

Optimisation des procédés de dépôts électrolytique via la modélisation multiphysique

Dans un contexte industriel marqué par l'évolution des réglementations environnementales (REACH) et par l'introduction de nouveaux électrolytes, comme ceux à base de chrome trivalent en substitution du chrome hexavalent, la maîtrise de la distribution d'épaisseur, de la composition des dépôts et de l'apparition de défauts devient un enjeu majeur, en particulier pour les pièces de géométrie complexe. Les procédés d'électrodéposition, notamment les dépôts à bas rendement (ex : chrome dur), sont fortement influencés par les phénomènes de transport de matière et par l'évolution de gaz à la surface des électrodes. Cet article présente une approche de modélisation multiphysique et multi-échelle des procédés d'électrodéposition permettant d'appréhender ces phénomènes.

Aurélien Boucher,
Jonathan
Schoenleber,
Baptiste Fedi,
Kevin Marchais
Hivélix

La méthodologie combine modélisation électrochimique de la distribution de courant, la dynamique des fluides (CFD) et la prise en compte de l'évolution des flux d'hydrogène produits via des modèles diphasiques fluide-gaz. Des essais expérimentaux spécifiques ont également été développés afin de caractériser la production d'hydrogène dans un électrolyte ZnNi alcalin.

Les résultats de simulation, réalisés via le logiciel Comsol Multiphysics, montrent que la prise en compte de ces phénomènes permet d'identifier les zones à risque de limitation de transport de matière ou d'accumulation d'hydrogène, et d'optimiser la conception des outillages.

INTRODUCTION

Les revêtements électrolytiques jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications industrielles, notamment pour la protection anticorrosion et les propriétés fonctionnelles de surface. Les dépôts d'alliage zinc-nickel (Zn-Ni) sont largement utilisés pour leurs performances anticorrosion, tandis que les dépôts de chrome dur sont recherchés pour leurs propriétés anticorrosion et tribologiques.

Dans ces procédés, plusieurs exigences doivent être simultanément respectées : une distribution d'épaisseur homogène, une composition contrôlée dans le cas d'un alliage et la limitation des défauts de surface liés à l'évolution de gaz ou aux limitations de transport de matière. Ces phénomènes sont fortement couplés à la dynamique des espèces dans l'électrolyte, qui dépend de plusieurs mécanismes décrits dans l'équation de Nernst-Planck : diffusion, migration sous champ électrique et convection. La complexité de ces interactions rend difficile l'optimisation empirique des procédés industriels, ce qui justifie le recours à des approches de modélisation multiphysique.

1. APPROCHE DE MODÉLISATION MULTIPHYSIQUE

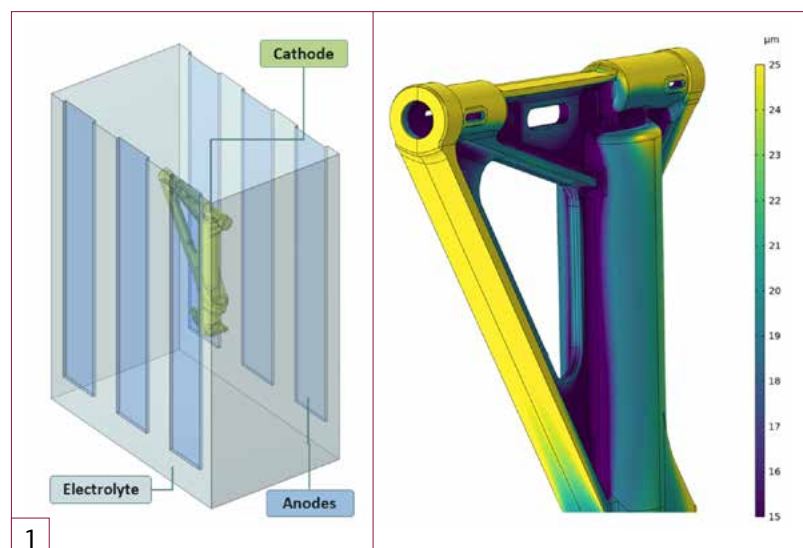
L'approche globale développée repose sur une modélisation multiphysique intégrant les principaux phénomènes contrôlant le procédé comme la distribution de courant, l'agitation globale de l'électrolyte ainsi que la production et la mobilité des flux d'hydrogène générés au cours du dépôt.

