
Dépôt électrolytique épais : Modification du profil de la pièce à revêtir

Frédéric Druesne^{*,**} — Pascal Paumelle^{*} — Pierre Villon^{**}

^{*}Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), Département Calcul
52 avenue Félix Louat, BP80067, F-60304 Senlis cedex

frederic.druesne@cetim.fr, pascal.paumelle@cetim.fr

^{**}Université de Technologie de Compiègne,

Département Génie des Systèmes Mécaniques,

Centre de recherches de Royallieu, BP20529, F-60205 Compiègne cedex

pierre.villon@utc.fr

RÉSUMÉ. Un dépôt électrolytique est qualifié épais lorsque la matière déposée atteint des épaisseurs de l'ordre du millimètre. La distribution du potentiel et du courant, le long de la pièce à revêtir, dépend énormément de la géométrie de cette électrode, et dans le cadre d'un dépôt épais, l'évolution géométrique de son profil doit être suivie au cours de l'électrolyse. La formulation du dépôt épais s'effectue avec la prise en compte du facteur temps. La résolution de la double non-linéarité induite par l'introduction du temps amène à la construction d'une succession d'états indépendants du temps à résoudre, à l'issue desquels nous corrigeons le profil géométrique des parties cathodiques. Le déplacement délicat des nœuds aux arêtes vives est à surveiller, là où les lignes de courant sont très sensibles, afin d'éviter le remaillage des surfaces considérées.

ABSTRACT. A model of current distribution and cathodic electrode shape change for electrolytic deposit of about the millimetre has been developed. Potential distribution and current distribution on the part to cover depend on the geometry of this electrode. At different steps of the deposition, the geometric model of the cathodic profile must be redefined with the respect of the nodal normal. A double non-linearity must be resolved: material and geometry. At the sharp-edged where current lines are attracted the nodes displacement is realized in order to avoid to mesh again the cathodic surfaces.

MOTS-CLÉS : revêtement électrolytique, épaisseurs de dépôts, lois de polarisation, dépôt épais, méthode des éléments de frontière.

KEY WORDS : electrochemical plating, depositing thickness, polarisation laws, electrode growth, boundary element method.

Le processus de dépôt électrolytique d'un métal mène inévitablement à la modification du profil de la pièce à revêtir au cours du traitement. Deux phénomènes sont à distinguer : dès 100 microns de dépôt, il y a modification des propriétés du dépôt, et de 500 microns à quelques millimètres, il y a évolution significative de la géométrie de la ou des pièces à revêtir. Le premier point étant du second ordre par rapport à la modification du profil cathodique, nous nous intéressons donc ici à la modélisation de l'évolution géométrique du dépôt au cours de l'électrolyse, soit la gestion temporelle de la poussée du profil cathodique. Notre modèle tridimensionnel intègre ces paramètres afin de maîtriser au mieux les phénomènes électrochimiques par simulation numérique [PAU 96] [DRU 98]_a [DRU 98]_b [DRU 99].

1. Formulation théorique

L'électrolyte Ω est supposé de composition uniforme (conductivité σ constante), les gradients de concentration au sein de la solution sont négligés, le bain est supposé suffisamment agité. Dans le domaine électrolytique Ω de frontière $\Gamma = \Gamma_A \cup \Gamma_C \cup \Gamma_R$ (Figure 1), la distribution du courant est modélisée par l'équation de Laplace [1] décrivant le transport de charge, avec comme solution le champ potentiel $u(x)$.

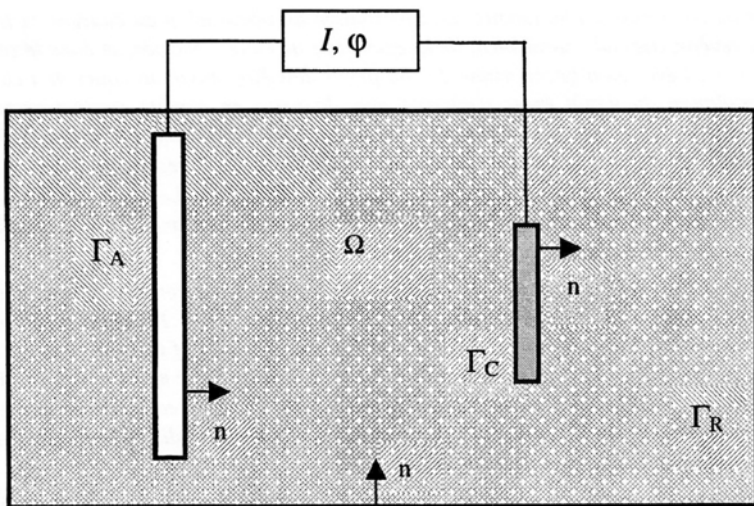


Figure 1. Représentation schématique d'un système électrochimique

Les conditions aux limites aux électrodes cathodique [2] et anodique [3] sont des lois expérimentales [DRU 99]_a de polarisation f et g respectivement sur Γ_C et Γ_A . Elles sont non linéaires du fait des surtensions d'activation et de concentration aux

électrodes. Ces lois de polarisation décrivent le saut de potentiel à l'interface électrode/solution en fonction de la densité de courant $j(x)$. Sur les frontières restantes Γ_R du système électrochimique, soient les parois isolantes, une condition de flux nul [4] est appliquée.

