Méthode des éléments de frontière appliquée à l'électrodéposition

Frédéric Druesne* — Pascal Paumelle* — Pierre Villon**

- *Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM) Senlis
- ** Université de Technologie de Compiègne (UTC)

RÉSUMÉ. Le procédé d'électrolyse est caractérisé par des phénomènes physiques, descriptibles par l'équation de Laplace au sein de la solution électrolytique, et par des conditions aux limites sur les frontières du domaine, de type flux nul sur les parois isolantes de la cuve, et de type lois de polarisation expérimentales sur les électrodes. L'association de ces équations avec la méthode numérique des éléments de frontière est couplée avec une technique itérative de résolution de Newton-Raphson pour le traitement des conditions aux limites non linéaires. On calcule les potentiels et densités de courant, et donc les épaisseurs de dépôts, sur les surfaces de la pièce à revêtir. Cette simulation numérique réduit donc considérablement les essais expérimentaux. Deux cellules industrielles, le zingage de poulies en montage pilote et le chromage de soupapes automobiles sur cadre, sont réalisées par simulation et les résultats numériques sont comparés aux relevés expérimentaux industriels.

ABSTRACT. Electrochemical plating simulation is controlled by the Laplace equation (describing the migration of ions in solution) and boundary conditions: current density equal to zero on insulating part of the boundary, experimental laws of polarisation (non linearity) on anode and cathode areas of the boundary (diffusion and kinetic phenomena).

The boundary element method coupled with a Newton-Raphson iterative technique of resolution (to treat the non linearity of boundary conditions) is used. Potentials and current densities, and thus deposits, are calculated at the boundary of the domain.

Many industrial cells have been modelled, among them a typical zinc electroplating cell for the treatment of a pulley, and a chromium electroplating cell for the treatment of valves.

MOTS-CLÉS: Electrodéposition, épaisseurs de dépôts, lois de polarisation, méthode des éléments de frontière.

KEY WORDS: Electrochemical plating, deposits, polarisation laws, boundary element method.

Le procédé de revêtement de surface par électrodéposition est utilisé pour apporter à une pièce une propriété particulière. Celle-ci peut être un aspect décoratif (argenture, dorure), des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (chromage dur) ou une protection contre la corrosion (zingage chromaté, nickelage plus chromage). La conception d'une cellule électrochimique nécessite certaines étapes qui peuvent être très longues. Elles contribuent à définir le choix de l'électrolyte, les positions et dimensions des masques isolants et des voleurs de courant. Si ces étapes sont simulées par des techniques numériques, un gain de temps considérable peut être réalisé [PAU 96]. L'optimisation des paramètres de la cellule est effectuée en fonction des impératifs du cahier des charges. Il inclut naturellement les épaisseurs de dépôts, mais peut également concerner le temps de traitement, l'encombrement de la cuve, ou la densité de courant de travail. L'étude des différents choix à effectuer, tout en respectant le cahier des charges, nécessite de nombreux essais expérimentaux, longs et coûteux. La simulation se substitue aux essais, en tridimensionnel, afin d'optimiser au mieux la cellule et d'obtenir une meilleure qualité des dépôts.

1. Définition du problème

Le courant ionique transporte dans la solution électrolytique les espèces ioniques et dans une zone de faible épaisseur (double couche ≈ 10⁻⁹ m), des charges électriques. Entre ces deux régions, les espèces en présence diffusent dans la couche dite de diffusion [BOC 73] [BOC 81] [NEW 91]. Cette zone est difficilement prise en compte lors des mesures expérimentales des courbes de polarisation.

Afin de modéliser les phénomènes physiques, on suppose une concentration constante des espèces dans l'électrolyte. L'épaisseur de la couche limite est considérée suffisamment faible pour pouvoir négliger les gradients de concentration. La chute de potentiel au sein des électrodes est légitimement négligée. La distribution de la densité de courant est donc du type secondaire [KAW 92]. L'électrolyte de conductivité uniforme [PAP 90] (solution agitée) a pour frontière les parois isolantes de la cuve, l'électrode anodique et l'électrode cathodique.

Au sein de la solution, la migration des espèces est privilégiée, le potentiel obéit à l'équation de Laplace [3]. Les conditions aux limites aux électrodes de notre problème sont des lois de polarisation expérimentales [4], [5] réalisées au CETIM. Ces courbes traduisent la cinétique aux électrodes et la diffusion des espèces pour une couche limite d'épaisseur négligeable.