1.1. Modélisation de la distribution de courant

La modélisation de la distribution de courant est indispensable afin de prédire, à partir de la configuration géométrique de traitement (nombre et positionnement des différentes anodes, cathodes ou électrodes auxiliaires) la distribution du champ électrique.

En se basant sur une caractérisation de la cinétique réactionnelle, cette résolution du champ électrique permet d'établir la distribution locale de la densité de courant locale sur la pièce à revêtir. Finalement l'évolution de l'épaisseur du dépôt et la composition locale de l'alliage sont prédites à partir de cette distribution et des propriétés du matériau à déposer. Dans cette approche numérique, l'hypothèse d'une agitation homogène moyenne dans l'ensemble de la cellule électrochimique est considérée. Le cas d'étude présenté sur la figure 1 concerne le traitement d'une pièce de géométrie

Figure 1.
Exemple de modélisation de traitement d'un train d'atterrissage sans outillages auxiliaires.



complexe et de grande dimension, de type train d'atterrissage, dans une cuve simple avec des anodes principales de part et d'autre.

L'objectif est d'exploiter différentes approches de simulation afin d'améliorer les distributions d'épaisseurs et d'anticiper/réduire les risques de non-qualité.

Dans un premier temps, seul l'impact de la distribution du champ électrique est considéré afin de se focaliser sur la conception d'outillage assistée par simulation. Dans ces conditions, la simulation permet de visualiser les lignes de courant du champ électrique, de prédire les épaisseurs, mais également la composition de l'alliage déposé. La **figure 1** montre uniquement la distribution des épaisseurs simulées, après une heure de traitement à la densité de courant optimale, sans utilisation d'outillage spécifique.

Pour la configuration initiale sans outillage, la densité de courant moyenne sur la pièce correspond à la densité de courant optimale de dépôt. Toutefois, une distribution d'épaisseur hétérogène est clairement constatée avec la présence d'effets de bords marqués sur les arrêtes et des épaisseurs plus faibles dans les corps creux. Les surfaces bleu foncé et jaunes indiquent respectivement une épaisseur inférieure à 15 μm et supérieure à 35 μm . Un déficit d'épaisseur est alors largement observé dans certaines zones et notamment à l'intérieur des conduits, où le ratio longueur/diamètre est grand, due à une limitation du pouvoir de pénétration de l'électrolyte.

À partir de ces premiers résultats, des itérations numériques sont ensuite réalisées pour générer et positionner différents types d'outillages afin de réduire les disparités d'épaisseurs. Industriellement, plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt telles que des anodes auxiliaires, des voleurs de courant (surfaces cathodiques) et des masques isolants.

La **figure 2** présente les épaisseurs simulées après optimisation du traitement via le design et le positionnement de différents types d'outillages auxiliaires (anode, voleur de courant et masque isolant) au niveau des zones non conformes. Des anodes auxiliaires ont été ajoutées dans les corps creux afin de compenser le manque de pouvoir de pénétration, un masque isolant et des voleurs de courant ont été positionnés à proximité des surfaces où les épaisseurs sont supérieures à la spécification afin de limiter les

effets de bords. Ces résultats montrent la capacité d'outillages spécifiques à améliorer la distribution d'épaisseur dans les zones difficiles d'accès et à l'intérieur des corps creux (anodage auxiliaire), sur les surfaces externes et sur les arêtes vives de la géométrie (masque isolant et voleurs de courant). Il est également possible de tester différentes répartitions de courant entre les anodes principales et auxiliaires dans le cas d'installation multi-générateurs.

