

# Struttura e proprietà meccaniche di leghe Ni-Fe elettrodeposte

A. Vicenzo, P. L. Cavallotti

*La struttura e le proprietà meccaniche di leghe Ni-Fe elettrodeposte sono state studiate nell'intervallo di composizione fino a circa Fe 75%. Strati aventi spessore 10-100  $\mu\text{m}$  sono stati depositati da soluzioni a base di nichel solfammato, ferro solfato e acido borico, alla temperatura ambiente e ddc nell'intervallo da 10 a 100  $\text{mA cm}^{-2}$ . Il comportamento meccanico è stato caratterizzato mediante misure di micro-indentazione, ottenendo i valori di microdurezza Vickers e del modulo elastico e stimando la plasticità del materiale. Sono state studiate le relazioni delle proprietà meccaniche con la composizione e la struttura delle leghe, valutando il concorso dei fattori elettrochimici di processo sul comportamento meccanico. La composizione di lega è il fattore principale da cui dipende il comportamento meccanico, in modo indifferente alle condizioni operative, purché il processo di deposizione avvenga con alta efficienza di corrente e per ddc in un intervallo limitato. L'andamento del modulo elastico con la composizione riproduce sostanzialmente il comportamento delle leghe metallurgiche; quello della microdurezza mostra l'importanza di alcuni fattori microstrutturali e della struttura di fase, caratteristici delle leghe elettrodeposte; per quanto concerne le proprietà plastiche, le differenze principali rispetto alle leghe metallurgiche risultano dalla contrazione del campo di stabilità della fase austenitica.*

**Parole chiave:** nichel e leghe, elettrochimica, rivestimenti

## INTRODUZIONE

Le leghe binarie di nichel e ferro prodotte per elettrodeposizione presentano proprietà interessanti per numerose applicazioni tecnologiche: in particolare, le leghe magnetiche, come il permalloy, lega Ni-Fe 20%, impiegata nella tecnologia delle testine magnetiche a film sottile; e l'invar, lega Ni-Fe 64%, caratterizzata da basso coefficiente di espansione termica e pertanto materiale di potenziale interesse per applicazioni in elettroformatura. Alcune delle proprietà di maggiore pregio che le caratterizzano, quelle meccaniche, magnetiche e di stabilità dimensionale, possono essere ulteriormente migliorate per aggiunta di un terzo elemento di lega, quale Co o Cr, opzione che, d'altra parte, almeno per le leghe più ricche in Fe, diviene necessaria per garantire buona resistenza a corrosione in alcune applicazioni.

Il ricorso a leghe con elevata stabilità dimensionale, tipo invar, è stato preso in considerazione per la realizzazione di sistemi micro-elettromeccanici (MEMS) (1), dove sono necessari materiali a basso coefficiente di espansione termica per garantire tanto la fattibilità di processo quanto la stabilità dimensionale dei dispositivi entro un ampio intervallo di temperatura. Il coefficiente di dilatazione termica  $\alpha$  del silicio monocristallino è  $2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (25°C) (2); l'invar può essere ottenuto, come lega metallurgica e nelle varietà comuni, con  $\alpha$  intorno a  $2,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (3); mentre per la lega elettrodeposta sono stati dichiarati valori tra  $4$  e  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (4, 5). La compatibilità con il silicio monocristallino rispetto al comportamento dilatometrico rende queste leghe potenzialmente adatte alla fabbricazione di dispositivi MEMS integrati con l'elettronica di controllo, vale a dire realizzati sul substrato di silicio monocristallino. Proprietà meccaniche quali rigidità e sforzi residui sono parimenti di importanza primaria per rispondere agli stringenti requisiti di questa applicazione (4).

Questo lavoro si propone di fornire una caratterizzazione meccanica di base delle leghe elettrodeposte (ECD) Ni-Fe in un intervallo di composizione che si estende da Ni puro fino a tenori in Fe di circa 75% in peso. La caratterizzazione meccanica è stata eseguita mediante misure di micro-indentazione sulla superficie di depositi aventi spessore in generale non inferiore a 10 e fino a 100  $\mu\text{m}$ . In alcuni casi, il raggiungimento di simili spessori è stato precluso dalle caratteristiche di crescita dei film. I depositi sono stati ottenuti da una soluzione formulata per la micro-elettroformatura di dispositivi MEMS, a densità di corrente (ddc) da 10 a 100  $\text{mA cm}^{-2}$ , a pH 2,8÷3,2 e 25 °C, al variare della concentrazione di sale ferroso e in presenza di un additivo detensionante. In particolare, sono state studiate le relazioni tra microdurezza Vickers e modulo elastico con la composizione e la struttura delle leghe elettrodeposte, valutando anche il concorso dei fattori elettrochimici di processo sul comportamento meccanico; sono stati inoltre misurati gli sforzi residui, evidenziando l'effetto della concentrazione di ferro in soluzione e dell'additivo detensionante. Si è inteso così acquisire una base di dati che possa essere di aiuto nella selezione di leghe Ni-Fe per specifici impieghi o, viceversa, che dia indicazioni precise circa l'opportunità di ideare e valutare soluzioni alternative per quelle applicazioni in cui queste leghe non offrono un comportamento pienamente soddisfacente.

## PARTE SPERIMENTALE

Leghe Ni-Fe sono state depositate da soluzioni di nichel solfammato e ferro solfato contenenti nichel bromuro, acido borico, sodio lauril-solfato, acido ascorbico e, eventualmente, saccarina. La Tabella 1 riporta la composizione delle soluzioni impiegate: la concentrazione dei sali di nichel, dell'acido borico e degli additivi bagnante e antiossidante sono state mantenute inalterate; è stata variata la concentrazione del sale ferroso, tra 0,005 e 0,20 M, così da potere ottenere leghe con tenore di ferro variabile in un ampio intervallo di composizione, e la concentrazione dell'additivo detensionante (saccarinato sodico  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{NSO}_3$ ). Il pH delle solu-

A. Vicenzo, P. L. Cavallotti

Dipartimento di Chimica, Materiali, Ingegneria Chimica "G. Natta",  
Politecnico Milano

Memoria presentata al 29° Convegno Nazionale AIM, Modena 13-15 novembre 2002



	Ni(H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NiBr <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
mol l <sup>-1</sup>	0,95	0,05	0,005±0,2	0,4	0,007

Tabella 1. Composizione della soluzione di deposizione di leghe Ni-Fe.

Table 1. Electrolyte composition for Ni-Fe alloys electrodeposition.

zioni prive di saccarinato è stato mantenuto a 3,2; quello delle soluzioni contenenti saccarinato (1÷5 g l<sup>-1</sup>) a 2,8. La temperatura di deposizione è stata fissata a circa 25°C in ogni caso. Le soluzioni sono state deareate insufflando azoto prima della deposizione e mantenute agitate durante la deposizione mediante un agitatore meccanico.