Les conditions aux limites, sur les surfaces isolées et sur les éventuels plans de symétrie du système, respectent la nullité du flux [6].

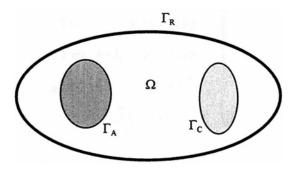


Figure 1. Représentation schématique d'un système électrochimique

L'électrolyte est représenté par le domaine Ω , de frontière Γ (Figure 1) composée des surfaces isolées Γ_R , des surfaces anodiques Γ_A et des surfaces cathodiques Γ_C .

Le vecteur densité de courant [1] est déterminé, à partir du gradient local du potentiel $\varphi(x)$ en milieu électrolytique et de la conductivité σ de la solution, par la loi d'Ohm [1].

$$\vec{j} = -\sigma \cdot gr\vec{a}d \ \phi \tag{1}$$

La densité de courant j(x), en tout point de la frontière Γ , s'exprime par l'équation [2] avec la normale \vec{n} à la surface considérée et le vecteur densité de courant \vec{j} .

$$j(x) = \vec{j} \cdot \vec{n} = -\sigma \cdot \partial \phi / \partial n$$
 [2]

Le champ potentiel $\varphi(x)$ est solution de l'équation de Laplace [3]. La distribution du potentiel dans un système électrochimique Ω , de frontière $\Gamma = \Gamma_R \cup \Gamma_A \cup \Gamma_C$ peut être ainsi décrite par le problème (P1) suivant :

Trouver le champ potentiel $\varphi(x)$, la densité de courant j(x) et la différence de potentiel φ entre les deux électrodes tels que,

$$\nabla^{2} \varphi(x) = 0 \qquad \text{dans } \Omega$$

$$\varphi(x) = f(j(x)) \qquad \text{sur } \Gamma_{C}$$

$$\varphi(x) = g(j(x)) + \varphi \quad \text{sur } \Gamma_{A}$$

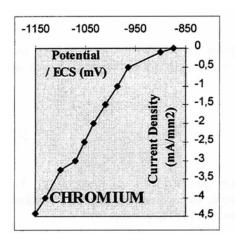
$$\vec{j} \cdot \vec{n} = 0 \qquad \text{sur } \Gamma_{R}$$

$$\vec{I}_{T} = -\int_{\Gamma_{C}} \vec{j}_{C} \cdot \vec{n} \cdot d\Gamma_{C}$$
[7]

Les flux $j_A(x)$ $j_C(x)$ sont respectivement les densités de courant sortant de l'anode et rentrant sur la cathode. Le problème (P2) constitué des équations [3] [4] [5] [6] [8] est équivalent au problème (P1), puisqu'il y a conservation du flux de l'anode vers la cathode.

$$\bar{I}_T = \int_{\Gamma_A} \vec{j}_A \cdot \vec{n} \cdot d\Gamma_A$$
 [8]

Le courant total [8] débité par le générateur correspond à la quantité duale ϕ , la différence de potentiel aux bornes entre les électrodes anode et cathode. Ces deux quantités sont accessibles au générateur.



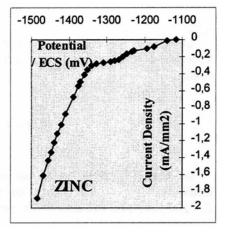


Figure 2. Courbes de polarisation cathodique

Quant aux fonctions f et g, elles représentent respectivement les courbes de polarisation cathodique (Figure 2) et anodique, mesurées expérimentalement. Ces fonctions décrivent le saut de potentiel, à l'interface électrode/solution, piloté par la densité de courant de travail j(x).

2. Formulation avec la méthode des éléments de frontière

La méthode des éléments de frontière [LAC 75] [BRE 78] [CHA 78] [BRE 84] [DRU 98a] [DRU 98b] s'adapte très bien aux calculs de distribution de courant et de dépôts sur les pièces à revêtir. Seules les surfaces de la cellule d'électrolyse nous intéressent. Cette méthode numérique est couplée avec une technique itérative de résolution de Newton-Raphson, pour le traitement des lois non linéaires de polarisation.

