POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Esperimenti e modelli numerici micro-macro| di indentazione strumentata (meccanica di contatto) di materiali innovativi/nanostrutturati

Relatore

Prof. Giovanni Maizza

Candidato

Marilu' Petrone

Luglio 2022

Ai miei genitori,

fonte di forza e sostegno costante.

Indice

1. Introduzione ---------- 1

1.1. Nozioni generali delle leghe nanocristalline Ni-Fe ---------- 1

1.2. Nanoindentazione strumentata ---------- 4

1.2.1. Fenomeno di creep indotto dalla tecnica di nanoindentazione ---------- 6

1.2.2. Effetto dell'indentazione: thermal drift ---------- 6

2. Caratteristiche della lega nc Ni-49Fe elettrodepositata ---------- 9

2.1. Composizione del bagno elettrolitico ---------- 9

2.2. Microstruttura e composizione chimica della lega ---------- 9

2.3. Influenza della concentrazione di Fe sulle proprietà meccaniche di Ni-49Fe nc ---------- 13

2.4. Limiti del materiale ---------- 14

2.5. Microdurezza ---------- 15

2.6. Superfici di frattura ---------- 16

2.7. Difetti e microstrain ---------- 17

2.8. Meccanismi di crescita dei grani indotti da deformazione plastica ---------- 19

2.9. Differenti tecniche di analisi per lo studio della microstruttura della lega ---------- 23

2.10. Possibili meccanismi di deformazione plastica ---------- 25

2.11. Strain rate sensivity ---------- 28

2.12. Meccanismi di crescita dei grani indotta da deformazione plastica ---------- 29

2.12.1. Crescita dei grani indotta da rilascio di calore ---------- 29

2.12.2. Crescita dei grani e dipendenza dalla modalità di applicazione del carico ---------- 30

3. Comportamento al creep della lega nc Ni-49Fe ---------- 33

3.1. Dipendenza del modulo di indentazione e durezza dal tempo di creep ---------- 33

3.2. Relazione tra meccanismi di deformazione per creep e crescita dei grani ---------- 33

3.3. Parametri di creep ---------- 35

3.3.1. Parametri A e B ---------- 35

3.3.2. Parametro n: esponente di stress ---------- 36

3.3.3. Parametro di fitting: p ---------- 37

3.3.4. Parametro P ---------- 37

3.4. Spostamenti e tempi caratteristici ---------- 38

4. Curve P-h di carico ---------- 39

5. Elaborazione dei dati e risultati ---------- 41

5.1. Test di nanoindentazione condotti a carichi differenti ---------- 41

5.1.1. *Caso 1: applicazione carico P_{max}=1mN* ---------- 42

5.1.1.1. Curve P vs h ---------- 42

5.1.1.2. Curve h vs t ---- 43
5.1.1.3. Curve di creep ---- 44
5.1.1.4. Interpolazioni mediante spline cubiche ---- 45
5.1.2. *Caso 2: applicazione carico P_{max}=5mN* ---- 46
5.1.2.1. Curve P vs h ---- 46
5.1.2.2. Curve h vs t ---- 47
5.1.2.3. Curve di creep ---- 48
5.1.2.4. Interpolazioni mediante spline cubiche ---- 49
5.1.3. *Caso 3: applicazione carico P_{max}= 10mN* ---- 50
5.1.3.1. Curve P vs h ---- 50
5.1.3.2. Curve h vs t ---- 51
5.1.3.3. Curve di creep ---- 52
5.1.3.4. Interpolazioni mediante spline cubiche ---- 53
5.2. Curve di creep strain rate nel tempo per test di nanoindentazione eseguito a carichi differenti ---- 54
5.3. Test di nanoindentazione condotti a tempi differenti ---- 54
5.3.1. Caso 1: tempo di durata del test pari a 5' ---- 55
5.3.1.1. Curve P vs h ---- 55
5.3.1.2. Curve h vs t ---- 55
5.3.1.3. Curve di creep ---- 56
5.3.1.4. Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica ---- 56
5.3.2. Caso 2: tempo di durata del test pari a 10' ---- 57
5.3.2.1. Curve P vs h ---- 57
5.3.2.2. Curve h vs t ---- 57
5.3.2.3. Curve di creep ---- 58
5.3.2.4. Interpolazioni mediante spline cubiche ---- 58
5.3.3. Caso 3: tempo di durata del test pari a 30' ---- 59
5.3.3.1. Curve P vs h ---- 59
5.3.3.2. Curve h vs t ---- 59
5.3.3.3. Curve di creep ---- 60
5.3.3.4. Interpolazioni mediante spline cubiche ---- 61
5.4. Creep strain rate a tempi di test differenti ---- 62
5.5. Creep strain rate a confronto ---- 62
5.6. Parametri di creep ---- 63
5.6.1. A, B ---- 63
5.6.2. Esponente di stress n e strain rate sensivity m ---- 64
5.6.3. Parametro p ---- 65
5.6.4. Parametro P ---- 68

5.7. Calcolo di modulo elastico E e della durezza H ---- 69
5.8. Tempi e spostamenti caratteristici ---- 69
5.9. Curve di carico: differenti metodi di rappresentazione ---- 70
5.9.1. P/h vs h ---- 70
5.9.2. *Modalità di rappresentazione P vs h* ---- 71
6. Discussione dei risultati ---- 73
6.1. Curve di nanoindentazione P-h ---- 73
6.2. Curve h vs t ---- 73
6.3. Curve interpolanti spline cubica ---- 74
6.4. Andamento creep strain rate ---- 74
6.5. Moduli elastici, durezze e variabilità della microstruttura della lega ---- 74
6.6. Parametri di creep ---- 75
6.6.1. *A, B: variazione dei parametri in condizioni di test differenti* ---- 75
6.6.2. Esponente di stress n e strain rate sensivity m a confronto ---- 76
6.6.3. Parametro P ---- 79
6.7. Tempi e spostamenti caratteristici: interpretazione di Pollock ---- 79
6.8. Interpretazione delle curve di carico: possibile comportamento elastico ---- 80
7. Scenari a confronto ---- 81
8. Elaborazione modello di deformazione plastica con Comsol ---- 83
8.1. Scopo della simulazione ---- 83
8.2. Geometria ---- 83
8.2.1. Indentatore ---- 83
8.2.2. Campione ---- 84
8.3. Materiale ---- 85
8.3.1. Indentatore ---- 85
8.3.2. Campione ---- 86
8.4. Metodi ---- 86
8.4.1. Plasticità ---- 86
8.4.2. Tipologie di modelli per "Isotropic hardening" ---- 87
8.4.3. *Nodo "Spring Foundation"* ---- 88
8.4.4. Pressione di contatto ---- 88
8.5. Mesh ---- 90
8.6. Risultati ---- 90
8.6.1. Curve di indentazione a confronto ---- 90
8.6.2. Concentrazione degli stress ---- 92
8.6.3. Ottimizzazione dei risultati ---- 93
9. Conclusioni ---- 95
10. Riferimenti bibliografici ---- 97

Lista delle figure

Figura 1.1. Rappresentazione schematica dello strumento di nanoindentazione. 4

Figura 1.2Configurazione geometrica della tip relativa all'indentatore Berkovich. 5

Figura 2.1Risultato analisi XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) relative a campioni di lega Ni-49 at%Fe "As-Deposited" e sottoposti a trattamento di ricottura a temperature rispettivamente di 320°C, 350°C e 370°C..... 11

Figura 2.2 Valori di Modulo elastico, UTS e carico di snervamento per leghe nc Ni-Fe con concentrazioni variabili di Fe. 13

Figura 2.3 Curve ingegneristiche sforzo-deformazione relative alle leghe Ni-20Fe coarse grained, lega nc Ni, e leghe Ni-Fe nanocristalline con percentuali variabili di Fe. 14

Figura 2.4 Variazione della microdurezza per le leghe nanocristalline Ni o Ni-Fe con dimensione del grano inferiore a 20 nm, in funzione della taglia del grano..... 16

Figura 2.5 Superficie di frattura della lega nc Ni-49Fe : sezione trasversale al FESEM [5]. 17

Figura 2.6 Immagine HR-TEM relativa a Ni-16wt%Fe, 12nm. Sono messi in evidenza difetti come bordi di grano a basso angolo con angolo di inclinazione pari a 13°. 18

Figura 2.7 Rappresentazione schematica del meccanismo di rotazione/coalescenza dei grani. 19

Figura 2.8 Differenti microstrutture delle leghe in funzione del parametro adimensionale η. (a)Meccanismo di rotazione/coalescenza del grano; (b) Meccanismo di migrazione dei GB; (c) Coesistenza di entrambi i meccanismi di crescita. 21

Figura 2.9 Confronto tra campione di lega Ni-Fe nanocristallina elettrodepositata prima e dopo il processo di deformazione elastica severa..... 23

Figura 2.10 Variazione di m in funzione della velocità di deformazione per differenti taglie di grano relative a materiali nanocristallini fcc. 28

Figura 2.11 Variazione della temperatura rilevata per Ni policristallino, lega nc Ni e leghe Ni-Fe con concentrazioni di ferro variabili, aventi taglie di grano differenti e sottoposti a test di trazione. 29

Figura 2.12 (a) Processo di generazione di dislocazioni a partire dai bordi di grano per leghe Ni-Fe nanocristalline; (b) Rappresentazione schematica della crescita dei grani e della formazione di "subgrani" per via dell'elevata densità di dislocazioni nelle leghe. 31

Figura 5.1 Curve P vs h per i dati sperimentali originali (a) e per i dati corretti dal thermal drift (b), ottenute da test di nanoindentazione in condizione di carico P massimo pari a 1mN..... 42

Figura 5.2 Curve h vs t per i dati sperimentali originali (a) e i dati corretti dal thermal drift (b), in condizioni di carico P massimo pari a 1mN..... 43

Figura 5.3Curve creep per il campione 02 ottenute da test di nanoindentazione in condizioni di carico pari a 1mN, relative ai dati sperimentali originali (a) ed ai valori di sprofondamento corretti dal thermal drift (b). (c) Rappresentazione della curva di creep secondo la legge di Wang……44

Figura 5.4 Curva di creep e curva di interpolazione con spline cubica, relative al campione 02 utilizzando i dati originali (a) e corretti dal thermal drift (b), in condizioni di carico pari a 1mN..... 45

Figura 5.5 Curve P vs h: prova di indentazione condotta applicando un carico massimo pari a 5mN, considerando dati sperimentali originali (a) e dati corretti dal thermal drift (b).. 46

Figura 5.6 Curve h (sprofondamento della tip) vs tempo di test condotto in condizioni di carico pari a 5mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e i dati corretti dal thermal drift (b) 47

Figura 5.7 Curve di creep relative al campione 08, per test di nanoindentazione condotto applicando un carico massimo di 5mN, impiegando i dati sperimentali originali (a) e corretti dal thermal drift (b). Rappresentazione della curva di creep in funzione della legge di Wang. 48

Figura 5.8 Curve di creep interpolate mediante spline cubica, relative al campione 08. I dati utilizzati sono quelli risultanti dal test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico pari a 5mN, tenendo conto della presenza (a) del thermal drift e successivamente della correzione dei valori di sprofondamento (b). 49

Figura 5.9 Curve P vs h ottenute dal test di nanoindentazione eseguito in condizioni di carico pari a 10 mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e quelli corretti dal thermal drift(b)……50

Figura 5.10 Curve displacement vs time per test di nanoindentazione eseguito in condizioni di carico pari a 10mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e quelli corretti dal thermal drift (b). 51

Figura 5.11 Curve di creep relative al campione 08, sottoposto a test di nanoindentazione in condizioni di carico massimo di 10mN. Le curve mostrate corrispondono all'impiego di dati sperimentali originali (a) e corretti dal thermal drift (b). Andamento della curva di creep secondo il fit di Wang (c)……52

Figura 5.12 Interpolazione della curva di creep ottenuta da test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico di 10mN sul campione 08. Per questa interpolazione si è tenuto conto dei valori di displacement originali (a) e di quelli corretti dal thermal drift (b)..... 53

Figura 5.13 Variazione del creep strain rate, calcolata mediante la derivata dell'espressione di Wang, per test di nanoindentazione eseguiti a carichi differenti rispettivamente pari a 1mN, 5mN e 10mN.. 54

Figura 5.14 Curve relative alla forza applicata P rispetto allo sprofondamento dell'indentatore, per il test di nanoindentazione eseguito in condizioni di Pmax=250 mN, per un tempo pari a 5'. 55

Figura 5.15 Curve sprofondamento h vs time relative ai test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza Pmax=250mN, in un intervallo di tempo pari a 5'..... 55

Figura 5.16 Curve di creep, risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250mN, per un tempo pari a 5'..... 56

Figura 5.17 Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica, sulla base dei valori di spostamento e tempo risultanti dal test di nanoindentazione in condizione di forza massima 250mN, in un intervallo di tempo pari a 5', condotti sul campione 01. 56

Figura 5.18 Curve P-h relative ai 4 campioni su cui è stato effettuato il test di nanoindentazione imponendo carico di 250mN e un tempo di mantenimento pari a 10'. 57

Figura 5.19 Curve h-t relative ai test di nanoindentazione effettuati in condizioni di forza P=250mN, per un tempo pari a 10'..... 57

Figura 5.20 Curve di creep relative ai test di nanoindentazione eseguiti in condizioni di forza massima pari a 250mN e tempo di test pari a 10' 58

Figura 5.21 Curve di interpolazione mediante l'impiego di una spline cubica, per il test di nanoindentazione eseguito in condizione di forza applicata massima di 250mN, per un tempo pari a 10' sul campione 01. 58

Figura 5.22 Curve forza vs profondità di indentazione risultanti da test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico pari a 250mN per un tempo pari a 30'. 59

Figura 5.23 Curve di sprofondamento in funzione del tempo ricavate dal test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico massimo pari a 250mN per un tempo pari a 30'. 59

Figura 5.24 Curve di creep relative ai test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250 mN, per un tempo pari a 30'..... 60

Figura 5.25 Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica, per il campione 01 sottoposto a test di nanoindentazione condotto in condizioni di forza applicata pari a 250mN per un tempo pari a 30'..... 61

Figura 5.26 Curve di creep strain rate per test di nanoindentazione condotti a P_{max}=250mN e a tempi rispettivamente pari a 5', 10', 30' 62

Figura 5.27 Curve di creep strain rate in funzione del tempo relative a test di nanoindentazione eseguite in condizioni di forza e tempi differenti, su campioni di lega nc Ni-49Fe..... 63

Figura 5.28 Fit della curva di creep (h vs time) secondo la legge di Wang relativa a 3 test di nanoindentazione effettuati su campioni in condizioni di forza applicata rispettivamente pari a 1mN (a), 5mN (b) e 10 mN (c). I valori di sprofondamento sono stati precedentemente corretti dal thermal drift. 66

Figura 5.29 Fit della curva di creep (h vs time) secondo la legge di Wang relativa a 3 test di nanoindentazione effettuati su campioni in condizioni di forza applicata pari a 250mN, ma per tempi differenti rispettivamente di 5' (a), 10' (b), 30' (c). 67

Figura 5.30 Curve di carico secondo rappresentazione P/h vs h. I dati utilizzati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forze applicate differenti, pari a 1mN, 5mN e 10mN... 70

Figura 5.31 Curve di carico ottenute dalla rappresentazione di P/h in funzione di h. I valori di P e h sono quelli relativi ai test di nanoindentazione caratterizzati da stessa forza massima applicata (250mN) ma differenti intervalli di tempo di durata del test pari a 5', 10', 30'. 71

Figura 5.32 Curve di carico secondo rappresentazione √P vs h. I dati utilizzati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forze applicate differenti, pari a 1mN, 5mN e 10mN... 71

Figura 5.33 Curve di carico ottenute dalla rappresentazione di √P in funzione di h. I valori di P e h sono quelli relativi ai test di nanoindentazione caratterizzati da stessa forza massima applicata (250mN) ma differenti intervalli di tempo di durata del test pari a 5', 10', 30'. 72

Figura 8.1 Geometria del nanoindentatore con differenti viste del componente per i piani xy (a), xz(b) e yz (c). La stessa è stata realizzata impiegando gli strumenti a disposizione in Comsol. 83

Figura 8.2 Viste xy (a) e yz (b) relative ai cilindri secondari creati sul campione di Ni-Fe……...85

Figura 8.3 Curva spostamento vs forza, ottenuta da simulazione Comsol di test di nanoindentazione, imponendo l'applicazione di un carico massimo pari a 1mN, per la lega Ni-49Fe nanocristallina. 91

Figura 8.4 Curva spostamento vs forza risultante da dati sperimentali per test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico massimo pari a 1mN, per la lega Ni-49Fe nanocristallina. 91

Figura 8.5 Distribuzione degli stress di Von Mises al termine della simulazione Comsol, per il test di nanoindentazione relativo alla lega nanocristallina Ni-49Fe. 93

Lista delle tabelle

Tabella 2.1Composizione chimica relativa a leghe nc Ni e Ni-50Fe. Si può notare l'assenza di Mn tra gli elementi principali che costituiscono i due campioni. 11

Tabella 2.2 Variazione delle proprietà meccaniche della lega Ni-49Fe in funzione delle differenti taglie di grano e del trattamento di ricottura……...15

Tabella 5.1 Parametri di creep A, B ricavati dall'espressione di Chudoba [23], per test di nanoindentazione condotti in differenti condizioni di carico e tempi su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina. 64

Tabella 5.2 Parametri n, m : esponente dello stress "n" e strain rate sensivity "m". I dati mostrati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti nelle condizioni di Pmax e tempi differenti, su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina..... 65

Tabella 5.3 Parametro p relativo ai campioni di lega nc Ni-49Fe sottoposti a test di nanoindentazione in condizioni di forza (a) e tempi di mantenimento (b) differenti. Il valore R fornisce un'approssimazione relativa alla bontà del fit impiegato per i calcoli. 68

Tabella 5.4 Valori del fattore P [m^2/s] relativi ai campioni di lega nc Ni-49Fe sottoposti a nanoindentazione per forza P (a) e tempi di mantenimento (b) differenti. I calcoli, nel caso di campioni soggetti a P rispettivamente di 1mN, 5mN e 10mN sono stati effettuati sui dati precedentemente corretti dal thermal drift. 69

Tabella 5.5 Valori di modulo elastico e di durezza risultanti dal test di nanoindentazione su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina in condizioni di forza (a) e tempi differenti (b). 69

Tabella 8.1 Dimensioni (raggio e altezza) dei cilindri secondari ricavati a partire dal campione reale di Ni-49Fe..... 84

Tabella 8.2 Proprietà meccaniche e termiche del diamante per la punta dell'indentatore di tipo Berkovich. 85

Tabella 8.3 Valori dei parametri calcolati per la lega Ni-49Fe nanocristallina..... 86

Tabella 8.4 Valore del carico di snervamento iniziale, per la lega Ni-49Fe, calcolato secondo il criterio di Von Mises. 87

Tabella 8.5 Valori relativi a k e n calcolati per il modello di Ludwik..... 88

Tabella 8.6 Vantaggi e svantaggi per l'impiego dei metodi "Augmented Lagrangian" e "Penalty" come condizioni al contorno per lo studio della pressione di contatto tra due materiali differenti. 89

1. Introduzione

La famiglia dei materiali nanocristallini Ni-Fe è caratterizzata da leghe che possiedono, per via delle variabili concentrazioni di Fe e Ni, microstruttura e proprietà differenti. La lega Ni-49Fe, prodotta per elettrodeposizione, ad oggi risultano avere, rispetto alle altre, una particolare caratteristica ovvero una significativa resistenza meccanica ma una scarsa duttilità.
Questo lavoro di tesi è stato incentrato sul proseguimento dello studio relativo a tale lega, ponendo particolare attenzione all'osservazione del comportamento stazionario al creep del materiale sottoposto a test di nanoindentazione strumentata. L'applicazione di forze variabili, in tempi differenti, sulla superficie dei campioni della lega Ni-49Fe ha permesso di studiare l'eventuale manifestazione del fenomeno di creep ma anche di ipotizzare un comportamento puramente elastico o plastico del materiale.

La prima parte dell'elaborato mostrato in seguito sarà dedicata alle caratteristiche generali delle leghe Ni-Fe in termini di proprietà meccaniche e microstrutture, oltre che alle applicazioni delle stesse. A tal proposito, come termine di paragone al materiale oggetto di questo studio, saranno prese in considerazione leghe Ni-Fe con concentrazioni in peso di Fe inferiori al 49%: sarà quindi evidente come il variabile rapporto Ni^{2+}/Fe^{2+} , in seguito al processo di elettrodeposizione, comporti differenti microstrutture e caratteristiche meccaniche di questi materiali.
Poi, seguiranno informazioni più dettagliate relative alla tecnica di nanoindentazione strumentata, alle modalità di applicazione e al fenomeno di creep, eventualmente indotto dalla stessa.
Nella seconda parte di questa stesura, saranno indicate le caratteristiche proprie della lega Ni-49Fe: maggiori informazioni relative alla microstruttura e al comportamento a deformazione saranno fornite.
A questa sezione, segue un chiarimento relativo al comportamento al creep del materiale e la spiegazione dei relativi parametri di creep, oggetto di calcolo per la discussione dei risultati.
Il quarto capitolo è invece dedicato all'introduzione dello studio delle curve di carico e ai differenti metodi di rappresentazione delle stesse, in funzione di quanto ricavato dalla letteratura.
Dopo aver fornito una base teorica relativa alle caratteristiche delle leghe Ni-49Fe, la quinta sezione sarà incentrata sull'elaborazione dei dati e sulla presentazione dei risultati mediante l'impiego di tabelle e grafici esplicativi.
Una significativa discussione relativa a quanto ottenuto dalle prove sperimentali sarà affrontata nel sesto capitolo.
Nel settimo capitolo invece sono elencate delle ipotesi relative al comportamento a deformazione della lega, dedotte sulla base dei risultati ottenuti.
A tale sezione, segue un capitolo dedicato all'impiego del software Comsol: in esso sarà messo in evidenza lo scopo di questo parte di lavoro e il risultato ottenuto.

1.1. Nozioni generali delle leghe nanocristalline Ni-Fe

Sempre più spesso, la progettazione di metalli e leghe nanocristalline (la cui dimensione del grano è inferiore a 100 nm) è desiderata in quanto questi materiali mostrano proprietà peculiari rispetto ai materiali convenzionali. Le prestazioni degli stessi, quindi, risultano essere migliori rispetto a leghe con taglia di grani di ordini di grandezza maggiore del nanometro: ne è un

esempio la maggiore resistenza all'usura dei materiali nanocristallini rispetto alle loro controparti policristalline [1].
Nello specifico i materiali composti da Ni e Fe possono essere prodotti in differenti forme: come leghe, oggetto di questo studio, multilayers oppure nanowires. Gli stessi sono anche caratterizzati da svariate tecnologie di fabbricazione: evaporazione sottovuoto, laminazione a freddo, laminazione e tempra (single-roll rapid quenching), elettrodeposizione (sputtering electrodeposition).
Quello di elettrodeposizione è il metodo di produzione più vecchio, quindi più consolidato ed efficiente in termini di:

- flessibilità;
- bassi costi legati anche alla possibilità di effettuare la deposizione in condizioni normali di temperatura e pressione;
- richiesta di strumentazione più economica;
- capacità di produrre pezzi di geometrie e dimensioni svariate.

Inoltre, lo stesso è particolarmente indicato per la produzione delle leghe nanocristalline Ni-Fe poiché conferisce loro delle proprietà esclusive.
Le caratteristiche meccaniche, magnetiche e il comportamento a corrosione delle leghe Ni-Fe prodotte mediante elettrodeposizione, sono fortemente dipendenti da fattori come rugosità, taglia del grano e composizione chimica. Questi a loro volta sono influenzati da variabili di processo come la composizione chimica del bagno elettrolitico, pH e la temperatura che inducono precisi valori di densità di corrente e specifiche condizioni di miscelazione elettrolitica sulla superficie del catodo. È però necessario prestare attenzione alle variazioni di densità di corrente e di miscelazione elettrolitica che spesso si presentano durante la deposizione poiché queste possono indurre una composizione non uniforme del materiale depositato sul catodo. Invece parametri relativi alla composizione chimica del bagno, pH e temperatura, possono essere controllati.
Le leghe Ni-Fe nanocristalline, inoltre, possono avere proprietà magnetiche morbide e bassi coefficienti di espansione termica: questo fa sì che questi materiali possano essere alla base di dispositivi di archiviazione magnetica o di sensori di temperatura bimetallici. Egberts mette quindi in evidenza che la riduzione granulometrica non influisce negativamente sulla magnetizzazione del materiale o sul coefficiente di dilatazione termica.

Durante il processo di elettrodeposizione, la morfologia delle leghe Ni-Fe è fortemente influenzata dal rapporto in massa Ni^{2+}/Fe^{2+}. Utilizzando la tecnica di analisi SEM su leghe Ni-Fe con contenuti di Fe e tempi di elettrodeposizione differenti, sono emerse variazioni in termini di morfologia al variare dei rapporti Ni^{2+} /Fe^{2+} . Nello specifico, in accordo con lo studio effettuato da Karim, Reda et all [2], è risultato che all'aumentare del contenuto di Fe nelle leghe, prevale un effetto di affinamento dei grani che porta all'ottenimento di particelle nodulari di forma ben definita e con piccola taglia. Al contrario, un basso contenuto di Fe causa la crescita di particelle di forma ellittica, cluster di particelle fini ma incorporate in grani di forma ellittica, oppure grossolane.
Invece, a differenza del contenuto di Fe, il tempo di elettrodeposizione è risultato essere ininfluente ai fini dell'ottenimento di precise morfologie.
L'affinamento del grano induce, di conseguenza, alcune cricche sulla superficie della lega che sono indice della generazione di stress interni. Questi ultimi sono causati dalla sovrapposizione di strati atomici di materiale e dai consecutivi processi di espansione o contrazione, che inducono sforzi di trazione o compressione tra layers di atomi elettrodepositati.
Dall'analisi relativa alla variazione della morfologia di leghe Ni-Fe, con differenti rapporti in massa Ni2+/Fe2+ rispettivamente di 20.7, 13.8 e 9.8, elettrodepositate in uguale tempo di 100 minuti, si nota come rapporti in massa più elevati determinano una superficie ricca di particelle

grossolane. Queste ultime diventano via via più fini all'aumentare della percentuale di Fe in massa fino a formare una particolare struttura "cauliflower" ovvero particelle fini coagulate e distribuite su una superficie con grani piatti. Nel caso di rapporti di Ni e Fe elevati, la morfologia della lega può anche essere caratterizzata da particelle di forma ellittica che crescono verso la parte esterna della superficie.

Come già prima spiegato, la concentrazione di Fe in leghe Ni-Fe elettrodepositate ha un'impattante influenza anche sugli elementi differenti dal Nickel, che possono presentarsi come contaminanti all'interno del materiale. Mediante microanalisi EDX, come già scritto prima, è possibile valutare la composizione media di queste leghe e in particolare l'ossigeno è l'elemento la cui concentrazione è fortemente legata alla percentuale di Fe.
Nel caso di leghe con %Fe<49%, la presenza di idrossidi di Fe all'interno di queste leghe è associata al fenomeno di codeposizione anomala nel processo di elettrodeposizione [2]: deposizione preferenziale di materiali poco nobili come il Fe rispetto al Ni.
Studi effettuati da Dahms nel 1960, spiegano che quando il pH sulla superficie della lega è sufficientemente alto (es. pH>2) a causa del consistente contenuto di Fe nel materiale, sulla stessa si presenta la formazione di idrossido di ferro che viene adsorbito in modo preferenziale sulla superficie dell'elettrodo, bloccando la codeposizione di Nickel.
Informazioni certe e dettagliate sulla codeposizione anomala di queste leghe sono difficili da ricavare a causa di affermazioni, provenienti da studi diversi, talvolta anche discordanti.
Ulteriori studi [3] mettono in evidenza che tale comportamento anomalo di codeposizione determina una relazione di tipo non lineare tra il contenuto di Fe e il rapporto in massa Ni^{2+} /Fe^{2+}: ad un rapporto in massa Ni^{2+} /Fe^{2+} pari a 1 corrisponde una percentuale in peso di Fe pari a 84%.
Inoltre, è emerso che la formazione preferenziale di idrossido di Fe sia causata dalla riduzione di ioni H^+ sulla superficie del catodo portando ad incremento locale del pH. Quest'ultima affermazione è però contraddetta da altre ricerche che invece mettono in evidenza la formazione di Fe $(OH)_2$ in seguito a bassi valori di pH.
Secondo Matlosz, l'evoluzione di idrogeno e il pH della superficie del materiale non sono essenziali per il processo di codeposizione anomala che invece risulta essere legato alla diversa velocità di riduzione degli ioni Fe e Ni. Egli descrive il processo di reazione di riduzione di ioni Ni e Fe in due steps differenti.

1. $M(II) + e^- \rightarrow M(I)_{ads}$
2. $M(I)_{ads} + e^- \rightarrow M$

Il secondo step è quello responsabile del controllo di velocità degli ioni: poiché la velocità di reazione di riduzione $Fe^+ \rightarrow Fe$ è maggiore della velocità di reazione di riduzione $Ni^+ \rightarrow Ni$, l'elettrodo favorisce la deposizione di Fe inibendo quella di Ni.
Il fenomeno di codeposizione anomala è stato osservato e quindi studiato nelle leghe Ni-Fe nanocristalline elettrodepositate aventi taglia di grano compresa tra 20-30 nm. Attualmente non ci sono dimostrazioni su eventuale presenza di codeposizione su leghe con taglia del grano di 10 nm (in particolare su Ni-49Fe).

Grazie alle eccellenti proprietà meccaniche, termiche e magnetiche possedute, le leghe Ni-Fe nanocristalline ricoprono un ruolo interessante nel campo dell'industria elettronica, per applicazioni magnetiche e di generazione o trasmissione della potenza.
Infatti, tra le applicazioni in cui queste leghe sono più impiegate, notevole importanza assumono quelle che sfruttano il basso coefficiente di espansione termica del materiale, prevenendo formazione di cricche in seguito a cicli termici, per realizzare packaging di circuiti integrati oppure per "shadow masks" nei tubi a raggio catodico.

L'elevata resistenza meccanica e la facilità di produzione di questo materiale sottoforma di fogli di spessori compresi tra 15 um e 500 um, favoriscono il preferenziale utilizzo delle leghe Ni-Fe nanocristalline rispetto a quelle convenzionali [4].
Come già prima accennato, l'impiego di queste leghe riguarda anche sistemi microelettromeccanici (MEMS), prodotti con elettrodeposizione mediante tecnologia LIGA.
L'uso di leghe Ni-Fe nc, sfruttando le proprietà anisotrope di questi materiali, per componenti MEMS migliora l'affidabilità degli stessi. In aggiunta la resistenza e il basso CTE può anche migliorare le performance del componente in termini di capacità di immagazzinamento di energia elastica e resistenza allo shock termico.
L'elevata permeabilità magnetica, bassa coercitività, elevata capacità di saturazione e magnetizzazione, alta resistività elettrica, aggiunte ad una buona resistenza allo scorrimento e notevoli proprietà meccaniche, rendono le leghe nc Ni-Fe adatte anche per applicazioni magnetiche (es. per schermatura magnetica, …).
Inoltre grazie al loro basso CTE e alle caratteristiche fino ad ora citate, le leghe Ni-Fe possono essere usate nelle applicazioni industriali per oltre 100 anni. Esempi di applicazioni basate sul basso CTE include bimetalli termostatici, vetri sigillanti, maschere d'ombra, stampi compositi e membrane per autocisterne contenenti gas liquido naturale. Invece le applicazioni basate su proprietà magnetiche includono testine di lettura-scrittura per immagazzinamento magnetico, attuatori magnetici, schermi magnetici [2].

1.2. Nanoindentazione strumentata

Una parte del lavoro svolto per questa tesi, si è basato sulla caratterizzazione delle leghe nanocristalline Ni-49Fe: lo studio del comportamento a deformazione e in particolare della manifestazione di un possibile fenomeno di creep è stato condotto grazie all'impiego della tecnica di nanoindentazione strumentata.
Tale tecnica è nata dall'intuizione di alcuni ricercatori i quali misero in evidenza che il contatto tra due materiali, e quindi tra due superfici, è significativamente dipendente dalle proprietà meccaniche di questi. Proprio sulla base di questa teoria, l'utilizzo dell'indentazione permette di fornire numerose informazioni circa parametri relativi alle caratteristiche meccaniche, deformazione o anche presenza di stress residui per uno specifico materiale.
A seguito della prova, l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione come etch-pit analysis, TEM o EBSD, descritte nella sezione precedente, permette di fornire uno studio relativo alla morfologia del materiale mettendo in evidenza eventuali difetti e fenomeni indotti dalla deformazione del materiale.
L'utilizzo dello strumento di nanoindentazione (Fig. 1.1. [5]) è permesso dalla presenza di una punta ("Indenter tip") che tocca la superficie del materiale da analizzare, da un attuatore ed un sensore necessari per il controllo del carico da applicare e dello sprofondamento della tip all'interno del campione.

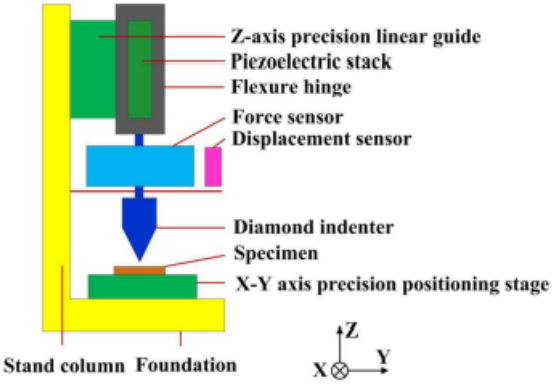


Figura 1.1 Rappresentazione schematica dello strumento di nanoindentazione.

L'indentatore impiegato per l'analisi di campioni di Ni-49Fe nanocristallini è di tipo Berkovich, costituto da una tip di diamante con forma piramidale a 3 lati.
Geometricamente la punta di tale strumento è caratterizzata dalle dimensioni mostrate nella Fig 1.2.

Feature	Size	Berkovich indenter
Semi-angle (α)	65.3 (Degree)	
Apex half angle (θ)	76.9 (Degree)	
Tip radius	200 (nm)	
Height (h)	1 (μm)	
Base length (L)	7.52 (μm)	

Figura 1.2Configurazione geometrica della tip relativa all'indentatore Berkovich [6].

Durante un test di nanoindentazione lo strumento effettua la misurazione del carico applicato [N] e dello spostamento della tip (noto anche come "Displacement") producendo delle curve di tipo carico-scarico note come curve P-h: specifiche informazioni per la lega nanocristallina Ni-49 Fe saranno mostrate in seguito nella sezione di elaborazione dei dati.
La forma di una curva P-h varia a seconda del tipo di materiale oppure del carico applicato dal nanoindentatore sulla superficie del campione, restituendo quindi nei diversi casi parametri differenti principalmente relativi alle seguenti proprietà meccaniche:

- modulo elastico di indentazione E_i;
- durezza H.

Il parametro H, come esplicitato nello studio di Antunes, Cavaleiro et al. [7], è definito dal rapporto (1.1) tra il carico massimo applicato durante il test di nanoindentazione e l'area di contatto A_c di indentazione immediatamente prima della fase di scarico del materiale:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \tag{1.1}$$

Invece, il modulo di indentazione E_i è definito a partire dall'equazione (1.2):

$$E_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{A_c}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{C - C_0} \tag{1.2}$$

dove C=dh/dP , nota come "total compliance" del sistema, risulta essere pari all'inverso del coefficiente angolare relativo alla curva P-h, nel tratto iniziale della fase di scarico. Invece C_0 è definito come "Load Frame Compliance" ovvero lo spostamento dello strumento di indentazione dalla superficie del materiale da analizzare per unità di carico [8].

È bene specificare che il modulo ottenuto dal test di nanoindentazione non è il modulo di Young: il valori E_i, è funzione del modulo di Young E e del modulo di Poisson sia del campione sia del nanoindentatore, mediante la seguente espressione:

$$E_r = \frac{(1-v_s^2)}{E_s} + \frac{(1-v_i^2)}{E_i} \tag{1.3}$$

dove ν_s e E_r rappresentano rispettivamente il modulo di Poisson e il modulo elastico del campione; invece ν_i e E_i indicano il modulo di Poisson e il modulo elastico relativi alla punta del nanoindentatore.

Uno degli scopi della tecnica di nanoindentazione, e motivo di utilizzo della stessa per questa tesi, è lo studio della deformazione del materiale per l'analisi di eventuali fenomeni di deformazione plastica, elastica o elasto-plastica che possono presentarsi.
È bene specificare che questa tecnica può essere condotta in due modalità ovvero per controllo di carico o per controllo di spostamento. Nel primo caso si tratta di imporre un carico noto che l'indentatore, in funzione di una certa velocità definita come velocità di carico, andrà ad applicare al campione e di studiare lo sprofondamento della tip all'interno del materiale con i conseguenti fenomeni che si presenteranno al termine del test.
Effettuare una prova di nanoindentazione per controllo di spostamento significa invece imporre alla tip un preciso valore di spostamento da raggiungere a partire dalla superficie del campione, e studiare la variazione del carico e i fenomeni che si presentano in fase di deformazione.
I dati che sono stati analizzati per i campioni di lega nanocristallina Ni-49Fe derivano da test eseguiti in modalità di controllo dello spostamento: nei capitoli successivi verrà reso più chiaro il procedimento attuato.

1.2.1. Fenomeno di creep indotto dalla tecnica di nanoindentazione

Il test di nanoindentazione, in questo caso studio specifico ovvero per la lega nanocristallina Ni-49Fe, è stato sfruttato per l'analisi del comportamento al creep del materiale e quindi per indagare in merito ai possibili meccanismi responsabili della deformazione plastica del campione.
Il creep nei nanomateriali rimane un fenomeno abbastanza complesso da capire: le motivazioni sono anche attribuibili alla difficoltà di produzione di campioni con struttura nanocristallina e alla poca strumentazione a disposizione per effettuare i test su di essi.
Lo studio di fenomeni di creep per i materiali nanocristallini [9] è avvenuto a partire dall'analisi di fenomeni di creep ad alta temperatura dei materiali convenzionali e ha però permesso, nel corso degli anni, di constatare una possibile analogia tra creep per leghe convenzionali ad alta temperatura e creep a temperatura ambiente relativo alle leghe nanocristalline. In particolare è stato osservato che a temperatura ambiente i bordi di grano dei materiali nanocristallini sono estremamente reattivi avendo elevata energia e questo costituisce un'analogia con il comportamento al creep dei materiali convenzionali in condizioni di temperatura elevata.
Ciò che però differenzia le due situazioni presentate, sono i differenti fenomeni che si manifestano e prevalgono durante la deformazione plastica: per esempio fenomeni di diffusione ad opera dei bordi di grano ("Coble creep") oppure slittamento dei bordi di grano.

1.2.2. Effetto dell'indentazione: thermal drift

Nell'analisi dei risultati che si ottengono da un test di nanoindentazione, è necessario considerare l'eventuale presenza del fenomeno di thermal drift [10]: si tratta di un fenomeno causato da una piccola espansione o contrazione termica (in funzione della temperatura del sistema), relativa allo strumento di nanoindentazione, che può influenzare in modo significativo le misurazioni di sprofondamento della tip all'interno del campione.
A questo fenomeno appena descritto è associato quindi un fattore definito velocità di thermal drift (delta) o anche noto come "thermal drift parameter" (TD). Per ovviare a questo problema è necessario effettuare una calibrazione dello strumento secondo delle procedure standard che permettono di definire il valore di delta, calcolato come la pendenza del tratto iniziale relativo alla curva di scarico load-displacement (P-h). Quest'ultima è caratterizzata da un tempo di mantenimento piccolo in una condizione di carico pari al 10% del carico massimo impostato nel test di nanoindentazione.
Il parametro TD ha un importante impatto sui valori di sprofondamento calcolati dal test di nanoindentazione per quei materiali, come la lega nanocristallina Ni-49Fe, che presentano un andamento non lineare della variazione di sprofondamento della tip in funzione del tempo: il

fattore delta in questo caso risulta essere fortemente dipendente dal tempo di mantenimento, e la sua influenza è tale che le curve risultanti dal test di nanoindentazione, come quella h vs t, siano differenti da quelle reali del materiale.
Nei dati analizzati, infatti, la presenza del thermal drift è stata tale da far sì che il test, effettuato su uno dei campioni di lega Ni-49Fe analizzati ad una specifica forza P e tempo t, abbia restituito una curva h vs t che presenta un andamento addirittura decrescente, contrariamente a quanto ci si aspetta in condizioni di applicazione di una forza costante.
In funzione di quanto detto, la correzione dei valori relativi alla profondità di nanoindentazione (1.4) è definita con la seguente relazione:

$$h^i_{TD} = h_i - t_i TD \qquad (1.4)$$

dove i è riferito al numero di acquisizioni dal test, h_i è il valore di sprofondamento rilevato ed infine h^i_{TD} è il valore di spostamento corretto dal thermal drift.
In condizioni di valori di "displacements" corretti dal thermal drift, la prova di nanoindentazione su materiali nanocristallini, e quindi anche sulla lega nanocristallina Ni-49Fe, restituisce una curva h-t tale per cui, in condizioni di carico massimo raggiunto, il valore di sprofondamento dell'indentatore aumenta nel tempo. L'andamento diviene decrescente solo in condizioni di rilascio del carico [11].

A questo punto, è necessario ricalcolare anche il valore "corretto" di durezza (1.5) per il test di nanoindentazione [12]: esso è strettamente correlato al valore di rigidezza da contatto S , tra indentatore e superficie del materiale, mediante la seguente espressione:

$$H = \frac{P}{A_C} = P \cdot \frac{4\beta^2}{\pi} \cdot \frac{E_R^2}{S^2} \qquad (1.5)$$

dove E_r indica il modulo "ridotto", A_C l'area di contatto tra punta del nanoindentatore e campione. Il parametro β è funzione della geometria dell'indentatore: per un nanoindentatore di tipo Berkovich con tip di forma triangolare, lo stesso è pari a 1.167 [13].
Il valore di contact stiffness S non dipende solo dalle proprietà del campione ma anche dalla geometria dell'indentatore, in particolare dalla forma della tip [14]: il contatto tra tip e superficie del materiale potrebbe generare fenomeni definiti come "sink-in / pile-up", in relazione alla non idealità di forma della tip [15]. Questi, insieme al fenomeno di thermal drift, influiscono sull'errore per il calcolo di sprofondamento e durezza del materiale da studiare. Il presentarsi di questi due nuovi eventi appena descritti dipende dalla velocità relativa al creep.

2. Caratteristiche della lega nc Ni-49Fe elettrodepositata

2.1. Composizione del bagno elettrolitico

La realizzazione di lamine sottili di Ni-49Fe nanocristalline ha inizio a partire dalle seguenti condizioni [5]:

- Corrente continua (DC);
- Presenza di un bagno elettrolitico (T=55 °C e pH=3.5) in cui sono immersi un catodo e un anodo rispettivamente di acciaio AISI 304 e Nickel ;
- Finale ricottura e stabilizzazione della lega (60').

La tipologia di corrente utilizzata è di fondamentale importanza ai fini del risultato finale poiché l'utilizzo di DC o di AC porterebbero all'ottenimento di due microstrutture differenti. In condizioni di DC, il processo di elettrodeposizione della lega Ni-49Fe nc è stato condotto utilizzando una densità di corrente di 60mA cm^{-2}, per un tempo di elettrodeposizione di 100', necessario per ottenere dei fogli di spessore pari a 100 um.
La composizione del bagno elettrolitico è caratterizzata da $FeCl_2$ (0.1M), $NiSO_4$ (0.6M), H_3BO_3 (0.5 M), $C_6H_8O_6$ (0.005M) e $C_7H_5NO_3S$ (0.05M).
Alcuni campioni, estratti dal bagno di elettrodeposizione, sono stati sottoposti ad un trattamento di ricottura in atmosfera di N_2 + H_2 a temperature differenti: rispetto alla lega "As-deposited", i campioni ricotti hanno presentato proprietà meccaniche differenti a causa della variazione della taglia dei grani.

2.2. Microstruttura e composizione chimica della lega

Diversamente dalle morfologie descritte brevemente nel capitolo 1 relativo a leghe Ni-Fe con concentrazioni di Fe fino al 20% in peso, la microstruttura che deriva dal processo di elettrodeposizione per la lega nc Ni-49Fe è una struttura gerarchica, a 3 scale nidificata.
Nello specifico, dalle analisi al SEM e al TEM, mediante studi antecedenti a quello di questa tesi sulla lega Ni-49Fe nanocristallina, è stata osservata una struttura caratterizzata da grani equiassici nanometrici (circa 10 nm) organizzati in grani mesoscopici (di dimensioni di circa 155-165 nm) a loro volta annidati in grani colonnari con dimensioni maggiori di 250 nm [16].
In realtà, gli autori hanno spiegato che l'attribuzione del termine "struttura gerarchizzata" alla microstruttura della studiata ha il solo scopo di fornire una descrizione più chiara relativa alla morfologia della stessa.
Invece, altri studiosi che hanno analizzato questa lega, si sono trovati ad utilizzare il termine "subgrano" o anche "nanocristalliti" per indicare la struttura cristallina con grani nanoscopici.

Come già accennato nelle sezioni precedenti, l'ottenimento di una particolare microstruttura della lega Ni-49Fe dipende in modo importante anche dal pH del bagno elettrolitico [17]: Mohamed e Maghraby osservarono che la lega composta da Ni e Fe, sintetizzata in bagno elettrolitico con pH= 12, risulta essere caratterizzata da particelle sferiche con diametro di 212 nm. Secondo questo studio, ciascuna particella sferica è nanostrutturata ed è composta da tanti nanocristalliti. In particolare, gli autori hanno notato che sintetizzando la lega in ambienti a pH con elevato grado di alcalinità, la crescita delle nanoparticelle è sempre più lenta.
In base a quanto osservato, quindi, gli stessi hanno tentato di definire un processo a step che permette di ottenere particelle sferiche e quindi una microstruttura con entità nanometriche. Nello specifico, la modalità descritta è la seguente:

1. Stadio iniziale: formazione di pochi nuclei contenenti atomi di Fe e Ni;
2. Stadio intermedio: alcuni atomi metallici subiscono riduzione e vengono adsorbiti sui nuclei esistenti dando origine a cristalli;
3. Stadio finale: aggregazione dei cristalli per formare particelle sferiche più grandi.

