

Revêtements électrochimiques nanocomposites biosourcés

Gay Pierre-Antoine, Raymond Constantin, Tony Journot, Catherine Cséfalvay (Haute Ecole Arc Ingénierie)
Irena Markovic Milosevic, Eric Rosset (HEPIA)

Les revêtements électrochimiques nanocomposites biosourcés ont été développés pour offrir une alternative « verte » à la demande croissante de revêtements électrochimiques dans le domaine de l'électronique, et en particulier pour répondre au concept de durabilité.

À l'aide de deux sources remplaçant les réactifs chimiques, des nanoparticules de TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 ont été synthétisées. Ces nanoparticules sont introduites dans les revêtements lors de l'électrodéposition. Nous avons pu démontrer une augmentation de 60 % de la résistance à l'usure des revêtements sans diminution significative de la résistivité électrique.

La durabilité des contacts électriques frottant requiert l'emploi de métaux nobles à dureté élevée. Depuis des décennies, les connecteurs utilisés dans les PC, téléphones mobiles, tablettes sont revêtus d'une couche galvanique (Au-Co, Au-Ni, Pd-Ni, Ag). L'utilisation de tels revêtements montre ses limites quand il s'agit de protéger une partie des connecteurs contre l'usure et la corrosion sans modifier leur conductivité électrique. De plus, le coût des métaux nobles est très volatil, en lien avec leur rareté et la conjoncture économique.

À l'heure actuelle, les solutions industrielles proposées afin de garantir une bonne tenue à l'usure ou d'améliorer les propriétés tribologiques des couches électrolytiques et chimiques restent très limitées. Elles sont basées sur l'incorporation de fines particules de différentes natures, comme le PTFE dans le cas des couches nickel-phosphore PTFE, le diamant ou le carbure de silicium (SiC) associé au nickel.

Ces candidats industriels montrent leurs limites, tant au niveau résistivité de contact que conditions de mise en œuvre (aspect de surface inhomogène, taille des particules, géométrie des pièces, toxicité liée à la taille et à la nature des particules). Dans le cadre de ce projet, l'objectif était de développer un nouveau traitement électrochimique à usage tribologique, plus écologique, et de démontrer son potentiel pour une application industrielle choisie (contacts électriques). L'innovation dans ce projet a été la possibilité d'élaborer des revêtements à

base d'alliages métalliques d'argent composites biosourcés ou par synthèse verte.

État de l'art

Les nanoparticules céramiques attirent de plus en plus l'intérêt scientifique et technologique en raison de leurs nombreux avantages. Par exemple, le caractère graphitique des feuillets de carbone dans le cas de nanotubes de carbone leur procure de bonnes propriétés lubrifiantes, ce qui peut être exploité pour réduire le frottement dans des systèmes en contact, surtout sous faible charge. L'oxyde de zirconium, l'oxyde d'aluminium ou le carbure de titane présentent une excellente résistance à l'abrasion.

De nombreuses recherches scientifiques sur les revêtements chimiques composites contenant des nanoparticules céramiques

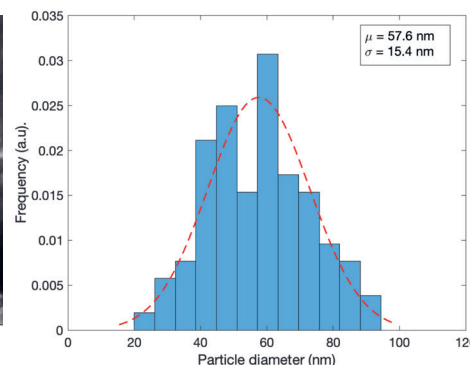
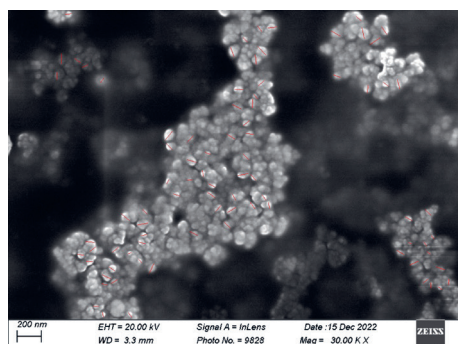
ou d'autre nature ont été réalisées [1-7]. Les études portent soit sur la manière de gérer leur incorporation, par l'ajout de tensio-actif permettant de les charger électriquement, soit sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches obtenues. À ce sujet, on peut citer l'ajout de nanotubes de carbone, de diamant, d'oxyde d'aluminium, de carbure ou de nitrure de titane. Ces recherches révèlent, par exemple, que les nanotubes de carbone (NTC) jouent un rôle de renforcement et de durcissement de ces matériaux composites; la dureté du revêtement NiP - NTC contenant une quantité optimale de nanotubes permet une augmentation de la dureté de plus de 50 % [6].