La composizione base della soluzione di elettrodeposizione, che è stata formulata specificamente per l'elettroformatura di dispositivi MEMS (1), comprende il nichel solfammato, che viene impiegato nei processi di elettroformatura di nichel in quanto permette di ridurre significativamente gli sforzi residui nei depositi rispetto ai tradizionali elettroliti a base di solfati o solfati e cloruri (6), e il nichel bromuro, impiegato come depassivante anodico in alternativa al cloruro, che notoriamente induce sforzi residui elevati nei depositi (7). Per la stessa ragione, è stato preferito il solfato al cloruro ferroso, che ha anche un'influenza sfavorevole sulla morfologia e l'integrità dei depositi (8): infatti, i cloruri esaltano la precipitazione di idrati e composti basici al catodo attraverso l'aumento dell'attività degli ioni metallici; inoltre, la corrente parziale di idrogeno negli elettroliti di cloruro è inferiore a quella in elettroliti di solfato (9). Le soluzioni sono state trattate con perossido di idrogeno (2 ml l<sup>-1</sup>) e con carboni attivi (1 h, ~60°C), prima di aggiungere il solfato ferroso; infine, sono state elettrolizzate a bassa ddc e area catodica grande (i < 0,5 mA cm<sup>-2</sup>) per almeno 24 ore. Come substrato è stato impiegato ottone in lamine, lucidato alle carte abrasive fino a 1200 grit. Prima della deposizione, le lamine di ottone sono state immerse per circa 60 s in soluzione di acido solfammico 0,5 M, risciacquate con acqua distillata e asciugate con azoto. Come anodo è stato impiegato ferro in filo o barra di purezza non inferiore a 99,8 %.

La struttura di fase e la tessitura dei depositi sono state studiate mediante diffrazione ai raggi X (goniometro per polveri, anticatodo di rame, Cu Kα1 1,5406 Å). La morfologia delle superfici è stata indagata mediante microscopio a scansione elettronica (SEM). La composizione dei depositi è stata determinata mediante spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

Le proprietà meccaniche sono state derivate dal comportamento risultante da misure di micro-indentazione eseguite con un apparecchio FISCHERSCOPE® H100. Le proprietà meccaniche derivate da un ciclo completo di "carico" e "scarico" sono la microdurezza Vickers (HV) e il modulo di elasticità (E). È possibile valutare indirettamente la plasticità del materiale attraverso il rapporto W<sub>e</sub>/W<sub>tot</sub>, tra il lavoro di deformazione elastica (W<sub>e</sub>) ed il lavoro di deformazione totale (W<sub>tot</sub>). Allo scopo di verificare l'accettabilità delle misure, la profondità di indentazione al carico massimo è stata registrata e confrontata con lo spessore dei rivestimenti, misurato mediante profilometria laser. Di norma, la profondità di indentazione è stata inferiore al 6% o, in tutti i casi, al 10% dello spessore del deposito. Le misure sono state eseguite a carico massimo variabile da 20 a 1000 mN su alcuni campioni (ferma restando l'accettabilità della misura concordemente a quanto accennato sopra), allo scopo di valutare l'effetto del carico applicato sulla misura di microdurezza e del modulo elastico. In generale, i valori di microdurezza e, in misura minore e diversa, del modulo elastico sono risultati dipendenti dal carico massimo applicato, nell'intervallo da 20 a circa 200 mN; carichi superiori non comportavano ulteriori variazioni significative. Inoltre, la variazione poteva risultare sia di incremento (in relazione alla minore influenza della morfologia superficiale) che diminuzione del valore rilevato al carico applicato più basso. La discrepanza

dei valori di microdurezza risultava comunque inferiore al 10% del valore rilevato al minimo carico applicato. Il modulo elastico risultava sostanzialmente indipendente dal carico, salvo che per i suoi valori più elevati, che si osservano per le leghe con tenore di Fe inferiore a 30% circa, che sono risultati in generale decrescenti con il carico massimo applicato (con riduzioni del 10% variando il carico da 20 a 260 mN). Pertanto, allo scopo di avere un insieme di misure omogenee per depositi aventi spessore nell'intervallo da 10 a 100 μm, le misure sono state eseguite in prevalenza con carico massimo di 20 e 260 mN. I valori di microdurezza e modulo elastico rappresentano il valore medio di almeno sei misure e sono forniti con l'intervallo di confidenza del 95%. Questo è risultato, talvolta, relativamente ampio, per lo più a causa dell'irregolarità topografica o morfologica della superficie dei campioni (che, ad esempio, pur risultando lucidi dopo deposizione, possedevano una morfologia globulare), o, in alcuni casi, soprattutto per depositi di leghe ottenuti dalle soluzioni con bassa concentrazione di Fe<sup>2+</sup>, a causa di disomogeneità di composizione.

La misura in situ degli sforzi interni è stata eseguita con uno strumento MSM200, sviluppato presso l'istituto di ricerca FEM (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, Germany). Gli sforzi tensili o compressivi che insorgono all'interno dei depositi durante l'elettrodeposizione provocano la flessione di una sottile lamina metallica vincolata ad un estremo e rivestita di un film isolante sul retro. I metodi di misura degli sforzi interni si basano sulla rilevazione o della deflessione prodotta dalla deformazione o della forza necessaria ad impedirla. Quest'ultimo prende il nome di metodo a deflessione nulla (10) ed è quello impiegato dallo strumento MSM200. La deformazione è impedita mediante una forza di compensazione applicata all'estremità libera della lamina metallica su cui avviene la deposizione: la lamina mantiene la posizione originaria mentre viene registrata la forza necessaria a compensare il suo spostamento. La forza di compensazione si deduce mediante una costante di calibrazione dalla variazione di tensione rilevata ad un sensore piezoelettrico. Gli sforzi interni [N mm<sup>-2</sup>] sono calcolati con la formula di Sykes and Rothwell (11):

$$S = \frac{4 \cdot F \cdot L}{3 \cdot b \cdot t \cdot d} \quad [1]$$

dove F è la forza rilevata al sensore [mN], L la distanza tra le estremità libera e fissa della lamina [mm], b la larghezza della lamina [mm], t lo spessore della lamina e d lo spessore del deposito.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le leghe elettrodeposte Ni-Fe presentano dal punto di vista strutturale caratteristiche simili a quelle delle leghe metallurgiche: al variare della composizione, per aggiunta di Fe, si ottengono dapprima leghe a struttura austenitica γ, leghe bifasiche γ + α ed infine leghe con struttura ferritica α. La variazione del parametro reticolare con la composizione è mostrata in Fig. 1. Nella regione di composizione in cui le leghe hanno struttura austenitica, il parametro reticolare aumenta linearmente, con incremento maggiore quando il tenore di ferro è superiore a circa il 20%. Questo comportamento è in accordo con quanto osservato per leghe metallurgiche (12), salvo che la discontinuità dell'incremento intor-



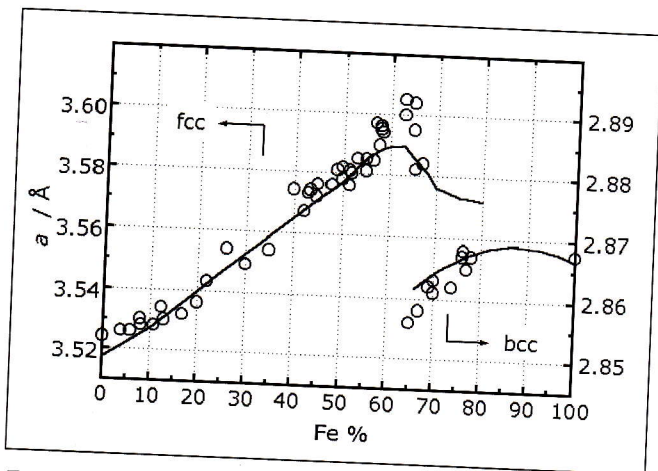


Fig. 1. Parametro reticolare delle leghe Ni-Fe elettrodeposte vs Fe% (soluzione in Tabella 1, pH 3,2; ddc 10÷50 mA cm<sup>-2</sup>, 25°C); la linea continua rappresenta la variazione del parametro reticolare delle leghe metallurgiche con la composizione (12-15).