Le analisi eseguite al TEM e al FESEM su campioni di lega Ni-49Fe sottoposti a ricottura oppure senza trattamento [18] hanno permesso di confermare non solo la struttura a grani colonnari ma anche la presenza di impurità segregate e/o di porosità in corrispondenza dei bordi di grano, oltre che a Ni e Fe.
Dai risultati delle analisi XPS emerge la presenza di C, O e S come principali contaminanti presenti nella lega in fase di studio.
Tra i primi contaminanti vi è il carbonio, la cui concentrazione, sia per i campioni "As-deposited" sia per i campioni ricotti, varia in modo inversamente proporzionale alla concentrazione di Ni: si è visto che una maggiore concentrazione di C come impurità comporta una diminuzione di concentrazione di Ni nella lega, determinando una variazione del rapporto in peso Ni/Fe. La presenza di questo elemento è associata agli additivi organici contenuti nel bagno elettrolitico o anche all'ambiente contaminante in cui la lega è tenuta in fase di post-processo di elettrodeposizione. In questo ultimo caso, il carbonio sembra adsorbirsi sulla superficie della lega e diffondere nel bulk del materiale entrando nella soluzione solida Ni-Fe: tale elemento acquisisce così un comportamento di tipo sostituzionale nei confronti del Ni piuttosto che interstiziale.
L'altro elemento rilevato da analisi XPS, che risulta oltretutto essere in concentrazioni notevoli soprattutto in prossimità della superficie, è l'ossigeno. I risultati ottenuti mostrano come questo elemento si presenti a partire da due specie differenti ovvero può essere associato a gruppi -OH, CO, H_20, sottoforma di ossigeno adsorbito sulla superficie, oppure può essere presente sottoforma di ossidi di ferro o di Nickel, rilevati in particolare da sputtering ionico. Anche per l'ossigeno, gli autori mettono in evidenza che un aumento della concentrazione di ossigeno contenuto nella lega porta ad una diminuzione del rapporto Ni/Fe.
Studi effettuati su altre leghe nc Ni-Fe con %Fe<49% [19], hanno messo in evidenza che il trattamento di ricottura comporta un aumento della microdurezza. Gli autori Zhang e Jin spiegano come tutto ciò sia causato dalla segregazione di elementi come carbonio ma soprattutto ossigeno ai bordi di grano (inteso come ossigeno libero e non legato ad un altro elemento), che determinano l'indurimento della lega.
In modo inverso, l'ossigeno durante il trattamento di ricottura può migrare dalla superficie restituendo al materiale una migliore duttilità.
La detection di zolfo all'interno della lega Ni-49Fe è risultata essere problematica ai fini della fragilità del materiale. Questo elemento, contenuto principalmente nella saccarica, proveniente dal bagno elettrolitico, rimane intrappolato nella lega durante il processo di elettrodeposizione: in particolare esso è distribuito in modo disomogeneo sulla superficie dei fogli di lega e si localizza preferenzialmente nelle porosità submicrometriche dei grani colonnari. In questo modo, lo zolfo agisce come indebolitore dei legami intergranulari comportando un peggioramento dell'allungamento a frattura e una ulteriore perdita di duttilità [16].
La presenza di Mn all'interno della lega potrebbe essere benefica per l'allungamento a rottura poiché lo stesso, avendo un'elevata affinità con lo zolfo, potrebbe legare a sé tale elemento e impedirne la segregazione nelle porosità. Ad oggi, però, non è stata rilevata la presenza di Mn in questa tipologia di lega nc, e anche altri studi effettuati su leghe Ni-50Fe accertano l'assenza di questo elemento [20].
Ad oggi non vi sono altri studi eseguiti sulle leghe nanocristalline di nickel con concentrazioni di ferro vicine al 49% in peso che dimostrino la presenza di Mn nella composizione chimica del materiale. Quanto osservato per la lega Ni-50Fe (Tab.2.1) può essere quindi estesa al caso della lega di Ni contenente il 49% Fe, oggetto di studio in questo lavoro di tesi.

Tabella 2.1Composizione chimica relativa a leghe nc Ni e Ni-50Fe. Si può notare l'assenza di Mn tra gli elementi principali che costituiscono i due campioni.

Sample	Ni (ppm)	Fe (ppm)	S (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Zn (ppm)
Ni	990012	141	426	197	140	82
$Ni_{50}Fe_{50}$	499165	498593	600	903	134	570

L'infragilimento della lega Ni-49Fe, oltre che alla presenza di zolfo come contaminante, è associato anche alla presenza di impurità di idrogeno. Secondo gli autori Marquez Matsushima [21], le leghe Ni-Fe possono essere soggette a fenomeni di cracking da idrogeno: si tratta di fratture fragili che si innescano nella lega quando questa è soggetta a sollecitazioni e allo stesso tempo contiene impurità di idrogeno. Queste ultime, come citato nello studio, possono essere causate da diversi fattori: per contatto della lega ad alta T con un ambiente ricco di idrogeno o dalla presenza di quest'ultimo sottoforma di ioni provenienti dal bagno elettrolitico oppure da eventuali processi di corrosione.
Gli autori evidenziano però che le leghe Ni-Fe con struttura cristallina di tipo fcc, come la lega Ni-49Fe, risultano essere meno sensibili al fenomeno di infragilimento da idrogeno.
Un trattamento di ricottura però può migliorare questo problema poiché l'aumento di temperatura determina un desorbimento di tale elemento, riducendo la porosità e quindi il danno.
Inoltre lo stesso trattamento può indurre una variazione, oltre che del rapporto Ni/Fe in funzione dell'etching depth effettuato a temperature di ricottura diverse (Fig.2.1 B), anche della frazione di impurità (Fig.2.1 A): quest'ultima cambia per temperature di annealing diverse.
Da ciò si conclude che l'aumento della temperatura di ricottura determina una variazione della distribuzione per Ni/Fe tale da indurre una crescita della microdurezza del materiale.

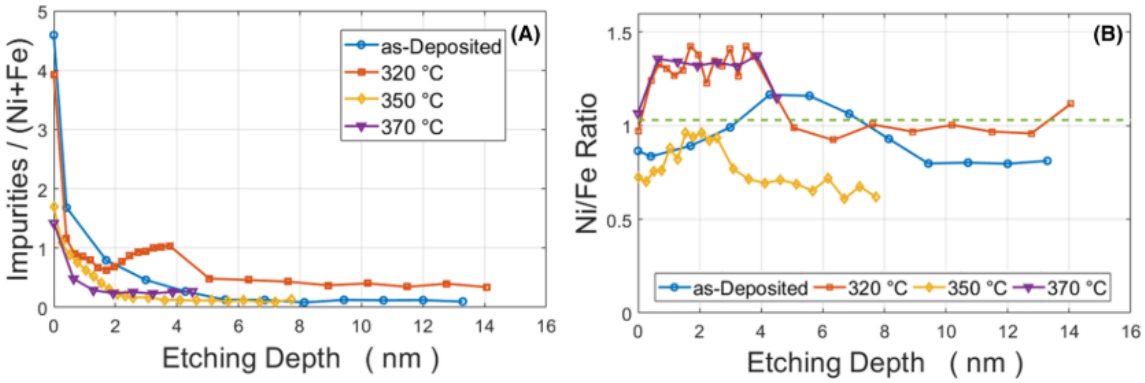


Figura 2.1Risultato analisi XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) relative a campioni di lega Ni-49 at%Fe "As-Deposited" e sottoposti a trattamento di ricottura a temperature rispettivamente di 320°C, 350°C e 370°C.

Lo studio delle superfici di frattura delle leghe Ni-Fe e in particolare di Ni-49Fe, ha messo in evidenza come per i campioni "As-deposited", la tipologia di frattura dipende dalla modalità di applicazione del carico sulle fibre del materiale: a livello nanoscopico si riscontra una frattura duttile (coppa-cono) quando le fibre sono caricate nella loro direzione di crescita in un test a flessione; la frattura fragile, al contrario, si manifesta quando le fibre sono caricate in direzione trasversale in un test a trazione. In questo ultimo caso la deformazione plastica è controllata principalmente dalla presenza dei bordi di grano.
Quanto detto giustifica l'elevato grado di anisotropia nei grani della lega Ni-49Fe nanocristallina, inducendo le stesse ad avere una risposta meccanica che dipende in modo importante dalla direzione di applicazione del carico.

La natura cristallina delle leghe Ni-Fe elettrodepositate con %wt Fe < 58%, è verificata mediante tecniche di analisi XRD: la presenza di picchi principali corrispondenti a (111) per 2 ϑ =44-44.5°, (200) e (220), è osservata in tutti i depositi a base Ni-Fe nanocristallini. Questi permettono di affermare che la struttura cristallina di questa tipologia di leghe Ni-Fe nanocristalline è del tipo FCC.
Gli autori Torabinejad et al. [3], nel loro lavoro relativo alle leghe Ni-Fe nanocristalline prodotte mediante elettrodeposizione, hanno messo in evidenza una distinzione tra differenti microstrutture di leghe Ni-Fe in funzione della %in peso di Fe: una variazione della concentrazione di ferro nel deposito induce un cambiamento della struttura cristallina che si presenta con reticolo di tipo FCC, BCC o mix delle due.
Infatti, in generale da analisi XRD si possono definire le seguenti strutture:

- wt% Fe < 58%: FCC;
- 58%< wt% Fe < 65% : sistema misto tra FCC e BCC;
- wt% Fe > 65% : BCC

L'aumento del contenuto di Fe causa quindi una distorsione nel reticolo inducendo la formazione di vacanze e dislocazioni all'interno del materiale elettrodepositato.

In base agli studi eseguiti da Karim et al., le leghe nc Ni-Fe con grain size nel range di 20-30 nm, sono composte principalmente da una soluzione solida di Ni e dalla fase Ni_3Fe di tipo BCC ("super lattice"), le cui concentrazioni variano in funzione del rapporto in massa Ni^{2+}/Fe^{2+}. Inoltre è emerso che il contenuto di Ni_3Fe aumenta con la concentrazione di Fe e anche in funzione del tempo di deposizione.
Generalmente, un aumento della percentuale di Fe depositato porta a una diminuzione del contenuto di Ni nel materiale e all'incremento del contenuto di Ni_3Fe [2].
La fase Ni_3 Fe, generalmente, è caratteristica di leghe con percentuali di Fe più basse del 50% impiegate in campo ferromagnetico: la stessa non è presente però nella lega nanocristallina Ni-49Fe, oggetto di questo studio.
La motivazione di questa assenza è giustificata in funzione del risultato di studi effettuati [22] su leghe nc Ni-Fe contenenti rispettivamente il 20% e 40% in peso di ferro: le leghe Ni-20Fe sono caratterizzate dalla presenza della fase Ni_3 Fe invece quelle con più alta concentrazione di Fe (es.40% Fe) presentano la microstruttura caratteristica di soluzione solida di Nichel.
Si tratta in entrambi i casi di fasi ordinate a corto raggio che costituiscono un ostacolo per il movimento di eventuali dislocazioni, ma la presenza dell'una piuttosto che dell'altra implica dei cambiamenti nei meccanismi di deformazione delle leghe. In particolare, lo studio ha messo in evidenza che la fase Ni_3 Fe è una barriera più efficace per bloccare il movimento delle dislocazioni.
Quanto detto per le leghe di Ni-40Fe potrebbe essere, considerata la percentuale di Fe vicina a 49%, estesa al caso della lega Ni-49Fe: per quest'ultima è confermata quindi l'assenza di altre fasi oltre che alla soluzione solida di Nichel.
Ebrahimi and Li hanno dimostrato che quello di elettrodeposizione delle leghe Ni-Fe nanocristalline, è un processo di diffusione controllato e che è caratterizzato da uno specifico meccanismo di nucleazione. Infatti, gli stessi hanno definito un'espressione (2.1) per descrivere la velocità di nucleazione in campo tridimensionale:

$$J = K_1 \exp\left[-\frac{4BV_m^2\sigma^3}{27}(ze\eta)^2 KT\right. \qquad (2.1)$$

dove K_1 è una costante di velocità, B è un fattore geometrico, V_m costituisce l'area occupata da un atomo, σ è l'energia superficiale specifica media, z costituisce la carica dello ione, e indica la carica dell'elettrone, K è la costante di Boltzmann, infine η è definito come "overpotential".
Analisi effettuate sulle leghe Ni-Fe, hanno messo in evidenza quanto detto già in precedenza ovvero che la concentrazione di Fe nel film aumenta con il valore di pH del bagno elettrolitico:

elevati pH favoriscono la produzione di Fe $(OH)_2$ che è adsorbito sulla superficie catodica in modo da diminuire la concentrazione di ioni Ni.
In base a quanto detto fino a questo punto, l'espressione relativa alla velocità di nucleazione permette di giustificare che nelle condizioni descritte, la microstruttura finale della lega è caratterizzata da numerosi grani fini: ad elevati pH, sulla superficie del materiale elettrodepositato, si presenta un decremento dell'energia di attivazione per diffusione e di polarizzazione, quindi il potenziale totale per l'elettrodeposizione di queste leghe diminuisce. In conclusione, per via della diminuzione del potenziale e perciò della concentrazione di Ni nel deposito, il numero di siti di nucleazione aumenta portando alla formazione di un quantitativo elevato di grani ma di piccola taglia.

2.3. Influenza della concentrazione di Fe sulle proprietà meccaniche di Ni-49Fe nc

Nella caratterizzazione e studio delle proprietà meccaniche della lega Ni-Fe nanocristallina sintetizzata per elettrodeposizione, l'influenza della concentrazione di Fe non è trascurabile.
La fig. 2.2 mette in evidenza che studi condotti sulle leghe Ni-Fe con percentuali variabili di Fe, quest'ultimo definito come elemento affinatore di grano, hanno dimostrato una diminuzione del modulo di Young e del carico di rottura all'aumentare della concentrazione di Fe. Il grafico quindi permette un paragone tra i valori sperimentali delle proprietà relative alla lega Ni-49Fe e quelle relative ad altre leghe nc Ni-Fe con percentuali differenti di Fe presi da dati disponibili in letteratura

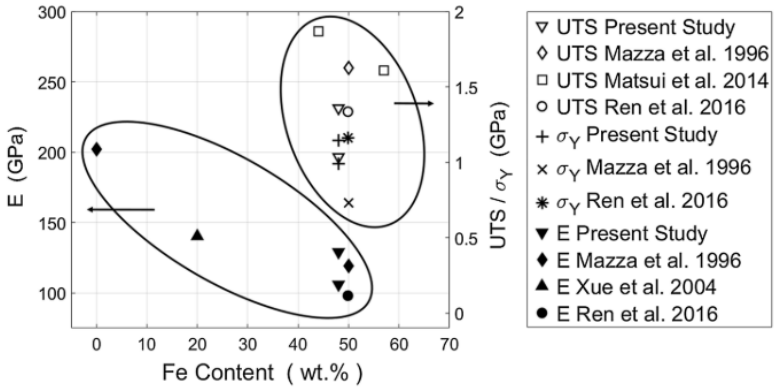


Figura 2.2 Valori di Modulo elastico, UTS e carico di snervamento per leghe nc Ni-Fe con concentrazioni variabili di Fe.

Gli studi effettuati sulle leghe di Ni con %di Fe variabili hanno dimostrato [23] che la presenza di Fe come elemento in lega contribuisce anche all'aumento del carico di snervamento (oppure "yield stress") e quindi al conseguente aumento della resistenza della lega (Fig.3.2). Questo risultato è frutto di test di trazione effettuati su leghe Ni-15Fe che presentano grani di taglia di circa 9 nm: anche la dimensione del grano è uno dei fattori che contribuisce all'aumento dello yield stress insieme alla concentrazione di ferro.
Al contrario, nelle leghe Ni-Fe con %Fe > 50%, come la lega nanocristallina Ni-53Fe [1], la concentrazione di Fe non influenza l'affinamento del grano del materiale: l'aggiunta di elevate (oltre il 50%) quantità di Fe all'interno della lega Ni-Fe non comporta variazioni sulla dimensione dei grani rispetto alla lega pura di Ni nanocristallino. Le curve in fig. 2.3 mettono in evidenza la variazione della resistenza e del carico di snervamento in funzione della concentrazione variabile di Fe. L'aumento della resistenza in seguito all'aggiunta di Fe è associato al meccanismo di hardening da soluzione solida.

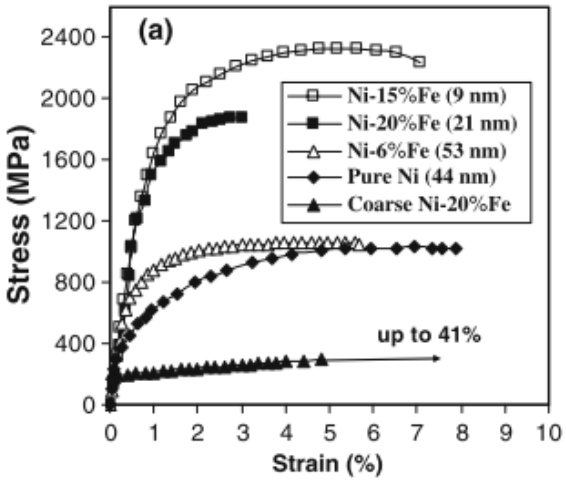


Figura 2.3 Curve ingegneristiche sforzo-deformazione relative alle leghe Ni-20Fe coarse grained, lega nc Ni, e leghe Ni-Fe nanocristalline con percentuali variabili di Fe.

Quanto detto porterebbe quindi a giustificare i seguenti valori di carico di snervamento e di resistenza della lega nanocristallina Ni-49Fe ottenuti da test di trazione uniassiale su lega Ni-49Fe (taglia media grano pari a 7nm)

- E [GPa] = 106 GPa;
- Yield stress [Mpa]= 1144 MPa;
- UTS [Mpa]= 1389 MPa.

2.4. Limiti del materiale

La struttura gerarchica della lega Ni-49Fe elettrodepositata nanocristallina, conferisce alla stessa un'apprezzabile resistenza e duttilità misurata in seguito a test di nanoindentazione e di flessione, se la forza è applicata nella direzione di elettrodeposizione (ovvero in direzione parallela a quella di crescita delle fibre). Al contrario, eseguendo gli stessi test ma applicando la forza in direzione trasversale alle fibre è possibile notare una più bassa duttilità dei fogli nanocristallini.

La scarsa duttilità della lega nella direzione trasversale alla direzione di crescita delle fibre è legata ai difetti in prossimità dei bordi di grano colonnari ovvero a porosità causate da idrogeno intrappolato, e a segregazioni di zolfo. In aggiunta, la presenza di stress residui influisce sulla duttilità della lega.

La bassa duttilità nelle leghe Ni-Fe nanocristalline può essere migliorata mediante trattamento di ricottura: lo stesso non sempre è benefico poiché, tramite accurate analisi, si è notato che le leghe Ni-49Fe possiedono una T critica di circa 300°C al di sopra della quali si verifica una crescita anomala del grano che provoca quindi non solo una diminuzione della duttilità ma anche un peggioramento delle altre proprietà meccaniche. Differenti supposizioni sono state effettuate per spiegare questa anomalia: se da un lato vi è l'attribuzione dell'effetto di diminuzione di duttilità ad un fenomeno diffusivo atomico tale per cui si potrebbe presentare migrazione di zolfo ai bordi di grano e causare infragilimento, dall'altra parte la perdita di duttilità è ricollegata ad un eccessivo recupero delle dislocazioni a causa del trattamento di ricottura.

Pertanto, un trattamento di ricottura sulla lega nanocristallina Ni-49Fe, se eseguito al di sotto della temperatura critica, ha un effetto benefico sul materiale poichè promuove la chiusura di porosità e il rilassamento degli stress residui: si ottiene in questo modo un miglioramento delle proprietà meccaniche e si incentiva l'accadere di frattura duttile, anziché fragile, su scala nanoscopica.

È chiaro quindi che la temperatura di ricottura ha un effetto decisivo sulle proprietà meccaniche della lega: la durezza aumenta con la T di ricottura ma misurazioni progressive della microdurezza hanno messo in evidenza che questa proprietà raggiunge il suo valore massimo a T annealing di circa 375°C.
Quanto appena riportato è il risultato di prove di trazione e anche di nanoindentazione sulla lega Ni-49Fe "As-deposited" o sottoposta a trattamento di ricottura a differenti temperature. In Tab.2.2 sono mostrati i risultati dello studio precedentemente effettuato sulla lega Ni-49Fe nanocristallina, riassumendo sostanzialmente quanto descritto fino ad ora.

Tabella 2.2 Variazione delle proprietà meccaniche della lega Ni-49Fe in funzione delle differenti taglie di grano e del trattamento di ricottura [16].

Annealing treatment	Grain size (nm)			Uniaxial tensile test				nIIT		
	(111) peak	(200) peak	Av.	E (GPa)	σ_Y (MPa)	UTS (MPa)	ε_{MAX} (%)	E_{IT} (GPa) (% SD)	H_{IT} (GPa) (%SD)	σ_{rf} (GPa) (% SD)
As-deposited (1)	9	5	7	106	1144	1389	2.22	119 (5)	5.4 (3)	1.8 (3)
As-deposited (2)				129	991	1044	0.83			
300 °C	10	5	8.5	127	1425	1808	3.22	–	–	–
320 °C	13	11	12	–	–	–	–	133 (3)	6.5 (4)	2.2 (4)
350 °C	14	12	13	–	–	–	–	144 (3)	6.8 (2)	2.3 (2)
370 °C	15	14	15	162	877	1090	1.96	145 (5)	6.6 (3)	2.2 (3)
400 °C	–	–	–	–	764	880	1.40	–	–	–

2.5. Microdurezza

Per le leghe Ni-Fe con concentrazione di Fe <49%, il rapporto in massa Ni^{2+} /Fe^{2+} e il tempo di elettrodeposizione hanno un importante impatto anche sul valore di durezza della lega. In particolare, il valore di microdurezza di questa classe di materiali è proporzionale al contenuto di Fe nel layer depositato, quindi un aumento del rapporto in massa Ni^{2+} /Fe^{2+} comporta un veloce decremento di questa proprietà.
La microdurezza delle leghe Ni-Fe nanocristalline con taglia del grano > 20 nm, segue la legge di Hall-Petch per cui essa aumenta al diminuire della taglia del grano, e quindi all'aumentare della concentrazione di Fe nel layer elettrodepositato.
Leghe nc Ni e nc Ni-Fe con taglia del grano < 20 nm hanno invece un comportamento diverso da quello appena spiegato, poiché le stesse, tra cui le leghe Ni-49Fe oggetto di studio di questa tesi, mostrano un andamento della microdurezza che devia dalla legge di Hall Petch: in questo caso si ha un'inversione dalla legge.
La fig. 2.4 è il risultato dello studio effettuato da J.D. Giallonardo et all [24]: leghe nanocristalline Ni-Fe con taglia inferiore a 20nm, tra cui la lega Ni-49Fe, sono caratterizzate da una durezza che diminuisce al diminuire del grain size.

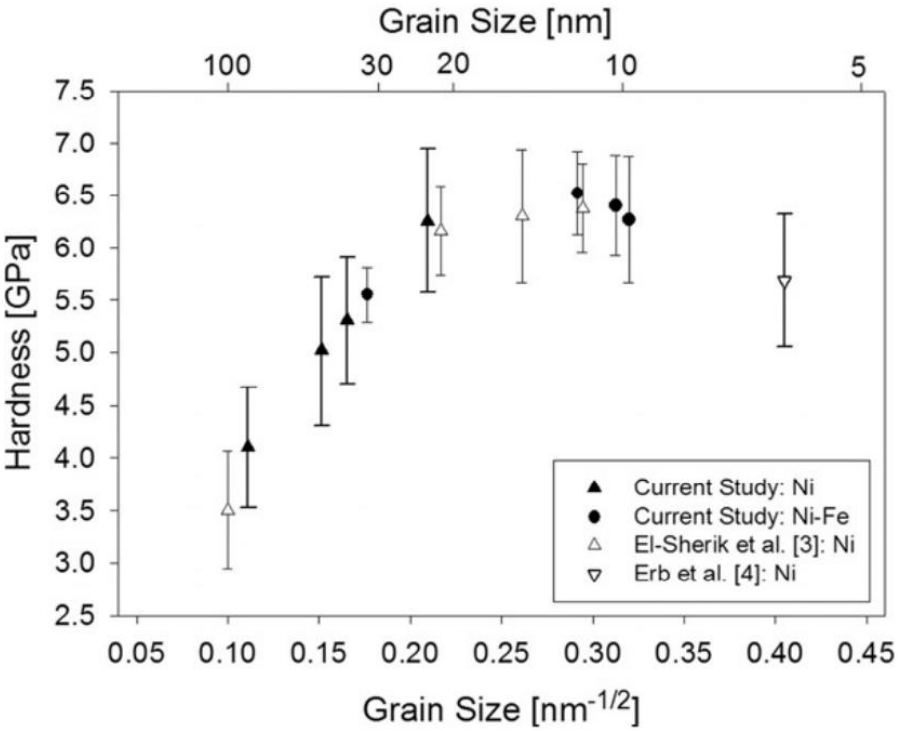


Figura 2.4 Variazione della microdurezza per le leghe nanocristalline Ni o Ni-Fe in funzione della taglia del grano.

Lo studio di Giallonardo sulle leghe Ni-Fe ha confermato ciò che già in precedenza era stato osservato da Hurley et al [25] per le leghe nc Ni.
Questa deviazione, si pensa, sia dovuta ai differenti meccanismi di deformazione che si presentano con la diminuzione della taglia dei grani e conseguente aumento dei bordi di grano ad alto o basso angolo e della frazione in volume di giunzioni triple (presenti nelle leghe nc di Ni).
In conclusione, lo studio appena citato permette di affermare che per la lega Ni-49Fe la deviazione dall'andamento di Hall Petch è giustificata dall'influenza della diminuzione della taglia del grano e dalle caratteristiche del reticolo del materiale cioè dall'incremento della frazione di volume intercristallino. Quanto appena spiegato, conferma l'anisotropia di questa lega.
Per le leghe Ni-Fe nc, è possibile quindi affermare che i fattori che influiscono sulla variazione di durezza includono anche la presenza di tensioni residue interne e la distribuzione della taglia del grano.

2.6. Superfici di frattura

Da osservazioni al FESEM, su scala nanometrica, è emerso che le superfici delle leghe nanocristalline Ni-Fe e in particolare della lega Ni-49Fe sono caratterizzate da una certa duttilità che si oppone ad un comportamento fragile osservato, invece, su scala macroscopica: il comportamento duttile a livello nanometrico è associato alla presenza di "dimples" visibili sulle superfici di frattura.
Purtroppo, da un'analisi FESEM della sezione trasversale del campione (Fig. 2.5) non è possibile mettere in evidenza i dimples presenti sulla superficie della lega nanocristallina Ni-49Fe ma la presenza di queste cavità è stata osservata anche su altre leghe Ni-Fe nc con % di Fe < 49%.

In generale alcune leghe Ni-Fe nanocristalline (es. Ni-40Fe), possono essere caratterizzate da un fenomeno di "necking" che si presenta solo in prossimità dello spessore del campione e da vuoti (dimples) localizzati sulla superficie che hanno diametro superiore alla taglia dei grani.
Osservazioni diverse valgono per le leghe nc Ni-Fe con taglie di grano superiori a 100 nm: il necking si presenta sia sullo spessore sia sulla lunghezza del campione ma nelle stesse sono comunque presenti, come nel caso di leghe nanocristalline, dimples.
In conclusione, come specificato dagli studi condotti da Li, Ebrahimi et al., le differenti tipologie di frattura che caratterizzano le leghe sono associate ai differenti meccanismi di deformazione e alle diverse taglie di grano dei materiali. La fig.2.5 mostra la superficie di frattura della lega Ni-49Fe nanocristallina osservata al FESEM: da questa non è possibile notare la presenza di dimples poiché questi sono localizzati in prossimità della superficie e non dello spessore del campione.

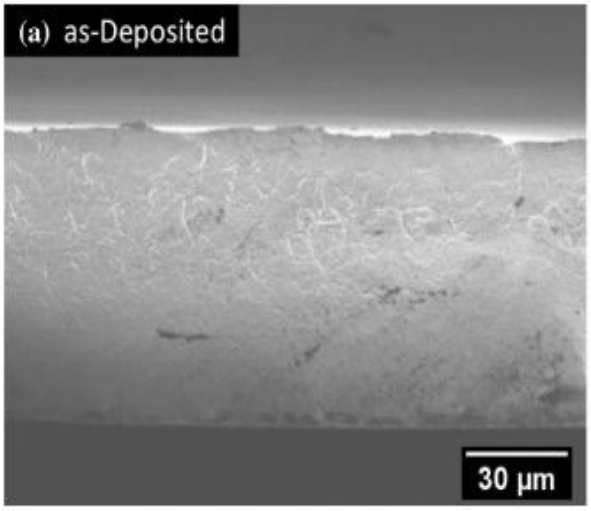


Figura 2.5 Superficie di frattura della lega nc Ni-49Fe : sezione trasversale al FESEM [16].

2.7. Difetti e microstrain

I materiali nanocristallini tipicamente hanno una elevata frazione in volume di difetti intercristallini come bordi di grano ad alto o basso angolo, difetti di impilamento (stacking fault), difetti di crescita (growth fault) e giunzioni triple. Gli stessi possono diventare significativi man mano che si presentano grani con taglia sempre più piccola. Quindi anche in assenza di un carico applicato dall'esterno, le deformazioni su scala micrometrica (microstrain), in queste leghe nc, si presentano comunque poiché fortemente dipendenti dalla taglia del grano. Studi effettuati su leghe Ni-Fe nanocristalline a concentrazioni di Fe variabili [24] hanno permesso di affermare che leghe con taglia di grano diversa presentano anche differenti tipologie di difetti.
L'utilizzo di tecniche TEM e SEM ha portato a definire la presenza di:

- giunzioni triple e bordi di grano ad alto angolo su leghe nc Ni puro quindi con grain size di circa 23nm;
- bordi di grano a basso angolo con inclinazione di circa 13° su leghe Ni-Fe (%Fe di circa 16% oppure 32%) aventi grain size di 10nm;
- difetti di crescita o di impilamento sia in leghe nc Ni sia in leghe Ni-Fe con grain size di circa 10-12nm.

Nelle leghe Ni-Fe, e quindi anche nella lega Ni-49Fe, tramite opportune tecniche di analisi, sono stati osservati difetti di impilamento e difetti di crescita. Nello specifico è stato messo in evidenza come i difetti di crescita, definiti comunemente come "growth fault", siano sempre presenti all'interno del materiale indipendentemente dall'applicazione di sforzi esterni. Inoltre,

la densità di questa tipologia di difetti aumenta con la concentrazione di Fe, il quale, oltretutto, comporta una riduzione dell'energia legata a difetti di impilamento.
Al contrario la presenza di difetti di impilamento è trascurabile se il materiale non è sottoposto ad alcun processo di deformazione e inoltre la probabilità con cui possono presentarsi, è inversamente proporzionale all'energia legata ai difetti stessi.

L'analisi qualitativa dei difetti presenti nella microstruttura della lega Ni-Fe è stata effettuata tramite tecnica HR-TEM (Fig.2.6).

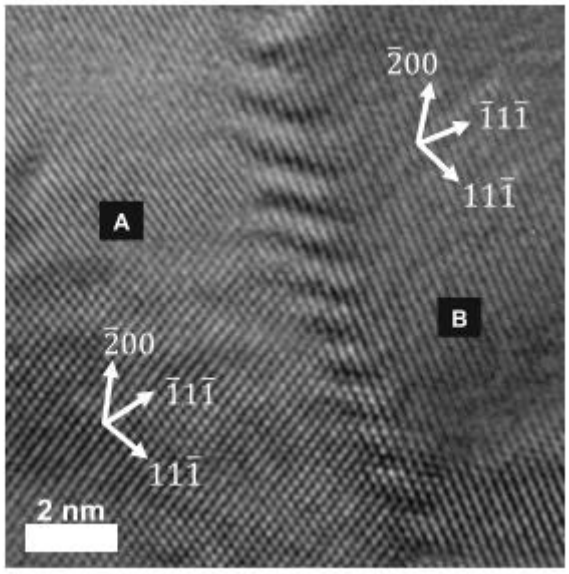


Figura 2.6 Immagine HR-TEM relativa a Ni-16wt%Fe (taglia del grano pari a 12nm). Sono messi in evidenza difetti come bordi di grano a basso angolo con angolo di inclinazione pari a 13°.

Tramite analisi effettuate sulla lega Ni-49Fe oggetto di questo studio, si è notato che la microstruttura risultante è molto simile a quella mostrata in fig.2.6, per la lega Ni-16Fe.
In particolare, dal reticolo della lega Ni-16Fe è possibile evincere che il piano A in prossimità dell'ingobbimento subisce una deviazione; vale il contrario per il piano B lungo il quale non si verifica alcuna deviazione ma un eventuale scorrimento delle dislocazioni può avvenire in modo indisturbato. Quanto appena descritto fa pensare che questa struttura, ovvero quella relativa alla lega Ni-16Fe, sia il risultato di una sovrapposizione di piani, il cui ingobbimento potrebbe essere definito dai grani mesoscopici ovvero dai grani caratteristici. Una situazione simile potrebbe presentarsi per le leghe Ni-49Fe nc.
I pattern di diffrazione, relativi alle leghe nc Ni-Fe con % di Fe minori del 50% wt, mostrano innanzitutto una struttura cristallina di tipo FCC e mediante l'utilizzo della modalità DF (dark field) image, è emerso che per leghe con %Fe in range 23-32 %wt , la taglia del grano media è circa di 10 nm: dimostrazione della teoria, discussa già prima, per cui l'aumento del contenuto di Fe in lega induce una riduzione della taglia dei grani.
Tramite HR-TEM non è possibile verificare la presenza di eventuali porosità di grosse dimensioni, per questo motivo l'impiego di tecniche di analisi più accurate come la spettroscopia a positrone, hanno permesso di dichiarare che le leghe nanocristalline Ni-Fe, e in particolare le leghe Ni-49Fe, sono caratterizzate da una bassa porosità. Sulla base di questo risultato è possibile aspettarsi che il materiale nanocristallino elettrodepositato, quindi, avendo una densità elevata di circa 99-100% possa presentare un elevato volume libero ai bordi di grano, e grani con taglia inferiore a quella di una vacanza in un reticolo.
Nei materiali nanocristallini, come per la lega Ni-49Fe, i bordi di grano sono un importante oggetto di analisi perché proprio in prossimità di questi si localizzano degli stress. La presenza

di una significativa frazione di volume di difetti intercristallini associati a grani di piccola taglia è ritenuta un fattore dominante ai fini del controllo del microstrain.
La presenza di microstrain è rilevata mediante l'analisi XRD dove si nota un allargamento delle linee spettrali XRD che diventa sempre più significativo per grani di taglia piccola e per numero di difetti intercristallini sempre più elevato. In particolare, lo shift dei picchi dello spettro è calcolato differenziando la legge di Bragg rispetto alla distanza interplanare.
In generale, per tutte le leghe Ni-Fe nanocristalline e non solo la lega Ni-49Fe, oltre all'effetto del grain size, anche la presenza di difetti di crescita "growth faults", che aumenta con la concentrazione di Fe, contribuisce all'aumento dell'allargamento delle linee spettrali di XRD. Ecco perché la concentrazione di Fe influenza la presenza di microdeformazioni.
Numerosi modelli sono stati sviluppati per tentare di giustificare la presenza di microdeformazioni nel materiale [26], giungendo alla conclusione che le microdeformazioni nelle leghe Ni-Fe sono associate principalmente alla presenza di deformazioni elastiche localizzate in prossimità dei bordi di grani.
In uno studio condotto da Li e Ebrahimi, si è visto come oltre alla dimensione dei grani, anche la concentrazione di ferro contribuisce alla presenza di microdeformazioni residue.
Ad oggi però non ci sono ancora risultati sufficienti per descrivere la presenza di microstrain nel reticolo della lega Ni-49Fe: i risultati appena citati però forniscono una base per ipotizzare i possibili fattori responsabili di tale fenomeno

2.8. Meccanismi di crescita dei grani indotti da deformazione plastica

Come prima specificato più volte, la taglia dei grani nelle leghe nanocristalline elettrodepositate Ni-Fe è significativa ai fini dei processi di deformazione e delle tensioni indotte.
In generale, per i materiali nanocristallini, i principali meccanismi che possono indurre una variazione delle dimensioni dei grani sono rotazione-coalescenza e migrazione ai bordi di grano [27].
Il meccanismo di rotazione-coalescenza dei grani, come illustrato nella fig. 7.2, vede come forza motrice la coppia netta applicata su un grano derivante dal disorientamento dei grani che lo circondano: la rotazione induce l'annullamento del disorientamento tra i grani eliminando eventuali giunzioni triple e diminuendo l'energia totale associata ai bordi di grano. A questo step segue il fenomeno di coalescenza che indurrà un aumento della taglia dei grani della lega.
Il meccanismo appena citato agisce principalmente su bordi di grano a basso angolo (orientamento <0.5°) e il risultato di azione della rotazione/coalescenza è sempre un aumento della taglia dei grani. Questo perché i bg a basso angolo si presentano come dislocazioni. In presenza di stress esterni applicati, è difficile riuscire a mantenere l'allineamento dei bg i quali sono sotto tensione e per questo motivo ruotano per "distendere" gli stress.
E' bene specificare che l'effetto di crescita per meccanismo di rotazione non è solo ristretto ai materiali nanocristallini ma anche a materiali metallici convenzionali.

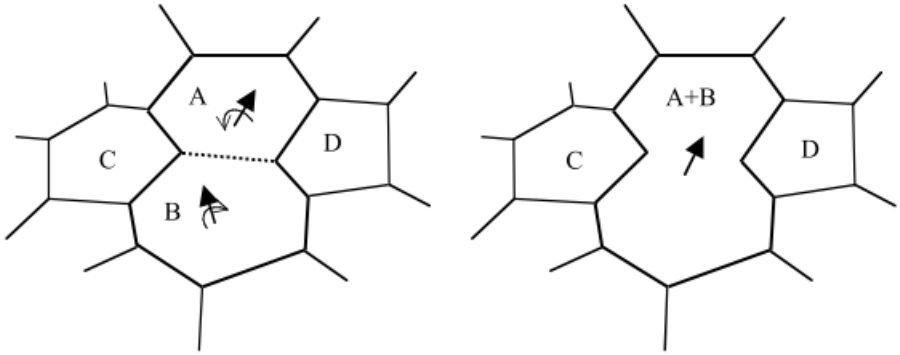


Figura 2.7 Rappresentazione schematica del meccanismo di rotazione/coalescenza dei grani.

Il secondo meccanismo responsabile della variazione di taglia dei grani è quello di migrazione ai bordi di grano che coinvolge bordi di grano ad alto angolo e, a differenza del meccanismo di rotazione, induce la presenza di un maggior numero di grani di taglia sempre più piccola.
Questo meccanismo, contrariamente alla rotazione/coalescenza, è basato sulla migrazione dei bordi di grano portando a una diminuzione della taglia dei nanocristalli, fino anche a scomparire. Quindi in questo caso la "driving force" di questo meccanismo è la diminuzione di energia (a partire da elevate energia relative a bordi di grano ad alto angolo) associata a una diminuzione della lunghezza dei bordi di grano ad alto angolo ed elevata mobilità.
Talvolta però il processo di migrazione è impedito da impurità o dalla presenza di giunzioni triple a causa della loro bassa mobilità.

Per studiare la variazione della taglia dei grani delle leghe nanocristalline con taglia di circa 10 nm, indotta dall'effetto combinato di entrambi i meccanismi prima citati, Moldovan et al. hanno elaborato un'analisi dimensionale che si basa su una lunghezza fisica: il raggio critico del grano. Sulla base di questo valore, poi, è stato definito un nuovo parametro η adimensionale.

$$\eta = \left(\frac{Rc}{R0}\right)^{p-3} \tag{2.2}$$

In funzione di questo parametro, è stato possibile identificare la tipologia di meccanismo di crescita che può presentarsi in funzione della taglia del grano della lega in analisi:

- $\eta \to 0$: $R_0 \gg R_C$. Prevale in questo caso un meccanismo di migrazione ai bordi di grano, garantendo una microstruttura finale caratterizzata da un elevato numero di grani fini di piccola taglia;
- $\eta \to \infty$: $R_0 \ll R_C$. La microstruttura presenta grani prevalentemente allungati indotti dal meccanismo di crescita di rotazione/coalescenza;
- $\eta = 250$: regime di "crossingover". Si tratta di una situazione in cui si presentano entrambi i meccanismi di crescita quindi la microstruttura della lega sarà caratterizzata in parte da grani di piccola taglia e in parte da grani allungati.

La fig.2.8 mette in evidenza le possibili microstrutture che possono caratterizzare la lega Ni-Fe in funzione dei valori di η.
Il parametro p può assumere invece due valori possibili:

- p=4 se l'accomodamento della rotazione è favorito da un meccanismo di diffusione attraverso il reticolo;
- p=5 se l'accomodamento della rotazione è favorito da un meccanismo di diffusione dei bordi di grano.

Particolare attenzione deve essere focalizzata sul parametro relativo al raggio critico Rc. In questo caso Rc si riferisce alla dimensione media del grano a cui si verifica il "crossing over" dal meccanismo di rotazione/coalescenza al meccanismo di migrazione del bg. La crescita del grano con uno specifico raggio critico è tale che quando il grano raggiunge quella specifica taglia, il meccanismo di crescita dello stesso cambia favorendo una migrazione dei bordi di grano.
In presenza di difetti come le giunzioni triple, avendo bassa mobilità, il processo di crescita per migrazione dei bg risulta essere molto lento. In questo modo quindi le leghe Ni-Fe aventi taglia del grano di circa 10 nm e che presentano giunzioni triple, sono caratterizzate da un valore di Rc più elevato rispetto a leghe che non hanno questa tipologia di difetto e pertanto le tempistiche relative a crescita del grano sono più lunghe. La lega Ni-49Fe nanocristallina, come già detto in precedenza, non presenta giunzioni triple pertanto, potrebbe essere caratterizzata da un valore di Rc più basso rispetto al caso precedente.

Una bassa mobilità dei bg, quindi, causerebbe un aumento della taglia Rc: per queste leghe, la crescita del grano per migrazione dei bg si verificherà solo quando il valore della taglia del grano supera Rc permettendo l'attivazione dell'altro meccanismo di crescita.
Quanto descritto però non esclude che il materiale possa cedere e perciò fratturarsi direttamente durante la crescita secondo il meccanismo di rotazione e coalescenza.

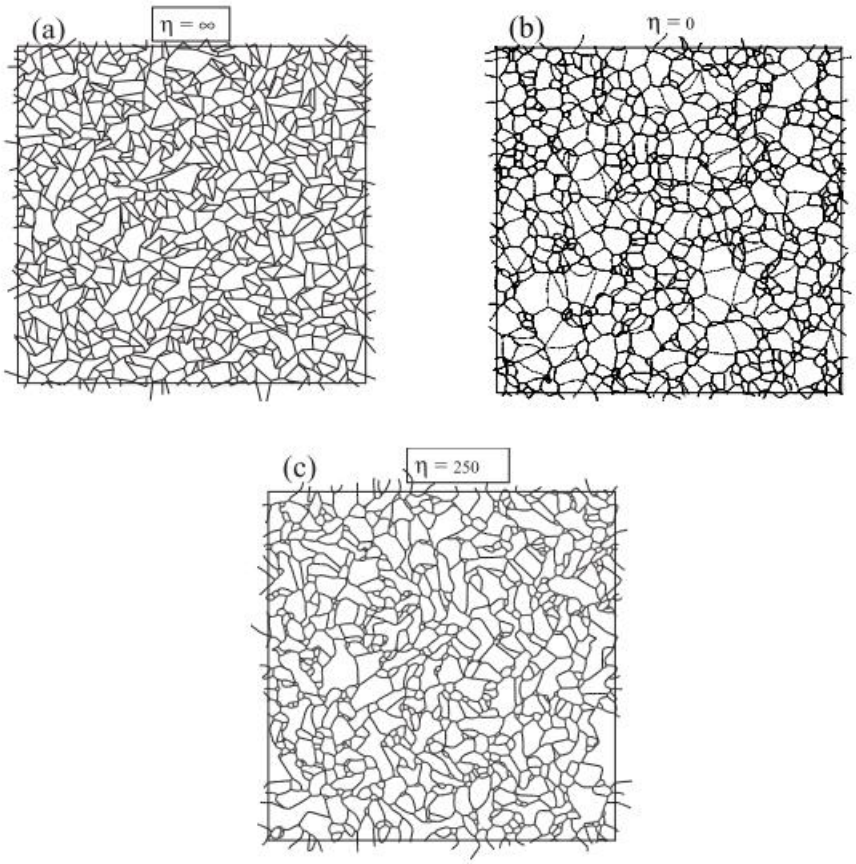


Figura 2.8 Differenti microstrutture delle leghe in funzione del parametro adimensionale η. (a)Meccanismo di rotazione/coalescenza del grano; (b) Meccanismo di migrazione dei GB; (c) Coesistenza di entrambi i meccanismi di crescita.

Entrambi i meccanismi di crescita danno il loro contributo alla variazione dell'area del grano: il meccanismo di migrazione però, a differenza di quello di rotazione/coalescenza, fa sì che la variazione dell'area dei grani abbia un andamento continuo nel tempo. L'altro meccanismo invece produce un cambiamento di area in modo discreto e istantaneo.
Quanto detto è il risultato di simulazioni effettuate imponendo ad eta un valore pari a 250, considerando una superficie di 8000 grani, sul campione di Pd.
A causa della scarsità di informazioni che si hanno, in merito alla lega Ni-49Fe, non è stato ancora possibile riuscire ad identificare per questo materiale un valore di eta e di p ben precisi. I risultati provenienti da altri materiali costituiscono comunque un punto di partenza per l'ottenimento di nuove informazioni sulla lega in esame.
Lo studio dei meccanismi di crescita dei grani delle leghe Ni-49Fe è ancora in corso a causa dei numerosi fattori che influiscono su di essi. Infatti, l'aumento della taglia dei grani può essere indotto anche da processi di deformazione plastica severa (SPD) mediante nanoindentazione, applicazioni di torsione ad alta pressione, trazione e compressione [28].
Le tecniche di SPD sono particolarmente indicate per produrre strutture con grani ultrafini e sistemi nanostrutturati: l'affinamento del grano indotto dalla deformazione plastica severa è causata principalmente da un accumulo delle dislocazioni e dal loro riarrangiamento per

materiali con medio/alte energie associate a difetti di impilamento (Stacking Fault) e sottoposti a basse velocità di deformazione.
Per studiare i meccanismi di deformazione indotti dalla crescita del grano, sono state effettuate simulazioni dinamiche e analisi teoriche che però hanno prodotto risultati contraddittori.
Tramite analisi teorica, Sansoz e Dupont hanno affermato che la crescita dei grani può essere indotta dagli stress provocati dalla rotazione dei grani e dalla propagazione di "shear band" (ovvero di zone in cui si presenta una deformazione plastica localizzata).
In opposizione a ciò, l'analisi teorica di Farkas et al. suggerisce che la crescita dei grani nanocristallini è guidata dal meccanismo di migrazione ai bordi di grano.

