

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Produzione e caratterizzazione tribologica di compositi a matrice metallica, rinforzati con grafene, prodotti tramite ESF



Relatore

Prof. Marco Actis Grande

Correlatore

Dott. Ing. Federico Gobber

Candidato

Alexandru Tancau

Marzo 2020

INDICE

Indice delle figure.....	2
Indice delle tabelle.....	7
1. INTRODUZIONE.....	8
1.1 Coefficiente d'attrito (CoF).....	8
1.2 Grafene.....	10
1.3 Stato dell'arte.....	12
2. METALLURGIA DELLE POLVERI E TECNICHE DI SINTERIZZAZIONE RAPIDA.....	15
2.1 Metallurgia delle polveri.....	15
2.2 Field Assisted Sintering Techniques (FAST).....	16
2.3 Elettro-Sinter-forgiatura (ESF).....	17
3. MATERIALI E METODI.....	20
3.1 Polveri di partenza.....	20
3.1.1 Acciai.....	20
3.1.2 Titanio.....	20
3.1.3 Alluminio e sue leghe.....	20
3.1.4 Lega di Nichel.....	21
3.1.5 Cobalto.....	21
3.2 Macinazione.....	22
3.3 Sinterizzazione.....	24
3.4 Trattamenti termici.....	26
4. ANALISI DEI CAMPIONI.....	28
4.1 Test pin on disk per la misura del coefficiente d'attrito.....	28
4.2 Preparazione metallografica e microscopia ottica.....	31
4.3 Microdurezza.....	32
4.4 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	33
5. RISULTATI.....	35
5.1 Acciai.....	35
5.2 Leghe Alluminio.....	43
5.3 Nichel.....	71
5.4 Cobalto.....	79
5.5 Titanio.....	88
6. DISCUSSIONE RISULTATI.....	90
7. CONCLUSIONI.....	102
8. BIBLIOGRAFIA.....	104
APPENDICE.....	108

Indice delle figure

Figura 1: Superficie reale di contatto tra due corpi [4].	11
Figura 2: Rappresentazione grafica di un foglio di grafene [7].	12
Figura 3: Mulino a sfere utilizzato per la comminuzione [39].	16
Figura 4: Schema atomizzazione a gas.	17
Figura 5: a sinistra: tipi di impatti che portano alla forma irregolare delle particelle nell'atomizzazione ad acqua; a destra il processo che forma le particelle sferiche nell'atomizzazione a gas [39].	17
Figura 6: Forma dell'onda della corrente elettrica in alcune tecniche FAST. Il tempo è normalizzato rispetto al tempo caratteristico di ciascuna tecnica, t^* [40].	18
Figura 7: Schema del circuito nel CDS. [40].	18
Figura 8: Gradiente di densità in relazione al tipo di pressione applicata: (a) con un singolo pistone, (b) con un pistone e lo stampo mobile, (c) con due pistoni. [43]	19
Figura 9: Composizione chimica dell'acciaio AISI 316L [47]	21
Figura 10: Composizione chimica dell'Astaloy 85Mo utilizzato nello studio [48].	21
Figura 11: Composizione chimica dell'Inconel 625 [54]	22
Figura 12: Schema del movimento delle sfere all'interno del mulino planetario a sfere [57]	23
Figura 13: Immagine SEM. Polveri di lega AlSi10 con grafene al 10% dopo macinazione con mulino planetario a sfere.	24
Figura 14: Immagine SEM. Particelle di grafene sopra alle polveri di AlSi10 dopo macinazione.	24
Figura 15: Processo di sinterizzazione: dalle polveri di partenza si ottiene un agglomerato compatto grazie alla diffusione degli atomi [59].	25
Figura 16: Campione prodotto tramite ESF.	25
Figura 17: Tribometro pin-on-disk utilizzato per le analisi.	29
Figura 18: Schema prova pin-on-disk [67].	29
Figura 19: Grafico ottenuto dopo la prova tribologica dell'AlSi10.	30
Figura 20: Grafico del coefficiente d'attrito del composito Co/5% grafene da polveri miscelate a mano.	30
Figura 21: campione di composito di Ni con 5% di grafene, a partire da polveri macinate, dopo prova tribologica.	32
Figura 22: Microscopio ottico utilizzato per le analisi.	33
Figura 23: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimento 50x (a) di un angolo, (b) di una delle facce. È visibile la differenza tra il cuore e la superficie.	36
Figura 24: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimento 100x del centro (a) con luce radente, (b) con luce incidente, su una zona diversa. Sono ben visibili i puntini neri.	36
Figura 25: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimenti (a) 200x, di una faccia, e (b) 500x, del centro.	37
Figura 26: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimenti (a) 500x, di una faccia, e (b) 1000x, del centro.	37
Figura 27: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 50x (a) di un angolo, (b) del bordo laterale.	38
Figura 28: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimenti (a) 50x, vicino al bordo laterale, e (b) 200x, di una faccia.	38
Figura 29: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 500x (a) del centro, (b) del bordo.	38
Figura 30: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, relativa al centro del campione (a) visto con luce incidente, (b) visto con luce radente.	39
Figura 31: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 100x (a) di una faccia, (b) della faccia opposta.	39
Figura 32: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 200x (a) visto con luce incidente, (b) visto con luce radente.	40
Figura 33: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, (a) visto con luce incidente a 500x, (b) visto con luce radente a 1000x.	40
Figura 34: Micrografia ottica di pellet, sinterizzati tramite SPS, di: (a) Al, (b) Al/0.5%massa grafene, (c) Al/1%massa grafene, (d) Al/3%massa grafene e (e) Al/5%massa grafene [8].	41
Figura 35: Durezza degli acciai studiati, in diversi punti del campione.	41
Figura 36: Profilo della microdurezza del campione di AISI 316L lungo x (sinistra) e z (destra).	42
Figura 37: Profilo della microdurezza del campione di 316L/2%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).	42

<i>Figura 38: Profilo della microdurezza del campione di Astaloy 85Mo/4% grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	43
<i>Figura 39: Coefficiente d'attrito dei compositi di AISI 316L e Astaloy 85Mo.</i>	43
<i>Figura 40: Perdita di materiale dei compositi di AISI 316L e Astaloy 85Mo dopo la prova tribologica.</i>	44
<i>Figura 41: Micrografia ottica della lega AlSi10 a ingrandimento 50x di un angolo del campione.</i>	44
<i>Figura 42: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) relativa al centro a 100x, (b) di una zona con agglomerati, a 200x.</i>	45
<i>Figura 43: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) vicino al bordo, a 200x, (b) relativa al centro, a 500x.</i>	45
<i>Figura 44: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) del centro, a 500x, (b) della zona laterale in corrispondenza dei difetti, a 1000x.</i>	45
<i>Figura 45: Micrografia ottica del composito AlSi10/4% grafene a partire da polveri miscelate a mano (a) di un angolo del campione, a 50x, (b) del bordo laterale, a 200x, (c) del centro, a 200x.</i>	46
<i>Figura 46: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a un angolo del campione trattato con il trattamento T1, (c) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica su una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	47
<i>Figura 47: Micrografia ottica relativa a una faccia dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica (c) trattato con il trattamento termico T2, vista con luce radente, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.</i>	47
<i>Figura 48: Micrografia ottica di un angolo dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, (c) trattato con il trattamento termico T2.</i>	47
<i>Figura 49: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, vista con luce radente, (b) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica su una faccia del campione trattato con il trattamento T1, (c) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	47
<i>Figura 50: Micrografia ottica di una faccia dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, (c) trattato con il trattamento termico T2</i>	48
<i>Figura 51: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento T1, (c) relativa ai precipitati e alle macchie del campione trattato con il trattamento termico T2, visti con luce radente</i>	48
<i>Figura 52: Microscopia ottica a 50x dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) relativa a un bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) relativo alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	49
<i>Figura 53: Microscopia ottica dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) relativa alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	49
<i>Figura 54: Microscopia ottica della zona centrale dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, in corrispondenza dei precipitati, (b) trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza di bordi di particella (c) trattato con il trattamento termico T2, in corrispondenza dei bordi di particella.</i>	49
<i>Figura 55: Micrografia ottica a ingrandimento 50x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) relativa a un angolo del campione non trattato termicamente, (b) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica del campione trattato termicamente T1.</i>	50
<i>Figura 56: Micrografia ottica a ingrandimento 50x della zona centrale del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, visto con luce radente.</i> .	50
<i>Figura 57: Micrografia ottica a ingrandimento 100x di una faccia del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.</i>	51
<i>Figura 58: Micrografia ottica a ingrandimento 100x della faccia opposta a quella in Figura 51 del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.</i>	51
<i>Figura 59: Micrografia ottica a ingrandimento 100x della zona centrale del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.</i>	51
<i>Figura 60: Micrografia ottica a ingrandimento 200x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano in corrispondenza (a) del bordo laterale del campione non trattato termicamente, (b) della zona centrale del campione trattato termicamente T1.</i>	52
<i>Figura 61: Micrografia ottica a ingrandimento 500x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano in corrispondenza (a) di una macchia del campione non trattato termicamente, (b) di una faccia del campione trattato termicamente T1.</i>	52

<i>Figura 62: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano, in corrispondenza di macchie presenti all'interno del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 63: Micrografia ottica a ingrandimento 50x di una faccia del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 64: Micrografia ottica con luce radente, a ingrandimento 50x, della zona centrale del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1... ..</i>	<i>53</i>
<i>Figura 65: Micrografia ottica a ingrandimento 200x del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano, relativa a una faccia del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 66: Micrografia ottica a ingrandimento 500x del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano, in corrispondenza dei bordi delle particelle del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 67: Micrografia ottica a ingrandimento 50x dell'Al 7075, relativa (a) al bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, (c) a un angolo del campione trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 68: Micrografia ottica a ingrandimento 50x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, visto con luce radente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, visto con luce radente, (c) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 69: Micrografia ottica a ingrandimento 100x dell'Al 7075, relativa (a) a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2, visto con luce radente.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 70: Micrografia ottica a ingrandimento 200x di una faccia del campione di Al 7075 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, (c) trattato con il trattamento termico T2, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 71: Micrografia ottica a ingrandimento 500x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) a un angolo del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 72: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, visto con luce radente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 73: Micrografia ottica di una faccia del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, visto con luce radente, (c) trattato con il trattamento termico T2, visto con luce radente.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 74: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) al bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) alla zona centrale, con linee nere, del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 75: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, visto con luce radente, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 76: Micrografia ottica di una faccia del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, (c) trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 77: Micrografia ottica della zona centrale del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza delle linee nere, (c) trattato con il trattamento termico T2.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 78: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa a una faccia, a 50x (a) e alla faccia opposta, a 200x (b).....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 79: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, a 200x (a) e a 500x (b). ..</i>	<i>59</i>
<i>Figura 80: Micrografia ottica ad ingrandimento 1000x dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, visto con luce radente.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 81: Durezza dei compositi a matrice di alluminio.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 82: Durezza delle leghe Al 6061 e Al 7075 prima e dopo i trattamenti termici.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 83: Profilo della microdurezza del campione di AlSi10 lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	<i>61</i>
<i>Figura 84: Profilo della microdurezza del campione di AlSi10/10%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	<i>61</i>