Fig. 1. Lattice parameter vs. composition for ECD Ni-Fe alloys (plating solution composition in Table 1, pH 3.2; 1-5 A dm<sup>-2</sup>, 25°C); the solid line represents the change of lattice parameter with composition for bulk alloys (12-15).

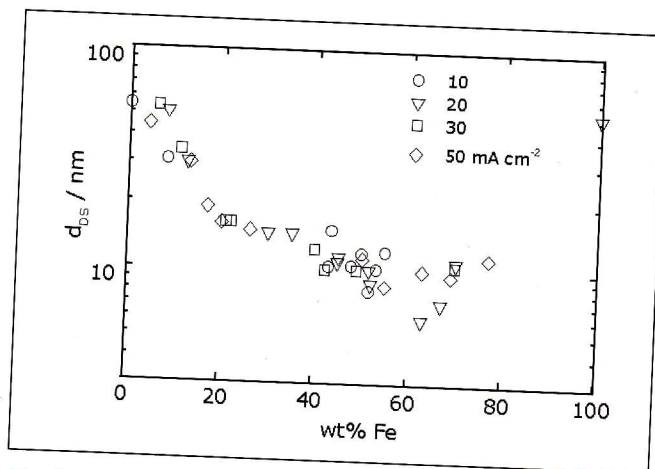


Fig. 2. Dimensione media dei domini coerenti di diffrazione in funzione del tenore di Fe per le leghe elettrodeposte (soluzione in Tabella 1, pH 3,2; ddc 10÷50 mA cm<sup>-2</sup>, 25°C).

Fig. 1. Average size of coherent scattering domains vs. Fe content in ECD alloys (plating solution composition in Table 1, pH 3.2; 1-5 A dm<sup>-2</sup>, 25°C).

no a Fe 20% appare più marcata. I valori massimi misurati, nell'intervallo di composizione 60-65% Fe, risultano sensibilmente superiori a quanto noto per le leghe metallurgiche (il valore massimo del parametro reticolare occorre per la lega metallurgica Ni-Fe 60% ed è pari a 3,590 Å, indice di una forte distorsione reticolare. In questo intervallo di composizione si osserva per le leghe elettrodeposte la transizione da struttura austenitica a struttura ferritica. Più precisamente, almeno per le condizioni operative cui si riferiscono i dati riportati in Fig. 1, si può individuare come limite della fase austenitica il tenore di Fe 63%; la regione bifasica  $\gamma + \alpha$  corrisponde all'intervallo di composizione 63-68% Fe. I valori del parametro reticolare della fase  $\alpha$ , entro la regione bifasica delle leghe ECD generalmente preclusa al materiale preparato per via metallurgica (vale a dire nell'intervallo 60-65% Fe), risultano inferiori rispetto a quelli della fase martensitica di composizione 65% Fe, 2,861÷2,863 Å (13-15). La regione corrispondente alle leghe monofasiche  $\alpha$  non è stata studiata in dettaglio; in generale, i dati ottenuti nell'intervallo 70÷80% Fe risultano vicini a quelli delle leghe metallurgiche.

Il grafico presentato in Fig. 2 illustra la relazione trovata tra dimensione media dei domini coerenti di diffrazione  $d_{DS}$ , valutata secondo la formula di Debye-Scherrer (16), e il tenore di Fe in leghe elettrodeposte dalla soluzione in Tabella 1, a pH 3,2, 25°C, e ddc da 10 a 50 mA cm<sup>-2</sup>. Con l'incremento del tenore di Fe in lega si ha dapprima, fino a circa Fe 20%, una forte riduzione di  $d_{DS}$ , su cui potrebbero pesare, parzialmente e in misura crescente col tenore di Fe, microdeformazioni reticolari per deformazione plastica indotta da sforzi residui (come suggerisce l'analogo andamento degli tensioni residue, v. più avanti). Segue un ampio campo di composizione in cui si riscontrano variazioni relativamente trascurabili. Il minimo si trova, significativamente, in corrispondenza del massimo effetto di deformazione reticolare, con un sensibile incremento del parametro di cella delle leghe ECD rispetto alle analoghe leghe metallurgiche (intorno alla composizione corrispondente alla lega invar). È interessante osservare che i valori di  $d_{DS}$  non risultano sensibilmente influenzati dalla ddc di deposizione (da 10 a 50 mA cm<sup>-2</sup>), suggerendo che, nei limiti precisati, la dimensione apparente dei cristalli sia una proprietà del materiale dipendente prevalentemente dalla composizione (quindi, tanto le dimensioni dei cristalli quanto le deformazioni indotte durante la crescita possono ritenersi caratteristiche imposte dalla composi-

zione e non dalla velocità di crescita). Questa osservazione deve essere discussa anche in considerazione della relazione riscontrata tra rendimento di corrente e  $d_{DS}$ , come risulta dal grafico in Fig. 3. Si possono individuare due regioni distinte: per valori di  $\eta$  elevati, intorno al 95%,  $d_{DS}$  si mantiene superiore a circa 15 nm, mentre si riduce a valori intorno a 10 nm quando  $\eta$  è pari o inferiore al 90%. La relazione tra  $\eta$  e  $d_{DS}$  indica l'influenza della codeposizione di idrogeno sul processo di elettrocristallizzazione e sulla microstruttura delle leghe Ni-Fe. L'osservazione che i valori minimi del rendimento di corrente si riscontrano per le condizioni di sintesi di leghe aventi composizione all'estremità del campo di stabilità della fase austenitica o nella regione bifasica (v. Fig. 4), induce a ritenere che la reazione di evoluzione di idrogeno costituisca un fattore importante nel determinare la formazione delle fasi e quindi nello spostamento del confine tra regione austenitica e regione bifasica verso tenori di Fe leggermente inferiori rispetto a quelli caratteristici delle leghe metallurgiche e nella forte contrazione della stessa regione bifasica a beneficio della fase  $\alpha$ . Nel caso dell'elettrocristallizzazione di cobalto e nichel da soluzioni acide è stata suggerita la possibilità di formare idruri metastabili durante la deposizione (17-18). Inoltre, è noto che l'accumulo di idrogeno negli acciai austenitici per via elettrolitica promuove la trasformazione di fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  (19) attraverso la formazione intermedia di idruri metastabili (20). Tuttavia, visto che la "facilità" di formazione di idruri aumenta con la solubilità dell'idrogeno nella matrice metallica (21) e che quest'ultima risulta aumentare da Fe a Co a Ni (22) e che, di fatto, aumenta con Ni% nelle leghe Ni-Fe (23), la possibilità di formazione di idruri metastabili nel caso delle leghe elettrodeposte Ni-Fe, in particolare per quelle con alto Fe%, non costituisce un'ipotesi facilmente sostenibile in assenza di dirette evidenze. Più semplicemente, l'azione dell'idrogeno può attribuirsi alla sua soluzione in lega, come suggeriscono il dato di distorsione reticolare della fase  $\gamma$ , risultante dalla misura del parametro di cella, e l'osservazione che gli sforzi residui, di cui si dirà più avanti, raggiungono l'intensità massima allorché la corrente parziale di idrogeno mostra i valori più elevati. D'altra parte, la codeposizione di idrogeno interviene sulla microstruttura dei depositi attraverso il fenomeno di "inibizione secondaria" (24) dovuto all'incremento del pH di superficie. In queste condizioni aumenta la concentrazione superficiale di idrati e risulta favorita la precipitazione di composti basici alla superfi-

