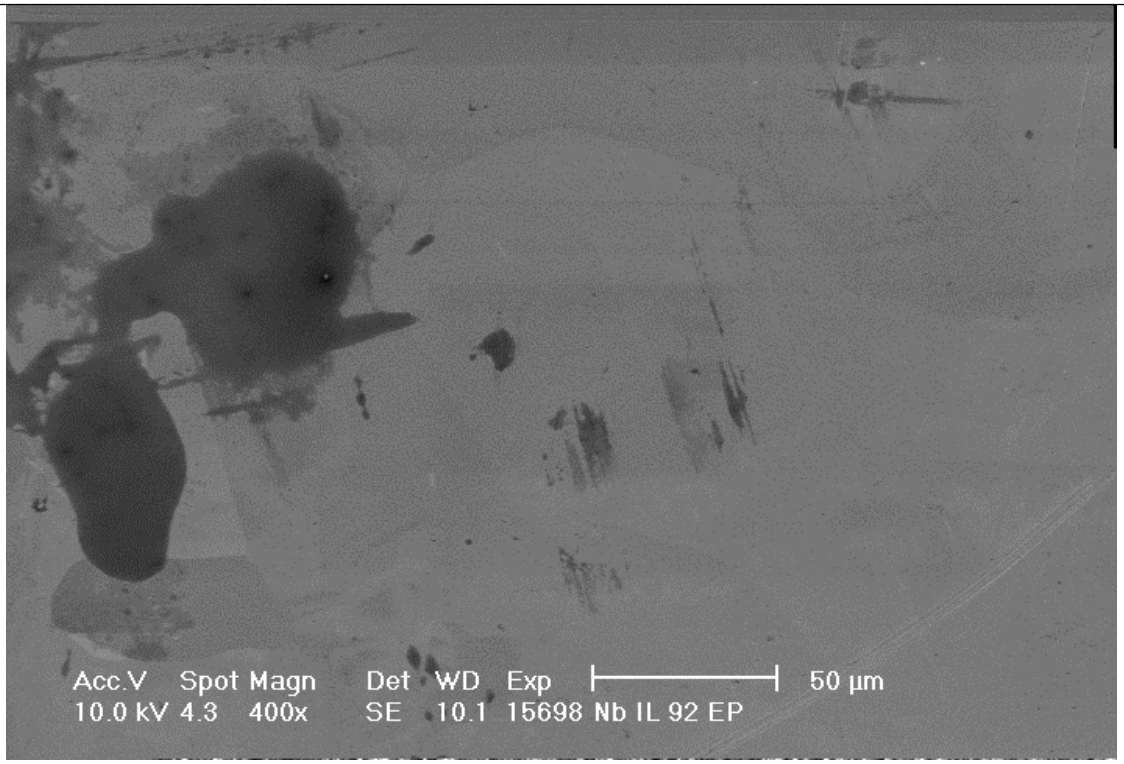
Campione 40: *Elettrolucidatura Standard*



Campione 14: *CH_3CN Distillato + $(CH_3(CH_2)_3)_4NClO_4$ 50 mM (-9 °C; 45 mA/cm^2).*



Campione 91: *urea/cloruro di colina 3/1 + cloruro di ammonio 5 g/L (190 °C; 150 mA/cm^2).*



Campione 92: *urea/cloruro di colina 3/1 + cloruro di ammonio 10g/L (190 °C; 200 mA/cm^2).*

Le immagini SEM del campione 91 e 92 evidenziano chiaramente che la superficie ottenuta è piatta, ugualmente a quella che si è ottenuta con il campione 40 con l'elettrolucidatura standard. Le superfici appaiono inoltre esenti da bordi di grano tuttavia, in altre zone dello stesso campione, sono presenti dei punti in cui la lucidatura è difettosa. Possiamo ipotizzare che questi difetti siano legati ai parametri di processo, ed in particolare alla disomogeneità dell'agitazione, che potrebbe tra l'altro portare ad un'inalzamento localizzato della temperatura. Tra le soluzioni, oltre l'ovvia ottimizzazione dell'agitazione, si potrebbe pensare all'uso di un potenziale pulsato come avviene in alcuni processi di microfabbricazione[70].

