

Comportamento tribologico di leghe Co-W-P elettrodeposte

P. L. Cavallotti, N. Lecis, G. L. Gobbato, L. Nobili, C. Martini

Le leghe Co-W-P ottenute per elettrodeposizione possono costituire rivestimenti anti-usura innovativi, in virtù delle loro basse velocità di usura. Lo sviluppo di queste leghe richiede un adeguato studio del bagno di deposizione e delle condizioni di crescita, poiché questi parametri modificano proprietà importanti del deposito, quali la struttura, l'orientamento preferenziale e la composizione. Trattamenti di invecchiamento eseguiti sulle leghe dopo deposizione possono far aumentare la durezza del deposito, inizialmente di circa 600 HV, in misura rilevante, fino a valori superiori a 900 HV mostrando contemporaneamente elevate tenacità alla frattura. Le velocità di usura ottenute sono simili a quelle raggiunte con rivestimenti di cromo duro, nelle stesse condizioni di prova. Si è rilevato come il comportamento tribologico possa essere migliorato attraverso l'ottimizzazione della morfologia dei depositi e dei tenori di alliganti. Nella parte iniziale del presente lavoro, sono studiati gli effetti dei trattamenti di invecchiamento, sia sulla durezza che sulla microstruttura dei rivestimenti. Successivamente, è esaminato il comportamento tribologico di coppie omogenee ed eterogenee tra Co-W-P e DLC (Diamond-Like Carbon), sia in aria (50% UR) che in acqua.

Parole chiave: tribologia, leghe Co-W, trattamenti termici

INTRODUZIONE

Le leghe di cobalto tungsteno sono state oggetto di studio per le buone proprietà magnetiche [1,2], meccaniche e corrosionistiche [3,4]. Recentemente, si è sviluppato l'interesse per l'utilizzo di rivestimenti in lega cobalto-tungsteno come sostituti non tossici dei rivestimenti in cromo (prodotti da bagni di cromo esavalente), per applicazioni antiusura in ambienti non acidi; dato il comportamento altamente tossico e cancerogeno dei cromati [5].

Attualmente, il livello di emissione nella preparazione dei rivestimenti di cromo duro è già stato diminuito fino a valori di 0,015-0,03 mg/dm³ con intuibili forti aumenti nei costi di abbattimento e smaltimento. Malgrado ciò, una forte pressione politica sta portando al divieto totale di utilizzo di questo processo nei paesi occidentali, come è già avvenuto in Svezia.

Per queste ragioni, sono state studiate molte alternative, ma nessuna sembra essere in grado di sostituire validamente il cromo esavalente in tutte le applicazioni. Sembra quindi che dovranno essere studiate varie tecnologie e si sostituirà di volta in volta il cromo esavalente con quella più adatta all'applicazione di interesse.

In questo studio, ci siamo occupati di leghe Co-W(P) elettrodeposte. Ci siamo proposti di evidenziare se vi siano proprietà meccaniche e tribologiche di queste leghe che le rendano proponibili per applicazioni in questo settore.

METODI SPERIMENTALI

Le composizioni dei bagni e le condizioni di deposizione sono riportate in tabella 1 e in tabella 2. Il bagno di deposizione è stato preparato con la procedura riportata nella tabella 3. La cella di deposizione ha geometria rettangolare. Il volume

Componente	Concentrazione
Cobalto solfamato [Co(NH ₂ SO ₃) ₂]	0,1M
Ammonio citrato [(NH ₄) ₂ C ₆ H ₈ O ₇]	0,05 / 0,1 / 0,2M
Glicina [NH ₂ CH ₂ COOH]	0,1M
Sodio tungstato [Na ₂ WO ₄ · H ₂ O]	0,27M
Sodio ipofosfito [NaH ₂ PO ₂]	0,1 ÷ 0,275M

Tabella 1 - Composizioni dei bagni di deposizione.

Table 1 - Co-W(P) Electrolyte Composition.

Parametro	Valore
Temperatura	60 °C
pH	8,2
Densità di corrente	10 mA/cm ²
Stato di agitazione	nessuno

Tabella 2 - Condizioni di deposizione.

Table 2 - Bath operation conditions.