MEMORIE

5/2003



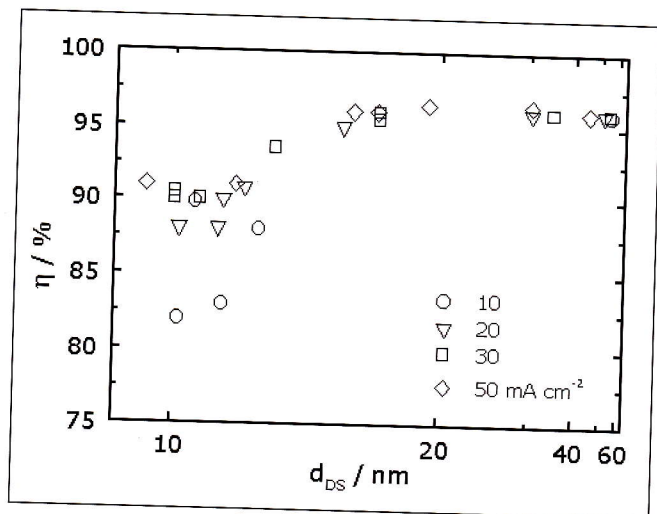


Fig. 3. Rendimento di corrente e dimensione media dei domini coerenti di diffrazione in leghe ECD Ni-Fe.

Fig. 3. Current efficiency and average size of coherent scattering domains in ECD Ni-Fe alloys.

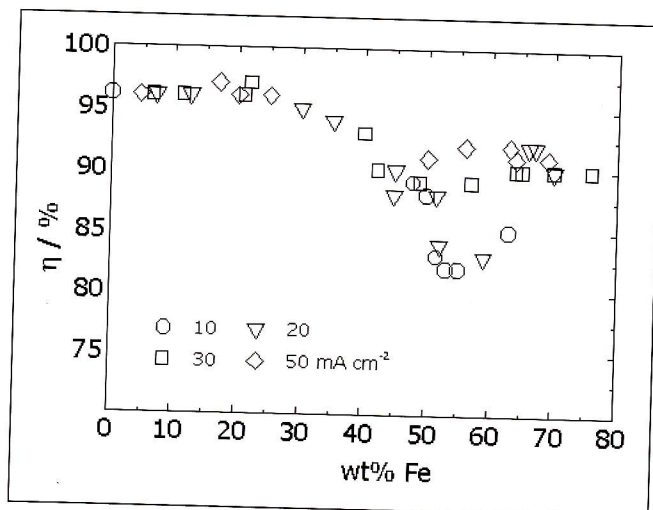


Fig. 4. Rendimento di corrente nell'elettrodeposizione di leghe Ni-Fe in funzione di Fe%.

Fig. 4. Current efficiency in Ni-Fe alloys electrodeposition vs. Fe content.

cie. Queste specie possono esercitare una forte azione di inibizione della crescita e, per converso, di esaltazione della nucleazione, promuovendo la riduzione delle dimensioni medie dei cristalli, l'affinamento di grano e la moltiplicazione dei difetti strutturali. Pertanto, la codeposizione di idrogeno contribuisce all'osservata riduzione di  $d_{DS}$  con l'incremento del tenore di ferro e della corrente parziale di idrogeno, come conseguenza sia dell'inibizione della crescita che della crescente difettosità strutturale.

Le leghe ECD Ni-Fe preparate da soluzioni prive di additivi detensionanti sono caratterizzate da intensi sforzi interni. La concentrazione di ferro nell'elettrolita è generalmente riconosciuta come un fattore deleterio per l'intensità delle tensioni residue. Infatti, il livello di sforzi residui nei rivestimenti di leghe Ni-Fe ECD cresce proporzionalmente alla concentrazione di  $Fe^{2+}$  in soluzione (25) o, in modo equivalente, al tenore di Fe nella lega ottenuta (26). I risultati riportati in letteratura si riferiscono prevalentemente ai depositi ottenuti da soluzioni contenenti cloruri, spesso in presenza di saccarina e con temperatura di deposizione di 50°C o superiore. Si è pertanto ritenuto opportuno indagare questo aspetto nel caso della soluzione impiegata in questo lavoro. Misure in situ degli sforzi interni sono state eseguite durante la deposizione di film di Ni e Ni-Fe a ddc 50 mA cm<sup>-2</sup>, 27°C, pH 3,2, al variare della concentrazione di ferro nell'elettrolita. Gli sforzi residui aumentano sensibilmente con l'incremento della concentrazione di  $FeSO_4$ , dapprima con regolarità, fino a 0,01 M, poi con un più forte incremento per concentrazione di ferro solfato pari o superiore a 0,02 M. Si osservano poi aumenti decrescenti dell'intensità degli sforzi residui, che si assesta a valori compresi nell'intervallo 300÷350 MPa, a spessore di circa 5 µm. Per concentrazione di  $FeSO_4$  superiore a circa 0,07 M, la misura dei reali valori di stress è impedita dalla cricatura del deposito e dal conseguente effetto di rilassamento degli sforzi, come già osservato in leghe ad alto Fe (27). Un effetto simile, alla scala microscopica, non può essere escluso neppure a concentrazione minore del sale ferroso, e potrebbe spiegare la tendenza ad incrementi decrescenti degli sforzi residui. Infine, gli sforzi interni risultano crescenti con lo spessore, almeno fino a concentrazione di ferro in soluzione di 0,05 M; anche a questo riguardo, la formazione di microcricche nei depositi potrebbe spiegare la tendenza ad un più precoce assestamento degli sforzi residui con lo spessore depositato, per concentrazioni di ferro solfato superiori. In definitiva, gli stress interni mostrano una crescita forte con la concentrazione di

$Fe^{2+}$  fino a circa 0,02 M e si stabilizzano intorno a 300÷350 GPa, per concentrazioni superiori a 0,03 M. Il forte incremento degli sforzi interni è evidente fin dai primi stadi di crescita; la generale tendenza all'incremento degli sforzi residui con il tempo di deposizione indica che i depositi sono caratterizzati da un gradiente positivo di stress attraverso lo spessore. L'andamento risultante in funzione del tenore di Fe in lega è mostrato in Fig. 5.