La difficulté majeure de ces études réside dans le fait que les particules sous forme de poudre nanoscopique présentent deux problèmes distincts :

Biobasierte elektrochemische Nanokomposit-Beschichtungen

Biobasierte elektrochemische Nanokomposit-Beschichtungen wurden entwickelt, um eine grüne Alternative zur wachsenden Nachfrage nach elektrochemischen Beschichtungen im Bereich der Elektronik anzubieten und dabei dem Konzept der Nachhaltigkeit gerecht zu werden.

Mithilfe von zwei Quellen anstatt chemischer Reagenzien, konnten wir Nanopartikel aus TiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 synthetisieren. Diese Nanopartikel werden bei der Elektrodeposition in die Beschichtungen eingebracht. Wir konnten eine Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Beschichtungen um 60 % nachweisen, ohne deren spezifischen elektrischen Widerstand signifikant zu verringern.



■ Fig. 1. Nanoparticules d' Al_2O_3 synthétisées avec leur source verte (à gauche, image au microscope électronique à balayage, MEB). À droite, la répartition des particules en fonction de leur taille moyenne.

- Les nanoparticules forment des agrégats lors du séchage, leur taille moyenne a tendance à augmenter pour tendre finalement vers une incorporation classique de type composite.
- Les manipulations de nanoparticules sèches sont potentiellement dangereuses et leur toxicité est encore relativement peu connue.

Objectifs du projet et élaboration des couches

Plusieurs objectifs ont été fixés dans ce projet. Le premier concerne la fabrication des nanoparticules par sources « vertes ». Sur ce point, cette étude a permis de démontrer la fabrication par biosynthèse de plusieurs types de nanoparticules en utilisant des sources « vertes », telles que de l'extrait de café et de l'extrait de thé.

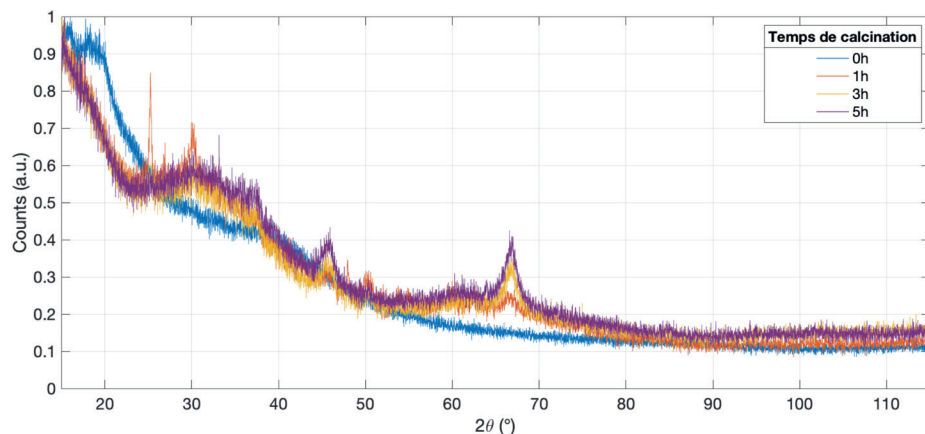
Les synthèses sont réalisées par voie « verte » en milieu aqueux par la méthode bottom-up, sans utiliser de réactifs nocifs pour réduire les sels métalliques, mais uniquement des extraits de plantes qui jouent donc le rôle de réducteurs dans ces synthèses.

