

RIVESTIMENTI DI NI-W AMORFO PER ELETTRODEPOSIZIONE

A. Vicenzo, F. Pomati, A. Pezzei, P. L. Cavallotti

Si è studiato un processo di deposizione da bagno acido di rivestimenti di lega amorfa Ni-W, esaminando da una parte gli effetti di alcuni parametri di composizione dell'elettrolita e dall'altra l'influenza della densità di corrente e della sua modulazione a impulsi unipolari, pur in un campo limitato di parametri operativi. I depositi ottenuti presentano un insieme di proprietà, allo stato di deposizione o dopo trattamento termico, di sicuro interesse applicativo. La caratterizzazione dei depositi di lega amorfa Ni-W ha fatto emergere in particolare quanto segue: (1) la struttura allo stato di deposizione è amorfa per tenore di tungsteno superiore a circa 18% at., valore poco superiore al limite di solubilità del W nel Ni; (2) la durezza dei depositi aumenta col tenore di W nell'intervallo di composizione 17-32%at. da circa 5 a 7,5 GPa, rispettivamente; (3) la struttura di deposizione si mantiene inalterata dopo permanenza a 450°C per 6 h, secondo l'analisi di diffrazione di raggi X; (4) le leghe al 30%at. di W manifestano all'aumentare della temperatura dapprima la trasformazione da struttura amorfa a struttura cristallina quindi la separazione di una seconda fase entro la matrice Ni-W; (5) le trasformazioni della struttura producono un aumento considerevole della durezza fino a valori di oltre 20 GPa, secondo misure di indentazione a carico massimo di 50 mN.

PAROLE CHIAVE: nichel e leghe, trasform. di fase, rivestimenti, caratterizz. materialiprocessi

INTRODUZIONE

Rivestimenti di lega Ni-W, con tenore di W variabile in un ampio intervallo, fino a circa 30%at., possono ottenersi mediante elettrodeposizione da soluzioni di composizione relativamente semplice. Il limite di solubilità ad alta temperatura del W nel Ni è ampiamente superato nei depositi ottenendo facilmente leghe a struttura nanocristallina o amorfa. Questi rivestimenti presentano un insieme di proprietà molto interessante dal punto di vista applicativo: durezza relativamente elevata (tipicamente 6-7 GPa, allo stato di deposizione (1), incrementabile per trattamento termico fino a 10-14 GPa (2)); elevata resistenza a corrosione (3) e buona resistenza ad usura (4); buona stabilità termica (2).

Tra i possibili impieghi proposti per i rivestimenti di Ni-W vi è quello come sostituto del cromo duro; altri sono nell'ambito della micro-tecnologia (MEMS, Micro-ElectroMechanical Systems)(5), in microelettronica come strato barriera e/o protezione di metallizzazioni (6), in elettrocatalisi come strato attivo di elettrodi per l'evoluzione di idrogeno (7).

Il processo di elettrodeposizione di Ni-W è stato sviluppato negli anni 40 del secolo scorso (8), ma soltanto negli ultimi decenni attorno a queste leghe ha preso piede un vivo interesse, in vista dell'ottenimento di rivestimenti nanocristallini e amorfi.

I processi tradizionali per l'elettrodeposizione di leghe Ni-W sono elettroliti complessi a base citrato e alcalini per ammoniaca (8). Questa eredità si è mantenuta sostanzialmente inalterata, cosicché un fattore comune alle soluzioni impiegate per l'elettrodeposizione di Ni-W è il loro carattere basico o neutro. In queste condizioni, emergono limiti di processo quali: una velocità di deposizione relativamente bassa; un tenore di tungsteno in lega limitato; la difficoltà di ottenere strutture completamente amorfe.

D'altra parte l'utilizzo di elettroliti acidi per la deposizione di leghe Ni-W è scarsamente documentato nella letteratura. Il motivo di questa lacuna è da imputarsi principalmente alla tendenza degli elettroliti acidi a dare depositi più fragili e porosi di quelli ottenuti da bagni alcalini. La relativa difficoltà di preparazione e soprattutto l'instabilità degli elettroliti ne hanno regolarmente scoraggiato uno studio approfondito. Tuttavia, come già aveva notato Brenner negli anni 1960 (8), la caratteristica di questi elettroliti di permettere un incremento del tenore di W in lega, rispetto ai corrispondenti depositi ottenuti da bagni alcalini, è un buon presupposto per lo sviluppo di ottime caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione. Nel presente lavoro si è sperimentato un bagno acido, di composizione base simile a quella tradizionale, anche sulla scorta di un isolato esempio trovato in letteratura (9). Scopo del lavoro è stato, da una parte, lo studio degli effetti dei principali parametri operativi e di composizione, in vista di un'ottimizzazione del processo rispetto alle caratteristiche di composizione (tenore di tungsteno) e rendimento di corrente; dall'altra, la caratterizzazione della struttura, della durezza e della stabilità termica dei rivestimenti di lega Ni-W amorfa.

Antonello Vicenzo, Filippo Pomati, Andrea Pezzei,
Pietro L. Cavallotti

Dipartimento CMIC - Politecnico di Milano
Via Mancinelli, 7 - 20131 Milano

Reagente	mol l ⁻¹
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,076
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,182
C ₆ H ₈ O ₇	0,258
pH	6

▲
Tab. 1

Composizione base dell'elettrolita per la deposizione di lega Ni-W (9).

Base composition of the electrolyte for the electrodeposition of Ni-W alloy (9).

DETTAGLI SPERIMENTALI

Le soluzioni di deposizione sono state preparate con reagenti di grado analitico e acqua distillata. I componenti principali della soluzione sono: nichel solfato NiSO₄·6H₂O, sodio tungstato Na₂WO₄·2H₂O e acido citrico C₆H₈O₇. Il pH della soluzione è regolato mediante aggiunta di NH₄OH o H₂SO₄ diluiti.

La deposizione è stata eseguita a corrente imposta su substrato di rame a spessore di circa 20 μm, salvo diversamente indicato. Il rendimento faradico è stato determinato per via gravimetrica, nota la composizione dei depositi.

I depositi sono stati caratterizzati secondo la composizione e la struttura cristallografica mediante spettrofotometria al plasma, ICP, microscopia elettronica a scansione e microanalisi, SEM-EDS, e/o fluorescenza di raggi X, XRF, e diffrazione di raggi X, XRD, rispettivamente. La caratterizzazione ha poi preso in esame: la morfologia superficiale, mediante analisi SEM; la microdurezza e il modulo elastico mediante misure di indentazione strumentata; la stabilità termica, mediante analisi di calorimetria differenziale e misure di indentazione dopo trattamento termico.