<i>Figura 85: Profilo della microdurezza del campione di AlSi10/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	62
<i>Figura 86: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	62
<i>Figura 87: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	63
<i>Figura 88: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	63
<i>Figura 89: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/10%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	64
<i>Figura 90: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 dopo trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	64
<i>Figura 91: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 dopo trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	65
<i>Figura 92: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	65
<i>Figura 93: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	66
<i>Figura 94: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	66
<i>Figura 95: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075 dopo il trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	67
<i>Figura 96: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075 dopo il trattamento termico T2, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	67
<i>Figura 97: Coefficiente d'attrito dei compositi delle leghe di alluminio.</i>	68
<i>Figura 98: Coefficiente d'attrito delle leghe di alluminio prima e dopo il trattamento termico.</i>	68
<i>Figura 99: Perdita di materiale delle leghe di alluminio dopo prova tribologica.</i>	69
<i>Figura 100: Grafico della DSC della lega Al 6061.</i>	69
<i>Figura 101: Grafico della DSC del composito Al 6061/5% grafene da polveri macinate.</i>	70
<i>Figura 102: Grafico della DSC del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano.</i>	70
<i>Figura 103: Grafico della DSC della lega Al 7075.</i>	71
<i>Figura 104: Grafico della DSC del composito Al 7075/5% grafene da polveri macinate.</i>	71
<i>Figura 105: Grafico della DSC del composito Al 7075/5% grafene da polveri miscelate a mano.</i>	71
<i>Figura 106: Micrografia ottica dell'Inconel 625 relativa (a) a un angolo del campione, a 50x, e (b) alla zona centrale del campione, a 100x.</i>	72
<i>Figura 107: Micrografia ottica dell'Inconel 625 relativa (a) al bordo laterale, visto a 200x, e (b) alla zona centrale, vista a 500x.</i>	72
<i>Figura 108: Micrografia ottica dell'Inconel 625 ad ingrandimento 1000x, nella quale si può vedere bene la consolidazione delle polveri vicino al bordo del campione, e le porosità presenti.</i>	73
<i>Figura 109: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) a un angolo del campione, visto a 50x, e (b) alla zona centrale, visto a 100x.</i>	73
<i>Figura 110: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, in corrispondenza (a) della faccia, vista a 200x e (b) della zona centrale, vista a 500x.</i>	74
<i>Figura 111: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, in corrispondenza della zona centrale ad ingrandimento 1000x.</i>	74
<i>Figura 112: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, ad ingrandimento 50x, relativa (a) a una faccia del campione, e (b) a un angolo del campione.</i>	75
<i>Figura 113: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa alla zona centrale, ad ingrandimenti (a) 100x e (b) 200x.</i>	75
<i>Figura 114: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, nella quale si possono vedere i bordi di particella, vista ad ingrandimenti (a) 500x e (b) 1000x.</i>	75
<i>Figura 115: Durezza compositi Inconel 625.</i>	76
<i>Figura 116: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	76
<i>Figura 117: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	77
<i>Figura 118: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	77
<i>Figura 119: Coefficiente d'attrito dei compositi di Inconel 625.</i>	78
<i>Figura 120: Perdita di volume dei compositi di Inconel 625 dopo prova tribologica.</i>	78
<i>Figura 121: Grafico della DSC della lega di Inconel 625.</i>	79

<i>Figura 122: Grafico della DSC del composito Inconel 625/5% grafene macinato.</i>	79
<i>Figura 123: Grafico della DSC del composito Inconel 625/5% grafene da polveri miscelate a mano.</i>	79
<i>Figura 124: Micrografia ottica del Co, a 50x, relativa (a) a un angolo, in corrispondenza della zona dendritica, e (b) a una faccia del campione.</i>	80
<i>Figura 125: Micrografia ottica del Co, a 50x, relativa (a) a una faccia del campione in corrispondenza della zona dendritica, vista con luce radente, e (b) a un angolo del campione.</i>	80
<i>Figura 126: Micrografia ottica del Co, relativa (a) al centro del campione, in vicinanza della zona dendritica, vista a 200x e (b) al bordo laterale, visto a 500x.</i>	81
<i>Figura 127: Micrografia ottica del Co, a 1000x, in corrispondenza della zona dendritica.</i>	81
<i>Figura 128: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, a 50x, relativa (a) a una faccia e (b) a un angolo del campione.</i>	82
<i>Figura 129: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) a un angolo del campione, visto a 50x, e (b) alla zona centrale, vista a 100x.</i>	82
<i>Figura 130: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) al bordo laterale, visto a 200x e (b) di una faccia, vista a 500x.</i>	82
<i>Figura 131: Micrografia ottica della zona centrale del campione di Co/5% grafene, da polveri macinate, a 1000x.</i>	83
<i>Figura 132: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, a 50x, relativa a una faccia (a) e alla faccia opposta (b).</i>	83
<i>Figura 133: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a una faccia, vista con luce radente a 50x e (b) alla parte centrale del campione, vista a 100x.</i>	84
<i>Figura 134: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) alla parte centrale, vista a 200x e (b) al bordo laterale, visto a 500x.</i>	84
<i>Figura 135: Micrografia ottica a 1000x del composito Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) alla parte centrale e (b) a una faccia del campione.</i>	84
<i>Figura 136: Micrografia ottica a 50x del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a un angolo e (b) a una faccia, vista con luce radente.</i>	85
<i>Figura 137: Micrografia ottica del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a una faccia, vista a 100x e (b) alla zona centrale, vista a 200x con luce radente.</i>	85
<i>Figura 138: Micrografia ottica del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, a 500x, relativa (a) alla parte centrale e (b) al bordo laterale.</i>	86
<i>Figura 139: Durezza dei compositi di cobalto.</i>	86
<i>Figura 140: Profilo della microdurezza del campione di cobalto, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	87
<i>Figura 141: Profilo della microdurezza del campione di Co/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	87
<i>Figura 142: Profilo della microdurezza del campione di Co/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	88
<i>Figura 143: Profilo della microdurezza del campione di Co/10%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).</i>	88
<i>Figura 144: Coefficiente d'attrito dei compositi di cobalto.</i>	89
<i>Figura 145: Perdita di volume dei compositi di cobalto dopo la prova tribologica.</i>	89
<i>Figura 146: Campione di Ti/10% grafene da polveri macinate, dopo 7 minuti di prova al tribometro. Si vede chiaramente il solco formato dall'interazione con il perno.</i>	90
<i>Figura 147: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano relativa a una faccia del campione trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribometrica.</i>	91
<i>Figura 148: Campione di Al 6061/5% grafene, da polveri macinate, dopo trattamento termico T1. Si vede chiaramente la doratura superficiale.</i>	93
<i>Figura 149: Volume di materiale perso durante la prova tribologica dei compositi.</i>	99
<i>Figura 150: Variazioni del tasso d'usura e della perdita di peso in funzione del contenuto di grafene all'interno di matrici di AA2124 [13].</i>	99
<i>Figura 151: Effetto del grafene sul comportamento tribologico di compositi a matrice metallica [75].</i>	100
<i>Figura 152: Variazione del coefficiente d'attrito nei compositi da polveri miscelate a mano in funzione della concentrazione di grafene. Nei casi in cui sono presenti facce diverse, viene riportato il valore più basso.</i>	100
<i>Figura 153: Durezza media dei compositi miscelati a mano in funzione della concentrazione di grafene.</i>	101
<i>Figura 154: Durezza dei compositi macinati in funzione della concentrazione di grafene.</i>	101

Indice delle tabelle

<i>Tabella 1: Confronto delle caratteristiche tra ESF e SPS</i>	<i>19</i>
<i>Tabella 2: SEI medio e pressione iniziale utilizzati per la sinterizzazione dei materiali.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabella 3: Confronto del CoF tra la matrice e i relativi compositi per le facce non lucidate. Le caselle con * sono relative a compositi con concentrazioni diverse rispetto a quanto indicato dalla prima riga.</i>	<i>93</i>
<i>Tabella 4: Confronto CoF prima e dopo i trattamenti termici</i>	<i>95</i>
<i>Tabella 5: Confronto CoF e usura tra i compositi con 5% e 10% di grafene.</i>	<i>96</i>
<i>Tabella 6: Confronto tra il coefficiente d'attrito e la durezza.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabella 7: Durezza leghe di alluminio prima e dopo i trattamenti termici.....</i>	<i>102</i>
<i>Tabella 8: Coefficiente d'attrito degli acciai e dei relativi compositi.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabella 9: Coefficiente d'attrito delle leghe di alluminio e dei relativi compositi.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabella 10: Coefficiente d'attrito dell'Inconel 625 e dei relativi compositi.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabella 11: Coefficiente d'attrito del Co e dei relativi compositi.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabella 12: Microdurezza Vickers dei materiali analizzati</i>	<i>110</i>

1. INTRODUZIONE

L'obiettivo del presente lavoro è la realizzazione e caratterizzazione di compositi a matrice metallica contenenti grafene, per sfruttare le sue proprietà di lubrificante solido e ottenere materiali a basso coefficiente d'attrito autolubrificanti da essere impiegati come componenti antifrizione. Per raggiungere quest'obiettivo si è scelto di utilizzare l'eletto-sinter-forgiatura (ESF), appartenente al ramo della metallurgia delle polveri. L'unica azienda al mondo a possedere la suddetta tecnologia è la EPoS srl, presso la quale è stata condotta la parte di produzione dei campioni.

Le matrici studiate sono diverse, per coprire una vasta gamma di applicazioni:

- Acciaio:
 - o **316L**: acciaio inox, resistente a corrosione, buone proprietà meccaniche, duttile
 - o **Astaloy 85Mo+0,12%wtMn+0,2%wtC**: proprietà meccaniche buone anche alle alte temperature
- Leghe di alluminio:
 - o **AlSi10**: leggerezza e facilità di sinterizzazione
 - o **Al 6061**: buone proprietà meccaniche, leggerezza; lega di alluminio molto diffusa
 - o **Al 7075**: combinazione di leggerezza e alta resistenza (rispetto alle leghe di alluminio)
- Lega di nichel:
 - o **Inconel 625**: elevate proprietà meccaniche e resistenza ad alte temperature, resistenza a corrosione
- **Cobalto**: ferromagnetico, resistenza ad alte temperature
- **Titanio**: leggerezza e la resistenza alle alte temperature

Sono stati prodotti campioni sia della matrice pura sia di compositi a partire da polveri processate in maniera diversa:

- **macinate**, tramite un mulino a sfere, con l'aggiunta di diverse concentrazioni di grafene
- **miscelate a mano**, con l'aggiunta di diverse concentrazioni di grafene, inserendo le polveri dentro un contenitore di plastica, insieme a qualche sfera d'acciaio per aiutare la miscelazione, e agitando.

