

**EVALUATION DU LOGICIEL COMSOL  
ELECTROPOLISSAGE D'ECHANTILLONS**

**Mélanie BRUCHON**

# SOMMAIRE

Résumé.....	3
Introduction.....	4
I. Evaluation du logiciel : étude de deux cas précis.....	7
I.1. Etude en mode dynamique de la convection diffusion avec quatre espèces.....	7
I.2. Etude en mode stationnaire de la convection diffusion migration avec deux espèces.....	7
II. Influence de la valeur du potentiel.....	9
III. Influence de la mobilité.....	14
Conclusion générale.....	17
Remerciements.....	18
Références.....	18

## **RESUME**

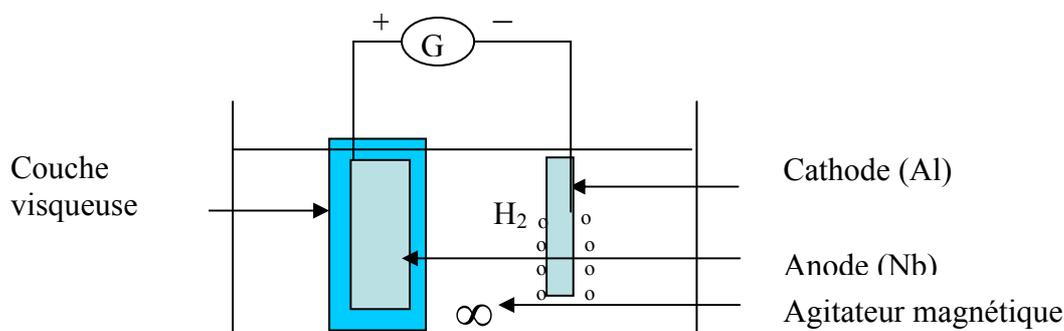
L'électropolissage d'échantillons est l'activité amont essentielle avant celui des cavités. Afin de déterminer des paramètres difficilement accessibles expérimentalement, notamment la formation de la couche visqueuse, la modélisation est un outil essentiel. Ce rapport présente les travaux effectués lors d'un prêt de COMSOL durant un mois. Les équations de Nernst Planck (diffusion, migration et convection) ont été associées à celles de Navier Stokes pour un fluide incompressible. L'étude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ainsi que celle de la valeur de la mobilité a été approfondie.

Mots clés : électropolissage, modélisation, Nernst Planck.

## INTRODUCTION

Dans le cadre de la modélisation de l'électropolissage, nous avons testé le logiciel COMSOL qui nous a été prêté pour une période d'essai d'un mois. Ce logiciel, comme les nombreux logiciels existant sur le marché, permet de coupler plusieurs équations physiques (thermique, mécanique des fluides...). De surcroît, il a la particularité d'être plus convivial, plus facile d'accès, et d'offrir une importante puissance de calcul.

Expérimentalement, lors de l'électropolissage d'échantillons, l'anode en niobium et la cathode en aluminium sont face à face verticalement dans un bécier dont l'électrolyte est composé d'un bain composé d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique concentrés. Un potentiel est appliqué entre les deux électrodes. Une couche visqueuse apparaît à la surface de l'anode (figure 1). Le but de cette modélisation est de comprendre les mécanismes qui régissent l'électropolissage, notamment le rôle de la couche visqueuse, afin de nous orienter dans nos expériences.



*Figure 1 :* Vue schématique du dispositif d'électropolissage sur échantillons.

Ce travail complète et approfondit celui réalisé par Fabien EOZENOU lors de son DRT [1] :

- La conclusion de cette première étude stipulait qu'une longue période était nécessaire pour l'établissement d'une couche visqueuse en prenant un coefficient de diffusion théorique de  $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Cependant, les calculs effectués avec une valeur de  $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  indiquaient un temps d'établissement de la couche visqueuse plus proche de la réalité. Nous choisirons donc cette valeur pour la suite de l'étude.
- Seuls les effets combinés de la diffusion et de la convection ayant été pris en compte, nous introduirons le terme supplémentaire dû à la migration.

Ainsi tous les termes relatifs aux transports des espèces (diffusion, migration, et convection) de la théorie des « électrolytes dilués » (équations de Nernst-Planck NP) seront associés aux équations d'un fluide incompressible sous flux laminaire (équation de Navier-Stokes NS).

Cette étude a été réalisée en optimisant les conditions de simulation (réalisme du modèle, temps de calcul, ...) et avec les hypothèses suivantes:

- Nous avons introduit quatre espèces ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}^+$ ).

- L'influence de l'agitateur magnétique a été prise en compte : modélisation par un flux laminaire décrit par les équations de Navier Stokes.
- L'impact de la migration a été approfondi en fonction de la valeur du potentiel appliqué.
- L'influence de la valeur de la mobilité a été analysée.

Les équations considérées sont les suivantes :

- L'équation de conservation des masses

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \quad (1)$$

$c_i$  est la concentration ( $\text{mole.l}^{-1}$ ),  $N_i$  le flux ( $\text{mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $R_i$  le taux de création ( $\text{mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) de l'espèce  $i$ .

- L'équation de Nernst Planck (NP)

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \omega_i F c_i \nabla \phi + u c_i \quad (2)$$

dans laquelle le premier terme est relatif à la diffusion, le second à la migration et le dernier à la convection. Les paramètres  $D_i$ ,  $Z_i$ ,  $\omega_i$ ,  $\Phi$  et  $u$  représentent respectivement le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), la valence, la mobilité, le potentiel électrostatique de l'espèce  $i$  et la vitesse en  $\text{m.s}^{-1}$ .  $F$  est la constante de Faraday, égale à  $96\,485 \text{ C.mole}^{-1}$ .

- En combinant (1) et (2), nous obtenons l'équation (3):

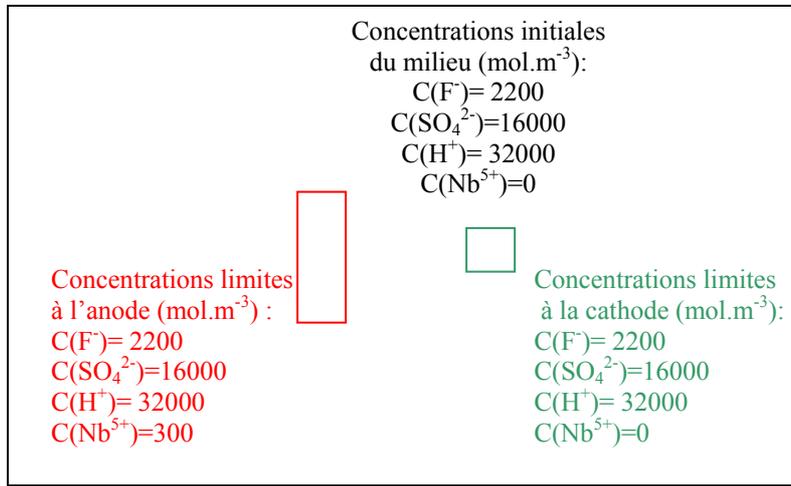
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla(-D_i \nabla c_i - z_i \omega_i F c_i \nabla \phi + u c_i) = R_i \quad (3)$$

- Le milieu contenant des espèces de charges positives et négatives doit vérifier la condition d'électroneutralité:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (4)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- afin de simplifier la modélisation, les espèces telles que  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont un taux de création nul ( $R_i=0$ ).
- au delà d'une distance supérieure à dix fois l'épaisseur de la couche visqueuse, les concentrations de toutes les espèces seront considérées constantes.
- La couche visqueuse est associée à une saturation de  $\text{Nb}^{5+}$  diffusée à partir de l'anode.