La simulation du traitement de ce type de pièces de géométrie complexe permet d'identifier l'intérêt d'outillages auxiliaires et d'accélérer les étapes de conception et de positionnement autour de la pièce tout en permettant d'itérer efficacement sur des designs afin de limiter drastiquement le nombre d'essais expérimentaux via la visualisation des zones de conformité avant le traitement. Ce type de méthodologie permet également d'investiguer le traitement simultané de plusieurs pièces afin d'identifier les conditions optimales (position relative et orientation) et d'explorer des méthodes d'augmentation de cadence de production.

2. MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES D'AGITATION DE L'ÉLECTROLYTE

La méthodologie précédente, intégrant la configuration géométrique et une cinétique réactionnelle globale, ne suffit pas toujours à prédire l'ensemble des phénomènes observés lors d'un dépôt électrolytique. Les conditions hydrodynamiques jouent un rôle majeur dans le transport de masse aussi bien pour le renouvellement des espèces actives que pour l'évacuation d'espèces néfastes à la croissance du revêtement (oxydes ou bulles d'hydrogène).

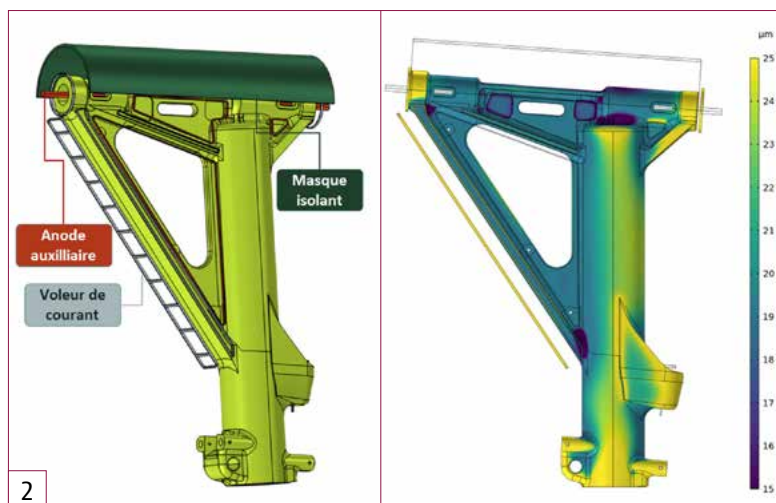
Des calculs de mécanique des fluides peuvent être des outils puissants afin d'identifier les conditions hydrodynamiques optimales au sein d'une cuve. Dans des procédés de dépôts électrophorétiques par exemple, une quantité minimale d'agitation peut être nécessaire pour compenser les phénomènes de sédimentation et éviter des phénomènes d'agrégation pouvant mener à l'accumulation de boues en fond de cuve. Ces problématiques sont la cause de maintenance, de coupe et de changement de bains plus réguliers que prévus augmentant drastiquement les coûts de production de pièces.

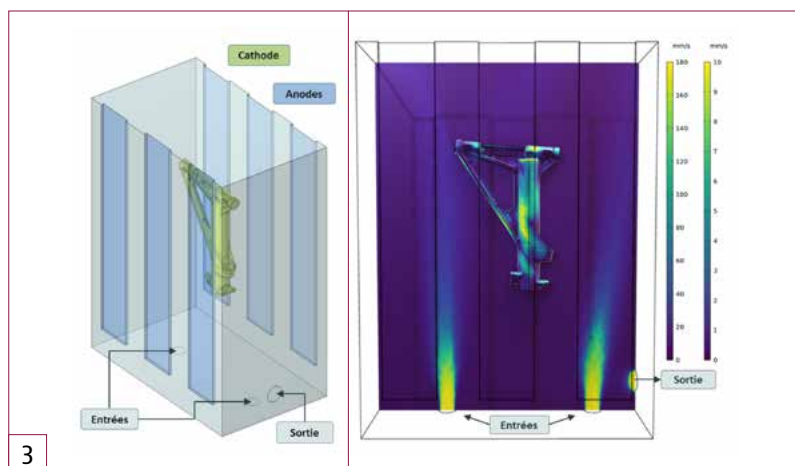
Une simulation CFD monophasique à l'échelle industrielle a été réalisée en intégrant des conditions de recirculation du fluide au sein de la cuve avec deux entrées et une sortie (cf. **figure 3**). Les résultats mettent en évidence des zones de faible vitesse d'écoulement qui, associées à une mauvaise pénétration des lignes de courant, pourront mener à des non-conformités de dépôt.