Risultati sperimentali ottenuti tramite TEM hanno però verificato il risultato di Sansoz e Dupont cioè che la crescita del grano per deformazione è permessa dal meccanismo di rotazione del grano ma anche da un meccanismo di scorrimento del bordo di grano per taglie di grano di circa 10 nm. Tuttavia, questo tipo di analisi TEM mostra delle incertezze a causa delle dimensioni del campione che porta a una costrizione dei grani in due dimensioni.
Anche la lega nanocristallina Ni-49Fe, come tutte le leghe nanocristalline, nei primi stadi dell'applicazione di un carico, è interessata dal meccanismo di rotazione dei grani per la crescita di questi ultimi. Ciò che è in dubbio ed è oggetto di attuale ricerca, è il meccanismo successivo alla rotazione dei grani che contribuisce alla crescita dei grani per la lega Ni-49Fe.
Considerando uno dei processi di deformazione severa ovvero quello di torsione ad alta pressione (HPT) è possibile descrivere gli step del processo di crescita dei grani nanocristallini. Sebbene la lega Ni-49Fe non sia ancora stata studiata tramite tecnichedi deformazione plastica severa, il processo che porta alla crescita dei grani in fase di nanoindentazione è simile a quello che verrà spiegato di seguito.
Analizzando in particolare leghe Ni-20wt%Fe nanocristalline sottoposte a torsione con taglia dei grani <100 nm, è emerso che nei primi stadi del processo ovvero per bassi cicli di torsione, la crescita dei grani è controllata dall'iniziale meccanismo di rotazione dei grani: il risultato è la formazione di subgrani con taglia simile a quella del grano prima della deformazione. I subgrani non sono altro che prodotto di un processo di conversione dei bordi di grano ad alto angolo in subgrani con bordi di grano a basso angolo: nel corso della rotazione, il loro orientamento cambia fino ad arrivare ad una posizione tale per cui i bordi di grano spariscono formando un unico grande grano.
Per numerose leghe Ni-Fe tra cui la lega Ni-49Fe, negli stadi di processo più avanzati il meccanismo di crescita è legato allo scorrimento delle dislocazioni presenti in densità elevate, che permettono l'accomodamento delle deformazioni. Il bilancio dinamico ovvero l'equilibrio tra un accumulo delle dislocazioni e il recupero dinamico delle stesse, determina la taglia finale del grano in seguito al processo di deformazione.
La Fig.2.9 mostra un confronto tra un generico campione in lega Ni-Fe prima del processo di deformazione e dopo o durante la deformazione: si nota in (b) e in (c) l'aumento della taglia dei grani e in (c) è possibile osservare la presenza dei subgrani con bordi di grano a basso angolo (sono evidenziati mediante linea tratteggiata).

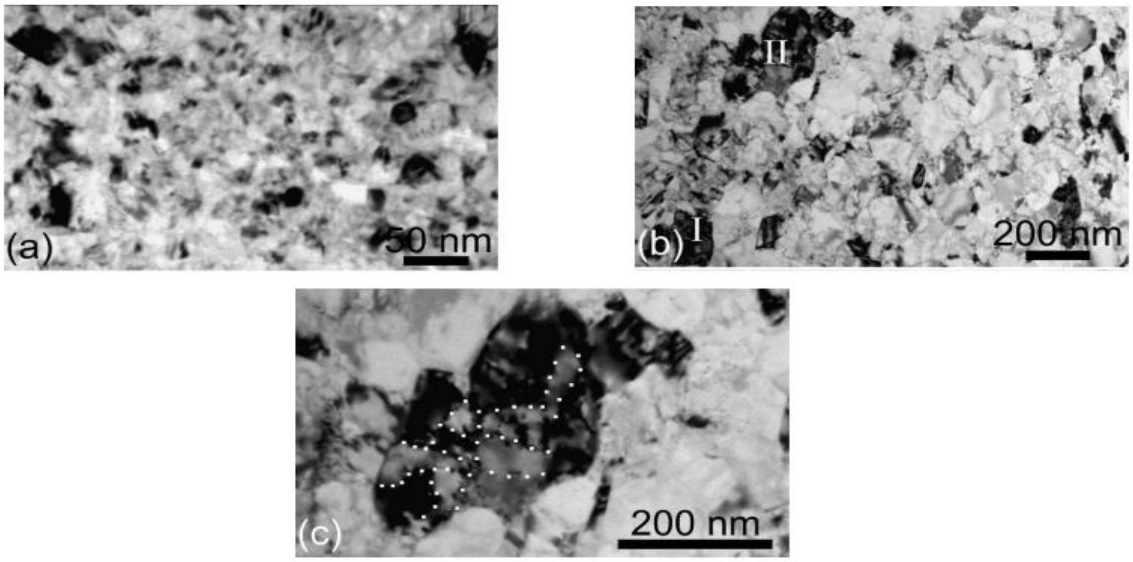


Figura 2.9 Confronto tra campione di lega Ni-Fe nanocristallina elettrodepositata prima e dopo il processo di deformazione elastica severa.

In conclusione, da analisi sperimentali è risultato che i possibili meccanismi di crescita dei grani in seguito a deformazione delle leghe Ni-Fe nanocristalline sono legati alla rotazione/coalescenza dei grani ma anche allo scorrimento delle dislocazioni che si presentano in stadi di deformazione avanzati.
Come già scritto, nel caso specifico di leghe Ni-49Fe nanocristalline la crescita dei grani risulta essere sicuramente indotta da un meccanismo di rotazione/coalescenza ma un eventuale scorrimento delle dislocazioni è ancora in fase di studio: la densità di dislocazioni presenti nella microstruttura della lega di Ni-49Fe è molto bassa a causa della taglia ridotta dei grani, per tale motivo l'attività di queste è esigua.
Nei capitoli successivi, verrà affrontato con maggiore precisione l'argomento relativo alle cause di crescita dei grani nanocristallini, in condizioni di carico applicato costante in un test di nanoindentazione.

2.9. Differenti tecniche di analisi per lo studio della microstruttura della lega

Numerosi metodi di analisi possono essere impiegati per lo studio della microstruttura del materiale sottoposto a processi di deformazione. Nel caso di deformazione del materiale in seguito a nanoindentazione, i metodi utilizzati sono principalmente "etch pit analysis", electron backscattering diffraction e TEM. Su questa scala cioè per indentazioni sub-micrometriche, sono anche impiegate tecniche di AFM (Atomic Force Microscopy).
Nel particolare caso di nanoindentazione, lo studio della microstruttura è definito sulla base dell'analisi dell'ISE (Indentation size effect) che mette in relazione lo stress indotto dal nanoindentatore con la microstruttura locale: in particolare, lo stesso permette di affermare che nel caso di materiali single-crystals la durezza diminuisce con l'aumento della profondità di indentazione. Questo è il vero significato di ISE.
In realtà sul significato da attribuire all'ISE sono state elaborate numerose teorie.
Il modello elaborato da W.D. Nix and H.Gao mette in evidenza come la durezza sia inversamente proporzionale alla radice quadrata della profondità di indentazione. In particolare, nello stesso viene spiegato che la punta del nanoiondentatore genera delle dislocazioni la cui tipologia è differente rispetto a quelle caratteristiche del materiale. Queste sono definite "dislocazioni geometricamente necessarie" (GNDs) che si generano per garantire una continuità al materiale e la cui lunghezza è direttamente proporzionale al quadrato della

profondità di indentazione: il nanoindentatore induce così all'interno del materiale un gradiente di deformazione ("strain gradient plasticity"). Quindi essendo la densità delle dislocazioni pari all'inverso della profondità di indentazione, per piccole profondità di indentazione le GNDs deformano il materiale provocando un aumento di durezza del campione e aumentando lo stress esercitato sul materiale.
I materiali nanocristallini, in particolare la lega Ni-49Fe, presentano maggiormente il fenomeno di ISE perché per taglie di indentazione piccole come quelle che vengono effettuate sui materiali nanocristallini i gradienti di deformazione sono più elevati: questo succede perché il nanoindentatore concentra il carico su un'area che è molto piccola quindi, essendo la durezza dipendente dal carico e dall'area di proiezione della punta dell'indentatore, dai test di nanoindentazione si ottengono dei valori di durezza sovrastimati, quindi più grandi rispetto a quelli reali del materiale.
Dalla combinazione del modello di Tabor con l'approccio di W.D. Nix and H.Gao, la dipendenza della durezza dalla profondità di penetrazione può essere ricavata a partire dalle curve stress-strain su scala macroscopica.
L'effetto della taglia di indentazione (ISE) è oggetto di discussione anche nella teoria atomistica del contatto meccanico Hertziano che associa il processo di indentazione alla generazione di dislocazioni, così come già supposto nella teoria di Gao. In particolare, in questo caso viene messo in evidenza che per profondità di indentazione piuttosto basse (circa 10nm) il materiale è sottoposto ad una deformazione elastica ma al raggiungimento dello stress critico (evento di pop-in) ha inizio un processo di deformazione plastica e di nucleazione di difetti come dislocazioni omogenee (in corrispondenza della parte sottostante l'indentatore) ed eterogenee (in prossimità dei lati del campione).
Teoricamente [29], numerosi modelli avevano supposto il verificarsi del fenomeno di "Incipient plasticity": i primi stadi di contatto campione-indentatore sono caratterizzati da una deformazione elastica, descritta dal modello di Hertz, a cui segue un evento di transizione definito "pop-in" che devia il comportamento del materiale verso il verificarsi di una deformazione plastica. In corrispondenza di questo evento il carico imposto dal nanoindentatore rimane costante (in modalità di controllo del carico) oppure diminuisce rapidamente (in modalità di controllo dello spostamento), delineando un processo di nucleazione delle dislocazioni. In particolare, il modello di Kelchner et al. ha dimostrato, mediante simulazione dinamica molecolare, la nucleazione di un loop di dislocazioni omogenee.
Da analisi sperimentali sono emerse caratteristiche relative all'evento di pop-in che entrano in conflitto con quanto descritto teoricamente. Mediante il modello multiscala di Knap and Ortiz emerge la presenza di dislocazioni già prima dell'evento di pop-in e questo implica che:

- in corrispondenza dell'evento di pop-in si verificano fenomeni di attivazione oppure di moltiplicazione delle dislocazioni, quindi processi eterogenei e difetti anche molto complessi. La veridicità di ciò è dimostrata dal modello elaborato da Minor, Stach,Morris and coworkers;
- i meccanismi di deformazione sono termicamente attivati: ad un aumento della temperatura corrisponde una diminuzione del carico a cui si verifica l'evento di pop-in.

Alla base delle ultime due affermazioni, vi sono studi relativi a materiali come il Pt, differenti dalle leghe Ni-Fe nanocristalline. Le stesse però costituiscono un punto di partenza per l'analisi del comportamento della lega Ni-49Fe nanocristallina durante la fase di deformazione, infatti la presenza di fenomeni di attivazione o di moltiplicazione relativi alle dislocazioni, nella lega in esame, è giustificata dal fatto che in fase di test la punta dell'indentatore funge da sorgente di dislocazioni, proprio come accade per i bordi di grano: il nanoindentatore quindi può generare questi difetti anche all'interno dei grani poiché lo sforzo applicato dallo stesso è elevato, come già spiegato precedentemente.

A differenza del caso del Pt, per la lega Ni-49Fe non vi sono ancora risultati che mettano in evidenza la presenza di meccanismi di deformazione termicamente attivati pertanto in questo caso non è possibile instaurare una relazione tra la temperatura e la variazione del carico a cui si verifica l'evento di pop-in.
Tutti gli approcci citati hanno però un limite ovvero: essi permettono di studiare la natura discreta e stocastica della plasticità su scala nanometrica ma è trascurata l'analisi continua della durezza.
Come già specificato, uno dei metodi di analisi per la deformazione indotta dalla nanoindentazione è quello di etch pit [30]. Lo stesso permette fondamentalmente di determinare la densità delle deformazioni locali che si attivano a causa degli stress indotti dal nanoindentatore. Questo metodo è particolarmente adatto per lo studio della deformazione perché sottoponendo il materiale ad etching le dislocazioni sono maggiormente attaccate e quindi rese visibili rispetto alle altre tipologie di difetti presenti nel bulk del campione. In seguito all'attacco chimico, l'utilizzo di un microscopio ottico come quello a forza atomica (AFM) permette di mettere in evidenza strutture di deformazione come bordi di grano a basso angolo oppure dislocazioni interne ai grani.
La tecnica di analisi di etch pit però ha un limite: la porzione sub superficiale del campione non può essere caratterizzata. È per questo che l'utilizzo di metodi basati sulla diffrazione di elettroni backscatterati EBSD: Electron backscatte diffraction) permettono di analizzare eventuali dislocazioni disposte in parallelo alla superficie e anche loop prismatici di dislocazioni, mediante una risoluzione di circa 20 nm. La tecnica descritta, se eseguita su un campione preparato mediante tecnica FIB (focused ion beam), restituisce una mappa 2D da cui è possibile osservare l'orientamento locale (cioè nella zona di nanoindentazione) dei cristalli.
Misurazioni relative all'orientamento delle strutture di deformazione indotte dalla nanoindentazione consentono una migliore comprensione dell'attività di slittamento che governa i difetti, in relazione alle caratteristiche di carico applicato dal nanoindentatore. Infatti, le diverse strutture di deformazione rilevate permettono di avere informazioni sulla variazione della durezza del materiale in differenti regimi di carico/deformazione.
I metodi convenzionali per lo studio della deformazione indotta dal test di nanoindentazione, come la spettroscopia Raman, permettono di dare informazioni solo quantitative in merito al comportamento meccanico del materiale. Per osservare invece la risposta in termini di microstruttura del campione durante l'indentazione, è necessario utilizzare tecniche con una risoluzione dello stesso ordine relativo alla taglia dei difetti da analizzare. È per questo che una microscopia in situ basata su trasmissione di elettroni, è indicata per studiare le modalità di deformazione che non possono essere osservate mediante test convenzionali. Questo perché il TEM ha una risoluzione sub-nanometrica e permette quindi di restituire immagini da cui è possibile notare la nucleazione di dislocazioni e anche la nucleazione di trasformazioni di fase che possono essere causate dallo stress indotto sul materiale.
In generale tutte le tecniche elencate possono essere applicate per lo studio delle leghe metalliche ma nel caso della lega Ni-49Fe, l'impiego combinato delle tecniche TEM e EBSD risulta essere la soluzione migliore per definire la microstruttura del materiale in fase di esame.

2.10. Possibili meccanismi di deformazione plastica

Il comportamento a deformazione plastica dei metalli nanocristallini e quindi anche delle leghe Ni-Fe nanocristalline elettrodepositate, è stato descritto mediante un modello elastico-viscoplastico di deformazione elaborato da Wei and Gao [31].
Il modello elaborato per le leghe nanocristalline, si basa sulle seguenti assunzioni:

- esistenza di una forte correlazione tra meccanismi di deformazione relativi alle dislocazioni interne al grano e meccanismi di deformazione plastica relativi alle regioni in prossimità dei bordi di grano;

- i bordi di grano fungono sia da sorgenti sia da "pozzi" per le dislocazioni: la deformazione plastica interna al grano è causata da dislocazioni emesse dai bordi di grano stessi;

Nel caso della lega Ni-49Fe nc, i bordi di grano possono anche non necessariamente essere sorgenti di dislocazioni: la sorgente di dislocazioni può essere anche la punta dell'indentatore che tocca il materiale. Questo perché nella zona di indentazione c'è una maggiore concentrazione degli stress. Quindi l'indentatore può generare anche dislocazione nei grani in funzione del carico che lo stesso impone sulla superficie della lega.

Il modello si basa su quattro possibili equazioni, ciascuna relativa ad un meccanismo di deformazione:

1. Meccanismo di diffusione al bordo grano: la velocità di deformazione è rappresentata in funzione del modello di Coble. L'espressione relativa a tale meccanismo è :

$$\dot{\varepsilon}_{gbd} = \frac{47\sigma\Omega_a}{k_B T}\frac{\delta D_{gb} exp\,(-\frac{Q_{gb}}{RT})}{d^3} \tag{2.3}$$

   dove Ω_a è il volume atomico, D rappresenta la diffusività relativa ai bordi di grano e δ lo spessore relativo all'interfaccia su cui ha luogo la diffusione, Q_{gb} indica l'energia di attivazione per la diffusione dei bordi di grano [J/mol], R e k_B rappresentano rispettivamente la costante dei gas e la costante di Boltzman, T rappresenta la temperatura e d la taglia del grano.

2. Meccanismo di slittamento al bordo di grano: può essere termicamente attivato oppure atermico. Lo slittamento atermico è un processo che coinvolge due bordi di grano quando lo stress di taglio risolto supera lo sforzo critico, ma questa tipologia di slittamento è trascurabile in questo modello. Invece lo slittamento termicamente attivato è quello che viene preso in considerazione ed è indipendente dalla velocità di deformazione. In questo caso la velocità di deformazione è descritta a partire dal modello di Conrad and Narayan:

$$\dot{\varepsilon}_{gbs} = \frac{6b\upsilon_d}{d} sinh(\frac{\Omega_a\tau_e}{k_B T})\, exp(-\frac{\Delta F}{k_B T}) \tag{2.4}$$

   dove d rappresenta la taglia del grano, ΔF è l'energia di attivazione di Helmholtz, τ_e è lo stress di taglio reale, υ_d indica la frequenza di vibrazione del reticolo (frequenza di Debye), infine b è il vettore di Burgers.

3. Meccanismo di diffusione interna ai grani: la velocità di deformazione è definita in funzione del modello di Nabarro and Herring. L'espressione che governa tale modello è:

$$\dot{\varepsilon}_{gid} = \frac{10\sigma\Omega_a}{k_B T}\frac{D_L\, exp(-\frac{Q_L}{RT})}{d^2} \tag{2.5}$$

   dove D_L denota la diffusività del reticolo, Q_L è l'energia di attivazione per la diffusione dei bordi di grano [J/mol].

4. Meccanismo legato alle dislocazioni emessa dal bordo di grano: caso di plasticità interna ai grani. La deformazione plastica interna ai grani nanocristallini è permessa da processi di nucleazione e assorbimento delle dislocazioni ad opera dei bordi di grano. A differenza degli altri meccanismi, in questo caso la deformazione plastica non è legata al semplice scorrimento delle dislocazioni preesistenti.
   La velocità di deformazione è così descritta:

$$\dot{\varepsilon}_{gip} = \beta_0 \upsilon_d \, exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) exp\left(\frac{\sigma d}{\sqrt{3}\, Gb}\right) \quad (2.6)$$

dove ΔG^* rappresenta l'energia di attivazione quando non è applicato alcuno stress al materiale, β_0 è un coefficiente di ordine 1, G è il modulo di taglio, σ è la resistenza a trazione.

Sulla base dei meccanismi spiegati, in un modello di deformazione elastica-viscoplastica, l'incremento dello sforzo può essere scritto come

$$\dot{\sigma} = E(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}^p) \quad (2.7)$$

dove la velocità di deformazione macroscopica è pari alla somma delle velocità legate ai meccanismi di deformazione su scala microscopica.

$$\dot{\varepsilon}^p = \dot{\varepsilon}_{gbd} + \dot{\varepsilon}_{gbs} + \dot{\varepsilon}_{gid} + \dot{\varepsilon}_{gip} \quad (2.8)$$

Analizzando le leghe Ni-Fe [28], è emerso che il processo di deformazione di questi materiali è governato principalmente da due meccanismi: l'uno legato al movimento delle dislocazioni e l'altro legato al movimento dei bordi di grano.
Hongqi e Hahn [29] affermano che i materiali nanocristallini, a differenza di quelli "coarse grained", avendo taglie di grani più piccole (10-20 nm) presentano quindi una maggiore densità dei bordi di grano. Per tale motivo questi ultimi forniscono un maggiore contributo alla deformazione plastica rispetto alle dislocazioni le quali invece hanno una funzione rilevate nei materiali con grani di taglia grande.
Questo è giustificato dal fatto che nei metalli nc con struttura cristallina fcc, non essendoci dislocazioni prima della deformazione, l'abbondanza di bordi di grano costituisce un primo ostacolo al movimento delle dislocazioni le quali si generano principalmente in seguito all'applicazione di uno stress consentendo la deformazione plastica. L'attività dei bordi di grano come scorrimento (sliding) oppure rotazione dei grani contribuiscono quindi alla deformazione plastica del materiale.
Nel caso particolare della lega Ni-49Fe nanocristallina, il meccanismo di rotazione dei grani in seguito all'applicazione di una sollecitazione è quello che ha maggiore probabilità di verificarsi rispetto ad un meccanismo governato da dislocazioni a causa della scarsa densità di questi difetti anche dopo che il campione è sottoposto ad un carico.
Facendo sempre riferimento in generale ai materiali nanocristallini fcc, lo shift degli atomi o la generazione delle dislocazioni a partire dai bordi di grano costituiscono un meccanismo termicamente attivato: l'elevata sensibilità di questi materiali alla T è legata al fatto che variazioni di temperatura, diverse dalla temperatura ambiente, provocano una variazione del volume di attivazione secondo la relazione:

$$\upsilon^* = \frac{\sqrt{3} k_B T}{m\sigma} \quad (2.9)$$

dove m è l'esponente di "strain rate sensivity" e υ^* indica il volume di attivazione.
Gli studi condotti da Hongqi e Hahn, effettuati su leghe Ni-20Fe nc, hanno messo in evidenza una riduzione del volume di attivazione del materiale se quest'ultimo fosse sottoposto a sollecitazione di compressione in un ambiente ad una temperatura T< RT, in particolare ad una T di 77K.
La variazione significativa del volume di attivazione a T differenti suggerisce anche il verificarsi di meccanismi di deformazione diversi: nel caso delle leghe Ni-20Fe il meccanismo che contribuisce maggiormente alla deformazione plastica è quello di scorrimento dei bordi di grano (boundary grain sliding) seguito dal meccanismo di climb delle dislocazioni.
Per le leghe Ni-49Fe nanocristalline, non vi è ancora certezza in merito alla dipendenza dalla T in termini di meccanismi di deformazione termicamente attivati ma questa dipendenza è ancora oggetto di studio.

Nei capitoli relativi al lavoro sperimentale effettuato sulla lega Ni-49Fe per questa tesi, verrà messo in evidenza il tentativo di calcolare la velocità di deformazione per due meccanismi tra quelli citati considerando il sistema a temperatura ambiente.

2.11. Strain rate sensivity

Un parametro importante per la quantificazione della deformazione plastica è definito come "strain rate sensivity", m: lo stesso è usato per quantificare la velocità con cui si presentano i meccanismi di deformazione plastica di metalli convenzionali e leghe metalliche nanocristalline.
Il parametro m, definito come nell'espressione (10.2), risulta essere dipendente dalla taglia del grano e dalla velocità di deformazione applicata.

$$m = \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\varepsilon)} \tag{2.10}$$

Nel caso di materiali nanocristallini con struttura cristallina fcc si è visto che il parametro m aumenta al diminuire della taglia del grano e anche della velocità di deformazione applicata (Fig.2.10).

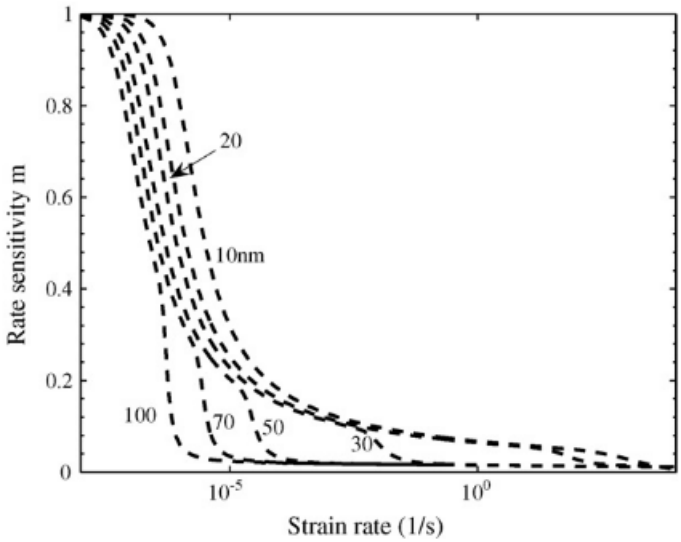


Figura 2.10 Variazione di m in funzione della velocità di deformazione per differenti taglie di grano relative a materiali nanocristallini fcc.

Un'ulteriore definizione dello strain rate sensivity è legata al volume di attivazione υ^*: quest'ultimo è fortemente dipendente dalla velocità di decrescita dell'entalpia di attivazione dei processi di deformazione, e dallo stress applicato ad una fissata temperatura.
In base alla relazione (2.11), si deduce quindi che anche il volume di attivazione è influenzato dai meccanismi di deformazione e in particolare dai meccanismi di emissione/assorbimento delle dislocazioni. Per questo, in generale per i metalli nc è stato possibile affermare che il volume di attivazione diminuisce con il diminuire della taglia dei grani, invece al contrario il parametro m cresce al diminuire della taglia dei grani.
Vale il contrario per materiali con struttura bcc poiché in questo caso la deformazione plastica è dominata da processi di slittamento dei bordi di grano ed è indipendente dalla velocità di deformazione o di applicazione dello sforzo.

$$m = \frac{\sqrt{3} k_B T}{\upsilon^* \sigma} \tag{2.11}$$

Il parametro di strain rate sensivity non ha influenza solo sullo stress applicato ma anche sulla duttilità del materiale: si è visto come elevati valori di m possano essere indice di una migliore duttilità, ritardando il necking del materiale e garantendo quindi una deformazione omogenea [30].
Le informazioni appena presentate risalgono ad uno studio effettuato da Wei e Gao, prendendo come materiale di riferimento il Cu nanocristallino.
Sulla base dei test di nanoindentazione condotti per la lega nanocristallina Ni-49Fe, è stato possibile però ricavare per ogni campione il valore di m. Quindi le teorie estrapolate mediante l'analisi di altri materiali costituiscono un punto di partenza per riuscire a giustificare i risultati ottenuti dai test condotti sulle leghe oggetto di questo studio.

2.12. Meccanismi di crescita dei grani indotta da deformazione plastica

2.12.1. Crescita dei grani indotta da rilascio di calore

Nello studio condotto da Chan et al., sottoponendo le leghe Ni-Fe (Ni-2.6Fe e Ni-8.5Fe con taglia del grano di circa 16 nm) a sforzi di trazione eseguiti a temperatura ambiente, è stato possibile osservare, mediante detector IR, il rilascio di una certa quantità di calore da parte del materiale. In particolare, nei materiali nanocristallini è stato registrato un aumento di temperatura nella zona di necking. Le temperature rilevate, come mostrato in fig. 11.2, per le leghe di Ni sono risultate essere maggiori (T_{max}= 83°C) di quelle delle leghe Ni-Fe (T_{max}=80°C), e ciò conferma l'effetto di stabilizzazione termica del Fe all'interno della lega Ni-Fe.
La massima temperatura rilevata per le leghe Ni-Fe nc (intorno a 80°C) risulta essere significativamente al di sotto di quella minima necessaria ad indurre una crescita del grano secondo meccanismi di attivazione termica. Da ciò si capisce come i meccanismi responsabili della crescita del grano siano quelli indotti dalla deformazione plastica quindi legati ai bordi di grano o alle dislocazioni.
Quindi questo incremento di temperatura, indotto dalla deformazione plastica, nel caso particolare delle leghe nanocristalline Ni-Fe non è sufficiente per determinare anche un aumento della taglia dei grani del materiale come succederebbe con la ricottura.

Samples	Grain size	Strain rate (/s)	Global strain (%)		T_{max} (°C)
			Total	At UTS	
Poly-Ni	32 μm	10^{-2}	50.4	45	50
		10^{-1}	51	45	95
Nano-Ni	23 nm	10^{-2}	8.2	5.5	59
		10^{-1}	8	5.5	83
Nano-Ni-2.6 % Fe	16 nm	10^{-2}	7.6	5.5	57
		10^{-1}	7.5	5.5	79
Nano-Ni-8.5 % Fe	16 nm	10^{-2}	7.7	5.5	59
		10^{-1}	7.5	5.5	81

Figura 2.11 Variazione della temperatura rilevata per Ni policristallino, lega nc Ni e leghe Ni-Fe con concentrazioni di ferro variabili, aventi taglie di grano differenti e sottoposti a test di trazione.

Chan, Zhou et all dubitarono dei risultati ottenuti a causa dell'attendibilità dello strumento di misurazione del calore: la risoluzione dello stesso è dell'ordine dei micrometri (circa 50 um) e per questo lo strumento potrebbe dare valori non corretti di T relativi alla zona di generazione. Avvalendosi, così, di simulazioni matematiche e prendendo in considerazione la legge di Fourier, gli autori sono riusciti a calcolare il valore relativo alla differenza di temperatura tra la zona dove c'è generazione di calore e quella dove è posizionato lo strumento di misurazione.

Tale variazione per la lega di Ni nc misurata è circa 0.1°C, quindi ininfluente ai fini dell'errore relativo alla risoluzione dello strumento.
In conclusione, dopo queste verifiche, si è dedotto che sebbene la termocamera abbia una risoluzione tale da non rilevare esattamente il calore emesso dalla zona di generazione del calore durante deformazione plastica, i risultati che la stessa fornisce sono comunque attendibili.
È bene specificare che la temperatura di cui si è discussa fino ad ora è da riferire ad una caratteristica macroscopica del materiale e non microscopica, considerando anche che è necessario sommare alla temperatura rilevata dalla termocamera anche quella dell'ambiente di prova in cui il materiale è immerso per il test di trazione.
I risultati ottenuti, come mostrato nella fig.2.11, non sono relativi alla lega Ni-49Fe. Estendere quanto detto fino ad ora anche alla lega contenente il 49% di ferro potrebbe non essere corretto a causa del fatto che per questo materiale non si è ancora a conoscenza della temperatura rilevata ai bordi di grano. Se la termocamera rilevasse un valore di temperatura pari a 80°C in prossimità dei bordi di grano, allora sarebbe lecito affermare che la crescita dei grani nanocristallini in condizione di sollecitazione di trazione è favorita dal rilascio di calore in seguito a deformazione.
Per poter dichiarare questo però è necessario conoscere e capire gli effetti termici della lega Ni-49Fe legati alla deformazione plastica: i dati attualmente a disposizione non permettono di giungere a queste conclusioni.
Quanto detto per le leghe nanocristalline è opposto per i materiali policristallini a grana grossa per i quali uno stress di trazione provoca la rotazione dei grani e un aumento di temperatura responsabile della crescita dei grani. Inoltre, la crescita dei grani grossi è favorita dal fatto che in questi materiali una porzione di energia di deformazione è già dissipativa. Negli stessi, il gradiente di temperatura si estende in modo più omogeneo sulla superficie del materiale e non è localizzato soltanto nel punto di frattura dello stesso.

2.12.2. Crescita dei grani e dipendenza dalla modalità di applicazione del carico

Nel precedente paragrafo è stato spiegato il comportamento delle leghe Ni-Fe sottoposte a test di trazione. Di seguito verrà illustrato il comportamento delle stesse se sottoposte a laminazione ovvero in uno stato di compressione, per mettere in evidenza che il processo di crescita dei grani dipende anche dalla modalità di applicazione del carico.
Nel lavoro di Cao, Li et al., l'analisi dei picchi XRD in particolare della lega Ni-34Fe prima ("As deposited") e dopo laminazione ha permesso di calcolare la deformazione della lega e successivamente la variazione della densità delle dislocazioni: quest'ultima aumenta per il materiale sottoposto a laminazione. Inoltre, a seguito dello stress di compressione la lega ha mostrato un aumento della taglia dei grani causato da un eccesso di energia la quale causa instabilità all'interno della struttura microcristallina delle leghe. Ogni grano diviene così composto da un numero maggiore di subgrani i quali hanno taglia pari a quella posseduta dai grani prima della laminazione.
In funzione di quanto risultato, gli stessi autori hanno dedotto che i possibili meccanismi di crescita dei grani sono da attribuire a rotazione dei grani oppure a migrazione e scorrimento dei bordi di grano.
La variazione della microstruttura delle leghe Ni-Fe indotta da deformazione per laminazione ha quindi una notevole influenza anche sulle proprietà meccaniche: per le leghe Ni-Fe è stato registrato un leggero aumento del modulo elastico grazie alla riduzione della densità di nanoporosità in seguito ai processi di crescita dei grani. Inoltre, Cao e Li, avvalendosi del metodo di Oliver-Pharr, hanno registrato un aumento della durezza H della lega dopo laminazione ricondotta dagli stessi all'aumento della densità delle dislocazioni.
Lo stesso risultato è stato verificato da uno studio effettuato da Wu et al per le leghe Ni nc: dopo laminazione la lega Ni mostra un notevole incrudimento attribuito ad un fenomeno di accumulazione delle dislocazioni.

Le leghe Ni-Fe nc sottoposte a laminazione sono caratterizzate da un valore di "indentation strain rate sensivity" m_i che è inferiore a quello delle stesse leghe non deformate ("As deposited"). Il motivo di questa differenza è suggerito dal modello elaborato da Cheng et al (Fig.2.12).

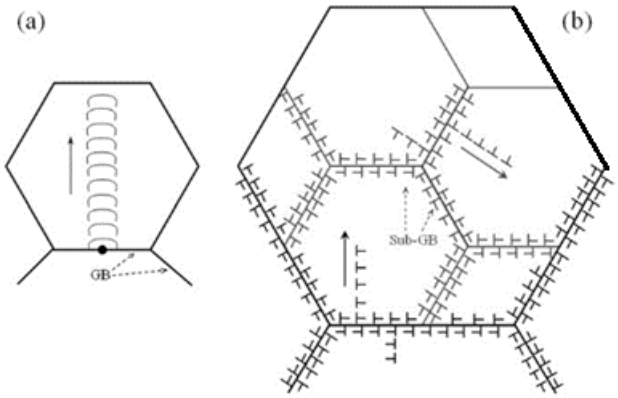


Figura 2.12 (a) Processo di generazione di dislocazioni a partire dai bordi di grano per leghe Ni-Fe nanocristalline; (b) Rappresentazione schematica della crescita dei grani e della formazione di "subgrani" per via dell'elevata densità di dislocazioni nelle leghe.

La fig.2.12 (a) è necessaria per mostrare che sia per i metalli nc sia per le leghe nc, tra cui le leghe Ni-Fe, i bordi di grano agiscono sia come sorgente sia come "pozzo" di dislocazioni: le dislocazioni vengono emesse da un bordo di grano e successivamente mediante processi di diffusione e mediante fenomeni di riarrangiamento dei bordi di grano, attraversano il grano e possono essere assorbite dal bordo di grano opposto a quello di origine oppure subire annichilimento dando vita, in questo ultimo caso, a subgrani (Fig.2.12 (b)) all'interno del grano stesso e ad una diminuzione della densità delle dislocazioni.
Quindi l'incremento della densità delle dislocazioni e i fenomeni legati a queste, determinano la riduzione del parametro m.
L'effetto di incremento della densità delle dislocazioni per queste leghe non riguarda solo il parametro di indentation strain rate sensivity ma anche la durezza: l'aumento di densità di dislocazioni in prossimità dei bordi di grani o dei bordi di sub-grano determina un aumento del valore di durezza registrato nel caso di materiale sottoposto a laminazione.
Gli autori Li, Ebrahimi et al. hanno però messo in evidenza che a seguito di prove di trazione effettuate su leghe Ni-Fe nc con grain size rispettivamente >100nm, 15-100nm e <15nm, i materiali non hanno mostrato una significativa crescita dei grani a causa di una bassa deformazione plastica per sollecitazione di trazione. Al contrario, per le stesse leghe nc Ni-Fe non è stata osservata una notevole crescita dei grani se sottoposte a laminazione (ovvero sono soggette a un carico di compressione).
La teoria spiegata è riferita a leghe Ni-Fe con %di Fe diverse da 49% ma quanto illustrato è comunque esteso a leghe con grain size < 15 nm. Quindi una ipotesi potrebbe essere quella di associare questo fenomeno anche alle leghe Ni-49Fe nelle quali l'orientazione dei grani nanocristallini è tale che i grani ruotando possano riallinearsi e coalescere. Soltanto dopo la coalescenza le dislocazioni generate dai bordi di grano possono muoversi e permettere la deformazione del materiale. L'impedimento del movimento delle dislocazioni determina la frattura del materiale.

In base a quanto detto, si può affermare che anche per la lega nanocristallina Ni-49Fe, la crescita del grano potrebbe dipendere anche dalla modalità di applicazione del carico: in tal caso questa sarebbe maggiormente favorita se la sollecitazione fosse di tipo compressiva ("cold rolling").

3. Comportamento al creep della lega nc Ni-49Fe

3.1. Dipendenza del modulo di indentazione e durezza dal tempo di creep

Da studi effettuati sui materiali nanocristallini (tra cui campioni di Al nanocristallino) è emerso che i valori di modulo di indentazione e di durezza restituiti dal test di nanoindentazione siano influenzati dalla durata del mantenimento del carico costante per il sistema indentatore - campione. Chudoba et al. hanno potuto definire la necessità, per la prova di nanoindentazione in controllo di carico, di imporre un minimo tempo di mantenimento al di sotto del quale il valore di modulo di indentazione calcolato risultava essere caratterizzato da un significativo errore. Tale situazione può essere anche identificata sulla curva h-t poiché, per tempi di mantenimento troppo bassi, il tratto iniziale della curva di scarico è caratterizzato dalla presenza di un ingobbimento, segno dell'impossibilità di ricavare un modulo di indentazione affidabile.
Test di nanoindentazione effettuati da Pollock et al. su materiali nanocristallini, tra cui layer di alluminio nanocristallino, mediante indentatore Vickers, hanno permesso di definire in generale un tempo di mantenimento minimo pari a 3 minuti, affinchè i risultati in termini di modulo di indentazione e durezza fossero attendibili.
Nel caso della lega Ni-49Fe nanocristallina, dai test di nanoindentazione effettuati in condizioni differenti di carico e tempi, è risultato evidente che né il modulo di Young né la durezza si conservano a causa, evidentemente, di una variazione microstrutturale della lega.
Nel paragrafo 5.7 saranno evidenziati i valori di E e H, relativi alla lega Ni-49Fe in condizioni di carico e tempi di nanoindentazione differenti.

3.2. Relazione tra meccanismi di deformazione per creep e crescita dei grani

Studi effettuati da Kottada e Chokshi su Ni nc elettrodepositato hanno messo in evidenza, in seguito a test di nanoindentazione con indentatore avente tip cilindrica, che l'aumento della taglia dei grani è fortemente dipendente dalla deformazione al creep.
In particolare, Mohamed e Chauhan affermano che la crescita dei grani è legata al verificarsi di determinati meccanismi di deformazione per creep e allo stress applicato sulla superficie del materiale.
Per quanto riguarda la tipologia di meccanismi di creep, anche da una simulazione dinamica molecolare effettuata su platino nc da Haslam et al, è stato verificato che la crescita dei grani è il risultato di una complessa interazione tra i 3 seguenti meccanismi: diffusione dei bg, slittamento dei bg, rotazione dei grani. Gli stessi giungono anche alla conclusione che l'aumento di taglia del grano è indotta da un processo che consiste in emissione di dislocazioni e contrazione dei bordi di grano. In particolare, sulla base di quanto confermato anche da Gollapudi, l'indentatore a causa delle elevate tensioni residue induce una rotazione dei grani per accomodare le tensioni. In questo modo i grani coalescono e a quel punto gli stessi permettono anche il movimento delle dislocazioni generate dai bordi di grano. Queste ultime slittano verso un grano più grande e vengono assorbite da bordi di grano che incontrano durante il loro movimento.
Tale fenomeno di crescita è indotto dall'applicazione di uno stress in grado di provocare l'emissione di dislocazioni extra a partire dai bordi di grano stessi.
Affinchè tutto ciò sia possibile, è necessario che lo stress applicato sul materiale sia superiore ad un valore di soglia, al di sotto del quale non avviene rilascio di dislocazioni. I bordi di grano, secondo questo processo, diminuiscono la loro dimensione provocando quindi un aumento della taglia dei grani.

In termini di meccanismi di deformazione, gli autori giungono alla conclusione che la deformazione per creep, per tutti i materiali nc tra cui le leghe nc Al, oggetto di studio di Gollapudi, sia il risultato di un processo di coble creep, movimento delle dislocazioni e rotazione dei grani. È bene specificare che un ulteriore risultato, degli studi effettuati dagli stessi autori sul materiale di Al nanocristallino, ha portato a definire la presenza del solo meccanismo di deformazione di Coble per bassi stress applicati o basse deformazioni.
Quanto affermato da Gollapudi, nel caso della lega nc Ni-49Fe può essere verificato semplicemente controllando che il materiale incrudisca in seguito al processo descritto. Il problema sorge perché leghe come quella di Ni-49Fe hanno taglia di grani < 20 nm e per tali materiali è necessario tenere in considerazione la validità della legge di Hall Petch inversa: per materiali con taglia di grani pari a 7-9 nm, come la lega in esame, non è registrato alcun aumento di durezza. Questo però non esclude la generazione di dislocazioni nel materiale in seguito a deformazione.
Mediante fenomeni di coalescenza dei grani e di generazione delle dislocazioni (definite come bordi di grano a basso angolo) il materiale potrebbe acquistare la capacità di deformarsi plasticamente.
Proprio per le motivazioni spiegate, nel caso dalla lega Ni-49Fe nanocristallina, non è possibile definire a priori un meccanismo di deformazione predominante.
Questo perché per temperature di deposizione del Ni-49Fe nanocristallino fino a 50°C, i processi di nucleazione e crescita avvengono in modo spontaneo ma nel momento in cui ciascun film elettrodepositato è estratto dal bagno elettrolitico, nel materiale sorgono delle tensioni residue che sono tanto più elevate quanto la taglia dei grani è piccola: i film di lega Ni-49Fe nanocristallina ottenuti per elettrodeposizione sono caratterizzati da uno stato di tensione estremamente elevato.
Pertanto, sollecitando i grani mediante nanoindentatore, data l'elevata tensione residua è possibile che i grani tendano a ruotare, di angoli molto piccoli (tra 4% e 8%) per risolvere queste tensioni. Il meccanismo di rotazione è quindi provocato dall'utilizzo del nanoindentatore Berkovich. Essendo gli angoli di rotazione molto piccoli, la presenza del fenomeno di rotazione durante la fase di carico comporta il verificarsi di una sorta di rilassamento delle tensioni di natura elastica.
La presenza del fenomeno di rilassamento delle tensioni per la lega Ni-49Fe nanocristallina è confermata anche sui campioni della stessa lega ma sottoposti a trattamento di ricottura: il materiale in seguito a ricottura presenta un miglioramento della duttilità e questo significa che tale trattamento ha provocato la riduzione delle tensioni portando il materiale ad acquistare una componente plastica di cui prima era sprovvisto. È avvenuto quindi un accomodamento di tipo elastico.
In conclusione, per tutti i campioni di Ni-49Fe nanocristallini si verifica un fenomeno di rotazione, anche se di bassi angoli, per distendere le tensioni residue. Inoltre, durante la deformazione del materiale potrebbe avvenire la generazione di dislocazioni da parte dei bordi di grano e questo porta a supporre che gli ultimi stadi di creep, nel caso questo fenomeno si presentasse, possano essere coadiuvati da dislocazioni.
Sulla base delle analisi dei dati effettuate per la lega Ni-49Fe è emerso che i meccanismi di Coble o di Boundary Grain Sliding hanno una probabilità molto bassa di presentarsi. Secondo quanto espresso da Pollock [32], nelle analisi di indentazione effettuate su materiali come acciai e Nickel a temperatura ambiente, l'attività delle dislocazioni è associata all'energia di stacking fault (SFE) del materiale. Lo stesso associa a SFE la possibilità di emissione o di assorbimento delle dislocazioni da parte dei bordi di grano, in condizioni di applicazione di un carico costante: quando l'energia di stacking fault risulta essere favorevole, i bordi di grano diventano attivi ovvero emettono o assorbono dislocazioni.

In realtà, al contrario di ciò che afferma Pollock, in base alle teorie presenti fino ad ora relative alle dislocazioni e alle energie relative a questi difetti, l'attività dei bordi di grano non sembra dipendere dall'energia di stacking fault ma sicuramente dall'angolo relativo dei bordi di grano: i bordi di grano ad alto angolo sono quelli coinvolti. Dall'altro lato i bordi di grano a basso angolo sono da intendere come allineamento delle dislocazioni: affinchè tali difetti con piccolo angolo possano formarsi basta favorire il disallineamento dei reticoli mediante l'azione di dislocazioni che portano alla formazione di veri e propri gradini all'interno della microstruttura. Per tali motivi l'associazione di Pollock dell'attività delle dislocazioni e quindi dei bordi di grano all'energia di stacking fault potrebbe essere messa in dubbio poiché teoricamente l'SFE è caratteristica del cristallo e non dei bordi di grano: in funzione della composizione del cristallo ovvero dei differenti elementi di lega, tale energia assume valori differenti che però non influiscono sull'attività dei bordi di grano. Valori di energia diversi comportano una diversa sistemazione delle dislocazioni all'interno della microstruttura.
Nel caso della lega Ni-49Fe, sarebbe lecito poter pensare a differenti modalità di organizzazione delle dislocazioni in funzione di energie di stacking fault variabili ma questo potrebbe essere accettabile se il materiale fosse caratterizzato da una elevata densità di dislocazioni all'interno dei grani: i grani della lega hanno dimensione al massimo di 10 nm, una taglia decisamente piccola per poter contenere una grande quantità di dislocazioni e per permettere alle stesse di muoversi liberamente prima di raggiungere il bordo di grano opposto.
Quindi, considerata la ridotta dimensione dei grani, vi è la possibilità che in ciascuno di esso si possano generare massimo 2 o 3 dislocazioni le quali in poco tempo raggiungono il bordo di grano opposto: in questo modo l'attività relativa alle dislocazioni è esigua.
Inoltre, Pollock afferma che l'intensa attività delle dislocazioni porterebbe alla manifestazione di un fenomeno di incrudimento del materiale: nel caso della lega nc Ni-49Fe, la taglia dei grani ostacola il movimento prolungato delle dislocazioni e quindi per questo materiale l'incrudimento, ovvero la manifestazione di un flusso plastico, non può presentarsi.
I risultati ricavati dagli studi citati sono comunque anche utili per mettere in evidenza che tutte le teorie elaborate fino ad ora non possono essere applicate completamente a tutti i materiali, soprattutto ai materiali nanocristallini.

3.3. Parametri di creep

Una delle difficoltà riscontrate nello studio dei materiali nanocristallini e in particolare della lega Ni-49Fe nc, è la ricerca di parametri adeguati a definire il comportamento al creep del materiale. Questa complessità nasce dal fatto che alcuni parametri, come è avvenuto anche per i meccanismi di deformazione, sono stati presi in esame a partire da studi effettuati su metalli convenzionali (con taglia di grano > 100 nm) e proprio per questo, in certi casi, è stato possibile dedurre che non tutti erano in grado di modellizzare il creep per leghe metalliche nanocristalline.
Ciascun parametro, che si è tentato di calcolare per la lega Ni-49Fe, è frutto quindi di modelli o espressioni impiegati per descrivere le curve di creep oppure quelle di sforzo in funzione del tempo di prova.