Cette modélisation 3D correspond à un problème du type distribution secondaire [BOC 73] [NEW 91] et s'écrit sous la forme (P1) :

Trouver les champs $u(x)$ et $j(x)$ dans Ω , la différence de potentiel φ aux bornes du générateur, tels que,

$$(P1) \quad \begin{cases} \nabla^2 u(x) = 0 & \text{dans } \Omega & [1] \\ u(x) = f(j(x)) & \text{sur } \Gamma_C & [2] \\ u(x) = g(j(x)) + \varphi & \text{sur } \Gamma_A & [3] \\ j(x) = \vec{j} \cdot \vec{n} = 0 & \text{sur } \Gamma_R & [4] \\ I = - \int_{\Gamma_C} \vec{j}_C \cdot \vec{n} \cdot d\Gamma_C & & [5] \end{cases}$$

Les flux $j_A(x)$ et $j_C(x)$ sont respectivement les densités de courant sortant de l'anode et rentrant sur la cathode.

Le problème (P2) constitué des équations [1] [2] [3] [4] [6] est équivalent au problème (P1), puisqu'il y a conservation du flux de l'anode vers la cathode. L'intensité globale I sortante de l'anode est restituée totalement sur la cathode.

$$I = \int_{\Gamma_A} \vec{j}_A \cdot \vec{n} \cdot d\Gamma_A \quad [6]$$

En chaque nœud de coordonnées \vec{x} appartenant à la frontière Γ et à chaque instant t , la densité de courant normale dérive du champ de potentiel normal à la surface,

$$\vec{j}_n = -\sigma \frac{\partial u(\vec{x}, t)}{\partial n} \cdot \vec{n} \quad [7]$$

la prise en compte de l'évolution du profil cathodique nécessite en effet l'introduction du facteur temps.

Ce paramètre est géré dans la loi de Faraday sous la forme différentielle [8]. A un instant de temps t , on exprime ainsi la variation locale de la surface cathodique, en un point. La variation de l'épaisseur de dépôt dépend du vecteur normal densité de courant en chaque nœud cathodique,

$$\frac{d\bar{h}(\bar{x}, t)}{dt} = -r(j) \frac{M}{z\rho F} \sigma \frac{\partial u(\bar{x}, t)}{\partial n} \cdot \bar{n} \quad [8]$$

Cette loi prend également en compte :

- le rendement expérimental cathodique $r(j)$ de la réaction dépendant de la densité de courant,
- la masse molaire M et la masse volumique ρ de la matière à déposer,
- la valence de la réaction z ,
- la constante de Faraday F ,
- la conductivité de la solution σ .

Les paramètres de transport et les paramètres cinétiques ne varient pas en espace et en temps, et la modification du profil transitoire se fait suffisamment lentement pour respecter la double couche électrique.

2. Résolution de la double non-linéarité

Une double non linéarité est à résoudre, une non linéarité matériau provenant des conditions aux limites non linéaires aux électrodes, et une non linéarité géométrique due à l'évolution du profil cathodique [ALK 78] [PRE 82] [DEC 85].

Le problème (P1) et l'équation [8] fournissent deux types de problèmes. A l'issue de la résolution du problème en potentiel (P1) et de l'équation [7], la solution obtenue doit permettre d'appliquer la loi de Faraday [8] à l'instant considéré.

2.1. Non-linéarité matériau

La non-linéarité matériau est levée en résolvant le problème (P1). D'une part, ce problème est régulé en courant, la méthode du point fixe est utilisée afin de satisfaire l'intensité globale [5]. Pour ce faire, le décalage anodique φ , lié à l'intensité globale, est recherché d'une manière parabolique. La convergence et la précision souhaitée sont atteintes très rapidement [DRU 99]_a.

D'autre part, à l'intérieur de l'algorithme piloté en courant, un système non linéaire est à résoudre du fait de la présence des courbes de polarisation non linéaires liant u et j . La méthode des éléments de frontière est utilisée pour construire ce système, et le couplage avec une technique incrémentale de Newton-Raphson traite la non-linéarité [DRU 99]_a.