- Preparazione del cobalto solfamato e aggiunta di ammonio citrato e glicina a pH acido
- Trattamento con i carboni attivi a 90 °C e filtrazione
- Correzione del bagno a pH 8 con aggiunta di NaOH e aggiunta del sodio tungstato
- Trattamento termico di soluzione

Tabella 3 - Procedura di preparazione.

Table 3 - Table 3 - Electrolyte procedure .

del bagno utilizzato per ogni esperimento è di 250 ml, l'area del catodo è di 3 cm² e la distanza tra anodo e catodo è di 9,5 cm. L'anodo è una griglia rettangolare di titanio platinato di 6 cm². Il substrato è di ottone lucidato con allumina e quindi attivato in una soluzione a pH 1 di acido solfamico a temperatura ambiente.

P. L. Cavallotti, G. L. Gobbato, L. Nobili
Dip. Chimica Fisica Applicata - Politecnico di Milano
N. Lecis
Dip. Meccanica - Politecnico di Milano
C. Martini
Istituto di Metallurgia - Università di Bologna

Il trattamento termico delle leghe depositate consiste in: riscaldamento, mantenimento alla temperatura di invecchiamento per due ore e successivo raffreddamento. Tutte queste operazioni sono state effettuate sotto vuoto.

La microdurezza del deposito è stata misurata sia in superficie che in sezione, utilizzando un penetratore Vickers a carichi di 25, 50 e 100 g.

Le misure di composizione sono state eseguite mediante spettroscopia a dispersione di energia (EDS) e la morfologia delle superfici prodotte per frattura è stata esaminata sia in microscopia elettronica (SEM) che ottica.

Per l'analisi strutturale, si sono eseguite misure XRD usando un diffrattometro automatico (Philips PW 1830, PW 3020), che utilizza una sorgente di radiazione $CuK\alpha$.

Il comportamento tribologico dei rivestimenti in lega di cobalto è stato studiato mediante prove di fretting, ossia mantenendo i corpi a contatto in moto relativo oscillatorio.

La configurazione adottata è cilindro contro cilindro (ad assi perpendicolari), con moto rettilineo di ampiezza 200 mm e frequenza 10 Hz e con carico di 5 N. Al termine di ciascuna prova, il volume di materiale asportato è stato misurato con un profilometro laser.

Sono stati esaminati gli accoppiamenti Co-W-P contro Co-W-P e Co-W-P contro DLC, sia in aria (Umidità Relativa 50%) che in acqua demineralizzata. Le caratteristiche dei depositi in lega di cobalto sono: spessore 10 μm , orientamento preferenziale (discusso nel seguito), assenza di trattamento termico. I rivestimenti di DLC sono stati preparati mediante deposizione chimica assistita da plasma (PACVD) [6].

RISULTATI

In questo studio abbiamo inizialmente esaminato l'effetto di variazioni della composizione del bagno di partenza sulla composizione dei depositi. In particolare, ci siamo proposti di variare il tenore di fosforo e di massimizzare quello di tungsteno.

Per evidenziare la possibilità di controllare il tenore di fosforo nei depositi, la concentrazione di sodio ipofosfito $[NaH_2PO_2]$ è stata variata da 0,1 fino a 0,275 M, con aggiunte parziali 0,025 M.

I risultati ottenuti sono riportati in Fig.1 e mostrano un incremento del tenore di fosforo all'aumentare della concentrazione di sodio ipofosfito in soluzione. Si può osservare come contemporaneamente il tenore di tungsteno tenda a diminuire.

Il contenuto di sodio tungstato nella soluzione non può essere variato di molto. Infatti, concentrazioni superiori eccedono il limite di solubilità, mentre concentrazioni inferiori danno luogo a danneggiamenti da sviluppo di idrogeno nel

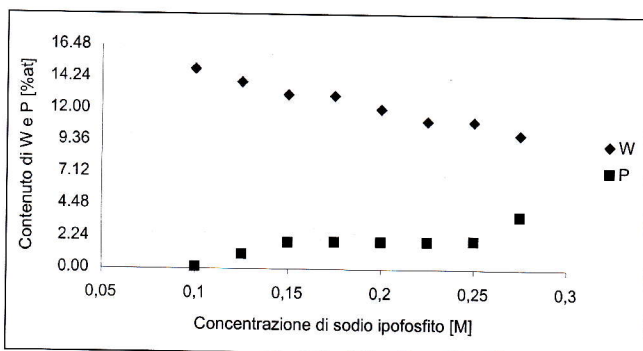


Fig.1 - Contenuto di tungsteno e fosforo nei depositi preparati da bagni di deposizione con differente concentrazione di sodio ipofosfito.

