

RIVESTIMENTI DI NI-W AMORFO PER ELETTRODEPOSIZIONE

Antonello Vincenzo, Filippo Pomati, Andrea Pezzeri, Pietro L. Cavallotti
Dipartimento CMIC - Politecnico di Milano
Via Mancinelli, 7
20131 Milano

SOMMARIO

Si è sviluppato un processo di deposizione da bagno acido di lega amorfa Ni-W con un insieme di proprietà di sicuro interesse applicativo. Si è inoltre sperimentata la deposizione con modulazione di corrente in un campo di parametri operativi limitato, verificando così la possibilità di migliorare ulteriormente le prestazioni del processo. I risultati si possono sommariamente indicare nei termini seguenti: (1) la struttura dei depositi allo stato di deposizione è amorfa per tenore di tungsteno superiore a circa 18% at., valore poco superiore al limite di solubilità di W in Ni; (2) la durezza dei depositi aumenta col tenore di W nell'intervallo 17-32%at. da circa 5 GPa a 7,5 GPa, rispettivamente; (3) la struttura secondo XRD si mantiene inalterata dopo permanenza a 450°C per 6 h; (4) le leghe al 30%at. di W subiscono all'aumentare della temperatura la trasformazione da struttura amorfa a struttura cristallina seguita dalla separazione di una o due fasi intermetalliche entro la matrice Ni-W; (5) le trasformazioni della struttura producono un aumento considerevole della durezza fino a valori di circa 20 GPa (secondo misure di indentazione a carico massimo di 50mN).

INTRODUZIONE

La lega Ni-W può essere preparata mediante elettrodeposizione da bagni relativamente semplice e con tenore di W variabile in un ampio intervallo, fino a circa 30%at.. Il limite di solubilità ad alta temperatura è ampiamente superato nei depositi ottenendo facilmente leghe a struttura nanocristallina o amorfa.

I rivestimenti di lega Ni-W presentano un insieme di proprietà molto interessante dal punto di vista del potenziale 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 e resistenza ad usura; buona stabilità termica.

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)(3), in microelettronica come strato barriera e/o protezione di metallizzazioni,(4) in elettrocatalisi come strato attivo di elettrodi per l'evoluzione di idrogeno.(5)

I primi elettrodepositi Ni-W sono stati sviluppati negli anni 40 e nell'ottica di ottenere rivestimenti amorfi attorno a queste leghe si è concentrato nell'ultimo decennio un vivo interesse. I processi per l'elettrodeposizione di leghe Ni-W sono tradizionalmente bagni complessi a base citrato e alcalini per ammoniacale.

Un fattore comune delle soluzioni utilizzate per l'elettrodeposizione è il loro carattere basico o neutro. In queste condizioni, emergono dei limiti di processo come: la velocità di deposizione relativamente bassa, la conseguente difficoltà di ottenere un elevato tenore di tungsteno in lega e quindi 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, controllo e ripetibilità, caratteristiche in parte attribuibili

all'impiego di formulazioni poco stabili, non hanno permesso di mettere in luce le effettive potenzialità del processo.

Tuttavia, come già aveva notato Brenner negli anni '60 (6), 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 (7). Si è proceduto a caratterizzare gli effetti dei principali parametri operativi e di composizione, ottimizzando il processo rispetto alle caratteristiche di composizione (tenore di tungsteno) e rendimento di corrente.

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 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sodio tungstato $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e acido citrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Il pH della soluzione è regolato mediante aggiunta di NH_4OH o H_2SO_4 diluiti.

La preparazione della soluzione è stata eseguita secondo la sequenza indicata: dissoluzione in acqua di acido citrico; correzione del pH al valore desiderato; aggiunta di sodio tungstato (a caldo, circa 50°C); aggiunta di nichel solfato; raffreddamento a temperatura ambiente; correzione finale volume e pH.

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

I depositi sono stati caratterizzati secondo composizione e 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: morfologia e rugosità, mediante SEM e microscopia a forza atomica; microdurezza e modulo elastico mediante misure di microindentazione; stabilità termica, mediante analisi calorimetria differenziale e misure di indentazione dopo trattamento termico; infine, comportamento a polarizzazione anodica in elettrolita a base sodio cloruro, come indicativa della resistenza a corrosione.