**Figure 2 :** Modélisation du montage expérimental vue de dessus.  
Spécification des conditions aux limites relatives à l'équation de Nernst-Planck

En présence d'un flux laminaire généré par l'agitateur magnétique, nous combinerons l'équation (3) avec l'équation de Navier-Stokes (5) dans le cas d'un fluide incompressible (6):

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} - \eta \nabla^2 u + \rho(u \cdot \nabla)u + \nabla p = F \quad (5)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (6)$$

$\eta$  est la viscosité dynamique du fluide en kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

$\rho$  la densité en kg.m<sup>-3</sup>

$u$  la vitesse en m.s<sup>-1</sup>

$p$  la pression en N.m<sup>-2</sup>

$F$  en N.m<sup>-3</sup>, la seule force gravitationnelle étant ici prise en compte.

Les conditions aux limites correspondant à ces deux équations, sont résumées ici :

- Absence de glissement à la surface des électrodes.
- L'agitateur magnétique est modélisé par un fluide entrant avec une vitesse transverse  $V_x = v_{in} \cdot s \cdot (1-s)$  et  $V_y = v_{in} \cdot s \cdot (1-s)$  où  $v_{in} = 5 \cdot 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> et  $s$  varie entre 0 et 1. La paroi opposée a une pression nulle et un flux convectif pour toutes les espèces.
- Sur les trois autres parois, le flux des 4 espèces est nul.

Les constantes utilisées pour la modélisation sont les suivantes :

- La mobilité  $\omega$  est égale à  $D/RT$  (d'après l'aide COMSOL [2]) soit une valeur de  $4,09 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>
- La densité du milieu est de 1800 kg.m<sup>-3</sup>
- La viscosité dynamique de 10<sup>-3</sup> USI

Les espèces ioniques sont caractérisées par leur charge (+5 pour Nb<sup>5+</sup>, +1 pour H<sup>+</sup>, -1 pour F<sup>-</sup> et -2 pour SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et leur concentration dans le milieu (cf. figure 2).

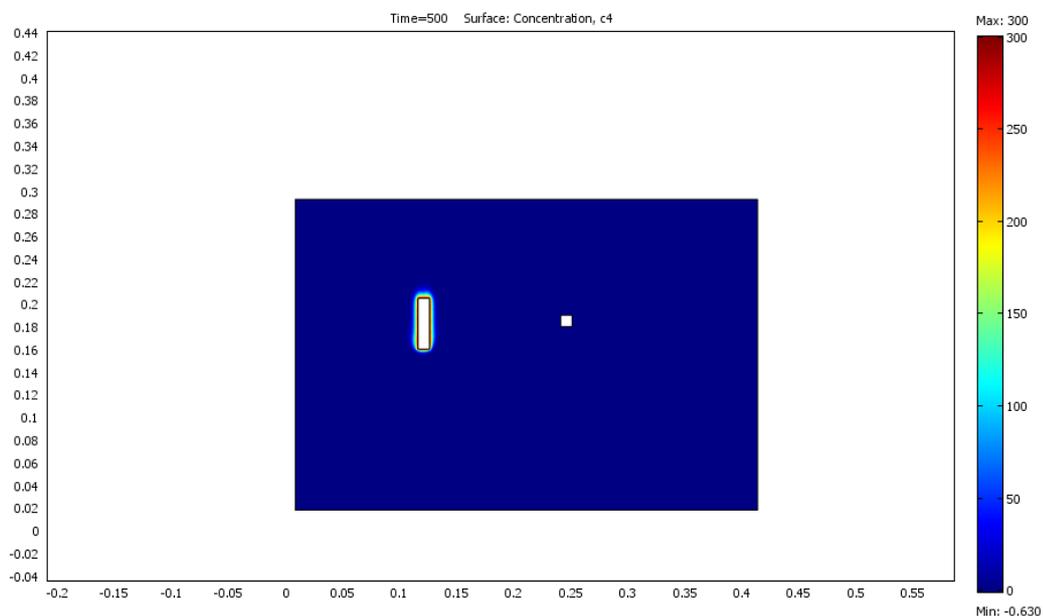
## **I. Evaluation du logiciel : étude de deux cas précis**

### **I.1. Etude en mode dynamique de la convection diffusion avec quatre espèces.**

Dans un premier temps, un modèle a été établi, similaire à celui présenté à la figure 34 dans le rapport [1]. La seule différence notable est l'ajout de 2 espèces supplémentaires ( $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ ) par rapport à ce dernier.

Les conditions retenues sont donc les suivantes :

- Les 4 espèces ( $Nb^{5+}$ ,  $F^-$ ,  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ ) sont présentes dans le milieu.
- La migration est négligée. Nous nous limitons aux équations de diffusion et de convection.
- L'équation de Navier Stokes est également prise en compte.
- Le mode dynamique est appliqué pendant 500s.



**Figure 3:** Concentration en  $Nb^{5+}$  dans le cas convection diffusion avec 4 espèces considérées. Mode dynamique pendant 500s.

Cette étude permet de retrouver les résultats du rapport [1] mais avec deux espèces supplémentaires ( $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ ). Nous avons toujours une couche visqueuse stable après un temps relativement long. L'ajout des deux espèces supplémentaires dans le milieu ne semble pas rapprocher le modèle de la réalité. Néanmoins, des études de profil de concentration seraient nécessaires pour comparer les deux cas plus précisément.

### **I.2. Etude en mode stationnaire de la convection diffusion migration avec deux espèces.**

Cette deuxième étude a été réalisée avec des hypothèses différentes qui permettent d'avoir un modèle moins complexe :

- Seulement deux espèces ( $Nb^{5+}$  et  $F^-$ ) sont considérées.
- La migration n'est pas négligée dans l'équation de Nernst Planck
- L'équation de Navier Stokes est utilisée dans les mêmes conditions que précédemment.
- Nous nous plaçons en mode stationnaire.