Fig. 1 - W and P content of deposits from baths with different Sodium Hypophosphite concentration.

deposito. Abbiamo però evidenziato una forte correlazione del tenore di tungsteno con il contenuto di ammonio libero in soluzione. In particolare, mentre soluzioni contenenti 0,05 e 0,1 M di ammonio citrato evidenziano un'evoluzione nel tenore di tungsteno nei depositi, soluzioni con 0,2 M mantengono il tenore massimo di tungsteno nei depositi (14-15%at.), fino al consumo di più del 40% del cobalto solfomato presente inizialmente. Per evidenziare questo effetto, abbiamo aggiunto una soluzione 0,1 M di ammoniaca (corretta a pH 8) ad un bagno contenente 0,1 M di ammonio citrato ed "invecchiato" per 64 ore-cm²/litro. Il tenore di tungsteno nei depositi, che stava diminuendo, è tornato a livelli elevati e si è poi mantenuto su questi, come si può osservare in Fig. 2. Si noti che l'invecchiamento della soluzione è calcolato considerando il tempo di deposizione, l'area su cui cresce il rivestimento ed il volume della soluzione.

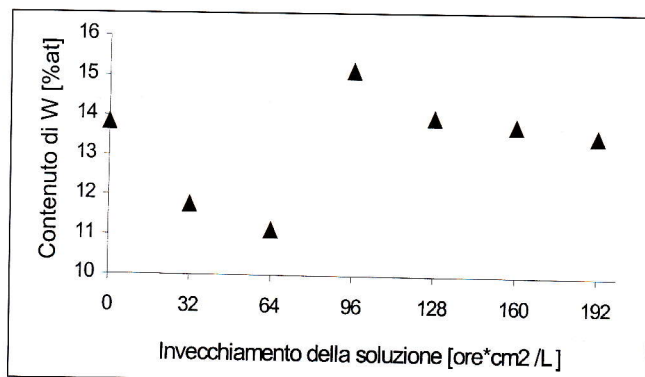


Fig.2 - Effetto dell'ammonio citrato su una soluzione invecchiata per 64 ore/cm²/L.

Fig. 2 - Free ammonium concentration effect on Co-W(P) solution.

Si sono evidenziate due possibili strutture cristalline, una orientata fortemente secondo il piano [10.0] ed una nanocristallina debolmente orientata secondo il piano [00.1]. Spetti XRD di entrambe le strutture saranno presentati insieme a quelli rilevati dopo trattamento termico.

Depositati con orientamento [10.0] possono aversi quando la concentrazione di ammonio citrato in soluzione è minore o uguale a 0,1 M. La velocità di deposizione corrispondente a questa struttura, per una densità di corrente di 10 mA/cm², è di 5 $\mu m/h$.

La struttura nanocristallina viene sempre ottenuta quando la concentrazione di ammonio citrato in soluzione è superiore a 0,1 M. La velocità di deposizione corrispondente a questa struttura è di 6 $\mu m/h$, sempre per densità di corrente di 10 mA/cm².

In entrambi i casi, si ottiene una buona stabilità della composizione della lega con il tempo di deposizione, come si evidenzia nelle misure EDS riportate in Fig.3.

La durezza di rivestimenti orientato e nanocristallino è stata misurata sulla scala Vickers, con carichi compresi tra 25 e 100 g. Si sono eseguite sia misure di superficie che in sezione.

Per i depositi di 30 μm di spessore, la condizione ottimale è sembrata essere la misura in sezione con carichi di 50 g. Carichi più elevati evidenziano l'influenza del substrato, mentre carichi più bassi conducono ad una sovrastima della durezza, dovuta probabilmente alla componente elastica della deformazione.

Le misure in piano mostrano maggiore sensibilità alla scelta dei parametri. I risultati evidenziano, infatti, una differenza media di 100 HV tra le misure in superficie e quelle in sezione. Nel seguito, sono riportati i valori misurati in sezione poiché, essendo inferiori, rappresentano una valutazione prudenziale della durezza.

Fig. 3 – Frazione di tungsteno lungo la sezione dei depositi orientato e nanocristallino (spessore di 30 µm), misurata mediante EDS.