Il saccarinato sodico è stata aggiunto in concentrazione tra 0,1 e 5 g l<sup>-1</sup>, alla concentrazione di  $Fe^{2+}$  0,07 M e pH 2,8 (la variazione del pH da 3,2 a 2,8 comporta l'incremento dell'intensità degli sforzi residui da circa 300 a 350 MPa). L'andamento degli sforzi interni durante la deposizione a 50 mA cm<sup>-2</sup>, 25°C e concentrazione di saccarinato variabile è mostrato nel grafico di Fig. 6. Già alla concentrazione 0,5 g l<sup>-1</sup>, si riscontra una forte riduzione dell'intensità degli sforzi interni, mentre per concentrazione superiore a circa 2 g l<sup>-1</sup> non sembrano possibili ulteriori riduzioni.

Per concentrazione tra 1 e 5 g l<sup>-1</sup>, gli sforzi residui si attestano intorno a valori relativamente stabili, compresi tra 50 e 100 MPa, fino a spessori di circa 10 µm; l'incremento ulteriore dello spessore comporta un lieve nuovo aumento dell'intensità degli sforzi. Di conseguenza, gli sforzi residui in strati spessi 15 µm sono nell'intervallo tra 75 e 100 MPa, per le soluzioni contenenti saccarinato in concentrazione da 3 a 5 g l<sup>-1</sup> e da 1 a 2 g l<sup>-1</sup>, rispettivamente. L'efficacia del saccarinato nel ridurre gli sforzi residui ha un immediato riscontro nei valori di  $d_{DS}$ , che si mantengono intorno a 100 nm nell'intervallo di composizione 40÷60% Fe. Questi risultati sono in accordo con l'ipotesi che gli sforzi interni tensili siano la conseguenza delle deformazioni indotte dalla coalescenza delle singole cristalliti (28). Inoltre, poiché il rendimento di corrente si mantiene intorno a valori variabili tra 90% e 95%, è ragionevole ritenere, in accordo con Levy (29), che la presenza di saccarinato riduca il contenuto di idrogeno nei depositi.

La variazione di microdurezza HV (20 mN - 20 s) con la composizione di leghe Ni-Fe elettrodeposte a differente ddc, da 10 a 50 mA cm<sup>-2</sup>, e differenti concentrazioni di  $FeSO_4$ , è mostrata in Fig. 7. Il generale andamento del diagramma composizione-microdurezza è in accordo con il comportamento delle leghe metallurgiche allo stato di tempra, salvo alcune significative differenze. Si osserva l'occorrenza di un massimo intorno al 20% Fe, tenore leggermente inferiore a quello che corrisponde al massimo effetto di rafforzamento delle leghe Ni-Fe metallurgiche (30). La posizione del mini-



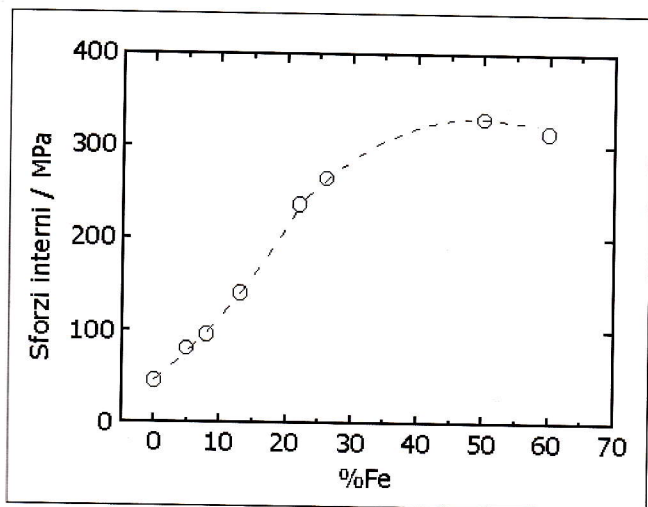


Fig. 5. Sforzi residui in funzione di Fe% in depositi di lega Ni-Fe (5  $\mu\text{m}$ , da soluzione di Tabella 1 con  $[\text{Fe}^{2+}]$  variabile da 0,005 a 0,07 M; pH 3,2, 50  $\text{mA cm}^{-2}$ , 27°C).

Fig. 5. Residual stresses vs. Fe content in ECD Ni-Fe alloy deposits (5  $\mu\text{m}$  thick from solution of Table 1, varying  $[\text{Fe}^{2+}]$  in the range from 0.005 to 0.07 M; pH 3.2, 5  $\text{A dm}^{-2}$ , 27°C).

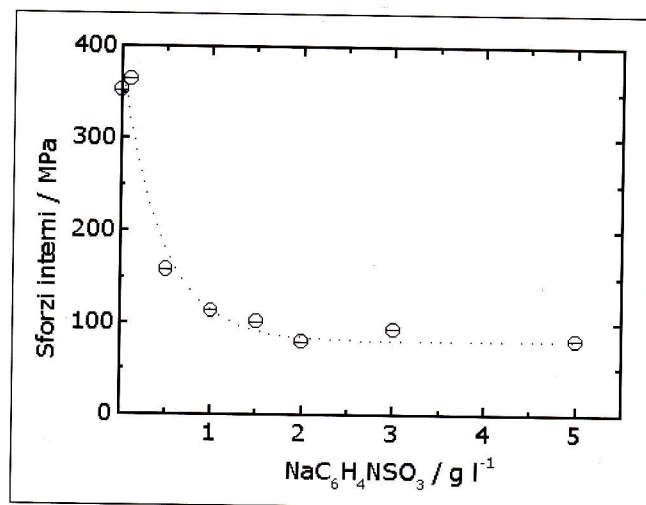


Fig. 6. Sforzi residui in depositi di Ni-Fe (~55-60%), spessore 15  $\mu\text{m}$ , da soluzione contenente  $[\text{Fe}^{2+}]$  0,07 M e saccarinato da 0,1 a 5  $\text{g l}^{-1}$ ; pH 2,8, 50  $\text{mA cm}^{-2}$ , 25°C.

Fig. 6. Residual stresses in 15  $\mu\text{m}$  thick Ni-Fe 55 to 60% alloy deposits, from solution containing  $[\text{Fe}^{2+}]$  0.07 M and saccharinate 0.1 to 5  $\text{g l}^{-1}$ ; pH 2.8, 5  $\text{A dm}^{-2}$ , 25°C.

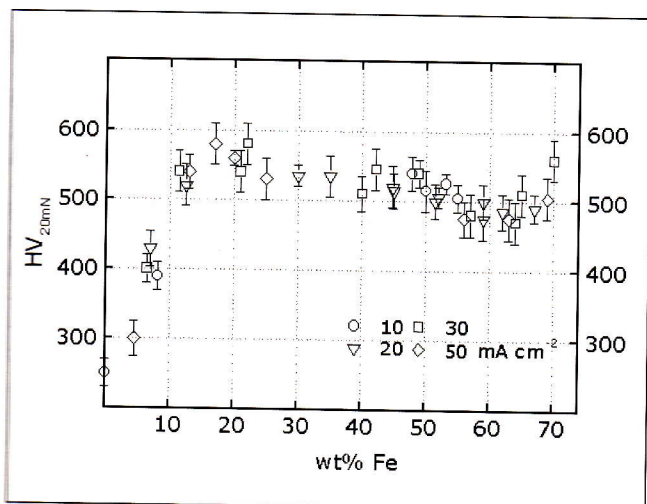


Fig. 7. Microdurezza delle leghe Ni-Fe elettrodeposte (20 mN, 20 s).