I campioni sono stati analizzati allo scopo di studiarne il comportamento tribologico, perciò sono state effettuate prove al tribometro, al microscopio ottico e al microdurometro. Inoltre, è stata eseguita un'analisi di calorimetria DSC sui campioni sinterizzati, per avere un'indicazione di eventuale comparsa di seconde fasi, allo scopo di effettuare un trattamento termico che migliorasse le proprietà meccaniche del materiale sinterizzato.

Su alcuni materiali sono stati quindi effettuati due diversi trattamenti termici, con parametri trovati in letteratura, e successivamente analizzati con le prove sopra citate.

Dalle analisi svolte sono stati riscontrati risultati differenti: in alcuni casi ci sono stati forti miglioramenti rispetto alla matrice di partenza, in altri i miglioramenti non sono stati significativi. I trattamenti termici invece non hanno portato miglioramenti significativi.

I compositi prodotti con questa tecnica potrebbero avere un impiego nel campo delle boccole, ralle reggispinta e strisce autolubrificanti.

1.1 Coefficiente d'attrito (CoF)

Nella società moderna sta diventando un problema sempre più importante la perdita di energia e materia, dovuta all'usura e all'attrito di tutte le parti in movimento relativo tra loro. Ogni anno, la quantità di energia consumata si aggira intorno a 400 EJ. Di questi, circa un decimo viene perso per attrito e usura.

[1]

Rappresenta un valore molto elevato, difficile da immaginare, che si cerca di abbassare il più possibile. Esistono diversi modi che sono stati adottati per cercare di eliminare, o almeno ridurre, la perdita:

- utilizzare diverse combinazioni di materiali, sperimentandone anche di nuovi
- rivestire le superfici con uno strato generalmente più duro
- utilizzare dei lubrificanti, che si interpongono tra le due superfici a contatto, creando un cuscinetto che riduce il contatto tra loro

Le prime due soluzioni non sono sempre possibili, mentre la terza sarebbe migliore dal punto di vista dell'applicabilità. Tuttavia, l'utilizzo dei lubrificanti presenta dei problemi legati ai costi e all'ambiente, poiché spesso inquinano.

La proprietà che caratterizza maggiormente i materiali antiusura è il coefficiente d'attrito. Per capire quest'ultimo, è bene comprendere prima l'attrito.

L'attrito è definito come

“forza resistente che si produce nel contatto tra due corpi premuti l'uno contro l'altro, che ne ostacola il movimento relativo.” [2]

Nel moto relativo tra le superfici, l'attrito compie un lavoro negativo, che provoca una perdita di energia. Quest'ultima viene convertita in calore dissipato intorno alla zona di contatto, che si traduce in un riscaldamento della zona stessa, e come risultato finale si ha una riduzione del rendimento. [2]

È una forza che ha direzione uguale allo spostamento, ma verso sempre opposto.

Vengono definiti tre tipi di attrito:

- radente: (statico o dinamico), è presente tra due superfici che slittano una contro l'altra
- volvente: è la resistenza che si oppone al rotolamento di un corpo
- viscoso: è presente nei fluidi, oppure tra un fluido e un solido

La formula che definisce la forza d'attrito è:

$$F_a = A * \tau$$

dove

- F_a = Forza d'attrito
- A = somma delle aree reali dei contatti tra le due superfici
- τ = resistenza a taglio dei contatti [3]

L'area a cui ci si riferisce nella formula è l'area reale di contatto tra le superfici, poiché non tutta la superficie che si vede è effettivamente a contatto.

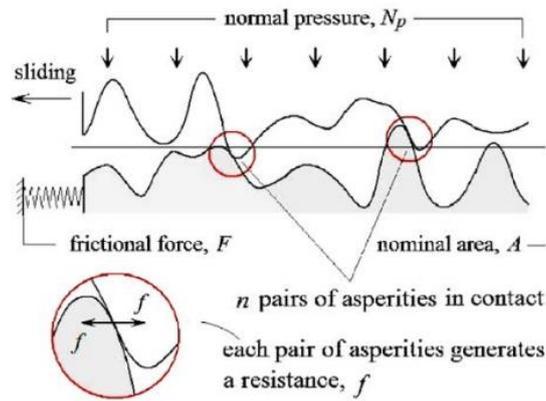


Figura 1: Superficie reale di contatto tra due corpi [4].

L'area di contatto è correlata con la rugosità superficiale, e può variare durante il movimento relativo delle superfici, poiché si possono verificare fenomeni di usura abrasiva, adesiva, da terzo corpo, ossidativa, ecc...

Il coefficiente d'attrito viene determinato dal rapporto tra la forza d'attrito e la forza normale applicata.

$$\text{coefficiente d'attrito } \mu = \frac{\text{Forza d'attrito } F_a}{\text{Forza normale applicata } F_N}$$

Come si può vedere è adimensionale, e può assumere valori compresi tra 0 e 1.

Esso rappresenta la relazione tribologica presente tra due materiali: un basso valore indica scarsa interazione tra i due materiali, quindi l'attrito offrirà una bassa resistenza al movimento dei corpi; un alto valore del coefficiente indica invece una forte interazione tra le superfici in contatto, con conseguente elevata resistenza al movimento.

La prova tribologica è influenzata da:

- carico applicato: carichi elevati portano a un tasso d'usura elevato
- velocità: influenza l'usura in maniera proporzionale
- distanza di strisciamento: all'aumentare della distanza aumenta anche l'usura
- temperatura: modifica le caratteristiche del materiale, con conseguente variazione del coefficiente d'attrito e dell'usura
- tipo di contatto: conforme o non conforme, modifica la zona di contatto e conseguentemente le pressioni in gioco [5]

1.2 Grafene

Una delle soluzioni citate precedentemente per la riduzione dell'attrito è l'impiego di lubrificanti tra le superfici di contatto. Esistono diversi tipi di lubrificanti attualmente in commercio, ma ci sono casi in cui è difficile riuscire ad ottenere una lubrificazione corretta, ad esempio a causa della geometria o delle condizioni di lavoro. Si è pensato quindi di realizzare dei compositi che presentino già al loro interno del lubrificante, in modo tale da liberare loro stessi il lubrificante necessario durante l'esercizio. Tuttavia, non può essere impiegato qualsiasi tipo di lubrificante, poiché parecchi sono in forma liquida, e risulterebbe difficile realizzare materiali con fase liquida all'interno. La scelta ricade quindi sui lubrificanti solidi. Uno di questi è il grafene, un lubrificante solido le cui proprietà stanno interessando

diversi settori della ricerca scientifica e tecnologica, poiché possiede proprietà particolarmente interessanti:

- Elettriche: è un semiconduttore a bandgap 0 con una conduttività elettrica molto alta
- Magnetiche: può presentare proprietà magnetiche
- Area superficiale: dipende dal processo di sintesi, e varia da 300 a 3000 m²/g
- Meccaniche: presenta valori intrinseci di resistenza a rottura di 130,5 GPa e modulo di Young di 1 TPa per un singolo strato, i più alti valori mai registrati. Tuttavia, questi si riferiscono allo strato privo di difetti. Come accennato prima però, le dimensioni che si possono ottenere al momento sono irrisorie, e non permettono un impiego come materiale strutturale. [6]

Il grafene è una forma allotropica del carbonio. È strutturato sotto forma di fogli idealmente singoli, a differenza della grafite che presenta dei legami deboli tra gli strati di carbonio. Gli atomi sono ibridizzati sp² e disposti nel piano, a formare legami σ con i tre atomi vicini, e un legame π fuori dal piano. [6]

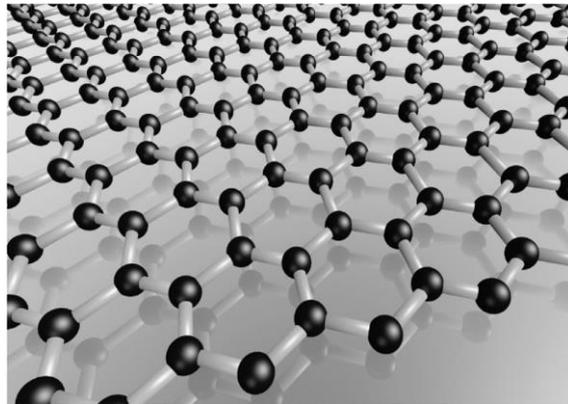


Figura 2: Rappresentazione grafica di un foglio di grafene [7].

Da quando è stato scoperto e isolato nel 2004, il numero di pubblicazioni relative al grafene è aumentato in maniera esponenziale di anno in anno.

Una caratteristica peculiare del grafene, poiché è composto da strati poco legati tra loro, è quella di esfoliarsi sotto l'azione di bassi carichi di taglio, che separano gli strati molto facilmente [8]. Questo permette al grafene di aderire alla superficie del materiale con cui viene in contatto, formando una patina che facilita lo scorrimento della superficie. In questo modo si ha una riduzione del coefficiente d'attrito, con conseguente riduzione dell'usura.

Il grafene è il più sottile materiale conosciuto, un eccellente conduttore termico ed elettrico, con densità molto bassa. Lo svantaggio è dovuto al fatto che presenta tossicità biologica, andando ad intaccare le normali funzionalità delle cellule. [7]

Considerandone le proprietà elettriche e meccaniche particolarmente elevate del grafene, è oggetto di studi scientifici per applicazioni in materiali innovativi. Poiché le dimensioni ottenibili sono nella scala dei micrometri, non è utilizzabile come materiale strutturale; trova invece impiego come rinforzante all'interno di una matrice.

Questo materiale può essere prodotto con differenti tecnologie:

- Clivaggio micromeccanico
- Esfoliazione in fase liquida
- Deposizione chimica da vapore
- Metodi chimici

Può avere diverse applicazioni. Le più studiate sono le seguenti:

- stampaggio 2D e 3D

- rivelazione di composti organici volatili
- sensori per gas
- batterie Li-ione
- supercapacitori
- aerogel [6] [9]

1.3 Stato dell'arte

Di seguito verranno citati alcuni studi effettuati finora sui compositi a matrice metallica rinforzati con grafene, e i prodotti antifrizione attualmente in commercio.

Per la preparazione dei compositi di grafene si utilizzano generalmente tecnologie appartenenti alla metallurgia delle polveri.

Alluminio

I compositi di alluminio rinforzati con grafene contengono in media 2% in peso di rinforzante, ma si raggiungono percentuali di grafene anche fino al 5% [10]. In due casi il grafene è stato rivestito con atomi di alluminio [11] e nichel [12] con lo scopo di formare un legame forte tra matrice e rinforzante durante la macinazione, poiché tra carbonio e i metalli in genere non vi è affinità chimica alle basse temperature. [13]

Circa metà degli articoli presi in considerazione hanno effettuato un processo di macinazione precedente alla compattazione delle polveri di partenza.