Le revêtement final dépend fortement des conditions d'agitation qui sont influencées par la chimie de l'électrolyte. Cela implique donc des conditions propres à chaque formulation de bain. En effet, certains bains peuvent se montrer plus ou moins tolérants face à ces variations d'agitation locale.

Comme énoncé précédemment, le pouvoir de pénétration des lignes de courant est limité dans les corps creux. La **figure 4** montre les résultats de CFD dans un des corps creux de notre pièce. La vitesse du fluide à l'intérieur du canal est bien plus faible (< 1 mm/s) qu'à

Figure 2.
Exemple de modélisation de traitement d'un train d'atterrissage après optimisation via l'ajout d'outillages auxiliaires.



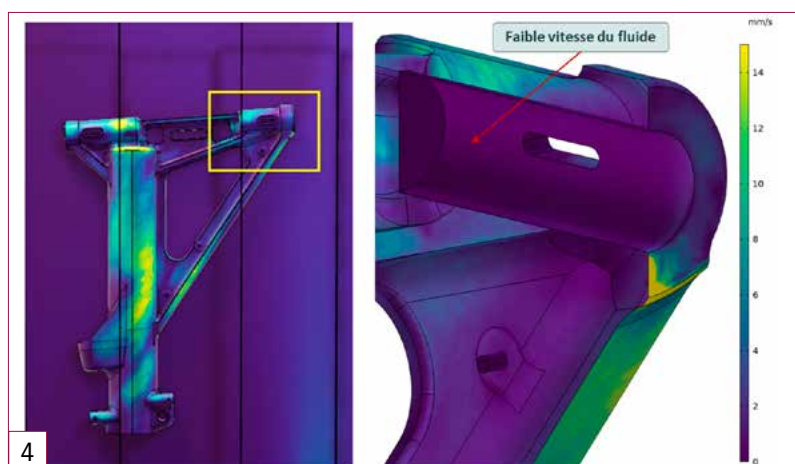


proximité des surfaces à l'extérieur de la pièce à revêtir (jusqu'à > 14 mm/s). Un faible renouvellement des espèces est à prévoir, ce qui va impacter la cinétique réactionnelle locale. De plus, la faible agitation risque de limiter l'évacuation du dihydrogène produit. Ces zones sont donc à fort risque de non-conformité, cumulant de faibles densités de courant locales à un appauvrissement des espèces actives ainsi qu'à une accumulation potentielle d'hydrogène dans cette zone confinée.

3. MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DE L'HYDROGÈNE

Dans de nombreux procédés d'électrodéposition, la réduction de l'eau ou des protons conduit à la formation d'hydrogène. Cette réaction parasite peut devenir dominante lorsque le rendement faradique diminue. Le rendement faradique du bain alcalin de ZnNi se trouve autour de 70 % dans les conditions optimales mais peut chuter rapidement autour des 30 % si l'on s'éloigne de la densité de courant optimale.

Les bulles d'hydrogène, qui peuvent s'accumuler dans des zones confinées, modifient localement les propriétés de l'électrolyte et perturbent les lignes de courant. Afin d'optimiser ces zones spécifiques et de mieux appréhender les mécanismes de défaillance du procédé, il est possible de modéliser la production d'hydrogène. Un modèle de CFD diphasique a donc été développé pour représenter la génération de bulles selon la densité de courant et leur transport dans l'électrolyte. Ces modélisations sont basées sur des caractérisations expérimentales de production au cours de procédé. Elles permettent d'explorer des scénarii d'ajout de buse de recirculation de fluide à proximité de ces régions.