Fig. 7. Microhardness of ECD Ni-Fe alloys deposits (peak load, 20 mN; loading - unloading time, 20 s; holding time at peak load, 5 s).

mo si trova a circa il 60% di tenore di ferro, paragonato a circa 71% Fe per leghe metallurgiche. In questo caso il minimo cade al confine tra la fase  $\gamma$  e la regione bifasica. Per le leghe elettrodeposte la transizione alla regione bifasica  $\alpha + \gamma$  avviene per un contenuto di ferro in lega più basso, come già rilevato in altri studi (5, 31). I risultati dell'analisi di diffrazione di raggi X indicano in circa Fe 63% il limite di stabilità della fase  $\gamma$ ; tuttavia, una precisa individuazione del confine tra regione  $\gamma$  e regione bifasica  $\alpha + \gamma$  non è possibile, poiché, in prossimità del limite superiore della regione austenitica, la fase  $\alpha$  cresce con dimensioni cristalline estremamente fini, ed è pertanto difficile rivelarne la presenza mediante l'analisi diffrattometrica ordinaria.

Il modulo di elasticità delle leghe Ni-Fe ECD varia con la composizione come mostrato in Fig. 8, dove sono riportati i dati ottenuti da misure di indentazione (20 mN, 20 s). I valori sono, in generale, più bassi rispetto a quelli relativi alle leghe metallurgiche. Questa discrepanza tra il modulo elastico del metallo elettrodeposto e il modulo di Young del metallo di origine metallurgica è ben documentata nel caso del nichel (32). Strati di Ni (20  $\mu\text{m}$  di spessore), ottenuti dalla soluzione base priva di  $\text{FeSO}_4$ , a 10  $\text{mA cm}^{-2}$ , pH 3 e 25°C,

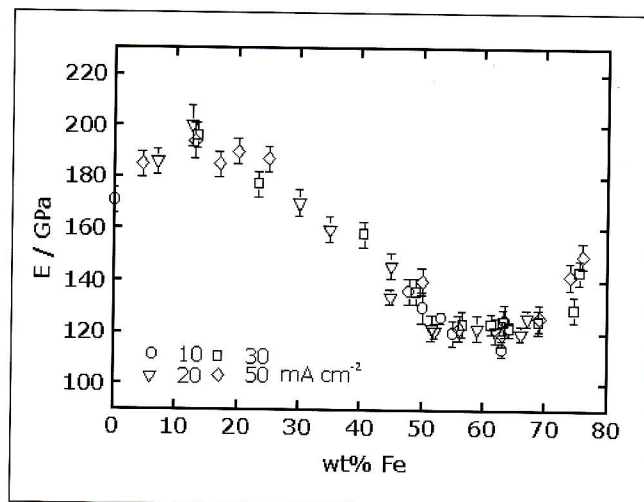


Fig. 8. Modulo elastico delle leghe Ni-Fe elettrodeposte (20mN - 20s).

Fig. 8. Elastic modulus of ECD Ni-Fe alloys deposits (same conditions of measurements as for Fig. 7).

mostrano un modulo elastico di 170-180 GPa; in accordo con i valori riportati per Ni elettrodeposto da soluzioni di Watt's o di nichel solfammato (32). Come risulta dal grafico in Fig. 8, il modulo elastico delle leghe ECD presenta un massimo, a circa il 15% di Fe, ed un minimo, nell'intervallo 55-65% Fe, in sostanziale accordo con l'andamento del modulo di Young con la composizione osservato per le leghe metallurgiche (33).

La Fig. 9 mostra la relazione trovata tra i valori del rapporto  $W_e/W_{tot}$  e il contenuto di Fe in lega. Questa quantità può assumersi come indice della plasticità del materiale, per quanto, poiché la deformazione plastica del materiale è una funzione del volume deformato, dovrebbe essere valutata attraverso misure di indentazione a profondità costante piuttosto che attraverso misure a carico massimo costante. In effetti, poiché la durezza è minore a bassi contenuti di nichel, i valori più bassi del rapporto  $W_e/W_{tot}$  sono osservati in questa regione di composizione.

Tuttavia, i risultati ottenuti consentono di discutere qualitativamente il comportamento delle leghe rispetto alle proprietà plastiche. Il lavoro di deformazione elastico aumenta fortemente fino a circa Fe 20%; rimane costante nell'intervallo di



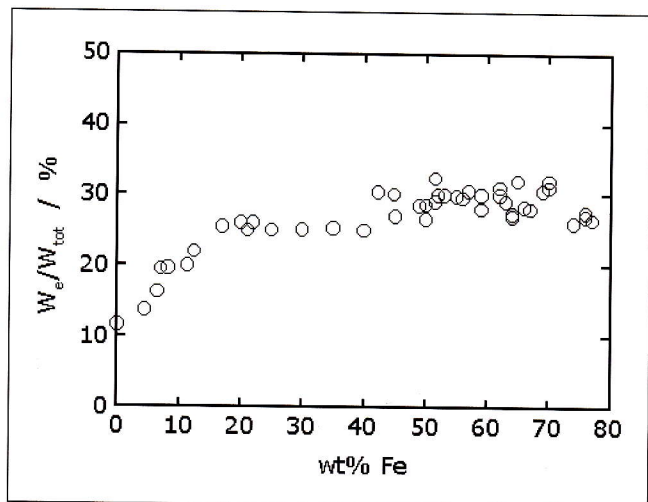


Fig. 9. Percentuale elastica del lavoro di deformazione da misure di micro-indentazione di leghe ECD Ni-Fe (20 mN - 20 s).

Fig. 9. Elastic component of the material displacement work from microindentation measurements of ECD Ni-Fe alloys (same conditions as for Fig. 7).

composizione che si estende da 20% a 40% Fe; un'ulteriore crescita della componente elastica del lavoro di deformazione si riscontra nell'intervallo di composizione fino a Fe 50%; si osserva poi di nuovo un intervallo in cui  $W_e/W_{tot}$  rimane sostanzialmente costante (50-70% Fe), con qualche dispersione dei valori. Oltre il 70% di ferro, nel campo  $\alpha$ , il rapporto  $W_e/W_{tot}$  tende a ridursi. In altri termini, con l'aumento del tenore di Fe in lega, la plasticità si riduce progressivamente nella regione austenitica fino ad un minimo corrispondente all'incirca al confine superiore della regione bifasica  $\gamma + \alpha$ . Nel campo monofasico  $\alpha$  la plasticità tende ad aumentare nuovamente. Questo comportamento si discosta parzialmente da quello proprio delle leghe metallurgiche; infatti, per queste, l'allungamento è minimo per Fe 80% (26), mentre il massimo nel grafico di Fig. 9 si trova intorno a Fe 65-70%.