Suite à cette partie, nous avons pu obtenir des particules en suspension recouvertes d'une couche organique, grâce à l'utilisation d'extraits végétaux. Les nanoparticules choisies dans ce travail sont le TiO_2 , l' Al_2O_3 et le ZrO_2 . En parallèle, des particules commerciales ont été sélectionnées et caractérisées pour comparaison.

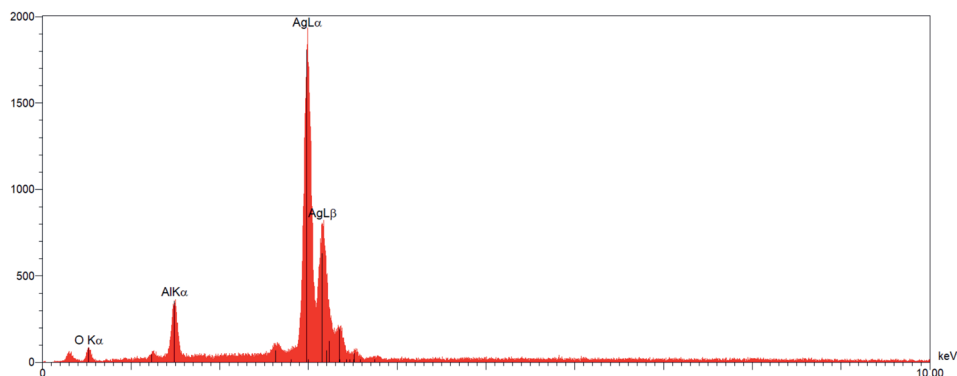
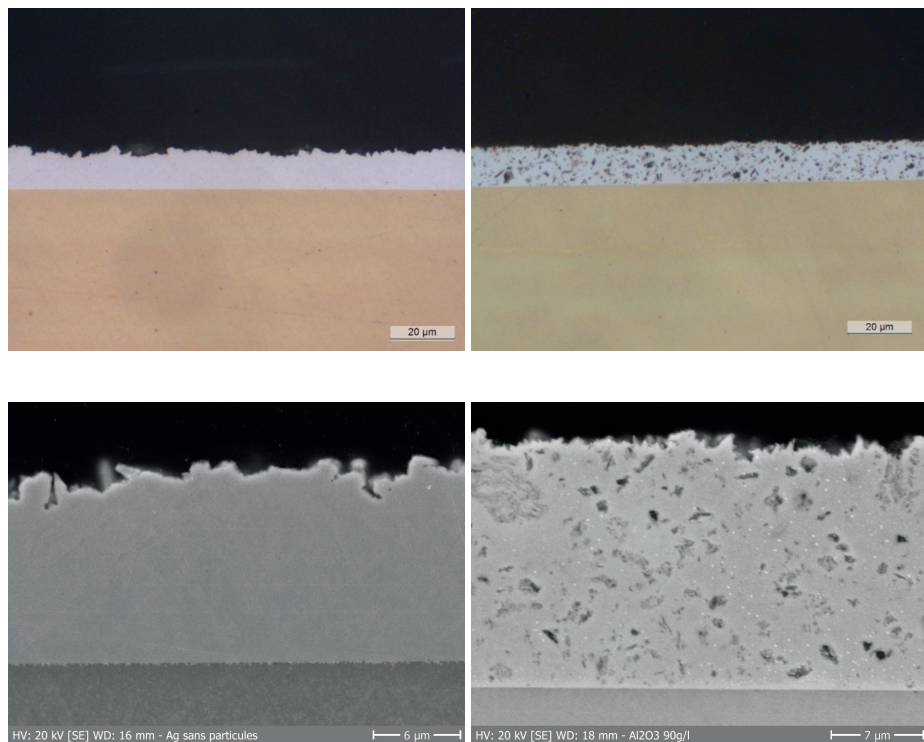
Ces premiers résultats ont démontré le caractère innovant de cette étude, puisque pour le moment toutes les nanoparticules industrielles sont fabriquées par synthèse ou catalyse nécessitant l'utilisation de produits souvent très toxiques, dangereux et onéreux.