La méthode des éléments de frontière [BRE 78] [BRE 84] est en effet employée pour déterminer la distribution du potentiel [DRU 99]_a, soit la résolution de l'équation [1] à l'intérieur du domaine électrolytique. Cette méthode est

parfaitement adaptée au problème de revêtement de surface puisqu'on s'intéresse uniquement aux surfaces immergées.

La formulation intégrale utilisée est directe, le potentiel et le gradient de potentiel sont à calculer,

$$\forall x \in \Gamma, C(x)u(x) = - \int_{\Gamma} \frac{\partial K(x, y)}{\partial n_y} u(y) d\Gamma + \int_{\Gamma} j(y) K(x, y) d\Gamma \quad [9]$$

le terme libre vaut,

$$C(x) = \begin{cases} 1/2 & \text{pour } x \in \Gamma \text{ plan tangent continu au point } x \\ 1 & \text{pour } x \in \Omega. \end{cases}$$

Deux types de singularités sont distribués simultanément sur les éléments de frontière, le potentiel de simple couche et le potentiel de double couche, les solutions fondamentales de l'opérateur Laplacien en 3D sont de la forme,

$$\begin{cases} K(x, y) = \frac{1}{4\sigma\pi r} \\ \frac{\partial K(x, y)}{\partial n_y} = - \sum_{i=1}^3 \frac{(x_i - y_i)n_i}{4\pi r^3} \end{cases} \quad [10]$$

en considérant la distance euclidienne r entre la source x et le point courant y .

La frontière du domaine est découpée en éléments surfaciques de type quadrilatère à 8 nœuds. Sur chaque élément, les inconnues potentiel et densité de courant sont calculées par approximation parabolique, d'où le système matriciel non linéaire à résoudre,

$$Hu = Gq(j). \quad [11]$$

Cette non linéarité indépendante du temps est résolue itérativement par une méthode incrémentale classique de type Newton-Raphson [DRU 99]_a.

A la convergence d'une itération i de l'algorithme en courant, soit les quantités globales I et φ déterminées, le système [11] s'écrit à l'itération k de la procédure de Newton-Raphson sous la forme matricielle,

$$\left[H \quad -Gq'(j^k) \right] \begin{Bmatrix} u^{k+1} \\ j^{k+1} \end{Bmatrix} = \left\{ G \left(q(j^k) - q'(j^k)j^k \right) \right\} \quad [12]$$

2.2. Non-linéarité géométrique

La non linéarité géométrique est levée en introduisant le concept de pas de temps, permettant de scinder le problème en une partie indépendante du temps qui détermine la distribution du potentiel, et en une partie dépendante du temps qui est la génération de la nouvelle frontière à chaque pas de temps.

L'intégration de la loi de Faraday [8] est réalisée en découpant le temps total T_e d'électrolyse par un nombre de pas de temps déterminé de taille constante (Figure 2). *Découpe du temps d'électrodéposition*

Le problème devient indépendant du temps sur chaque pas de temps Δt_n . La résolution du dépôt épais devient celle d'une succession de problèmes en potentiel sur Δt_n et d'applications de la loi de Faraday à l'instant considéré t_{n+1} .

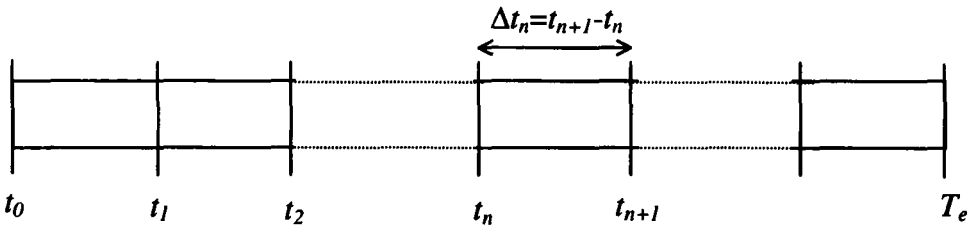


Figure 2. *Découpe du temps d'électrodéposition*

A l'issue de chaque pas de temps Δt_n , l'algorithme régulé en courant [DRU 99]_a et la méthode des éléments de frontière fournissent une solution. A partir de cette solution, un nouveau profil est calculé en déplaçant les coordonnées cathodiques proportionnellement à la densité de courant locale (plus précisément à l'épaisseur obtenue) et suivant la normale considérée avec [8],

$$\bar{x}_{n+1} = \bar{x}_n + \frac{d\bar{h}}{dt} \quad [13]$$

soit la description schématique suivante explicitant la poussée des nœuds cathodiques :