Le proprietà maggiormente studiate in letteratura sono proprietà meccaniche, quali resistenza a snervamento, resistenza a rottura, durezza, allungamento a rottura e modulo di Young. Viene quindi analizzato il comportamento meccanico del grafene.

Le tecnologie utilizzate sono diverse, tra le quali estrusione [12] [14] [15], Selective Laser Melting [11], sinterizzazione [16], Powder Injection Molding [17], High Pressure Torsion [10]. Sono citate le tecniche con le quali si sono ottenuti i miglioramenti più significativi in percentuale e non in termini assoluti, poiché alcuni studi hanno utilizzato come matrici delle leghe mentre altri Al puro, quindi non perfettamente confrontabili.

Per l'alluminio le dimensioni finali dei grani variano da qualche decina di nanometri a oltre 20 micron, ma le proprietà migliori si ottengono con dimensioni dei grani sotto i 2 micron [11] [10] [12] [15].

In uno studio sull'estrusione si nota che la velocità di corrosione aumenta con la concentrazione di grafene [18]. Di conseguenza, se questa regola fosse valida per qualsiasi composito contenente grafene, bisogna tenere in considerazione quest'aspetto nell'applicazione finale del componente, poiché se ne potrebbe ridurre anche notevolmente la resistenza a corrosione.

Solo un articolo ha riportato un riferimento al coefficiente d'attrito [11]. Questo dimostra che il grafene è studiato per lo più per le sue proprietà di rinforzante strutturale, piuttosto che come additivo per ridurre l'attrito del materiale. Questa considerazione non può essere applicata a qualsiasi materiale (poiché non verificata), ma solo al caso dell'alluminio. Significa quindi che il grafene viene utilizzato con finalità diverse a seconda della matrice impiegata.

Acciaio

In uno studio [19] condotto sull'acciaio 440C (composizione chimica: 1%C, 0,025%S, 0,025%P, 0,4%Si, 0,7%Mn, 17%Cr, 0,45%Mo [20]) si è visto che piccole quantità (circa 0,15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) di grafene aiutano a migliorare notevolmente le proprietà tribologiche del materiale, riducendo il coefficiente d'attrito e l'usura fino a 2 ordini di grandezza in meno, a parità di cicli. Utilizzando invece carichi bassi anziché alti, la riduzione può essere anche di 4 ordini di grandezza.

Non sono stati trovati studi relativi a compositi del grafene con la matrice di Astaloy 85Mo, mentre per ciò che riguarda l'AISI 316L è stato trovato uno studio che ha riportato risultati interessanti [21]. Attraverso la tecnica SLM (Selective Laser Melting), è stato ottenuto un miglioramento del 25% e del 70%, rispettivamente della microdurezza e della resistenza a snervamento. Non è stata osservata la formazione di carburi, per cui il miglioramento può essere dovuto ad altri fattori, come ad esempio la dimensione dei grani.

Titanio

Gli studi riguardanti i compositi di titanio con grafene utilizzano prevalentemente il titanio puro, ad eccezione di un caso [22] durante il quale è stata utilizzata la lega Ti6Al4V. Le percentuali di rinforzante utilizzate sono inferiori a 1% in massa, in particolare due casi hanno utilizzato grafene ossido ridotto [23] o grafene ossido [24]. Solo uno studio utilizza concentrazioni superiori, fino al 33% in massa, per l'analisi della quantità di idrogeno che può essere stoccata all'interno del materiale [25]. In quest'ultimo caso non è stato svolto il consolidamento delle polveri, per avere una maggior superficie utile allo stoccaggio. In circa metà delle pubblicazioni è stato utilizzato un passaggio intermedio di macinazione delle polveri. Le tecniche utilizzate per il consolidamento sono state principalmente due: Spark Plasma Sintering e Hot Isostatic Pressing (solo in un caso [22]).

I risultati ottenuti sono stati positivi in tutti i casi. Il miglioramento più significativo si è avuto relativamente alla resistenza a snervamento e alla durezza dell'81% e del 49%, rispettivamente, con 0,3% di rinforzante [26].

Sono state analizzate temperature diverse durante la sinterizzazione, e i casi che hanno utilizzato temperature più elevate di 1000°C hanno portato alla formazione di TiC.

Cobalto

Riguardo il cobalto, gli studi che si trovano in letteratura si concentrano maggiormente su compositi del grafene con composti del cobalto, allo scopo di studiarne le caratteristiche elettrochimiche degli stessi [27].

Nello studio di [28], è stata effettuata l'elettrodeposizione di un rivestimento di Co/grafene, quindi non la realizzazione di un materiale massivo. Successivamente è stata effettuata un'analisi tribologica dello stesso. I risultati hanno riportato un miglioramento della microdurezza del 60% rispetto al rivestimento di solo cobalto. Inoltre, sono migliorati anche l'usura e il coefficiente d'attrito (usura: 5,5 volte inferiore; CoF da 0,8 a 0,65 circa), ma non sono stati ottenuti risultati rilevanti dal punto di vista tribologico. Le concentrazioni di grafene nel bagno utilizzato per l'elettrodeposizione sono comprese tra 0,1 e 0,5 g/L.

Inconel 625

Non sono stati trovati studi inerenti a compositi di Inconel 625 rinforzati con grafene, ad eccezione di un caso in cui è stato realizzato un rivestimento, a partire da fogli di grafene rivestiti da nichel, successivamente miscelati insieme a polveri di matrice. Il rivestimento è stato applicato attraverso laser cladding, e successivamente è stato analizzato il coefficiente d'attrito, anche a temperature diverse da quella ambiente. A temperatura ambiente il composito non ha riportato miglioramenti, mentre negli altri casi è stata ottenuta una diminuzione poco significativa del coefficiente d'attrito. [29]

Prodotti in commercio

Allo stato industriale, le boccole prodotte, autolubrificanti e non, possono essere composte da:

- Ferro
- Acciaio
- Bronzo (poroso)
- Bronzo-ferro
- bronzo-grafite
- poliammide, con PTFE [30]
- fibre avvolte, in matrice di resina [30]

[31] [32] [33] [34] [35] [36] [37]

Alcune boccole hanno bisogno di una lubrificazione continua, per essere in condizioni di lubrificazione fluida, che porta i due oggetti ad essere separati da uno strato di lubrificante e non avere punti di contatto. Questi ultimi possono portare a fenomeni di abrasione e usura delle parti interessate.

Esistono però casi in cui è difficile, se non impossibile, avere condizioni di lubrificazione idrodinamica, dovuto alla geometria dei componenti o alla loro posizione. In questi casi è preferibile adottare sistemi alternativi, come le boccole autolubrificanti: presentano una superficie porosa, generalmente in bronzo, in modo da poter impregnare il lubrificante per poterlo successivamente rilasciare durante l'utilizzo, senza la necessità di avere il lubrificante in pressione in fase liquida. In questa maniera si ha sempre uno strato di lubrificante che si interpone tra le superfici.

Nel caso delle boccole prodotte da Metal Bushings Italia e da Boccole Italia S.r.l., è stato inserito uno strato di politetrafluoroetilene (PTFE) sopra lo strato di bronzo poroso e si ottengono dei coefficienti d'attrito molto bassi (sotto 0,25). [33] [38]

I vantaggi delle boccole autolubrificanti sono diversi:

- non sono necessari canali di lubrificazione
- riduzione dell'ingombro
- basso coefficiente d'attrito
- facilità di montaggio

D'altro canto, però, presentano una temperatura massima di esercizio tra 100°C e 300°C, poiché oltre tale temperatura si ha la chiusura delle porosità, con una riduzione della funzione autolubrificante della boccia.

I campi di utilizzo dei componenti autolubrificanti presenti sul mercato sono i seguenti:

- pompe
- motori elettrici
- automotive
- macchine agricole
- macchine utensili
- elettrodomestici
- macchinari edili

La realizzazione di componenti autolubrificanti rinforzati con grafene rappresenterebbe una soluzione con ulteriori vantaggi, poiché l'impregnazione non risulta più necessaria. Quindi il componente prodotto può essere messo direttamente in opera, riducendo la quantità di processi per renderlo operativo. I compositi del nichel e del cobalto sono stati progettati con lo scopo di ampliare l'attuale intervallo di temperatura di esercizio, aumentando la temperatura massima anche oltre i 300°C.

2. METALLURGIA DELLE POLVERI E TECNICHE DI SINTERIZZAZIONE RAPIDA

Tra le molteplici tecnologie presenti sul mercato, si è voluto soffermare l'attenzione su una tecnologia recente, l'elettro-sinter-forgiatura.

Essa parte dall'utilizzo di materiali in polvere per arrivare al componente finale consolidato. Sfrutta l'utilizzo di forti campi elettromagnetici per riuscire a consolidare le polveri in tempi brevissimi. Affinché avvenga la sinterizzazione, la condizione necessaria è che le polveri siano conduttive elettricamente.

Si ritiene necessario, in questa sede, svolgere una breve trattazione descrittiva del materiale allo stato di partenza e della tecnica di processo utilizzata.

2.1 Metallurgia delle polveri

La metallurgia delle polveri è un insieme di tecniche che vengono utilizzate per produrre componenti compatti a partire da polveri. Spesso viene usata per la produzione di componenti altrimenti difficili da produrre, come ad esempio oggetti diamantati, metalli ad altissimo punto di fusione, compositi.

Per produrre le polveri esistono principalmente 3 metodologie:

- meccanica
- chimica
- fisica

Tra i processi meccanici è presente la comminazione, cioè la riduzione delle particelle attraverso l'impatto con altri corpi più duri.

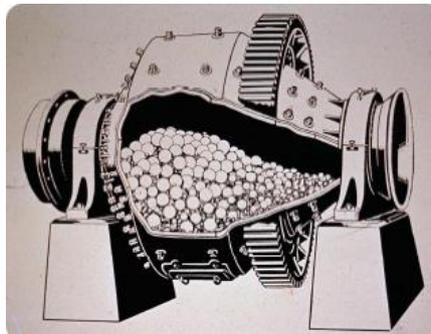


Figura 3: Mulino a sfere utilizzato per la comminazione [39].

Tra i metodi fisici, nei quali si applica un fenomeno fisico per ottenere le polveri, si citano l'atomizzazione in gas inerte e l'atomizzazione in acqua: il metallo di partenza viene fuso e fatto passare attraverso un sistema di iniezione, ad esempio un ugello. Successivamente viene indirizzato verso il metallo, da più direzioni, gas o acqua (a seconda del tipo di atomizzazione effettuata) in modo da suddividere la colata di metallo in tante piccole particelle.