RISULTATI

L'elettrolita per la deposizione di leghe Ni-W è stato sviluppato modificando una formulazione trovata in letteratura.(7) La composizione del bagno è indicata in Tabella 1. I parametri operativi di deposizione sono i seguenti: temperatura 70°C , densità di corrente (ddc) $0,150 \text{ A cm}^{-2}$, assenza di agitazione. Secondo gli autori il rendimento catodico di corrente è circa il 20% (velocità di deposizione circa $0,62 \mu\text{m min}^{-1}$) per la deposizione di lega Ni-W30%at. nelle condizioni indicate.

Tabella 1. Composizione base dell'elettrolita per la deposizione di lega Ni-W (7).

Reagente	mol l⁻¹
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,076
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,182
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,258
pH	6

Questa soluzione permette di operare in un ampio intervallo di ddc, circa $0,02-0,200 \text{ A cm}^{-2}$, con riduzione del rendimento di corrente da circa 44 a 16% ed aumento del tenore di W da 15 a 30%at. I depositi presentano un aspetto lucido, seppur con estese zone di puntinatura superficiale, dovuto all'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 380 a 670 HV (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 $0,150 \text{ A cm}^{-2}$. 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 alla perdita di ammoniaca per evaporazione.

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).

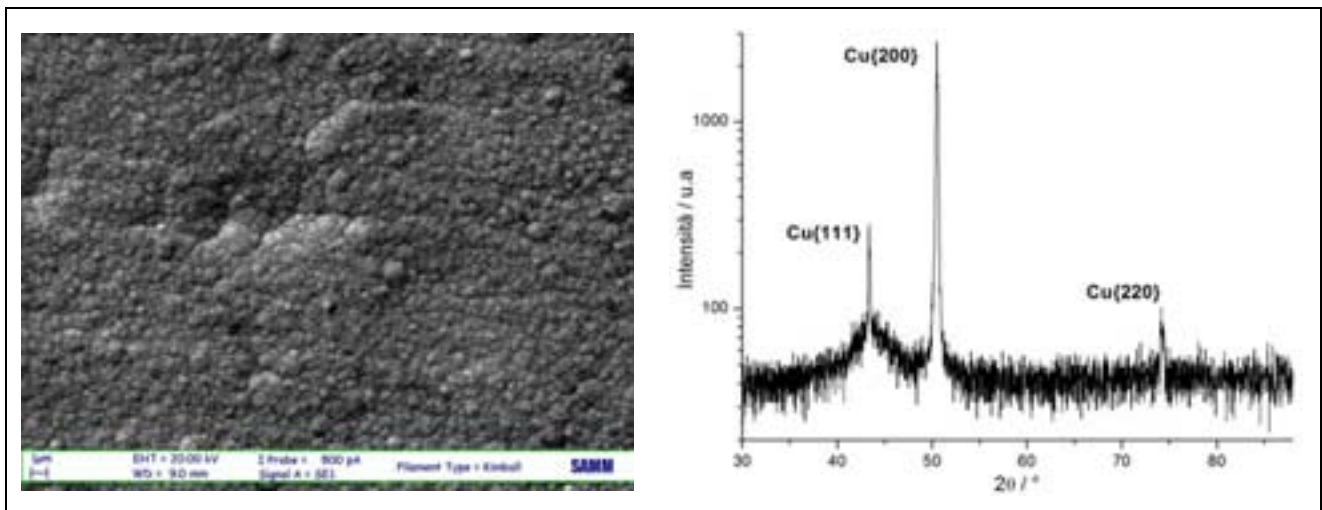


Fig. 1. Morfologia superficiale SEM (sinistra) e spettro di diffrazione di raggi X di un deposito Ni-W30%at. dalla soluzione in Tabella 1 (ddc $0,150 \text{ A cm}^{-2}$, $T 70^\circ\text{C}$).

Il limite principale di questo processo è rappresentato, come già accennato, dall'intenso sviluppo di idrogeno che accompagna la deposizione, con 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 della soluzione: in particolare l'influenza del pH, del rapporto nichel / tungsteno, 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.