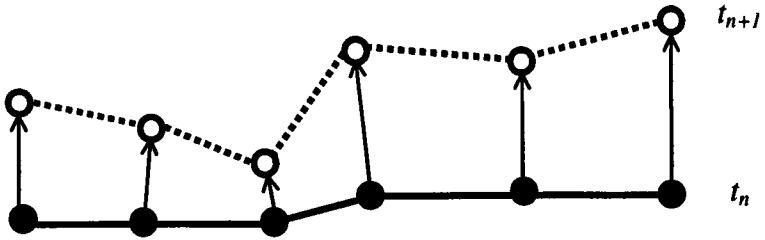


Figure 3. Vue plane du déplacement des nœuds cathodiques

3. Applications

3.1. Plaque rectangulaire à revêtir de nickel

La pièce étudiée est une plaque rectangulaire (2000mm*700mm) à revêtir de nickel sur une face. Un cadre droit à parois isolantes est fixé sur les bords de la plaque, de manière à minimiser les effets de bord,

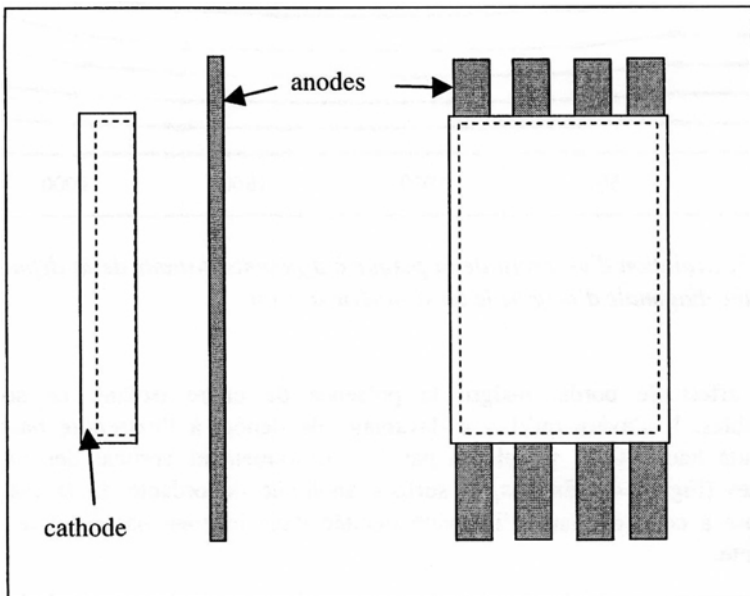


Figure 4. Vue de côté et vue de derrière du système constitué de la cathode avec son cadre isolant et de 4 panneaux anodiques

L'électrolyse est effectuée pendant plus de 13 jours. L'intérêt de la simulation numérique est ici évident, lorsque les temps d'électrolyse en cuve industrielle atteignent l'ordre de la semaine.

La taille des pas de temps est fixée à 10 heures. L'électrolyse est tout d'abord réalisée avec une densité de courant de travail j_1 jusqu'à la moitié du temps total, puis avec une densité de courant de travail j_2 majorée de 50 % par rapport à j_1 .

Nous avons relevé les épaisseurs de dépôts, calculés sur la diagonale de la plaque d'origine le bord supérieur droit, toutes les 40 heures.

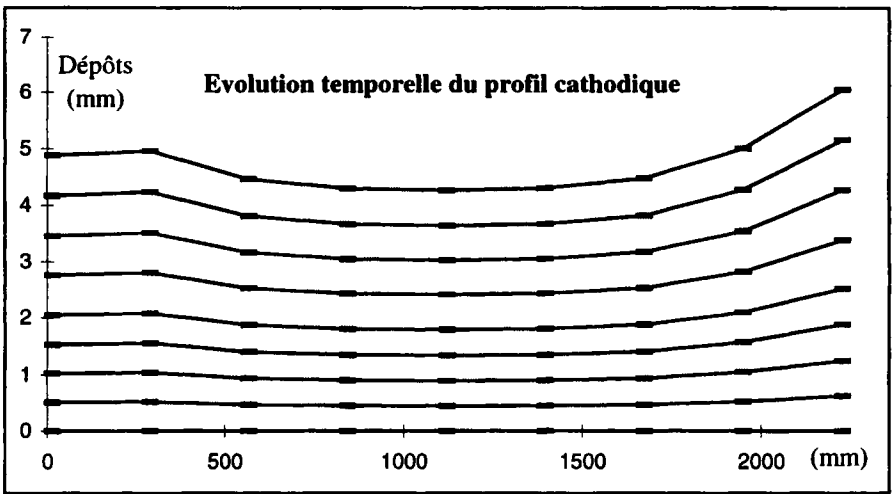


Figure 5. Evolution d'un profil de la plaque à différents instants de la déposition le long d'une diagonale d'origine le bord supérieur droit

Les effets de bords, malgré la présence du cadre isolant, ne sont pas négligeables. Il s'avère qu'il y a davantage de dépôts à l'extrémité basse qu'à l'extrémité haute. Ceci s'explique par le positionnement vertical des panneaux anodiques (Figure 4). En bas, la surface anodique débordante de la plaque est supérieure à celle du haut, l'intensité débitée dans la zone basse est donc plus importante.