La stabilité des suspensions a été étudiée par la diffusion dynamique de la lumière et, grâce à des méthodes électrochimiques, nous avons réussi à stabiliser ces nanoparticules sous forme de dispersion aqueuse beaucoup moins dangereuses à manipuler que les nanoparticules sèches. Ces particules biosourcées sont tout d'abord amorphes. Pour pouvoir les cristalliser, il est nécessaire de procéder ensuite à un traitement de calcination qui permet également de brûler les particules organiques. Cette énergie thermique supplémentaire fournit l'énergie d'activation nécessaire pour la cristallisation.

Sur la figure 1 on peut apercevoir des nanoparticules d' Al_2O_3 synthétisées par la voie « verte », avec la répartition de leur taille. Afin de trouver la durée de traitement thermique optimale, il a fallu expérimenter différentes températures et durée de recuit. Sur la figure 2, on remarque l'effet



■ Fig. 2. Analyse de diffraction aux rayons X de nanoparticules d' Al_2O_3 . On remarque une cristallisation croissante (hauteur du pic à $2\theta \approx 67^\circ$) en fonction de la durée de calcination pour une température de 800°C .



■ Fig. 3. Revêtement d'argent pur (à gauche) comparé à un revêtement Ag+ Al_2O_3 90 g/l (à droite). Pour le composite, la coupe métallographique montre bien l'incorporation des précipités d'alumine. Le spectre d'analyse chimique confirme la présence d'aluminium (sous forme d' Al_2O_3).

de la durée de recuit à 800 °C sur la cristallisation (1 h, 3 h et 5 h) des particules. Grâce à l'analyse de diffraction des rayons X, on remarque que le pic de cristallisation (pour $2\theta=67^\circ$) augmente en fonction de la durée du recuit de calcination, une durée de 5 h étant un optimum entre fraction cristallisée et durée de traitement.

Le deuxième objectif était la mise en dispersion des nanoparticules issues de synthèse « verte » et ainsi permettre leur incorporation dans des revêtements électrolytiques composites à base d'argent, sans trop altérer le rendement de déposition. Actuellement, il n'existe aucun article scientifique traitant de ce genre de nanocomposites électrolytiques à base de nanoparticules issues de synthèse « verte ».

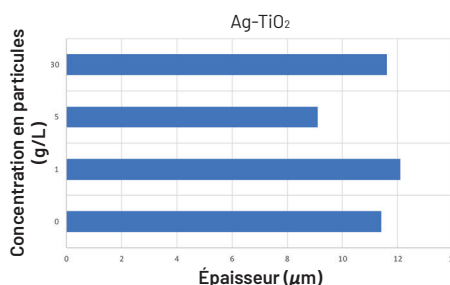
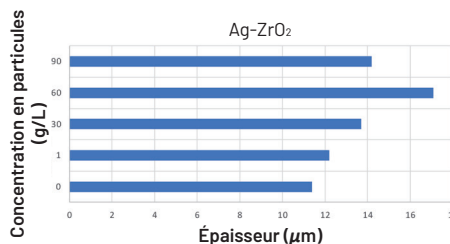
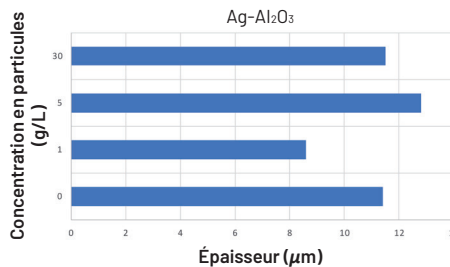
Cette étude, qui est donc novatrice, a mis en évidence que selon la nature des nanoparticules, de leur taux d'incorporation, de leur dimension ou de leur charge électrique, elles s'avèrent être d'excellentes alliées pour l'amélioration des propriétés tribologiques des revêtements. La figure 3 présente un exemple de revêtement élaboré en comparaison avec un revêtement traditionnel d'argent. Au niveau du rendement de déposition, nous avons étudié l'influence des particules sur la vitesse de dépôt ; les résultats sont résumés dans la figure 4 (épaisseur déposée en 20 min de dépôt).