La concentrazione di Ni^{2+} e WO_4^{2-} è stata variata 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 molare $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{WO}_4^{2-}]$ 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 $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{WO}_4^{2-}]$ pari a quello della soluzione originaria (Fig. 2).

(1b) Il rendimento di corrente mostra un massimo in funzione del pH della soluzione 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.

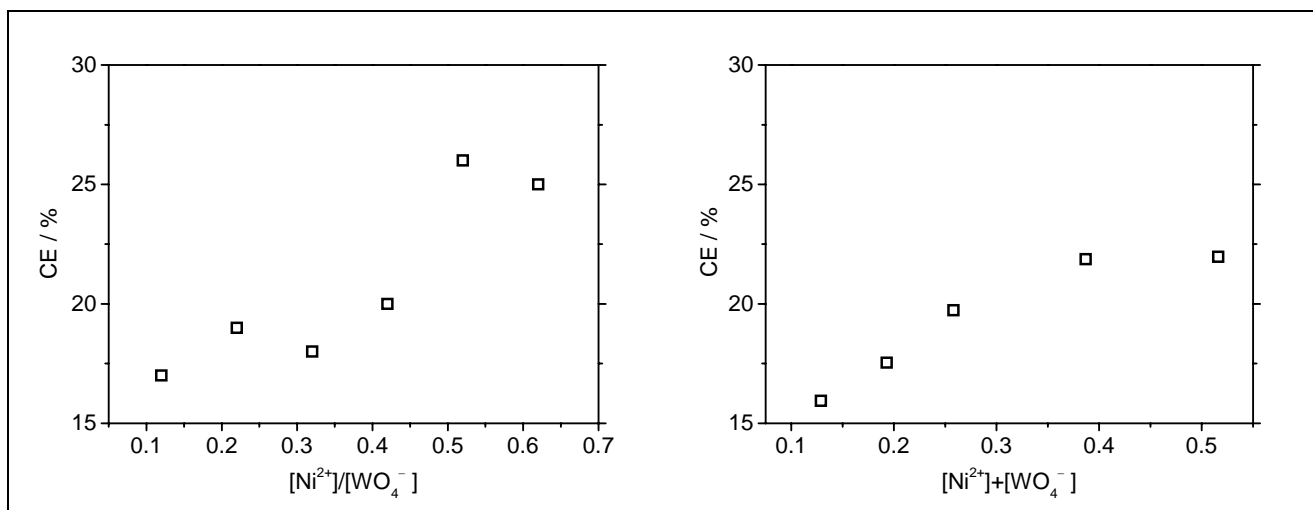


Fig. 2. Rendimento di corrente in funzione del rapporto molare catione nichel / anione tungstato (a sinistra) ed in funzione della somma delle concentrazioni degli ioni (a destra). Soluzione in Tabella 1 (ddc $0,150 \text{ A cm}^{-2}$, T 70°C).