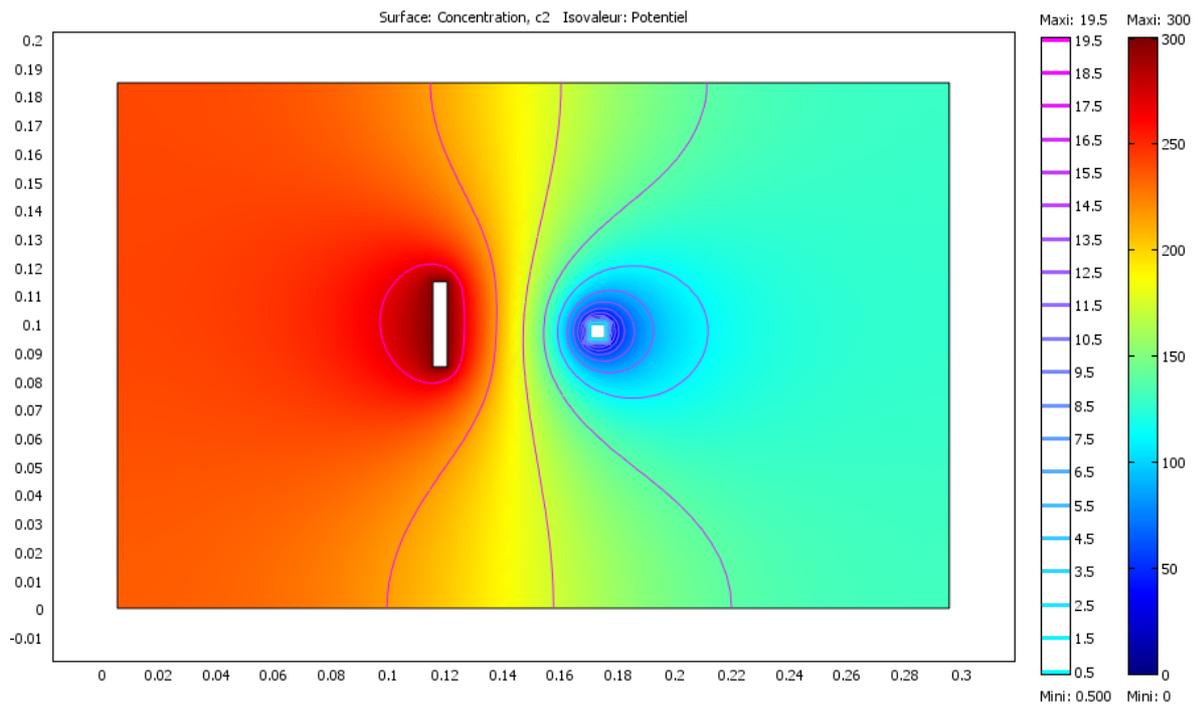


Figure 4: Concentration en  $\text{Nb}^{5+}$  dans le cas Nernst Planck avec 2 espèces.  
Mode stationnaire

Ce modèle donne une réponse moins précise quant à la concentration en  $\text{Nb}^{5+}$  de la couche visqueuse. Il faut le rendre plus réaliste en ajoutant par exemple les deux espèces manquantes par rapport au cas précédent. De plus, l'étude en dynamique permettrait aussi de faire varier la concentration en fonction du temps.

## II. Influence de la valeur du potentiel

Selon la bibliographie, la migration n'est pas le mode de transport préférentiel. Il semble même qu'elle soit négligeable. [3,4] Jusqu'à présent, elle n'a, de fait, pas été prise en compte.

Cependant, études, l'influence du potentiel sur la couche visqueuse avant que le régime ne soit établi (nous appliquerons pour cela un mode dynamique de 10 secondes). Les hypothèses sont les suivantes :

- Nous appliquons l'équation de Nernst Planck complète.
- L'équation de Navier-Stokes est également prise en compte.
- Les quatre espèces sont considérées.

Pour cela, on compare 3 différences de potentiels appliqués entre l'anode et la cathode : 5 volts, 14 volts et 20 volts.

A 5 volts, les lignes de potentiel et la concentration en  $\text{Nb}^{5+}$  sont les suivantes :

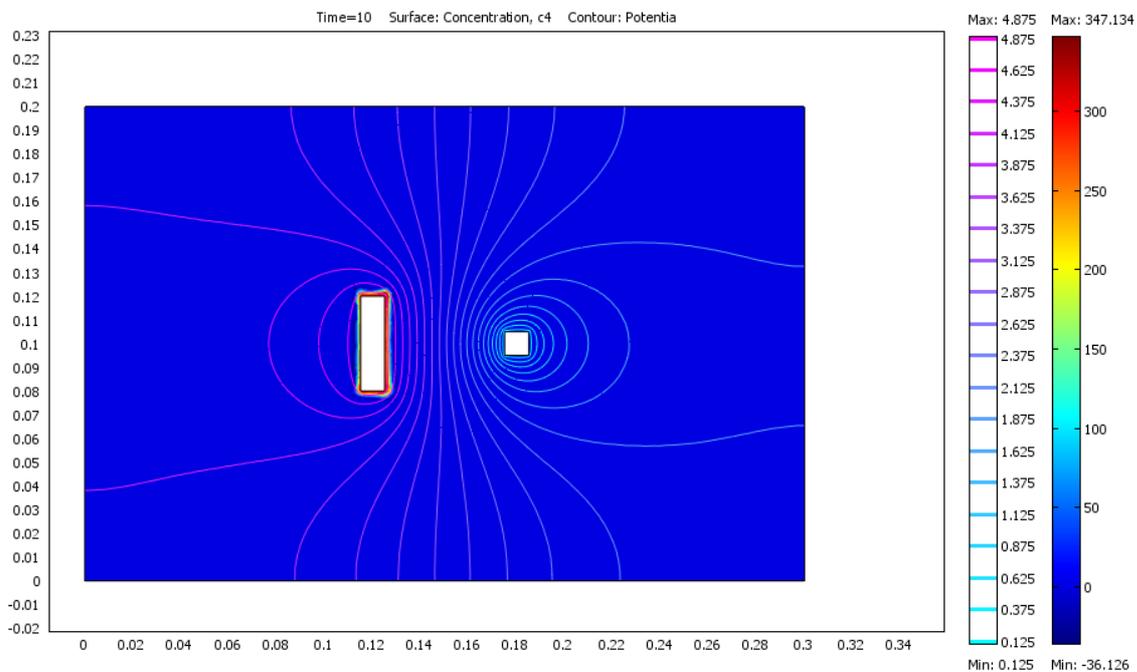
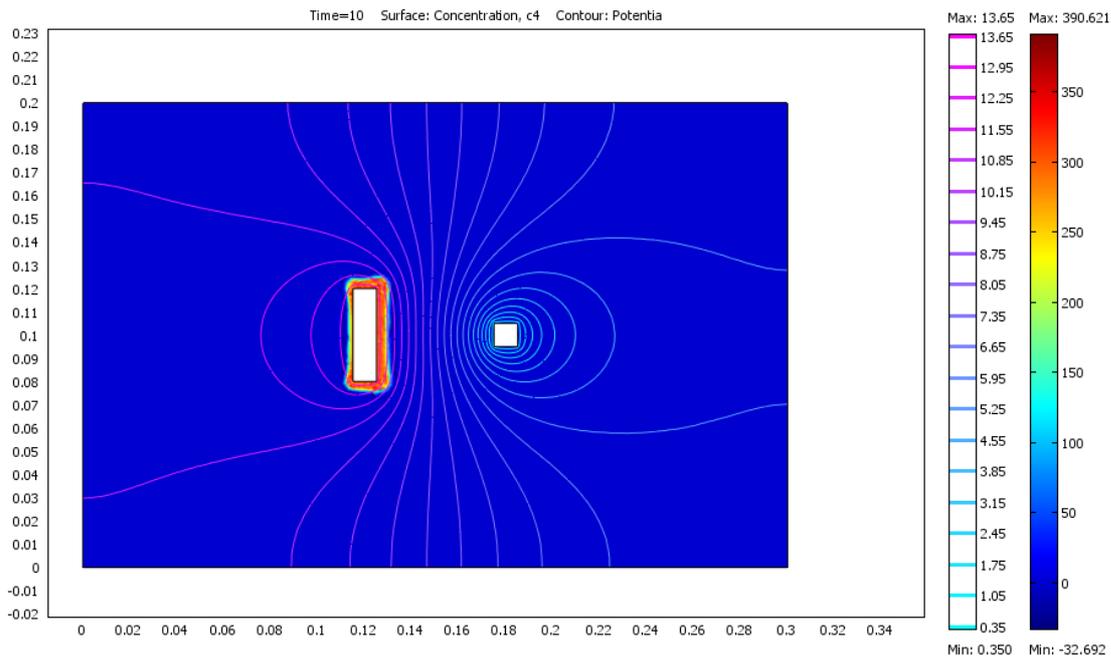