Afin de passer du problème continu à un système d'équations algébriques, on transforme l'équation [3] en équation intégrale avec un choix judicieux de la fonction test, cela donne l'écriture suivante [9]:

$$\begin{cases} \forall x \in \Gamma \\ C(x) \ \varphi(x) = -\int_{\Gamma} \frac{\partial K(x,y)}{\partial n_{y}} \ \varphi(y) \ d\Gamma + \int_{\Gamma} j(y) \ K(x,y) \ d\Gamma \end{cases}$$
[9]

C(x) = 1/2 pour $x \in \Gamma$ si le plan tangent est continu au point x1 pour $x \in \Omega$

En considérant la distance euclidienne r entre la source x et le point courant y, les solutions fondamentales de l'opérateur Laplacien en 3D sont les potentiels respectifs de simple et double couche de la forme [10]:

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

Ces noyaux ne dépendent que de la géométrie du système et des caractéristiques électrochimiques. L'expression [9] ne relie que les variables physiques j et φ de la

surface du domaine. Ces variables sont, d'autre part, reliées entre elles par les conditions aux limites du problème.

Afin d'évaluer les potentiels et densités de courant sur les surfaces de la pièce, on effectue une opération de discrétisation. La frontière du domaine est découpée en éléments surfaciques (quadrilatère 8 nœuds). Sur chaque élément, les inconnues potentiel et densité de courant sont calculées par approximation parabolique. On injecte cette approximation dans l'équation intégrale afin d'écrire le système sous forme matricielle [11].

$$H \varphi = G q(j)$$
 [11]

Les composantes des matrices H et G sont calculées une seule fois au cours du processus itératif. Hors singularité, on utilise une intégration numérique à np points de Gauss en 2D dont on fait varier l'ordre selon la position du point. Et à la singularité, le logiciel CASTOR ELEC3D gère le fait que le point de collocation appartient à l'élément.

A la convergence d'une itération de l'algorithme en courant, soit à I_T et ϕ déterminés, le système [11] à résoudre par la méthode de Newton-Raphson peut encore s'écrire sous la forme [12]:

$$h(\varphi, j) = 0 \tag{12}$$

A chaque itération n, la procédure de Newton-Raphson donne l'écriture [13] :

$$-h(\varphi^n, j^n) = \frac{\partial h}{\partial \varphi} (\varphi^{n+1} - \varphi^n) + \frac{\partial h}{\partial j} (j^{n+1} - j^n)$$
 [13]

Soit la forme matricielle finale [14]:

$$[H -G q'(j^n)]_{j^{n+1}}^{\{\phi^{n+1}\}} = \{G(q(j^n) - q'(j^n)j^n)\}$$
 [14]

Une fois les densités de courant déterminées, les épaisseurs de dépôts e(x) sont calculées avec la loi de Faraday [15] en considérant le rendement η et la valence ν de la réaction mise en jeu, le temps t d'électrolyse, la constante F de Faraday, la masse volumique ρ et la masse molaire M de la matière déposée.

$$e(x) = \frac{\eta t M}{\nu F_0} \times j(x)$$
 [15]

Les solutions sont obtenues sur la frontière du domaine, toutefois les solutions en des points intérieurs sont calculables par post-traitement avec la même précision de calcul.

L'intérêt majeur de cette méthode est que seule la peau du domaine est à mailler [MAT 87], tout en conservant le caractère tridimensionnel de la modélisation.

3. Algorithme régulé en courant

Du fait de la présence des courbes non linéaires de polarisation, la résistance du système dépend du courant débité. Ce courant I_T est lié par une fonction non linéaire et inconnue, à la différence de potentiel ϕ entre les deux électrodes. Cette fonction est linéarisable. On calcule ϕ à l'itération k en fonction des résultats des itérations précédentes afin de satisfaire l'intensité théorique totale. Celle-ci est le produit de la densité de courant de travail appropriée au bain par la surface cathodique. La densité de courant de travail est une donnée expérimentale fournie par le fabricant du bain.

Le problème s'écrit à l'itération k,

$$\nabla^{2} \varphi^{k}(x) = 0 \qquad \text{dans } \Omega$$

$$\varphi^{k}(x) = f(j^{k}(x)) \qquad \text{sur } \Gamma_{C}$$

$$\varphi^{k}(x) = g(j^{k}(x)) + \varphi^{k} \quad \text{sur } \Gamma_{A}$$

$$j^{k}(x) = 0 \qquad \text{sur } \Gamma_{R}$$

$$\bar{I}_{T}^{k} = -\int_{\Gamma_{C}} \vec{j}_{C}^{k} \cdot \vec{n}^{k} \cdot d\Gamma_{C}$$
[16]