3.3.1. Parametri A e B

Studi relativi al fenomeno di creep effettuati da Chudoba et al. su materiali nanocristallini, tra cui film di Al, hanno permesso di arrivare a definire un'espressione in grado di descrivere l'andamento della curva di creep, in condizioni di bassa temperatura, per ciascun materiale analizzato. Si tratta di una funzione su base logaritmica:

$$\Delta h = A \cdot ln(B \cdot t + 1) \qquad (3.1)$$

dove t è il tempo di mantenimento della forza applicata, sul campione, al suo valore massimo P, invece Δh indica la variazione dello sprofondamento del nanoindentatore in condizioni di massima forza applicata; A e B sono, infine, i parametri di creep da analizzare.
Per la lega Ni-49Fe nanocristallina, questi ultimi due parametri sono stati ricavati effettuando un fit logaritmico della curva sperimentale h vs t, essendo noti i valori di sprofondamento e tempo di mantenimento a carico costante.
Oltre che da h e dal tempo di mantenimento, questi due parametri, come messo in evidenza da Chudoba, risulterebbero essere dipendenti anche dalla temperatura, densità di dislocazioni e vettore di Burger. È però bene mettere già in evidenza che nel caso delle leghe Ni-49Fe non vi è alcuna dipendenza di A e B dalla densità delle dislocazioni poiché in condizioni As-deposited, la lega non presenta una densità elevata relativa alle dislocazioni.
Queste dipendenze verranno discusse nel capitolo successivo.
Ancora Chudoba et al. mettono però in evidenza che, a differenza di un test di creep convenzionale, l'espressione (3.1) tiene esclusivamente conto dell'andamento monotono crescente di h in funzione del tempo ma non considera il decremento dello sforzo per via del continuo aumento dell'area di contatto. Questo costituisce un vincolo ai fini di una precisa valutazione dei risultati che si ottengono dai test di nanoindentazione.

3.3.2. Parametro n: esponente di stress

Generalmente definito "stress exponent", il parametro n è stato calcolato a partire dall'espressione valida per il creep in un test di trazione [33]:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \sigma^n \tag{3.2}$$

Inoltre, per il test di nanoindentazione la velocità di deformazione e lo stress seguono la seguente relazione:

$$\dot{\varepsilon} \sim \frac{\dot{h}}{h} \qquad \sigma \sim \frac{P}{h^2} \tag{3.3}$$

dove P indica la forza massima applicata in fase di nanoindentazione, $\dot{h}$ denota lo sprofondamento istantaneo della punta del nanoindentatore all'interno del materiale.
Il parametro di creep n può essere calcolato a partire da fit di tipo "power-law" della curva relativa alla velocità di deformazione per creep in funzione del tempo.
Studi condotti da Li e Ngan su materiali metallici convenzionali come Al puro policristallino e Ni_3Al single-crystal, hanno permesso di definire la dipendenza dell'esponente di stress dalla profondità di indentazione: n assume valori vicini all'unità per bassi valori di displacement, al contrario lo stesso aumenta (anche fino a 100) con l'aumentare dello sprofondamento dell'indentatore.
Dal punto di vista dei meccanismi di deformazione, gli stessi associano bassi valori di n a meccanismi di diffusione. L'aumento dell'esponente di stress invece segna un rapido passaggio da un meccanismo diffusionale a uno che segue la legge di potenza, ovvero il climb di dislocazioni.
In funzione di quanto descritto per i materiali convenzionali, seguendo le stesse procedure indicate da Li, per lo studio della lega Ni-49Fe si è tentato di calcolare i valori di n nelle differenti condizioni di prova: i risultati saranno discussi nel successivo capitolo.
Inoltre, dai test di nanoindentazione effettuati su leghe Ni nc [34] è emerso che anche la velocità di carico ha una significativa influenza sul valore dell'esponente dello stress n. In particolare, gli autori Ma,Long et al. hanno dedotto che il parametro di creep n cresce, per le leghe Ni nc, con la velocità di applicazione del carico e la diminuzione del tempo di carico.
L'aumento dell'esponente di stress n implica così un aumento dello sprofondamento del nanoindentatore e quindi della deformazione per creep.

Dai test di nanoindentazione effettuati per la lega Ni-49Fe è emerso che il comportamento del parametro n in funzione della velocità di applicazione del carico potrebbe essere generalmente in linea con quanto detto per le leghe nc Ni: una spiegazione più approfondita sarà fornita nel prossimo capitolo.
Come già riportato precedentemente, la variazione di taglia dei grani nei materiali nanocristallini ha quindi ripercussioni anche sul valore del parametro di creep n: differenti valori di crescita dei grani in funzione del differente stress applicato portano ad ottenere diversi valori di n.

3.3.3. Parametro di fitting: p

Dagli studi effettuati sulla lega Ni-49Fe ed anche su altri materiali nanocristallini, non vi è ancora la certezza che le leggi classiche di creep possano essere applicabili anche ai materiali nanostrutturati. È proprio per questo motivo che nasce la necessità di calcolare il maggior numero di parametri di creep disponibili, come fatto fino a questo punto con n, A e B, sfruttando le leggi proposte per i nanomateriali o per le leghe metalliche convenzionali.
In funzione di quanto detto, la legge proposta da Wang [35] permette di definire il parametro p secondo l'espressione (3.4):

$$h(t) = h_0 + a(t - t_0)^p + kt \qquad (3.4)$$

Noti i valori di h_0 e t_0, che indicano rispettivamente lo sprofondamento e il tempo iniziali di applicazione della forza massima sul campione, tramite fit effettuato sulla legge appena descritta, è possibile ricavare i valori relativi a p in funzione delle differenti condizioni di test.
La variabile p non è classificabile come parametro di creep ma come parametro di fitting, insieme alle variabili a, k, t_0, k_0.
L'espressione (3.4) è stata impiegata da Wang per lo studio del comportamento al creep relativo a leghe nanocristalline di Ni: la stessa è stata considerata per il test di indentazione su campioni di lega nc Ni-49Fe con lo scopo di riuscire a delineare una legge che permettesse di descrivere la variazione di h in funzione del tempo. Il risultato è stato quello di aver ottenuto, per ciascun campione, una curva di creep meno rumorosa rispetto a quella ottenuta dai dati sperimentali.

3.3.4. Parametro P

La scarsità di informazioni ed i risultati ottenuti fino ad ora permettono di ribadire la difficoltà nel calcolo di parametri di creep per i test di nanoindentazione rispetto a quelli ottenuti da test convenzionali, come quelli di trazione. Per questo motivo si è tentato di definire altre variabili, differenti dai parametri di creep come quelli descritti precedentemente: le stesse potrebbero comunque aiutare ad interpretare i risultati relativi ai meccanismi di deformazione attivati dalla nanoindentazione.
Goodal e Clyne [36] evidenziano l'utilizzo di un parametro P in grado di quantificare il grado di deformazione del materiale sottoposto a nanoindentazione. Gli stessi definiscono P non in termini di parametro di creep fondamentale, ma come un numero che indica la tendenza del materiale a deformarsi con l'applicazione di una forza costante imposta dal nanoindentatore. Allo stesso è attribuita la seguente espressione:

$$P(t, \sigma) = \Delta h \frac{dh}{dt} \qquad (3.5)$$

Il numero P risulta essere quindi funzione dello sforzo applicato σ e del tempo di mantenimento t del campione al carico massimo imposto: l'espressione mette in evidenza come vi sia dipendenza dal prodotto tra la variazione dello sprofondamento Δh e il gradiente della curva di creep in prossimità dello snervamento. L'unità di misura attribuita a tale parametro è espressa in m^2/s.

Secondo gli autori, ad un valore di P basso potrebbe essere associata una scarsa estensione della deformazione del materiale; viceversa, un elevato valore del numero P indicherebbe che la deformazione del materiale, in seguito all'applicazione di un carico costante tramite indentazione, risulterebbe essere significativa.
In funzione di quanto spiegato, sfruttando la relazione (3.5), il parametro P è stato calcolato anche per la lega Ni-49Fe nanocristallina: l'idea è stata quella di tentare di quantificare, seppur in modo approssimativo, la deformazione indotta dal test di nanoindentazione.

3.4. Spostamenti e tempi caratteristici

Nell'ipotesi di presenza di fenomeno di creep in seguito al test di nanoindentazione, uno degli obiettivi dello studio del materiale è stato quello di riuscire ad individuare le condizioni ottimali per il raggiungimento di uno stato stazionario di creep.
Pollock per lo studio del comportamento a deformazione di materiali [32], come il Nickel "coarse grained" in condizioni di indentazione, ha delineato un'espressione che potesse descrivere la variazione della velocità di deformazione in funzione dello spostamento considerando la dipendenza di queste due variabili dal tempo e spostamento caratteristici: si tratta di due parametri, rispettivamente definiti con t_c e δ_c che indicano l'inizio di uno stato stazionario di creep.
Lo stesso infatti ha registrato per la lega di Ni, considerando valori di tempo e spostamenti molto maggiori di quelli caratteristici, il raggiungimento di un valore di creep strain rate pressocchè costante.
Le ipotesi effettuate da Pollock hanno quindi costituito la base per ricavare gli stessi parametri nel caso della lega Ni-49Fe: si tratta di una situazione che sicuramente in termini microstrutturali diverge da quella considerata nell'articolo citato, pertanto molteplici considerazioni effettuate dall'autore non sono state impiegate per spiegare il fenomeno di deformazione della lega di Ni contenente il 49% in peso di Fe sottoposta a nanoindentazione.
L'espressione (3.6) ha permesso quindi di ricavare i due parametri caratteristici:

$$ln\frac{\dot{\delta}}{\delta} = -lnt_c + \frac{\delta_c^2}{2\delta^2} \tag{3.6}$$

dove $\dot{\delta}$ rappresenta la variazione istantanea di spostamento del penetratore invece δ indica lo sprofondamento della punta del nanoindentatore all'interno del materiale.
Noti pertanto i valori di variazione istantanea di spostamento e di displacement sperimentali, i parametri caratteristici t_c e δ_c sono stati calcolati a partire dall'intercetta della curva rappresentata.

4. Curve P-h di carico

Importanti informazioni relative al comportamento a deformazione di un materiale sottoposto a indentazione possono essere ricavate anche a partire dall'analisi delle curve di carico P vs h. Sulla base del lavoro di Loubet et al., anche per la lega Ni-49Fe nanocristallina si è tentato di fittare le curve P-h in differenti condizioni di carico e tempi, prima del raggiungimento del carico costante.
In particolare, Loubet afferma che, supponendo il comportamento plastico del materiale metallico, durante la fase di carico la curva P-h può essere descritta dalla relazione:

$$P = k \cdot h^n \tag{4.1}$$

dove k e n indicano i due parametri caratteristici rispettivamente di una costante e dell'esponente di stress n, per ogni condizione differente di test.
Gli stessi autori però hanno anche definito che, nel caso di un materiale elastoplastico, la legge appena citata (1.4) può essere modificata considerando una relazione tra la variazione di forza P ed il quadrato dello sprofondamento dell'indentatore. L'espressione risultante è:

$$P = k_{eq} \cdot h^2 \tag{4.2}$$

dove k_{eq} indica un parametro costante del materiale elastoplastico fortemente dipendente dalle proprietà intrinseche del materiale ovvero dal modulo di Young E, modulo di Poisson, parametro di plasticità Y e da parametri geometrici relativi al campione.
Loubet et al. hanno messo in evidenza però la necessità di dover verificare la veridicità di tali leggi per descrivere l'andamento P-h in fase di carico.
A tale scopo sono stati messi in evidenza quattro possibili metodi di verifica. Si tratta sostanzialmente di fittare i dati di P e h in differenti modalità per poi ricavare i valori di n e k, che rappresentano rispettivamente l'esponente e la pendenza delle curve di carico che si ottengono. A questo punto lo scopo è verificare che, per le quattro modalità di rappresentazione, i risultati ottenuti nelle stesse condizioni di carico e tempi siano all'incirca uguali ai valori di n e k ottenuti dall'espressione (4.2).
I possibili metodi di fit dei dati proposti da Loubet et al. sono:

1. P/h vs h;
2. $\sqrt{P}$ vs h;
3. log P vs log h;
4. dP/dh vs h.

Dopo aver effettuato le dovute rappresentazioni, gli autori hanno concluso che non tutti i metodi proposti sono adatti per descrivere la validità della legge (4.2): in particolare solo il fit di tipo 1 e quello di tipo 3 permettono di restituire dei valori di k e n affidabili. I rimanenti metodi sono maggiormente utili invece solo per mettere in evidenza la deviazione dei dati sperimentali dall'andamento ideale della legge che esprime la proporzionalità tra P e il quadrato di h. In particolare la rappresentazione dP/dh vs h è risultata essere poco utilizzabile a causa dell'elevata sensibilità al rumore da cui sono affetti i dati di carico P e di spostamento h.
Un ragionamento analogo è stato effettuato per la lega Ni-49Fe: i risultati che ne sono derivati in termini di affidabilità dei metodi di rappresentazione concordano perfettamente con le osservazioni fatte da Loubet per i materiali elastoplastici sottoposti a indentazione di tipo Vickers. Nella sezione successiva saranno mostrati i risultati, ottenuti dalle differenti rappresentazioni, relativi alla lega Ni-49Fe.

5. Elaborazione dei dati e risultati

I test di nanoindentazione, considerati per questo lavoro di tesi e per lo studio della lega nanocristallina Ni-49Fe sono stati eseguiti in condizioni di carichi e tempi di mantenimento differenti: i risultati saranno messi in evidenza in questo capitolo.

5.1. Test di nanoindentazione condotti a carichi differenti

Questo studio è iniziato con l'analisi dei dati ottenuti da test di nanoindentazione su campioni di lega Ni-49Fe con spessore di 200 um, imponendo 3 differenti carichi massimi rispettivamente di 1mN, 5mN e 10mN. È bene specificare che sui dati forniti da ogni test, è stato necessario effettuare la correzione relativa al fenomeno di thermal drift seguendo le modalità discusse precedentemente. Le condizioni in cui i testi di nanoindentazione sono stati effettuati sono così riassunte:

- spessore di ciascun campione: 200um;
- velocità di carico/scarico: 50 uN/s;
- forze massime applicate P_{max}: 1mN, 5mN, 10mN;
- holding time: 300 s.

Per ogni forza massima applicata, il test di nanoindentazione è stato effettuato su 10 campioni restituendo ogni volta i valori di sprofondamento, carichi applicati istante per istante, modulo elastico di indentazione, durezza e ulteriori parametri tra cui il "thermal drift rate". Proprio a causa di quest'ultimo, è stato necessario effettuare una prima selezione dei dati escludendo le prove per le quali il valore di thermal drift rate risultava essere superiore a 0.03 nm/s, valore elevato che avrebbe causato un errore troppo grande nel calcolo del modulo di indentazione restituito dal test. La correzione è stata perciò eseguita solo sui campioni così denominati:

- P_{max}= 1mN:
  - Sample 00;
  - Sample 02;
  - Sample 03.
- P_{max}=5mN:
  - Sample 02;
  - Sample 03;
  - Sample 04;
  - Sample 08;
  - Sample 09.
- P_{max}= 10mN:
  - Sample 03;
  - Sample 04;
  - Sample 08.

Di seguito saranno riportati i risultati ottenuti da test di nanoindentazione prima e dopo la correzione del thermal drift.

5.1.1. *Caso 1: applicazione carico P_{max}=1mN*

5.1.1.1. Curve P vs h

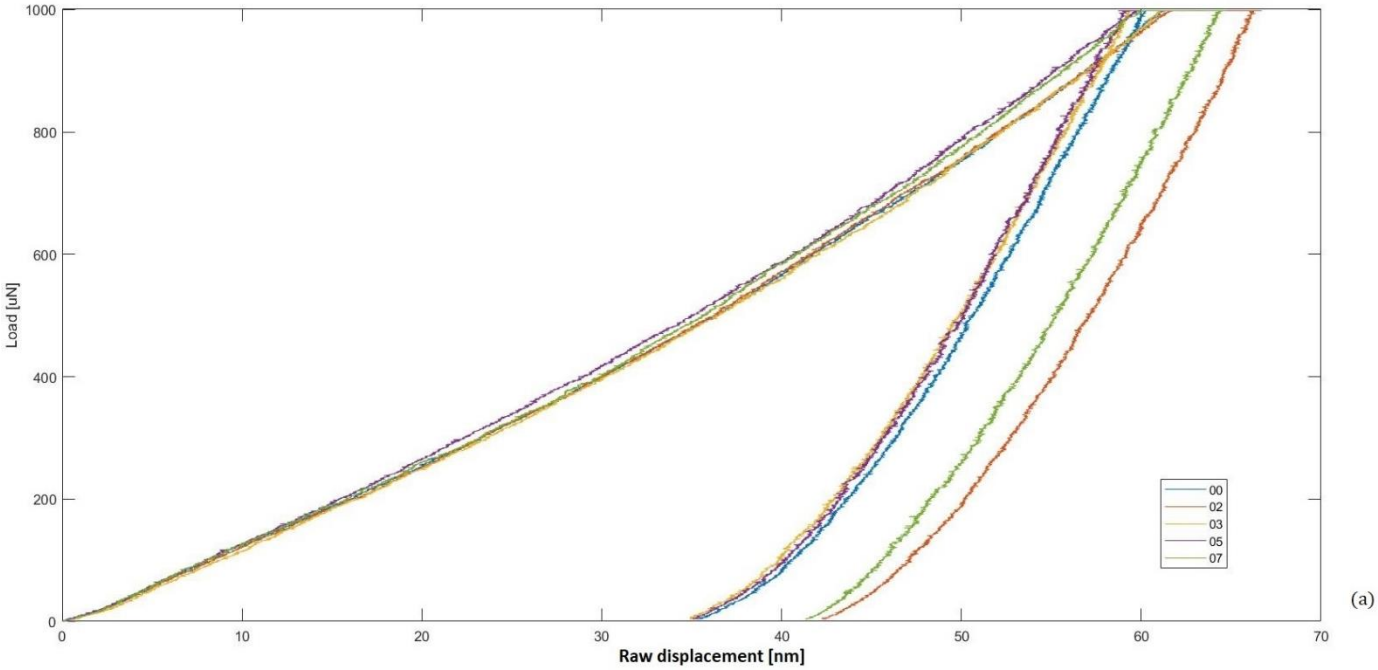


Figura 5.1 Curve P vs h per i dati sperimentali originali (a) e per i dati corretti dal thermal drift (b), ottenute da test di nanoindentazione in condizione di carico P massimo pari a 1mN.

5.1.1.2. Curve h vs t

La figura 5.2 (b), a differenza della fig.5.2 (a), permette di spiegare in modo più chiaro il motivo per cui i campioni 05 e 07 siano stati scartati in seguito al test di nanoindentazione: nonostante la correzione, l'andamento di h in funzione del tempo risultava essere ancora decrescente in condizioni di mantenimento del carico costante, condizione poco probabile secondo la teoria di creep.

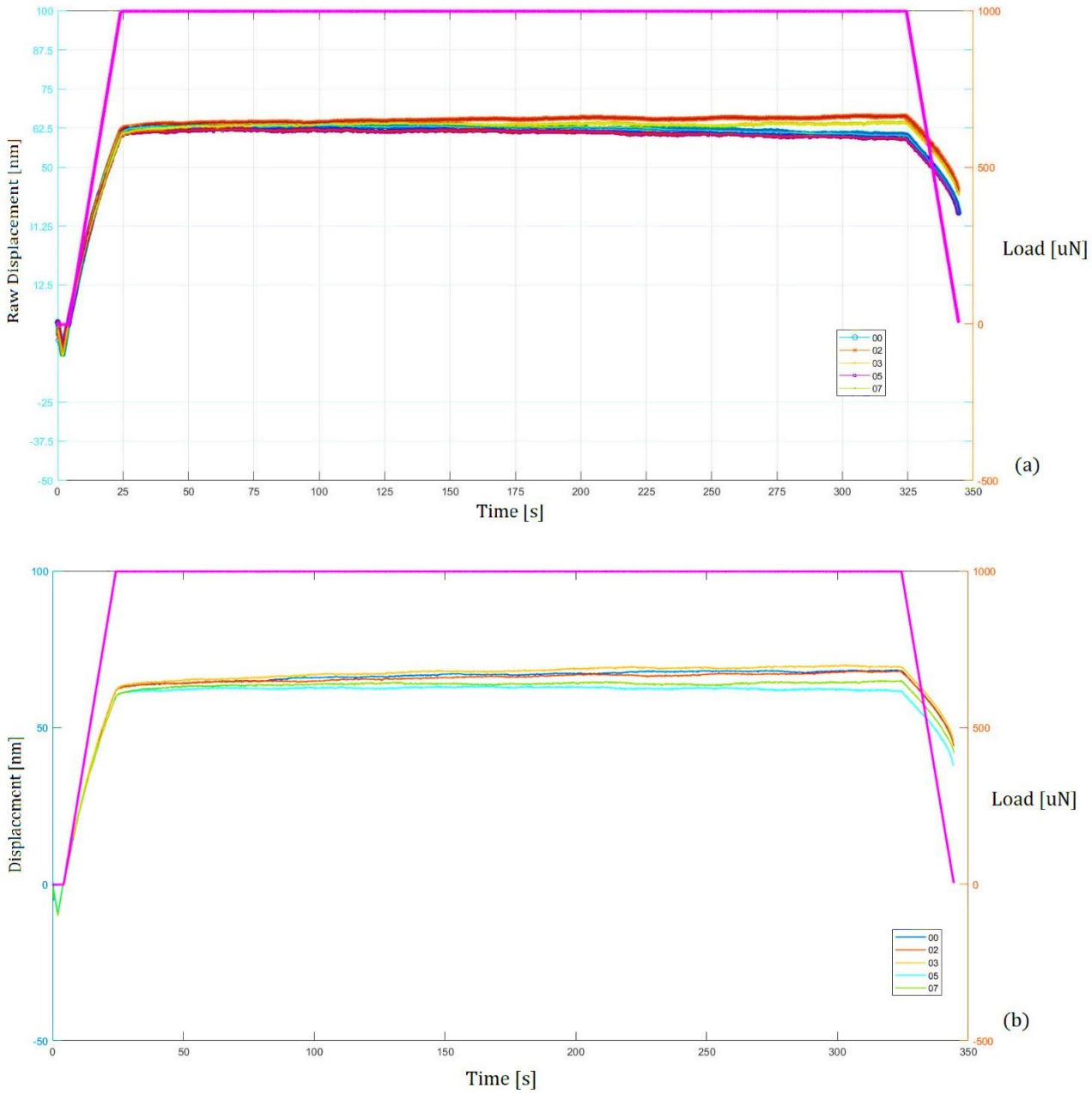


Figura 5.2 Curve h vs t per i dati sperimentali originali (a) e i dati corretti dal thermal drift (b), in condizioni di carico P massimo pari a 1mN.

5.1.1.3. Curve di creep

Per sintetizzare, vi è mostrata la curva di creep (Fig.5.3) relativa al solo campione 02, prima e dopo la correzione dal thermal drift: le curve relative agli altri campioni hanno all'incirca lo stesso andamento talvolta con zone di aumento e diminuzione di sprofondamento più marcate o più frequenti.

La figura 5.3 (c) mostra come l'espressione di Wang può, con affidabilità molto vicino a 1, fittare l'andamento sperimentale della curva di creep permettendo di eliminare il rumore che caratterizza i dati originali.

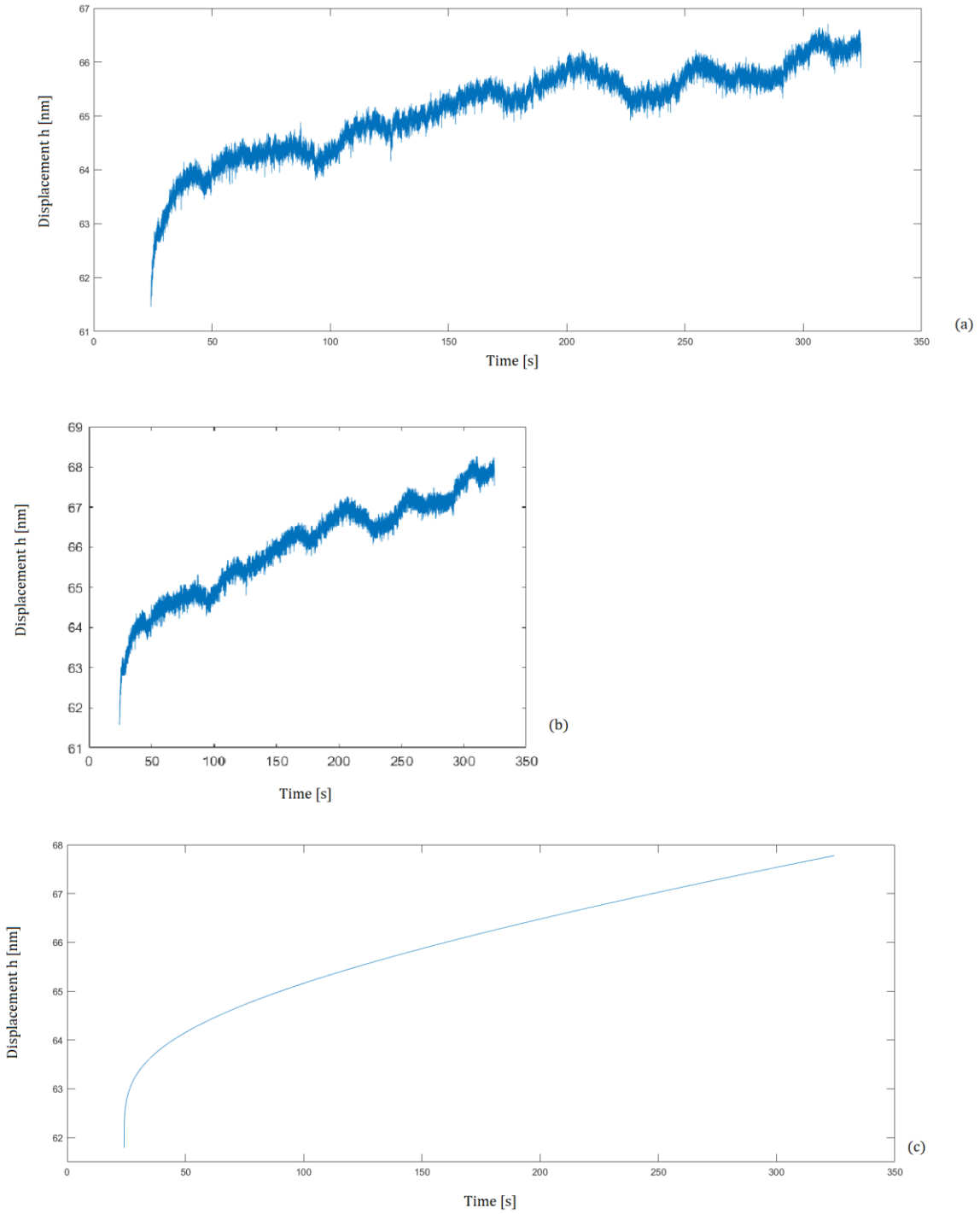
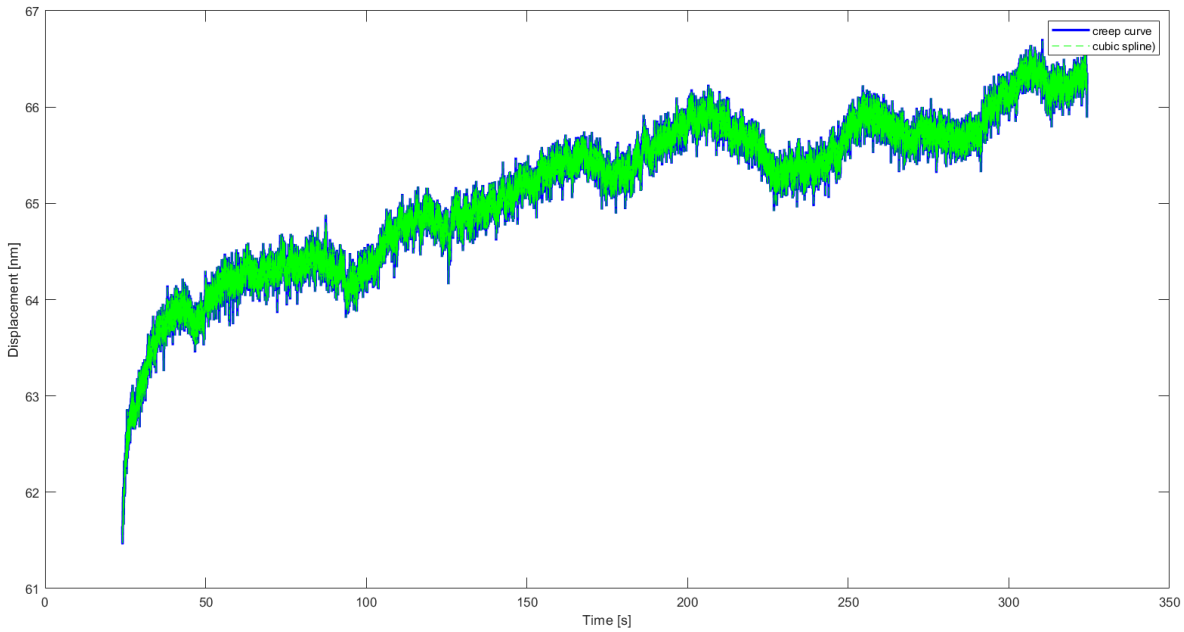


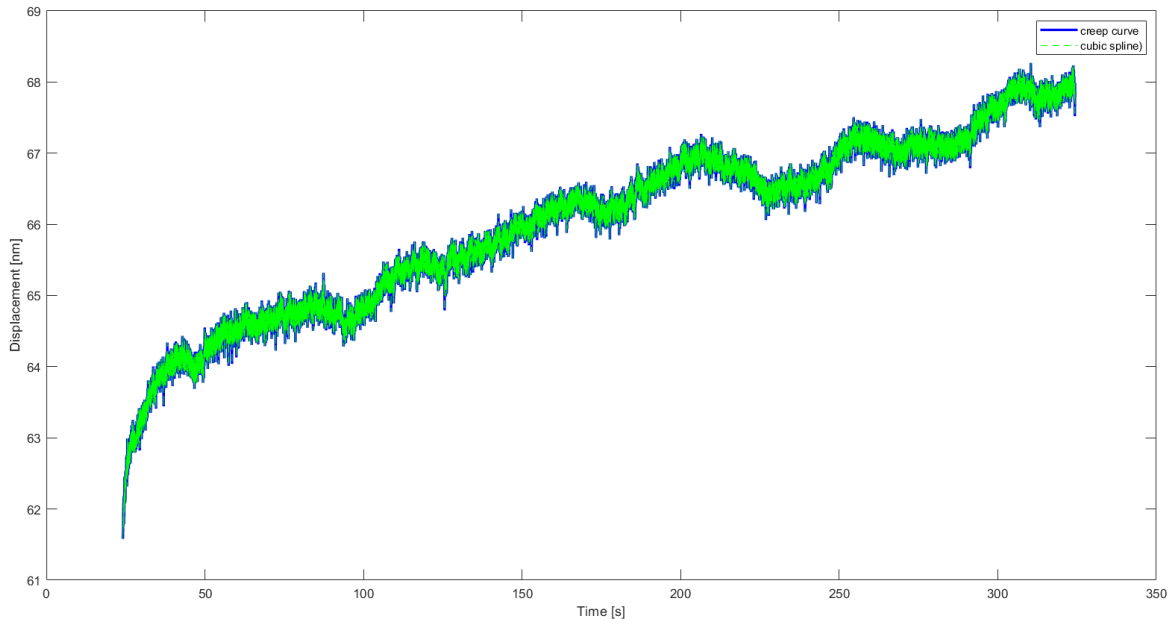
Figura 5.3 Curve creep per il campione 02 ottenute da test di nanoindentazione in condizioni di carico pari a 1mN, relative ai dati sperimentali originali (a) ed ai valori di sprofondamento corretti dal thermal drift (b). (c) Rappresentazione della curva di creep secondo la legge di Wang.

5.1.1.4. Interpolazioni mediante spline cubiche

L'impiego di una spline cubica (Fig.5.4), come forma di interpolazione della curva di creep, ha avuto lo scopo di provare a capire se l'espressione associata a questa funzione potesse essere un punto di partenza per ricavare un modello in grado di descrivere il fenomeno di creep, per tutti i campioni di leghe nanocristalline Ni-49Fe sottoposti a nanoindentazione. Quanto detto vale anche per i due successivi casi ovvero per carichi applicati pari a 5mN (Fig. 5.8) e 10mN (Fig. 5.12).



(a)



(b)

Figura 5.4 Curva di creep e curva di interpolazione con spline cubica, relative al campione 02 utilizzando i dati originali (a) e corretti dal thermal drift (b), in condizioni di carico pari a 1mN.

5.1.2. *Caso 2: applicazione carico P_{max}=5mN*

5.1.2.1. Curve P vs h

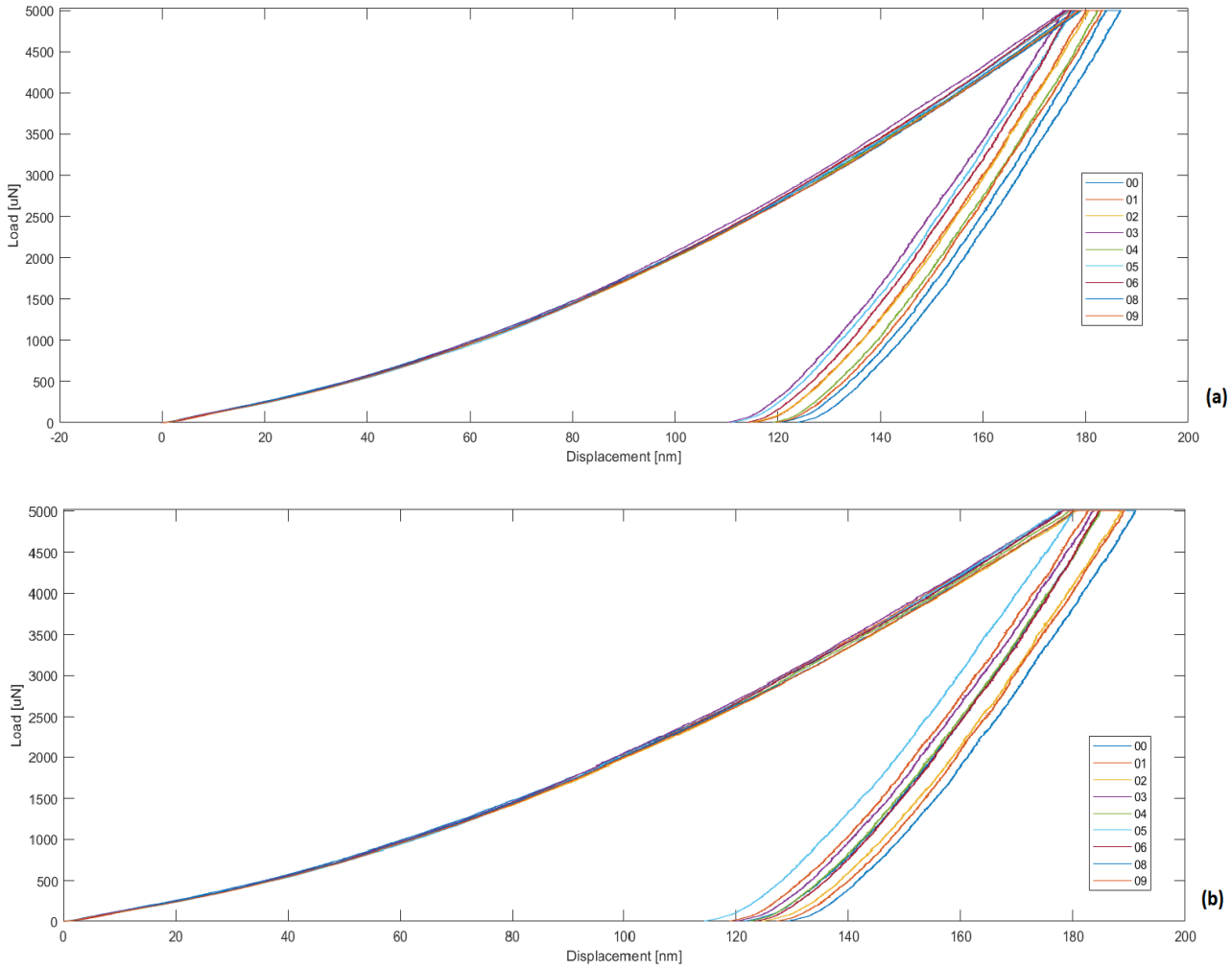


Figura 5.5 Curve P vs h: prova di indentazione condotta applicando un carico massimo pari a 5mN, considerando dati sperimentali originali (a) e dati corretti dal thermal drift (b).

5.1.2.2. Curve h vs t

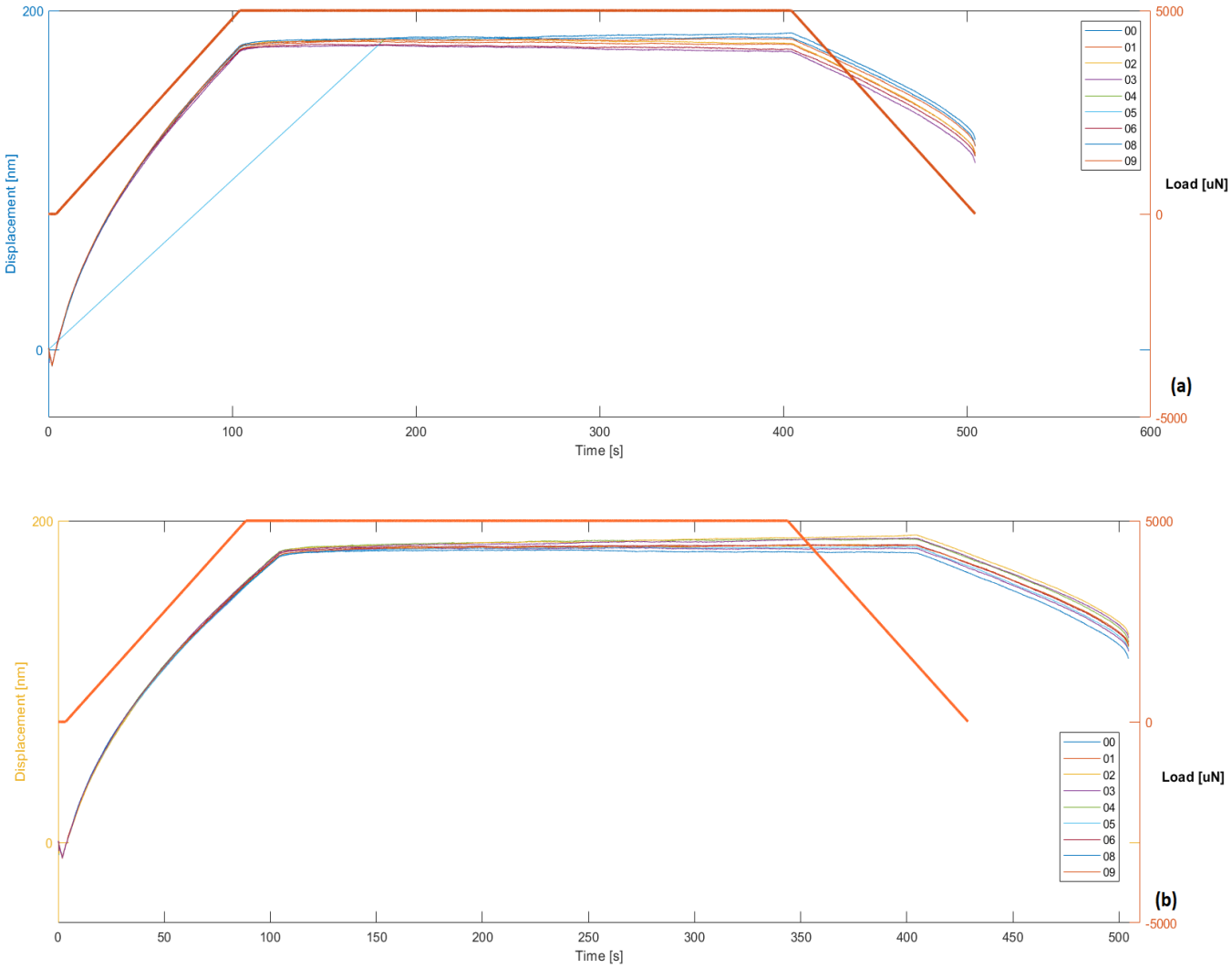


Figura 5.6 Curve h (sprofondamento della tip) vs tempo di test condotto in condizioni di carico pari a 5mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e i dati corretti dal thermal drift (b).

5.1.2.3. Curve di creep

Per sintetizzare, vi è mostrata la curva di creep relativa al solo campione 08, prima e dopo la correzione dal thermal drift: le curve relative agli altri campioni hanno all'incirca lo stesso andamento tranne alcune che presentano un andamento di sprofondamento nel tempo decrescente in condizioni di carico costante. I campioni che rientrano in questo ultimo caso, sono stati esclusi dai successivi calcoli per i parametri di creep.

Anche in questo caso, il fit di Wang per la curva di creep mette in evidenza come l'espressione, relativa alla variazione dello sprofondamento espressa dall'autore, permette l'eliminazione del rumore da cui sono affette le prime due curve (a) e (b).

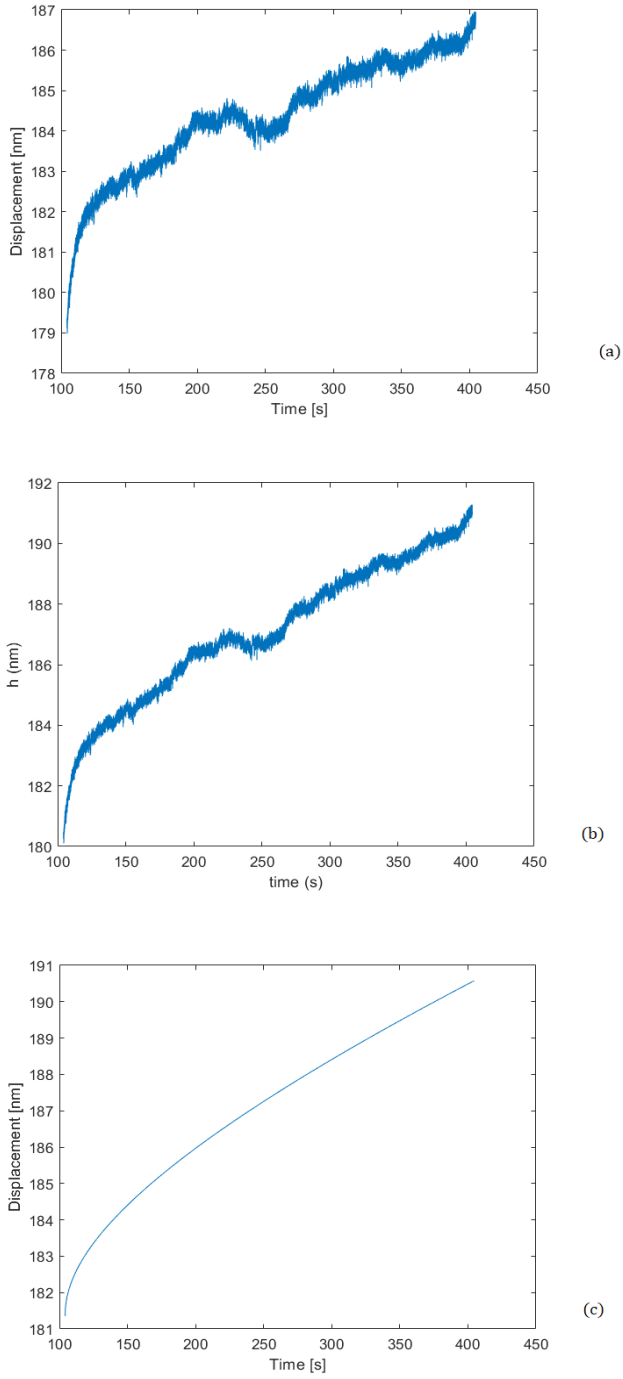


Figura 5.7 Curve di creep relative al campione 08, per test di nanoindentazione condotto applicando un carico massimo di 5mN, impiegando i dati sperimentali originali (a) e corretti dal thermal drift (b). Rappresentazione della curva di creep in funzione della legge di Wang.

5.1.2.4. Interpolazioni mediante spline cubiche

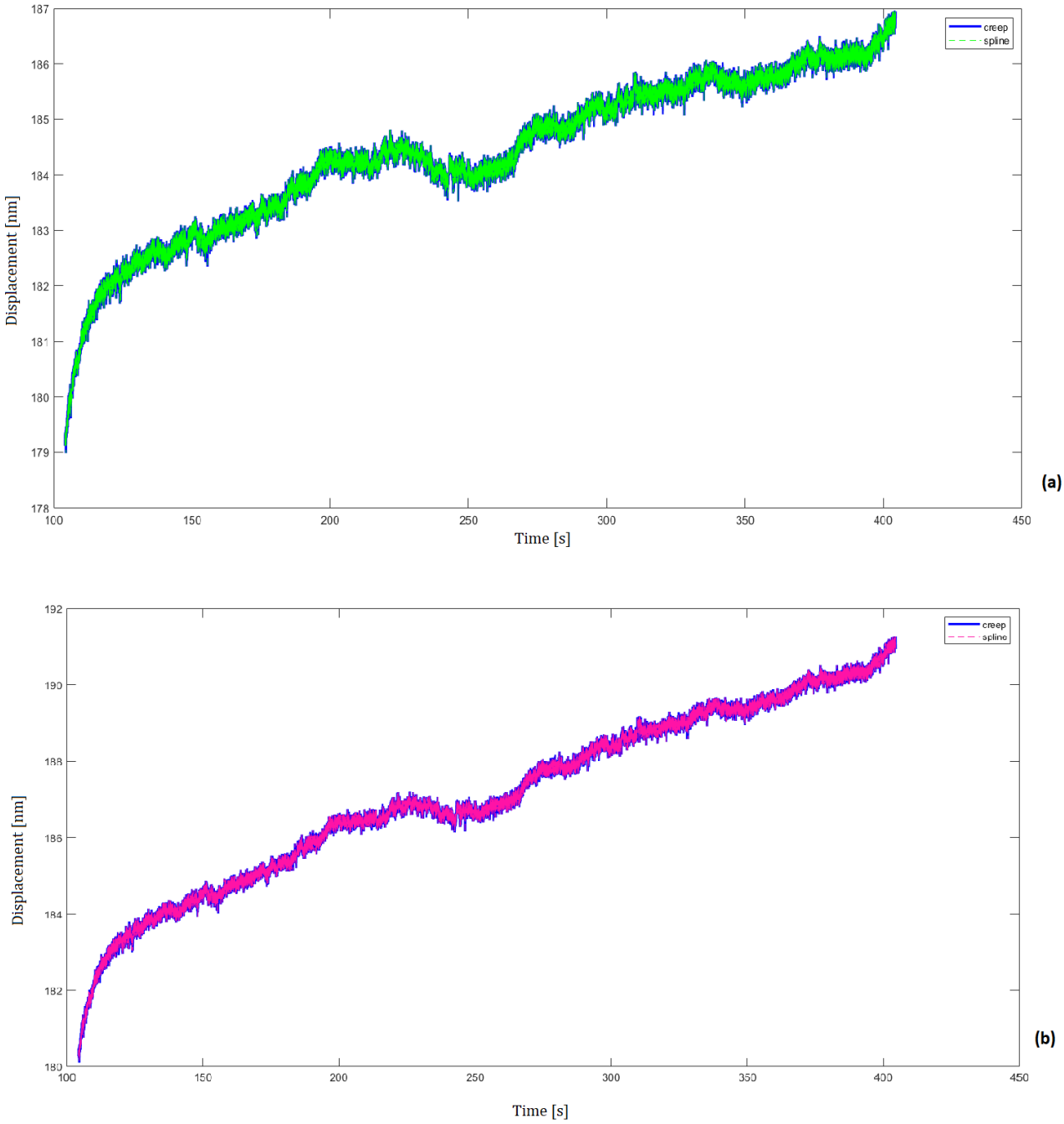


Figura 5.8 Curve di creep interpolate mediante spline cubica, relative al campione 08. I dati utilizzati sono quelli risultanti dal test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico pari a 5mN, tenendo conto della presenza (a) del thermal drift e successivamente della correzione dei valori di sprofondamento (b).