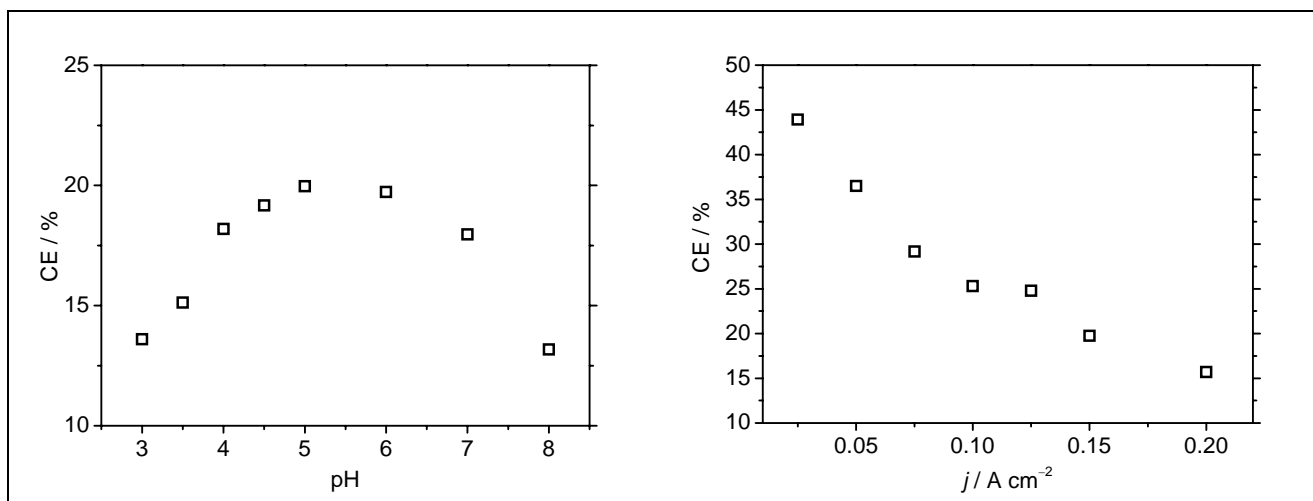


Fig. 3. Rendimento di corrente in funzione del pH (a sinistra: $0,150 \text{ A cm}^{-2}$) ed in funzione della densità di corrente (a destra: pH 6). Soluzione in Tabella 1 (T 70°C).

(2a) Il tenore di tungsteno nei depositi risulta superiore a 28%at. per rapporto molare $[Ni^{2+}] / [WO_4^{2-}]$ superiore a circa 0,33 per 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 $[Ni^{2+}] / [WO_4^{2-}]$ pari a quello della soluzione originaria (Fig. 4).

(2b) Il tenore di tungsteno nei depositi ottenuti dalla soluzione in Tabella 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 aumenta all'aumentare della densità di corrente nella deposizione dalla soluzione in Tabella 1 (grafico a destra in Fig. 5); per densità di corrente pari o superiore a $0,100 \text{ A cm}^{-2}$ il tenore di tungsteno è superiore a 28% at.

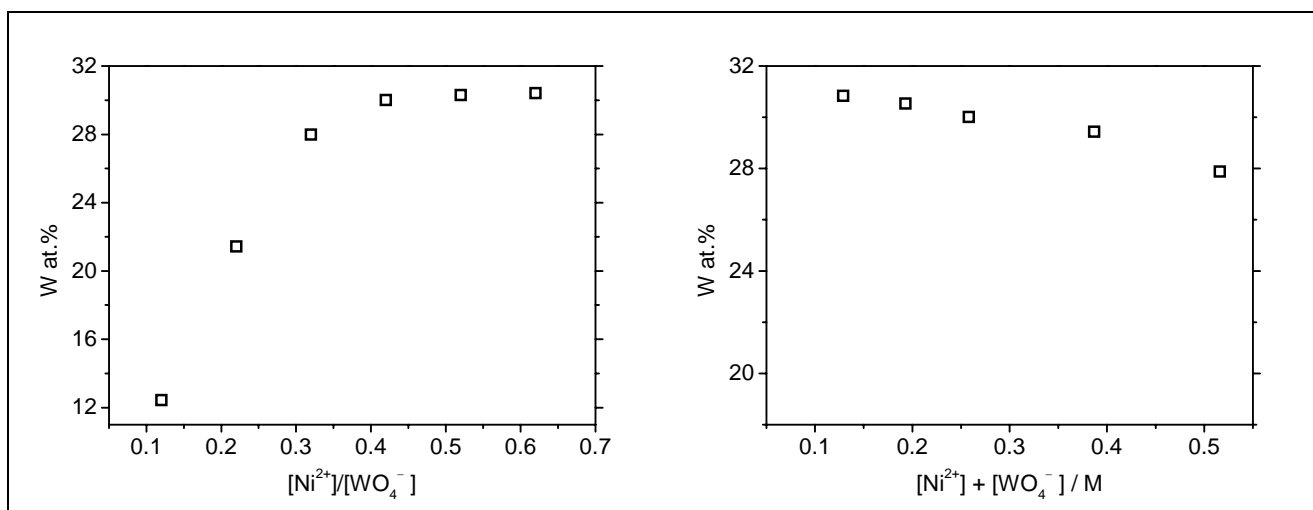


Fig. 4. Andamento del tenore di tungsteno nei depositi in funzione del rapporto molare catione nichel / anione tungstato (a sinistra) ed in funzione della somma delle concentrazioni degli ioni (a destra). Soluzione in Tabella 1 (ddc $0,150 \text{ A cm}^{-2}$, $T 70^\circ\text{C}$).