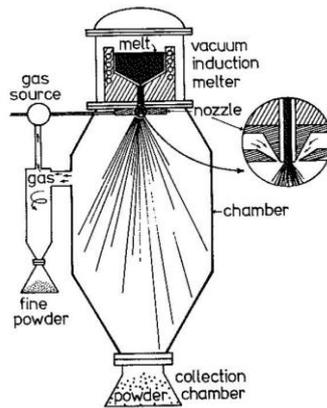


Figura 4: Schema atomizzazione a gas.

Essendo l'acqua a una temperatura molto più bassa, il raffreddamento è molto rapido, dell'ordine di 10^5 °C/s [39]. Questo porta alla solidificazione rapida delle particelle formatesi con la forma ottenuta dopo l'impatto con il mezzo di raffreddamento. Per quanto riguarda il raffreddamento con gas inerte, la velocità è circa 100 volte inferiore, il che permette alle particelle di raggiungere una forma sferica.

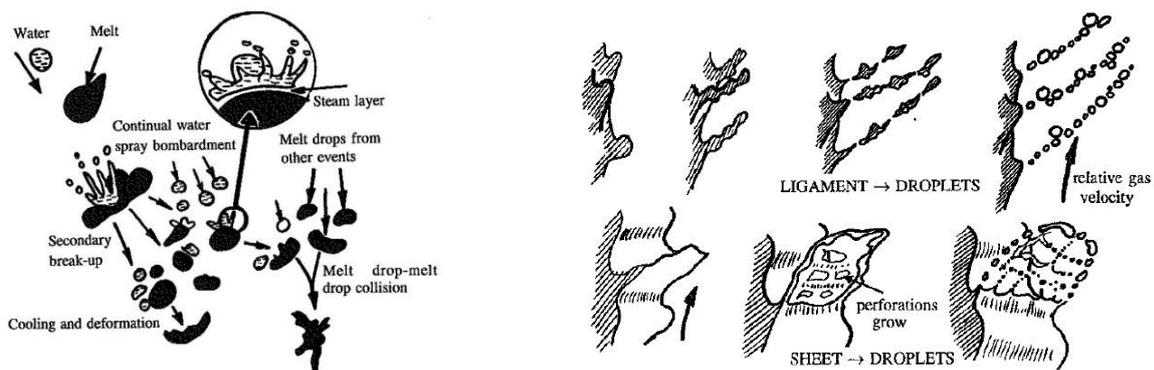


Figura 5: a sinistra: tipi di impatti che portano alla forma irregolare delle particelle nell'atomizzazione ad acqua; a destra il processo che forma le particelle sferiche nell'atomizzazione a gas [39].

2.2 Field Assisted Sintering Techniques (FAST)

Le FAST sono tecniche relativamente recenti che utilizzano un campo elettromagnetico per consolidare un aggregato di polveri (generalmente sotto pressione) e ottenere così il componente desiderato. Hanno tempi di processo molto corti, a volte dell'ordine dei millisecondi, quindi permettono, se automatizzati, una produzione di massa dei componenti desiderati.

Tra le tecniche FAST possono essere citate:

- Spark Plasma Sintering (SPS)
- Resistance Sintering (RS)
- Plasma Pressure Compaction (PPC)
- Electro-Discharge Compaction (EDC)
- High Energy High Rate Consolidation (HEHR)
- Capacitor Discharge Sintering (CDS)
- Electro-sinter-forging (ESF)

Le differenze sostanziali presenti tra le tecniche nominate sono la pressione e il modo in cui viene applicato il campo elettromagnetico:

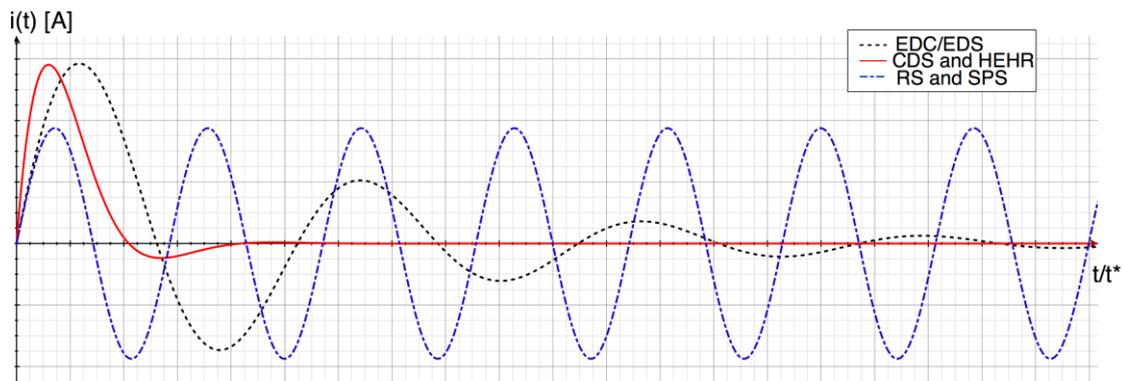


Figura 6: Forma dell'onda della corrente elettrica in alcune tecniche FAST. Il tempo è normalizzato rispetto al tempo caratteristico di ciascuna tecnica, t^* [40].

Come si può notare in Figura 6, il RS e SPS utilizzano degli impulsi costanti e ripetuti nel tempo, mentre il CDS applica un campo più intenso, ma per tempi molto più brevi. Questo comportamento porta chiaramente a tempi di processo più corti, con un vantaggio dal punto di vista produttivo ed economico.

In termini di pressioni, quello che varia tra una tecnica e l'altra è il modo di applicazione e l'intervallo di pressioni in gioco:

- SPS: pressione costante, in un intervallo compreso tra 50 e 500 MPa
- PAS: pressione costante di circa 15 MPa [41]
- EDC: pressione costante intorno a 1 MPa [41]
- CDS: pressione costante inferiore a 250 MPa
- ESF: pressione variabile inferiore a 450 MPa

La tecnica utilizzata nel presente studio, la ESF, è una variazione della tecnica CDS. Entrambe sono caratterizzate dall'utilizzo di una batteria di condensatori per l'accumulo e il rilascio dell'impulso di energia elettrica, ma con la differenza che non viene applicata una pressione costante, ma due differenti pressioni, una iniziale e una finale. Il processo spiegato nel dettaglio è al sottocapitolo successivo.

2.3 Elettro-Sinter-forgiatura (ESF)

L'elettro-sinter-forgiatura è una tecnica recente e innovativa che utilizza un forte impulso elettromagnetico (fino a 100 MA/mm² in 10-20 ms) [42], una scarica elettrica, che passa attraverso le polveri sotto pressione, provocandone il consolidamento. Le densità che si possono raggiungere sono quelle teoriche, o molto vicine ad esse.

Come accennato precedentemente, l'impulso viene fornito attraverso la scarica di un banco di condensatori posti nel circuito che garantisce il funzionamento dell'apparecchiatura.

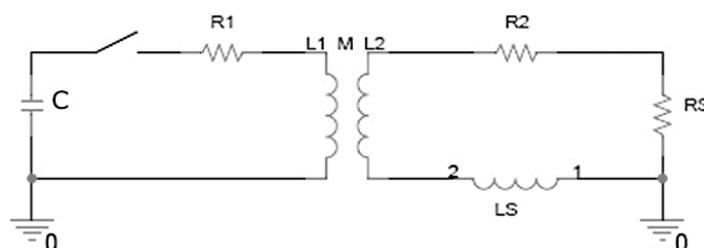


Figura 7: Schema del circuito nel CDS. [40].

Procedimento:

1. miscelazione/macinazione delle polveri (se necessario)
2. inserimento delle polveri nello stampo
3. applicazione di una pressione iniziale
4. impulso elettrico con aumento simultaneo della pressione
5. estrazione del componente consolidato

La pressione viene applicata in maniera uniaassiale. Questo significa che il componente può presentare un gradiente di densità tra la superficie e la linea di mezzeria. Inoltre, se la pressione è applicata solo da un punzone, il gradiente presente è tra una superficie e l'altra.

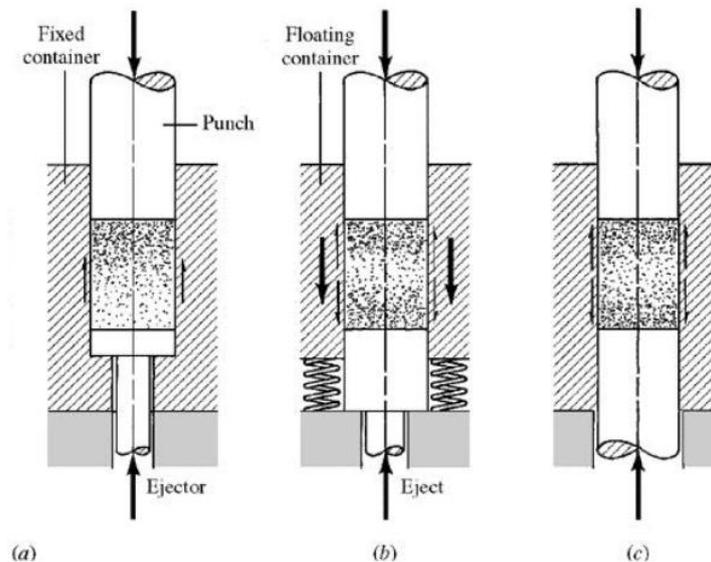


Figura 8: Gradiente di densità in relazione al tipo di pressione applicata: (a) con un singolo pistone, (b) con un pistone e lo stampo mobile, (c) con due pistoni. [43]

Il fenomeno è dovuto alla presenza dell'attrito, che non permette uno scorrimento ideale tra le polveri, e tra polveri e stampo. Come risultato, si possono avere porosità lungo la linea di mezzeria del campione. Per ridurre l'attrito si può lubrificare lo stampo, con l'accortezza però di utilizzare un lubrificante che sia compatibile con le polveri e non provochi successivi difetti.

Facendo un paragone con la tecnica Spark Plasma Sintering (SPS), i tempi sono notevolmente più corti, e le condizioni di processo più accessibili:

Tabella 1: Confronto delle caratteristiche tra ESF e SPS

	ESF	SPS
Tempo del processo	<1 s	>10 min
Vuoto	Non necessario	Necessario
Automazione	Possibile, semplice	Complicata
Caratteristica	Condizione dinamica/metastabile	Condizione stabile

Come risultato, le microstrutture che si ottengono presentano una struttura più fine, con grani più piccoli. Inoltre, la densità raggiungibile è maggiore. [44]

Vantaggi dell'ESF:

- tempi di processo corti
- Finitura superficiale speculare allo stampo e ai punzoni
- Non necessita del vuoto per evitare l'ossidazione
- Non sono necessari leganti
- Automatizzabile
- Risparmio energetico
- Compattazione e sinterizzazione avvengono nello stesso passaggio produttivo
- Si ottengono grani fini

Svantaggi dell'ESF:

- Le polveri devono essere conduttive, almeno in parte
- Dimensioni dei componenti ridotte, in funzione della pressa e degli strumenti utilizzati.
- Difficoltà di sinterizzazione con variazioni di spessore
- Impossibilità di formare sottosquadri [45]

Si è notato che le particelle irregolari sinterizzano meglio rispetto a quelle sferiche, poiché compattano e si deformano in maniera migliore, e offrono un maggior numero di punti di contatto per il passaggio della corrente elettrica.