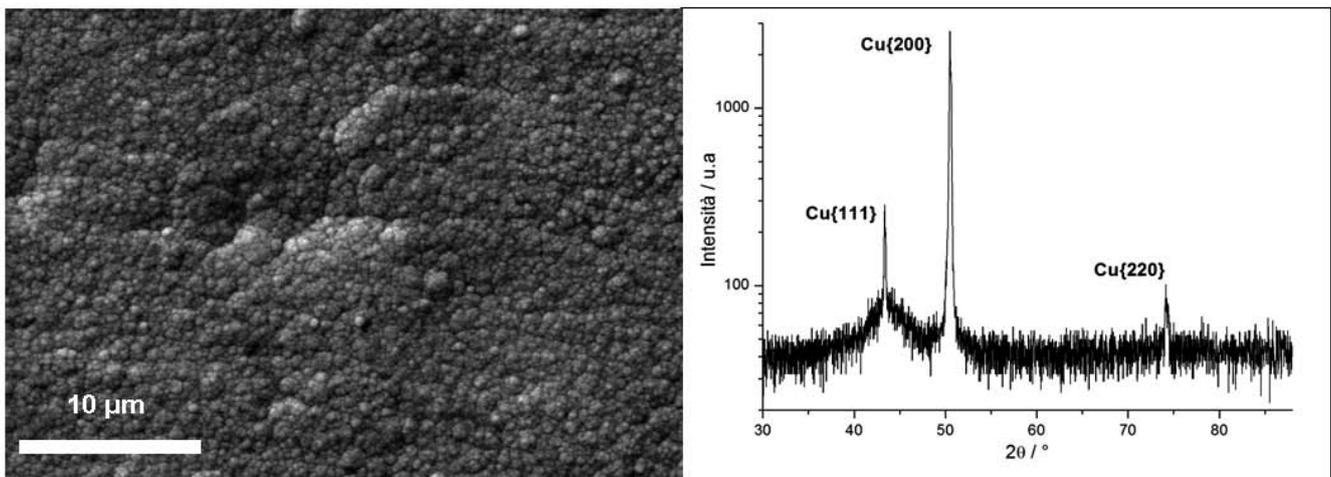
RISULTATI

La composizione dell'elettrolita impiegato per la deposizione di leghe Ni-W è indicata in Tab. 1. I parametri operativi di deposizione sono i seguenti: temperatura 70°C, densità di corrente (ddc) 0,150 A cm⁻², assenza di agitazione. Secondo gli autori del lavoro succitato (9) il rendimento catodico di corrente è circa 20% (velocità di deposizione circa 0,62 μm min⁻¹) per la deposizione di lega Ni-W30%at. nelle condizioni indicate, dato sostanzialmente confermato dai risultati qui ottenuti.

Questa soluzione permette di operare in un ampio intervallo di ddc, circa 0,02-0,200 A cm⁻², con riduzione del rendimento di corrente da circa 44 a 16% ed aumento del tenore di W da 15 a oltre 30%at. I depositi presentano un aspetto lucido, seppur con estese zone di puntinatura superficiale, a causa dell'intenso sviluppo di idrogeno. La struttura dei depositi è nanocristallina per il tenore inferiore di W e diviene amorfa per tenore di W > 18%at. Con l'incremento del tenore di W in lega la microdurezza aumenta da circa 3,7 a 6,6 GPa (50 mN). I valori di ddc ottimali per l'ottenimento di depositi di lega Ni-W ad alto tenore di W (>25%at.), compatibilmente con un accettabile rendimento di corrente ed un aspetto superficiale lucido ed uniforme, sono tra 0,120 e 0,150 A cm⁻².

La soluzione è relativamente stabile pur manifestando un'evoluzione evidente dello stato di speciazione, come si è potuto evincere dalla variazione di colore con l'uso e mediante analisi per assorbimento UV-VIS (qui non mostrata), e variazioni sensibili di pH in senso acido attribuibili prevalentemente alla perdita di ammoniaca per evaporazione. La vita utile dell'elettrolita è tuttavia limitata.

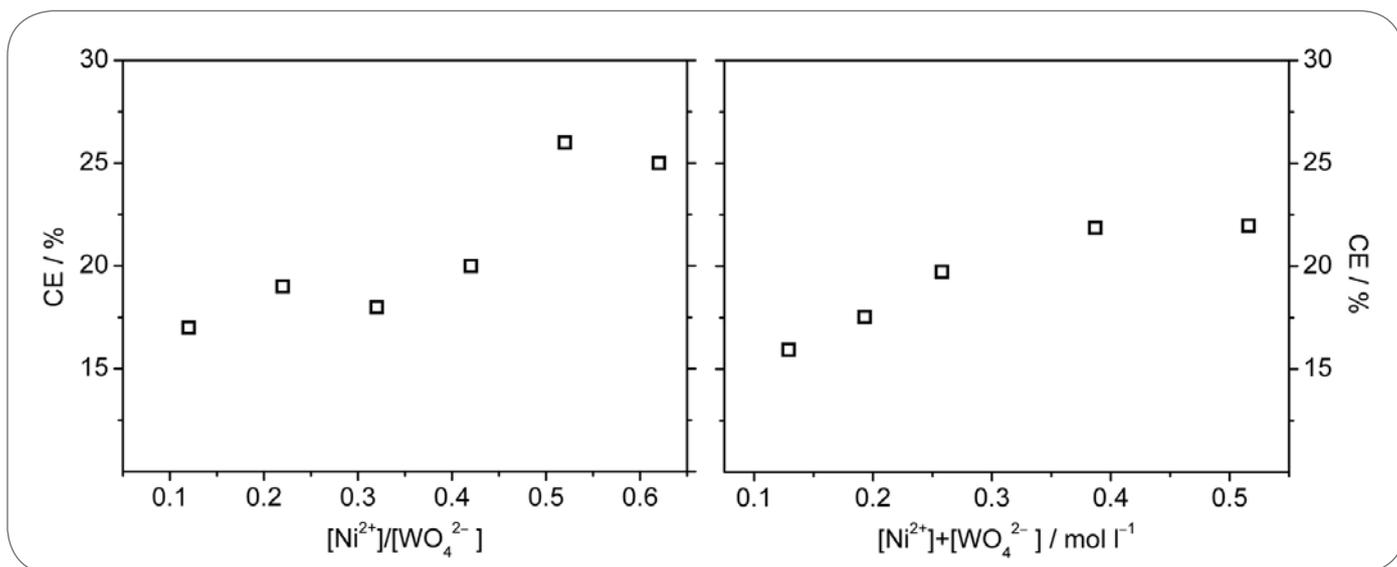
I depositi presentano una morfologia globulare fine e difetti quali pit e discontinuità superficiali che appaiono associate ai bordi dei globuli (Fig. 1). La struttura dei depositi risulta amorfa all'analisi XRD. La dimensione media dei domini coerenti di diffrazione secondo Debye-Scherrer è calcolata pari a 1,8 nm.



▲
Fig. 1

Morfologia superficiale SEM (a sinistra) e spettro di diffrazione di raggi X (a destra) di un deposito Ni-W30%at. dalla soluzione in Tabella 1; 0,150 A cm⁻², 70°C.

SEM surface morphology (left) and XRD pattern (right) of a Ni-W 30at % alloy deposit from the base electrolyte (Table 1); current density (cd) 0.150 A cm⁻² and T 70°C.



▲
Fig. 2

Rendimento di corrente in funzione del rapporto molare catione nichel / anione tungstato (a sinistra) ed in funzione della somma delle concentrazioni degli ioni (a destra); $O, 150 \text{ A cm}^{-2}, 70^\circ\text{C}$.

Current efficiency versus the nickel cation to tungstate anion molar ratio (left) and versus the overall metal ionic concentration (right); $cd 0.150 \text{ A cm}^{-2}, T 70^\circ\text{C}$.