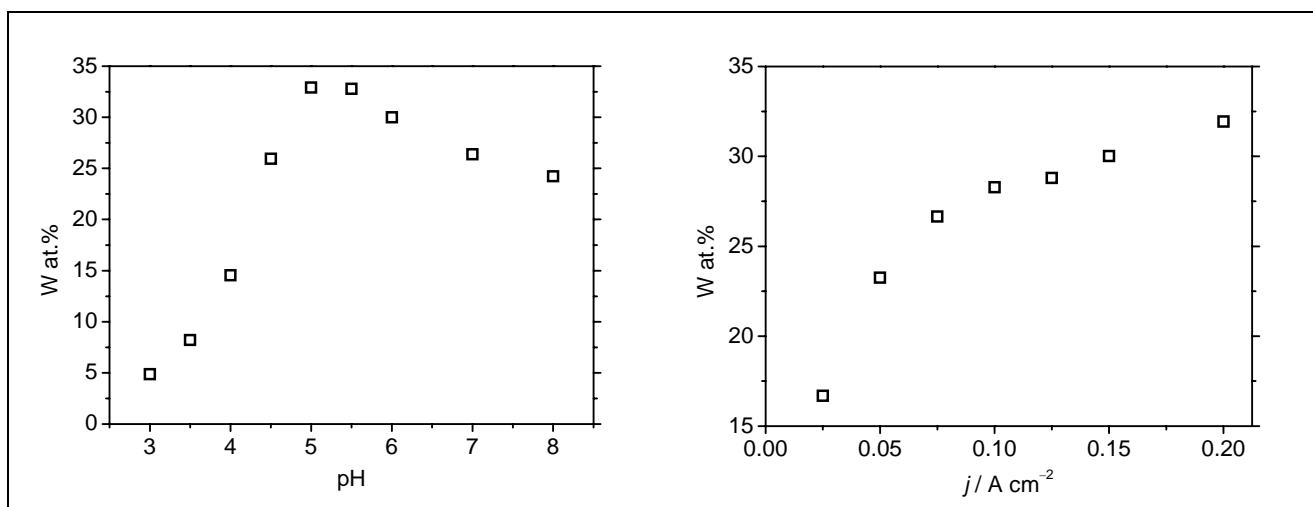


Fig. 5. Andamento del tenore di tungsteno nei depositi in funzione del pH (a sinistra: $0,150 \text{ A cm}^{-2}$) ed in funzione della densità di corrente (a destra: pH 6). Soluzione in Tabella 1 ($T 70^\circ\text{C}$).

A margine dei risultati presentati più sopra, è opportuno commentare tra questi quello più interessante vale a dire l'andamento riscontrato per rendimento 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, coerentemente con Brenner (6), il quale argomentava che la concentrazione del complesso $[(\text{WO}_4)(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$ raggiunga 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 (8) e Younes (9).

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 aggiunta di componenti aggiuntivi: acido borico 0,4 M e sodio lauril-solfato 0,10 g l⁻¹. In presenza di acido borico 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 puntinatura 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 $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$ e densità di corrente di picco. Le diverse condizioni sperimentate sono elencate in Tabella 2.

Tabella 2. Parametri di impulso nelle prove di deposizione con modulazione di corrente a programma unipolare.

f / Hz	$t_{on} / (t_{on} + t_{off})$	t_{on} / ms	t_{off} / ms	j_{on} / A cm ⁻²	j_a / 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

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, a destra e sinistra rispettivamente. Le prove eseguite a frequenza diversa da quella prescelta hanno fornito indicazioni circa l'influenza di questo parametro operativo sul tenore di tungsteno (a sinistra in Fig. 6).