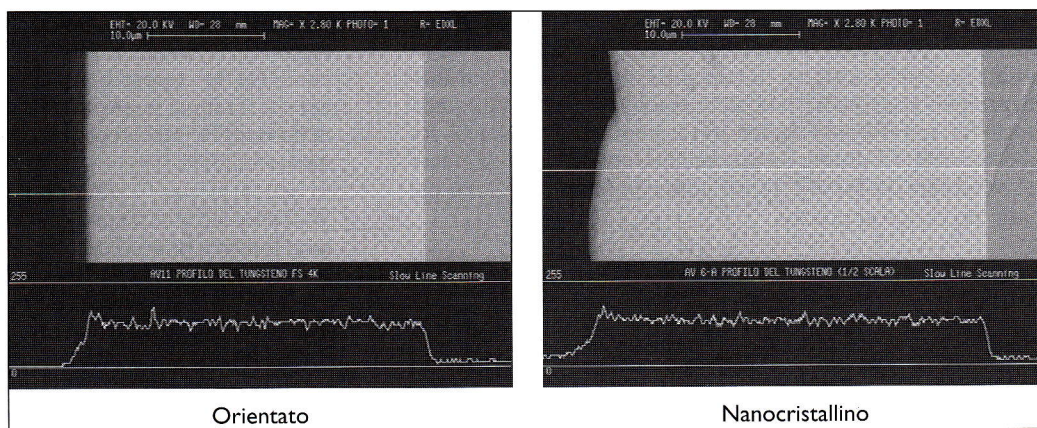


Fig. 3 - Tungsten profile along coating cross sections with EDS Spectra. A) Nanocrystalline coating B) coating with [10.0] PO.

Tutte le misure sono state ripetute almeno 5 volte, in modo di avere una stima dell'errore.

All'interno degli errori così ottenuti, non si sono evidenziate differenze di durezza tra i campioni amorfi e quelli nanocristallini, di composizione simile.

I trattamenti termici eseguiti hanno aumentato la durezza dei campioni. Sia i campioni orientati che quelli amorfi evidenziano, dopo 2 ore di permanenza a 400 °C sotto vuoto, valori di durezza superiori ai 900 HV. Questi risultati sono illustrati in Fig.4.

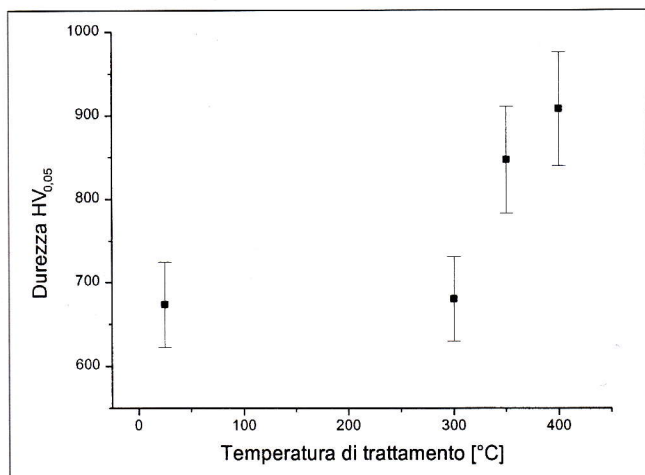


Fig. 4 - Durezza ($HV_{0,05}$) di leghe Co-W-P in funzione della temperatura di trattamento; misure effettuate in sezione su depositi di spessore 30 µm e di composizione 15,2% at. W e 1,5% at. P.

Fig. 4 - Co-W(P) coating hardness versus annealing temperature; measures performed on cross-section of 30 micron thick samples, composition W 15,2 %at and P 1,5%at.

In Fig.5 sono riportati spettri XRD di depositi cristallini ed amorfi, prima e dopo trattamento termico. Gli spettri dei campioni trattati sono spostati in alto per facilitare il confronto. Come si può notare, non vi è una chiara evidenza della formazione di una seconda fase né di una evoluzione della struttura cristallografica del deposito. Tuttavia una seconda fase finemente dispersa potrebbe essere presente. Per evidenziare l'influenza di possibili composti del fosforo, piuttosto che del tungsteno, sono stati preparati campioni con tenori simili di tungsteno, ma con diverse percentuali di fosforo. I risultati riportati in tabella 4 evidenziano un contributo parziale del fosforo all'incremento di durezza.