Figure 5 : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $\text{Nb}^{5+}$ ). 5 Volts

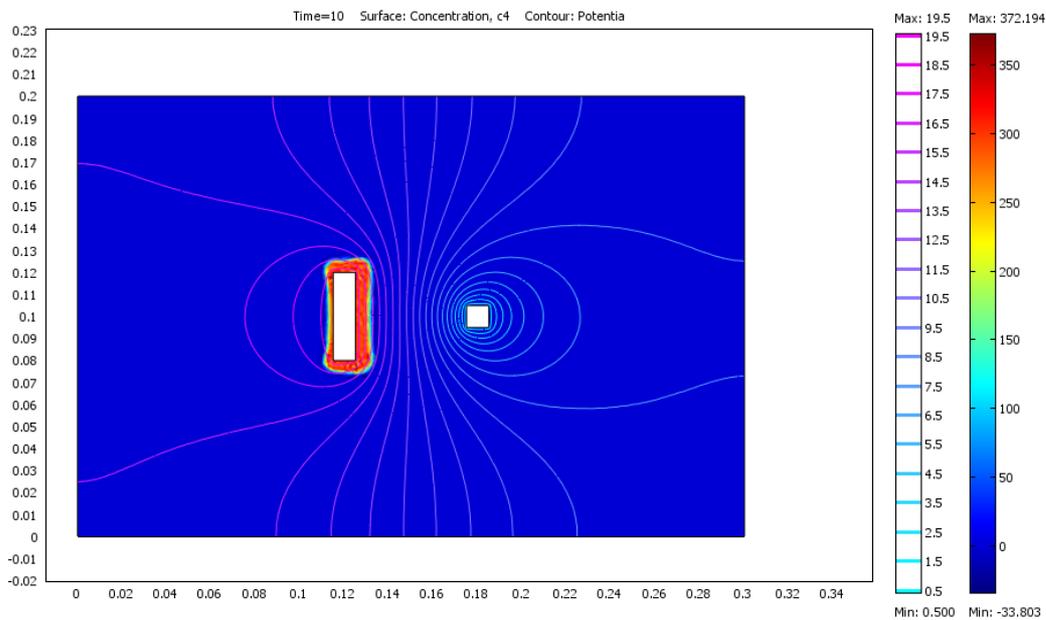
La couche visqueuse existe autour de l'anode mais apparaît comme peu épaisse. Les lignes de potentiel sont par contre bien symétriques.



**Figure 6** : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $Nb^{5+}$ ). 14 Volts

Pour une tension appliquée de 14 volts, nous constatons que la couche visqueuse est plus épaisse que pour le cas 5 volts.

La croissance de la couche visqueuse se poursuit pour 20 volts :