Le problème [16] est résolu par la méthode du point fixe. L'initialisation du processus est réalisée, avec le couple (0,0) constitué de la différence de potentiel et de l'intensité nulles aux bornes du générateur et avec un premier décalage anodique à fixer. Si par l'expérience on connaît la différence de potentiel aux bornes du générateur, l'initialisation est de très bonne qualité puisqu'on évalue le premier décalage anodique à cette différence de potentiel expérimentale. Par la suite, la recherche du décalage anodique s'effectue par une droite affine [17] ou d'une manière parabolique [18]. Les coefficients α , β et γ de l'itération k-l sont calculés à partir des couples solutions des itérations précédentes.

$$\dot{\Phi}^k = \alpha^{k-1} \bar{I}_T + \beta^{k-1} \tag{17}$$

$$\phi^{k} = \alpha^{k-1} \bar{I}_{T}^{2} + \beta^{k-1} \bar{I}_{T} + \gamma^{k-1}$$
 [18]

La convergence est atteinte lorsque le courant I_T satisfait l'intensité théorique (Figure 3). Le test d'arrêt de l'algorithme est l'équation de conservation du flux [19], celle-ci étant obtenue à partir des équations [1], [2], [3], [4], [5], [6].

$$\int_{\Gamma_A} \vec{n} \ d\Gamma_A + \int_{\Gamma_C} \vec{j}_C . \vec{n} \ d\Gamma_C = 0$$
 [19]

D'après les différents tests effectués, les recherches linéaires et paraboliques du décalage ϕ ont le même point fixe (Figure 4). Dans de nombreux cas, les deux recherches sont pratiquement équivalentes car la vitesse de convergence est rapide.

Les fonctions f et g sont données par points (Figure 2) et on obtient les points nécessaires au calcul numérique par interpolation linéaire par morceaux.

Ces courbes sont non linéaires mais la recherche de la solution est essentiellement située dans les zones affines, la convergence est donc pratiquement linéaire.

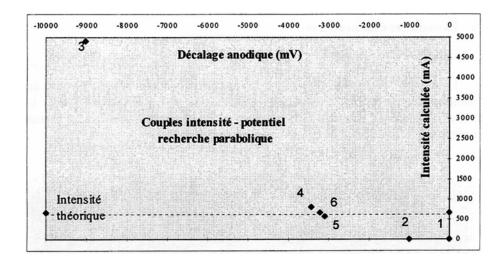


Figure 3. Convergence de I_T vers l'intensité théorique - Zingage de poulie

Lorsque la convergence est atteinte, le bilan est bouclé, la différence de potentiel ¢ calculée est équivalente à la donnée expérimentale. Quant à la qualité de la solution, la précision relative en courant descend très rapidement en dessous du pour-cent. Dans l'exemple (Figure 3) du zingage de la poulie, c'est le type de convergence (Figure 4) le plus sévère que l'on peut rencontrer. La précision relative devient inférieure au pour-cent à l'itération 4 (parabolique), alors que dans la plupart des exemples ce critère est atteint dès l'itération 2.

	Parabolique	Linéaire
Initialisation	98.8	98.8
Itération 1	86.4	98.9
Itération 2	22.7	96.2
Itération 3	13.9	45.1
Itération 4	7.9E-02	34.2
Itération 5	2.E-03	1.3
Couple solution	$I_T = 0.66 \text{ A}$	$I_T = 0.66 \text{ A}$
	φ =3.22 V	$\phi = 3.21 \text{ V}$

Figure 4. Précision relative (%) en courant - Zingage de poulie

4. Exemples et commentaires

4.1. Zingage d'une poulie

La société Electropoli réalise des dépôts électrolytiques notamment sur des poulies. Le bain est ici de type zinc cobalt acide, de résistivité 9.5 Ω .cm. Le traitement dure 60 minutes. L'électrolyse se fait pour une densité de courant cathodique de travail de $1A/dm^2$, avec un rendement de 90 %.