Treatment termico	W %at	P %at	Durezza HV	Modulo Elastico [GPa]
Nessuno	14,4	< 0,5	640	177
Invecchiamento a 400 °C	14,4	< 0,5	827	190
Nessuno	15,8	3,5	619	145
Invecchiamento a 400 °C	15,8	3,5	1107	179

Tabella 4 - Influenza del fosforo sulle proprietà meccaniche di leghe Co-W-P, con e senza trattamento termico.

Table 4 - P influence on mechanical properties of Co-W(P) coatings before and after annealing.

Campioni trattati a temperature di 700 °C hanno mostrato spettri XRD che, probabilmente a causa della diffusione dal substrato, non sono di univoca interpretazione. Tuttavia, è stato possibile individuare la presenza dell'intermetallico Co_3W .

Per stimare la tenacità a frattura di questi depositi, sono state osservate le impronte lasciate da un penetratore Vickers, con carichi di 1, 3, 5, e 10 g. Sono stati esaminati rivesti-

Fig. 5 – Spettri XRD dei depositi orientati (a sinistra) e nanocristallini (a destra). Per i campioni sottoposti a trattamento termico (T.T.), è indicata la temperatura di invecchiamento.

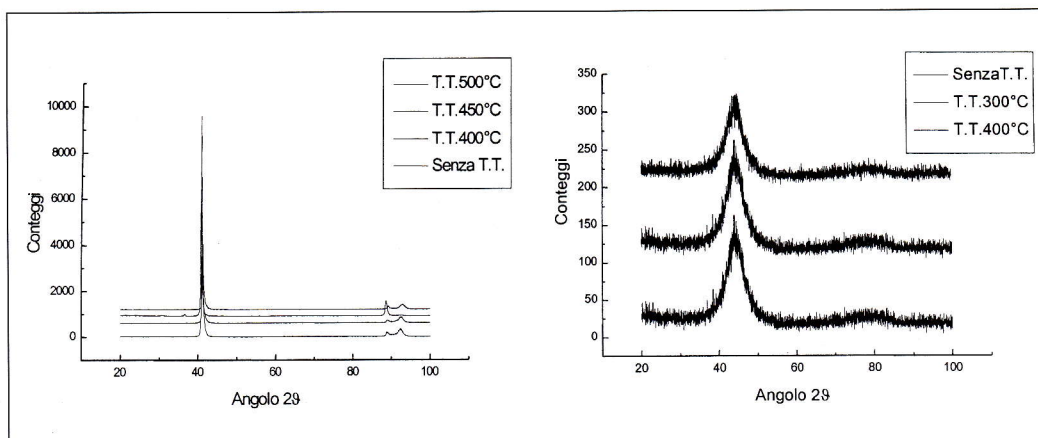


Fig. 5 - XRD patterns annealed at different temperatures. For an easy understanding ordinate counts are shifted. A) coating with [10.0] PO ; B) Nanocrystalline coating.

menti di 30 mm di spessore, depositati su un substrato di acciaio HSS, di durezza 500 HV. Nei materiali fragili, ai vertici dell'impronta si rileva la presenza di cricche, la cui lunghezza può essere correlata alla tenacità a frattura del materiale. Al contrario, nei depositi in lega di cobalto, non si sono evidenziate fratture, se non quelle indotte dal cedimento del substrato. In Fig.6 è illustrata un'impronta prodotta dal massimo carico applicato.

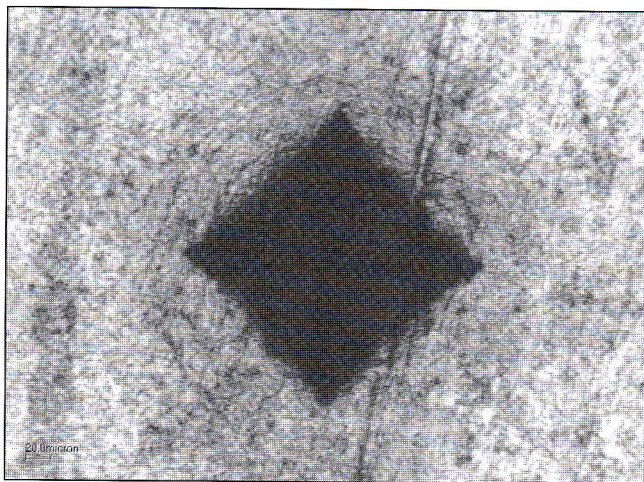


Fig. 6 - Impronta prodotta da un penetratore Vickers, con carico di 10 kg; su uno strato di lega di cobalto di spessore 30 μm .