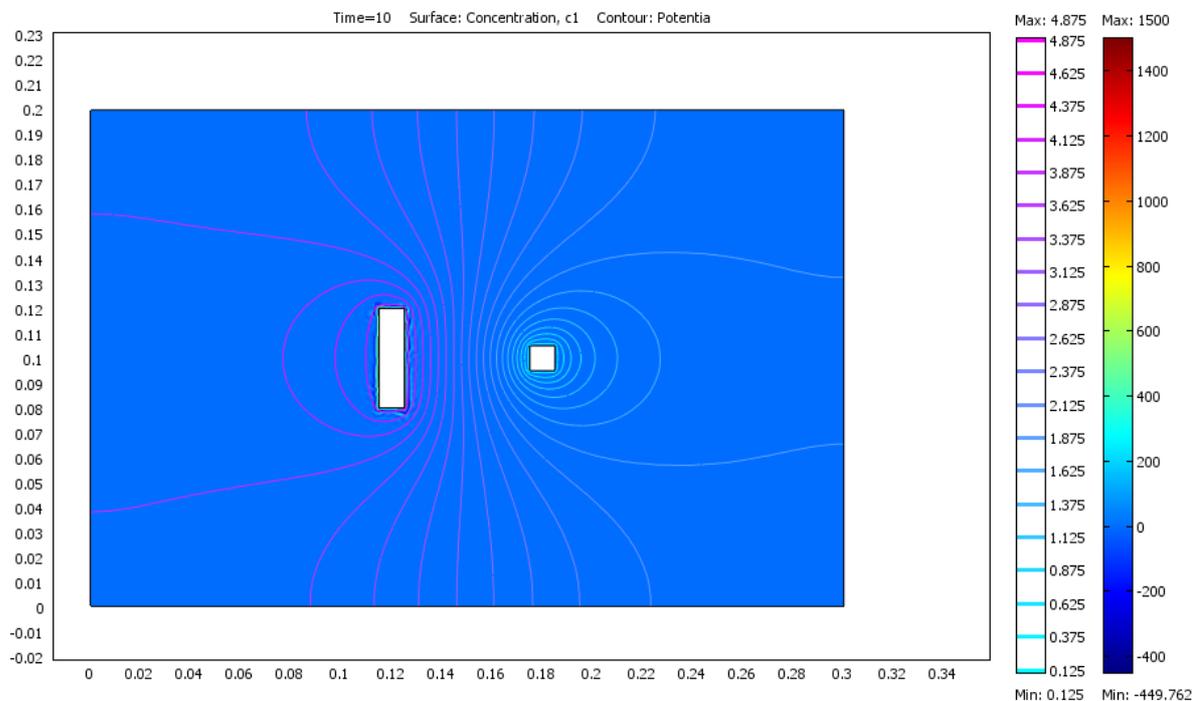


**Figure 7** : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $Nb^{5+}$ ). 20 Volts

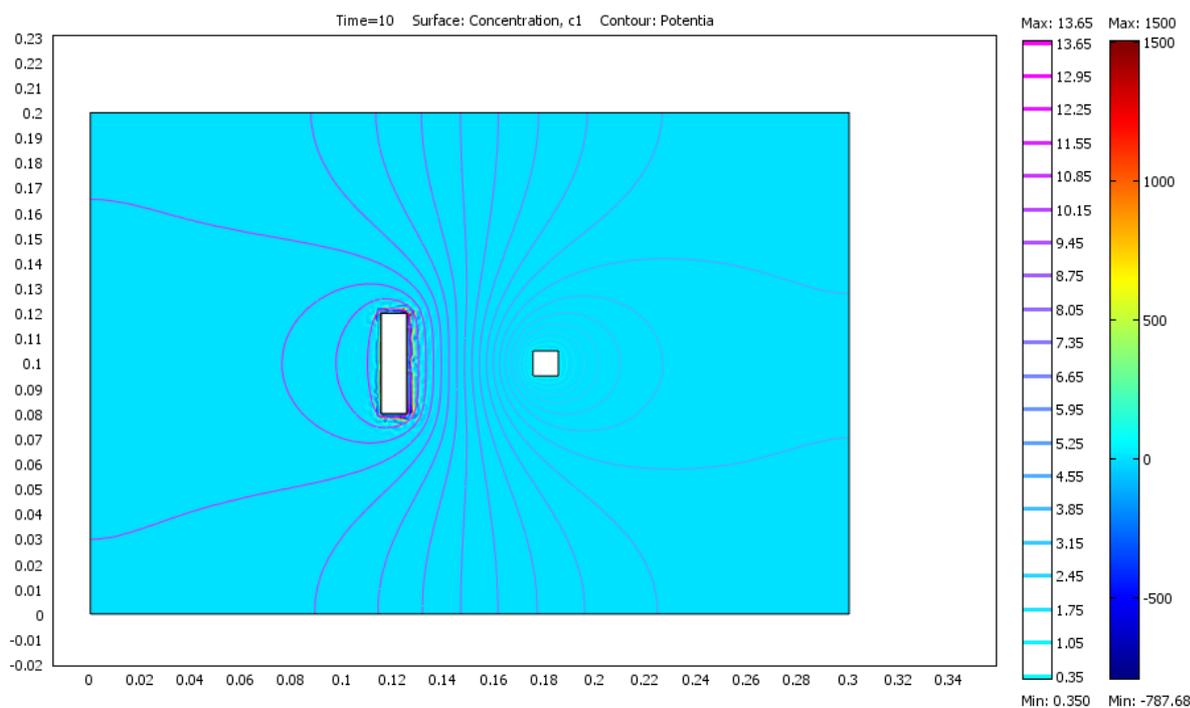
Grâce à cette modélisation, nous pouvons conclure que plus le potentiel appliqué est élevé, plus la couche visqueuse est épaisse lors du régime transitoire. Physiquement, cela

s'explique par le fait que les cations (en l'occurrence  $\text{Nb5}^+$ ) sont attirés vers la cathode. Donc plus le potentiel augmente, plus l'attraction est grande et plus la couche visqueuse s'épaissit.

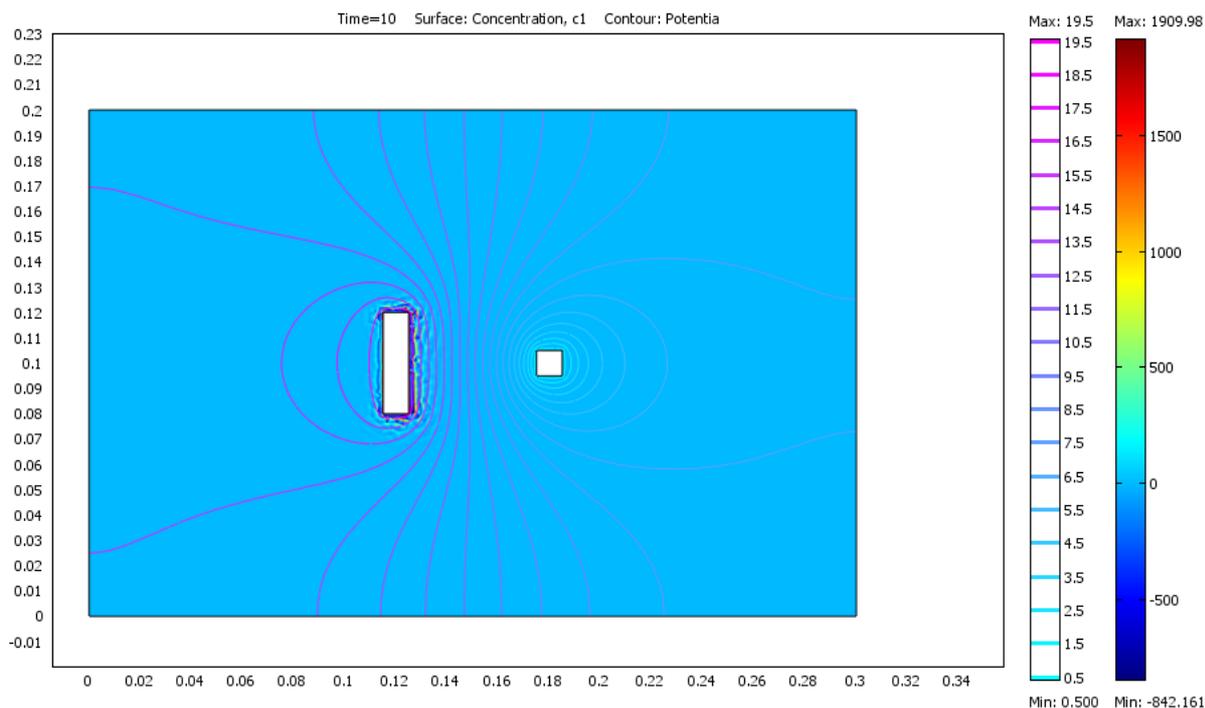
Par ailleurs, il est possible d'étudier l'influence du potentiel sur les autres espèces. Observons tout d'abord l'évolution de la concentration en  $\text{F}^-$  en fonction du potentiel.