CONCLUSIONI

È stata studiata la struttura ed il comportamento meccanico di leghe Ni-Fe, con tenore di ferro fino a 75%, elettrodeposte da soluzioni di nichel solfammato e ferro solfato a pH 3,2. La struttura delle leghe è austenitica nell'intervallo di composizione fino a circa 63% Fe; bifasica nell'intervallo di composizione 63-68% Fe; ferritica per tenore di ferro superiore. Il generale andamento delle proprietà meccaniche considerate riproduce nella sostanza il comportamento delle leghe metallurgiche allo stato di tempra, salvo che i valori minimi di durezza, modulo elastico e plasticità risultano spostati verso tenori di ferro più bassi, in relazione alla struttura di fase delle leghe. In particolare: la microdurezza aumenta con il tenore di Fe fino a un massimo di circa 550 HV (260 mN, 20 s) a circa 20% Fe; il modulo elastico mostra un comportamento simile, con massimo di circa 180-200 GPa (a carico massimo di 260 e 20 mN, rispettivamente) per composizione nell'intervallo 15-20 %Fe; le proprietà plastiche delle leghe, stimate dal rapporto  $W_e/W_{tot}$ , diminuiscono con l'aumento del tenore di ferro fino a circa Fe 65%; nella regione  $\alpha$  si osserva una contrastata tendenza all'aumento della plasticità. I fattori determinanti il comportamento meccanico delle leghe sono sia di natura metallurgica che inerenti al processo di deposizione. Il fattore primario è costituito dalla composizione della lega e, attraverso questa, dalla struttura e composizione di fase. Due principali fattori devono essere messi in risalto: il rafforzamento della fase  $\gamma$  per

effetto di soluzione solida, nella regione a basso tenore di ferro (fino a circa il 20%), e la transizione alla regione bifasica ( $\alpha + \gamma$ ) per tenore di ferro superiore a circa 63%. L'incidenza del primo fattore trova anche riscontro nella relazione tra dimensione media dei domini coerenti di diffrazione e composizione della lega. Il raggiungimento dei valori minimi di microdurezza e modulo elastico corrisponde alla comparsa della fase  $\alpha$ , con la transizione da struttura completamente austenitica a struttura bifasica. L'influenza delle condizioni operative di deposizione può ricondursi agli effetti della concomitante deposizione di idrogeno. I dati di rendimento di corrente mostrano significative corrispondenze con le modificazioni strutturali e con l'andamento delle proprietà meccaniche in funzione della composizione di lega. Il campo di composizione delle leghe con struttura austenitica corrisponde alle condizioni di deposizione con più elevato rendimento di corrente; il minimo rendimento di corrente in deposizione si osserva in un intervallo di composizione nell'intorno del confine tra regione austenitica e bifasica. Queste osservazioni suggeriscono che la codeposizione di idrogeno possa avere un ruolo nello spostamento del limite di esistenza della fase  $\gamma$  verso un tenore di ferro inferiore rispetto a quello proprio delle leghe metallurgiche.

Con riferimento all'interesse applicativo delle leghe Ni-Fe tipo invar, si conclude che alto pH, superiore a 2,8, basse concentrazioni di  $Fe^{2+}$ , concentrazioni di saccarinato di almeno 2 g l<sup>-1</sup> e ddc tra 30 e 50 mA cm<sup>-2</sup> sono le condizioni più indicate per ottenere leghe Ni-Fe dimensionalmente stabili con struttura di fase austenitica. In queste condizioni è infatti possibile operare con rendimento di corrente elevato, non inferiore a 90%, ridurre gli sforzi residui a valori non superiori a 100 MPa e migliorare il profilo degli sforzi attraverso lo spessore, minimizzando il gradiente degli sforzi nei depositi. Tuttavia, almeno per applicazioni delicate quali quelle della micro-elettroformatura di MEMS, la possibilità di impiego delle leghe binarie Ni-Fe 64% richiede il miglioramento di alcune loro caratteristiche, che può essere conseguito ad esempio mediante l'aggiunta di un terzo elemento in lega, quale Co o Cr: la rigidità, gli stessi sforzi residui e, prevedibilmente, la resistenza a corrosione.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la società ST Microelectronics di Cornaredo (MI) che con il suo contributo finanziario ha reso possibile questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- 1) T. HIRANO e L. S. FAN, Micromachining and Microfabrication Process Technology II, SPIE Proc. Vol. 2879 (1996) p. 252.
- 2) Y. OKADA e Y. TOKUMARU, J. Appl. Phys. 56 (1984) p. 314.
- 3) Metal Handbook, Vol.3, Special Purpose Materials, ASM 9a ed., Ohio (1980).
- 4) T. HIRANO, L. S. FAN e J. Q. GAO, W. Y. LEE, J. Microelectromech. Syst. 7(2) (1998) p. 149.
- 5) D. L. GRIMMET, M. SCHWARTZ, K. NOBE, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) p. 973.
- 6) W. H. SAFRANEK, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, II ed., Am. Electroplaters and Surface Finishers Soc., Orlando, FL (1986), p. 295.
- 7) R. WEIL, Plating 58 (1971) p. 50.
- 8) A. VICENZO, P. L. CAVALLOTTI, Proc.15th INTER-FINISH Congress, Garmisch-Partenkirchen (2000).



- 9) J. HORKANS, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) p. 1861.
- 10) T. P. HOAR e D. J. ARROWSMITH, Trans. Inst. Metal Finishing 34 (1957) p. 354.
- 11) J. M. SYKES e G. P. ROTHWELL, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) p. 91.
- 12) J.S. MARSH, Alloys of Iron and Nickel, Vol. 1, McGraw-Hill (1938), p. 117.
- 13) A.E. VOL, Handbook of Binary Metallic Systems, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1967), p. 524.
- 14) R.P. REED, R.E. SCHRAMM, J. Appl. Phys. 40 (1969), p. 3453.
- 15) D.K. CHAUDHURI, P.A. RAVINDRAN, J.J. WERT, J. Appl. Phys. 43 (1972), p. 778.
- 16) A. TAYLOR, An Introduction to X-Ray Metallography, Chapman & Hall, London (1949), p. 208.
- 17) S. NAKAHARA e C. FELDER, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) p. 45.
- 18) S. NAKAHARA e S. MAHAJAN, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) p. 283.
- 19) M. L. HOLZWORTH e M. R. LOUTHAN, Corrosion 24 (1968) p. 110.
- 20) A. SZUMMER e A. JANKO, Corrosion 35 (1979) p. 461.
- 21) B. BARANOWSKI, in Hydrogen in Metals II, G. Alefeld and J. Völkl Eds., Springer Verlag, Berlin (1978), p. 173.
- 22) H. M. LEE, Metall. Trans. 7A (1976) p. 431.
- 23) S. W. STAFFORD e R. B. MCLELLAN, Acta Met. 24 (1976) p. 553.
- 24) H. FISCHER, Electrodepos. Surface Treat. 1 (1972/73) p. 239; Ibidem 1 (1972/73) p. 319.
- 25) W. H. SAFRANEK, op. cit., p. 342.
- 26) G.S. SOTIROVA-CHAKAROVA e S.A. ARMYANOV, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) p. 3551.
- 27) F. CZERWINSKI, Electrochim. Acta 44 (1998) p. 667.
- 28) R. WEIL, Plating 58 (1971) p. 137.
- 29) E. M. LEVY, Plating 56 (1969) p. 903.
- 30) I. I. KORNILOV, The Mechanical Properties of Some Intermetallic Compounds of Iron and Nickel, in Mechanical Properties of Intermetallic Compounds, J. H. Westbrook Ed., J. Wiley & S. Inc., NY (1960), p.344.
- 31) A. BRENNER, Electrodeposition of Alloys, Vol. 2, Academic Press Inc., NY (1963), p.301.
- 32) W. H. SAFRANEK, op. cit., p.291.
- 33) K. E. VOLK, Nickel und Nickellegierungen, Springer-Verlag, Berlin (1970), p. 46.