De manière générale, on peut dire que la vitesse de déposition – et donc la cinétique des processus électrochimiques – dépend de la nature des particules et de leur concentration. Avec des particules de ZrO_2 , la vitesse de dépôt pour une teneur en particules de 60 g/l peut même être jusqu'à 50 % supérieure par rapport à un dépôt d'argent pur.

Caractérisation des revêtements

Tous les couches nanocomposites produites ont été caractérisées en termes de frottement, de résistance à l'usure, de microstructure, de quantification de particules et de résistivité de surface et comparées avec des solutions industrielles existantes.

L'analyse tribologique permet de déterminer si l'incorporation de particules dans le bain a une influence sur le coefficient de frottement de la couche d'argent et sur sa résistance à l'usure. Pour effectuer ces analyses, nous avons utilisé un tribomètre bille-disque qui permet de mesurer en continu le coefficient de friction de la couche en fonction de la distance de frottement parcourue. La figure 5 présente une courbe de frottement d'un revêtement Ag/TiO_2 avec différents taux d'incorporation de TiO_2 . L'analyse du profil du sillon d'usure permet également, en fonction de sa largeur et de sa profondeur, de déterminer le coefficient d'usure du couple de

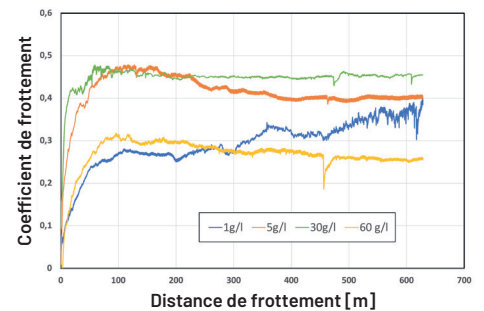


■ Fig. 4. Rendement de déposition des revêtements composites en fonction de la concentration des particules (0 = Ag pur). Durée de dépôt : 20 min.

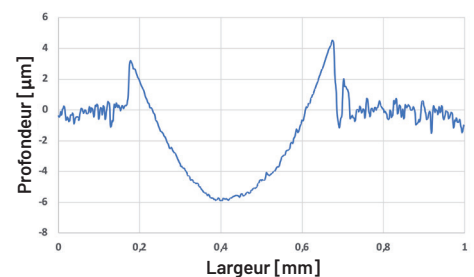
frottement bille/revêtement, qui donne en fait le volume total de particules d'usure par newton de force appliquée et par mètre de distance parcourue (mm^3/Nm) (figure 6). À titre de comparaison, nous avons mesuré le coefficient de friction à la fin du test après 20 000 tours, la profondeur maximale et la largeur du sillon créé par la bille, ainsi que le coefficient d'usure. Quelques résultats tribologiques remarquables sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous avec la référence qui est un revêtement d'argent pur.

Échantillon	Coeff. friction (-)	Profondeur max. (μm)	Largeur (mm)	Amélioration en usure (%)
Ag pur	0,45	5,67	0,41	-
Ag-Al ₂ O ₃ 90 g/l	0,15	11,2	0,9	aucune
Ag-TiO ₂ 30 g/l	0,38	3,32	0,3	41
Ag-ZrO ₂ 30 g/l	0,49	2,03	0,3	64
Ag-ZrO ₂ 60 g/l	0,48	4,27	0,13	25
Ag-ZrO ₂ 90 g/l	0,46	3,78	0,34	33

■ Tableau 1. Comparaison des tests tribologiques de plusieurs revêtements nanocomposites (charge 5 N, vitesse de rotation 250 T/min, diamètre de la bille 6 mm, matériau de la bille 100Cr6).



■ Fig. 5. Test bille-disque sur revêtement Ag/TiO_2 biosourcé avec différents taux d'incorporation de nanoparticules.