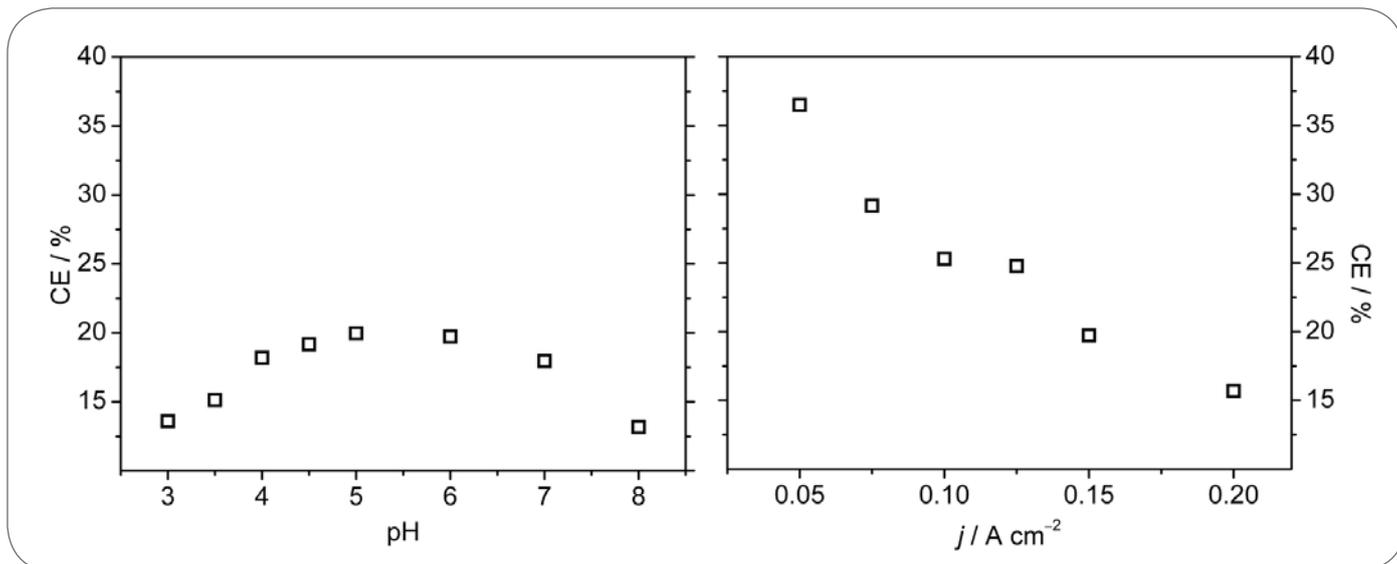
Elettrolita e parametri operativi

Un limite importante di questo elettrolita è rappresentato, come già accennato, dall'intenso sviluppo di idrogeno che accompagna la deposizione, con ovvie conseguenze deleterie sull'aspetto superficiale, la morfologia e le proprietà meccaniche dei depositi.

Allo scopo di migliorare la formulazione del bagno sono stati esaminati diversi parametri di composizione: in particolare l'influenza del pH, del rapporto molare in soluzione tra ione nichel Ni^{2+} e ione tungstato WO_4^{2-} (nel seguito $[\text{Ni}]/[\text{W}]$),

dell'aggiunta di un agente tampone (acido borico) e di un antipuntinante (sodio lauril-solfato). Si sono esaminati gli effetti di queste variabili sul rendimento di corrente e sul tenore di tungsteno dei depositi ottenuti. Si è inoltre esaminata l'influenza della ddc quale parametro operativo più significativo.

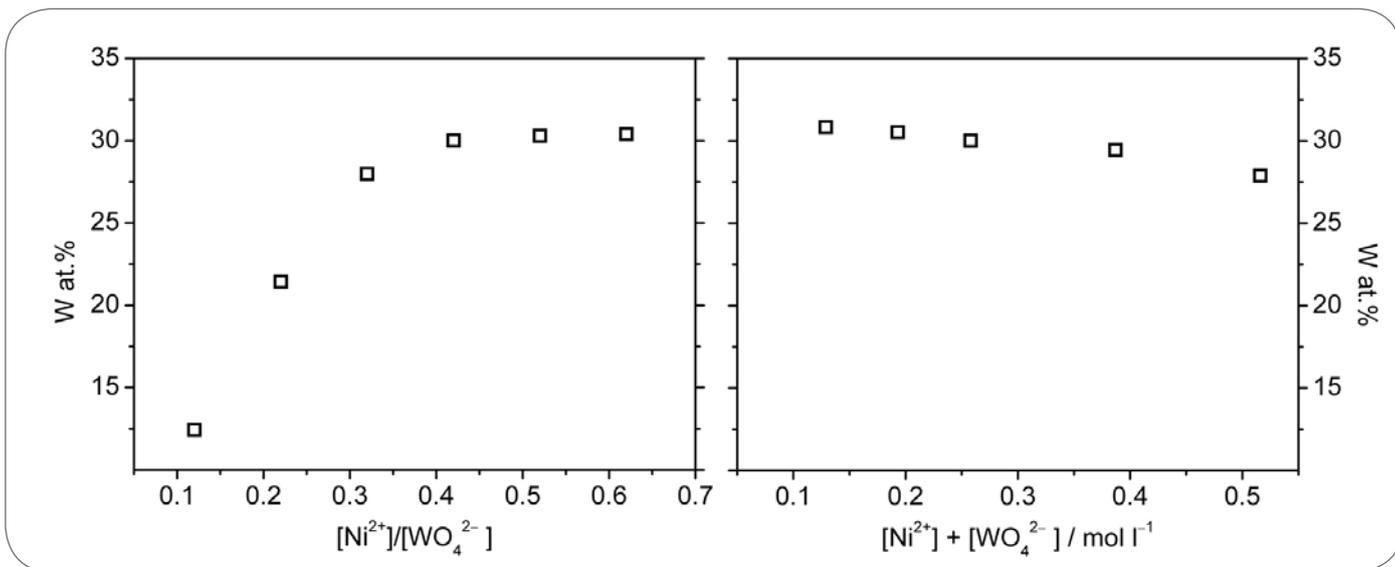
Un resoconto completo del lavoro di sviluppo del processo sarà pubblicato altrove; qui ci si limita a presentare i risultati ottenuti nello studio degli effetti della variazione del pH, della concentrazione dei sali metallici e della densità di corrente di deposizione. La concentrazione di Ni^{2+} e WO_4^{2-} è stata variata



▲
Fig. 3

Rendimento di corrente in funzione del pH (a sinistra; $O, 150 \text{ A cm}^{-2}$) ed in funzione della densità di corrente (a destra; $\text{pH } 6$); 70°C .

Current efficiency versus pH (left; $cd 0.150 \text{ A cm}^{-2}$) and versus the deposition cd (right; $\text{pH } 6$); $T 70^\circ\text{C}$.



▲
Fig. 4

Tenore di tungsteno nei depositi in funzione del rapporto molare catione nickel / anione tungstato (a sinistra) ed in funzione della somma delle concentrazioni degli ioni (a destra); $O, 150 \text{ A cm}^{-2}, 70^\circ\text{C}$.
Tungsten content versus the nickel cation to tungstate molar ratio (left) and versus the overall metal ionic concentration (right); cd $O, 150 \text{ A cm}^{-2}, T 70^\circ\text{C}$.

mantenendo costante la molarità complessiva o mantenendo costante il rapporto molare tra i due (pari a 0,417 - come nella soluzione originaria).