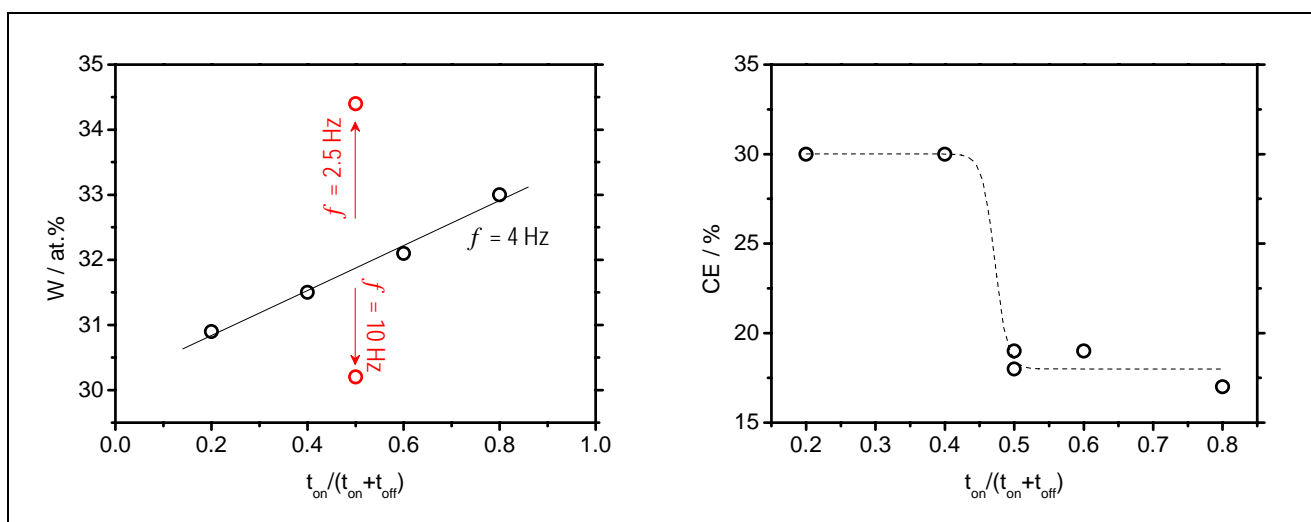


Fig. 6. Tenore di tungsteno in lega (a sinistra) e rendimento di corrente (a destra) in funzione del ciclo di impegno catodico nella deposizione a corrente pulsata. Soluzione in Tabella 1 (j_{on} 0,150 A cm⁻², T 70°C).

Il tenore di tungsteno mostra 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. Presumibilmente questo comportamento si spiega col rilassamento del gradiente di concentrazione alla superficie che riduce gli effetti di polarizzazione di concentrazione sulla scarica degli ioni nichel e/o tungsteno.

Per studiare l'influenza del tenore di tungsteno sulla struttura, provini a diversa composizione sono stati sottoposti ad analisi XRD, scandendo l'intervallo $2\theta = 30^\circ-50^\circ$ ($0,01^\circ \text{ s}^{-1}$) 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 approssimandosi al limite di solubilità del tungsteno nel nichel (circa 18% at.), in accordo con i risultati pubblicati da Detor e Schuh (10). 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.