Le changement de la densité de courant de travail, à la moitié du temps d'électrolyse, accentue quelque peu les singularités aux deux coins de plaque, davantage de matière est déposée et plus vite. Les angles cathodiques sont très sensibles aux densités de courant locales, et lors de l'augmentation de la densité de courant de travail on resserre forcément les lignes de courant au voisinage de ces angles extérieurs.

Quant à la comparaison avec les mesures industrielles (Tableau 1), le calcul numérique fournit des résultats très satisfaisants. La précision relative entre le calcul et la mesure est de 4% en moyenne de dépôt, ce qui est pour la simulation numérique très convenable.

	MESURES (mm)	CALCUL (mm)
Moyenne des dépôts	4.7	4.9
Ecart type	0.4	0.5

Tableau 1. Relevés expérimentaux et numériques

3.1. Demi-plaque rectangulaire à revêtir de nickel constituée d'une marche biaisée

Les conditions électrochimiques précédentes restent valables, seule la géométrie de la plaque à revêtir est modifiée, la plaque est constituée d'une marche biaisée de très faible hauteur (3 mm) qui est masquée pour atténuer les effets de pointe dans cette zone,

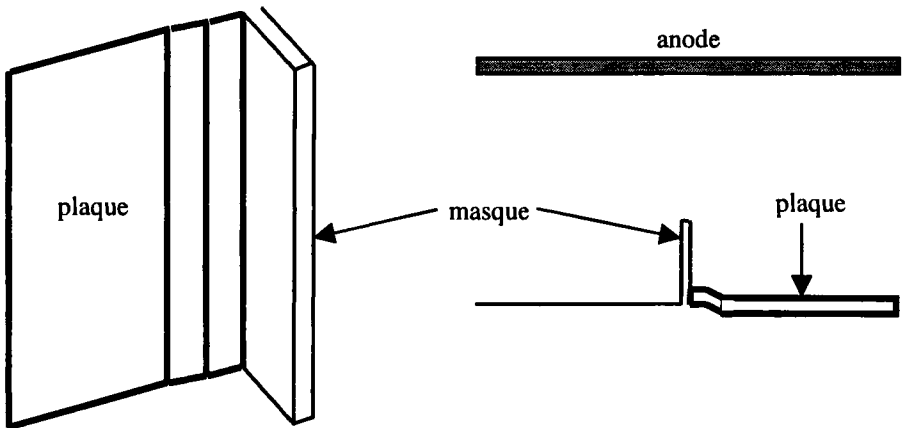


Figure 6. Représentation de la plaque avec le masque - Vue aérienne de la cuve

Nous avons effectué la modélisation géométrique de ce système en constituant la marche d'un seul élément Q8 dans la hauteur.

Nous nous sommes intéressés au calcul des dépôts sur la plaque, d'une part sans prise en compte de l'évolution cathodique (calcul en un unique pas de temps), et d'autre part avec évolution temporelle du profil de la plaque (division du temps d'électrolyse en 20 pas de temps). Le bilan énergétique (et de matière déposée

puisqu'on travaille ici à rendement constant) et les conditions de travail pour les deux calculs sont bien sûr identiques.

Il est à noter tout d'abord, au vu des résultats de la modélisation numérique (Figure 7), que les lignes de courant ont des difficultés à aller dans le creux de la marche, et atteignent le sommet de la marche plus aisément. La distribution du courant est en effet influencée par le profil de la plaque surtout au niveau de la marche.

La comparaison entre le calcul en un unique pas de temps et celui divisé en 20 pas, est illustrée dans la figure 7.