Fig. 6 - Co-W(P) 30 mm thickness coating: optical micrograph of Vickers indentation with 100 KN applied load.

Il risultato più significativo delle prove di fretting è il sensibile miglioramento del comportamento tribologico osservato nelle prove in acqua.

In Fig.7 sono confrontati gli andamenti del coefficiente di attrito rilevato durante le prove in aria ed in acqua, per gli accoppiamenti Co-W-P/Co-W-P e Co-W-P/DLC. In aria, la coppia Co-W-P/Co-W-P mostra un iniziale incremento del

Fig. 7 - Andamenti del coefficiente di attrito in funzione del numero di cicli di fretting, per le coppie Co-W-P/Co-W-P e Co-W-P/DLC, in aria (50% UR) ed in acqua.

Fig. 7 - Friction coefficient versus fretting cycles for Co-W(P)/Co-W(P) and Co-W(P)/DLC couples: A) in air (50%RU) and B) in water.

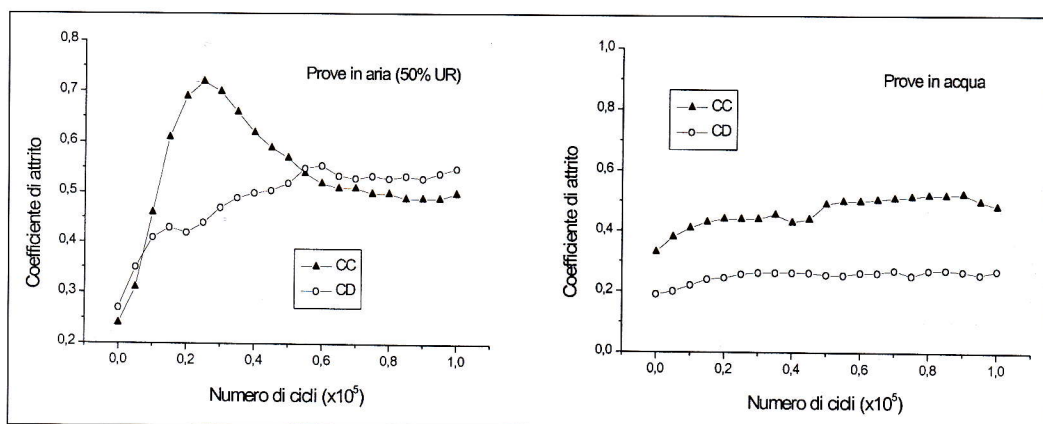
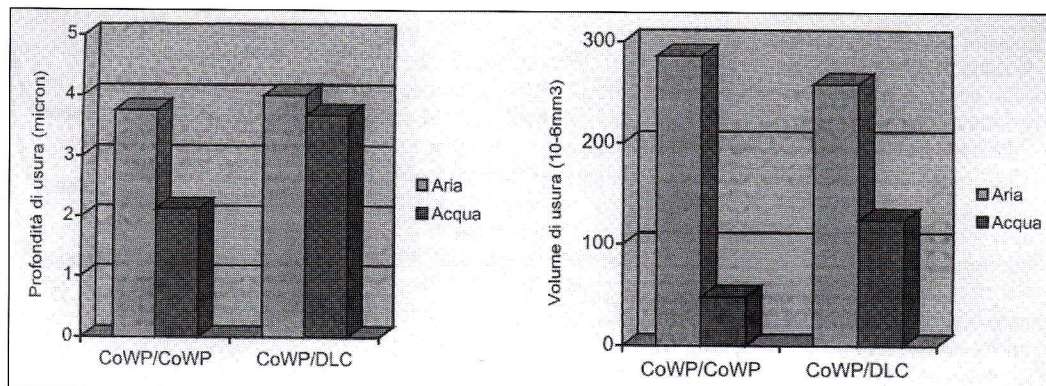


Fig. 8 - Entità dell'usura misurata nelle prove di fretting sulle coppie Co-W-P/Co-W-P e Co-W-P/DLC, in aria (50% UR) e in acqua: a sinistra, profondità di usura (μm); a destra, volume di usura (10^{-6}mm^3).