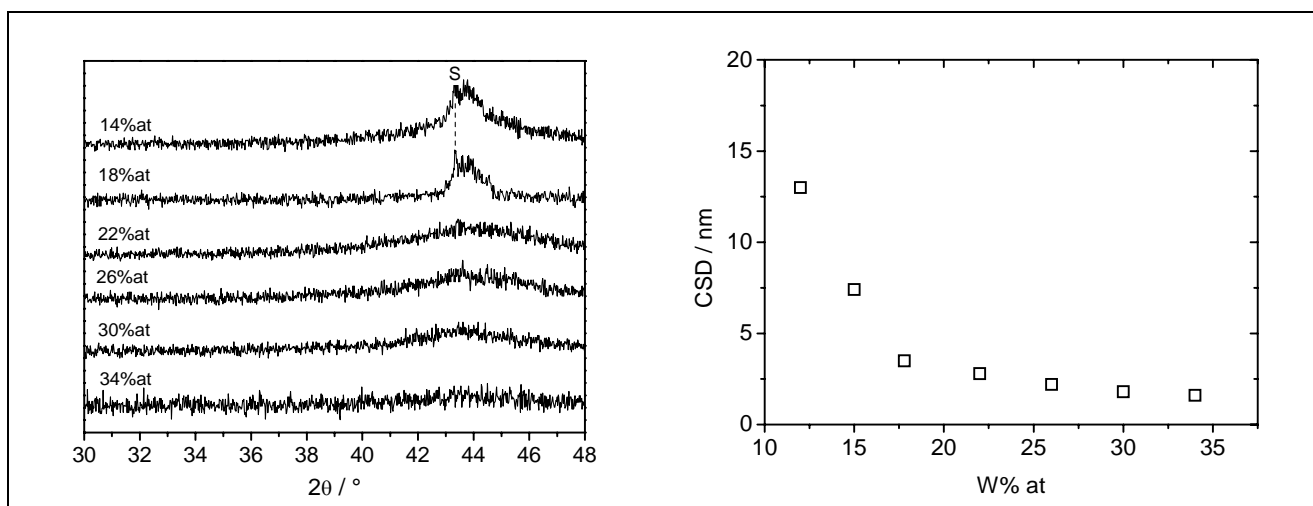


Fig. 7. Spettri di diffrazione di raggi X di depositi di lega Ni-W al variare del tenore di tungsteno come indicato (a sinistra). Andamento della dimensione media dei domini di diffrazione secondo Debye-Scherrer (CSD) in funzione del tenore di tungsteno in lega (a destra). Soluzione in Tabella 1 ($j_{on} 0,150 \text{ A cm}^{-2}$, $T 70^\circ\text{C}$).

Misure di microindentazione sono state eseguite su tutti i campioni preparati. I risultati non sono omogenei tra loro a causa della preponderante influenza delle condizioni di deposizione rispetto alla composizione di lega. In generale, la microdurezza mostra valori superiori a circa 5,5 GPa per tenore 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 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 preliminarmente studiate sottoponendo un campione di lega Ni-W30%at. ad analisi termica differenziale DTA (Fig. 8).

L'analisi DTA è stata condotta in un intervallo di temperatura tra 150°C e 1300°C ad una velocità di scansione di $0,33^\circ\text{C s}^{-1}$. Le trasformazioni che si possono riconoscere nel tracciato DTA, tra 720 e 750°C e tra 1020 e 1040°C , sono sostanzialmente in accordo con quanto già riportato da Yamasaki (2), tenuto conto della differenza di composizione (30%at rispetto a 25%at). 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.

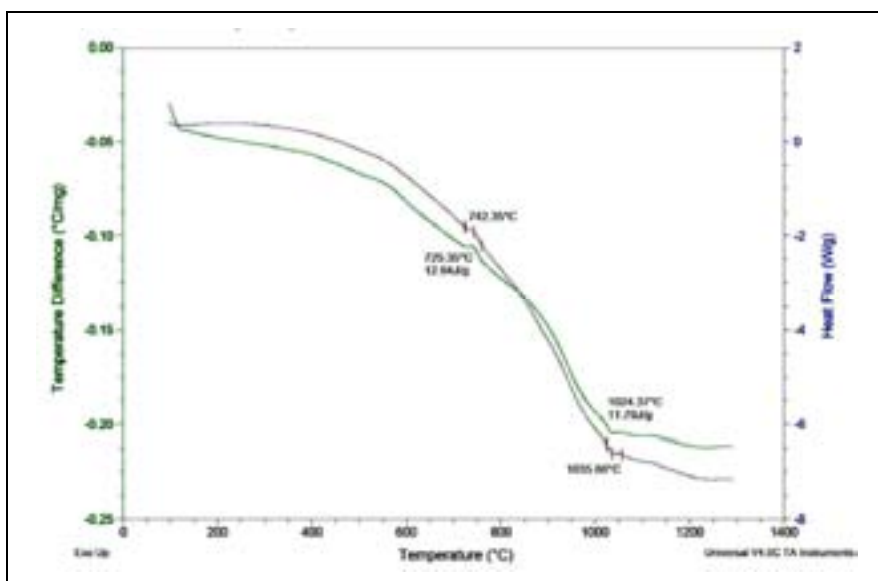


Fig. 8. Profilo DTA per un campione di lega Ni-W30%at. dalla soluzione in Tabella 1 (j_{on} 0,150 A cm⁻², T 70°C).