*Figure 8* : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $\text{F}^-$ ). 5 Volts



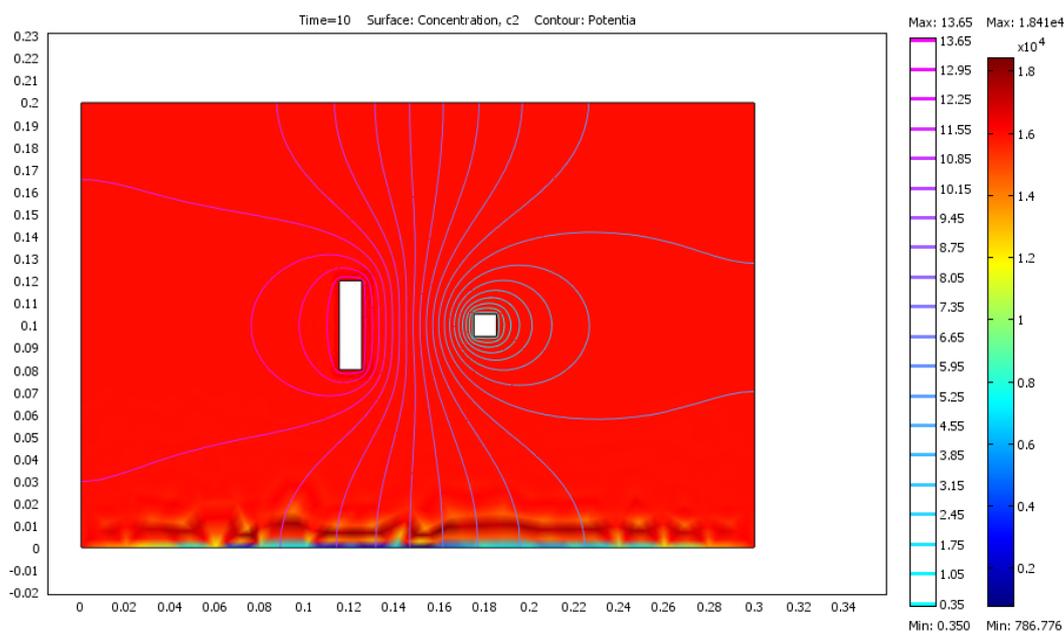
*Figure 9* : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $\text{F}^-$ ). 14 Volts



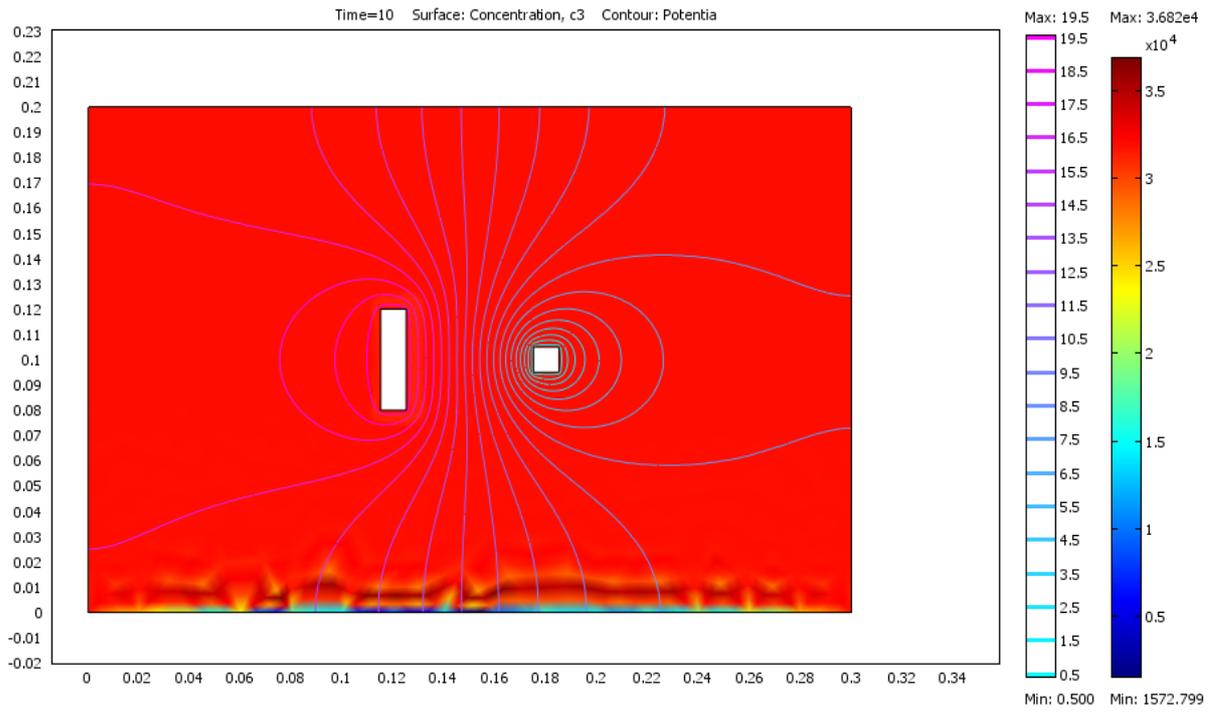
*Figure 10* : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $F^-$ ). 20 Volts

Comme pour  $Nb^{5+}$ , l'étude de la concentration en  $F^-$  de la couche visqueuse, indique que celle-ci semble plus épaisse lorsque le potentiel augmente. Cela apparaît comme cohérent compte tenu de l'équation d'électronéutralité.

En ce qui concerne les ions  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$ , le potentiel n'influe pas sur les concentrations et nous obtenons pour les trois valeurs de potentiel appliqué les mêmes résultats (voir figures 11 et 12). Ce résultat surprenant nous informe sur l'évolution de ces espèces dans la couche visqueuse mais cela reste tout de même un point à confirmer en poursuivant notre modélisation.



*Figure 11* : Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $SO_4^{2-}$ )  
5, 14 ou 20 Volts



*Figure 12 :* Etude de l'influence du potentiel sur la couche visqueuse ( $H^+$ )  
5, 14 ou 20 volts