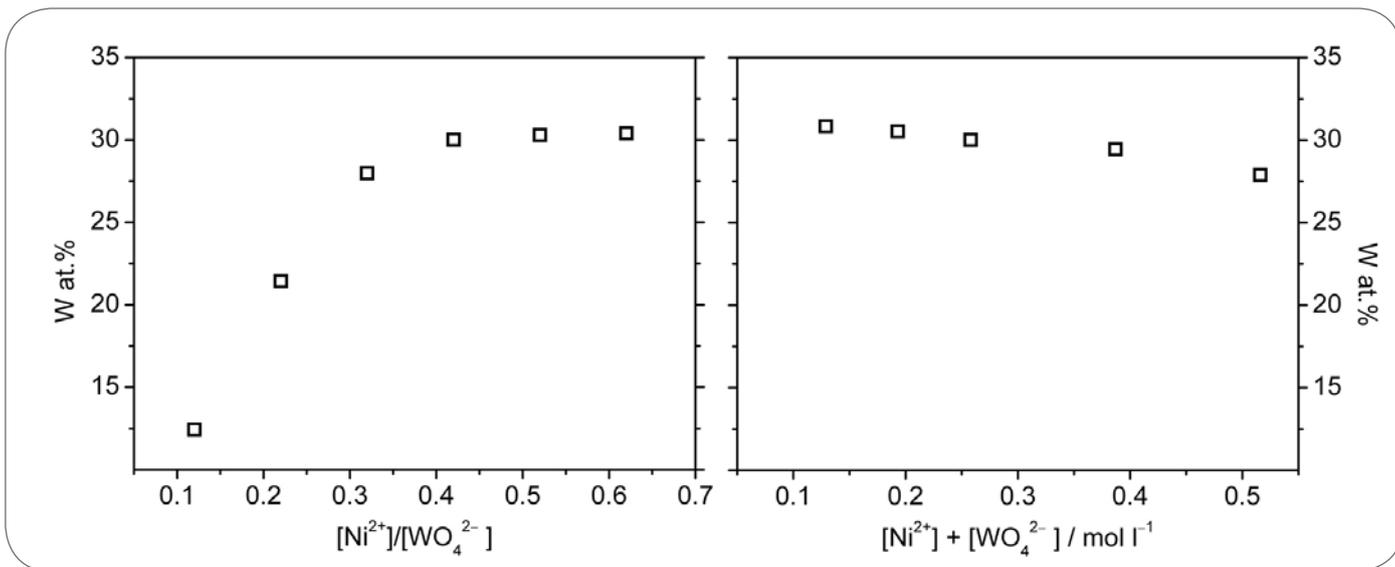
I risultati di queste prove si compendiano nelle osservazioni che seguono.

(1a) Il rendimento supera il 20% soltanto per rapporto $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ superiore a circa 0,5 e molarità complessiva pari a quella della soluzione di partenza; ovvero, per molarità complessiva superiore a circa 0,3 M per rapporto molare $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ pari a quello della soluzione originaria (Fig. 2).

(1b) Il rendimento di corrente mostra un massimo in funzione del pH per un valore pari a circa 5,5 (Fig. 3).

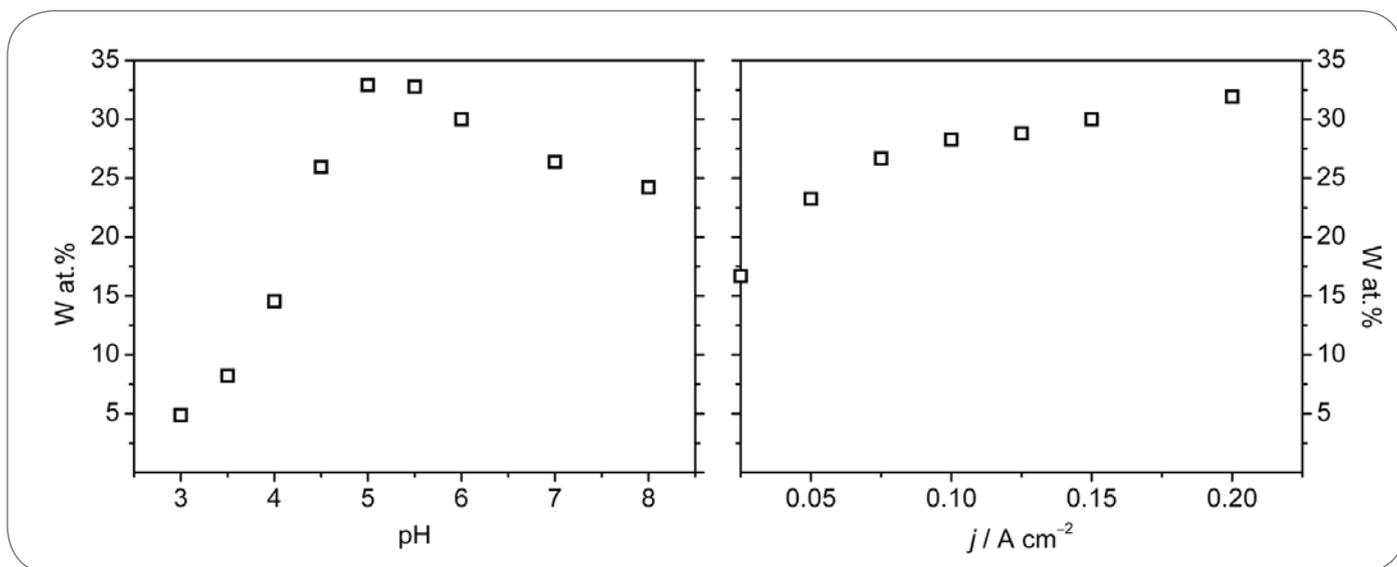
(1c) Il rendimento di corrente diminuisce all'aumentare della densità di corrente di deposizione come mostrato nel grafico in Fig. 3 a destra.

(2a) Il tenore di tungsteno nei depositi è superiore a 28%at. per rapporto molare $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ superiore a circa 0,33 e molarità complessiva pari a quella della soluzione di partenza; si mantiene entro l'intervallo 28-32%at. al variare della molarità complessiva da 0,1 a 0,5 M per rapporto molare $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ pari



▲
Fig. 4

Tenore di tungsteno nei depositi in funzione del rapporto molare catione nickel / anione tungstato (a sinistra) ed in funzione della somma delle concentrazioni degli ioni (a destra); $O, 150 \text{ A cm}^{-2}, 70^\circ\text{C}$.
Tungsten content versus the nickel cation to tungstate molar ratio (left) and versus the overall metal ionic concentration (right); cd $O, 150 \text{ A cm}^{-2}, T 70^\circ\text{C}$.



▲
Fig. 5

Tenore di tungsteno nei depositi in funzione del pH (a sinistra; $0,150 \text{ A cm}^{-2}$) ed in funzione della densità di corrente (a destra; pH 6); 70°C .

Tungsten content versus pH (left; $cd 0.150 \text{ A cm}^{-2}$) and versus the deposition cd (right; pH 6); $T 70^\circ\text{C}$.

a quello della soluzione originaria (Fig. 4).