3.1. Caractérisation expérimentale de la production d'hydrogène

Afin de développer et valider les modèles, un dispositif expérimental spécifique a été développé. Des cellules électrochimiques ont été conçues et imprimées en 3D afin d'observer le dégagement gazeux et de quantifier le dihydrogène produit.

Les expériences, réalisées dans un électrolyte ZnNi alcalin, montrent que l'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de la taille et de la vitesse des bulles (figure 5) ainsi qu'une production accrue d'hydrogène (figure 6).

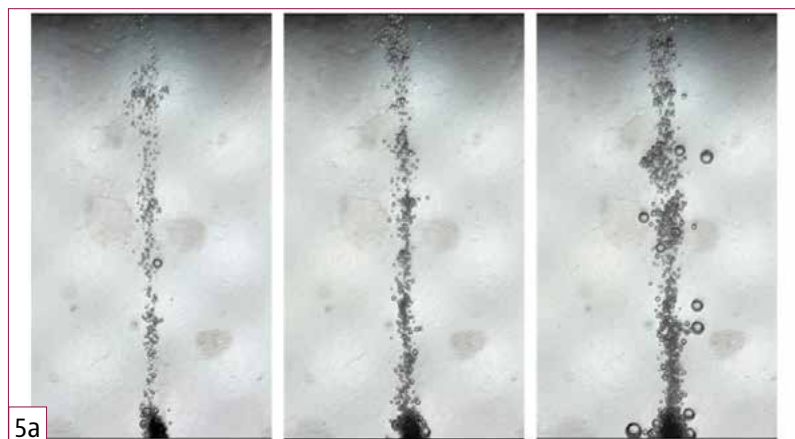


Figure 3.

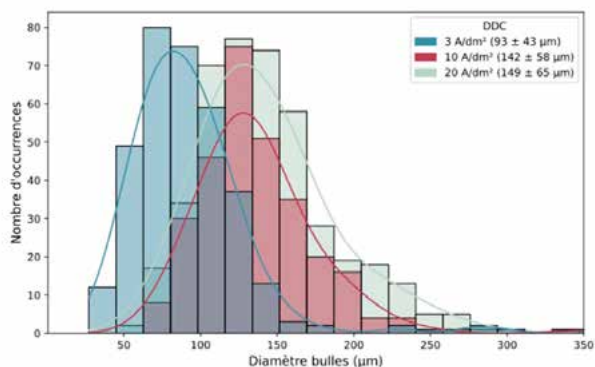
Visualisation de la configuration modélisée et des vitesses d'agitation dans le volume de la cuve et en surface de la pièce.

Figure 4.

Zoom sur les corps creux.

Figure 5a et 5b.

Images réalisées sur les vidéos de caractérisation de l'écoulement des bulles pour 3 densités de courant de travail : 3, 10 et 20 A/dm² et distribution de la taille des bulles produites et analysées lors de ces dépôts.



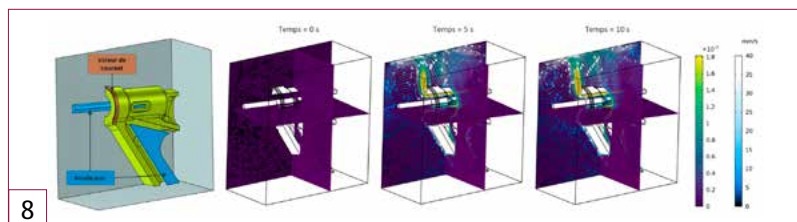


6



7a

Densité de courant (A/dm²)	Flux H ₂ (mm³/s)	Production H ₂ expérimentale (ml/(m².s))	Production H ₂ simulée (ml/(m².s))
3	0,6 ± 0,1	17 ± 2	13
10	3,1 ± 0,2	87 ± 7	70
7b 20	7,3 ± 0,8	208 ± 22	180



8

Figure 6.