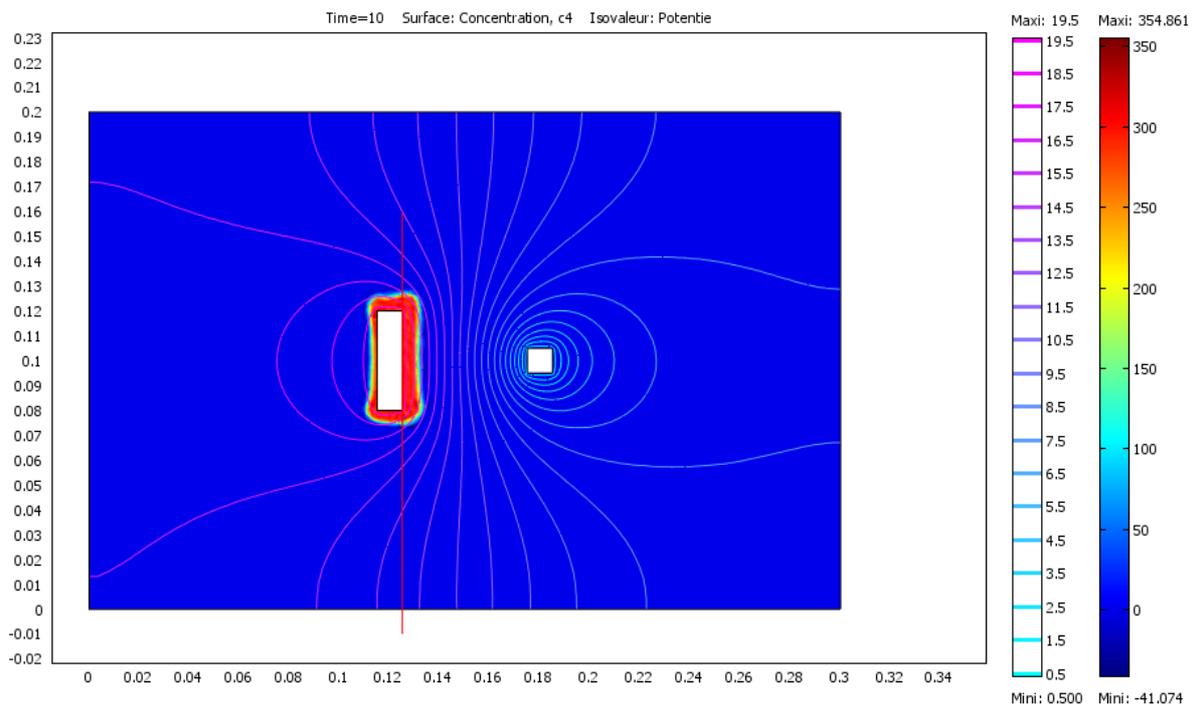
### III. Influence de la mobilité

Un autre facteur peut entrer en jeu dans la formation de la couche visqueuse, il s'agit de la valeur de la mobilité des espèces en solution. Dans COMSOL, elle est définie comme étant égale à  $D/RT$ , avec  $D$  le coefficient de diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température ambiante (300K) soit une valeur  $\omega$  égale à  $4.10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

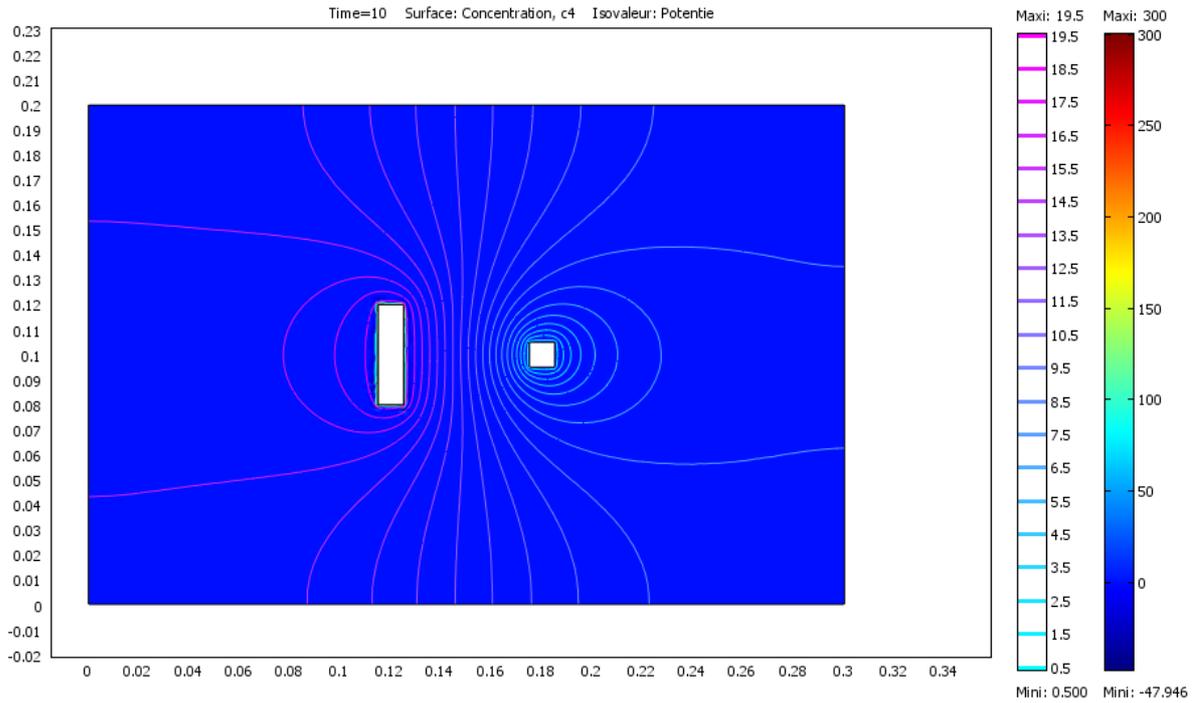
Dans les exemples ci-dessous, nous résoudrons les équations de Nernst Planck complète avec un potentiel appliqué de 20 volts, et de Navier Stockes. Le mode de résolution est dynamique.

Nous allons étudier l'influence de la mobilité en comparant des simulations avec des valeurs plus faibles que  $4.10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  :  $10^{-16}$  et  $10^{-14} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Pour  $\text{Nb}^{5+}$ , on obtient les résultats suivants :



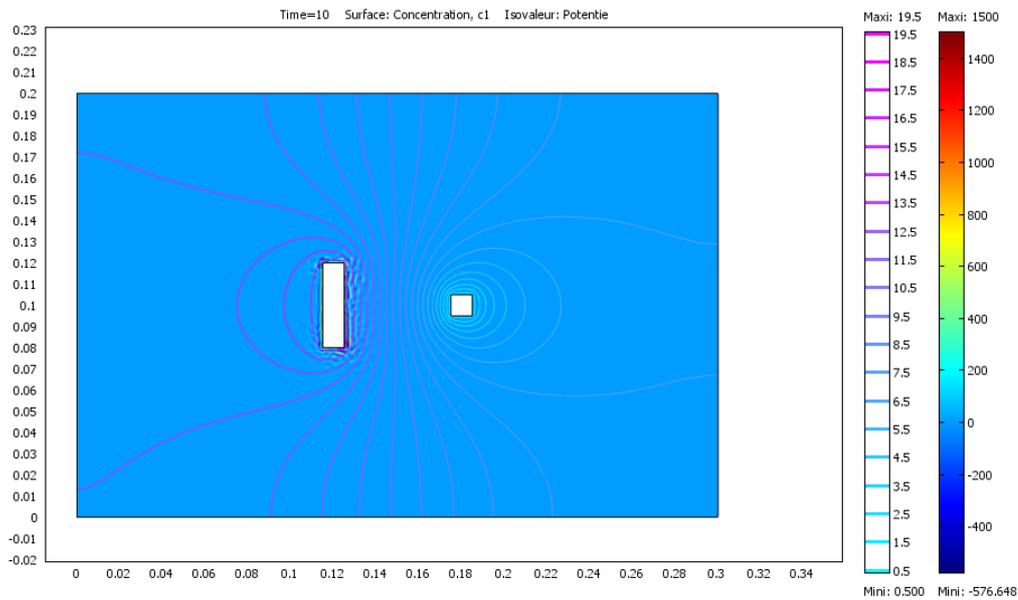
*Figure 13 :* Etude de l'influence de la mobilité sur la couche visqueuse ( $\text{Nb}^{5+}$ ).  
 $\omega=10^{-14} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$