Il parametro che meglio spiega l'energia utilizzata nella sinterizzazione dei campioni è il SEI (specific energy input), oltre alla pressione iniziale e finale. È definito come l'integrale nel tempo del prodotto tra la parte reale della corrente e la parte reale della differenza di potenziale applicata:

$$SEI = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{E_j(t)}{w} = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{w} \cdot \int_0^t i(\tilde{t}) \cdot v(\tilde{t}) d\tilde{t} \approx \frac{1}{w} \cdot \int_0^{t^*} i(\tilde{t}) \cdot v(\tilde{t}) d\tilde{t}$$

Equazione 1: Formula per il calcolo del SEI [46]

dove:

E_j = energia dissipata tramite effetto Joule

w = massa delle polveri inserite nello stampo

t^* = tempo della scarica

$i(t)$ = corrente elettrica misurata durante la scarica

$v(t)$ = potenziale misurato durante la scarica

Viene espresso in [J/g]. [46]

Questo parametro indica la quantità di energia rilasciata nelle polveri, per unità di massa, affinché si ottenga il componente sinterizzato.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Polveri di partenza

Le polveri di partenza sono prodotti commerciali, realizzate mediante atomizzazione in gas o acqua.

La differenza sta nel fatto che le polveri ottenute tramite atomizzazione in acqua presentano forme irregolari, mentre l'atomizzazione in gas porta a forme sferiche delle polveri. La dimensione delle particelle dipende invece dai parametri di atomizzazione.

3.1.1 Acciai

Gli acciai impiegati sono:

- AISI 316L: acciaio inossidabile austenitico, resistente alla corrosione in diversi ambienti. Viene impiegato nel settore petrolifero, chimico, alimentare, nautico. La composizione è la seguente:

COMPOSIZIONE CHIMICA	C% (max)	Si% (max)	Mn% (max)	P% (max)	S% (max)	Cr%	N% (max)	Ni%	Mo%
	0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,5 - 18,5	0,11	10,0 - 13,0	2,0 - 2,5

Figura 9: Composizione chimica dell'acciaio AISI 316L [47]

- Astaloy 85Mo+0,12%wtMn+0,2%wtC: atomizzate ad acqua, prealligate; alta comprimibilità; resistenza meccanica, anche dopo trattamento termico. [48]

C	Mn	Mo	O
<0.01	0.12	0.86	0.08

Figura 10: Composizione chimica dell'Astaloy 85Mo utilizzato nello studio [48]

3.1.2 Titanio

È stato utilizzato il titanio puro come matrice per la realizzazione dei compositi.

È un metallo con caratteristiche interessanti del punto di vista industriale, poiché leggero (densità 4,51 g/cm³), non magnetico e inossidabile. In più presenta un'elevata resistenza meccanica e un alto punto di fusione (1725°C) [49].

Viene utilizzato in campo biomedico, grazie alla sua biocompatibilità. Inoltre, la resistenza a corrosione rende il titanio applicabile in campo chimico e petrolchimico.

Oltretutto, il titanio può formare uno strato di ossido superficiale, che è l'attore principale nel fenomeno della fotocatalisi [50], processo che porta all'ossidazione degli inquinanti presenti nell'aria.

3.1.3 Alluminio e sue leghe

L'alluminio è un metallo con densità molto bassa (2,7 g/cm³), utilizzato in svariati ambiti. In particolare, l'alluminio è spesso utilizzato sotto forma di lega, mentre il metallo puro trova pochi impieghi.

Le leghe di alluminio processate durante il presente lavoro sono state:

- AlSi10: atomizzato a gas, possiede una composizione quasi eutettica; facilmente sinterizzabile
- Al 6061: lega comune di alluminio, con alta resistenza dopo trattamento termico; elementi principali in lega sono il silicio e il magnesio; le particelle utilizzate sono irregolari; le applicazioni più comuni sono nell'ambito dei trasporti, delle tubature, delle applicazioni strutturali, quest'ultime anche sotto pressione [51]
- Al 7075: detto anche "Ergal", è utilizzato principalmente in campo aeronautico, grazie alle sue elevate proprietà meccaniche, comparabili con quelle dell'acciaio, e alla sua leggerezza; impiegato per pannelli e strutture molto sollecitate; contiene zinco e magnesio come principali elementi in lega [52]

La presenza del silicio, nelle leghe di alluminio, ne determina una più facile sinterizzabilità con la tecnica ESF. Sono quindi più facilmente sinterizzabili le leghe AlSi10 e Al 6061.

3.1.4 Lega di Nichel

Il nichel è un metallo appartenente al gruppo del Fe. Viene utilizzato prevalentemente sotto forma di lega o come elemento legante negli acciai inossidabili. Le caratteristiche principali delle leghe di nichel sono la duttilità, l'alta resistenza meccanica, la resistenza alla corrosione e alle alte temperature. [53]

La lega utilizzata è INCONEL 625, ovvero una superlega di nichel, resistente alle alte temperature e alla corrosione.

Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	C	Si	Al	Ti	Mn	S
58.0 min.	19.0- 23.0	8.0- 10.0	3.15- 4.15	5.0 max.	0.10 max.	1.0 max.	0.4 max.	0.4 max.	0.5 max	0.015 max.

Figura 11: Composizione chimica dell'Inconel 625 [54]

Per raggiungere un'ottima microstruttura e resistenza alla corrosione, dopo la lavorazione di formatura a caldo è consigliato effettuare un trattamento termico [55].

3.1.5 Cobalto

Il cobalto è un elemento spesso associato al nichel, poiché entrambi resistenti alle alte temperature e alla corrosione. Presenta proprietà ferromagnetiche, ed è poco reattivo con l'ambiente, stabile in aria, ma lentamente attaccato da acidi diluiti. Viene utilizzato in molte leghe in quanto la sua presenza migliora la resistenza alla corrosione, negli acciai ad alta velocità e nei carburi cementati. [56]

È un metallo con proprietà elettriche e magnetiche interessanti industrialmente. Le sue applicazioni rientrano quindi negli ambiti delle batterie, dei magneti o della catalisi elettrochimica nel settore chimico e petrolchimico. [28]

Nella realizzazione dei compositi del presente studio è stato utilizzato cobalto puro.

3.2 Macinazione

La macinazione è uno stadio intermedio, non sempre necessario, prima della sinterizzazione. Consiste nell'introduzione delle polveri da macinare, nelle proporzioni desiderate, dentro un mulino, insieme a corpi generalmente più duri (ad esempio sfere) che portano a rottura e alligazione delle polveri. Ne risultano modificate anche la forma e la dimensione delle particelle.

Esistono diversi tipi di mulini:

- mulino SPEX
- mulino planetario a sfere
- mulino a sfere
- mulino a barre (attritor mill)

Il mulino utilizzato è uno planetario a sfere. In Figura 12 è rappresentato il movimento delle sfere e delle polveri all'interno del mulino: le sfere impattano contro le polveri, provocando la rottura delle particelle e piccole zone di saldatura tra le particelle grazie all'energia dell'impatto. La ripetuta serie di rotture e saldature che si verificano durante la macinazione porta ad avere delle particelle che diventano più omogenee e alligate.

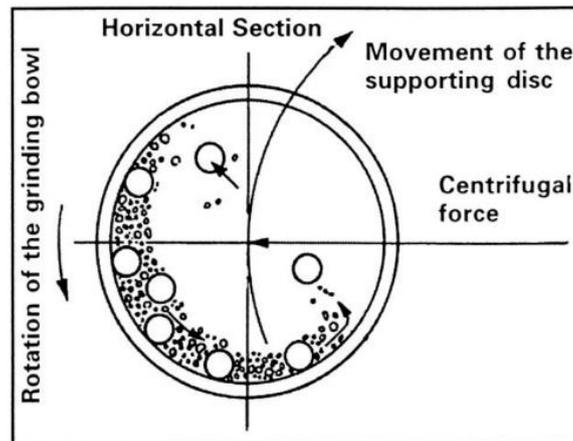


Figura 12: Schema del movimento delle sfere all'interno del mulino planetario a sfere [57]

Nel presente studio la macinazione è stata effettuata nei casi in cui è stata necessaria una miscelazione omogenea delle polveri di metallo e grafene, e al fine di non far avvenire la separazione delle stesse durante la sinterizzazione. È stato inoltre auspicato l'ottenimento di particelle a fiocchi, affinché la sinterizzazione fosse favorita.

La macinazione può portare anche alla formazione di fasi intermetalliche [57]. In alcuni casi viene favorita, per il loro apporto benefico al processo o alle proprietà finali del materiale, mentre in altri casi si cerca di evitarne la formazione.

Non sono stati macinati acciaio e grafene insieme a causa della possibilità di reazione tra di essi. Inoltre, il grafene, essendo una forma allotropica del carbonio, contribuirebbe ad aumentare il tenore di carbonio dell'acciaio, compromettendo la sua resistenza a corrosione.

Durante la realizzazione dei campioni è stata considerata la possibilità, successivamente realizzata, di effettuare la sinterizzazione dei compositi a partire da polveri mescolate in due modi diversi: una macinazione con mulino a sfere e una miscelazione a mano. L'introduzione della macinazione comporta un costo aggiuntivo al processo quindi, a parità di risultati, è preferibile avere una semplice miscelazione a mano, e conseguentemente un costo inferiore.

I parametri di macinazione che influenzano maggiormente le caratteristiche delle particelle finali sono i seguenti:

- **Velocità di rotazione:** un'alta velocità porta ad alte temperature, più quest'ultima è alta più aumenta l'energia fornita al sistema
- **Tempo:** più è lungo, maggiore è la probabilità di contaminazione
- **Dimensione e distribuzione delle sfere di macinazione:** più sono grandi maggiore è l'energia fornita al sistema; meglio avere una distribuzione di sfere per evitare attaccamento del materiale sulle sfere e sulla giara
- **Rapporto sfere-su-polvere:** con un valore alto si può ridurre il tempo di macinazione, perché l'energia è maggiore all'aumentare del rapporto
- **Atmosfera di macinazione:** ossigeno porta a ossidi, azoto forma intrusi, ecc...
- **Agente di controllo del processo:** riduce la dimensione dei grani
- **Temperatura:** si rischiano reazioni indesiderate alle alte temperature [58]

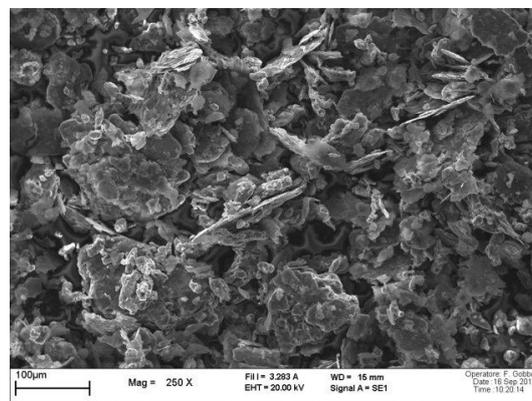


Figura 13: Immagine SEM. Polveri di lega AlSi10 con grafene al 10% dopo macinazione con mulino planetario a sfere.