(2b) Il tenore di tungsteno nei depositi da elettrolita in Tab. 1 varia in funzione del pH come illustrato dal grafico a sinistra in Fig. 5: si rileva un andamento con massimo a pH tra 5,0 e 5,5.

(2c) Il tenore di tungsteno nei depositi da elettrolita in Tab. 1 aumenta all'aumentare della densità di corrente (grafico a destra in Fig. 5); per cd pari o superiore a $0,100 \text{ A cm}^{-2}$ il tenore di tungsteno è superiore a 28%at.

A margine dei risultati presentati più sopra, è opportuno commentare tra questi quello più interessante, vale a dire l'andamento riscontrato per rendimento di corrente e tenore di tungsteno in funzione del pH. In effetti, rendimento massimo e massimo tenore di tungsteno si trovano a valore del pH circa 5 o poco più. Una possibile spiegazione di questa occorrenza può ricercarsi negli equilibri di speciazione dell'elettrolita; infatti, secondo Brenner (8), la concentrazione del complesso $[(\text{WO}_4)(\text{H}_2)(\text{Cit})]^{3-}$, plausibile specie precursore nella formazione della lega, raggiunge il suo valore massimo a pH 5-5,5. L'esistenza di questo complesso, pur non suffragata da certezza sperimentale, è opinione plausibile, in accordo con i lavori di Moussa e Ibrahim (10) e Younes (11).

Con riferimento alla variazione di composizione dei depositi con la composizione dell'elettrolita è opportuno rilevare come l'incremento del rapporto molare $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{WO}_4^{2-}]$, pur provocando una lieve flessione del tenore di W in lega (circa il 2% at.) permetta un incremento del rendimento di corrente fin oltre il 25%.

La composizione della soluzione di partenza è stata inoltre modificata con ulteriori aggiunte: acido boricco $0,4 \text{ M}$ e sodio lauril-solfato $0,10 \text{ g l}^{-1}$. In presenza di acido boricco si è rilevato un lieve incremento del rendimento di corrente e del tenore di tungsteno insieme con un apprezzabile miglioramento dell'aspetto dei campioni. Parimenti, in presenza dell'agente bagnante, si è osservato un miglioramento dell'aspetto della superficie dei campioni grazie all'azione preventiva sulla puntatura da idrogeno e al contenimento di altre forme di difettosità superficiale.

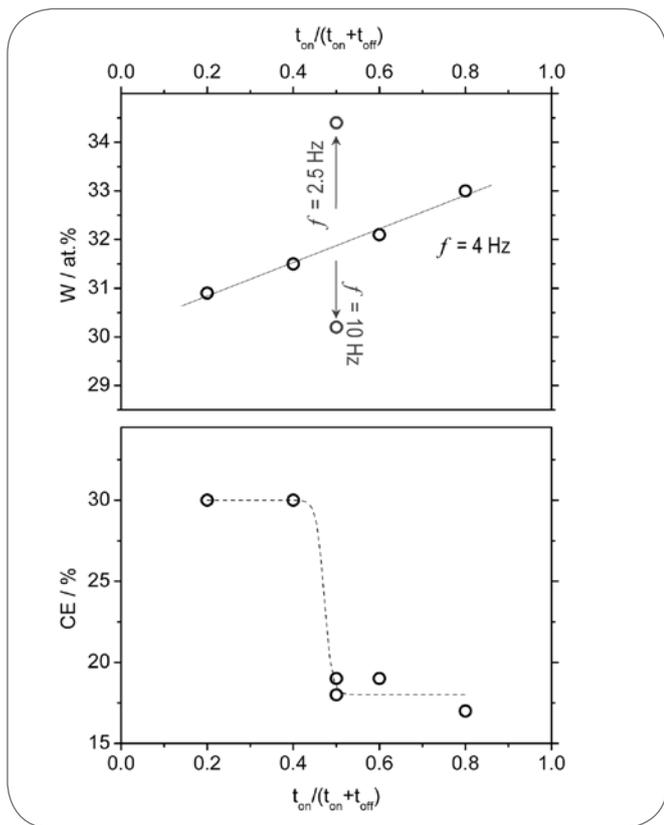
Lo sviluppo di processo è stato ulteriormente perseguito vagliando gli effetti della deposizione in corrente pulsata in modalità unipolare. Si è eseguito un numero limitato di prove con un'attenta selezione dei parametri di impulso, ciclo di impegno catodico $t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$ e densità di corrente di picco. Le diverse condizioni sperimentate sono elencate in Tab. 2.

f / Hz	$t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$	$t_{\text{on}} / \text{ms}$	$t_{\text{off}} / \text{ms}$	$j_{\text{on}} / \text{A cm}^{-2}$	$j_{\text{a}} / \text{A cm}^{-2}$
2,5	0,5	200	200	0,150	0,075
4	0,8	200	50	0,150	0,120
4	0,6	150	100	0,150	0,090
4	0,4	100	150	0,150	0,060
4	0,2	50	200	0,150	0,030
10	0,5	50	50	0,150	0,075

▲
Tab. 2

Parametri di impulso nelle prove di deposizione con modulazione di corrente a programma unipolare.

Pulse parameters for pulsed current deposition of Ni-W coatings.



▲
Fig. 6

Tenore di tungsteno in lega (in alto) e rendimento di corrente (in basso) in funzione del ciclo di impegno catodico nella deposizione a corrente pulsata; j_{on} 0,150 A cm⁻², 70°C. Tungsten content (up) and current efficiency (down) versus duty cycle in the pulsed current deposition of Ni-W from the base electrolyte; j_{on} 0.150 A cm⁻², T 70°C.

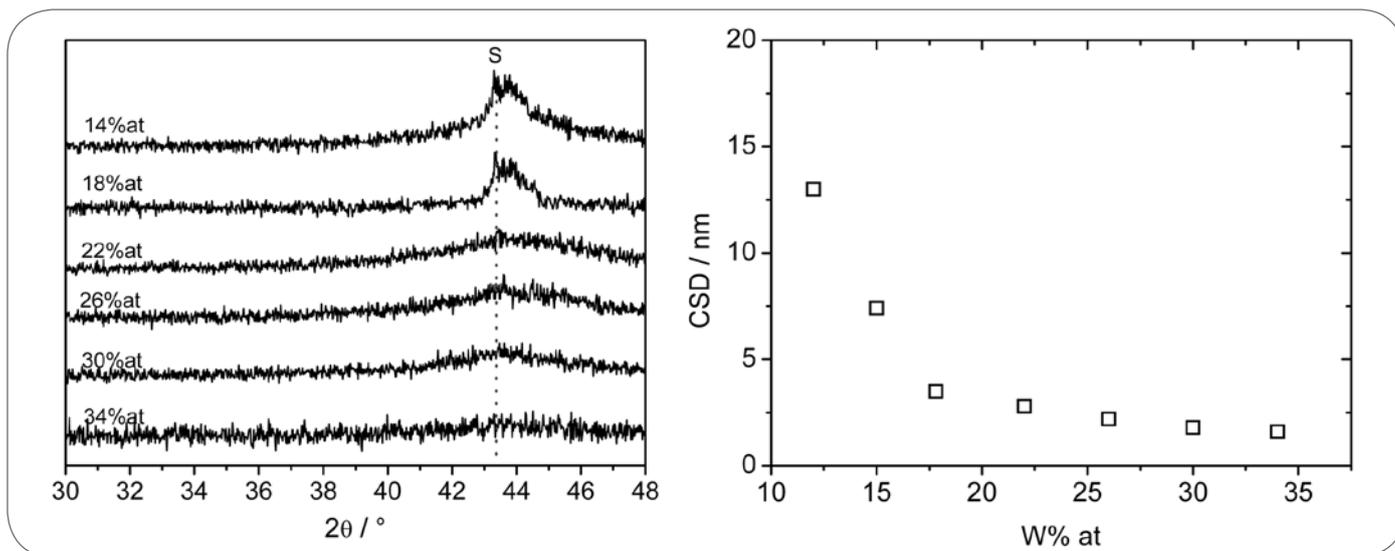
Nella valutazione degli effetti della deposizione in corrente pulsata si è considerato in particolare quello del ciclo di impegno catodico sul tenore di tungsteno e sul rendimento di corrente, vedi grafici in Fig. 6. Le prove eseguite a frequenza diversa da quella prescelta hanno fornito indicazioni circa l'influenza di questo parametro operativo sul tenore di tungsteno.