La stabilità termica e l'evoluzione microstrutturale dei depositi di Ni-W con tenore di tungsteno circa 30%at. e spessore di 20 μ m su substrato di rame 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 a sinistra in Fig. 7). Il grafico di variazione della microdurezza con la temperatura (a destra in Fig. 7) 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 trattamento termico i rivestimenti di Ni-W30%at. si coprono di una fitta rete di cricche e manifestano comunque 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).

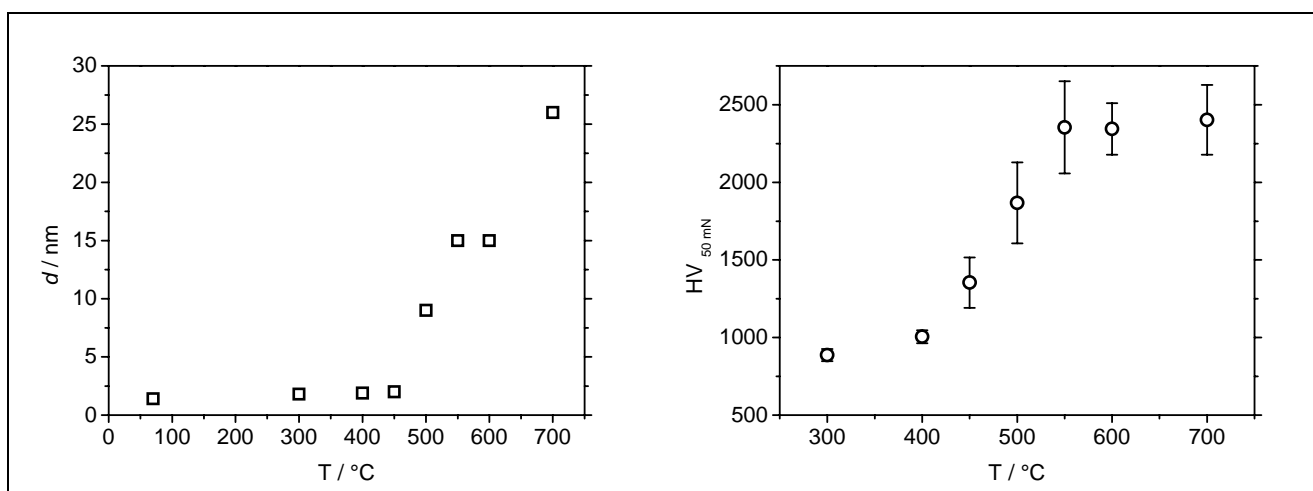


Fig. 9. Dimensione media dei domini di diffrazione secondo Debye-Scherrer (CSD) e durezza HV da misure di indentazione (50 mN) in funzione della temperatura di trattamento termico (6 ore, 1 Pa) per depositi di lega Ni-W30%at. da soluzione in Tabella 1 (j_{on} 0,150 A cm⁻², T 70°C).

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.

L'aggiunta di H_3BO_3 , in concentrazione 0,4 M, permette di aumentare il rendimento di corrente, di migliorare l'aspetto dei depositi e la stabilità dell'elettrolita.

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 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 (a carico 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 intermetallici, come suggerisce l'andamento della microdurezza in funzione della T di trattamento termico.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C.A. SCHUH, T.G. NIEH, H. IWASAKI, *Acta Materialia* 51 (2003) 431.
- 2) T. YAMASAKI, P. SCHLOBMACHER, K. EHRLICH and Y. OGINO, *Nanostructured Materials*, 10 (1998) 375.
- 3) S. M. A. HASEEB & K. BADE, *Microsyst Technol* 14 (2008) 379.
- 4) Y. SHACHAM-DIAMAND, *J. Electronic Mat.*, 30 (2001) 336
- 5) E. NAVARRO-FLORES, Z. CHONG, S. OMANOVIC, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 179.
- 6) A. BRENNER, *Electrodeposition of alloys Vol.2*. Academic Press - New York / Londra, 1963.
- 7) K. NISHIDO, T. OMI, H. MATSUMOTO, H. YAMAMOTO, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 40, (1989) 1287.
- 8) S.O. MOUSSA, M.A.M. IBRAHIM, S.S. ABD EL REHIM, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 333.
- 9) O. YOUNES, E. GILEADI, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 100.
- 10) AJ DETOR, CA SCHUH, *Acta Mater* 55 (2007) 371.