■ Fig. 6. Analyse profilométrique d'un sillon d'usure au test bille-disque, permettant de calculer le coefficient d'usure.

De ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes :

- $Ag-Al_2O_3$: le coefficient de frottement est nettement amélioré grâce aux particules Al_2O_3 , (ici 90 g/l). Malgré un coefficient de friction bas, le revêtement présente néanmoins une résistance à l'usure inférieure à la référence. En plus de ne pas suffisamment bien s'incorporer dans la couche, les particules non biosourcées ont un effet négatif sur l'électrodéposition, ce qui donne un coefficient de frottement plus élevé.
- Ag/TiO_2 : le coefficient de frottement est légèrement amélioré grâce aux particules de TiO_2 biosourcées, les particules non biosourcées ont un effet négatif sur

l'électrodeposition (en plus de ne pas s'incorporer dans la couche), ce qui donne un coefficient de frottement plus élevé.

- Ag/ZrO₂: le coefficient de frottement est amélioré pour des concentrations comprises entre 7,5 et 15 g/l, mais il reste légèrement plus élevé que la référence et plus ou moins constant (0,46-0,49) pour des concentrations supérieures.

- Excepté le revêtement Ag/Al₂O₃, tous les revêtements composites biosourcés présentent une diminution du coefficient d'usure, le meilleur revêtement étant Ag/ZrO₂ à 30 g/l de particules avec une amélioration de 64 % du coefficient d'usure.

Des revêtements à base d'argent et de particules de diamant ont été également testés en tribologie. À titre de comparaison, le résumé de leur comportement est donné ci-dessous :

- *Diamosilb* (PlasmaChem): aucun effet notable sur le coefficient de frottement.

- Nanodiamants 0-100 nm: augmentation du coefficient de frottement; on peut donc en déduire qu'elles ont un impact négatif sur la qualité de la couche lors de sa création.

- Nanodiamants 4 nm: aucun changement visible du coefficient de frottement

- Nanodiamant 0-250 nm: légère amélioration du coefficient de frottement à 60 g/l, qui correspond à la concentration à laquelle les particules s'incorporent au sein de la couche.

On peut donc affirmer que les revêtements d'argent à base de nanoparticules bien sélectionnées s'avèrent performants pour lutter contre l'usure, comparés à d'autres revêtements industriels.

Finalement, nous avons déterminé l'influence des nanoparticules sur la résistivité électrique des revêtements. L'analyse consiste à mesurer la tension aux bornes des deux cils qui vont appuyer avec une force de 5 N sur la couche galvanique à analyser. Les cils sont alimentés par un générateur à une tension de 5 V, qui délivre exactement un courant de 1 A. Après un léger rodage de la couche avec les cils, la mesure de la tension, et donc de la résistivité électrique de la couche, peut être réalisée.

En analysant les différentes tensions, nous n'avons pas pu observer de différence significative sur la résistivité électrique des couches avec l'incorporation des différentes particules.

Synthèse et conclusions

Dans ce projet de collaboration entre l'HEPIA et la Haute Ecole Arc, des revêtements électrochimiques nanocomposites biosourcés ont été élaborés dans le but de proposer une alternative « verte » aux revêtements actuels. Le projet visait à améliorer

les propriétés mécaniques et tribologiques de couches électrochimiques conductrices sans impacter leur conductivité électrique.

Par l'utilisation de biosources d'extrait de thé ou d'extrait de café, il est possible de mener des synthèses afin de produire des particules de TiO₂, d'Al₂O₃ et de ZrO₂ de type nanoscopique avec assistance ou non de micro-ondes. Ces nanoparticules peuvent ensuite être fonctionnalisées puis incorporées dans des revêtements électrochimiques lors de l'électrodeposition.