5.1.3. *Caso 3: applicazione carico P_{max}= 10mN*

5.1.3.1. Curve P vs h

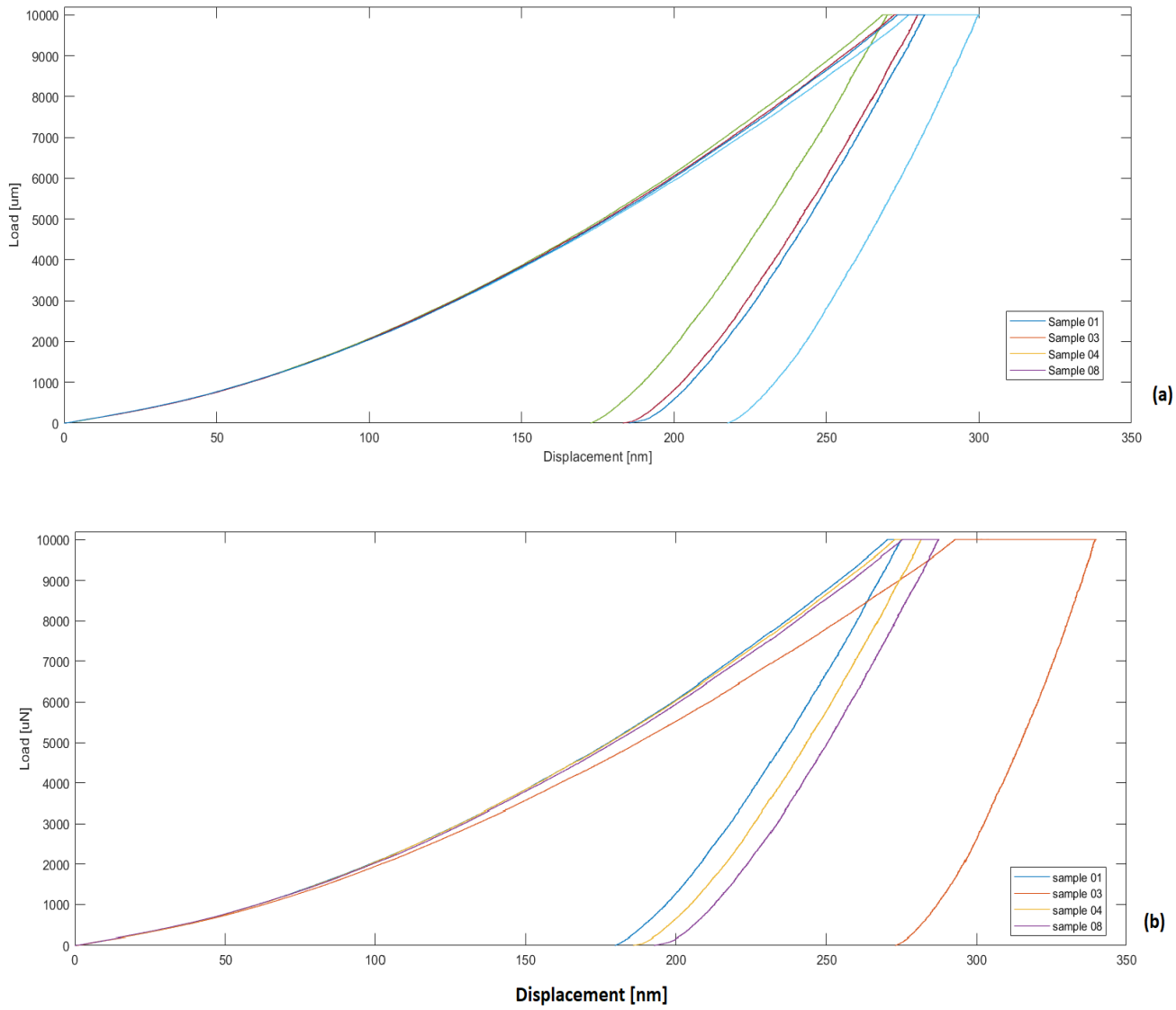


Figura 5.9 Curve P vs h ottenute dal test di nanoindentazione eseguito in condizioni di carico pari a 10 mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e quelli corretti dal thermal drift (b).

5.1.3.2. Curve h vs t

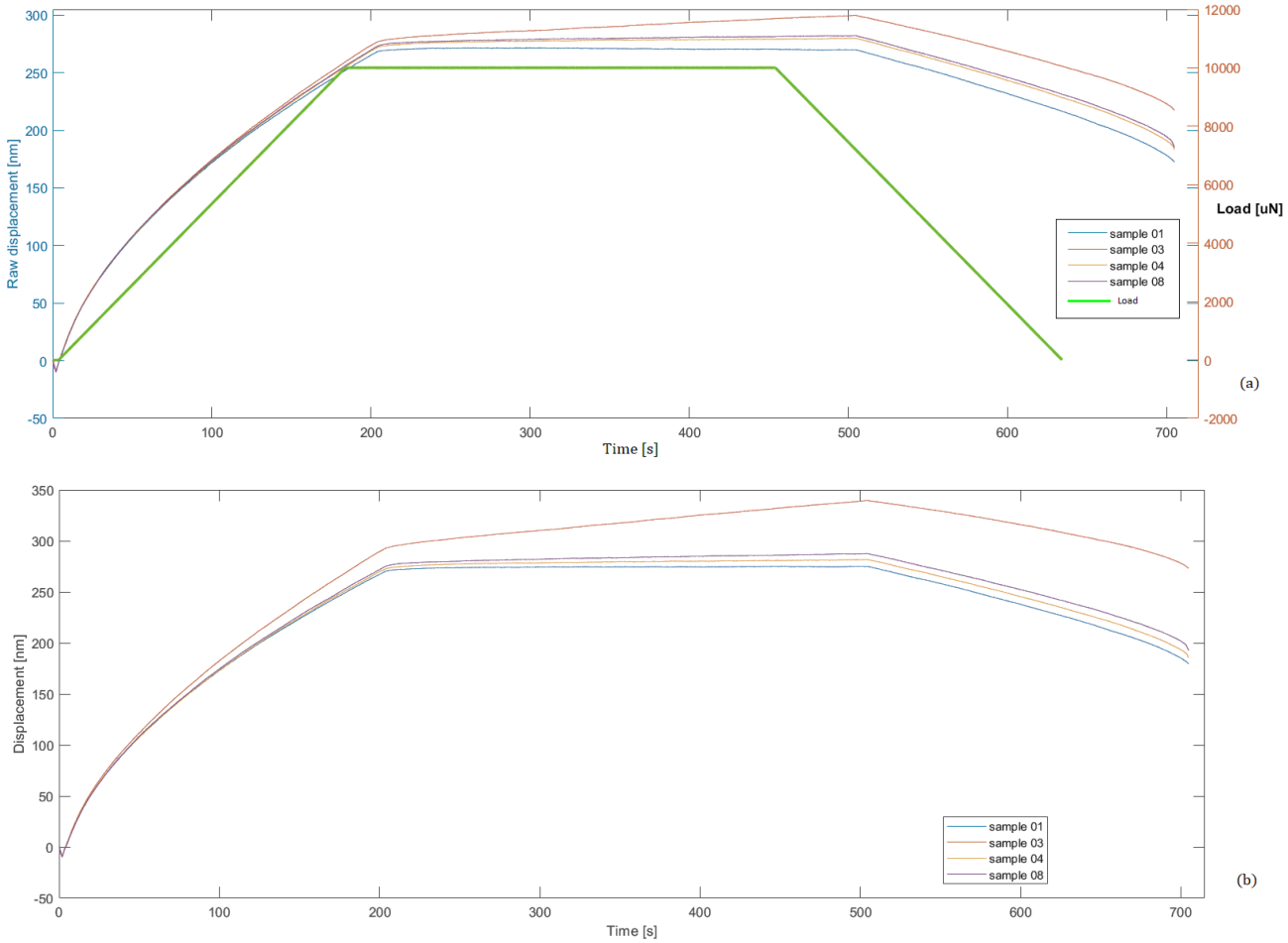


Figura 5.10 Curve displacement vs time per test di nanoindentazione eseguito in condizioni di carico pari a 10mN, considerando i dati sperimentali originali (a) e quelli corretti dal thermal drift (b).

5.1.3.3. Curve di creep

Per sintetizzare, vi è mostrata la curva di creep relativa al solo campione 08 (Fig. 5.11), prima e dopo la correzione dal thermal drift: le curve relative agli altri campioni hanno all'incirca lo stesso andamento eccetto alcune che presentano una variazione di h nel tempo decrescente in condizioni di carico costante. I campioni che rientrano in questo ultimo caso, sono stati esclusi dai successivi calcoli dei parametri di creep.

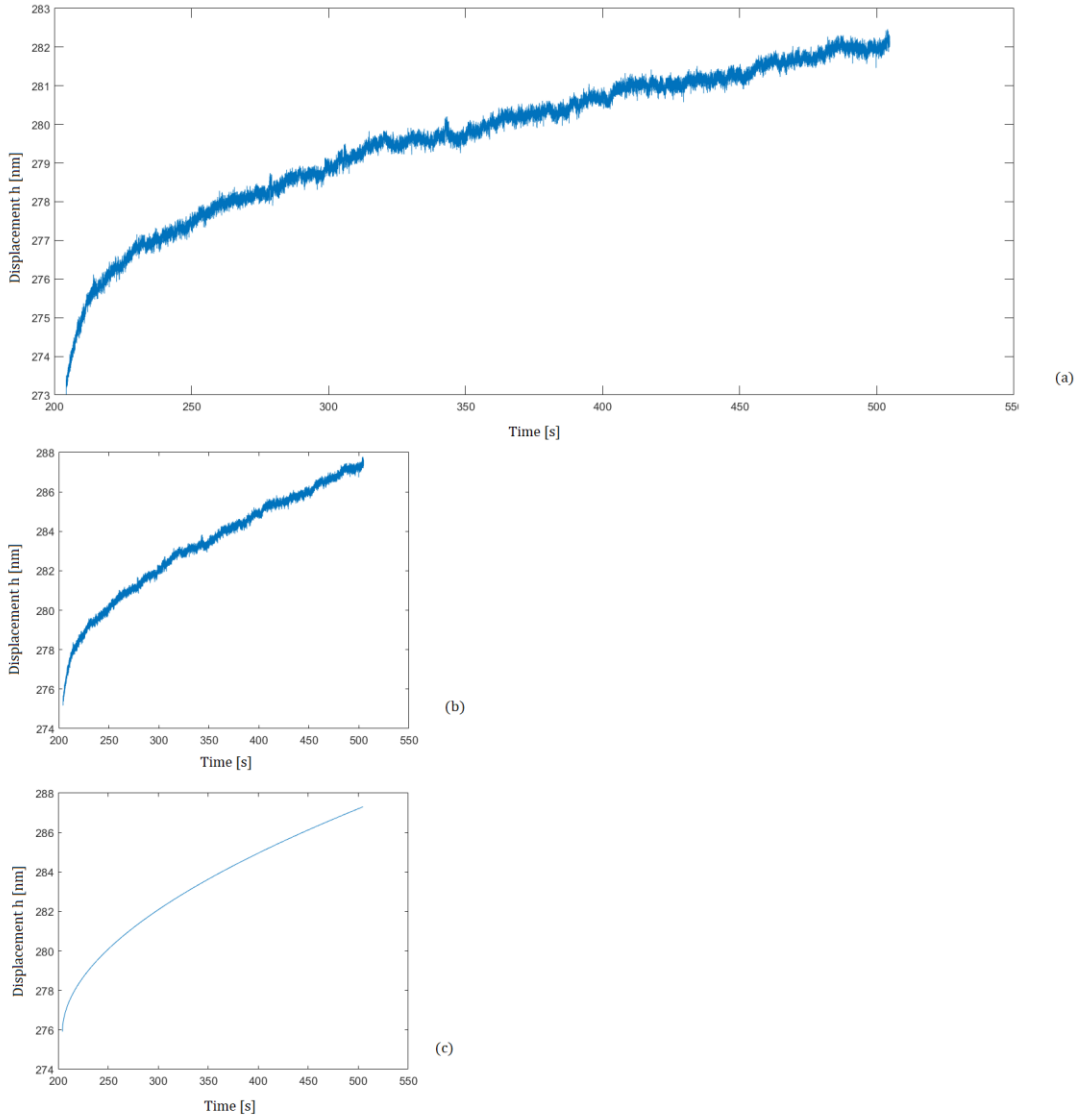


Figura 5.11 Curve di creep relative al campione 08, sottoposto a test di nanoindentazione in condizioni di carico massimo di 10mN. Le curve mostrate corrispondono all'impiego di dati sperimentali originali (a) e corretti dal thermal drift (b). Andamento della curva di creep secondo il fit di Wang (c).

5.1.3.4. Interpolazioni mediante spline cubiche

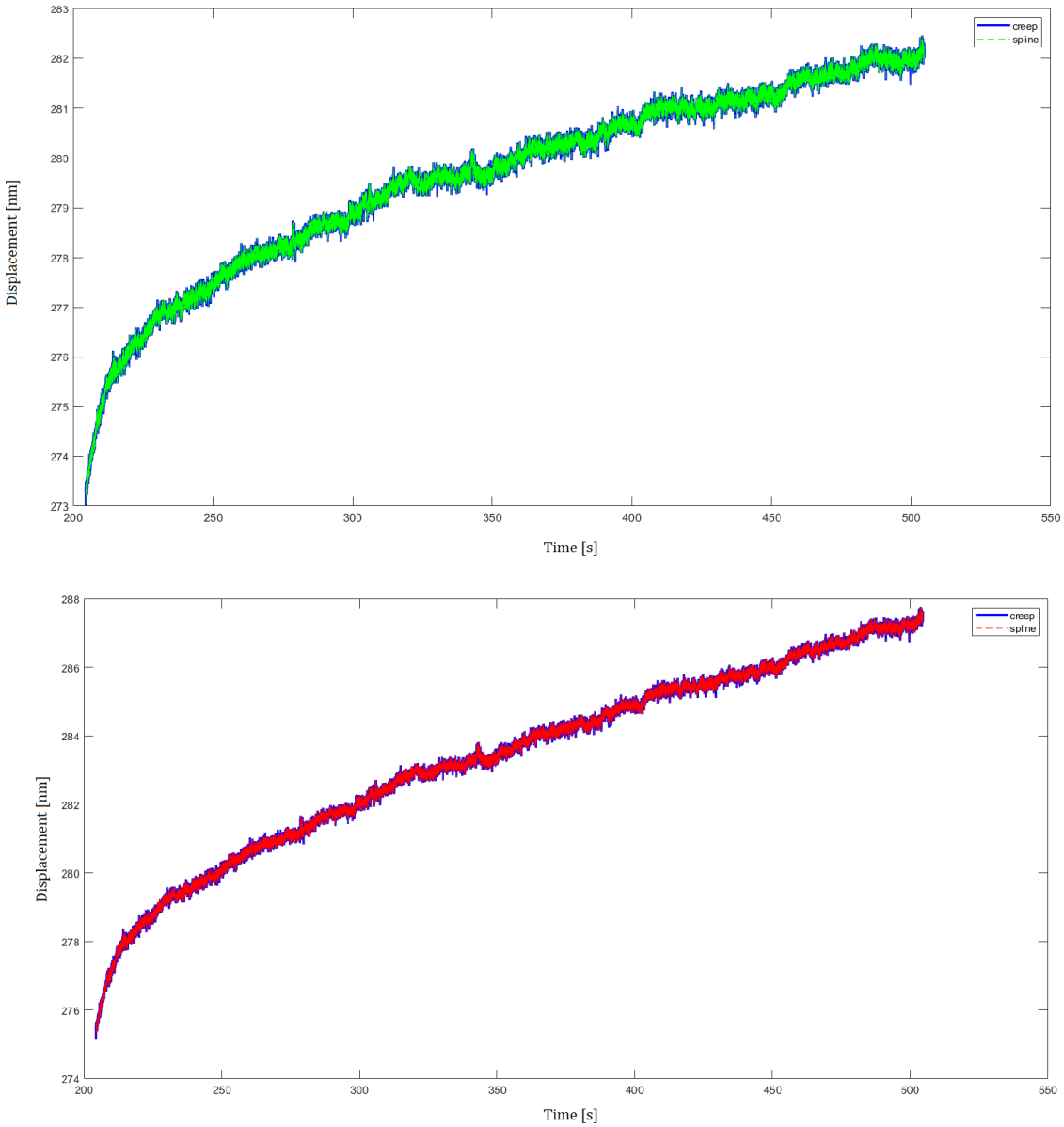


Figura 5.12 Interpolazione della curva di creep ottenuta da test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico di 10mN sul campione 08. Per questa interpolazione si è tenuto conto dei valori di displacement originali (a) e di quelli corretti dal thermal drift (b).

5.2. Curve di creep strain rate nel tempo per test di nanoindentazione eseguito a carichi differenti

Dal calcolo del creep strain rate effettuato a partire dai dati sperimentali, corretti dal thermal drift, è risultato un comportamento della velocità di deformazione in funzione del tempo poco chiaro al fine di evidenziare la possibile presenza di uno stato di creep stazionario. Per tale motivo, maggiore visibilità di tale stato può essere ottenuta considerando la derivata dell'espressione di Wang h(t) (Fig.13.5), come sarà poi chiarita nei paragrafi successivi.
L'errore associato a tale derivata può essere giustificato dal fatto che l'affidabilità del fit secondo la legge considerata è sufficientemente elevata poiché molto vicina a 1: quindi i risultati in termini di creep strain rate ottenuti dalla derivata risultano essere molto vicini a quelli reali.

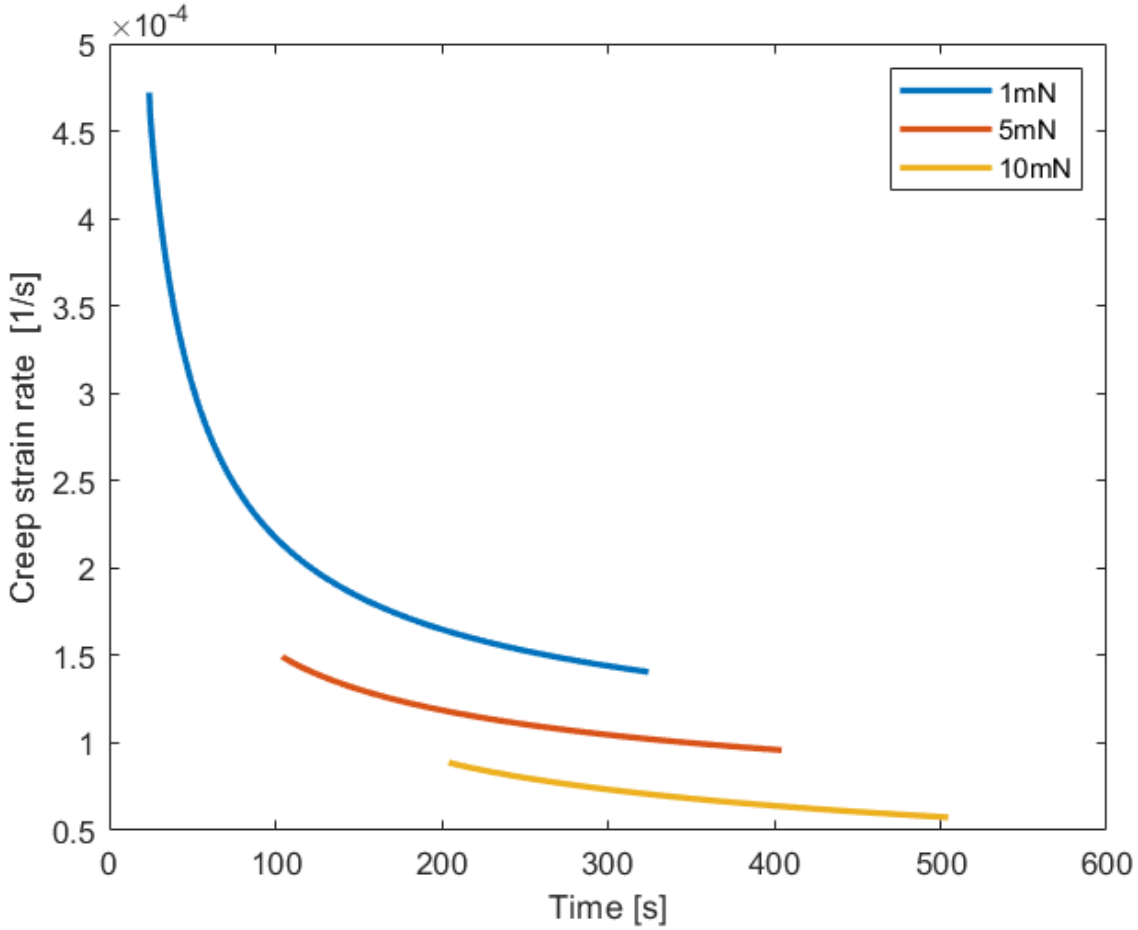


Figura 5.13 Variazione del creep strain rate, calcolata mediante la derivata dell'espressione di Wang, per test di nanoindentazione eseguiti a carichi differenti rispettivamente pari a 1mN, 5mN e 10mN.

5.3. Test di nanoindentazione condotti a tempi differenti

L'analisi della lega Ni-49Fe sottoposta a nanoindentazione ha visto anche lo studio di dati ottenuti da test di nanoindentazione condotti applicando una forza massima P_{max}=0.250N ma per tempi di test differenti, su campioni di spessore di 200 um. Per queste prove, i dati forniti su cui sono stati effettuati gli studi erano già corretti dal thermal drift.
Riepilogando, in questo caso le condizioni di test di indentazione sono state:

- Forza massima applicata P_{max}=0.250N;
- Tempi di test: 5', 10', 30';
- Spessore campione: 200um.

Per ogni intervallo di tempo, ciascun test è stato ripetuto su 4 campioni.

5.3.1. Caso 1: tempo di durata del test pari a 5'

5.3.1.1. Curve P vs h

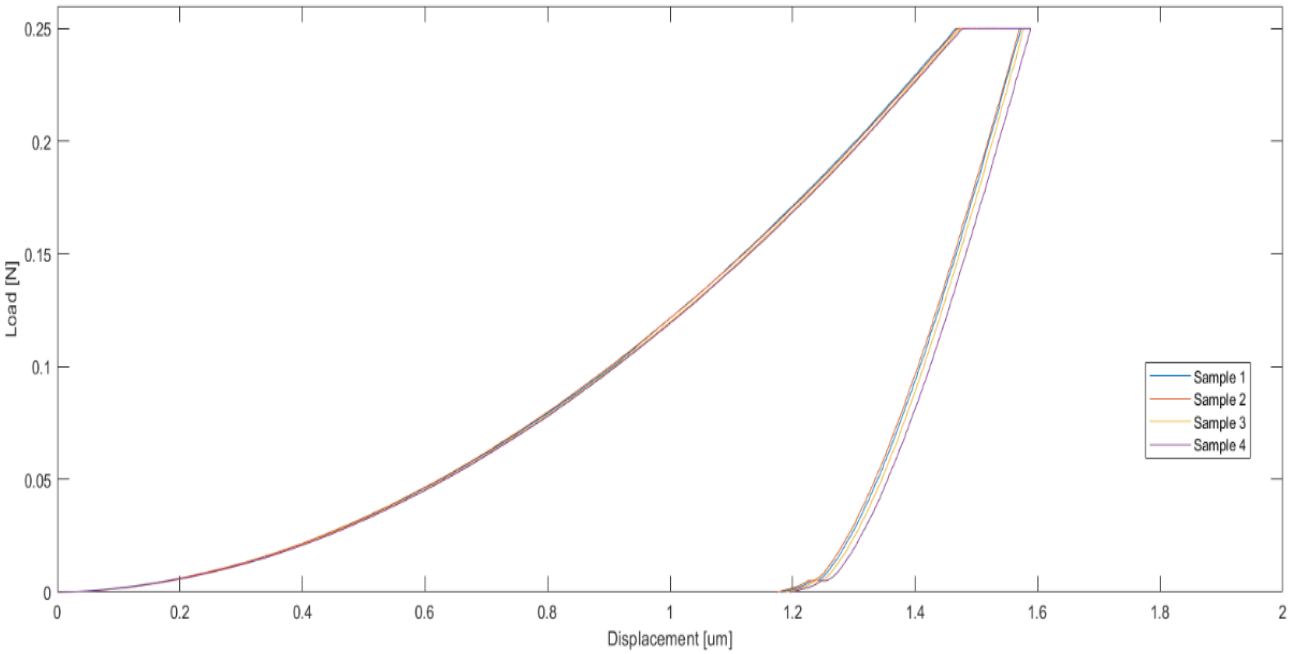


Figura 5.14 Curve relative alla forza applicata P rispetto allo sprofondamento dell'indentatore, per il test di nanoindentazione eseguito in condizioni di Pmax=250 mN, in un tempo pari a 5'.

5.3.1.2. Curve h vs t

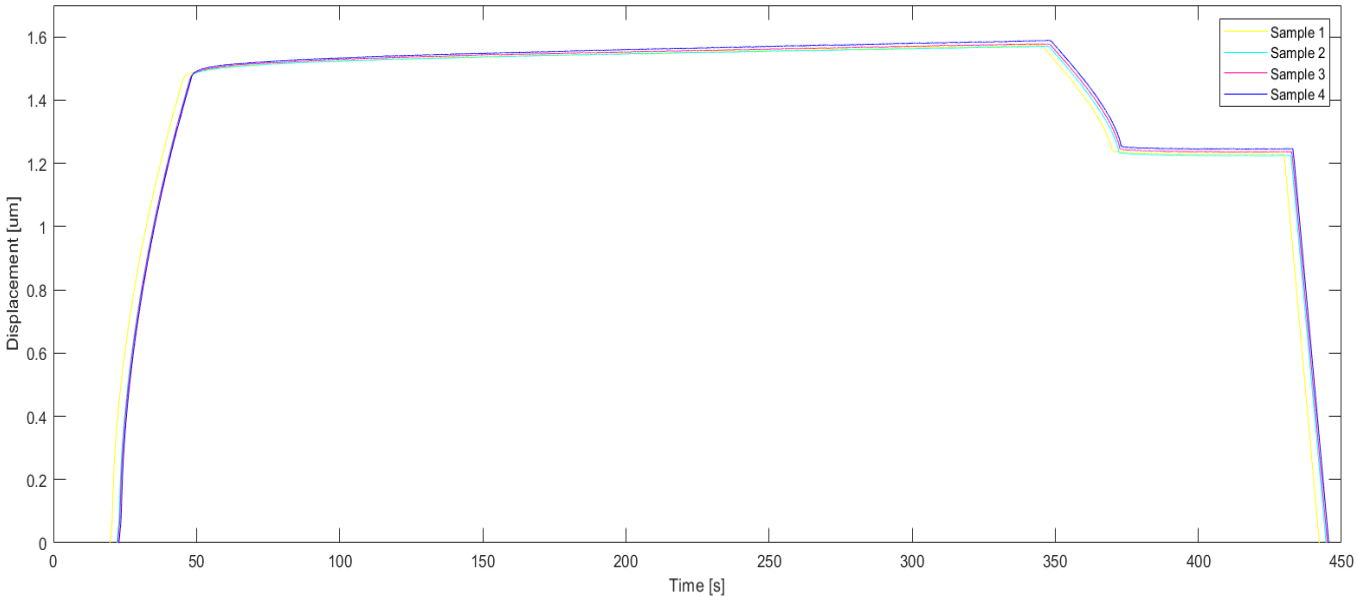


Figura 5.15 Curve sprofondamento h vs tempo relative ai test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250mN, in un intervallo di tempo pari a 5'.

5.3.1.3. Curve di creep

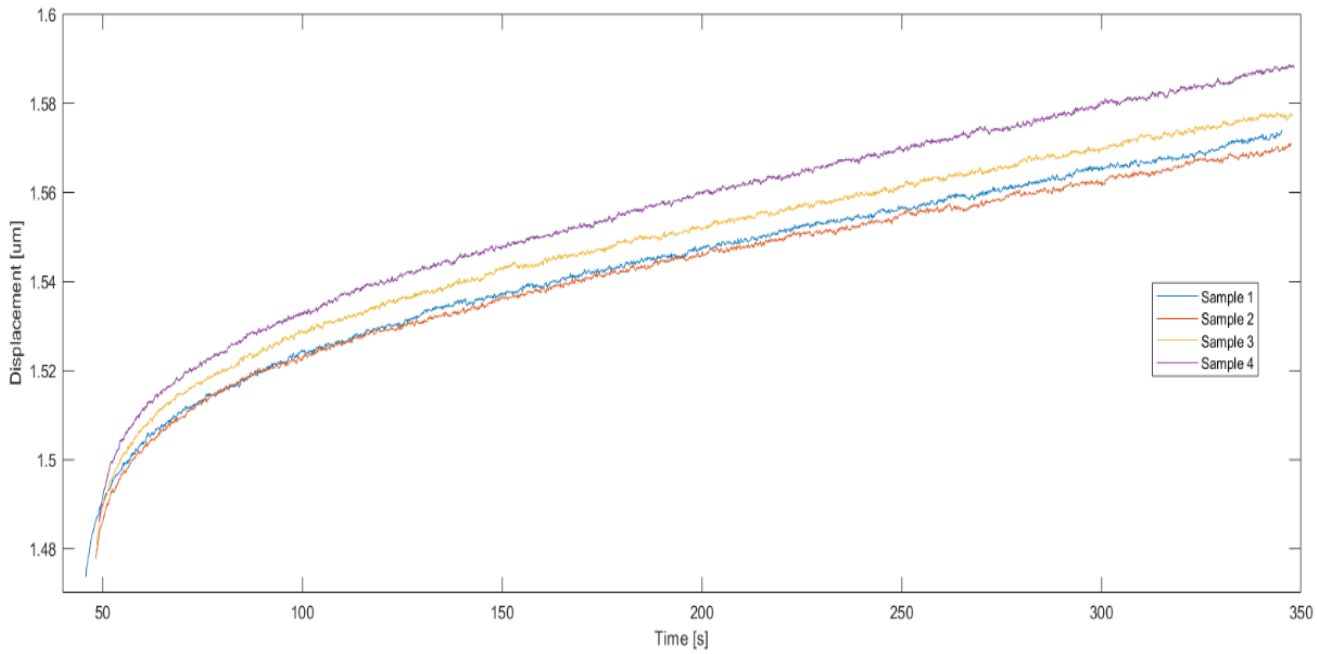


Figura 5.16 Curve di creep, risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250mN, per un tempo pari a 5'.

5.3.1.4. Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica

Per semplificare, di seguito è riportata la curva di creep e l'interpolazione soltanto per il campione 1 (Fig.5.17). I risultati per i successivi campioni, nelle stesse condizioni di nanoindentazione, sono analoghi a quello mostrato.

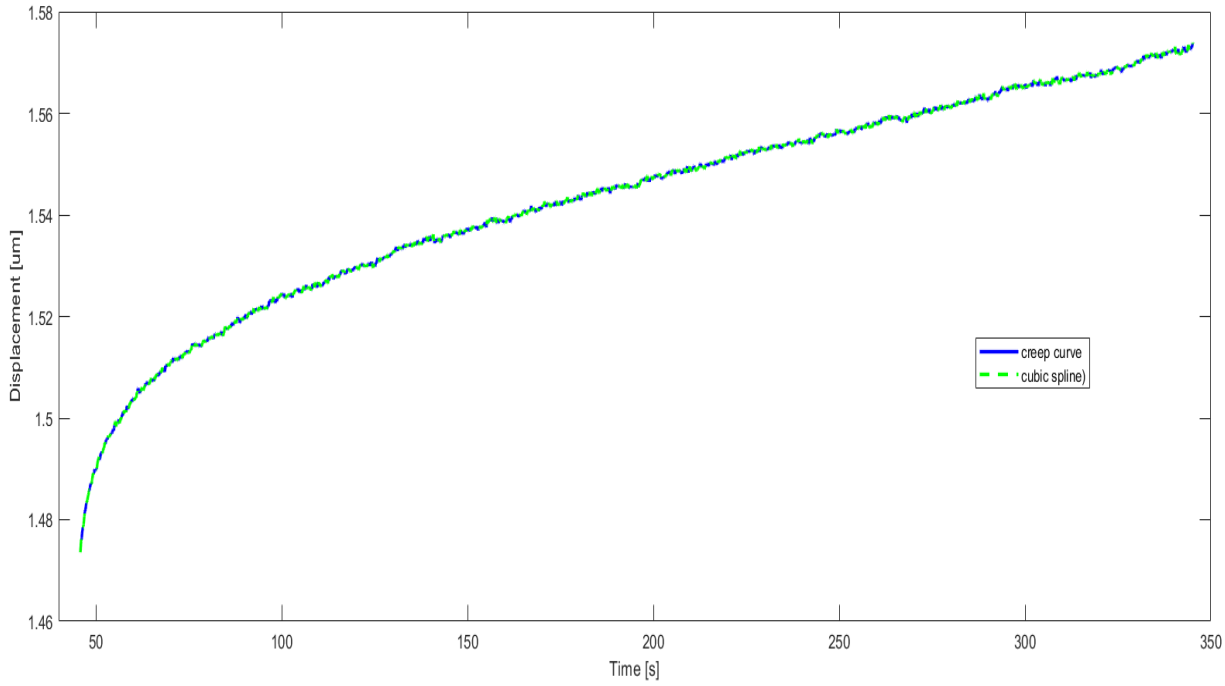


Figura 5.17 Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica, sulla base dei valori di spostamento e tempo risultanti dal test di nanoindentazione in condizione di forza massima 250mN, in un intervallo di tempo pari a 5', condotti sul campione 01.

5.3.2. Caso 2: tempo di durata del test pari a 10'

5.3.2.1. Curve P vs h

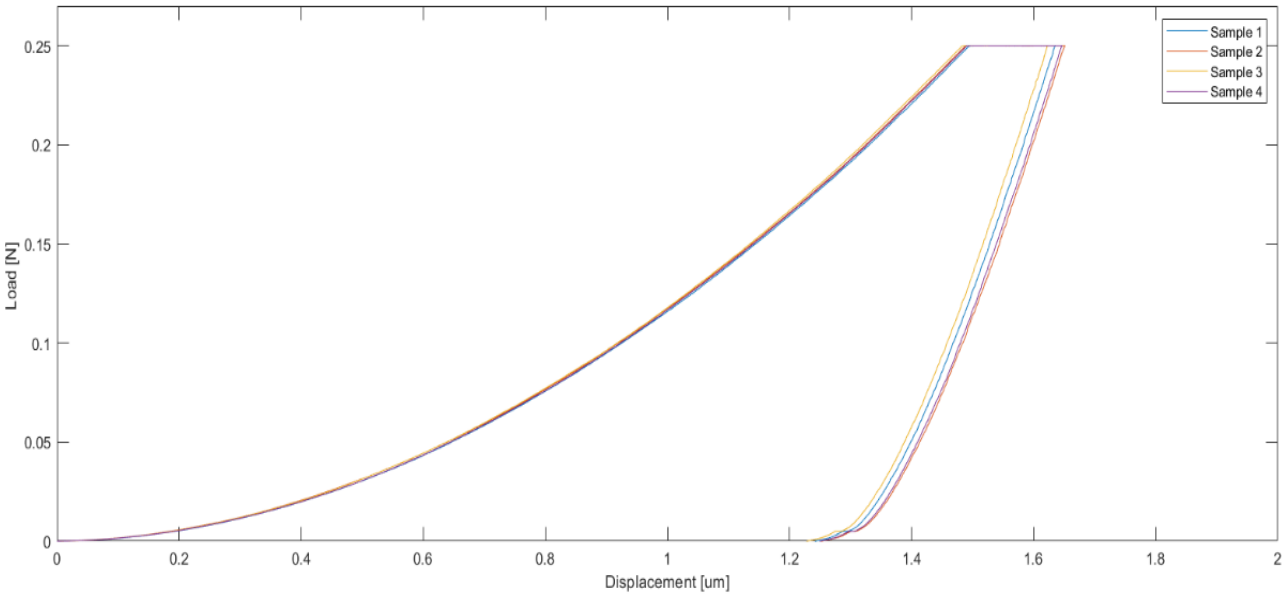


Figura 5.18 Curve P-h relative ai 4 campioni su cui è stato effettuato il test di nanoindentazione imponendo un carico di 250mN ed un tempo pari a 10'.

5.3.2.2. Curve h vs t

Le curve h vs t mostrate di seguito in figura 19.5 sembrano rappresentare un test di nanoindentazione che ha inizio a valori di tempo maggiori di zero: in realtà a t = 0 s e per un brevissimo intervallo di tempo successivo il test evidenzia una fase di assestamento della punta del nanoindentatore sulla superficie del campione, caratterizzata da valori negativi di h. Per maggiore chiarezza, pertanto, in tale figura sono rappresentati gli andamenti di displacement in funzione del tempo a partire da valori di sprofondamento pari a 0 um: è a partire da questo valore che ha inizio il vero test di nanoindentazione.

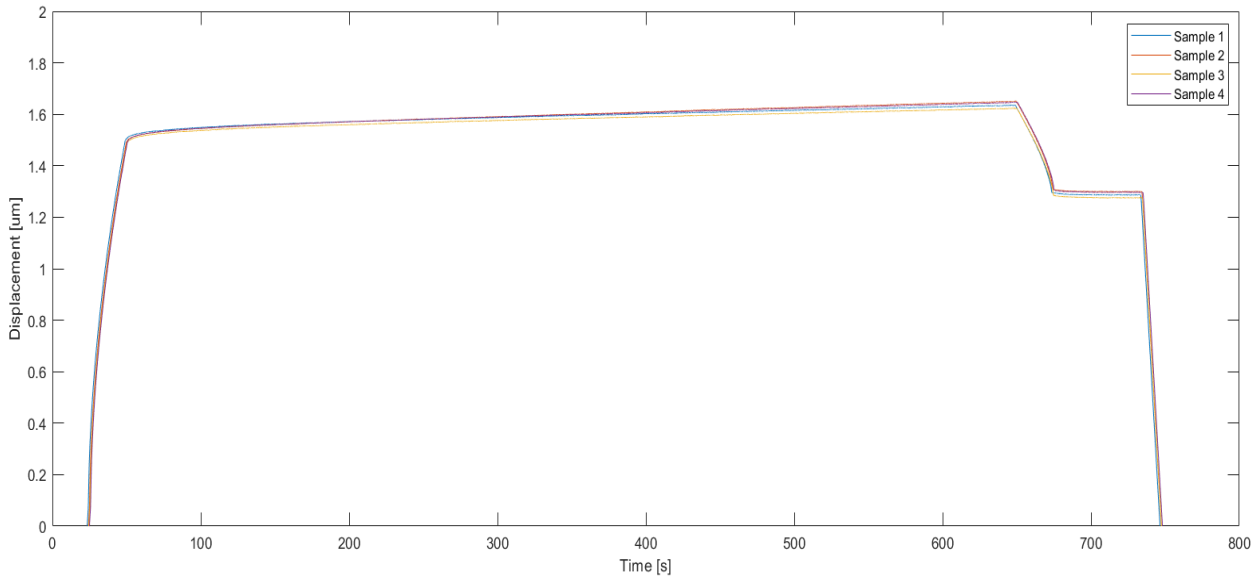


Figura 5.19 Curve h-t relative ai test di nanoindentazione effettuati in condizioni di forza pari a 250mN, per un tempo pari a 10'.

5.3.2.3. Curve di creep

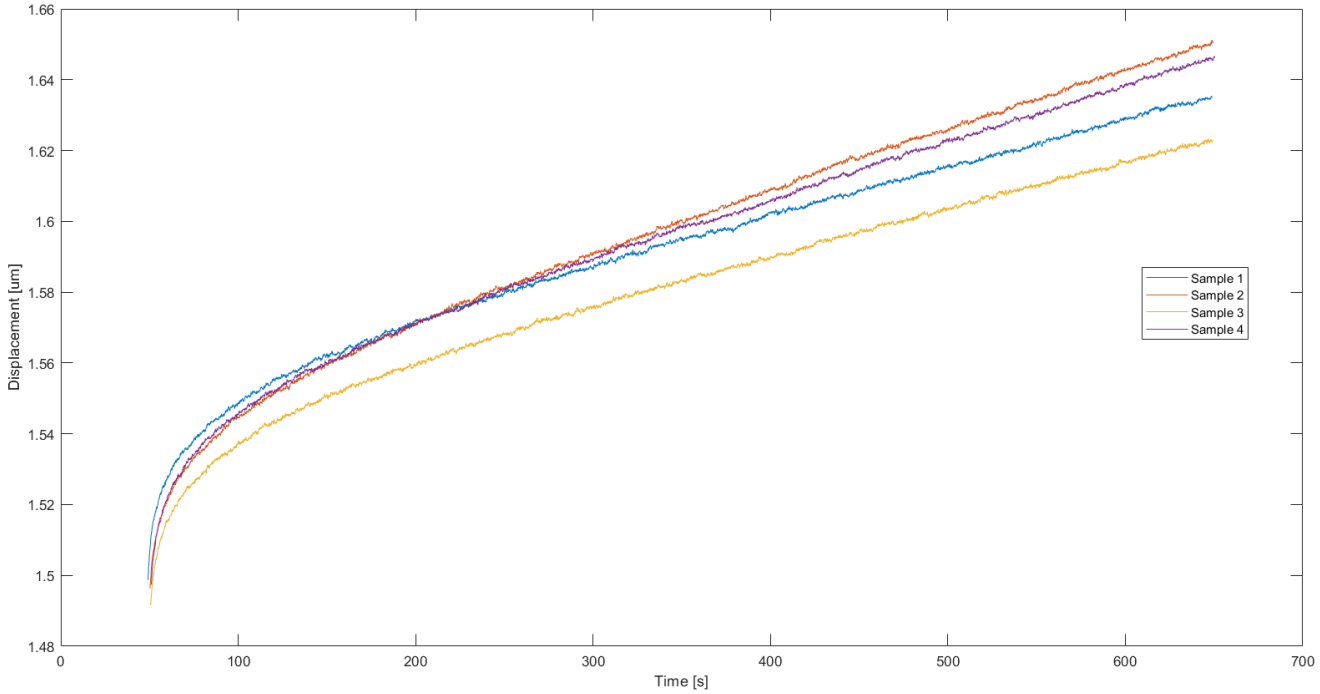


Figura 5.20 Curve di creep relative ai test di nanoindentazione eseguiti in condizioni di forza massima pari a 250mN e tempo di test pari a 10'.

5.3.2.4. Interpolazioni mediante spline cubiche

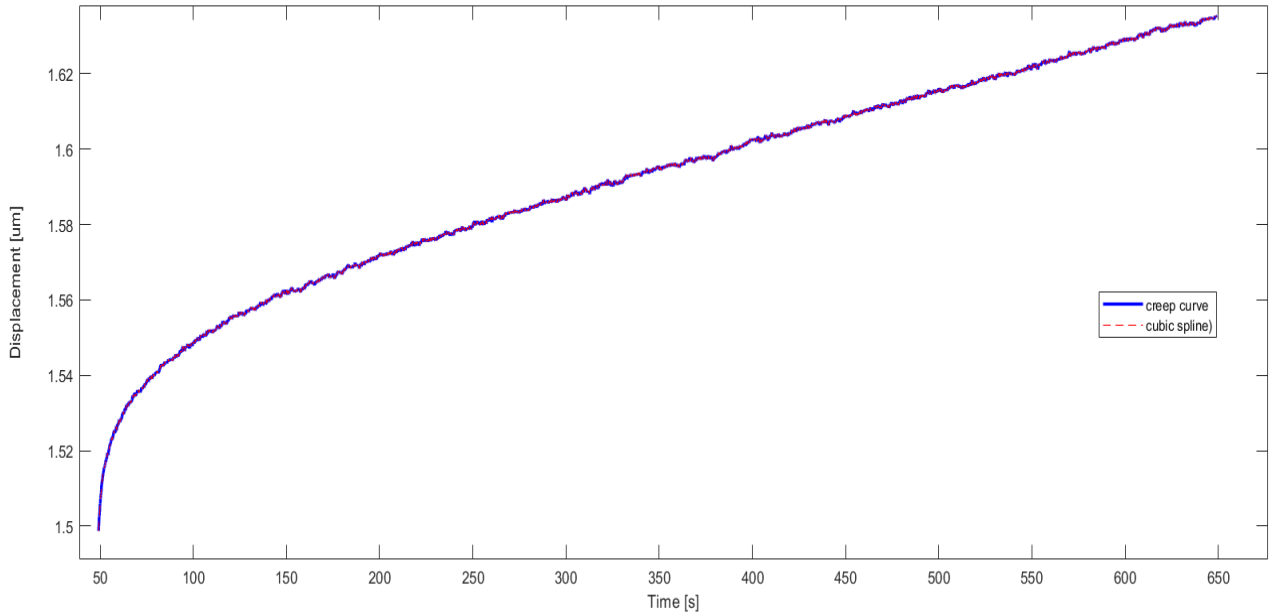


Figura 5.21 Curve di interpolazione mediante l'impiego di una spline cubica, per il test di nanoindentazione eseguito in condizione di forza applicata massima di 250mN, per un tempo pari a 10' sul campione 01.

La scelta di considerare per la rappresentazione della spline cubica solo il campione 01 è dettata dal comportamento simile che presentano i rimanenti 3 campioni nelle stesse condizioni di forza e tempo di test di nanoindentazione.