Il tenore di tungsteno mostra un andamento lineare crescente con l'aumento del ciclo di impegno catodico; il rendimento di corrente mostra un andamento a gradino con brusca variazione da circa 30% a meno di 20% con l'aumento del ciclo di impegno catodico.

Proprietà dei depositi

Per studiare l'influenza del tenore di tungsteno sulla struttura, provini a diversa composizione sono stati sottoposti ad analisi XRD, scandendo l'intervallo $2\theta = 30^\circ-50^\circ$ ($0,01^\circ$ s⁻¹), all'interno del quale si presenta la campana della fase amorfa (grafico a sinistra in Fig. 7). Allo scopo di avere un indice quantitativo da associare alla struttura si è calcolata la dimensione media dei domini di diffrazione secondo Debye-Scherrer (grafico a destra in Fig. 7). La dimensione media dei domini di diffrazione si riduce rapidamente all'aumentare del tenore di tungsteno e con l'approssimarsi del limite di solubilità del tungsteno nel nichel (circa 18% at.), in accordo con i risultati pubblicati da Detor e Schuh (12). Assumendo come limite di amorfizzazione della struttura il valore di 2 nm delle dimensioni dei cristalli, si può quindi osservare che l'ottenimento della struttura amorfa è legato alla capacità di ottenere un grado spinto di sovrassaturazione nell'estensione del limite di solubilità della soluzione solida.

Misure di microindentazione sono state eseguite su tutti i campioni preparati. La ripetibilità dei risultati, in relazione al tenore di tungsteno in lega, è limitata dalla modificazione nel tempo dell'elettrolita; nel caso di elettroliti di composizione diversa, risente inoltre della variazione delle condizioni di deposizione a parità della composizione di lega. In generale, la microdurezza mostra valori superiori a circa 5,5 GPa per tenore



▲
Fig. 7

Spettri di diffrazione di raggi X di depositi di lega Ni-W al variare del tenore di tungsteno come indicato nel grafico (a sinistra). A destra, dimensione media dei domini di diffrazione secondo Debye-Scherrer (CSD) in funzione del tenore di tungsteno in lega; 0,150 A cm⁻², 70°C.

XRD patterns of Ni-W alloy coatings at varying tungsten content, as indicated in the graph, (left), and coherent scattering domains size (CSD) versus tungsten content (right); Ni-W deposits from the base electrolyte at cd 0.150 A cm⁻² and T 70°C.

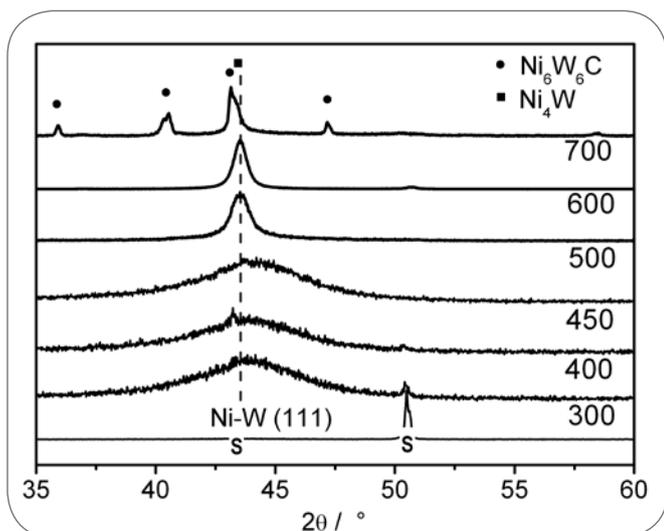


Fig. 8

Evoluzione dello spettro di diffrazione XRD di depositi di Ni-W30%at con la temperatura di ricottura (6 h), come indicato nel grafico. Depositi da elettrolita base, 0,150 A cm⁻² e 70°C.

XRD pattern evolution of Ni-W30at% alloy coatings with the annealing temperature (6 hours), as indicated in the graph. Deposits from the base electrolyte at cd 0.150 A cm⁻² and T 70°C.

re di tungsteno superiore a 15%at, con tendenza ad aumentare col tenore di tungsteno tra 15 e 34% at. Il valore massimo di durezza (7,3 GPa) si è misurato per tenore di tungsteno di 34,4%. La caratteristica di processo che incide in modo più sensibile sulla microdurezza dei depositi è il rendimento di corrente: al ridursi di questo si osserva una riduzione di durezza a pari composizione di lega ed un'accresciuta dispersione dei dati. Le trasformazioni di fase che possono interessare la struttura sono state studiate sottoponendo un campione di lega Ni-W30%at. ad analisi termica differenziale DTA. L'analisi DTA è stata condotta in un intervallo di temperatura tra 150°C e 1300°C ad una velocità di scansione di 0,33°C s⁻¹. Nel tracciato DTA (qui non mostrato) si possono riconoscere due trasformazioni a temperatura di circa 740°C e 1050 °C, in accordo sostanziale con quanto già riportato da Yamasaki (2), tenuto conto della differenza di composizione (30%at rispetto a 25%at, rispettivamente). La prima transizione avviene in prossimità della temperatura di Tamman. Essa è riconducibile alla formazione della fase Ni-W a struttura cfc, cioè alla trasformazione amorfo-cristallino della lega. La seconda transizione può essere interpretata come dovuta alla separazione del composto intermetallico Ni₄W con reticolo tetragonale e/o alla formazione di carburi complessi di nichel e tungsteno [13].