Images de caractérisation du volume de gaz produit après 60 secondes de dépôt aux trois densités de courant de travail étudiées : 3, 10 et 20 A/dm².

Figure 7.

Évolution de la fraction volumique de gaz au cours du temps lors d'un dépôt de ZnNi à 20 A/dm².

Figure 8.

Évolution de la fraction volumique de gaz et de la vitesse d'écoulement du fluide lors de la modélisation d'un dépôt de ZnNi.

La densité de courant optimale de ce bain, 3 A/dm², semble produire des bulles de diamètres autour de 100 µm. Lorsque la densité de courant de travail se trouve dans le mur du solvant, le diamètre moyen des bulles semble constant à une valeur plus importante : environ 150 µm. Les images permettent de montrer que, bien que les diamètres de bulles puissent être similaires pour les configurations à 10 et à 20 A/dm², la quantité de gaz générée est différente. Les analyses vidéo permettent également d'observer que l'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de la vitesse de remontée des bulles.

La seconde cellule présente une zone de rétention forcée afin d'étudier la quantité de gaz produit. L'analyse du volume de gaz produit au cours d'un dépôt permet de quantifier la production de dihydrogène au cours du traitement, en fonction de la densité de courant de travail. Ces analyses ont permis d'estimer le débit de dihydrogène produit : environ 0,6, 3,1 et 7,3 mm³/s pour des traitements respectivement à 3, 10 et 20 A/dm². Ces débits ont ensuite été rapportés à la surface active pour déterminer une densité de production surfacique de dihydrogène : respectivement 17, 87 et 208 mL de dihydrogène formé par m² de surface active traitée et par seconde de dépôt.

3.2. Modélisation des configurations étudiées

À la suite des caractérisations expérimentales, des couplages multiphysique ont été développés pour

reproduire les essais réalisés. Les **figure 7a et 7b** représente l'évolution au cours du temps de la fraction volumique du gaz lors d'un dépôt à 20 A/dm². Le remplissage de la zone, bien que le modèle ne soit pas capable d'intégrer les spécificités de coalescence de bulles, prédit une vitesse de remplissage de la zone de rétention tout à fait cohérente avec les observations expérimentales.

3.2.1 Application au traitement d'une pièce complexe et optimisation des stratégies d'agitation

Une fois validé, le modèle a été appliqué à l'étude de la zone spécifique autour du canal interne sur la pièce industrielle à revêtir. L'utilisation du précédent modèle (distribution de courant secondaire) a permis de montrer l'intérêt d'utiliser une anode auxiliaire pour venir apporter du courant à l'intérieur du canal pour assurer une densité de courant locale autour de la densité de courant optimale de traitement. Les simulations avec le couplage multiphysique montrent qu'en présence d'une anode auxiliaire, une production d'hydrogène importante a lieu. De plus, malgré l'inclinaison du canal, un flux constant d'hydrogène masque la partie supérieure de l'intérieur du canal (**figure 8**).

Différentes stratégies d'agitation locale ont été étudiées, à l'aide d'un modèle simplifié en 2D à l'échelle de la totalité de la pièce, sans agitation principale de la cuve. La **figure 9** présente l'évolution des distributions de la fraction volumique de gaz et de la vitesse d'écoulement du fluide dans 3 configurations différentes : sans buse d'agitation, avec une « grande » buse d'agitation (plus large que l'anode auxiliaire, en vis-à-vis de l'entrée du canal) et avec une « petite » buse d'agitation (positionnée sous l'anode auxiliaire).