— A B S T R A C T —

**STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED Ni-Fe ALLOYS**

*In the present work the mechanical behaviour of electrodeposited (ECD) Ni-Fe alloy coatings is studied aiming at clarifying the complex influence of phase structure, microstructure and related process factors upon the mechanical properties of thick coatings.*

*ECD Ni-Fe alloys present interesting properties for several applications. Magnetic alloys, in particular permalloy Ni-Fe 20%, for thin film head technology; dimensional stable alloys, such as invar Ni-Fe 64%, for electroforming. Physical and mechanical properties of these alloys can be to some extent improved by adding a third alloy component, such Co or Cr, and actually this choice, especially for Fe-rich alloys, becomes mandatory if high corrosion resistance is desired. Interest in dimensional stable alloys stems also from their possible use in micro-electromechanical systems (MEMS) manufacture. Here, process feasibility and device performance require the use of alloys with low thermal expansion coefficient in a relatively large temperature range.*

*Structure and mechanical properties of ECD Ni-Fe alloys in the composition range up to 75% Fe were studied. Coatings with thickness in the range from 10 to 100 μm were electrodeposited from solutions containing nickel sulphamate, iron sulphate and boric acid at room temperature and current*

*density (cd) in the range 1 to 10 A dm<sup>-2</sup>. Ferrous sulphate concentration was varied from 0.005 M to 0.08 M in order to obtain coatings with different Fe content, others operative conditions being left unchanged.*

*The mechanical behaviour was characterised by micro-indentation measurements, deriving the mechanical properties from the material indentation load-displacement behaviour in terms of Vickers microhardness, elastic modulus and elastic component of displacement work. The indentation depth at maximum load was recorded and compared to coatings thickness, in order to check measurement acceptability. As a rule, indentation depth was less than 6% or, in any case, less than 10% of deposit thickness, as measured by laser profilometry. On a few samples measurements were made varying peak load in the range from 20 to 1000 mN, always complying with the above limitation, in order to assess the effect of applied load on HV and E values. Loads higher than about 200 mN did not involve further significant variation of HV and E values and indentation measurements were carried out using peak load of 20 and 260 mN for all tested samples.*

*In situ macrostresses measurements were carried out with a MSM200 instrument, developed at FEM (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, Germany). Tensile or compressive stresses arising during electrodeposition cause a one side isolated metal strip to deform*



and, according to the null-deflection method, the strip is not allowed to deflect by means of a force applied to the end of the strip. In this way, the strip remains on its initial position, while the force required to compensate its displacement is recorded.

Alloy structure is face centred cubic (fcc  $\gamma$  phase) in the composition range up to about 63% Fe; body centred cubic (bcc  $\alpha$  phase) for Fe content above 68%. A two-phase,  $\gamma + \alpha$ , structure is obtained in the composition range from 63 to 68% Fe. The general trend of measured mechanical properties agrees with the behaviour of quenched metallurgical alloys, apart from compositions corresponding to microhardness, elastic modulus and plasticity minima, which are shifted towards lower Fe content, following the phase structure modification of the alloys. In particular, microhardness increases with Fe content up to a maximum of about 550 HV (260 mN peak load) at 20% Fe; the elastic modulus shows a similar change with a maximum of 180-200 GPa (260 and 20 mN peak load, respectively) for Fe content in the range 15 to 20%; plastic properties, assessed from the elastic component of the material displacement work, decrease with Fe content up to about Fe 65%; in the  $\alpha$ -phase region plasticity shows a moderate increase.

The mechanical behaviour of ECD Ni-Fe alloys is determined by metallurgical and process factors. Alloy composition and phase structure are the dominant factors. Solid solution hardening of the  $\gamma$  phase for low Fe content (up to about 20%) and appearance of the  $\alpha$  phase at Fe content about 63% determine the main characteristics of the properties variation with composition. The former effect emerges also in the relationship between size of coherent scattering domains (CSD) and alloy composition (CSD size is not affected by electrodeposition cd in the range 1 to 10 A dm<sup>-2</sup> and can be considered as a composition dependent property of the material). In fact, CSD size decreases in the range from pure Ni to Ni-Fe 25% correspondingly to the microhardness increase. Microhardness and elastic modulus minima occur at compositions close to the boundary between  $\gamma$  phase and  $\alpha + \gamma$  two-phase region.

Structure and properties of the alloys are significantly influenced by the hydrogen evolution reaction accompanying

alloy deposition. Current efficiency (CE) remains almost constant for alloys deposition in the composition range from pure Ni to Ni-Fe 25%, then decreases from about 95% to a minimum value of 80% for Fe content about 60%. For higher Fe content in the alloy, CE raises again above 90%. CE changes show significant correspondences with the structural modification and the general trend of mechanical properties versus alloy composition. The composition range of the  $\gamma$  phase region corresponds to the deposition conditions with the highest CE, suggesting that, in this range, the mechanical behaviour is uniquely affected by alloy composition. For Fe content above about 25%, CE begins to decrease, following a trend similar to microhardness change and promoting a slight grain refining effect, as may be inferred from the concurrent decrease of the apparent crystallite size. The minimum CE during deposition occurs in a composition range around the boundary between  $\gamma$  phase and two-phase region, where the concomitant reduction of the apparent crystallite size does not produce any beneficial effect on microhardness.

These observations suggest that the hydrogen evolution reaction is a factor relevant to the observed shift of the  $\gamma$  phase boundary towards a lower Fe content (about 63%) compared to that of metallurgical alloy (about 72%).

With regard to the envisaged applications for ECD invar-like Ni-Fe alloy, it is concluded that high pH, low Fe(II) concentration in solution, a minimum saccharinate concentration of 2 g l<sup>-1</sup>, and intermediate deposition cds, are the most suitable conditions in order to produce dimensionally stable Ni-Fe alloys with austenitic structure and low internal stress.

In these conditions it is in fact possible to operate with high CE, not less than 90%, with a relatively low level of residual stress in the as-plated material (about 100 MPa), also minimising the stress gradient across layer thickness. As far as the application of Ni-Fe 64% alloy in MEMS manufacture is concerned, the improvement of properties such as stiffness, residual stress, and, most probably, corrosion resistance, is an essential prerequisite. For this purpose, it appears that ternary alloys with Cr or Co should be considered as a possible alternative.