Fig. 8 - Wear depth A) and volume B) after friction test for Co-W(P)/Co-W(P) and Co-W(P)/DLC couples performed in air (50%RU) and in water.



coefficiente di attrito ed una successiva diminuzione, fino a raggiunge e mantenere valori intorno a 0,5 dopo circa $6 \cdot 10^4$ cicli. Per la coppia Co-W-P/DLC, i valori iniziale e finale del coefficiente di attrito sono leggermente superiori a quelli della coppia precedente, ma non si osserva il rapido incremento iniziale.

In acqua, il coefficiente di attrito della coppia Co-W-P/Co-W-P non differisce sostanzialmente nel valore finale (rispetto alla prova in aria), ma non subisce l'incremento iniziale e si mantiene in un intervallo relativamente ristretto di valori, nel corso della prova. La coppia Co-W-P/DLC esibisce i valori più bassi del coefficiente di attrito: dal valore iniziale (inferiore a 0,2), si osserva una crescita graduale fino al tratto finale, che si mantiene intorno al valore di 0,26.

La profondità di usura ed il volume asportato, misurati al termine delle prove di fretting, sono riportati in Fig.8.

Per entrambi gli accoppiamenti, si osserva un significativo miglioramento della resistenza ad usura nelle prove in acqua, rispetto a quelle in aria. In particolare, per la coppia Co-W-P/Co-W-P, il volume di usura in acqua si riduce grandemente, fino a raggiungere un valore prossimo a quello di un accoppiamento DLC/DLC, esaminato nelle stesse condizioni di prova.

DISCUSSIONE

In questo lavoro si sono realizzati rivestimenti in lega di cobalto che, dopo trattamento termico di invecchiamento, raggiungono valori assai elevati di durezza (anche superiori a 1000 HV).

Dal diagramma di stato del sistema Co-W [7], si rileva che, a temperature inferiori a 700°C , la solubilità del tungsteno nel cobalto è molto limitata ($<0,5\% \text{at.}$) e, per frazioni atomiche di tungsteno minori del 25%, si separa il composto intermetallico Co_3W , a struttura esagonale.

Gli spettri XRD dei depositi con forte orientamento preferenziale (Fig.5) evidenziano la presenza di una fase con i picchi caratteristici del cobalto a struttura esagonale, sposta-

ti verso distanze interplanari maggiori. Vi è quindi indicazione della formazione di una soluzione solida fortemente sovrassatura in tungsteno, nelle leghe preparate per elettrodeposizione.

Nel sistema Co-P [7], il fosforo non ha apprezzabile solubilità nel cobalto allo stato solido e si separa come fosfuro Co_2P .

Ci si attende quindi che i trattamenti termici di invecchiamento eseguiti sulle leghe elettrodeposte favoriscano la separazione di precipitati ricchi in tungsteno e in fosforo. E' difficile avere evidenza diretta di questi fenomeni dagli spettri XRD, sia per la piccola quantità dei precipitati (sicuramente nel caso dei fosfuri, essendo bassa la percentuale di fosforo nei depositi), sia per le loro dimensioni, che possono produrre picchi poco definiti (si veda lo spettro XRD dei depositi nanocristallini in Fig.5). Inoltre, molti picchi dell'intermetallico Co_3W sono vicini a quelli della matrice e sono assai difficilmente distinguibili a causa dello spostamento dei picchi della matrice già menzionato.

A seguito di trattamenti termici a temperature vicine a $400^\circ C$, anche le leghe con frazione di fosforo molto bassa subiscono un indurimento significativo (Tab.4): a questo effetto può contribuire la formazione di precipitati ricchi in tungsteno, che comunque risulta assai contenuta dal punto di vista quantitativo. Infatti, non si osserva negli spettri XRD lo spostamento del picco principale della matrice, che dovrebbe verificarsi a seguito dell'impoverimento in tungsteno. D'altronde, dopo trattamento termico delle leghe con maggiore contenuto di fosforo, si rileva un sensibile aumento di durezza (Tab.4). Questa osservazione suggerisce che il fosforo abbia un ruolo significativo nei fenomeni connessi all'indurimento.