Les résultats montrent que, sans buse et avec la « grande » buse d'agitation, l'hydrogène s'accumule sur la partie interne supérieure du conduit. Les bienfaits d'une agitation spécifique avec la « grande » buse sont minorés par la présence de l'anode auxiliaire qui dévie la recirculation du fluide. A contrario, avec une buse de recirculation de petite taille positionnée sous l'anode auxiliaire, l'évacuation de l'hydrogène est efficace, ce qui améliorerait nettement les conditions de dépôt.

Figure 9 : évolution de la fraction volumique de gaz et de la vitesse d'écoulement du fluide dans les 3 configurations étudiées.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La simulation des procédés de traitement de surface peut être appréhendée via différentes approches de simulation, à utiliser à bon escient en fonction de l'optimisation souhaitée. Des modèles de distribution de courant secondaire permettent de répondre à une très large majorité des besoins industriels, via l'ajustement des outillages et des positions de traitement. En effet cette méthodologie va permettre de prédire les hétérogénéités locales pour une configuration de traitement industriel.

À partir de là, des stratégies d'optimisation des conditions opératoires peuvent être proposées avec, par exemple, la modification de la densité de courant

appliquée pour obtenir une densité de courant locale plus proche de la valeur optimale. Des conceptions d'outillages spécifiques peuvent être testées afin d'explorer le potentiel d'amélioration de l'homogénéité du dépôt avec l'utilisation, au choix, d'anodes auxiliaires, de valeurs de courant, de masques isolants voire la combinaison d'éléments si nécessaire, et si réalisable par l'apporteur de traitement de surface.

Pour répondre à d'autres problématiques, des simulations de l'agitation dans une cuve de traitement de surface peuvent être réalisées. Elles vont permettre, par exemple dans le cas de cuve de dépôt électrophorétique, de tester différents systèmes d'agitation afin de compenser la sédimentation et d'éviter l'accumulation de boues au fond des cuves. Des zones silencieuses en termes d'agitation peuvent être décelées dans le but d'anticiper des non-conformités locales à cause d'un manque de renouvellement d'espèces actives (cations métalliques ou additifs). Des couplages multiphysiques entre la distribution de courant et les calculs de dynamiques des fluides peuvent être réalisés afin d'intégrer l'impact de l'agitation locale sur un procédé de traitement de surface moyennant une caractérisation expérimentale plus poussée de la cinétique réactionnelle de l'électrolyte.

Dans les cas particuliers des bains à faible rendement comme le chromage, la production de dihydrogène peut

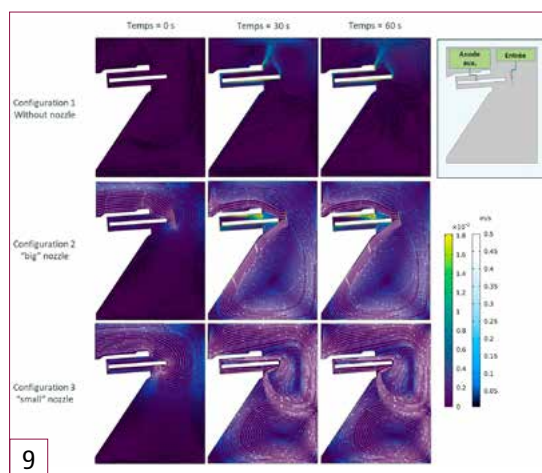


Figure 9.

Évolution de la fraction volumique de gaz et de la vitesse d'écoulement du fluide dans les 3 configurations étudiées.

être très complexe à gérer pour optimiser la qualité du revêtement à l'échelle d'une pièce complexe. Dans ce cas, des modèles de simulation peuvent être développés afin de prédire la production du dihydrogène pendant le revêtement. De fait, des recommandations d'outillages spécifiques peuvent être émises afin de limiter la rétention du gaz, par exemple. D'autre part, dans le cas de traitement de longs tubes, la croissance d'une couche de gaz accumulée peut entraîner des pertes de charges et/ou des turbulences spécifiques à l'intérieur et donc modifier fortement le comportement. ■