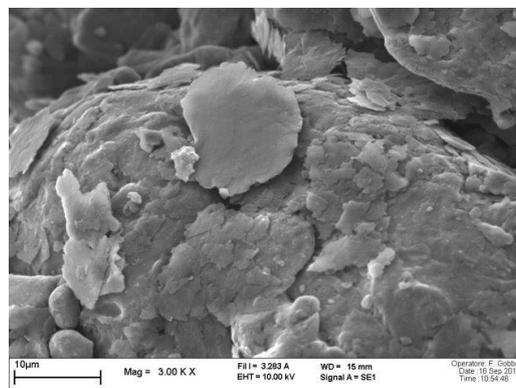


Figura 14: Immagine SEM. Particelle di grafene sopra alle polveri di AlSi10 dopo macinazione.

Le immagini in Figura 13 e Figura 14 rappresentano un esempio di polveri ottenute durante il presente studio. Come si può osservare, le particelle presentano una forma a fiocchi dopo la macinazione, che rappresenta la forma desiderata per la sinterizzazione tramite ESF. Inoltre, il grafene riveste le particelle metalliche. Non è stato possibile verificare la presenza di grafene anche all'interno delle particelle, il che porterebbe ad una maggiore omogeneizzazione e distribuzione del rinforzante.

3.3 Sinterizzazione

La sinterizzazione è il processo di compattazione e consolidazione delle polveri, allo scopo di ottenere un componente possibilmente al 100% della densità teorica, con resistenza meccanica comparabile a quella del materiale prodotto tramite processi di formatura tradizionali.

La consolidazione può essere effettuata tramite energia termica, ad esempio dentro un forno, oppure tramite energia elettromagnetica. Nel presente caso viene adoperata la seconda, come spiegato nel capitolo 2.3.

Il processo si basa sul fenomeno della diffusione degli atomi. Nella sinterizzazione tradizionale, aumentando la temperatura si raggiungono livelli di diffusività tali per cui gli atomi riescono a muoversi in tempi ragionevoli (qualche ora) per permettere la consolidazione delle polveri, senza la necessità di effettuare la fusione e successiva risolidificazione. Nella tecnica ESF invece il tempo è ridotto all'ordine dei millisecondi, uscendo dalle condizioni stabili nelle quali avviene la sinterizzazione tradizionale e risultando in condizioni metastabili. Tuttavia, non sono ancora chiare le dinamiche di sinterizzazione in processi così rapidi.

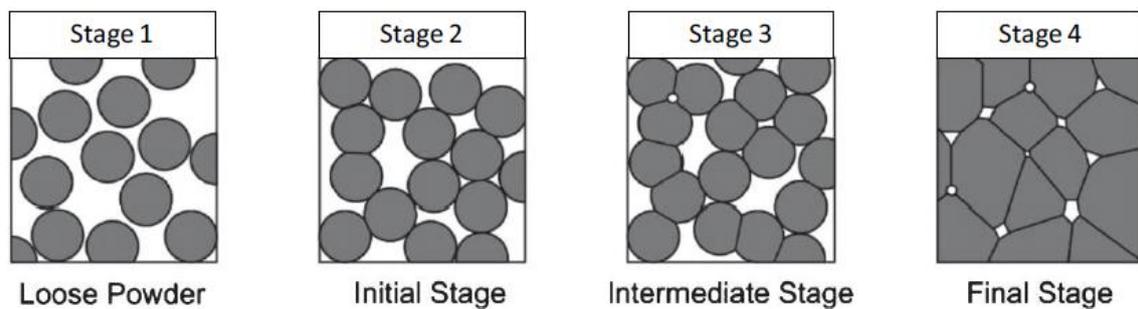


Figura 15: Processo di sinterizzazione: dalle polveri di partenza si ottiene un agglomerato compatto grazie alla diffusione degli atomi [59]

I campioni prodotti sono di forma cilindrica, con diametro di 10 mm e altezza di circa 4 mm.



Figura 16: Campione prodotto tramite ESF

I materiali sono stati sinterizzati utilizzando energie e pressioni diverse, con lo scopo di raggiungere la densità teorica.

Tabella 2: SEI medio e pressione iniziale utilizzati per la sinterizzazione dei materiali

Materiale	SEI (J/g)	
AISI 316L	1820	
AISI 316L/2% grafene miscelato a mano (densità al 96%)	1102	
Astaloy 85Mo	2270	
Astaloy 85Mo/5% grafene miscelato a mano	1340	
AlSi10	4550	
AlSi10/10% grafene macinato	3430	
AlSi10/4% grafene miscelato a mano	3305	
Al 6061	1660	
Al 6061/5% grafene macinato	5830	
Al 6061/5% grafene miscelato a mano	2060	
Al 6061/10% grafene miscelato a mano	1450	
Al 7075	2390	
Al 7075/5% grafene macinato	4312	
Al 7075/5% grafene miscelato a mano	2370	
Inconel 625	2520	
Inconel 625/5% grafene macinato	2000-2440	
Inconel 625/5% grafene miscelato a mano	1810	
Co	1800	
Co/5% grafene macinato (densità al 92%)	1523	
Co/5% grafene miscelato a mano	1644	
Co/10% grafene miscelato a mano	1550	
Ti/10% grafene macinato	1438	

Dai dati riportati in Tabella 2 (oscurati per questioni di confidenzialità) si può dedurre come ogni materiale abbia bisogno di una quantità di energia diversa per la consolidazione delle polveri. In genere, la sola matrice ha bisogno di una quantità di energia più elevata durante la sinterizzazione, rispetto ai compositi, ad eccezione delle due leghe da deformazione plastica, Al 6061 e Al 7075, che mostrano un andamento contrario, e sono i compositi macinati ad aver bisogno di una maggiore quantità di energia, ma pressioni iniziali più basse. La matrice di cobalto necessita di energie e pressioni iniziali basse, mentre nel caso della lega di nichel vengono applicate pressioni iniziali più elevate, le più elevate tra tutti i materiali realizzati. Le leghe AlSi10 e Astaloy 85Mo presentano pressioni simili tra i compositi prodotti con la stessa matrice.

Si può concludere dicendo che in diversi casi si applicano energie basse e pressioni più elevate, o viceversa. Questo comportamento può essere dovuto alla presenza di grafene, che funge da lubrificante e permette lo scorrimento tra le polveri, in questo modo le particelle si distribuiscono in maniera più compatta rispetto al caso senza lubrificante. Facilitando la compattazione, le polveri presentano aree di contatto maggiori tra loro, che offrono quindi minor resistenza al passaggio della corrente. Ne consegue una minor richiesta di energia, a parità di risultati finali. Le pressioni finali, in tutti i casi, sono inferiori a 450 MPa, ma non quantificabili con gli strumenti in possesso.

3.4 Trattamenti termici

Alcune leghe di partenza migliorano le loro proprietà meccaniche attraverso un trattamento termico post-processo. Questo avviene perché contengono elementi in lega che formano precipitati rafforzanti durante il trattamento termico.

Per quanto riguarda l'alluminio, e in particolare le leghe da deformazione plastica (di cui fanno parte le leghe Al 6061 e Al 7075), i trattamenti termici presentano delle sigle prestabilite, a seconda del tipo di trattamento, da indicare dopo il nome della lega. Di seguito i diversi tipi:

- **T1:**
rapido raffreddamento a seguito di un processo di fabbricazione ad alta temperatura (forgiatura, estrusione, laminazione, ecc.);
invecchiamento naturale fino ad una condizione di stabilità;
- **T2:**
rapido raffreddamento a seguito di un processo di fabbricazione ad alta temperatura (forgiatura, estrusione, laminazione, ecc.);
deformazione a freddo (per aumentare la resistenza meccanica);
invecchiamento naturale fino ad una condizione di stabilità microstrutturale;
- **T3:**
solubilizzazione;
deformazione a freddo (per aumentare la resistenza meccanica);
invecchiamento naturale fino ad una condizione di stabilità microstrutturale;
- **T4:**
solubilizzazione;
invecchiamento naturale fino ad una condizione di stabilità microstrutturale;
- **T5:**
rapido raffreddamento a seguito di un processo di fabbricazione ad alta temperatura (forgiatura, estrusione, laminazione, ecc.);
invecchiamento artificiale;
- **T6:**
solubilizzazione;
invecchiamento artificiale;
- **T7:**
solubilizzazione;
invecchiamento artificiale;
sovrainvecchiamento artificiale;
- **T8:**
solubilizzazione;
deformazione a freddo (per aumentare la resistenza meccanica);
invecchiamento artificiale;
- **T9:**
solubilizzazione;
invecchiamento artificiale;
deformazione a freddo (per aumentare la resistenza meccanica);
- **T10:**
rapido raffreddamento a seguito di un processo di fabbricazione ad alta temperatura (forgiatura, estrusione, laminazione, ecc.);
deformazione a freddo (per aumentare la resistenza meccanica);
invecchiamento artificiale. [60]

Per ottenere dei risultati più completi, alcuni campioni delle leghe di alluminio 6061 e 7075 sono stati quindi sottoposti a due trattamenti, uno di solubilizzazione e precipitazione, denominato T6:

1. primo stadio: **solubilizzazione**;
2. secondo stadio: **invecchiamento artificiale**;

e, su altri campioni, un trattamento con le stesse condizioni del solo invecchiamento artificiale citato sopra. Lo scopo è stato quello di verificare la differenza, soprattutto in termini di durezza, rispetto alla lega non trattata.

Per quanto riguarda la lega AlSi10, i risultati trovati in letteratura hanno riportato una durezza inferiore del campione trattato termicamente [61] [62] [63], oppure solo leggermente superiore [64]. Inoltre, la lega non presenta elementi precipitanti che possano rafforzare la matrice.