La stabilità termica e l'evoluzione microstrutturale dei depositi di Ni-W 30%at. e spessore di 20 μm sono stato oggetto di ulteriore indagine eseguendo trattamenti termici a T da 300 a 700 °C per un tempo di 6 ore. La dimensione dei domini coerenti di diffrazione si mantiene praticamente invariata fino a 450°C (grafico in Fig. 9). Il grafico di variazione della microdurezza con la temperatura (in Fig. 10) mostra una variazione sigmoideale. L'incremento di durezza ha luogo nell'intervallo da 400 a 600°C e si sovrappone all'incremento lineare delle dimensioni dei domini coerenti di diffrazione, con uno sfalsamento di circa 50°C verso le temperature più basse. A seguito di trattamenti

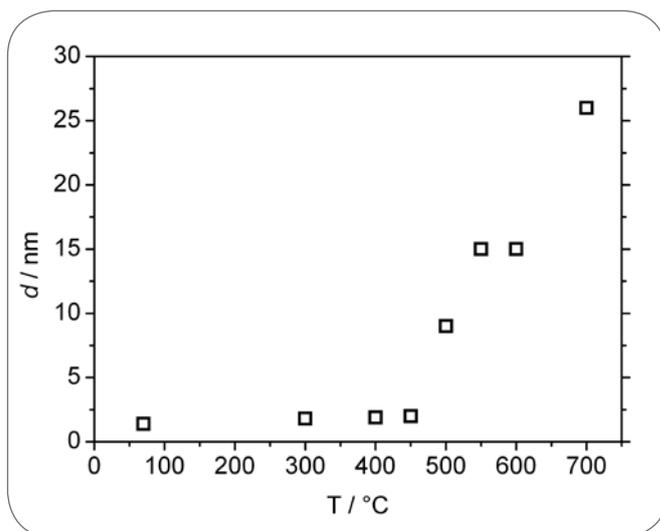


Fig. 9

Dimensione media dei domini di diffrazione secondo Debye-Scherrer (CSD) in funzione della temperatura di trattamento termico (6 ore) per depositi di lega Ni-W30%at. (0,150 A cm⁻², 70°C).

Average size of coherent scattering domains (CSD) versus the annealing temperature (6 hours) for Ni-W30at%. Deposits from the base electrolyte at cd 0.150 A cm⁻² and T 70°C.

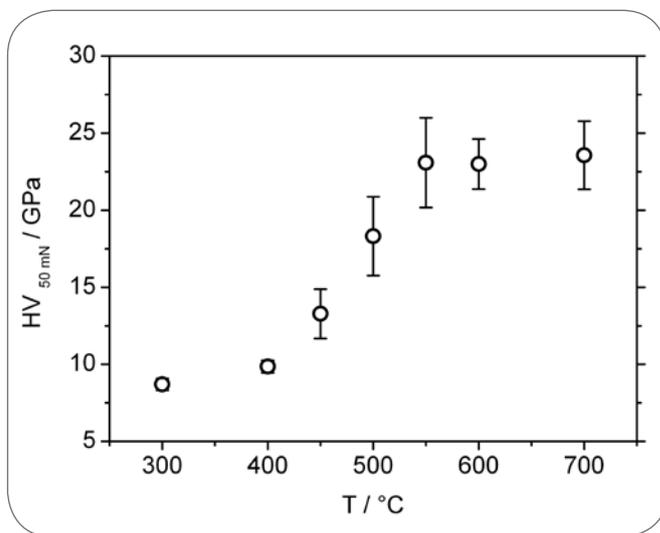


Fig. 10

Durezza HV da misure di indentazione (carico massimo 50 mN) in funzione della temperatura di trattamento termico (6 ore) per depositi di lega Ni-W30%at. (0,150 A cm⁻², 70°C).

Vickers hardness from indentation measurements at 50 mN maximum load versus the annealing temperature (6 hours) for Ni-W30at%. Deposits from the base electrolyte at cd 0.150 A cm⁻² and T 70°C.

termico i rivestimenti di Ni-W30%at. si coprono di una fitta rete di cricche e manifestano comportamento fragile. Misure di indentazione a carico di 200 mN inducono difatti frattura del

rivestimento (ragione per cui ci si è limitati a carico massimo di 50 mN).

CONCLUSIONI

Si è studiata l'elettrodeposizione di leghe amorfe Ni-W a tenore di tungsteno variabile (15-34%at.) da un elettrolita di composizione ordinaria salvo per il pH, in campo blandamente acido. Si sono considerati gli effetti della variazione dei principali parametri di composizione.

Le osservazioni eseguite permettono di indicare alcune modifiche mirate di composizione e operative.

È opportuno mantenere il rapporto molare $[Ni^{2+}] / [WO_4^{2-}]$ a valori superiori a 0,45 per massimizzare il rendimento senza variazioni significative di composizione della lega.

La molarità complessiva degli ioni precursori deve essere mantenuta al contempo a valori inferiori a 0,5 M.

Il pH deve essere mantenuto tra 5,0 e 6,0 -compatibilmente con la stabilità della soluzione- allo scopo di massimizzare il rendimento di deposizione e conseguire le più elevate caratteristiche di durezza dei depositi.

La densità di corrente di deposizione deve essere compresa tra 0,125 e 0,150 A cm⁻².

La deposizione in corrente pulsata con modalità unipolare permette di incrementare in modo significativo il rendimento di corrente (a scapito di un sostanziale allungamento del tempo di deposizione, a pari spessore); in particolare, per ciclo di impegno catodico inferiore a 0,5 a frequenza di 4 Hz e corrente di picco pari a 0,150 A cm⁻².

I depositi di Ni-W con tenore di tungsteno intorno a 30%at mostrano, nelle condizioni ottimali, durezza circa 7 GPa allo stato di deposizione, incrementabile per trattamento termico a valori in eccesso di 20 GPa (secondo misure di indentazione

a carico massimo di 50 mN) a scapito di una sostanziale riduzione di duttilità.

I depositi di lega amorfa mostrano una buona stabilità termica, fino a circa 450°C; a temperatura più elevata la lega amorfa cristallizza e separa presumibilmente carburi misti nichel-tungsteno e/o intermetallico Ni₄W.

BIBLIOGRAFIA

- 1] C.A. SCHUH, T.G. NIEH, H. IWASAKI, Acta Mater. 51 (2003) 431.
- 2] T. YAMASAKI, P. SCHLOßMACHER, K. EHRLICH AND Y. OGINO, Nanostructured Materials, 10 (1998) 375.
- 3] Y. YAO, S. YAO, L. ZHANG, H. WANG, Materials Letters 61 (2007) 67.
- 4] A.S.M.A. HASEEB, U. ALBERS, K. BADE, Wear 264 (2008) 106.
- 5] A. S. M. A. HASEEB, K. BADE, Microsyst Technol 14 (2008) 379.
- 6] Y. SHACHAM-DIAMAND, J. Electronic Mat. 30 (2001) 336.
- 7] E. NAVARRO-FLORES, Z. CHONG, S. OMANOVIC, J. Molecular Catalysis A: Chemical 226 (2005) 179.
- 8] A. BRENNER, Electrodeposition of alloys, Vol.2. Academic Press - New York, Londra, 1963.
- 9] K. NISHIDO, T. OMI, H. MATSUMOTO, H. YAMAMOTO, J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 40 (1989) 1287.
- 10] S.O. MOUSSA, M.A.M. IBRAHIM, S.S. ABD EL REHIM, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 333.
- 11] O. YOUNES, E. GILEADI, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 100.
- 12] A.J. DETOR, C.A. SCHUH, Acta Mater 55 (2007) 371.
- 13] R. JUŠKĖNAS, I. VALSIŪNAS, V. PAKŠTAS, R. GIRAITIS, Electrochim. Acta 54 (2009) 2616.