4 CONCLUSIONI

Nel trattamento delle cavità è difficile decidere cosa privilegiare tra: rugosità, brillantezza, velocità di etching, sicurezza e costo. In questo lavoro di tesi si è cercato di migliorare in primo luogo la sicurezza e in secondo il costo.

Il risultato ottenuto con il liquido ionico urea/cloruro di colina 3/1 + cloruro di ammonio 10 g/L ottenuto a 190 °C con densità di corrente 200 mA/cm^2, pur non essendo ottimale dal punto di vista della lucidatura finale, è molto promettente. Inoltre, una volta ottimizzato, rappresenterebbe un notevole vantaggio per la sicurezza, urea e cloruro di colina sono infatti reagenti certamente meno pericolosi dell'acido fluoridrico.

Questa soluzione comporterebbe anche una riduzione sostanziale del tempo di trattamento, infatti il valore di velocità di dissoluzione 2.568 μm/min è notevolmente superiore a quello ottenuto da Dealyen di 0.646 um/min. Ne deriverebbe anche un ulteriore vantaggio ovvero la diminuzione del costo del processo.

Per quel che riguarda il problema dello sviluppo di idrogeno osservato al catodo, questo può essere agevolmente risolto con un set-up verticale come già proposto da Geng et Al[71].

Alcune considerazioni possono essere fatte analizzando i valori dei raggi ionici o termochimici degli ioni riportati in tabella 4.1. Le dimensioni dello ione idrossile OH^- e fluoruro F^-, componenti fondamentali di parecchi bagni di elettrolucidatura per niobio, sono simili, è quindi ragionevole supporre che questo sia un parametro chiave nella rottura dell'ossido da parte dell'agente complessante. Possiamo quindi ipotizzare che anche l'amiduro NH_2^-, il cianato CNO^- e il nitrito NO_2^-, presentando dimensioni confrontabili con gli ioni su menzionati, siano dei possibili candidati per una prova di elettrolucidatura.

Tabella 4.1: Raggi ionici o termochimici

Ione	Raggi Ionici o Termochimici (Å)
F^-	1.33
Cl^-	1.81
O^{2-}	1.40
OH^-	1.40
NH_2^-	1.30
CNO^-	1.59
NO_2^-	1.55
Nb^{5+} (Oh)	0.78

Nei sistemi analizzati l'acqua era presente, nella maggior parte degli esperimenti, in tracce ed ogni possibile discussione sul suo ruolo è superflua. Quel che è certa è l'importanza che ricopre nei tradizionali bagni per elettrolucidatura[72]. A questo scopo sarebbe utile stabilirne la percentuale nei liquidi ionici utilizzati ed eventualmente fare degli studi variandone la concentrazione.

Per giustificare i risultati ottenuti talora con i campioni preparati per elettroerosione possiamo ipotizzare che durante il taglio, la faccia che durante la successiva elettrolucidatura è più resistente al processo sia pirolizzata o sia ricoperta da uno strato di ossido con uno spessore superiore alle altre facce. Come è noto infatti la velocità di crescita dell'ossido è fortemente influenzata dal tipo di trattamento e dall'ambiente, ed è correlata sia con la diversa struttura cristallina, sia con la diversa composizione locale dell'ossido. La struttura del pentossido di niobio (Nb_2O_5) microcristallino-amorfo è molto particolare e può presentare parecchi arrangiamenti grazie a una distribuzione quasi regolare dei difetti[73]. L'incorporazione di altri atomi in questi siti è facile e porta ad una parziale stabilizzazione di queste particolari strutture.

I risultati preliminari ottenuti da questo studio mostrano che i campioni trattati con i liquidi ionici sono migliori dei campioni che si ottengono usualmente con il BCP, e comparabili con quelli ottenibili con l'elettrolucidatura standard (vedi Fig. 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4). L'aumento della temperatura favorisce il processo probabilmente perchè destabilizza il pentossido di niobio.