5.3.3. Caso 3: tempo di durata del test pari a 30'

5.3.3.1. Curve P vs h

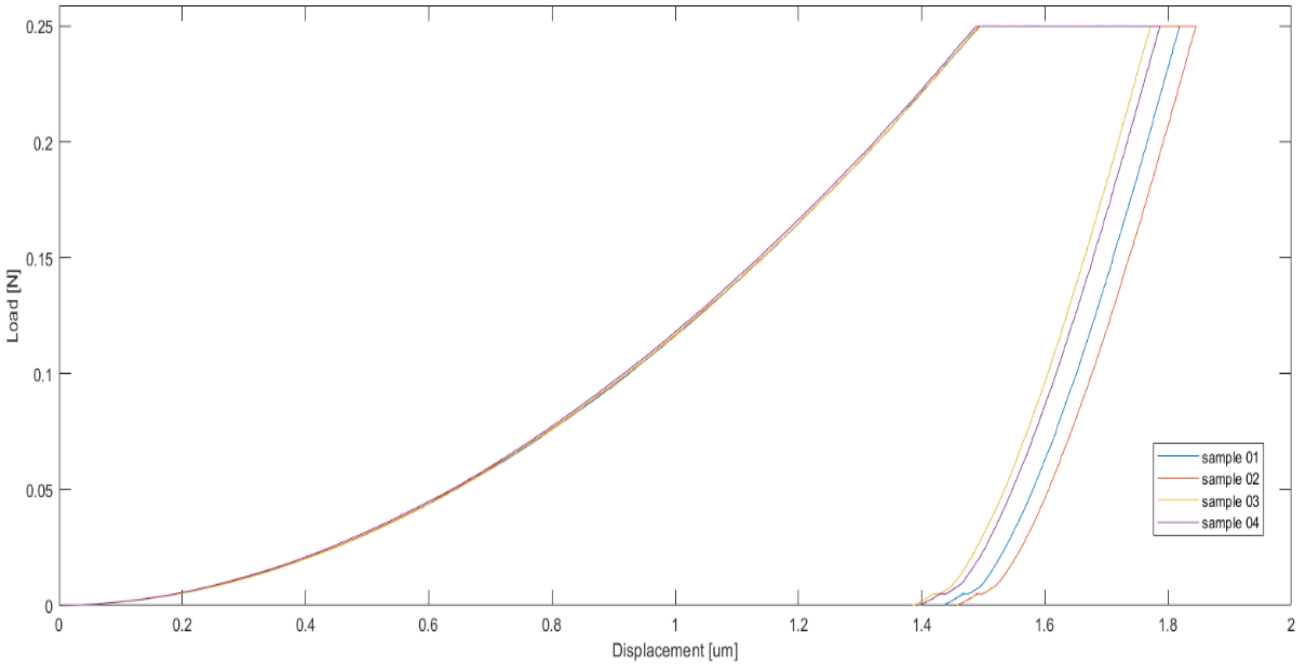


Figura 5.22 Curve forza vs profondità di indentazione risultanti da test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico pari a 250mN per un tempo pari a 30'.

5.3.3.2. Curve h vs t

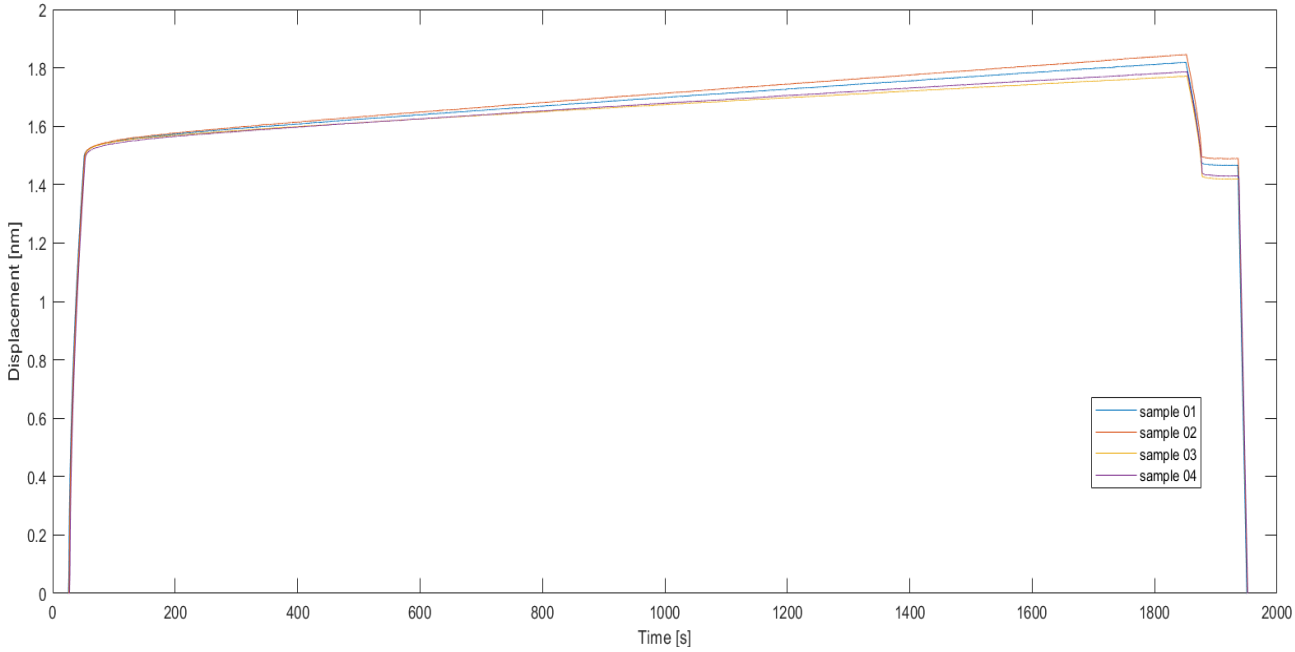


Figura 5.23 Curve di sprofondamento in funzione del tempo ricavate dal test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico massimo pari a 250mN per un tempo pari a 30'.

5.3.3.3. Curve di creep

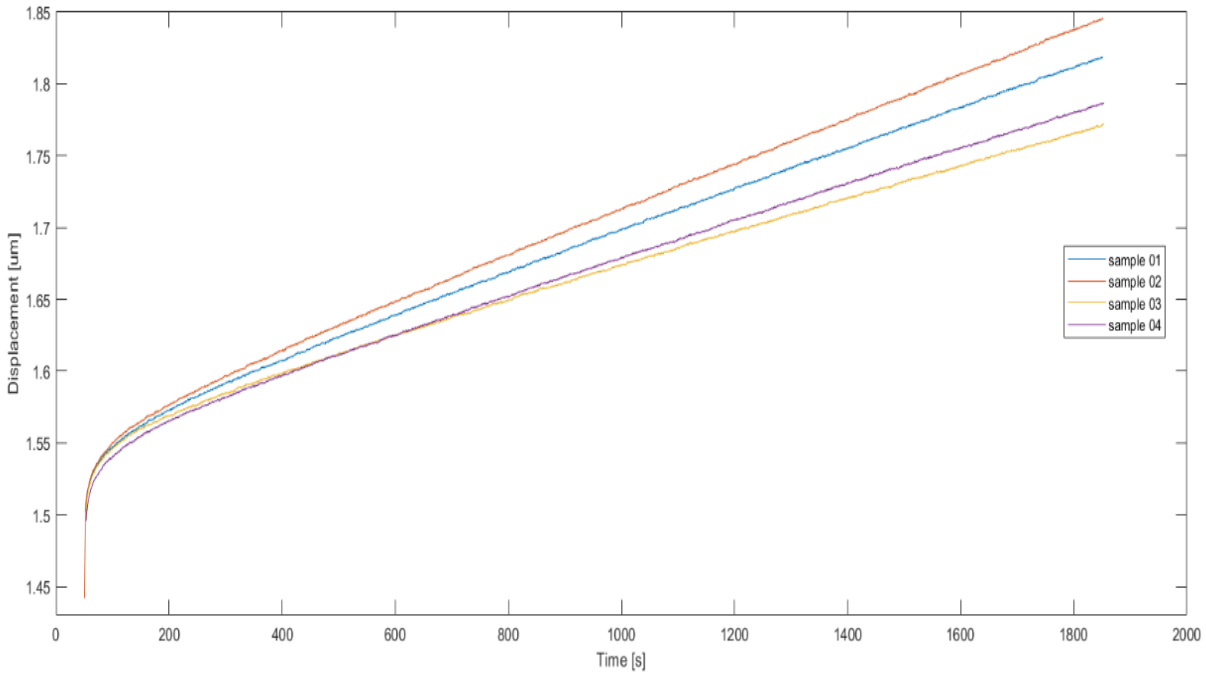


Figura 5.24 Curve di creep relative ai test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250 mN, per un tempo pari a 30'.

5.3.3.4. Interpolazioni mediante spline cubiche

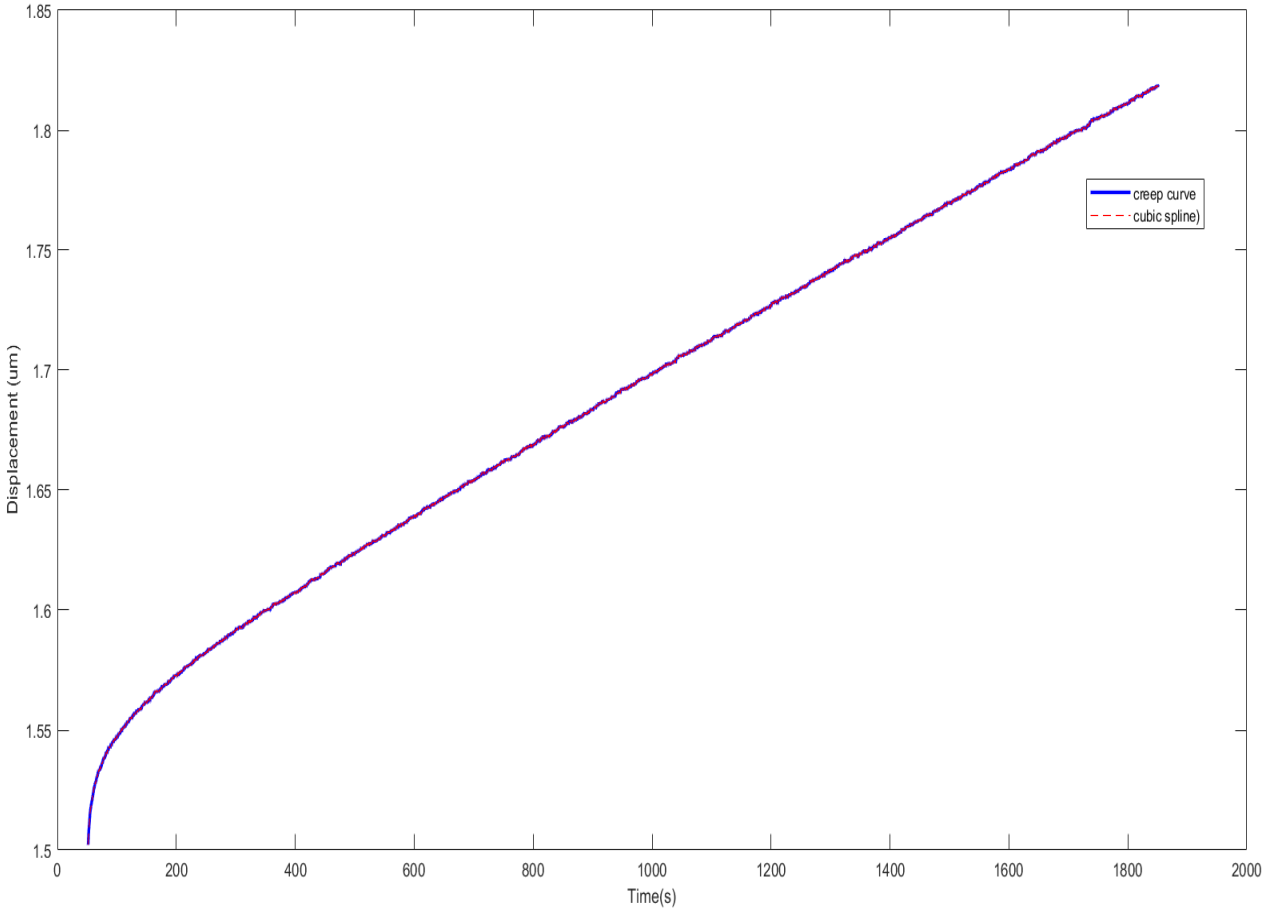


Figura 5.25 Interpolazione della curva di creep mediante spline cubica, per il campione 01 sottoposto a test di nanoindentazione condotto in condizioni di forza applicata pari a 250mN per un tempo pari a 30'.

Come per i test di nanoindentazione condotti a tempi di 5' e 10', anche in questo caso, per semplificazione, è riportata la curva di creep e la relativa interpolazione per il solo campione 01: i rimanenti 3 campioni hanno andamento simile nelle stesse condizioni di forza e tempo.

5.4. Creep strain rate a tempi di test differenti

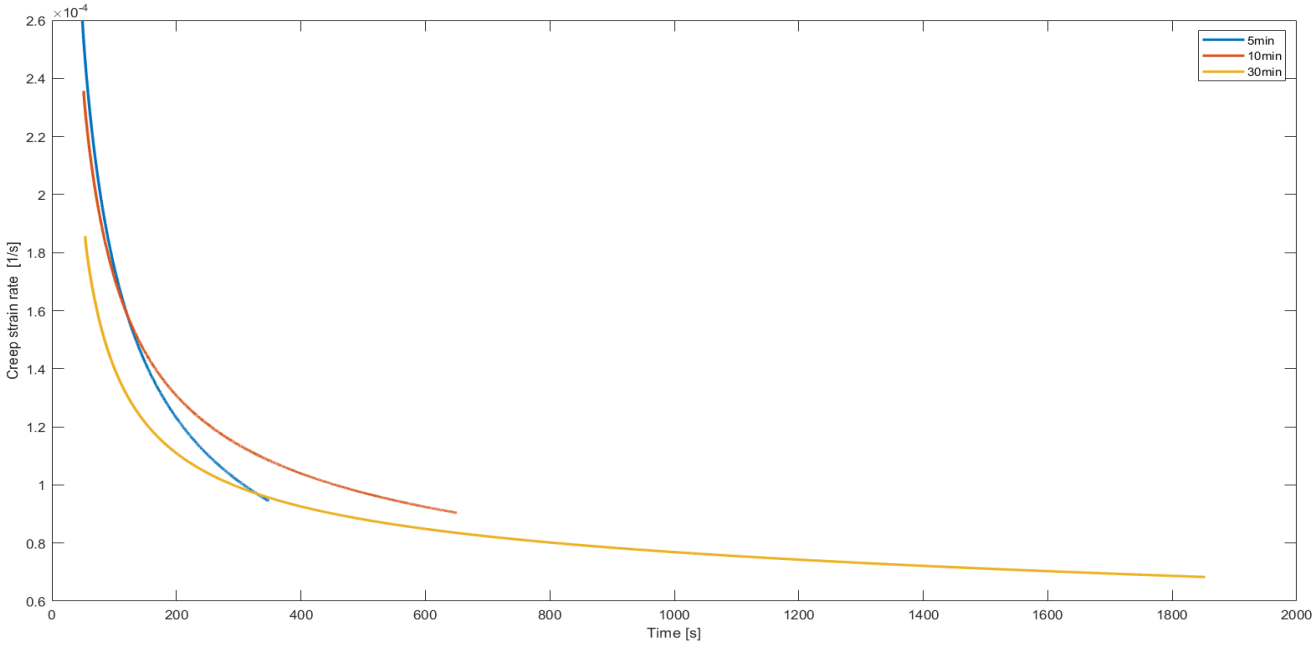


Figura 5.26 Curve di creep strain rate per test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza massima di 250mN e a tempi rispettivamente pari a 5', 10', 30'.

Come già discusso precedentemente, il creep strain rate illustrato è il risultato della derivata dell'espressione di Wang.

5.5. Creep strain rate a confronto

Nella figura successiva (Fig.5.27) sono illustrate le curve relative alla velocità di deformazione per i test di nanoindentazione condotti in condizioni di carichi e tempi differenti.
L'utilizzo della derivata della legge di Wang, utilizzata come legge per rappresentare le curve di creep strain rate, permette di osservare e ricavare maggiori informazioni in merito al possibile raggiungimento di uno stato stazionario di creep: il calcolo del creep strain rate a partire direttamente dai dati sperimentali causa la presenza di un iniziale tratto di creep fortemente decrescente che però non da informazioni importanti sulla stazionarietà del creep.

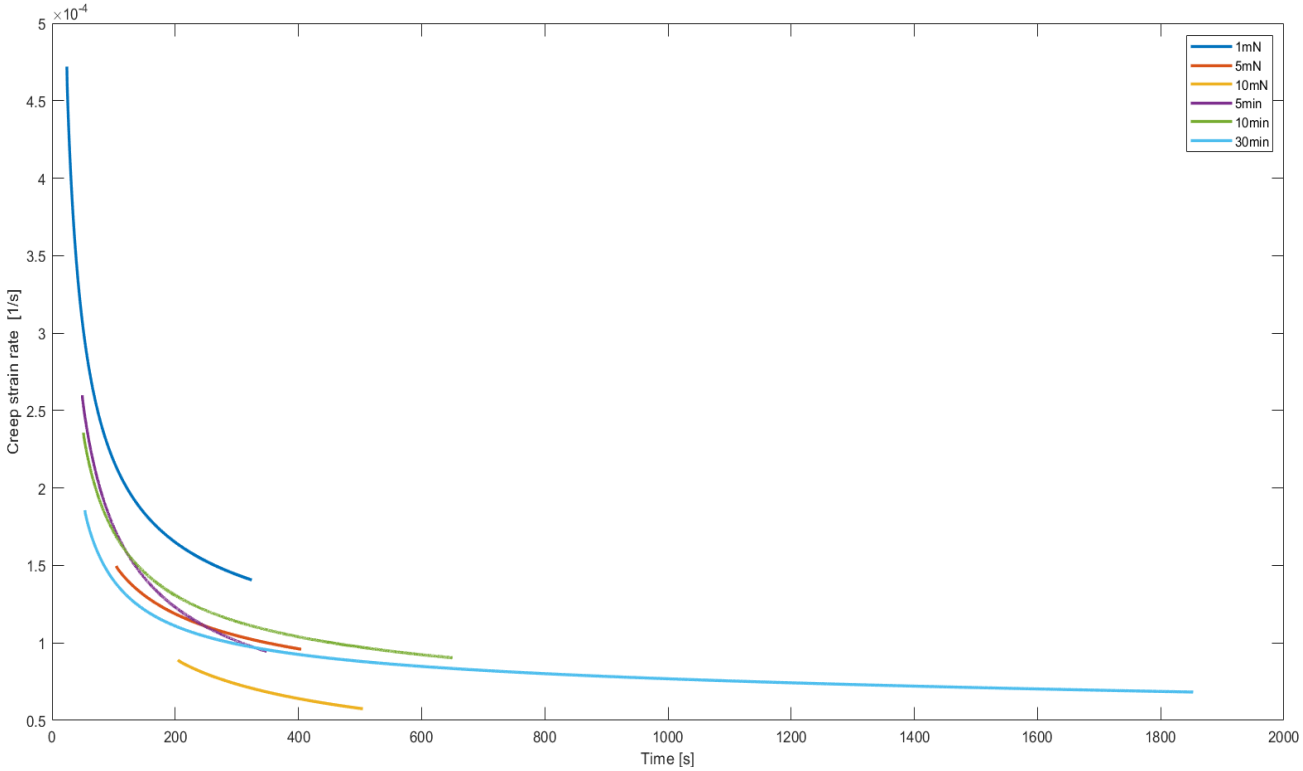


Figura 5.27 Curve di creep strain rate in funzione del tempo relative a test di nanoindentazione eseguite in condizioni di forza e tempi differenti, su campioni di lega nc Ni-49Fe.

5.6. Parametri di creep

5.6.1. A, B

Come già spiegato precedentemente, i parametri di creep A e B sono frutto di un'espressione elaborata in seguito a studi effettuati da Chudoba, che mette in relazione la variazione dello sprofondamento all'aumentare del tempo, in condizioni di creep a carico costante.
I parametri appena citati quindi sono ricavati a partire da un fit della curva di creep: impostando in matlab un fit di tipo "custom equation" e quindi impiegando l'espressione:

$$\Delta h = A \cdot \ln(B \cdot t + 1) \qquad (5.1)$$

Si ottengono i risultati mostrati nella tabella 1.5. È bene specificare che i dati mostrati sono riferiti al fenomeno di creep per test di nanoindentazione effettuati nelle seguenti condizioni:

- P_{max}=1mN;
- P_{max}=5mN;
- P_{max}=10mN;
- P_{max}=250mN, con tempi di mantenimento rispettivamente di 5', 10', 30'.

Tabella 5.1 Parametri di creep A, B ricavati dall'espressione di Chudoba [11], per test di nanoindentazione condotti in differenti condizioni di carico e tempi su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina.

TEST	SAMPLE	_Chiudoba: Δh=A*ln(B*t+1)		
		A	B	R_square
_1mN				
	_00	2,693	3,77E+08	0,9205
	_02	2,647	4,57E+08	0,7785
	_03	2,744	3,60E+08	0,9744
_5mN				
	_02	7,52	2,60E+08	0,3285
	_08	7,426	3,67E+08	0,9305
	_09	7,321	4,66E+08	0,7452
_10mN				
	_04	10,84	4,38E+08	0,6102
	_08	11,4	1,80E+08	0,9847

(a)

TEST	SAMPLE	_Chiudoba: Δh=A*ln(B*t+1)		
		A	B	R_square
_5				
	_1	0,05094	8,28E+10	0,894
	_2	0,05098	7,80E+10	0,8607
	_3	0,0507	1,04E+11	0,9071
Load=250mN	_4	0,05197	5,67E+10	0,9488
t_test=5'				
_10				
	_1	0,05252	1,90E+10	0,9412
	_2	0,05371	2,75E+10	0,9726
	_3	0,05418	1,56E+10	0,9258
Load=250mN	_4	0,05119	1,14E+11	0,9731
t_test=10'				
_30				
	_1	0,09493	7,01E+04	0,9021
	_2	0,06256	4,46E+08	0,9511
	_3	0,06203	5,54E+08	0,9536
Load=250mN	_4	0,08614	3,46E+05	0,9073
t_test=30'				

(b)

5.6.2. Esponente di stress n e strain rate sensivity m

A differenza dei materiali convenzionali nei materiali nanocristallini, non avendo certezza su quale possa essere il modello più adatto per descrivere il fenomeno di creep, è utile ricercare differenti equazioni da cui ricavare parametri in grado di descrivere il processo di deformazione della lega nc Ni-49Fe a carico costante.

In questo caso, l'espressione fornita da Li permette di definire n come un parametro di creep:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \sigma^n \tag{5.2}$$

Nelle stesse condizioni di carichi e tempi di mantenimento elencati già nel paragrafo 6.1 per il calcolo dei parametri A e B, sono stati effettuati calcoli relativi anche all'esponente dello stress. In particolare, l'ottenimento di n è stato possibile effettuando tramite matlab un fit di tipo "power" ovvero impiegando una legge di potenza del tipo $a \cdot x^b$, imponendo la presenza di un unico termine nell'espressione citata.

Tabella 5.2 Parametri n, m : esponente dello stress “n” e strain rate sensivity “m”. I dati mostrati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti nelle condizioni di Pmax e tempi differenti, su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina.

TEST	n_average	$m = 1/n$	R_square
P_max=1mN	74,25	0,013	2,38E-05
P_max=5mN	52	0,019	2,30E-05
P_max=10mN	11,18	0,089	1,30E-05

(a)

TEST	n_average	$m = 1/n$	R_square
P_max= 250mN t_test=5'	52,02	0,019	0,0354
P_max= 250mN t_test=10'	51,33	0,019	0,021
P_max= 250mN t_test=30'	55,07	0,018	0,092

(b)

5.6.3. Parametro p

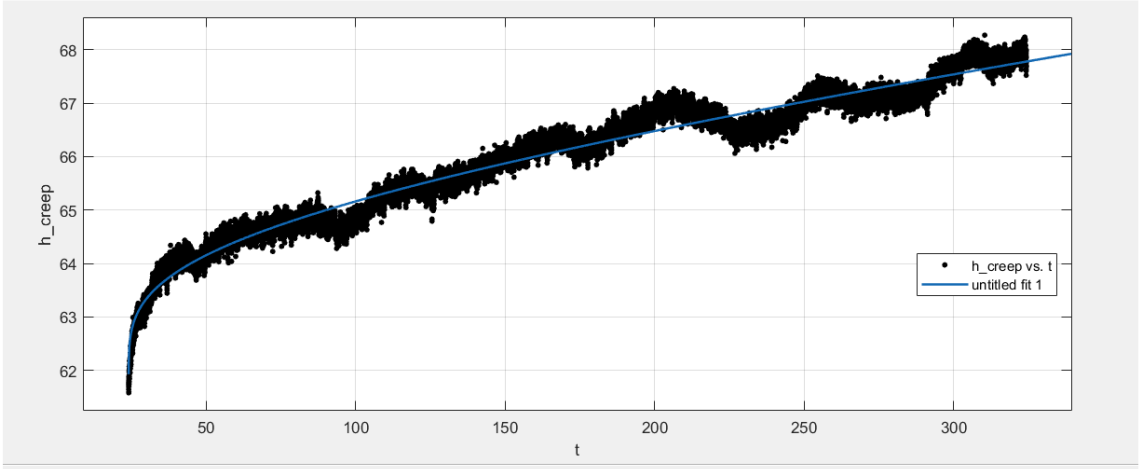
Calcolato a partire dall’espressione di Wang:

$$h(t) = h_0 + a \cdot (t - t_0)^p + k \cdot t \qquad (5.3)$$

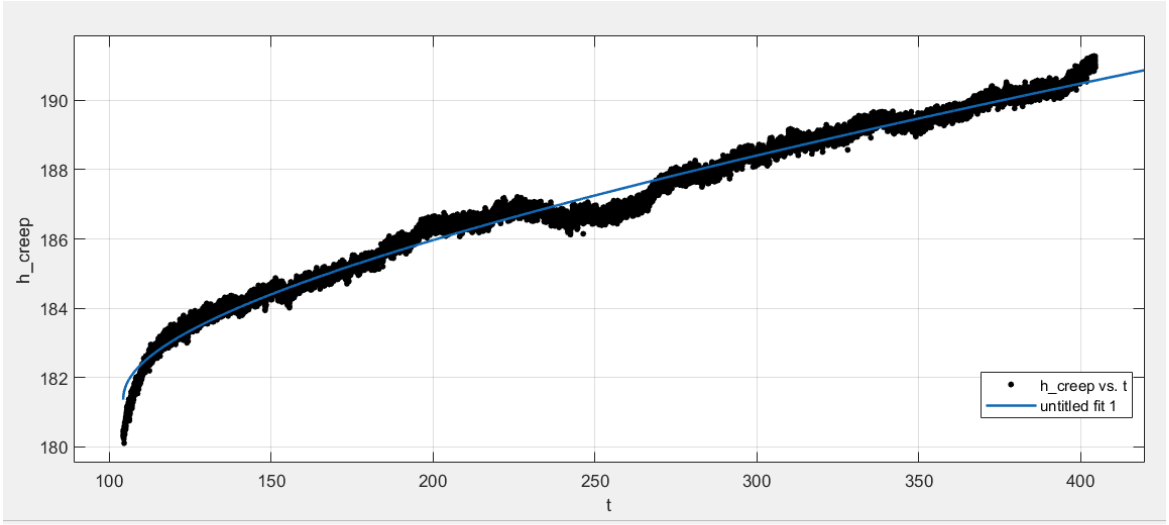
il parametro p risulta essere, insieme ai parametri prima citati, un ulteriore dato di informazione per il fenomeno di creep a cui sono soggette le leghe nc Ni-49Fe.

Come già spiegato precedentemente, il parametro p è stato calcolato mediante fit di tipo “custom equation” della curva di creep, esplicitando come noti i valori iniziali di creep relativi al displacement h_0 e al tempo t_0.

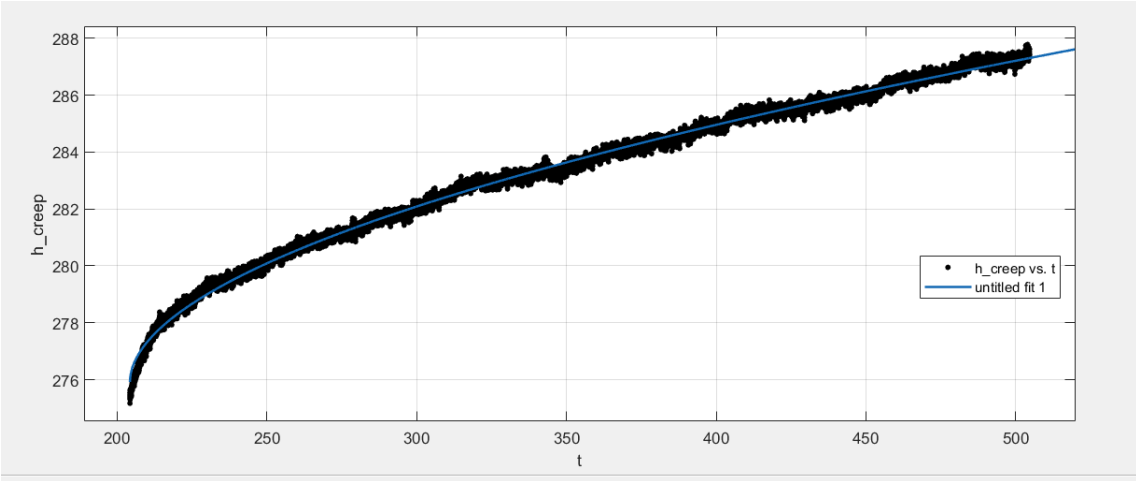
Di seguito sono riportati i fit relativi ai campioni sottoposti a nanoindentazione, in condizioni di P_{max} e tempi di mantenimento differenti.



(a)

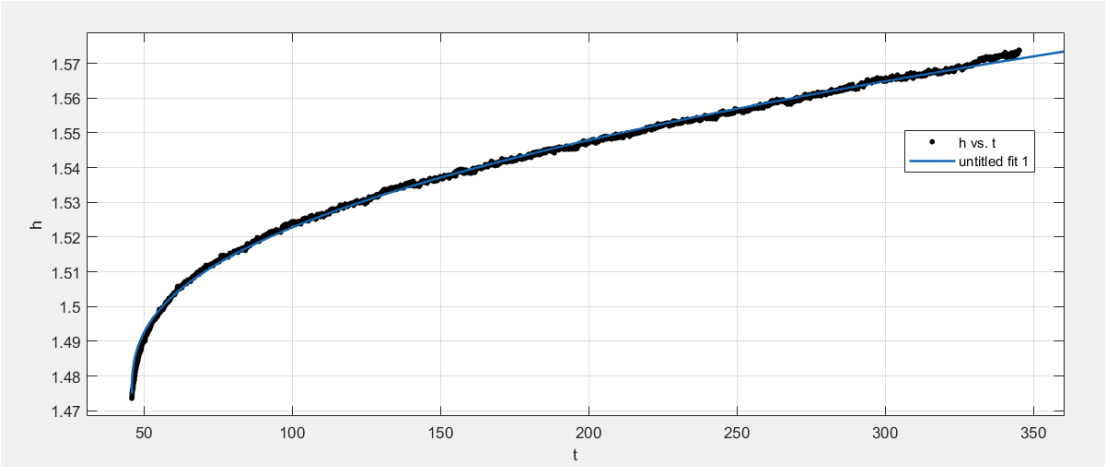


(b)

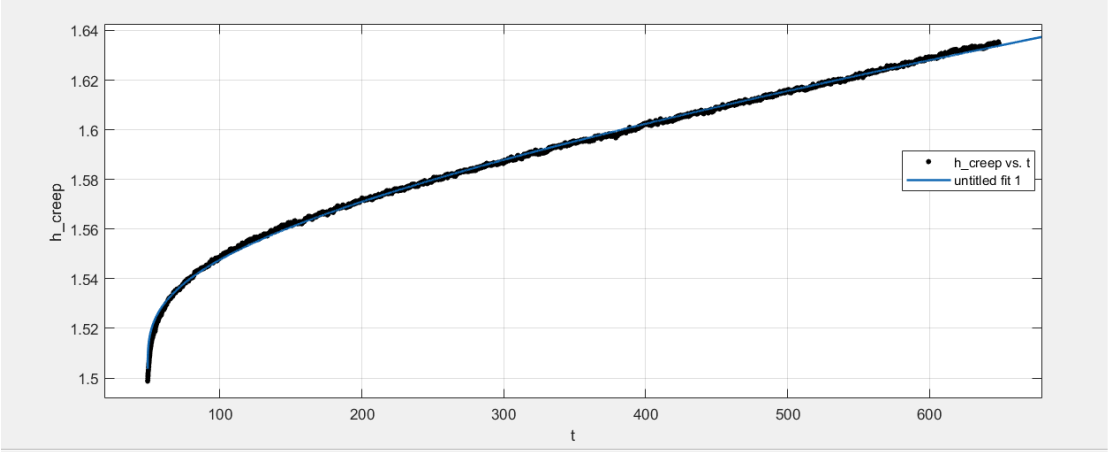


(c)

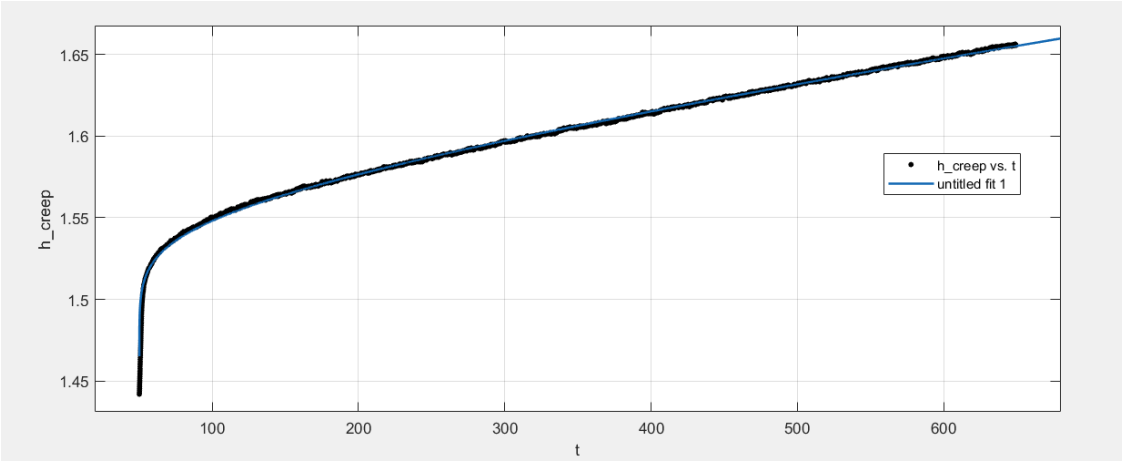
Figura 5.28 Fit della curva di creep (h vs time) secondo la legge di Wang relativa a 3 test di nanoindentazione effettuati su campioni in condizioni di forza applicata rispettivamente pari a 1mN (a), 5mN (b) e 10 mN (c). I valori di sprofondamento sono stati precedentemente corretti dal thermal drift.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.29 Fit della curva di creep (h vs time) secondo la legge di Wang relativa a 3 test di nanoindentazione effettuati su campioni in condizioni di forza applicata pari a 250mN, ma per tempi differenti rispettivamente di 5' (a), 10' (b), 30' (c).

Riepilogando, i valori relativi al parametro di creep p risultante dal fit appena mostrato, per tutti i campioni presi in analisi sono mostrati nella tabella 5.3.

Tabella 5.3 Parametro p relativo ai campioni di lega nc Ni-49Fe sottoposti a test di nanoindentazione in condizioni di forza (a) e tempi di mantenimento (b) differenti. Il valore R fornisce un'approssimazione relativa alla bontà del fit impiegato per i calcoli.

TEST	SAMPLE	h(t)=ho+a*(t-to)^p +k*t	
		p	R
_1mN			
	_00	0,4745	0,9762
	_02	0,256	0,9674
	_03	0,4285	0,9808
_5mN			
	_02	0,3731	0,9875
	_08	0,4677	0,9862
	_09	0,4015	0,9714
_10mN			
	_04	0,3617	0,9904
	_08	0,5176	0,9966

(a)

TEST	SAMPLE	h(t)=ho+a*(t-to)^p +k*t	
		p	R
_5			
	_1	0,3762	0,9982
	_2	0,389	0,9983
Load=250	_3	0,3849	0,9982
mN	_4	0,4079	0,9988
t_test=5'			
_10			
	_1	0,2983	0,9987
Load=250	_2	0,3296	0,9987
mN	_3	0,3462	0,9992
t_test=10	_4	0,3573	0,9991
'			
_30			
	_1	0,2651	0,9989
Load=250	_2	0,1474	0,9972
mN	_3	0,2293	0,9998
t_test=30	_4	0,2579	0,9998
'			

(b)

5.6.4. Parametro P

A differenza dei parametri fino ad ora mostrati, la ricerca di nuove variabili per descrivere il fenomeno di creep delle leghe nc Ni-49Fe si è ampliata sul calcolo di un fattore P proposto da Goodal e Clyne. I due autori specificano che P in realtà non è un vero parametro di creep e che lo stesso, a differenza dei parametri prima descritti, è funzione dello sforzo e del tempo di creep oltre che essere caratterizzato da una unità di misura espressa in m^2/s.

$$P(\sigma, t) = \Delta h \cdot \left(\frac{dh}{dt}\right) \tag{5.4}$$

La tabella che segue (Tab. 5.4) mostra i valori di P ricavati mediante l'espressione (5.4):

Tabella 5.4 Valori del fattore P [m^2/s] relativi ai campioni di lega nc Ni-49Fe sottoposti a nanoindentazione in condizioni di forza P (a) e tempi di mantenimento (b) differenti. I calcoli, nel caso di campioni soggetti a carichi rispettivamente di 1mN, 5mN e 10mN, sono stati effettuati sui dati precedentemente corretti dal thermal drift.

TEST	SAMPLE	P(t,σ)=Δh* (dh/dt) P
_1mN		
	_00	1,32E+03
	_02	1,25E+03
	_03	1,49E+03
_5mN		
	_02	1,55E+03
	_08	2,14E+03
	_09	1,80E+03
_10mN		
	_04	1,77E+03
	_08	2,37E+03

(a)

TEST	SAMPLE	P(t,σ)=Δh* (dh/dt) P
_5		
	_1	2,6723
	_2	2,4916
	_3	2,5763
Load=250mN t_test=5'	_4	2,2708
_10		
	_1	3,6327
	_2	3,5026
	_3	4,1129
Load=250mN t_test=10'	_4	3,9692
_30		
	_1	8,4385
	_2	5,7261
	_3	7,3584
Load=250mN t_test=30'	_4	7,7451

(b)

5.7. Calcolo di modulo elastico E e della durezza H

Dai test di nanoindentazione condotti in condizioni di forza applicata e tempi differenti, è possibile ottenere i valori di modulo elastico E e durezza H . Per le prove condotte in condizioni di forze applicate differenti e di forza massima applicata di 250mN ma per tempi diversi, è stato possibile calcolare i valori di E e H relativi all'intervallo in cui la forza applicata dal nanoindentatore è costante nel suo valore massimo.

Tabella 5.5 Valori di modulo elastico e di durezza risultanti dal test di nanoindentazione su campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina in condizioni di forza (a) e tempi differenti (b).

TEST	E (GPa)	H (Gpa)
P=1mN	127	5,7
P=5mN	102	5,9
P=10mN	95	6,3

(a)

TEST	E (GPa)	H (GPa)
P=250mN t=5'	126	5,1
P=250mN t=10'	118	4,7
P=250mN t=30'	105	3,8

(b)

5.8. Tempi e spostamenti caratteristici

Il calcolo relativo ai tempi e spostamenti caratteristici secondo la relazione di Pollock (3.6) è stato principalmente effettuato sui valori sperimentali di spostamento, tempo e forza relativi ai test di nanoindentazione condotti a P=0.250mN e a tempi differenti. I valori sperimentali risultanti dai test effettuati per intensità di forza rispettivamente di 1mN, 5mN e 30mN per il calcolo di tali valori non sono stati, in questo caso, presi in considerazione poiché, come già

detto più volte fino ad ora, dai test di nanoindentazione eseguiti a carichi bassi è possibile ricavare solo informazioni relative alla superficie del materiale ma non del bulk.
In particolare, i tempi caratteristici risultanti per il primo caso citato sono compresi in un intervallo di $10^4 – 10^5$ s: si tratta di tempistiche significativamente più lunghe rispetto a quelle impostate alla macchina in fase di test di nanoindentazione.
I valori di spostamento caratteristici, calcolati in riferimento alle stesse condizioni in cui è avvenuto il calcolo dei tempi, risultano essere dell'ordine dei micrometri ma si tratta comunque di profondità che la punta del nanoindentatore può raggiungere solo dopo l'intervallo di tempo citato.

5.9. Curve di carico: differenti metodi di rappresentazione

La proposta di Loubet relativa alle differenti modalità di rappresentazione della variazione della forza applicata sul campione, in funzione dello spostamento del nanoindentatore, è stata quindi applicata per i risultati dei test di nanoindentazione relativi a campioni di lega Ni-49Fe nanocristallina.

5.9.1. P/h vs h

Le figure successive mostreranno le curve di carico rappresentate secondo la modalità P/h vs h, nel caso di test di nanoindentazione condotti a differenti valori di forza o a differenti intervalli di tempo.

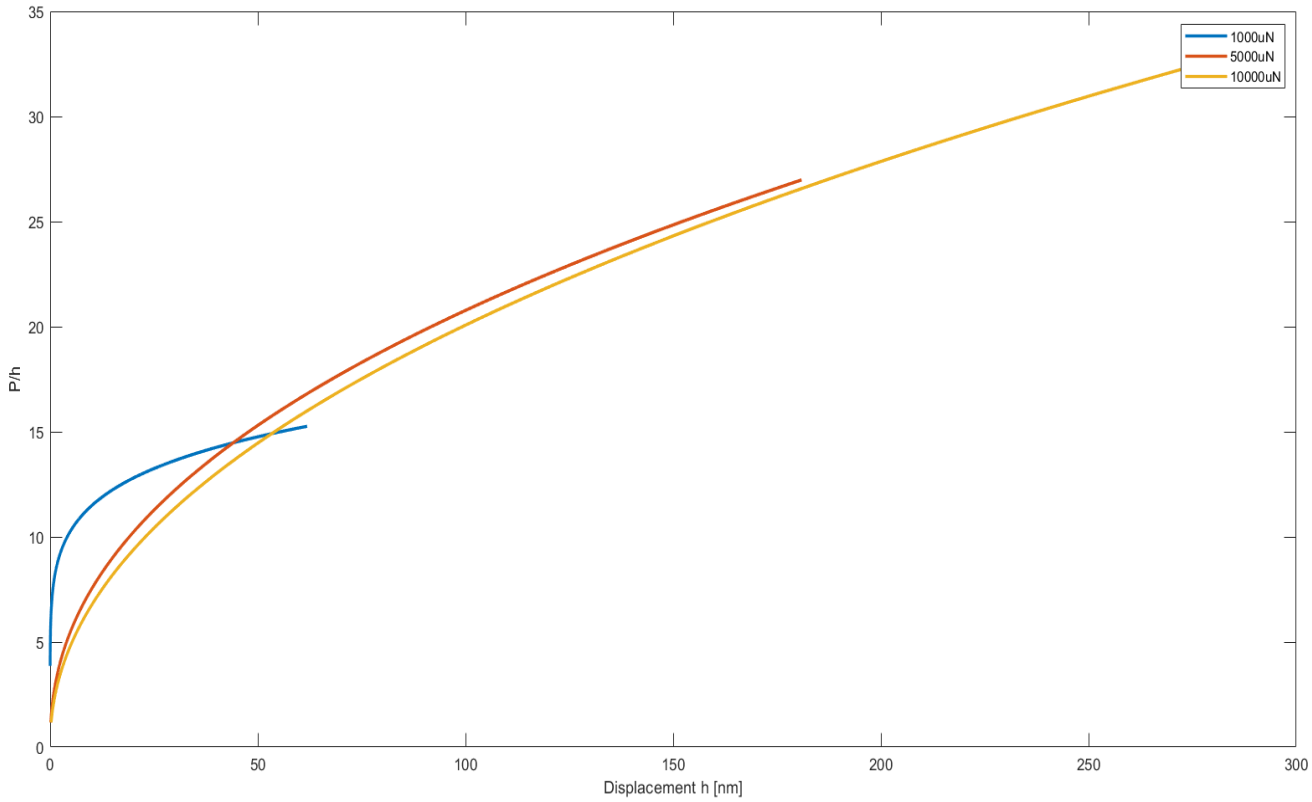


Figura 5.30 Curve di carico secondo rappresentazione P/h vs h. I dati utilizzati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forze applicate differenti, pari a 1mN, 5mN e 10mN.

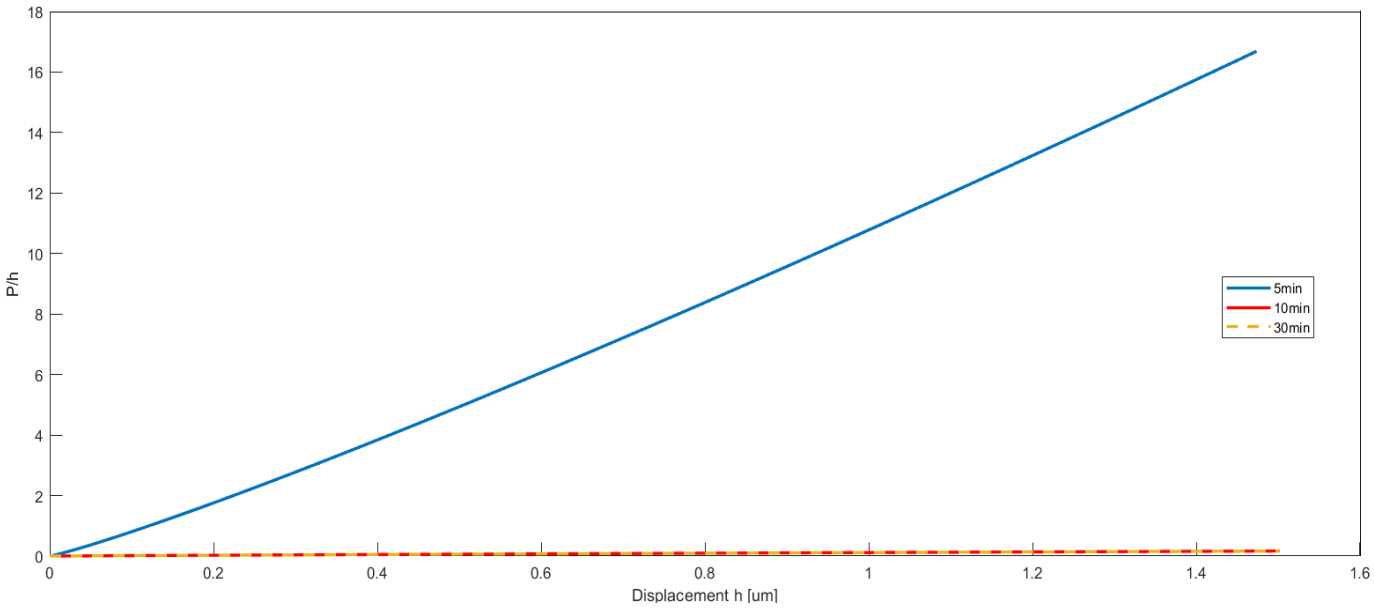


Figura 5.31 Curve di carico ottenute dalla rappresentazione di P/h in funzione di h. I valori di P e h sono quelli relativi ai test di nanoindentazione caratterizzati da stessa forza massima applicata (250mN) ma differenti intervalli di tempo di durata del test pari a 5', 10', 30'.