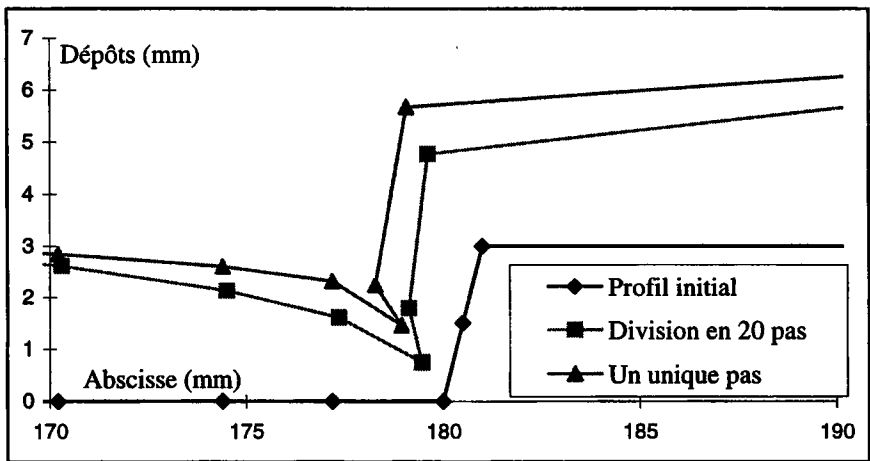


Figure 7. Profil 2D de la demi-plaque à proximité de la marche – Vue au 15^{ème} pas de temps pour le profil évolutif et vue au ¼ de l'unique pas de temps

– Un unique pas de temps : la non-prise en compte de l'évolution de la normale à la surface cathodique au cours du temps (temps d'électrolyse effectué en un unique pas) provoque un resserrement prématuré et critique dans le creux de la marche (Figure 7). Il apparaît aussi que la non-prise en compte du temps surestime quelque peu les dépôts dans le creux de la marche et en sommet de marche. Cette tendance est inversée lorsqu'on s'éloigne de la marche. Ce calcul n'ira pas au terme de l'unique pas de temps. Les deux éléments constituant l'arête intérieure de la marche forment un angle très aigu, juste après la vue représentée (Figure 7) les éléments se croisent. Cet ennui numérique justifie en effet le choix de la gestion temporelle du profil cathodique.

– Division en 20 pas de temps : le suivi de l'évolution du profil cathodique (Figure 7) nous permet d'aller au terme du calcul numérique. Il est pourtant possible d'améliorer le comportement nodal aux angles vifs, puisque l'élément constituant la

marche est déséquilibré pour les deux profils calculés. Le nœud milieu de l'élément migre dans le creux de la marche.

3.3. Gestion des arêtes vives

3.3.1. Catastrophe du maillage

Les lignes de courant sont très sensibles aux arêtes vives. Elles sont attirées par les angles sortants et pénètrent difficilement dans les angles rentrants. Le comportement physique du dépôt à ces singularités géométriques est difficile à apprécier même si l'on sait qu'il prend une forme de ce type :

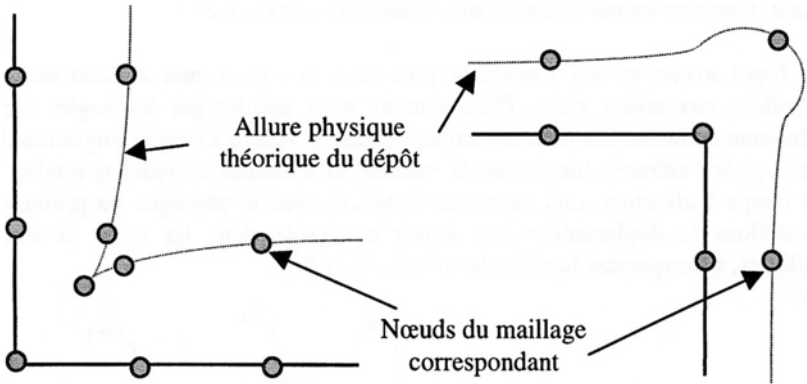


Figure 8. *Forme du dépôt aux arêtes vives*

Les électrochimistes connaissent bien les problèmes générés par les arêtes lors de l'électrodéposition. De plus, les angles vifs favorisent l'apparition de contraintes lorsque la structure de la pièce subit des efforts, ceci pouvant ainsi accroître les dommages pour une pièce dans un milieu corrosif.

Avant toute déposition, l'aspect conceptuel de la géométrie de la pièce et la notion de durée de vie de la pièce doivent inciter la réalisation de pièces relativement simples et surtout sans angles vifs.

Pour notre modélisation, il s'avère donc (Figure 7), avec la prise en compte du facteur temps, que le déplacement des nœuds cathodiques est à surveiller afin d'éviter de grandes déformations des éléments du maillage.

Le rajout de couches de dépôt à l'issue de chaque incrément de temps pose en effet certains problèmes. Le maillage des singularités à angle sortant devient inadapté, un unique élément de grande taille modélise le sommet de l'arête, et au

niveau des angles rentrants, il se produit des collisions et/ou des chevauchements d'éléments.