Infine, non è stato possibile definire chiaramente se l'elettrodo di acciaio e di platino siano o no equivalenti. L'idea generale è che l'elettrodo di platino sia migliore vista la sua inerzia chimica perciò si potrebbe testarlo una volta definiti i parametri di processo con l'elettrodo di acciaio. Se il platino fosse migliore come catodo rispetto a quello di acciaio si potrebbe ovviare al costo usando, anzichè elettrodi di platino, elettrodi di altro materiale rivestiti di platino.

Fig. 5.1**:** *Campione 91*

Fig. 5.2**:** *Campione 91*

Fig. 5.3**:** *Campione 92*

Fig. 5.4**:** *Campione 92*

BIBLIOGRAFIA

[1] Kinter, M. L. *J. Appl.Phys.* **1970***, 41*, 828.

[2] Kako, E. *9th Workshop on RF Superconductivity* **1999**, 179.

[3] Kutzelnigg, G. *Metalloberflache*, **1951**, *3*, 867.

[4] Weiner, R. *Metalloberflache*, **1973**, *27*, 441.

[5] Figour, H.; Jacquet, P. A. *French Patent no. 707526,* 1930.

[6] Jacquet, P. A. *Nature* **1935**, *135*, 1076.

[7] Jacquet, P. A. *Trans. Eletrochem. Soc.* **1936**, *69*, 639.

[8] Jacquet, P. A. *Metal Finishing* **1949**, *5-6*, 48-83.

[9] Elmore, W. C. *J. Appl. Phys.* **1939**, 724; Elmore, W. C.; *J. appl. Phys.* **1940**, 799

[10] Hoar, T. P.; Mowat, J. A. S. *Nature* **1950**, *64*, 165.

[11] Hoar, T. P.; Farthing, T. W. *Nature* **1952**, *324*, 169.

[12] Hoar, T. P.; Mears, D. C.; Rothwell, G.P. *Corros. Sci.* **1967**, *5*, 279.

[13] Hoar, T. P. *Corros. Sci.* **1967**, *7*, 341.

[14] Epelboin, I. *Proc. Surf.* **1966**, *66*, 161.

[15] Epelboin, I. *Z . E lektrochemie* **1958**, *62*, 813.

[16] Edwards, J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *100*, 189C.

[17] Edwards, J. *J. Electrodeposition Techn. Soc.* **1952**, *28*, 133.

[18] Wagner, C. *J. Electrochem. Soc.* **1954**, *101*, 225.

[19] Tousek, J. *Electrochimica Acta* **1977**, *47*, 22.

[20] Tousek, J. *Corros. Sci.* **1975**, *15*, 113.

[21] Gabe, D. R. *Corros. Sci.* **1973**, *13*, 175.

[22] Landolt, D.; Muller, R. H.; Tobias, C. W. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 184.

[23] Landolt, D.; Datta, M. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 1446.

[24] Landolt, D.; Datta, M. *Electrochimica Acta* **1981**, *26*, 799.

[25] Young, R. D.; Teague, E. C. *Electrodeposits* **1975**, *1*, 2.

[26] Clerc, C.; Landolt, D.; Datta, M. *Electrochimica Acta* **1984**, *29*, 1477.

[27] Landolt, D.; Sautebin, R. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 947.

[28] Alkire, R. C.; Reiser, D. B. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2795.

[29] Petit, M. C. *Electrochimica Acta* **1963**, *8*, 217.

[30] Kojima, H.; Tobias, C. W. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1026.

[31] Marshall, J. H.; Glarum, H. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2872.

[32] Fouad, M. G.; Zein, F. N.; Ismail, M. I. *Electrochimica Acta* **1971**, *16*, 1477.

[33] Kirchheim, R.; Maier, K.; Tolg, G. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1027.

[34] Schiffrin, D. J.; Alanis, I. L. *Electrochimica Acta* **1979**, *27*, 837.

[35] Landolt, D.; Tobias, W. C.; Muller, R. H. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *116*, 1384.