5.9.2. *Modalità di rappresentazione* $\sqrt{P}$ *vs h*

L'alternativa, alla modalità di rappresentazione descritta nel paragrafo 5.9.1, è l'elaborazione dei dati in funzione della radice quadrata della forza P e dello spostamento h.

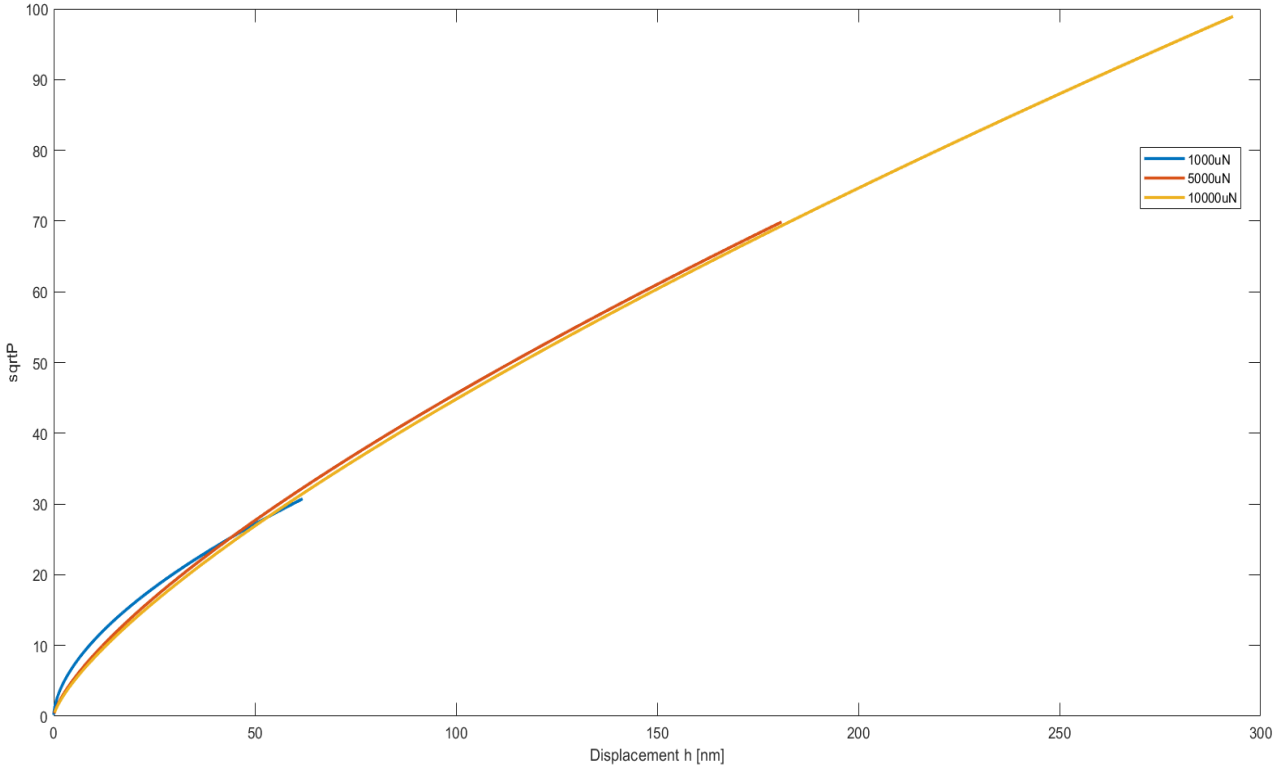


Figura 5.32 Curve di carico secondo rappresentazione √P vs h. I dati utilizzati sono il risultato di test di nanoindentazione condotti in condizioni di forze applicate differenti, pari a 1mN, 5mN e 10mN.

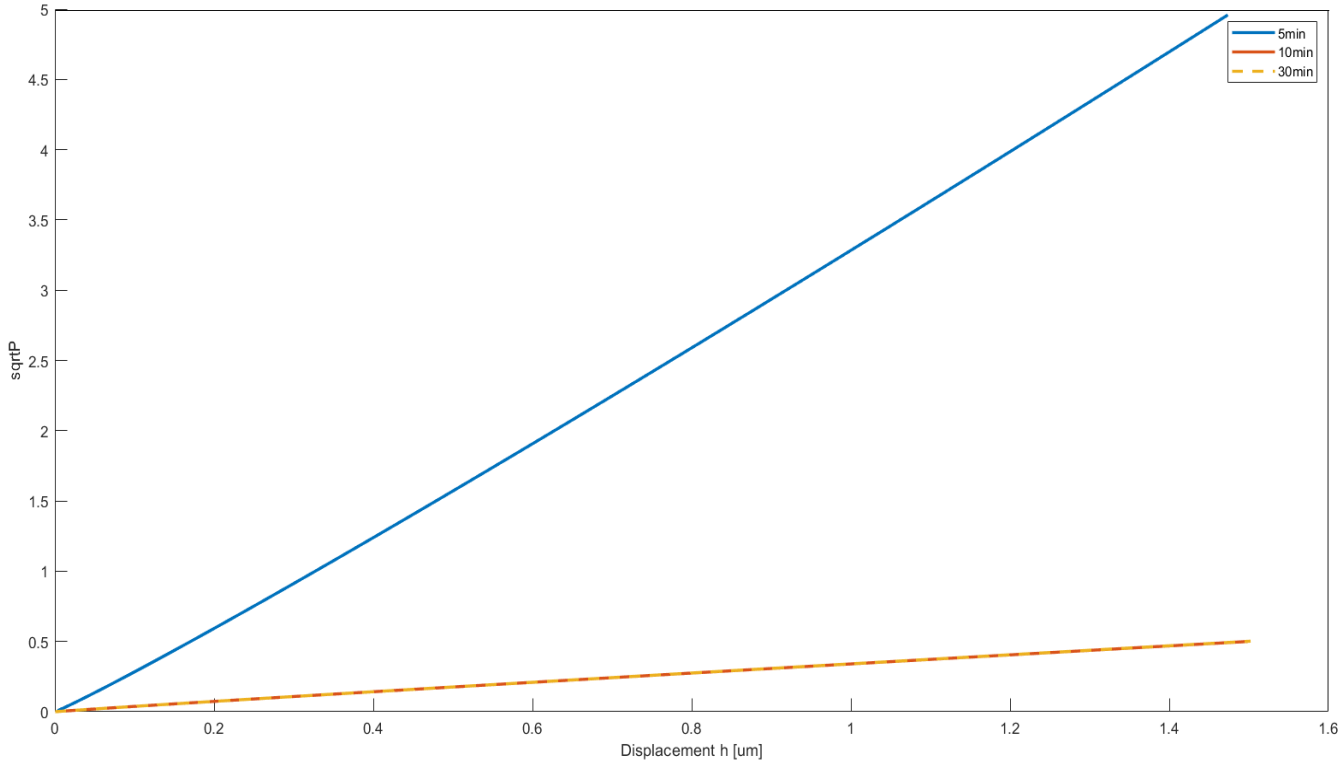


Figura 5.33 Curve di carico ottenute dalla rappresentazione di √P in funzione di h. I valori di P e h sono quelli relativi ai test di nanoindentazione caratterizzati da stessa forza massima applicata (250mN) ma differenti intervalli di tempo di durata del test pari a 5', 10', 30'.

6. Discussione dei risultati

6.1. Curve di nanoindentazione P-h

Gli andamenti P-h mostrati nel capitolo precedente, mettono in evidenza per ciascun test l'andamento del carico applicato dal nanoindentatore sul campione a partire da uno stato iniziale di carico zero fino a raggiungere ogni volta un valore di forza massima imposta, finendo poi in una situazione di "unloading" per cui la punta dello strumento si allontana man mano dalla superficie di indentazione.

Ogni test di nanoindentazione è eseguito in condizioni di tempi e forze applicate differenti. In questo ultimo caso, nei paragrafi 5.1.1.1., 5.1.2.1. e 5.1.3.1. sono riportate le curve P-h realizzate sia utilizzando i dati affetti ancora dal therml drift sia considerando i risultati del test di nanoindentazione corretti.

Un confronto tra i dati permette di affermare un aggiustamento delle curve P-h adottando la correzione dal thermal drift: nel caso dei dati non corretti, per alcuni campioni si nota un andamento del carico in funzione dello sprofondamento anomalo dato dal fatto che in fase di scarico la diminuzione dello sprofondamento avviene con velocità troppo elevata, rispetto a quanto mostrato con le convenzionali curve P-h caratteristiche dei campioni i cui valori sono stati corretti dal thermal drift.

I test condotti a carichi rispettivamente pari a 1mN e 5mN risultano essere poco affidabili in termini di risultati restituiti: si tratta di carichi molto piccoli che permettono soltanto di effettuare un sensing della superficie del campione. Al contrario, carichi come 250mN, e in parte quelli di 10 mN, risultano essere sufficientemente grandi da fornire informazioni relative al bulk del materiale: maggiore è il carico e più il penetratore sarà spinto in profondità nel campione.

Pertanto, ai fini dello studio a deformazione del materiale, la quantità di carico applicata costituisce fondamentale importanza per l'ottenimento di informazioni affidabili relative al bulk della lega.

A tal proposito è bene quindi mettere in evidenza la differenza tra l'influenza dei differenti valori di carico applicati in fase di nanoindentazione e dei valori di velocità di carico: mentre, come già spiegato, l'intensità del carico fornisce informazioni relative alla superficie o al bulk del materiale, differenti valori di velocità di carico rendono conto dei possibili meccanismi di creep della lega.

Uno dei problemi importanti per l'analisi dei dati è quello causato dall'eccessiva rumorosità dei valori del carico P: ciascuna prova di creep è stata condotta in condizioni di controllo di spostamento. Questo significa che lo strumento di indentazione deve "riadattare" di volta in volta il valore di carico P per raggiungere il valore di spostamento impostato alla macchina: il risultato che ne deriva è un andamento di carico estremamente rumoroso nel tempo che provoca errori nei calcoli di parametri che dipendono dallo stesso. Attualmente riuscire ad eliminare completamente il rumore che coinvolge questa curva P-h costituisce un'operazione complessa: purtroppo per questo fino ad ora non è stato possibile trovare un'alternativa per ridurre o eliminare il numero di "spike" tra i dati di carico costante.

6.2. Curve h vs t

La correzione dal thermal drift dei dati relativi ai test di nanoindentazione mette in evidenza anche la variazione dello sprofondamento del nanoindentatore in condizioni di raggiungimento di carico costante. Dall'analisi delle curve h-t sui dati sperimentali originali risultanti dai test relativi ai differenti 3 carichi applicati di 1mN, 5mN e 10mN, è possibile notare come per alcuni

campioni l'andamento dello sprofondamento in condizioni di carico costante sia quasi decrescente, contrariamente a quanto teoricamente accadrebbe in condizione di creep. L'errore relativo a questa diminuzione sembra ristabilizzarsi con la correzione dal thermal drift: in condizioni di raggiungimento del carico costante, il nanoindentatore sprofonda nel campione restituendo una curva di creep per cui lo spostamento varia secondo un andamento monotono crescente all'aumentare del tempo di test.
Non tutte le correzioni effettuate sui campioni sottoposti a nanoindentazione hanno dato i risultati desiderati: alcuni campioni (per es. i campioni 05 e 07 nel caso di P=1mN) hanno mostrato un comportamento dello spostamento non monotono crescente all'aumentare del tempo, risultando così motivo di scarto per i successivi calcoli dei parametri di creep. In particolare, le curve di creep per questi campioni appena citati risultano avere un andamento caratterizzato dall'alternarsi di intervalli di tempo in cui si verifica un aumento di h e intervalli di tempo in cui si verifica una diminuzione dello sprofondamento.
Per tutti i test condotti in condizioni di carico o tempi differenti ciascuna curva h vs t, e quindi anche la curva di creep, è caratterizzata da un certo numero di oscillazioni che si presentano durante la crescita dei valori di spostamento nel tempo. Tale rumore risulta essere minore rispetto a quello che si presenta nelle curve di carico ma stavolta, a differenza del caso precedente, l'espressione messa in evidenza da Wang ha permesso di ricavare per ogni campione un fit della curva di creep con affidabilità media molto vicina a 0.998.

6.3. Curve interpolanti spline cubica

Come già evidenziato nella sezione di elaborazione dei dati, per riuscire ad ottenere un modello o un'espressione in grado di descrivere il comportamento al creep del materiale, uno dei tentativi di ricerca è consistito nell'effettuare un'interpolazione della curva di creep sia per i campioni soggetti a forze rispettivamente pari a 1mN, 5mN, 10mN senza correzione da thermal drift, sia per quelli sottoposti ad una forza di 250 mN , impiegando una spline cubica.
Il risultato che ne è derivato ha permesso di dedurre come l'utilizzo dell'espressione relativa ad una spline cubica risulti essere uno dei metodi possibili per descrivere il fenomeno di creep per le leghe nanocristalline Ni-49Fe sottoposte a nanoindentazione.
Nei paragrafi successivi però sarà messo in evidenza che una legge in grado di descrivere in modo affidabile la variazione relativa alla velocità di deformazione del campione in funzione del tempo, è la derivata dell'equazione di Wang.

6.4. Andamento creep strain rate

Gli andamenti mostrati nei paragrafi 5.2 e 5.4 sono relativi alla variazione del creep strain rate in funzione del tempo per test effettuati a carichi e tempi differenti. In particolare, in questo caso l'equazione della curva di creep strain rate è stata ottenuta a partire dalla derivata dell'espressione di Wang. L'espressione risultante è:

$$\dot{h}(t) = p \cdot a \cdot t^{p-1} + k \qquad (6.1)$$

In tutte le condizioni di test citate fino ad ora, il valore di creep strain rate che si registra in una condizione di stato stazionario raggiunto (per carichi più elevati) o quasi (per carichi più bassi) varia nel range $10^{-4} – 10^{-5}$ s^{-1}.
Quindi per queste analisi effettuate è possibile definire un valore di creep strain rate stazionario dell'ordine di 10^{-4} in media.

6.5. Moduli elastici, durezze e variabilità della microstruttura della lega

Come mostrato nel paragrafo 5.7, i valori di modulo elastico e di durezza non rimangono costanti a differenti condizioni di sollecitazione del materiale. La variabilità di tali proprietà

conferma quanto affermato in numerosi articoli per spiegare il fenomeno di creep indotto da nanoindentazione.
Teoricamente la duttilità e la durezza del materiale convenzionale, in condizioni normali ovvero a temperatura ambiente, non subiscono variazioni indipendentemente dagli eventi che accadono. L'eventuale variazione di queste avvalora l'ipotesi che non è il fenomeno di creep a indurre un cambiamento di tali proprietà ma che si sono verificati dei cambiamenti direttamente nella microstruttura del materiale: questo accade per la lega nc Ni-49Fe.
In particolare, per il materiale in esame, la rotazione dei grani indotta dalla punta del nanoindentatore è tale da generare la variazione della microstruttura della lega: per tale motivo si osserva quindi l'aumento dell'area di contatto, e anche la conseguente variazione della rigidezza S e del modulo elastico E. Quindi in conclusione è possibile affermare che affinchè queste proprietà subiscano delle variazioni, è necessario anche solo che vi sia un cambiamento nella microstruttura del materiale.

6.6. Parametri di creep

6.6.1. *A, B: variazione dei parametri in condizioni di test differenti*

Dai risultati relativi al calcolo di A e B mostrati nella sezione 5.6.1 in condizioni di forze e tempi differenti, è emerso che nel primo caso i due parametri si comportano in maniera opposta: il valore di A cresce con l'applicazione di forze più elevate, per contro il parametro B diminuisce.
È bene specificare che, come mostrato nella sezione di elaborazione dei dati, alcuni campioni soprattutto quelli sottoposti a carico di 10 mN, ai fini del calcolo di A e B hanno presentato una scarsa bontà del fit logaritmico. Questa precisazione è utile per mettere in evidenza che in linea generale è possibile definire l'aumento o la diminuzione dei parametri A e B in funzione di differente carico ma che non è possibile ricavare informazioni più dettagliate anche a causa dell'errore associato ai risultati ottenuti che non può essere trascurabile.
Nel caso di test condotti a tempi differenti, la variazione dei due parametri in funzione del tempo di creep e del carico applicato è analoga a quella descritta per campioni sottoposti a test di nanoindentazione eseguiti a differenti carichi.
Come già spiegato, i parametri A e B, secondo Chudoba, sono correlati alla temperatura, al vettore di burger caratteristico della struttura reticolare della lega, e alla densità delle dislocazioni.
Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, con il modello di creep ad alta T per l'acciaio elaborato da Wollgramm e Burger [37] è stato messo in evidenza che : "A T elevate, l'energia termica viene aggiunta a quella associata alla struttura atomica e questo riduce la quantità di forza necessaria da applicare per allungare i legami atomici e permettere alle dislocazioni di muoversi. Quindi l'entità dello stress per produrre una certa quantità di deformazione diminuisce a T più elevate".
Quanto appena riportato è riferito al creep di un metallo convenzionale, ma in base a ciò potrebbe essere possibile provare a dare un significato ai parametri A e B in funzione della temperatura: tramite la relazione di Arrhenius la temperatura (intesa come quella interna al materiale che è diversa dalla temperatura ambiente a cui avviene la prova) è inversamente proporzionale all'energia di attivazione. Il problema è che nel caso della lega nc Ni-49Fe non si hanno a disposizione sufficienti informazioni relative alla temperatura propria del materiale e per questo non è possibile trarre delle conclusioni analoghe a quelle spiegate da Wollgram.
Questi parametri, come sostenuto da Chudoba, potrebbero dipendere anche dalla densità delle dislocazioni: nel caso della lega Ni-49Fe è vero che all'inizio cioè prima della deformazione non ci sono dislocazioni, ma dopo la deformazione è possibile che queste si generino. L'aumento di A quindi potrebbe essere anche legato ad un aumento della densità delle

dislocazioni visto che nel tempo la deformazione avanza. Ma attualmente, come verrà spiegato meglio in seguito, vi sono numerosi dubbi in merito alla presenza di un numero elevato di dislocazioni all'interno dei grani in seguito a deformazione plastica. Per questo motivo, anche l'ipotesi di dipendenza del valore di A e B dalla densità di questi difetti per la lega nanocristallina analizzata, risulta avere bassa affidabilità.

6.6.2. Esponente di stress n e strain rate sensivity m a confronto

Sulla base di quanto espresso dallo studio di Li e Ngan su Al e Ni3Al, per la lega Ni-49Fe nanocristallina si è tentato di dare una spiegazione ai parametri di stress n mediante l'elaborazione dei dati a disposizione. Per i test a tempi e carichi differenti i parametri n e m sono stati calcolati a partire direttamente dai dati sperimentali: dai risultati si vede come il valore di n in media è circa pari a 52, considerando il tempo di loading medio di 22s. I valori ricavati risulterebbero essere in linea con l'osservazione effettuata da Li: il valore di n diminuisce all'aumentare del tempo di loading. Nel caso però dei test condotti in condizioni di carichi differenti, rispettivamente di 1mN, 5mN e 10mN, i valori di n calcolati possono avere una minore attendibilità rispetto a quelli ottenuti dall'altra condizione di test, per via della correzione dal thermal drift a cui essi sono sottoposti. Tuttavia, anche nel caso di nanoindentazione condotta in tempi differenti ma uguale carico, l'affidabilità dei risultati è fortemente influenzata dalla presenza di numerosi "spike" presenti nel vettore di forza P che potrebbero alterare i valori di spostamento e quindi anche dell'esponente di stress.
E' bene specificare che nella tabella della sezione 5.6.2 i valori di n relativi al test di nanoindentazione per P=250mN sembrano essere differenti tra loro tanto da non essere in accordo con quanto detto ora: in realtà nel campo dei materiali nanocristallini, piccoli errori sui valori dei parametri calcolati sono accettabili considerando la scala nanometrica su cui si sta operando.
In fase di rielaborazione dei dati ottenuti per i campioni di lega oggetto di questo studio è stato possibile notare che il valore di n tende ad aumenta con lo spostamento della punta del nanoindentatore all'interno del campione.
Sulla scia di quanto commentato nell'articolo di Li-Ngan, per le leghe Ni-49Fe nanocristalline potrebbe essere utile concludere che:

- Avere valori di n sempre più grandi all'aumentare dell'indentation size significa che il comportamento a deformazione del materiale in studio è fortemente dipendente dalla profondità di penetrazione;
- Valori di n sufficientemente grandi (cioè n>>1) presuppongono il verificarsi di meccanismi di deformazione legati al climb delle dislocazioni soprattutto negli stadi più avanzati del creep. Questi stadi sono caratterizzati dalla presenza di dislocazioni generatesi in contemporanea a fenomeni di rotazione dei bordi di grano, specialmente di quelli a basso angolo, per accomodare le tensioni residue.

Studi condotti da Kassner per il calcolo dell'esponente di stress su materiali convenzionali (Al, Ti,…) hanno permesso di dedurre che valori bassi di n (e quindi alti valori di m) sono da associare alla predisposizione del materiale ad una significativa plasticità, in condizioni di bassa temperatura. L'estensione di quanto appena citato alla lega Ni-49Fe nanocristallina è in dubbio per differenti motivi. Innanzitutto, con il test di indentazione è possibile analizzare solo alcuni punti del materiale e quindi ottenere delle informazioni locali del campione: in questo modo, anche si fosse manifestato un comportamento superplastico della lega, questo risulterebbe essere localizzato e non potrebbe essere esteso all'intero materiale.
Un'ulteriore motivazione per cui non sarebbe possibile associare direttamente quanto detto da Kassner alla lega nc Ni-49Fe, riguarda i differenti risultati, in termini di n e m , ottenuti da test di nanoindentazione, "strain rate jump test" e di trazione.

In generale i materiali nanocristallini ottenuti per elettrodeposizione sono caratterizzati da valori di m nel range 0.011-0.019: tali valori risultano essere alti nel campo nei materiali con struttura nanocristallina ma rispetto ai materiali convenzionali superplastici, caratterizzati da valori di m almeno pari a 0.5, sono bassi. Sarebbe quindi opportuno estendere la superplasticità anche alla lega Ni-49Fe se i valori di m ottenuti dal test di trazione, nanoindentazione e jump rate fossero all'incirca vicini al range citato.
E' bene specificare che il parametro m ricavato mediante test di nanoindentazione non è lo stesso di quello ottenuto da test di jump rate per via della differente direzione di sollecitazione dei grani: nel primo caso il valore di m è calcolato nella direzione perpendicolare al piano di elettrodeposizione; al contrario mediante test di jump rate tale parametro si riferisce alla direzione parallela al piano.
Il valore medio di m restituito dal "strain rate jump test" rientra nel range prima definito.
Nel caso del test di nanoindentazione, i valori di m ottenuti sono circa pari a 0.018, ma il calcolo effettuato per ricavarli potrebbe essere affetto da errori a causa dell'elevata rumorosità del vettore P restituito dalla prova.
I test di nanoindentazione effettuati da Gao su campioni di rame nanocristallino hanno permesso di calcolare valori di m elevati e di associare tale risultato ad una migliore duttilità del materiale. Convertire l'osservazione di Gao alla lega Ni-49Fe, e quindi affermare che alla lega Ni-49Fe per via del suo basso valore di m possa essere associata una scarsa duttilità, è difficile poiché tale proprietà è il risultato di una prova di trazione. Sicuramente in condizioni di trazione la lega ha manifestato una scarsa duttilità ma estendere a tutto il materiale tale caratteristica potrebbe non essere corretto a causa dell'anisotropia della microstruttura.
Come spiegato nella sezione teorica, durante la deposizione del film i cristalli assumono natura colonnare in quanto la deposizione avviene in direzione perpendicolare al piano di appoggio del foglio nanometrico. Durante questo processo però tra i grani si generano dei difetti la cui presenza viene messa in evidenza nel momento in cui il campione viene sottoposto a stress di trazione. In queste ultime condizioni, ovvero di trazione, i grani sono sollecitati nella direzione in cui la coesione degli stessi è bassa a causa della presenza di defetti legati ad adsorbimento di H o microporosità: in questo modo i difetti propagano causando la rottura del campione. Tale comportamento può essere paragonato a quello di un materiale ceramico per cui in condizioni di sollecitazione di trazione il difetto propaga portando il provino a cedere senza manifestare alcun fenomeno di plasticità.
Al contrario, nel caso di test di nanoindentazione, ciascun grano è sottoposto ad una sollecitazione diversa da quella di trazione. In particolare, i grani che costituiscono la zona di indentazione sono sollecitati mediante un carico applicato in direzione verticale: si è visto infatti che il grano colonnare è molto duttile se sollecitato dall'alto per via dei dimples presenti.
Mediante test di jump rate, inoltre, è stato possibile calcolare il valore di m nella direzione trasversa al piano di elettrodeposizione: a seconda della zona di indentazione si sono ottenuti dei valori di m che differiscono tra loro anche di 3 volte (per esempio m= 0.44 e m=0.016 in due diversi punti di indentazione del campione). Questo sta ad indicare che alcune zone del materiale possono manifestare comportamento plastico (zone in cui il valore di m risulta essere sufficientemente alto per i materiali nc) a differenza di altre.
Invece nella prova di flessione, le zone sottoposte a deformazione superplastica sono quelle in cui c'è una buona probabilità di osservare dimples, ma questo è ancora da verificare.
In conclusione, quanto appena descritto ha lo scopo di giustificare l'anisotropia della lega nanocristallina Ni-49Fe nei confronti del comportamento plastico: i grani subiscono una decoesione causando una rottura fragile del campione in caso di sollecitazione di trazione, invece gli stessi presentano una notevole duttilità se sottoposti a nanoindentazione. In questo ultimo caso la lega Ni-49Fe potrebbe quindi presentare un comportamento plastico o addirittura

superplastico anche se localizzato alla zona di nanoindentazione, come conferma il valore di m calcolato.
I valori di n ricavati dai test di nanoindentazione a carichi o tempi differenti risultano essere alti per i materiali nanocristallini. Una spiegazione a questo risultato potrebbe essere giustificata anche dalla variabilità dello sforzo: poiché in tutti i casi analizzati, i valori di spostamento sono estremamente piccoli (10^{-6} -10^{-9}) gli sforzi in gioco risultano essere quindi dell'ordine di GPa, molto elevati se si pensa che questi ultimi siano applicati su pochi micrometri di spessore del campione.
Come si può verificare nella sezione 5.6.2 per il calcolo di n, la bontà del fit risulta essere scarsa. Questo fa intuire che la modalità di impiegare una legge di potenza per fittare la curva di creep e calcolare l'esponente di stress non risulti essere particolarmente adatta in questo caso, in quanto si rischierebbe di trarre delle conclusioni sulla base di risultati che presentano un margine di errore troppo grande da poter essere trascurato.
Un ulteriore motivo, già citato in parte precedentemente, per cui i valori di n e m ottenuti sono messi in dubbio è che questi due parametri di creep sono calcolati direttamente dai valori sperimentali che però presentano un livello di rumorosità decisamente elevato, soprattutto nel caso di carico costante. Tale rumorosità quindi potrebbe causare un errore per il calcolo del valore di n e quindi anche di m.
Per verificare l'affidabilità di tali valori, sarebbe necessario riuscire a ripristinare i numerosi "spike" presenti tra i dati di carico costante ma tale procedura risulta essere troppo complessa. Un'alternativa, per ridurre il problema relativo alla rumorosità del vettore di forza di indentazione P, è stata di calcolare un valore di carico medio in senso integrale e di ricavare il valore di n a partire dal creep strain rate calcolato come derivata dell'espressione di Wang: ne è conseguito un risultato poco accettabile che ha quindi vanificato il tentativo di attutire il problema.
L'ottenimento di valori di forza affidabili, cioè con livelli di rumorosità minima, è necessario per capire se il valore di esponente di stress calcolato possa essere tale da rientrare nel range definito per i materiali nanocristallini: se ciò fosse possibile, allora sarebbe facile anche definire che la derivata dell'espressione di Wang costituisce una legge affidabile per descrivere il comportamento a deformazione della lega.
I differenti valori di n ottenuti dai calcoli effettuati a differenti stress e tempi di mantenimento applicati rendono difficile la definizione di un preciso meccanismo in grado di governare il processo di deformazione per creep. A tal proposito Gollapudi el al. affermano che in generale per i materiali nc sono proposti differenti meccanismi di creep e molti di questi vedono coinvolti i bordi di grano per il processo di deformazione. Questo si basa sull'osservazione per cui l'energia di attivazione relativa al fenomeno di creep di un dato materiale, è comparabile all'energia relativa al meccanismo di attivazione per la diffusione dei bordi di grano.
In termini di valore dell'esponente di stress n, in generale gli autori hanno potuto osservare che per i materiali nanocristallini n può variare da valori molto piccoli (es. 1) a valori anche piuttosto elevati (es. 30). In particolare, valori di n bassi (range 1-2) potrebbero essere associati a meccanismi di deformazione per diffusione dei bordi di grano, invece al contrario valori di n elevati (es. >4) potrebbero ricondurre ad una deformazione controllata da dislocazioni presenti nel reticolo. Questo è in accordo anche con quanto definito in Li e Ngan.
Mentre Ebrahimi e Li [38] sono riusciti a definire che il meccanismo di deformazione per creep prevalente per le leghe nc Ni-15Fe e Ni-20Fe è quello relativo alla diffusione dei bg, nel caso della lega nc Ni-49Fe i fenomeni di diffusione atomica possono presentarsi nel caso in cui fosse certo l'accadere del creep. Inoltre, l'incertezza di tali fenomeni è giustificata anche dall'assenza di corretti coefficienti di diffusione specifici della lega contenente il 49% di ferro in peso: nei precedenti studi effettuati su tale lega sono stati considerati i coefficienti di diffusione di leghe con concentrazioni di Fe differenti dal 49%wt.

Potrebbe però verificarsi tale meccanismo di diffusione eventualmente in fase di completamento del creep: il fenomeno di diffusione ai bordi di grano potrebbe coadiuvare la fase di creep stazionaria, a differenza della diffusione di bulk che invece ha minori probabilità di presentarsi a causa di una maggiore reattività dei bordi di grano.
In conclusione, per la lega nc Ni-49Fe l'associazione dei differenti valori di esponente di stress "n" a specifici meccanismi di deformazione plastica è complessa a causa delle scarse informazioni che si hanno in merito alla plasticità del materiale.

6.6.3. Parametro P

Come spiegato nella sezione 3.3.4, P è parametro dimensionale (m^2/s). Goodal e Clyne, mediante studi effettuati su materiali come Alluminio, cromo, zinco, sottoposti a test di nanoindentazione, hanno concluso che il valore di P è in grado di fornire solo informazioni in merito a una maggiore o minore deformazione del campione in condizione di creep.
In base a quanto affermato dagli autori, ad un valore di P elevato corrisponderebbe una significativa deformazione del materiale.
Quanto spiegato, se applicato al caso della lega Ni-49Fe, potrebbe trovare una certa corrispondenza con i valori di P risultanti dai dati sperimentali di nanoindentazione. Sulla base di questo quindi ci si aspetterebbe che sia per il caso di test di nanoindentazione condotti in condizioni di tempi creep elevati (es. 30') sia per test eseguiti con carichi elevati (es. 10mN oppure 250mN) il valore di P sia alto.
Pertanto, se quanto dedotto da Goodal e Clyne fosse applicato anche alla lega nc Ni-49Fe, l'ipotesi di una deformazione significativa del materiale soggetto a creep sia all'aumentare della forza applicata sia all'aumentare del tempo di mantenimento, potrebbe essere tenuta in conto ai fini dello studio dei possibili meccanismi di deformazione della lega.

6.7.Tempi e spostamenti caratteristici: interpretazione di Pollock

I tempi caratteristici restituiti in condizioni differenti di test, discussi in parte nella sezione 5.8, risultano essere molto più elevati rispetto al tempo imposto alla macchina. Questo significa che, sia per carichi bassi sia per carichi alti applicati sul campione, il materiale necessita di un tempo significativamente più lungo di quello considerato affinché possa raggiungere uno stato di creep stazionario o secondario.
In base a quanto spiegato da Pollock, la lega Ni-49Fe testata nei tempi massimi di 30 minuti, non dovrebbe presentare creep: sulla base dei risultati ottenuti a partire dalla legge espressa dall'autore, il tempo caratteristico risulta essere molto grande (circa dell'ordine di 10^4-10^5 s) rispetto ai tempi di test imposti alla macchina. Quindi, perché un possibile fenomeno di creep possa essere osservato, è necessario attendere un tempo molto lungo.
Come già spiegato più volte, i test sulla lega Ni-49Fe sono stati effettuati su intervallo di tempo al massimo di 30 minuti: in questo ultimo caso, a differenza dei test eseguiti a 5' e 10', è possibile notare la manifestazione di uno stato stazionario, associato al creep da molti autori. Questo comportamento è in dubbio e molto probabilmente nelle condizioni descritte il materiale raggiungerebbe semplicemente uno stato di rilassamento: tale tesi è giustificata dall'aumento dell'area di contatto e quindi dalla diminuzione del valore di durezza H, inteso da Li Ngan come uno stress dipendente dal carico P e inversamente proporzionale al quadrato dello spostamento del penetratore.
L'attenzione per l'analisi dei tempi caratteristici è focalizzata sui test eseguiti a tempi differenti e a carico paria 250mN: le analisi della lega Ni-49Fe eseguite a bassi carichi rispettivamente di 1mN, 5mN e 10 mN risultano avere una bassa affidabilità poiché l'applicazione di carichi così piccoli restituisce risultati relativi alla superficie del materiale ma non del bulk.
In base a quanto ottenuto, dai test effettuati a carichi bassi e da quelli eseguiti a tempi pari a 5' e 10' è possibile soltanto osservare che il materiale si sta evolvendo verso uno stato stazionario

ma in queste condizioni non è possibile affermare con certezza la manifestazione di un fenomeno di creep.
L'incertezza relativa all'accadere del fenomeno di creep in seguito a nanoindentazione, oltre che dai valori di tempo e spostamento caratteristici, nasce anche dalla possibilità di errore relativa all'impronta rilasciata dall'indentatore sul campione: è stato osservato, nel caso della lega Ni-49Fe, ma in realtà anche su altri materiali studiati da Li Ngan, che la punta dell'indentatore Berkovich incide la superficie del materiale non sempre in modo preciso. In particolare, si è notato che talvolta l'impronta lasciata dallo strumento sul campione può essere una sfera e non una piramide oppure è stata osservata una transizione in fase di indentazione: l'impronta iniziale risultava essere una sfera ma quella al termine del test aveva la forma di una piramide.
Tale particolarità potrebbe essere la causa di errori per definire la presenza di fenomeni di creep o per il calcolo di parametri necessari a dare informazioni sulla deformazione della lega.

6.8.Interpretazione delle curve di carico: possibile comportamento elastico

I valori di n ricavati secondo le modalità indicate da Lubet [39], in condizioni di tempi e carichi differenti hanno permesso di estrapolare delle informazioni estremamente utili ai fini dell'analisi del comportamento a deformazione della lega nc Ni-49Fe.
Dalle rappresentazioni si nota che l'andamento delle curve P/h vs h e $\sqrt{P}$ vs h è simile al quello che denota il comportamento di un materiale perfettamente elastico. Questo avvalorerebbe l'ipotesi che il materiale sottoposto a nanoindentazione risulti essere così stressato, a causa delle tensioni residue prodotte in fase di elettrodeposizione, tanto da comportarsi, in fase di carico, esattamente come un materiale superelastico che quindi cede senza presentare plasticità.
Per tale motivazione dalle curve di carico è possibile anche notare l'assenza del fenomeno di creep: fu proprio Pollock ad affermare che il fenomeno di creep non può esistere senza che la curva di carico non ne manifesti la suscettibilità.
Proprio da quanto detto fino ad ora, è possibile quindi rafforzare l'ipotesi per cui sarebbe necessario focalizzare lo studio della lega Ni-49Fe sul suo eventuale comportamento elastico, visto che l'avvenimento di un fenomeno di creep potrebbe essere escluso.

7. Scenari a confronto

Gli articoli ed i dati sperimentali analizzati fino ad ora per la caratterizzazione della lega nanocristallina Ni-49Fe, hanno fornito una vasta gamma di informazioni talvolta anche in contrapposizione tra loro.
La possibilità di avere a disposizione differenti eventi che possono presentarsi in fase di deformazione della lega fa sì che tre differenti scenari possano delinearsi, proprio come descritto da Pollock nel suo lavoro:

1. Il rilassamento è associato ad un comportamento elastico della lega: la deformazione raggiunta è il risultato delle proprietà elastiche del materiale, in particolare questa è direttamente proporzionale al modulo elastico della lega Ni-49Fe.
   Dall'analisi dei valori relativi alla variazione del valore di modulo elastico a differenti tempi di test si nota che, in differenti condizioni di test, il modulo elastico varia perché si presenta un cambiamento microstrutturale dettato dalla rotazione dei grani.
   Per tale motivo, il solo fenomeno di rilassamento non è però sufficiente per giustificare il comportamento del materiale a deformazione ma se si considerasse anche l'evento di rotazione dei grani allora sarebbe possibile descrivere il comportamento a deformazione del materiale come elastico.
   Questa conclusione ha avuto origine dal fatto che se il materiale inizialmente è in uno stato di coazione, il quale cresce all'aumentare della concentrazione di Fe in lega divenendo massimo per la lega Ni-49Fe, nel momento in cui lo stesso è sottoposto a nanoindentazione una soluzione per evitare l'avvenire della deformazione plastica indotta dal penetratore è quella di causare la rotazione dei grani: tale movimento non risulta impossibile da indurre, poiché la punta del nanoindentatore è caratterizzata da un angolo in grado di la rotazione di pochi gradi dei grani. È bene specificare che la probabilità che ciò accada non è bassa poiché non tutti i grani devono ruotare: solo quelli che sono in una posizione più favorevole per riallinearsi ovvero che sono posizionati rispetto ai grani adiacenti con piccoli angoli, sono in grado di ruotare per formare un unico grande grano.
   Teoricamente ruotando, ciascun grano incrementa la sua capacità di accumulare dislocazioni e quindi di crescere, determinando un flusso plastico. Se ci fossero dislocazioni quindi, il materiale dovrebbe incrudire ma per la lega Ni-49Fe non è proprio così. Da test di trazione, oggetto di studi precedenti, si è visto che la lega inizialmente era in uno stato di coazione e che in seguito al test esso ha raggiunto oltre 1GPa di snervamento, valore molto vicino a UTS della lega: questo è il segnale che il materiale a causa delle tensioni residue già prima del test è in una condizione critica o meglio "esasperata". Tale situazione giustifica la scarsa capacità del materiale di incrudirsi e una maggiore probabilità di rompersi direttamente.
   Sottoponendo il materiale a indentazione, la lega Ni-49Fe, che è in un forte stato di coazione a causa delle tensioni residue, reagisce diminuendo la sua resistenza: i grani, indotti dalla punta del penetratore, ruotano e si riorientano rilassando le tensioni residue. Questo significa che il penetratore non induce uno strain più elevato dell'8% che è la soglia al di sopra del quale il materiale incrudirebbe: per tale motivo, poiché lo strain registrato per la lega è pari a 8% al massimo, un eventuale incrudimento del materiale è riferito puramente all'azione dell'indentatore sul campione ma non dall'attività delle dislocazioni.

L'ipotesi di un comportamento elastico del materiale potrebbe essere giustificata anche dall'analisi delle curve di carico P-h come già discusso nel paragrafo precedente: la lega Ni-49Fe potrebbe quindi avere comportamento elastico e non presenterebbe creep perché la curva di carico non manifesta tale evento.

2. Il rilassamento è legato al comportamento plastico a deformazione del materiale: le dislocazioni si sistemano in un grano più grande in cui possono fluire e far sì che il materiale acquisti maggiore deformabilità e duttilità rispetto alla microstruttura non indentata, quindi con i grani che non hanno ancora subito rotazione.
   È bene però mettere in evidenza che il fenomeno di rotazione è stato registrato solo nel caso di indentazione ma non per il test di trazione, durante il quale i grani tendono a staccarsi gli uni dagli altri piuttosto che a deformarsi secondo la modalità appena citata. Tale situazione permette di concludere che la rotazione dei grani non è una tendenza caratteristica del materiale ma è la risposta della lega ad una determinata condizione di sollecitazione come quella di indentazione. Pertanto, è possibile affermare che per la lega Ni-49Fe la modalità di azione, in termini di applicazione di carico, sui grani determina la capacità del materiale di essere più o meno duttile.

3. La lega è soggetta a deformazione per creep: numerosi studiosi, per l'analisi delle leghe Ni-Fe in fase di deformazione hanno affermato la possibile manifestazione di un fenomeno di creep. Per giustificare tale evento però è necessario ricorrere ad energie di attivazione e numerosi altri fenomeni in gioco, di cui al momento per la lega Ni-49Fe non si è a conoscenza. Molti autori infatti per le leghe Ni-Fe hanno tratto delle conclusioni ma sulla base di parametri relativi al materiale di Ni nanocristallino.
   Una delle certezze in merito a tale scenario è che nel caso in cui il creep per la lega Ni-49Fe si verificasse realmente, sicuramente non sarebbe riconducibile al creep classico: quest'ultimo infatti si basa in teoria sul moto delle dislocazioni in condizioni di sforzo costante. Nel caso della lega nanocristallina in esame, lo sforzo non è costante ma diminuisce nel tempo pertanto pensare di applicare a tale materiale le leggi del creep classico, è molto difficile. Tale fenomeno sarebbe promosso dal meccanismo delineato da Coble a cui è associata la diffusione dei bordi di grano: i tempi richiesti affinchè ciò avvenga sono molto lunghi rispetto al tempo a disposizione impostato per il test di nanoindentazione sulla lega Ni-49Fe nanocristallina. Per questo motivo è difficile, dal solo test di nanoindentazione, riuscire a dire che la lega in esame sia soggetta a creep.
   Infatti, tramite l'espressione impiegata da Pollock, è stato possibile ricavare i valori di tempi caratteristici al di sopra dei quali il materiale potrebbe entrare in uno stato stazionario: tali tempi sono risultati essere così grandi tanto che escludere la presenza di creep e di generazione delle dislocazioni dai bordi di grano. Quest'ultima affermazione risulta essere ancor più rafforzata se si pensa che, come già detto nei paragrafi precedenti, la taglia dei grani per la lega Ni-49Fe è pari a circa 10 nm: tale dimensione risulta essere estremamente piccola per garantire un'intensa attività delle dislocazioni e tutti i meccanismi prima citati.
   Non è da escludere però la possibilità di esistenza di una natura viscosa del materiale: essa può essere determinata da un meccanismo di "boundary grain sliding". In particolare, quando il materiale si rilassa, l'area di contatto aumenta: si potrebbe verificare una rotazione cooperativa che coinvolge tutti i grani (e non solo quelli con bassi angoli). In questo caso si parla di un fenomeno di creep viscoso che si basa sul meccanismo di slittamento dei bordi di grano.
   L'avvenimento di tale situazione è poco probabile se si considera che il valore di creep strain rate stazionario calcolato è circa dell'ordine di 10^{-4}-10^{-5}.

8. Elaborazione modello di deformazione plastica con Comsol

8.1.Scopo della simulazione

L'obiettivo di questa simulazione è stato quello di riuscire a definire un modello, tra quelli proposti da Comsol secondo le leggi costitutive dei materiali convenzionali, per descrivere il comportamento plastico della lega Ni-49Fe.
Per effettuare quanto sarà descritto di seguito, i parametri relativi del modello sono stati calcolati supponendo che il materiale fosse sottoposto ad un carico di 1mN applicato da un indentatore di tipo Berkovich.
La simulazione ha previsto la scelta del modello più adatto per la tipologia di materiale da esaminare e per le condizioni sperimentali in cui avviene il test di nanoindentazione. Impiegando la legge che descrive, in modo più accurato, il comportamento plastico per il materiale nanocristallino e impostando l'opportuna mesh per l'ottimale implementazione, è stato possibile ottenere una curva di indentazione da confrontare con quella sperimentale.

8.2.Geometria

8.2.1. Indentatore

La sorgente di applicazione del carico per la simulazione è l'indentatore di tipo Berkovich.

Nella prima simulazione presa in considerazione, i cui risultati saranno mostrati in seguito, la geometria dell'indentatore è differente da quella reale perché è stata riprodotta utilizzando gli strumenti della sezione "Geometry" disponibili in Comsol, sulla base degli angoli caratteristici del tetraedro. Particolare importanza è stata data alla riduzione degli spigoli vivi del tetraedro mediante gli operatori "fillet" e "difference": il risultato è una tip con profilo smussato avente raggio pari a 40 nm (Fig.8.1). Questo fa sì che la geometria dell'indentatore impiegata in questo caso differisca da quella reale che prevede una punta di raggio pari a 200 nm.

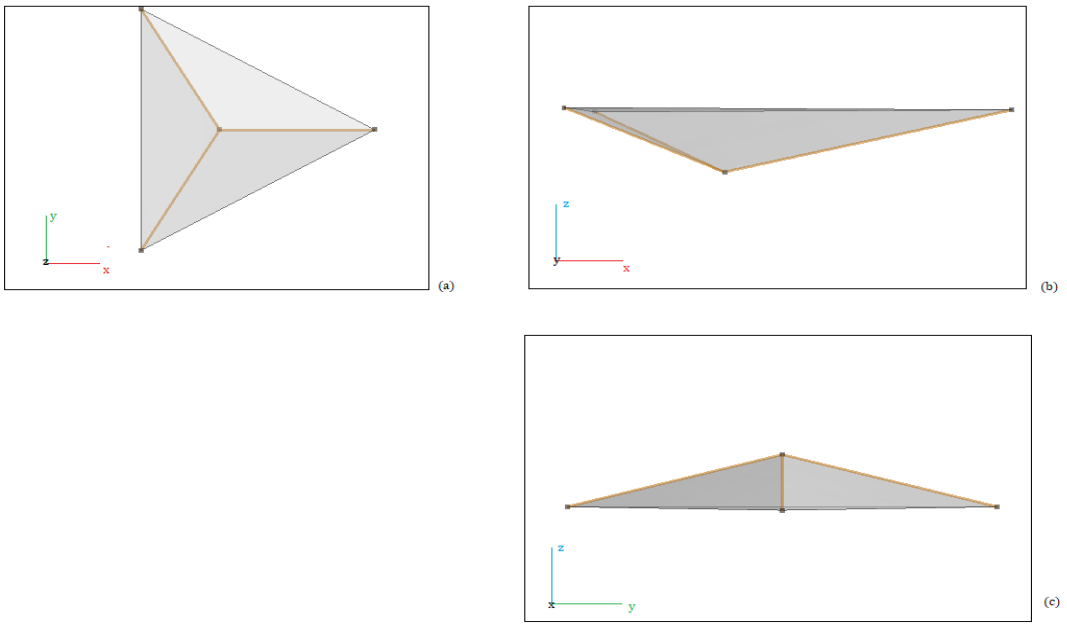


Figura 8.1 Geometria del nanoindentatore con differenti viste del componente per i piani xy (a), xz(b) e yz (c). La stessa è stata realizzata impiegando gli strumenti a disposizione in Comsol.