L'outil adapté à ce type de problème est un outil de remaillage des surfaces cathodiques. Celui-ci étant très complexe à mettre au point dans le cadre de ce travail, nous allons nous contenter d'une gestion nodale efficace.

Ce choix par rapport à l'outil de remaillage se justifie encore par le fait que le dépôt épais est une application industrielle relativement marginale parmi la population des revêtements électrolytiques.

Le souci étant pourtant réel, il est nécessaire de prévoir la catastrophe du maillage cathodique et de gérer la déposition jusqu'à son terme.

3.3.2. Contrôle du déplacement des nœuds aux arêtes vives

Nous avons vu sur l'exemple précédent que les lignes de courant sont très sensibles aux arêtes vives. Elles sont en effet attirées par les angles sortants et pénètrent difficilement dans les angles rentrants. Afin d'éviter la migration du nœud milieu (de l'élément constituant la marche) et d'assurer toujours la totalité des pas de temps à effectuer, tout en restant cohérent avec la physique du problème, nous contrôlons le déplacement des nœuds concernés dans les coins et aux angles saillants, en respectant la taille des mailles α et β ,

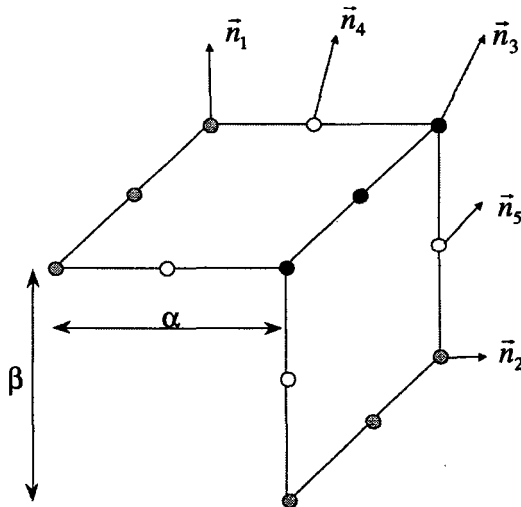


Figure 9. Vue plane des normales nodales au voisinage d'une arête saillante

La normale \vec{n}_3 du nœud commun aux deux éléments est obtenue par combinaison linéaire des normales \vec{n}_1 et \vec{n}_2 [15]. De même, les normales \vec{n}_4 et \vec{n}_5

sont calculées par combinaison linéaire respectivement des normales \bar{n}_1 et \bar{n}_3 , et des normales \bar{n}_2 et \bar{n}_3 .

$$\bar{n}_3 = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \bar{n}_1 + \frac{\beta}{\alpha + \beta} \bar{n}_2 \quad [15]$$

Le respect de la taille des mailles et le déplacement des nœuds critiques ont été appliqués à l'exemple précédent de la plaque dans le creux et au sommet de la marche.

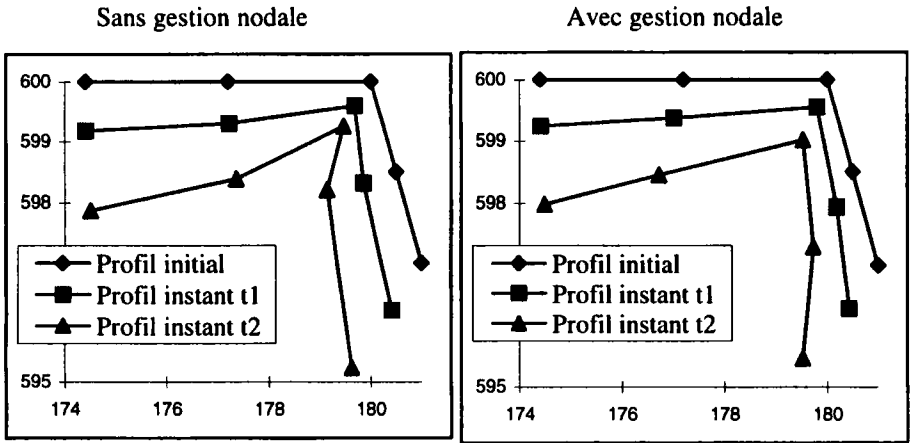


Figure 10. Profil des dépôts dans le creux de la marche - Comparaison entre calculs sans et avec gestion nodale

Le comportement du maillage avec la gestion temporelle des nœuds (Figure 10) dans le cas du dépôt dans le creux est très convenable, et surtout l'amélioration est significative par rapport au test sans gestion nodale.

Les mêmes observations sont à formuler pour le dépôt sur l'arête saillante de la marche (Figure 11), la migration du nœud milieu est contrôlée pour fournir un profil avec répartition nodale homogène.