Da queste considerazioni, sembra di poter attribuire gli alti valori di durezza raggiunti dalle leghe Co-W-P elettrodeposte alla concomitante presenza di una matrice fortemente sovrassatura in tungsteno e di precipitati indurenti, alla cui formazione contribuisce la presenza del fosforo.

Le prove di fretting permettono di confrontare il comportamento delle leghe Co-W-P in aria (50% UR) ed in acqua. Sull'accoppiamento Co-W-P/Co-W-P, la presenza di acqua produce la soppressione del massimo nella curva del coefficiente di attrito: i valori iniziali (in aria e in acqua) sono molto simili tra loro e lo stesso accade per quelli finali, ma in acqua i valori massimo e minimo sono molto più vicini tra loro. Nella coppia Co-W-P/DLC, si osserva una diminuzione evidente del coefficiente di attrito in acqua e un suo andamento quasi costante. Questa differenza di comportamento potrebbe essere conseguenza di un effetto indiretto, ovvero in presenza dell'acqua l'azione "lubrificante" del DLC potrebbe essere più efficace.

In merito all'entità dell'usura, il risultato più rilevante è la riduzione che si riscontra in acqua per entrambi gli accoppiamenti. In particolare, il volume asportato sulla coppia

Co-W-P/Co-W-P in acqua raggiunge valori molto bassi, confrontabili con quelli di rivestimenti con alta resistenza ad usura, quali quelli di DLC. I due accoppiamenti mostrano comportamento simile in aria, sia per profondità che per estensione della zona usurata, mentre in acqua la coppia Co-W-P/Co-W-P subisce una diminuzione molto più marcata, pur avendo coefficiente di attrito sempre maggiore.

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono state studiate struttura, proprietà meccaniche e caratteristiche tribologiche di leghe Co-W-P prodotte per elettrodeposizione.

Trattamenti termici di invecchiamento eseguiti dopo deposizione consentono di incrementare sensibilmente la durezza di queste leghe, fino a valori superiori a 1000 HV.

Prove di fretting evidenziano un miglioramento della resistenza ad usura in acqua, rispetto al comportamento in aria, e ciò si verifica in misura rilevante per l'accoppiamento Co-W-P/Co-W-P.

Questi risultati propongono le leghe Co-W-P elettrodeposte come rivestimenti antiusura di sicuro interesse, anche per applicazioni in cui non è prevista la presenza di lubrificanti organici.

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori sono grati al prof. J.P. Celis e al dr. P.Q. Wu del Dipartimento MTM dell'Università di Lovanio (Belgio), per avere effettuato le prove di fretting.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.P. CELIS, P.L. CAVALLOTTI, J. MACHADO DA SILVA and A. ZIELONKA, Trans. Inst. Met. Fin. 76 (1998) p.163.
- 2) U. ADAMON and M.P. DARIEL, J.Appl. Phys 62 (1987) p.1943.
- 3) A. KROHN and C.W. BOHN, Plating 58 (1971) p.237.
- 4) W.H. SAFRANEK, The properties of electrodeposited metals and alloys, 2nd ed., The Electrochemical Society (1986).
- 5) J.H. LINDSAY, Plat. and Surf. Fin. 82 (1995) p.19.
- 6) L. NOBILI, P.L. CAVALLOTTI, G. DE PONTI e D. COLOMBO, La Metallurgia Italiana XC(10) (1998) p.49.
- 7) T.B. MASSALSKI (Editor-in-Chief), Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park (1986).

ABSTRACT

COMPORAMENTO TRIBOLOGICO DI LEGHE CO-W-P ELETTRODEPOSTE

Electrodeposited Co-W(P) alloys are proposed for wear resistant coatings, having low wear rate, high hardness and good adhesion on substrates of interest, such as tool steel and aluminium.

The composition of the electrolyte is carefully examined in order to control: thickness, chemical composition, crystallographic structure and preferred orientation (PO).

Aging at high temperature can increase hardness up to 900 HV without losing toughness.

Tribological measurements on Co-W against Co-W or on Co-W against DLC (Diamond Like Carbon), performed both in laboratory air (50% U.R) and in water, show that these coatings have a wear resistance comparable to hard chromium coatings.

The influence of both crystallographic structure and alloy composition is also investigated in order to improve mechanical and wear properties.

The obtained coatings do not suffer the lack of adhesion and fracture toughness reported to limit Co-W alloy application and suggest Co-W(P) alloy as an interesting wear-resistant coating.