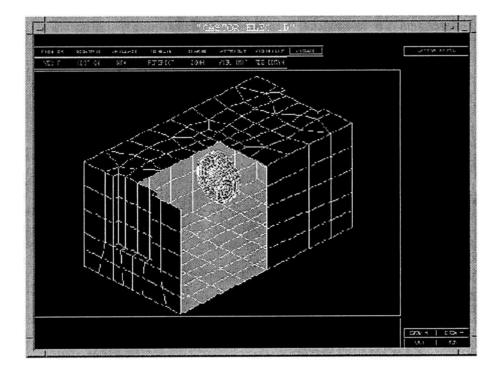
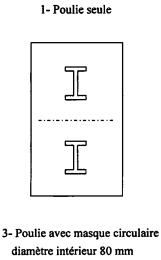
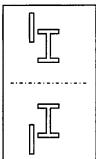


Figure 5. Cellule d'électrolyse de la poulie

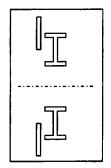
Sur un montage pilote simple (Figure 5), la simulation met en évidence un rapport supérieur à 6 entre les épaisseurs minimum et maximum (Figure 7 - Série1). Des relevés d'épaisseurs expérimentaux mesurés par fluorescence X (Electropoli) ont été comparés aux résultats numériques obtenus pour ce montage. Quel que soit l'échantillon de relevés choisi, l'écart entre les mesures et la prévision numérique est toujours inférieur à 5 %. Cette comparaison est donc très satisfaisante.

Afin d'illustrer la démarche, nous montrons maintenant qu'il est possible d'optimiser la cartographie des dépôts en introduisant des masques isolants et des voleurs de courant. Quatre configurations de montages (Figure 6) ont été étudiées.





2- Poulie avec masque circulaire diamètre intérieur 73 mm



4- Poulie avec voleur circulaire

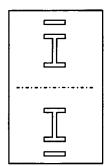


Figure 6. Représentation d'une section de poulie avec différentes configurations

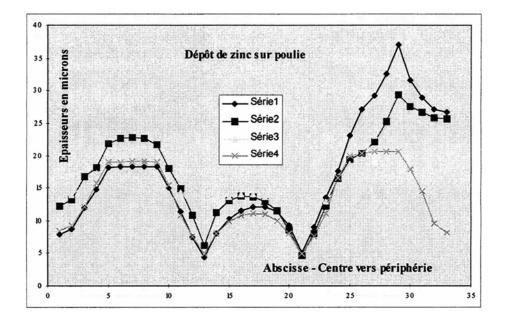


Figure 7. Relevés des épaisseurs en um pour les quatre montages

L'analyse des résultats numériques nous amène à considérer la configuration de montage n°3, pour laquelle l'allure des dépôts (Figure 7) est la plus satisfaisante, tout en respectant un minimum de $10~\mu m$ de zinc sur toute la section de la poulie garantissant la non-corrosion.

Pour cette série, la moyenne obtenue en µm sur la section est sensiblement équivalente à celle de la poulie seule, représentée par la série 1. Par contre, l'écart type de la population 3 est réduit de moitié (Figure 8). La configuration de montage n°3 a donc atténué les pics de dépôts, tout en comblant les zones sous-déposées.

	Moyenne	Ecart type
Série 1	16.8	8.8
Série 2	17.3	6.6
Série 3	16.4	4.4
Série 4	13.3	5.2

Figure 8. Moyenne et écart type en µm sur les 4 populations de relevés

L'étude du zingage en cellule industrielle de ce type de pièce sur un double cadre de 216 poulies a été également validée avec succès.

4.2. Chromage de soupapes

La société TRW réalise le chromage de soupapes par électrodéposition. La solution est ici chargée en chrome dur de résistivité 2.1 Ω cm. La durée du traitement est de 480 secondes. La densité de courant cathodique de travail est de 50 A/dm² avec un faible rendement de 20 %.

Afin de limiter les étapes de rectification, la répartition des épaisseurs de chrome dur doit être uniforme tout le long de chaque soupape. En revanche, une dispersion raisonnable d'une soupape à l'autre est acceptable.

La simulation a été menée sur un cadre comportant 112 soupapes, dont seules les tiges sont à chromer (Figure 9), en prenant en compte toute la complexité du montage avec un ensemble de supports et de masques canalisant les lignes de courant.

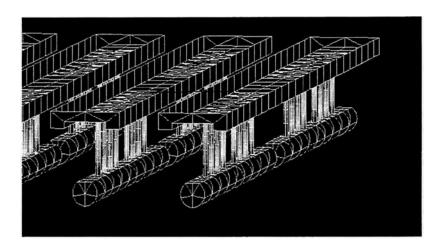


Figure 9. Cartographie des tiges de soupapes

La comparaison entre les épaisseurs relevées et celles calculées, avant toute optimisation, révèle des valeurs très voisines. Les valeurs données (Figure 10) représentent les dépôts moyens en pied et tête de soupape.