ABSTRACT

AMORPHOUS NI-W COATINGS BY ELECTRODEPOSITION

Keywords: nickel alloy, phase transformation, coatings, material characterization, processes

Ni-W electrodeposits show a unique ensemble of properties, including high hardness, good wear resistance, excellent corrosion resistance, a smooth surface finish and also a good thermal stability.

Not surprisingly a number of applications for Ni-W coatings have been envisaged; particularly, Ni-W electrodeposits are candidate for substitution of hard chromium coatings. Other possible applications, depending on alloy composition, include: micro-electroforming, barrier or capping layer in microelectronic circuitry, highly textured tape conductors for high temperature superconductors, and electrocatalytic coatings for hydrogen evolution electrodes.

The literature on Ni-W electrodeposition deals almost entirely with alkaline baths. More recently electrolytes of nearly neutral pH have been developed and studied in some detail. Acid baths were studied as long ago as in the forties of the twentieth century but with the only result of raising quite a strong prejudice against the feasibility of an acid process for Ni-W electrodeposition. In fact, according to Brenner: "The acid tungsten alloy plating baths are of no practicable value because sound deposits cannot be obtained from them"

The present work was undertaken to study the electrodeposition of amor-

phous Ni-W alloy from an acid electrolyte. An early work entirely devoted to the development of an acid electrolyte for Ni-W deposition was published by Nishido et al. (see ref. 9) in 1989. This remained the only paper proposing an acid formulation for a Ni-W bath, to the best of authors' knowledge, up to 2006 when a paper by Moussa et al. (see ref. 10) was published. The electrolyte by Nishido et al. -in Tab. 1- was assumed as a starting electrolyte formulation in the present work. This electrolyte was characterized in detail studying the effects of composition parameters on current efficiency and tungsten content of the alloy, with the objective of identifying critical parameters for the optimization of the electrolyte composition. A further direction of investigation was a preliminary study into the deposition of Ni-W with pulsating current, considering a limited set of pulse parameters as detailed in Tab. 2.

Electrodeposition tests were carried out at current density (cd) of 0.150 A cm⁻² and temperature of 70°C, under stagnant conditions, using a copper substrate and a platinum coated titanium sheet as anode. Using the base electrolyte, the current efficiency was about 20% in the conditions leading to the deposition of a Ni-W30 at% alloy. The structure of this alloy appears to be amorphous according to the XRD analysis (Fig. 1); the average size of coherent scattering domains is about 1.8 nm; the surface morphology is characterised by fine globular features and defects such as pits and cracks, the latter at the boundary of the globules (Fig. 1).

In order to improve the formulation of the bath, the effect of different composition parameters on current efficiency and deposits composition was studied. In the present work the following parameters were considered: the

electrolyte acidity, the molar ratio between the nickel cation Ni^{2+} and the tungstate anion WO_4^{2-} (in the following also $[Ni]/[W]$), and the overall metal ionic concentration. Besides, the influence of the deposition current density was studied.

The results of this work can be summarised as follows:

(1a) current efficiency increases above 20% when the $[Ni]/[W]$ ratio becomes higher than 0.5 –the overall concentration of metal ions being the same as in the base electrolyte; alternatively, when the overall metal ions concentration is higher than about 0.3 M –the $[Ni]/[W]$ ratio being the same as in the base electrolyte (Fig. 2);

(1b) for the starting electrolyte formulation, current efficiency shows a maximum with the pH at about 5.5 (Fig. 3);

(1c) for the same formulation, current efficiency decreases with current density increase, as shown in the graph of Fig. 3;

(2a) the tungsten content is higher than 28 at.% for a $[Ni]/[W]$ molar ratio in the electrolyte higher than about 0.33, at the overall metal ion concentration of the base electrolyte; the coating composition changes within the range 28-32 at.% as the overall metal ion concentration increases in the range 0.1 to 0.5 M, at the $[Ni]/[W]$ molar ratio of the base electrolyte (Fig. 4);

(2b) the tungsten content of Ni-W coatings from the base electrolyte changes with the pH as shown in Fig. 5, on the left; a maximum of the tungsten content is found at pH 5.0-5.5;

(2c) the same changes with current density as shown in Fig. 5; as cd increases above 0.100 A cm^{-2} tungsten content remains in the range 28-32 at.%.

Electrodeposition was performed also under pulsating current. Pulse current density was kept constant at the value used in DC plating, i.e. 0.150 A cm^{-2} . The composition of pulse plated coatings was not significantly affected compared to direct current plating when operating at 4 Hz pulse frequency, with only a small increase of the W content with duty cycle increase. On the other hand, the tungsten content appeared to increase with decreasing pulse frequency (Fig. 6). As the duty cycle decreased (in the range of pulse period values considered in the present work) the current efficiency increased. These preliminary results suggest that there is a complex relationship between duty cycle, frequency and W content. Further work is required to shed light on process sensitiveness to pulse plating parameters.

The second part of this work was concerned with coating characterization and only direct current Ni-W alloy deposits were examined. The composition was determined either by ICP or EDS analysis; structure was cha-

racterized by XRD analysis; hardness by indentation measurements (50 mN maximum load).

The structure of deposits is nanocrystalline or amorphous depending on composition. According to XRD analysis, the average size of coherent scattering domains becomes lower than 2 nm for tungsten content above about 18 at.%.

The hardness of Ni-W coating was found to increase from about 5 to 7.3 GPa with W content increasing from 15 to 34 at.%, respectively. Standard deviation of hardness measurements was relatively high and the higher the lower was the current efficiency.

The structure stability was preliminary studied by differential thermal analysis in the temperature range between 150 and 1300°C at scan rate 0.33°C s^{-1} . The structure undergoes two transformations at temperature of about 740°C and 1050 °C, in agreement with the findings of Yamasaki (see ref. 2). The first transformation occurred at about the Tamman temperature of the alloy and is obviously related to the amorphous to crystalline transformation of the fcc Ni-W alloy. The second transformation can be interpreted as either due to the formation of the tetragonal phase Ni_4W or to the formation of complex nickel tungsten carbide (see ref 13).

The thermal stability and the microstructural evolution of Ni-W 30%at. alloy coatings with thickness of 20 μm were further investigating after heat treatment at temperature varying in the range from 300 to 700°C for 6 h in argon. The average size of coherent diffraction domains remains unchanged up to 450°C (see Fig. 9). Microhardness changes in a sigmoidal fashion with temperature (see Fig. 10): the hardness raise occurs in the temperature range 400-600°C. After heat treatment the Ni-W30%at. coatings show extensive microcracking and display a fragile behaviour during indentation measurement at load in excess of about 50 mN.

From the present work the following conclusions can be drawn:

- Ni-W coatings from the acid bath show an amorphous structure for W content above about 18% at., i.e. a composition close to the solubility limit of W in Ni;

- the hardness increases almost linearly with W content in the range 17-32 at.% reaching a maximum value of about 7.3 GPa;

- hardness increases with lower standard deviation without apparent XRD structure modification after heat treatment at temperature up to 450 °C for 6 h;

- nanocrystallization of Ni-W fcc solid solution and the precipitation of nickel-tungsten carbide (and possibly Ni_4W intermetallic) result in a strong increase of hardness after heat treatment at $T > 450^\circ C$, up to 20 GPa, according to indentation measurements at maximum load of 50 mN.