8.2.2. Campione

Il campione soggetto al test di nanoindentazione è la lega nanocristallina Ni-49Fe "As-Deposited", che non ha subito alcun tipo di trattamento termico prima di essere analizzata. Nella realtà la sua geometria è un parallelepipedo caratterizzato da uno spessore pari a 200 um, ma in fase di simulazione, al fine di ottenere risultati ottimali, è stato assunto che il campione avesse una forma cilindrica con spessore differente: considerata la profondità massima di indentazione (h_{max} ~65 nm) raggiunta dal test di indentazione sperimentale mediante l'applicazione di un carico pari a 1mN, in Comsol questa dimensione è stata ridotta a 1 um in modo da velocizzare lo sviluppo della simulazione e ottimizzare i risultati.

Le dimensioni reali del campione sono risultate essere troppo grandi rispetto alla regione di materiale sottoposta a nanoindentazione, per questo il campione è stato suddiviso in numerosi cilindri secondari (Fig.8.2), ciascuno con raggio e altezza differenti: lo scopo di questa strategia è stato quello di realizzare su di esso differenti porzioni di materiale sulle quali impostare dei gradienti di mesh size. A questo fine i cilindri realizzati (Tabella. 8.1) presentano le seguenti dimensioni:

Tabella 8.1 Dimensioni (raggio e altezza) dei cilindri secondari ricavati a partire dal campione originario di Ni-49Fe.

Cylinder	Radius	Thickness (h_{max})
4	18 nm	40 nm
16	50 nm	100 nm
18	70 nm	120 nm
5	100 nm	140 nm
7	180 nm	170 nm
6	250 nm	200 nm
9	0.8 um	0.1 um
8	1.5 um	1 um

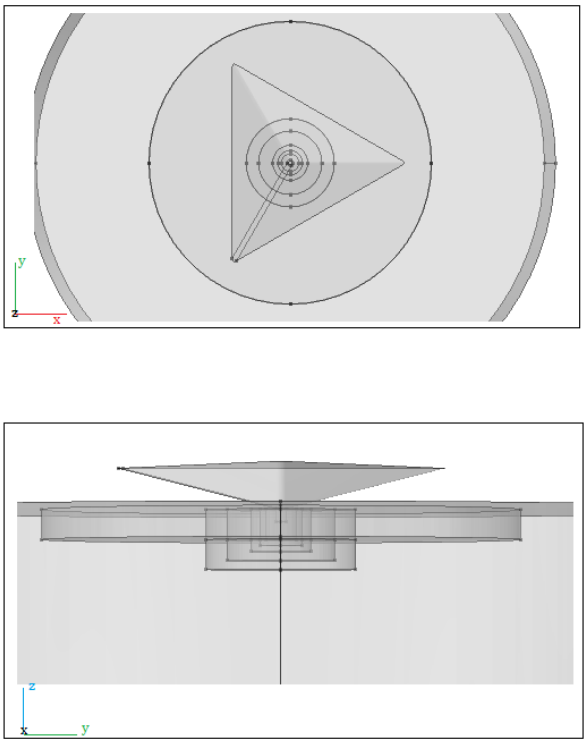


Figura 8.2 Viste xy (a) e yz (b) relative ai cilindri secondari creati sul campione di Ni-Fe.

Nei paragrafi successivi la motivazione di questa suddivisione verrà giustificata spiegando la taglia differente di mesh applicata ai cilindri a partire da una molto fine per i cilindri più piccoli, e finendo con una mesh grossolana per le zone non toccate dal nanoindentatore.

8.3.Materiale

8.3.1. Indentatore

Le simulazioni sono state condotte considerando la punta dell'indentatore di diamante e utilizzando le proprietà di base fornite da Comsol relative a questo materiale. Nella tabella di seguito (Tab. 8.2) sono mostrate le proprietà del diamante disponibili tra le librerie dei materiali del software.

Tabella 8.2 Proprietà meccaniche e termiche del diamante per la punta dell'indentatore di tipo Berkovich.

Proprietà	**Espressione**	**Unità di misura**
Coefficiente di espansione termica	0.8×10^{-6} [1/K]	1/K
Capacità termica a pressione costante	520[J/(kg*k)]	J/(kg*K)
Permittività relativa	5.1	1
Densità	3515[kg/m^3]	kg/m^3
Conducibilità termica	990[W/(m*K)]	W/(m*K)
Modulo di Young	105×10^{10}[Pa]	Pa
Modulo di Poisson	0.1	1

8.3.2. Campione

Le proprietà meccaniche relative alla lega Ni-49Fe nanocristallina sono state calcolate a partire dalle quelle dei singoli materiali (rispettivamente Ni e Fe) e sfruttando anche i risultati sperimentali precedentemente ottenuti dal test di nanoindentazione applicando un carico pari a 1mN , sul campione avente spessore di circa 200 um.

Le proprietà fondamentali per l'implementazione della simulazione sono:

- Modulo elastico [GPa];
- Modulo di Poisson;
- Densità [kg/m^3].

Il calcolo del modulo elastico [40] è stato effettuato a partire dalla seguente espressione:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-v^2)}{E} + \frac{(1-v_i^2)}{E_i} \tag{8.1}$$

dove E_r è il modulo elastico relativo della lega, restituito dal test di nanoindentazione con carico di 1mN (E_r= 111.34 GPa); v e v_i rappresentano i moduli di Poisson rispettivamente del campione e dell'indentatore; infine E_i è il modulo di Young del diamante. Quindi a partire dall'espressione (8.1) è stato possibile ricavare il modulo di Young della lega Ni-49Fe nanocristallina.

Il modulo di Poisson della lega è stato calcolato a partire dai moduli di Poisson relativi al Ni (v_{Ni}=0.31) e al Fe (v_{Fe}=0.3) considerando che i due elementi che costituiscono la lega si presentano in concentrazione in peso circa uguale, pertanto il rapporto tra i due è circa pari all'unità.

Sulla base di quanto spiegato, i valori relativi ai parametri calcolati per la lega nc Ni-49Fe sono riassunti nella seguente tabella (Tab.8.3):

Tabella 8.3 Valori dei parametri calcolati per la lega Ni-49Fe nanocristallina.

Proprietà del materiale	Espressione	Unità di misura
Modulo elastico	E= 113	[GPa]
Modulo di Poisson	v= 0.33	1
Densità	ρ=8400	[kg/m^3]

8.4.Metodi

8.4.1. Plasticità

Le curve sforzo vs deformazione della lega Ni-49Fe ricavate da test di trazione, mettono in evidenza la presenza di iniziale deformazione elastica del materiale seguita poi dallo snervamento del campione. Questa informazione ha permesso quindi di considerare la lega, ai fini di un primo approccio per la ricerca del modello, come un materiale che potrebbe presentare un comportamento lineare elastico.

Lo studio del comportamento elastoplastico del materiale ha richiesto in Comsol la selezione del nodo secondario "Plasticity" e dei corretti parametri ad esso correlati.

Come descritto nei capitoli precedenti, la lega Ni-49Fe nanocristallina raggiunge delle deformazioni nel range 4-8% (quantità che potrebbe subire variazioni a seconda di come citato dai differenti autori per gli studi effettuati su questo materiale): tale percentuale porta a variazioni significative della geometria del campione e per questo il grado di deformazione della lega non è un fattore da trascurare. È necessario quindi, per la lega in fase di studio, considerare un regime di "large plastic strain" essendo la deformazione di tale materiale maggiore del 2% (percentuale definita come limite massimo tra "small plastic strain" e "large plastic strain").

Se lo scopo della simulazione è quello di definire il comportamento elasto-plastico del materiale, è necessario anche stabilire una legge che governi lo snervamento del campione. Per

fare ciò, Comsol propone differenti alternative tra le quali quella più vantaggiosa, adatta al materiale e alle condizioni del test di indentazione, è la considerazione del criterio di Von Mises. Quest'ultimo si dimostra particolarmente efficace per stabilire il fallimento dei materiali con comportamento duttile se sottoposti a determinate condizioni di carico. L'impiego di tale legge permette di fornire dei risultati che sono maggiormente compatibili con i valori sperimentali, rispetto a quelli restituiti dal criterio di Tresca o di "Hill orthotropic plasticity", per i materiali duttili [41].
Brevemente, il criterio di Von Mises si basa sul principio per cui considerando l'energia di distorsione relativa allo stress effettivo applicato e l'energia di distorsione relativa all'applicazione di una tensione uniassiale al momento del guasto, il fallimento e quindi il cedimento del materiale si verificherà se l'energia di distorsione è minore di quella necessaria per avere cedimento.
Sfruttando i risultati ottenuti sperimentalmente dal test di nanoindentazione con applicazione del carico di 1mN, tra cui la durezza ed il modulo elastico, in base alle espressioni presenti in letteratura [42], il valore di sforzo di snervamento iniziale calcolato (Tabella 8.4) risulta essere:

Tabella 8.4 Valore del carico di snervamento iniziale, per la lega Ni-49Fe, calcolato secondo il criterio di Von Mises.

Proprietà del materiale	Espressione	Unità di misura
Sforzo di snervamento iniziale	σ_{ys0}= 1.6	GPa

8.4.2. Tipologie di modelli per "Isotropic hardening"

La creazione di un modello per lo studio del comportamento elastoplastico di un materiale richiede la considerazione di uno specifico modello che descriva il fenomeno di "strain hardening". La scelta, per la lega Ni-49Fe nanocristallina, di un modello di strain hardening isotropico piuttosto che cinetico è motivata dal fatto che nel primo la superficie di snervamento varia con l'imposizione del carico sul materiale ma né il centro degli assi nè la sua forma subiscono variazioni. Al contrario, il modello di strain hardening cinetico implicherebbe semplicemente una traslazione degli assi relativi alla superficie di snervamento su cui è applicato il carico, senza alcuna variazione della forma della superficie che invece si verifica nella lega Ni-49Fe nanocristallina [43]. Inoltre, il modello di tipo isotropico, a differenza di quello cinetico, è accettabile per la descrizione di deformazioni sia con applicazione di carichi unici sia ciclici, oltre che essere più facile da implementare.
Le tipologie di modelli di strain hardening isotropico proposte da Comsol sono molteplici, a seconda delle condizioni del sistema da analizzare e della risposta di quest'ultimo. Alcuni dei modelli suggeriti, come quello di "Perfect Plasticity" o "Voce", non sono adatti al caso in esame per via del materiale considerato (per esempio il modello "Voce" è particolarmente indicato sugli acciai per i quali è raggiunta una condizione di "Saturating Hardening Behaviour") o a causa della differente risposta che questi restituirebbero (per esempio il modello "Perfectly plastic" assume che il materiale non dia nessuna forma di resistenza alla deformazione, escludendo quindi la presenza di strain hardening e considerando la superficie di snervamento costante).
Il modello che invece risulta essere più adatto a descrivere il comportamento a deformazione della lega Ni-49Fe è quello di Ludwik [44].
L'applicazione di tale modello descritto dall'espressione mostrata in seguito (8.2), necessita di due condizioni:

- la temperatura relativa al sistema in cui viene effettuato lo studio deve essere costante;
- la velocità di deformazione del materiale con l'applicazione del carico è considerata costante.

$$\sigma = \sigma_{ys0} + k\,\varepsilon_{pe}^{n} \quad (8.2)$$

dove σ_{ys0} indica il carico di snervamento del materiale, ε_{pe} rappresenta la deformazione plastica equivalente (nota come "Equivalent Plastic Strain"), infine n e k sono definiti rispettivamente esponente dello stress o di strain hardening e "strength coefficient" il quale è strettamente dipendente dalle caratteristiche intrinseche del materiale.
La relazione esplicitata per il modello di Ludwik risulta essere adatta alla lega in esame, e in generale ai materiali con struttura cristallina fcc che sono sottoposti a una deformazione sufficientemente grande, caratterizzati da una elevata energia SFE, relativa ai difetti di tipo "stacking fault". Nella parte teorica si è già discusso dell'energia di stacking fault associata alla lega nanocristallina Ni- 49Fe.

I valori relativi ai parametri k e n sono stati calcolati sulla base delle curve ingegneristiche stress-strain della lega Ni-49Fe [45]. Le informazioni relative ai valori di sforzo e deformazione nella condizione di massimo carico ricavate dal test di trazione sul materiale (Tabella 8.5), hanno permesso l'ottenimento dei seguenti risultati:

Tabella 8.5 Valori relativi a k e n calcolati per il modello di Ludwik.

Coefficiente	Espressione	Unità di misura
Strength coefficient	k= 1.5	GPa
Strain hardening exponent	n= 0.022	1

8.4.3. *Nodo "Spring Foundation"*

Per la simulazione del test di nanoindentazione è necessario imporre delle condizioni elastiche e di smorzamento ai differenti domini, bordi di grano, spigoli e punti. Il nodo "Spring Foundation" disponibile in Comsol permette di evitare problemi di condizionamento che si presenterebbero soprattutto in posizioni, come gli spigoli, dove la mesh creata risulterebbe troppo concentrata.
In generale questo nodo si basa sulla seguente equazione:

$$\{F\} = [K] \cdot \{U\} \quad (8.3)$$

Nell'espressione mostrata, {F} costituisce la matrice composta dalle forze applicate dal nanoindentatore nelle differenti direzioni; [K] è la matrice di rigidezza: i singoli componenti di K (K_{ii}, $K_{i,j}$, K_{jj}) sono funzione della geometria e delle proprietà del materiale; infine {U} è il vettore degli spostamenti.
Applicando l'espressione (8.4) nello spazio bidimensionale, l'equazione associata alla funzione "spring" diventa semplicemente:

$$F_A = -\frac{K_{TOT}}{A}(U - U_0) \quad (8.4)$$

dove K_{TOT} è il modulo di compressione di bulk relativo alla funzione "spring" [N/m], in condizioni isotrope, calcolato a partire dal modulo di Young E e modulo di Poisson della lega Ni-49Fe; invece F_A è indice della forza per unità di area, espressa in N/m^2;
Nel modello preso in esame non è stato preso in considerazione lo smorzamento in quanto lo scopo della funzione "spring" è aggiungere una componente elastica che permetta la conservazione dell'energia attribuita alla deformazione plastica. Quindi in tale caso è stato escluso il nodo secondario "damping": la selezione di quest'ultimo implicherebbe la dissipazione dell'energia, contrariamente a quanto è necessario.

8.4.4. Pressione di contatto

L'azione del nanoindentatore sulla superficie del campione implica la necessità di imporre delle condizioni al contorno per il contatto tra i due differenti materiali.

I metodi per imporre tali condizioni, proposti da Comsol, sono due e sono definiti come "Penalty method" e "Augmented Lagrangian method".
Il metodo Penalty è basato sull'applicazione di una forza definita come "riparatrice" nel punto di massima penetrazione dell'indentatore nel campione, per simulare il contatto. L'imposizione di tale forza porta però a due possibili inconvenienti ovvero:

- induzione di un comportamento oscillatorio dei due materiali quando questi sono a riposo;
- la forza "riparatrice" può assumere valori di intensità molto elevati se la velocità a cui avviene il contatto tra i due corpi è elevata, inducendo un problema di instabilità numerica.

Alla base di quanto detto vi è un parametro definito come "penalty factor": questo assume fondamentale importanza per il contatto/impatto tra i due differenti materiali. Il valore di tale parametro varia a seconda del contatto di tipo statico o dinamico ma in entrambi i casi è necessario che ad esso non siano attribuiti dei valori troppo elevati o troppo bassi. Valori del penalty factor elevati potrebbero causare problemi di condizionamento: la soluzione restituita dalla risoluzione del problema risulterebbe essere molto rumorosa a causa della presenza di oscillazioni tra i corpi che porterebbero a una separazione irrealistica e immediata dei due materiali nella sezione di contatto. Dall'altra parte l'attribuzione di un valore troppo basso al fattore di penalità porterebbe l'indentatore a raggiungere delle profondità di penetrazione non accettabili tanto da restituire una risposta errata in seguito alla simulazione [46].
La forza applicata è funzione della profondità di penetrazione, e si basa sulla teoria di conservazione dell'energia.
Il metodo "Augmented Lagrangian" ha lo scopo di combinare il metodo di penalità prima descritto con quello dei moltiplicatori di Lagrange. L'utilizzo dei moltiplicatori permette di calcolare con minor errore, rispetto al primo metodo, la dipendenza dal tempo della rigidità relativa alla superficie del materiale.
Anche il metodo Lagrangiano prevede un fattore di penalità.
Di seguito (Tabella 8.6) sono riportati brevemente i vantaggi e gli svantaggi relativi all'impiego di uno dei due metodi citati per imporre le giuste condizioni al contorno per il contatto tra la lega Ni-Fe e la punta di diamante del nanoindentatore.

Tabella 8.6 Vantaggi e svantaggi per l'impiego dei metodi "Augmented Lagrangian" e "Penalty" come condizioni al contorno per lo studio della pressione di contatto tra due materiali differenti.

METODO "AUGMENTED LAGRANGIAN"		METODO "PENALTY"	
VANTAGGI	SVANTAGGI	VANTAGGI	SVANTAGGI
Definizione perfetta del contatto senza penetrazione: applicazione esatta dei vincoli	Sistema di equazioni più ampio	Sistema prevede meno equazioni quindi è più facile da gestire	Applicazione approssimativa dei vincoli
Forze di contatto sono facili da recuperare	Vincoli difficili da trattare	Vincoli facili da trattare	Difficile scegliere la giusta rigidità di contatto
Non è necessario definire una rigidità di contatto			

Sulla base di quanto spiegato, per la simulazione del comportamento elasto-plastico della lega Ni-49Fe nanocristallina il metodo più semplice da utilizzare è quello di penalità: il problema relativo all'impiego di questo metodo è proprio la scelta del parametro di penalità p_n ma Comsol, sulla base delle caratteristiche del campione e delle dimensioni dei due componenti a contatto, attribuisce a questo una funzione di default che tiene conto delle problematiche prima descritte [47].
Inoltre, la scelta di questo metodo rispetto a quello lagrangiano è giustificata anche da un minor numero di equazioni coinvolte nel calcolo del problema e quindi dalla facilità di applicazione nella simulazione, sebbene il risultato restituito presenti un margine di errore più elevato rispetto a quello che si otterrebbe impiegando l'altro metodo.

8.5.Mesh

La scelta della taglia di mesh e della tipologia (triangolare, tetraedrica,…) da applicare ai due oggetti in fase di simulazione dipende fortemente dalla struttura del modello e dallo scopo della simulazione stessa. In questo caso, per lo studio del comportamento elasto-plastico della lega Ni-49Fe nanocristallina è stata impiegata mesh di forma tetragonale per via della facilità della sua costruzione e gestione anche in termini di taglia.
Come già descritto, il campione è stato realizzato come unione di più cilindri con raggi e altezze differenti: lo scopo di tale scelta è fondato sulla possibilità di poter applicare ad ogni singolo cilindro mesh della stessa tipologia ovvero tetraedrica ma con taglia differente. In particolare, la rete di mesh è stata costruita in modo tale da imporre mesh di taglia molto fine alla porzione di materiale totalmente a contatto con la punta dell'indentatore e invece una via via sempre più grossolana alle porzioni adiacenti di campione, più lontane dalla zona di indentazione.
Come è noto, l'attribuzione di mesh di taglia fine è stata estesa solo a piccole porzioni di campione poiché l'estensione di una mesh estremamente fine su elevata superficie porterebbe ad un aumento dei tempi di simulazione oltre che all'occupazione di eccessiva memoria e a problemi di condizionamento. È anche vero che mesh di taglia molto fine, a differenza di taglie grossolane, garantisce una maggiore accuratezza del risultato: per questo motivo la scelta, per questa simulazione, è stata di estendere una mesh fine o estremamente fine a porzioni di materiale che sono direttamente a contatto con l'indentatore.
In termini quantitativi le taglie relative alle mesh realizzate variano a partire da 25nm per la zona in cui c'è contatto tra campione e strumento (mesh estremamente fine) , fino a 250 nm per la parte di campione (mesh di tipo fine) molto lontana dalla porzione di materiale sottoposta a nanoindentazione.

8.6.Risultati

8.6.1. Curve di indentazione a confronto

I risultati restituiti dalla simulazione hanno permesso di definire la curva P-h (Fig. 8.3) relativa al test di nanoindentazione sulla lega nanocristallina Ni-49Fe. Dal confronto della stessa con la curva di indentazione relativa alle prove sperimentali (Fig. 8.4), emergono delle differenze soprattutto in termini di penetrazione massima raggiunta dall'indentatore in corrispondenza del massimo carico applicato, che in questo caso è pari a 1mN.

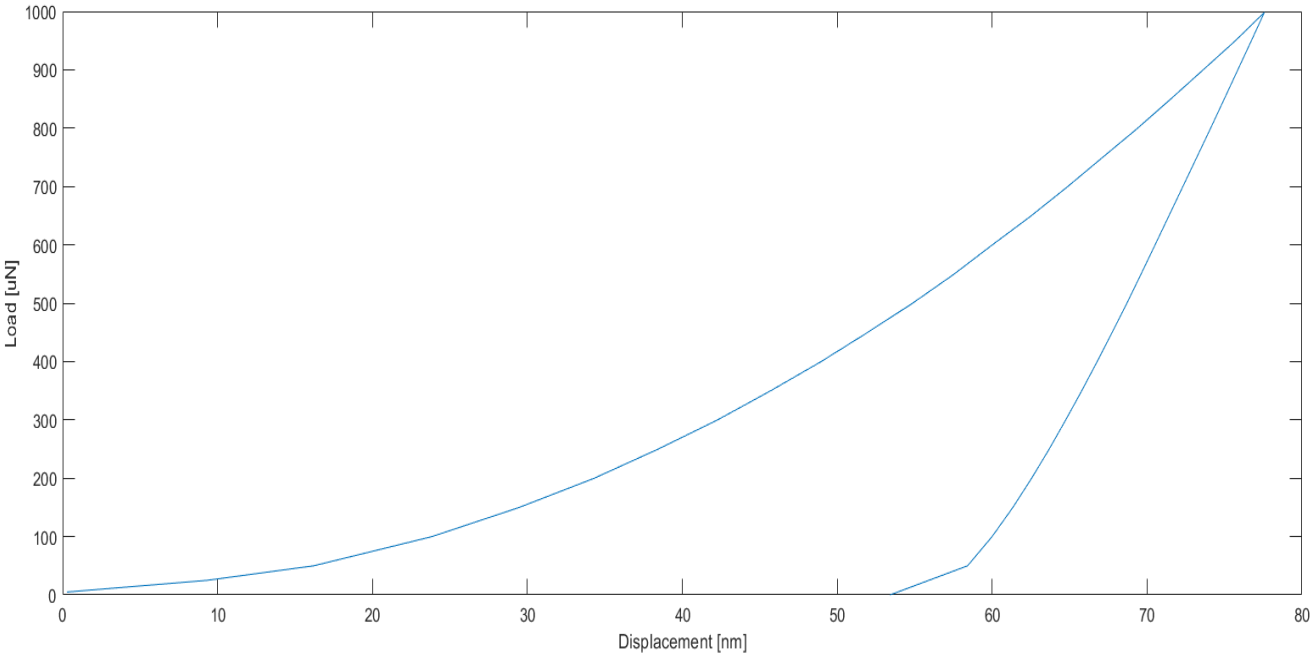


Figura 8.3 Curva spostamento vs forza, ottenuta da simulazione Comsol del test di nanoindentazione, imponendo l'applicazione di un carico massimo pari a 1mN, per la lega Ni-49Fe nanocristallina.

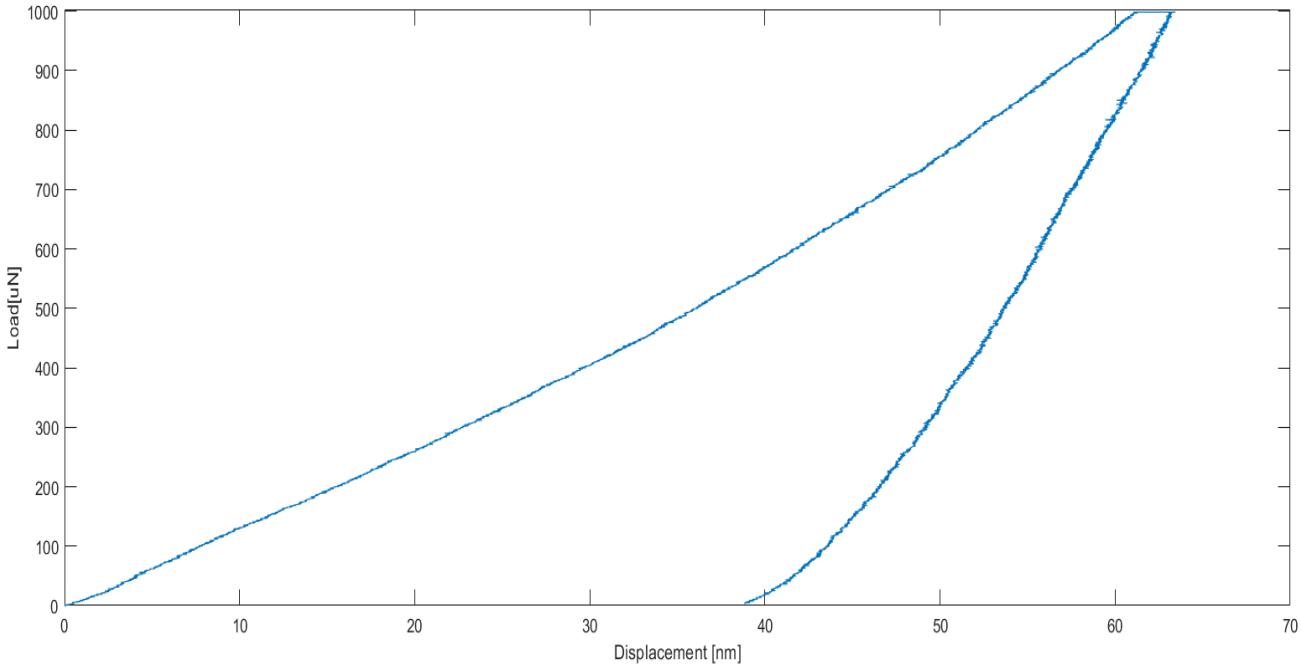


Figura 8.4 Curva spostamento vs forza risultante da dati sperimentali per test di nanoindentazione condotto in condizioni di carico massimo pari a 1mN, per la lega Ni-49Fe nanocristallina.

In particolare, dall'analisi delle due curve mostrate in figura 8.3 e 8.4, si nota come nel caso della simulazione l'indentatore raggiunge, in condizioni di P_{max}, uno sprofondamento pari a circa 75 nm, valore più elevato rispetto a quello restituito dal test di nanoindentazione sperimentale in cui h_{max} risulta essere pari a 65 nm, nelle stesse condizioni di prova prima descritte.
Ulteriore differenza che emerge dal confronto tra le due curve P-h riguarda la variazione della profondità di penetrazione in funzione del carico P massimo : nel test di nanoindentazione

sperimentale, raggiunto il valore massimo di carico, lo stesso viene mantenuto costante per un tempo noto e pari a circa 5' (300s) al termine del quale si procede con la fase di scarico del campione. Il mantenimento del materiale sotto l'azione di un carico costante si manifesta con un aumento della profondità di penetrazione: in questa fase si studia la possibile manifestazione di creep, come già discusso in precedenza.
Nel caso della curva P-h ottenuta dalla simulazione con Comsol, il possibile comportamento di creep non viene considerato e ciò porta ad un differente andamento della curva proprio in prossimità della zona di carico massimo e successivamente di scarico: nella curva ricavata dalla simulazione il tratto relativo a P costante non è osservato ma al contrario, con il raggiungimento del valore massimo di P si nota il repentino inizio della fase di scarico, senza lo step di mantenimento.
Come già messo in evidenza, le differenze descritte risultano essere un chiaro segnale di una simulazione, e quindi dell'utilizzo di un modello plastico, che però non può descrivere esattamente i risultati sperimentali.
La deviazione della curva P-h ottenuta dalla simulazione di Comsol, rispetto al comportamento sperimentale, è giustificata in particolare da tre fattori: modello di plasticità non adatto, geometria dell'indentatore e impiego di una mesh poco ottimizzata.
Il modello di Ludwik per descrivere la deformazione plastica della lega in condizioni di nanoindentazione non risulta essere adatto a tale scopo: esso rientra tra le leggi impiegate per la deformazione plastica di materiali convenzionali che evidentemente non possono essere impiegate per le leghe nanocristalline.
La realizzazione dell'indentatore è stata effettuata impiegando gli elementi forniti dal nodo "Geometry" messi a disposizione in Comsol. Le limitate funzioni a disposizione non hanno quindi permesso di costruire un nanoindentatore con maggiore precisione: sebbene si è cercato di ovviare ad alcune problematiche, come quella di limitare l'impatto tra i due componenti nel momento del contatto, i risultati mettono in evidenza che gli interventi effettuati non sono stati sufficienti per ottenere un indentatore di prova simile a quello reale. Ne è un esempio la presenza di spigoli "vivi": mediante l'impiego dei nodi "fillet" e "difference", come già spiegato, è stato possibile smussare gli spigoli causati dalla geometria tetraedrica dell'indentatore. Questo intervento però, evidentemente, non risulta essere sufficiente ai fini dell'ottenimento di una simulazione più realistica.
Un altro fattore che influisce sui risultati della simulazione è quello relativo a mesh costruita sul campione e sull'indentatore: il problema di non ottenere valori di displacements simili a quelli sperimentali potrebbe essere anche legato ad una poco accurata mesh stabilita per il sistema campione-indentatore. Il gradiente di mesh size elaborato in questa simulazione risulta essere tale da occupare una memoria elevata in fase di simulazione, oltre che a non essere sufficientemente adatta ai carichi e agli altri parametri di indentazione inseriti su Comsol.

8.6.2. Concentrazione degli stress

La figura 8.5 mette in evidenza la distribuzione dello sforzo risultante, di Von Mises, sul campione al termine della simulazione.
Innanzitutto, ciò che emerge da questa rappresentazione è la concentrazione di sforzi più intensi (compresi tra 3.5GPa e 4GPa) nella zona di contatto tra il campione e la punta del nanoindentatore, che diminuiscono verso le zone più lontane da quella di indentazione.
È evidente però che tali sforzi sono concentrati maggiormente sulla superficie del campione. Sebbene la simulazione abbia restituito dei valori di spostamento del penetratore maggiori di quelli ottenuti dai test sperimentali nelle stesse condizioni di carico, la forza massima applicata dal nanoindentatore è troppo bassa da riuscire a fornire valori di sprofondamento tali per descrivere le proprietà di bulk del materiale.

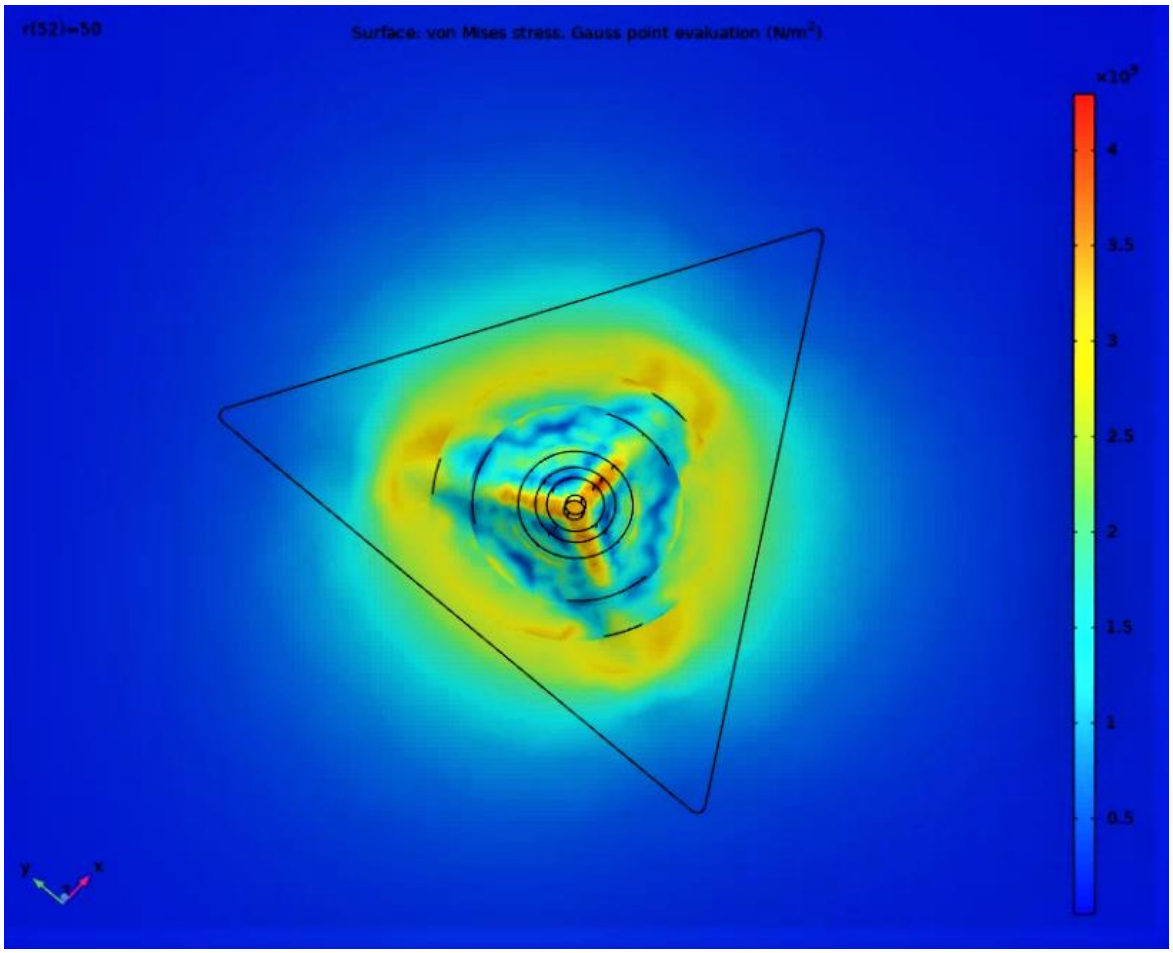


Figura 8.5 Distribuzione degli stress di Von Mises al termine della simulazione Comsol, per la simulazione del test di nanoindentazione relativo alla lega nanocristallina Ni-49Fe.

8.6.3. Ottimizzazione dei risultati

Sulla base di quanto mostrato, è evidente la necessità di attuare dei cambiamenti per ottimizzare la simulazione e riuscire ad ottenere dei risultati comparabili a quelli restituiti dall'analisi del comportamento sperimentale.

Come si evince dai risultati, il modello di Ludwik non è in grado di descrivere il comportamento elastoplastico della lega nanocristallina, essendo principalmente utilizzato per i materiali convenzionali.

Uno degli interventi da attuare è quello di migliorare la geometria dell'indentatore Berkovich evitando spigoli vivi e cercando di dare allo stesso una geometria simile a quella reale.

Per giungere allo scopo prefissato, è necessario effettuare anche modifiche sulla mesh: ridurre ancora di più la taglia di mesh nella zona di contatto tra campione e indentatore. Quest'ultimo intervento però porterebbe ad un aumento ancor più notevole della memoria richiesta per la fase di simulazione quindi per evitare questo sarebbe opportuno applicare il gradiente di mesh solo in alcune porzioni di campione che è possibile ricavare mediante l'utilizzo di piani perpendicolari alla superficie da analizzare. In questo modo sarebbe possibile realizzare porzioni di campione con mesh più fine, limitando tale cambiamento solo nella zona di indentazione senza considerare quelle in cui i due componenti non sono in diretto contatto tra loro: per queste ultime sarebbe sufficiente applicare una mesh di tipo "fine" oppure più grossolana di tipo "coarse" o "normal" per le zone più esterne del campione.

In conclusione, i tentativi attuati per creare le condizioni adatte di simulazione a descrivere il comportamento elastoplastico della lega nanocristallina Ni-49Fe in qualsiasi condizione di

carico, hanno portato a risultati che mettono in evidenza la difficoltà nell'impiegare le leggi costitutive dei materiali convenzionali anche al campo dei materiali nanocristallini.
L'impiego di una corretta "mesh size" risulterebbe essere fondamentale per una migliore accuratezza dei dati che si ottengono, ma anche la variazione dei modelli di plasticità, tra quelli proposti da Comsol, permetterebbe di effettuare delle simulazioni che diventerebbero termine di paragone con quelle precedenti. L'idea di cambiare i modelli che descrivono la plasticità del materiale nasce dalla caratteristica della lega di essere poco duttile e di avere un range massimo di deformazione che non supera il 4%: l'impiego di un modello differente da quello di Ludwik potrebbe aiutare alla scelta del metodo di plasticità più adatto per descrivere il comportamento elastoplastico del materiale.
Inoltre, come già detto, anche l'azione sulla geometria dell'indentatore costituirebbe un importante fattore per l'accuratezza dei risultati.

9. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di proseguire il lavoro di ricerca e di analisi relativo alla lega Ni-49Fe nanocristallina, sfruttando le informazioni già note o impiegando quanto a disposizione in letteratura per i materiali nanocristallini (es. Leghe Ni-Fe con concentrazioni di Fe differenti, Cu nanocristallino) e per quelli convenzionali (es. Al).
In particolare, lo studio è stato incentrato sull'osservazione del raggiungimento di uno stato stazionario di creep per la lega. L'impiego delle leggi classiche del creep dei materiali convenzionali applicate alla lega Ni-Fe nanocristallina è stato fondamentale per lo scopo prefissato.
Dai risultati ottenuti si è visto come il raggiungimento di uno stato stazionario di creep è poco probabile per i tempi di test considerati se confrontati con il tempo caratteristico calcolato. Non sarebbe da escludere la manifestazione di un creep di tipo "grain boundary sliding", ma sicuramente, per i materiali nanocristallini, questo fenomeno differisce dal creep classico dei materiali convenzionali.
Grazie ai test condotti in condizioni differenti di carichi e tempi è stato possibile osservare una variabilità dei valori di E e H del materiale.
Tale osservazione ha portato a dedurre che l'azione del nanoindentatore induce un rilassamento delle tensioni, residue dal processo di elettrodeposizione, mediante rotazione dei grani. Inoltre, la diminuzione del modulo elastico all'aumentare del carico o del tempo di test è indice di un rilassamento sempre più pronunciato del materiale, a carico costante e quindi della variazione microstrutturale della lega.
In relazione all'elevato stato di tensioni residue, l'analisi delle curve di carico ha permesso di supporre un comportamento superelastico della lega in fase di carico.
Sulla base di quanto affermato da Pollock, è possibile dedurre che in questa situazione di nanoindentazione la probabilità che un flusso plastico possa manifestarsi è bassa a causa del movimento delle dislocazioni ostacolato dalla taglia dei grani di 9-10 nm.

In conclusione, l'impiego della tecnica di nanoindentazione strumentata per la lega Ni-49Fe ha dato vita a possibili scenari che costituiscono una base per proseguire l'analisi di caratterizzazione e comprendere nuovi meccanismi di deformazione di tale materiale.

10.Riferimenti bibliografici

[1] P. Egberts et al. , 2006, Mesoscale structure in electrodeposited nanocrystalline Ni–Fe alloys, Materials Science and Engineering A 441, 336–341.

[2] Abdel-Karim R et al. , 2011, Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Fe alloys, Journals of Nanomaterials, 1–8. DOI:10.1155/2011/519274

[3] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei et al. , 2017, Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings - A review. Journal of Alloy and Compounds 691, 841-859.

[4] J.L. McCrea et al., Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys, Mater.Sci 5, 252-258.

[5] Xingdong Sun et al., 2018, Influences of organic component on mechanical property of cortical bone with different water content by nanoindentation, AIP Advances 8.

[6] A. Karimzadeh et al., 2019, Assessment of Nano-Indentation Method in Mechanical Characterization of Heterogeneous Nanocomposite Materilas Using Experimnetal and Computional Approches, Naturesearch 9.

[7] J.M. Antunes et al., 2001, Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter, Surface and Coatings Technology 149, 27-35.

[8] Krystyn J Van Vliet, 2003, Direct measurement of indentation frame compliance, J. Mater. Res, 325-331.

[9] S. Gollapudi et al., 2010, Creep in nanocrystalline materials: Role of stress assisted grain growth, Materials Science and Engineering A, 5773-5781.

[10]Jiangjiang Hu et al., 2015, Effects of loading strain rate and stacking fault energy on nanoindentation creep behaviors of nanocrystalline Cu, Ni-20 wt %Fe and Ni, Journal of Alloys and Compounds, 670-680.

[11] T.Chudoba et al., 2011, Investigation of creep behavior under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results, Surface and Coating Technology 148, 191-198.

[12] Verena Maier et al., Animproved long-term nanoindentation creep testing approach for studying the local deformation processes in nanocrystalline metals at room and elevated temperatures, J.Mater.Res.

[13] R. B. King, 1987, Elastic analysis of some punch problems for a layered medium, International Journal of Solis and Structures 23, 1657-1664.

[14] T Chudoba and N M Jennett, 2008, Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters, Journal of physics D 41.

[15] Andrei Rar et al., 2005, On the Measurement of Creep by Nanoindentation with Continuous Stiffness Techniques, Mater. Res 841.

[16] G.Maizza et al., 2019, Mechanical and fracture behavior of the three-scale hierarchy structure in As-deposited and annealed nanocrystalline electrodeposited Ni-Fe alloys, J Mater Sci, 5413378-13393.

[17] Marwa A Mohamed et al, 2013, Optimum synthesis conditions of nanometric $Fe_{50}Ni_{50}$ alloy formed by chemical reduction in aqueous solution, Mater. Sci, 845-852.

[18] G.Maizza et al., 2019, Correlation between the bath composition and nanoporosity of DC-electrodeposited Ni-Fe alloy, Wiley Surface and Interface Analysis. Doi: 10.1002/sia.6838.

[19] N.Zhang et al., 2018,Segregation induced hardening in annealed nanocrystalline Ni-Fe alloy, Materials Science & Engineering A 735, 354-360.

[20] S. Van Petegem et al., 2013, Microstructure and deformation mechanisms in nanocrystalline Ni-Fe. Part I. Microstructure, Acta Materialia 61, 5835-5845.

[21] J.A.Marquez et al., 1970, Effect of Cold Rolling in Resistance of Ni-Fe Alloys to Hydrogen Cracking, Corrosion 26, 315-322.

[22] G. Shankar et al., 2020, Micro-mechanism of evolution of microstructure and texture in Ni-Fe alloys, Materialia 13, 100811.

[23] Hongqi Li et al., 2006, Grain size dependence of tensile behavior in nanocrystalline Ni-Fe alloys, J Mater Sci 47, 7636-7642.

[24] J.D. Giallonardo et al., 2011, The influence of grain size and texture on the Young's modulus of nanocrystalline nickel and nickel, Philosophical Magazine A 96, 1-12.

[25] D.C. Hurley et al., 2005, Anisotropic elastic properties of nanocrystalline nickel thin films, Journal of Materials Research, 1186-1192.

[26] Y.Zhou et al., 2009, On Young's modulus and the interfacial free volume in nanostructured Ni-P, Materials Science and Engineering: A 512, 39-44.

[27] D. Moldovan et al., 2003, Grain rotation as a mechanism of grain growth in nanocrystalline materials, Trends in Nanoscale Mechanics, 35-59.

[28] Y.B. Wang et al., 2009, Mechanism of grain growth during severe plastic deformation of a nanocrystalline Ni-Fe alloy, Appl. Phys. Lett 94.

[29] Christopher A. Schuh, 2006. Nanoindentation studies of materials, materialstoday 9, 32-39.

[30] D.Kiener et al., 2009, Revealing Deformation Mechanisms with Nanoindentation, JOM 61, 14-23.

[31] Yujie Wei et al., 2008, An elastic-viscoplastic model of deformation in nanocrystalline metals based on coupled mechanisms in grain boundaries and grain interiors, Materials Science and Engineering a 478, 16-25.

[32] Hubert M. Pollock et al., 1986, Characterization of Submicrometre Surface Layers by Indentation, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, 47-71.

[33] H.Li et al., 2003, Size effects of nanoindentation creep, J.Mater.Res 19, 514-552.

[34] Zengsheng Ma et al., 2008, Loading rate sensivity of nanoindentation creep in polycrystalline Ni films, J Mater Sci 43, 5952-5955.

[35] C L Wang et al., 2009, Nanoindentation creep of nanocrystalline nickel at elevated temperatures, Journal of Physics D 42.

[36] R. Goodall et al., 2006, A critical appraisal of the extraction of creep parameters from nanoindentation data obtained at room temperature, Acta Materialia 54, 5489-5499.

[37] P.Wollgramm et al., 2016, The effect of stress, temperature and loading direction on the creep behaviour of Ni-base single crystal superalloy miniature tensile specimens, Materials at High Temperatures.

[38] Fereshteh Ebrahimi et al., 2006, Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys, Scripta Materialia 55, 263-266.

[39] Loubet J.L. et al., Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, 72-89.

[40] Roberto Cagliero et al., 2015, Measurement of elastic modulus by instrumented indentation in the macro-range: Uncertainty evaluation, Internationa Journal of Mechanical Sciences 101-102, 161-169.

[41] G.Petrucci, Lezioni di Costruzione di Macchine, 11 [Online]. Disponibile da: https://sites.unipa.it/giovanni.petrucci/Disp/Criteri%20di%20resistenza.pdf

[42] Y. Huang et al., 2006, A model of size effects in nano-indentation, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 54, 1668-1686.

[43] Raghavendar Ranganatha et al., Bilinear Isotropic Hardening Behavior [Online]. Disponibile da: https://web.ics.purdue.edu/~ibilion/www.zabaras.com/Courses/MAE4700/Symposium/Ranny_Bradly-Raghavendar-Paper.pdf

[44] D.C. Ludwigson, 1971, Modified Stress-Strain Relation for FCC Metals and Alloys, Metallurgical Transactions 2, 1971-2825.

[45] ShengmingZhang et al., 2019, 5 - Collision damage assessment by nonlinear finite element simulations, Probability and Mechanics of Ship Collision and Grounding, 324-368.

[46] Evan Drumwright, 2008, A fast and Stable Penalty Method for Rigid Body Simulation, IEE Transactions on visualization and computer graphics 14.

[47] I.Hunek, 1992, On a penalty formulation for contact-impact problems, Computers & Structers 48, 193-203.