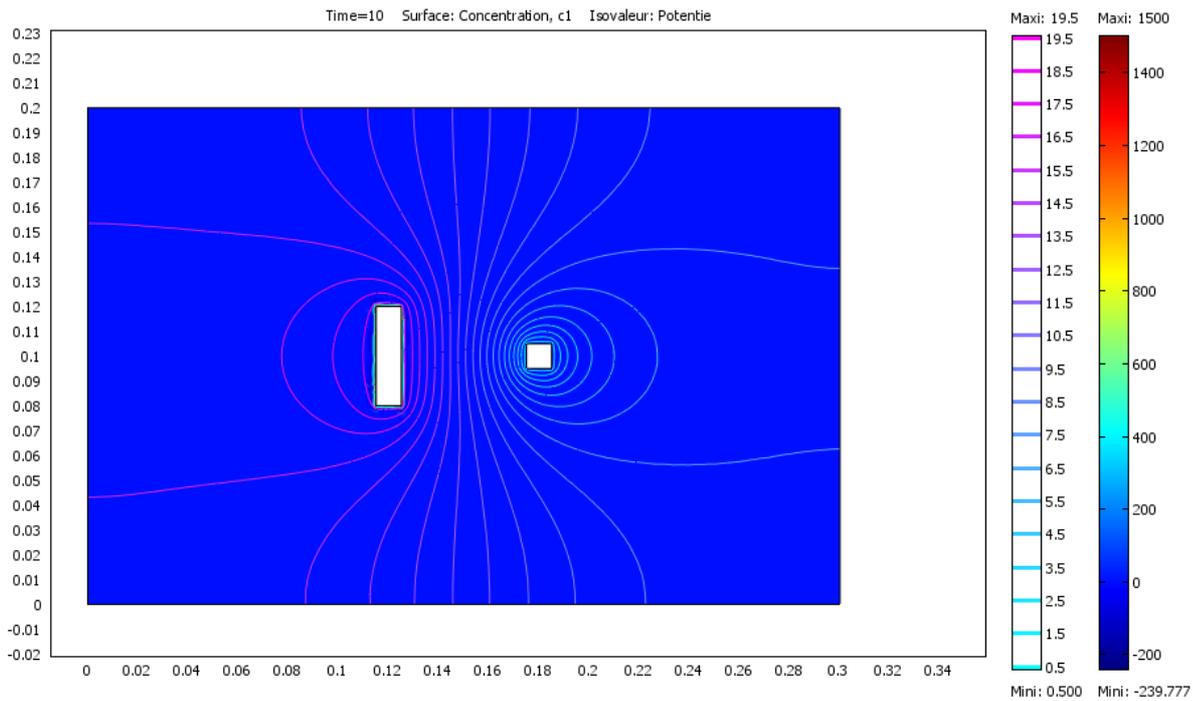
**Figure 14:** Etude de l'influence de la mobilité sur la couche visqueuse ( $Nb^{5+}$ ).  
 $\omega=10^{-16} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Nous constatons que pour une mobilité trop faible, la couche visqueuse n'apparaît plus alors qu'elle est toujours présente et inchangée entre  $10^{-12}$  et  $10^{-14} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Pour  $F^-$ , on obtient les résultats suivants :



**Figure 15:** Etude de l'influence de la mobilité sur la couche visqueuse ( $F^-$ ).  
 $\omega=10^{-14} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$



**Figure 16:** Etude de l'influence de la mobilité sur la couche visqueuse ( $F$ ).  
 $\omega=10^{-16} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

Les conclusions sont similaires à celles faites sur le niobium. Par ailleurs, pour les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , il n'y a pas de variation de concentration avec la mobilité et les réponses obtenues sont similaires à celles présentées aux figures 11 et 12.

Pour conclure, il semble que la présence de la couche visqueuse nécessite une mobilité élevée. Dans ce cas, la stabilité de la couche visqueuse serait alors liée à la grande mobilité des espèces, liée à un coefficient de diffusion élevé.

## CONCLUSION GENERALE

Le logiciel COMSOL que nous avons pu évaluer au cours de cette étude préliminaire présente de nombreux atouts :

- Sa prise en main est aisée, du fait de sa convivialité.
- Il est accessible à des personnes non spécialistes en modélisation.
- Sa puissance de calcul permet de coupler plusieurs phénomènes (physiques, chimiques, thermiques ...).

L'électropolissage du niobium est efficace lorsqu'une couche visqueuse est présente à sa surface. Les cas de simulations très simples abordés pour cette évaluation de logiciel ont quand même permis de déterminer que :

- L'épaisseur de la couche visqueuse augmente avec le potentiel. Ce dernier joue donc un rôle dans la formation de la couche visqueuse.
- Les ions  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$  paraissent avoir une action limitée sur la formation de la couche visqueuse. Il serait néanmoins nécessaire d'affiner la modélisation afin de confirmer ce résultat.
- Une mobilité élevée, liée à un coefficient de diffusion élevé, est nécessaire à la formation de la couche visqueuse.

Des études complémentaires sont cependant nécessaires afin de :

- Ajouter un flux thermique.
- Déterminer la distance optimale entre l'anode et la cathode.
- Etudier une géométrie plus complexe telle qu'une cavité.
- Ajouter un mouvement de rotation, afin de simuler au mieux le banc d'électropolissage, et pouvoir déterminer ainsi la vitesse de rotation optimale.
- Optimiser le profil de la cathode.

## REMERCIEMENTS

Je remercie le support de la Communauté Européenne – sous le FP6 « Programme de Structuration de la recherche européenne » (CARE, numéro de contrat RII3-CT-2003-506395).

## REFERENCES

[1] EOZENOU F., « Electropolissage du Niobium. Application aux cavités Supraconductrices RadioFréquences », *Diplôme de recherche technologique I.N.P.G.*, Grenoble (2006).

[2] COMSOL help

[3] LEE S.J., LAI J.J. et LIN Y.T., « Simulation of the mechanism of a viscous layer for the electropolishing process ». *WIT transaction on Engineering Science*, 2005.48

[4] DIARD J.P, LE GORREC B., et MONTELLA C., « cinétique électrochimique », Editions Hermann, décembre 1996.