La caractérisation des propriétés tribologiques a permis de mettre en évidence une augmentation allant jusqu'à 60 % de la résistance à l'usure, sans baisse significative de la résistivité électrique. Le procédé de codéposition produit un revêtement nanocomposite dans lequel les interactions à l'échelle atomique dictent le comportement mécanique macroscopique. L'amélioration des propriétés mécaniques résulterait du durcissement par précipités. Ce type de nanomatériaux est impossible à produire par la voie classique (coulée). Un nouveau candidat peut être maintenant proposé pour augmenter la durabilité des contacts électriques frottants, qui requiert l'emploi de métaux nobles à dureté élevée.

Ce projet a reposé sur deux compétences-clé :

- La capacité de synthétiser des nanoparticules biosourcées en milieu liquide (HEPIA).

- La capacité de formuler un bain chimique comportant la solution d'ions argent chargée de nanoparticules (HE-Arc).

Cette étude, effectuée en collaboration entre l'HE-Arc et l'HEPIA, a démontré la force d'un projet interdisciplinaire avec beaucoup de potentiel. Cependant, la synthèse de nanoparticules en quantités industrielles engendre beaucoup d'étapes et de traitement post-synthèse, ce qui nécessite énormément de moyens. Un transfert de technologie au niveau industriel reste donc à réaliser pour fabriquer quelques dizaines de grammes de particules.

Remerciements

Nous tenons à remercier la HES-SO qui a permis de réaliser ce projet grâce à son soutien financier. ■

Références

- [1] W.X. Chen, J.P. Tu, H.Y. Gan, Z.D. Xu, Q.G. Wang, J.Y. Lee, Z.L. Liu, X.B. Zhang, *Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition*, *Surface and Coatings Technology*, 160 (2002) pp. 68-73.
- [2] Awang, Mokhtar & Khalili, Amirul & Pedapati, Srinivasa Rao. *A Review: Thin Protective Coating for Wear Protection in High-Temperature Application*. *Metals*. 10. 42. (2019) 10.3390/met10010042.

- [3] Ranganatha, S., Venkatesha, T.V. and Vathsala, K. *Electroless Ni-W-P coating and its Nano-WS2 composite: preparation and properties*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 23, (2012) pp.7932-7940.
- [4] Z.H. Li, X.Q. Wang, M. Wang, F.F. Wang, H.L. Ge, *Preparation and tribological properties of the carbon nanotubes-Ni-P composite coating*, *Tribology International*, 39 (2006) pp. 953-957.
- [5] Wang, H.D., Xu, B.S., Liu, J.J. and Zhuang, D.M. *Microstructures and tribological properties on the composite MoS2 films prepared by a novel two-step method*, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 91, No. 2, (2005) pp.494-499.
- [6] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, H.B. Liu, L.P. Zhou, S.L. Li, G. Zhang, *Dry friction and wear characteristics of nickel/carbon nanotube electroless composite deposits*, *Tribology International*, 39 (2006) pp.22-28.
- [7] Zhi Yang, Hui Xu, Meng-Ke Li, Yan-Li Shi, Yi Huang, Hu-Lin Li, *Preparation and properties of Ni/P/single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating*, *Thin Solid Films*, 466 (2004) pp. 86-91.

À propos de l'HE-Arc et de l'HEPIA

La Haute Ecole Arc est une haute école spécialisée de la Suisse occidentale. La HE-Arc Ingénierie offre diverses prestations de services aux entreprises de la région et les accompagne dans leurs activités de recherche appliquée et de développement. Le groupe de compétence Ingénierie des Surfaces développe des solutions adaptées aux besoins de différents secteurs industriels, particulièrement la micromécanique.



www.he-arc.ch/domaine/ingenierie/

La Haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture de Genève ou HEPIA est l'un des six établissements genevois rattachés aux hautes écoles spécialisées de Suisse occidentale. Les activités de recherche de l'institut des sciences et technologies industrielles (inSTI) de l'HEPIA sont développées dans les domaines du génie mécanique et des micro et nanotechnologies.



www.hesge.ch/hepia/rad/insti

Contact

■ Haute Ecole Arc-Ingénierie
Pierre-Antoine Gay
CH-2300 La Chaux-de-Fonds
Tél. +41 32 390 13 86
www.he-arc.ch/ingenierie/groupe-de-competences/ingenierie-des-surfaces