	Mesures	Calcul
Pied	6.38	6.78
Tête	4.82	5.59

Figure 10. Relevés moyennés en µm sur les soupapes - Mesures TRW

4.3. Commentaires

Les résultats numériques obtenus sur les deux exemples présentés sont très satisfaisants, les écarts avec les mesures expérimentales sont très faibles en dépit des hypothèses simplificatrices de notre modèle. L'agitation de l'électrolyte dans ces cellules industrielles contribue à une meilleure répartition ionique et permet donc de négliger l'épaisseur de la couche limite. On peut ainsi estimer que les phénomènes propres à cette couche limite sont inclus dans la représentation expérimentale des courbes de polarisation prises aux électrodes.

De nombreuses cellules industrielles [DRU 97] [DRU 98a] [DRU 98b] ont été testées par simulation numérique, et ont validé le procédé, en garantissant une très bonne qualité de la solution obtenue.

5. Conclusion

Les phénomènes physiques de l'électrodéposition sont fidèlement traduits par la simulation numérique présentée. Les courbes de polarisation expérimentales et la courbe de rendement constituent un gage représentatif de la physique. La simulation réduit les essais expérimentaux, en cellule d'électrolyse, nécessaires à la détermination des paramètres électrochimiques du bain. Outre les données électrochimiques obtenues, l'optimisation du montage est réalisée à l'aide de considérations de dimensionnement et de positionnement, respectant le cahier des charges et en utilisant des masques isolants et des voleurs de courant afin de répartir au mieux les lignes de courant. On a ainsi accès à un ensemble d'informations très intéressantes, avant même la mise sous tension de la cellule. En conséquence, le temps et le coût de fabrication sont moindres avec cet outil numérique.

Par simulation, on calcule donc la cartographie de l'épaisseur de la couche du dépôt électrolytique, et suite à une optimisation de la cellule avec masques et voleurs de courant, on assure l'uniformité des dépôts.

Remerciements

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

Nous remercions les sociétés Electropoli et TRW, qui nous ont apporté leur soutien dans le cadre des validations pour des applications industrielles.

6. Bibliographie

- [BOC 73] BOCKRIS J.O'M. and REDDY A.K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Press, Vol. 1 et 2, 1973.
- [BOC 81] BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., YEAGER E., WHITE R.E., « Comprehensive Treatise of Electrochemistry », Vol. 2, *Electrochemical Processing*, Plenum Press, New York, London, 1981.
- [BRE 78] BREBBIA C.A., The Boundary Element Method for Engineers, Pentech Press, London, 1978.
- [BRE 84] BREBBIA C.A., Topics in Boudary Element Research, Springer-Verlag, 1984.
- [CHA 78] CHAUDOUET A., LANGE D., « The use of boudary integral equation method in mechanical engineering », Second international conference on Applied Numerical Modelling, Madrid, 1978.
- [DRU 97] DRUESNE F., PAUMELLE P., « Optimisation des épaisseurs de dépôt électrolytique par simulation », Journées Techniques Corrosion et anticorrosion, Cetim, Bordeaux, 1997.
- [DRU 98a] DRUESNE F., PAUMELLE P., « Simulating electrochemical plating for corrosion protection », Corrosion Prevention and Control, Vol. 45, p. 118-123, 1998.
- [DRU 98b] 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.
- [KAW 92] KAWAMOTO H., « Numerical calculation of secondary current distribution in a two-dimensional electrochemical cell with a resistive electrode », Journal of applied electrochemical, Vol. 22, p. 1113, 1992.
- [LAC 75] LACHAT J.C., WATSON J.O., « Effective numerical treatment of boundary integral equation », Int. J. Numer. Metho. Eng., Vol. 10, 1975.
- [MAT 87] MATLOSZ M., CRETON C., CLERC C., LANDOLT D., « Secondary current distribution in a hull cell: Boundary Element and Finite Element simulation and experimental verification », Journal Electrochemical Society, Vol. 134, n°12, p. 3015-3021, 1987.

- 46 Revue européenne des éléments finis. Volume 8 n° 1/1999
- [NEW 91] NEWMAN J., Electrochemical Systems, 2nd édition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
- [PAP 90] PAPP R., Cellule d'électrolyse, Techniques de l'ingénieur, J4800, 1990.
- [PAU 96] PAUMELLE P., « Simulation des procédés de revêtements électrolytiques », StruCoMe, Paris, 1996.