La gestion numérique des arêtes vives nous permet ainsi d'assurer la totalité du revêtement électrolytique avec une répartition nodale homogène aux arêtes vives. L'outil le plus adapté serait bien sûr un outil de remaillage, mais le dispositif utilisé ici est suffisant. Surtout, il a été beaucoup moins coûteux à implémenter que l'aurait été le remaillage.

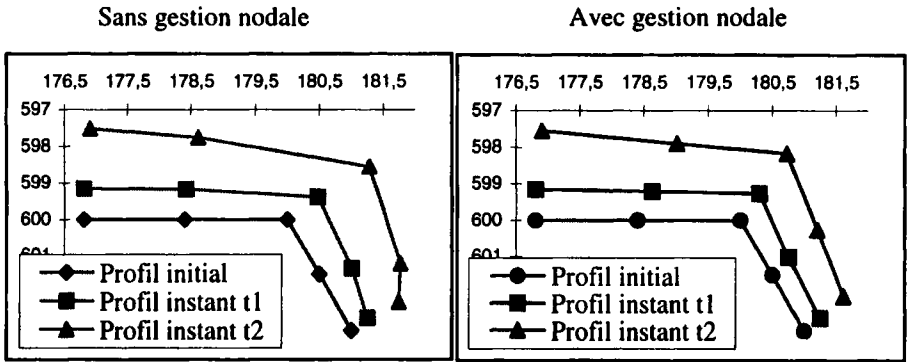


Figure 11. Profil des dépôts sur une arête saillante - Comparaison entre calculs sans et avec gestion des arêtes vives

4. Conclusions

Au-delà d'une centaine de microns à déposer, le dépôt est qualifié épais, et il est nécessaire de faire évoluer la surface cathodique en fonction du temps d'électrolyse. Le concept de pas de temps permet de définir une succession d'états stationnaires pour lesquels on résout le problème en potentiel, puis on calcule les dépôts obtenus à la fin de l'incrément, on modifie ensuite la frontière de la pièce. Cette redéfinition géométrique est indispensable, surtout lorsque la pièce à revêtir est constituée de plusieurs surfaces, les angles reliant ces surfaces sont très sensibles au cours de la déposition. Les effets de pointe concentrés dans les angles sont ainsi mieux maîtrisés avec la prise en compte du temps.

L'opération de remaillage est ici évitée avec la gestion particulière des arêtes vives. Le gain est donc énorme puisque, d'une part, l'outil de remaillage représente un travail très conséquent, et, d'autre part, l'opération de déplacement nodal est très peu coûteuse en temps de calcul.

Remerciements

Cette recherche est financée par le pôle de modélisation de la région Picardie et par le Centre Technique des Industries Mécaniques de Senlis.

5. Bibliographie

- [ALK 78] ALKIRE R.C., BERGH T., SANI R.L., *Journal Electrochemical Society*, Vol 125, n°12, p. 1981, 1978.
- [BOC 73] BOCKRIS J.O'M. and REDDY A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, Vol 1 et 2, 1973.
- [BRE 78] BREBBIA C.A., *The Boundary Element Method for Engineers*, Pentech Press, London, 1978.
- [BRE 84] BREBBIA C.A., *Topics in Boundary Element Research*, Springer-Verlag, 1984.
- [DEC 85] DECONINCK J., MAGGETTO G., VERECKEN J., *Journal Electrochemical Society*, Vol 132, p. 2960, 1985.
- [DRU 98]_a DRUESNE F., PAUMELLE P., « Simulation numérique des dépôts de chrome », *2nd International Colloquium Hard & Decorative Chromium Plating : New Trends & New Applications*, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1998.
- [DRU 98]_b DRUESNE F., PAUMELLE P., « Simulating electrochemical plating for corrosion protection », *Corrosion Prevention and Control*, Vol 45, p. 118, 1998.
- [DRU 99]_a DRUESNE F., PAUMELLE P., VILLON P., « Méthode des éléments de frontière appliquée à l'électrodéposition », *Revue Européenne des Éléments Finis*, Vol 8, n°1, 1999.
- [DRU 99]_b DRUESNE F., PAUMELLE P., VILLON P., « Determination of the polarisation laws by coupling measures with simulation », *International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies and 16th Annual Conference of the Irish Manufacturing Committee*, Dublin, 1999.
- [NEW 91] NEWMAN J., *Electrochemical Systems*, 2nd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
- [PAU 96] PAUMELLE P., « Simulation des procédés de revêtements électrolytiques », *StruCoMe*, Paris, 1996.
- [PRE 82] PRENTICE G.A., TOBIAS C.W., « Simulation of changing electrode profiles », *Journal Electrochemical Society*, Vol 129, n°1, p.78, 1982.