[36] Hulett, D. L.; Young, F. W. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 410.
[37] Allgaier, W.; Heusler, K. *J. Appl. Electtroch.* **1979**, *9*, 155.
[38] Landolt, D.; Tobias, W. C.; Muller, R. H. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *36*, 118.
[39] Datta, M.; Landolt, D. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 483.
[40] Novak, M.; Reddy, A. K. N.; Wroblowa, H. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 733.
[41] Kojima, H.; Tobias, C. W. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1202.
[42] Mathieu, J. B.; Landolt, D. *Surface* **1979**, *20*, 24.
[43] Mathieu, J. B.; Landolt, D. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1044.
[44] Strehblow, H. H.; Ives, M. B. *Corros. Sci.* **1976**, *16*, 317.
[45] Vetter, K. J.; Strehblow, H. H. *Surface.* **1970**, *74*, 1024.
[46] Beck, T. R. *Corrosion* **1977**, *33*, 9.
[47] Datta, M.; Mathieu, H. J.; Landolt, D *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2484.
[48] Datta, M.; Landolt, D *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1889.
[49] Wanglen, G. *Corros. Sci.* **1969**, *9*, 585.
[50] Neufeld, P.; Southall, D. *Metal Finish* **1976***, 54*, 40.
[51] Seddon, K. R. *Kinet. Katal.* 1996, *37*, 743–748; Seddon, K. R. *Kinet. Catal.*, 1996, *37*, 693–697.
[52] Abbott, A. P. *Chem. Comm*. 2003, 70.
[53] Stark, A.; Seddon, K. R. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Ed. A. Seidel, John Wiley *26*, 836–920.
[54] Delmas, R. *J. Trace Nicroprobe Tech.* **1984***, 2 (1)*, 67.
[55] Bokii, L. P.; Kostikov, Y. P. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **1989***, 34 (6)*, 705.
[56] Mish, R. D.; Ruther, W. E. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 531.
[57] Fairbrother, F. *The Chemistry of Niobium and Tantalium* **1967***, Monograph 10*.
[58] Ranch, G. C.; Rose, R. M.; Wulf, J. *J. Metals* **1965***, 8*, 99.
[59] Padamsee, H.; Knobloch, J.; Hays, T. *RF Superconductivity for Accelerators, John Wiley & Sons* **1998**.
[60] Bard, A. J.; Deklev, M. *Encyclopedia of electrochemistry of elements* **1974**, 111-112.
[61] Charlot, G. *L'analyse Qualitative et Les Reactions en Solution* **1957***, 4th Edition*.
[62] McCullough, J. G.; Meites, L. *J. Electroanal. Chem.* **1968***, 18*, 123.
[63] Headridge, J. B.; Pletcher, D. *J. Chem. Soc.* **1966**, *A*, 757.
[64] Dartnell, J.; Johnson, K. E.; Shrier, L. L. *J.Metals* **1964**, *6*, 85
[65] Abbott, A. P.; Capper, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006***, 8*, 4214.
[66] Saito, K. et Al. *Proceedings of the 4th Workshop on RF Superconductivity, Japan* **1989***,* 635.
[67] Cattarin, S.; Musiani, M.; Tribollet, B. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149 (10)*, 457.
[68] Tumanova, N. Kh.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2002***, 75 (3)*, 411.

[69] Delayen, J. et Al. *Appl. Surf. Scien.* **2007***, 253*, 3041.

[70] Cagnon, L.; Kirchner, V.; Kock, M.; Schuster, R.; Ertl, G. *Z. Phys. Chem.* **2003**, 299.

[71] Geng, R. L. et Al. *Proceedings of the 12th Workshop on RF Superconductivity, Ithaca* **2005**.

[72] Hoar, T. P. et Al. *Corros. Sci.* **1965***, 5*, 279; Okamoto, G. *Corros. Sci.* **1985***, 25 (12)*, 1103; Jehngm, J. M.; Wachs, I. E. *J. Raman Spectroscopy* **1991***, 22*, 83.

[73] Craford, S. et Al. *HomogeneusSolid State Transformation in NiobiumOxide* **1982***, A304*, 327.