I parametri dei trattamenti termici delle leghe di alluminio interessate sono stati ricavati dalla letteratura:

- Al 6061:
 - o T1: solubilizzazione a 520°C per un'ora, seguita da tempra in acqua. Successivamente una precipitazione a 177°C per 8 ore con conseguente tempra in acqua. [65]
 - o T2: precipitazione diretta a 177°C per 8 ore con successiva tempra in acqua.
- Al 7075:
 - o T1: solubilizzazione a 470°C per un'ora e tempra in acqua. La temperatura è leggermente diversa da quella riportata in letteratura (480°C) poiché l'analisi DSC effettuata su un campione di lega riporta un picco endotermico (possibile fusione) a 480°C (guardare analisi a pag. 72) e si è cercato di non raggiungere tale temperatura. Dopo la tempra è stata favorita la precipitazione portando i campioni a 121°C per 24 ore, seguita nuovamente da tempra in acqua. [66]
 - o T2: precipitazione diretta a 121°C per 24 ore seguita da tempra.

Successivamente ai trattamenti termici, i campioni trattati termicamente sono stati analizzati al tribometro, al durometro e al microscopio ottico.

4. ANALISI DEI CAMPIONI

Le analisi effettuate sono state svolte in funzione dell'obiettivo finale: ottenere dei materiali autolubrificanti innovativi per applicazioni in condizioni di strisciamento.

Le analisi effettuate sono state quindi: test pin-on-disk per la misura del coefficiente d'attrito, microscopia ottica per avere informazioni relative alla microstruttura, microdurezza per la durezza superficiale e del cuore, e calorimetria differenziale a scansione per la formazione di eventuali fasi precipitanti.

4.1 Test pin on disk per la misura del coefficiente d'attrito

Il coefficiente d'attrito è stato misurato utilizzando il tribometro pin-on-disk.

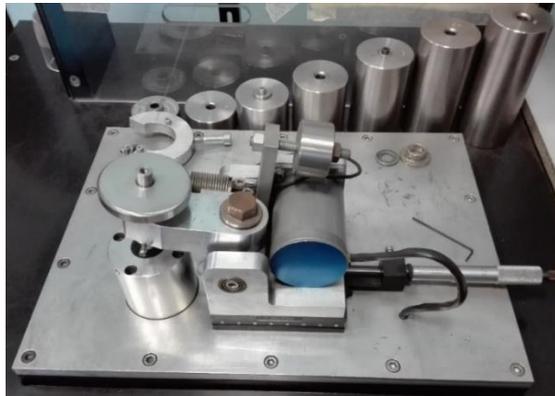


Figura 17: Tribometro pin-on-disk utilizzato per le analisi.

Lo strumento permette la misura del coefficiente d'attrito derivante dallo strisciamento unidirezionale di un perno che insiste sopra un disco rotante (il campione) a velocità costante.

Lo strumento si presenta come nell'immagine in Figura 17. Consiste schematicamente, secondo norma ASTM G99, in un piccolo perno, con la punta raggiata a 3 mm caricata con peso, e un piatto rotante su cui è fissato il campione. È preferibile avere quindi il campione a forma cilindrica per poter essere analizzato con questo strumento.

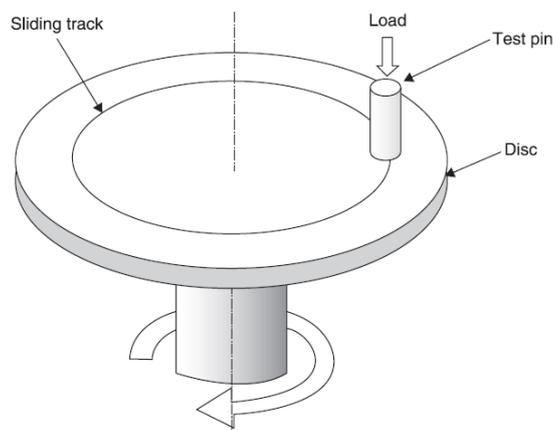


Figura 18: Schema prova pin-on-disk [67].

I parametri utilizzati sono stati i seguenti:

- carico $F = 2\text{ N}$
- velocità $v = 1\text{ cm/s}$
- raggio del perno $r = 1,5\text{ mm}$
- diametro di lavoro $d = 6\text{ mm}$
- tempo della prova $t = 5200\text{ s}$ (che corrispondono a poco più di 50 m percorsi dallo strumento)
- materiale del perno = WC/Co

In Figura 19 si può vedere il grafico di un classico comportamento a usura, in questo caso dell'AISI10. All'inizio si ha una fase molto variabile, durante la quale si ha la conformazione delle rugosità superficiali di pin e disco fino al raggiungimento di una rugosità cosiddetta d'equilibrio e alla stabilizzazione del coefficiente d'attrito.

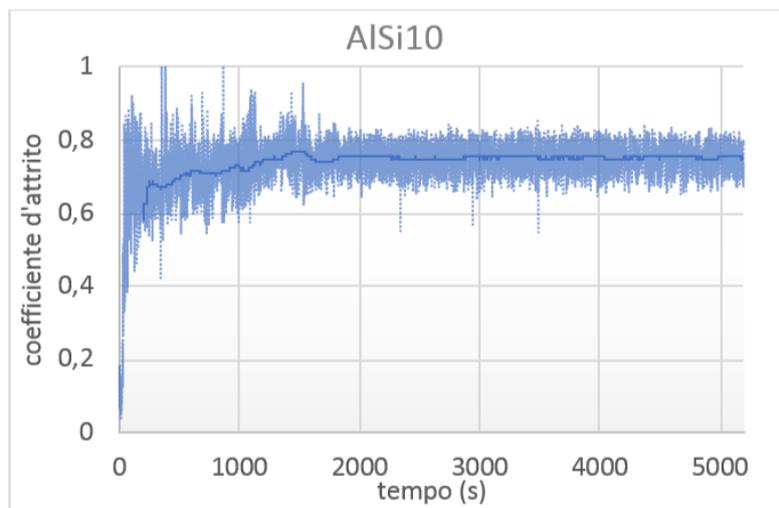


Figura 19: Grafico ottenuto dopo la prova tribologica dell'AISI10

Di seguito, il grafico del coefficiente d'attrito ottenuto con il composito Co/5% grafene da polveri miscelate a mano. Come si può vedere, il grafico in Figura 20 mostra valori molto inferiori rispetto al caso precedente. Questo è dovuto fondamentalmente alla presenza di grafene all'interfaccia, che riduce notevolmente l'attrito. Le variazioni del valore del coefficiente durante la prova possono essere dovute a cambiamenti della tipologia di usura tra le superfici.

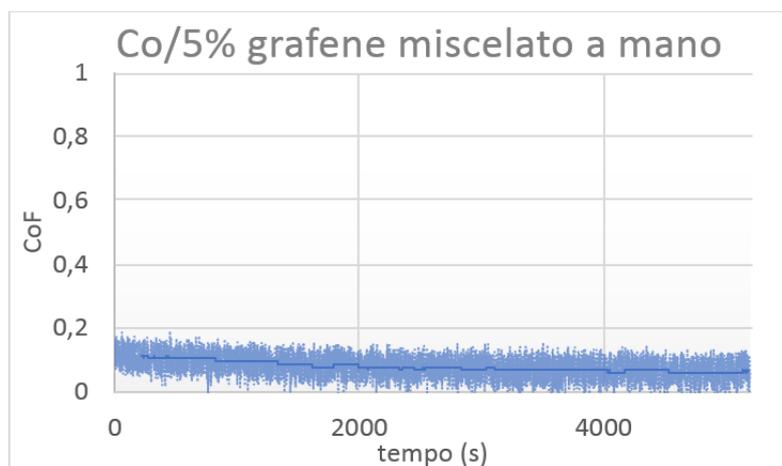


Figura 20: Grafico del coefficiente d'attrito del composito Co/5% grafene da polveri miscelate a mano

Il coefficiente d'attrito è influenzato dai seguenti fattori:

- interazione tra i materiali a contatto: una forte compatibilità chimica porta ad avere adesione tra le superfici, aumentando l'attrito
- durezza: è uno dei fattori più incidenti sul coefficiente d'attrito. Generalmente, più la durezza è elevata e minore è l'usura e il coefficiente d'attrito.
- temperatura: la temperatura può modificare le superfici in contatto, modificando di conseguenza anche l'interazione tra di esse
- rugosità: la rugosità è importante poiché una bassa rugosità offre minore resistenza al moto relativo.
- carico applicato: il carico può influenzare la deformazione e l'adesione dei punti di contatto, promuovendo un aumento del coefficiente e dell'usura
- velocità relativa tra le superfici: con velocità basse, i punti di contatto hanno il tempo di aderire tra loro, offrendo una maggior resistenza al movimento

La prova pin-on-disk è caratterizzata dal fatto di misurare il coefficiente d'attrito in condizioni di contatto non conforme, che non rispecchiano quindi le reali condizioni di esercizio dei componenti sotto analisi. Tuttavia, fornisce un'indicazione attendibile del coefficiente d'attrito.

Il perno di acciaio dà un'idea più pratica rispetto a quello in WC/Co, poiché nella realtà è più probabile che il materiale sia a contatto con acciaio piuttosto che con un materiale inerte. Tuttavia, è stato scelto di utilizzare quest'ultimo materiale poiché è un materiale duro, e permette di effettuare un'analisi comparativa tra i diversi materiali. Infatti, con il perno in WC/Co si ottiene un valore che è il risultato dell'interazione tra il composito sotto analisi e un materiale inerte, quindi il valore è meno dipendente dall'accoppiamento dei materiali.

All'inizio, partendo dal presupposto che le due facce siano uguali, la prova al tribometro è stata effettuata su due campioni diversi affinché si ottenessero due misure da campioni diversi e si evitassero (o almeno mediassero) errori dovuti a possibili difetti dei campioni. Quindi nella prima parte dello studio sono stati maneggiati e inseriti nel portacampione senza una faccia preferenziale. Successivamente è stata notata una differenza tra le facce di alcuni campioni, per cui la prova è stata effettuata sulle facce dello stesso campione, per verificare l'ipotesi delle facce diverse (descritta in seguito). Tuttavia, nei grafici presenti sono stati riportati i valori della faccia con il coefficiente d'attrito più basso. I valori di entrambe le facce sono presenti nell'Appendice.

Per simulare possibili post-lavorazioni, i campioni sono stati lucidati con carta abrasiva (fino a grit 1000) per asportare lo strato superficiale. È stata scelta la carta abrasiva P1000 come carta finale perché presenta un buon compromesso "costi"-rugosità, e per essere comparabile con la rugosità dello stampo, visto che porta a un valore di R_a leggermente più basso di quello ottenuto dal campione prima della lucidatura.

Durante la prova al tribometro è stata misurata anche la perdita di materiale, pesando il campione prima e dopo l'analisi con una bilancia sensibile fino al decimo del milligrammo. Tuttavia, i confronti e la discussione che verranno fatti riguardo l'usura saranno riferiti al volume di materiale perso, non alla massa, poiché essendo materiali diversi con densità diverse, non sarebbe possibile fare un paragone esemplificativo tra di loro. Il volume perso è stato calcolato utilizzando la densità teorica, visto che durante la sinterizzazione è stata raggiunta tale densità.

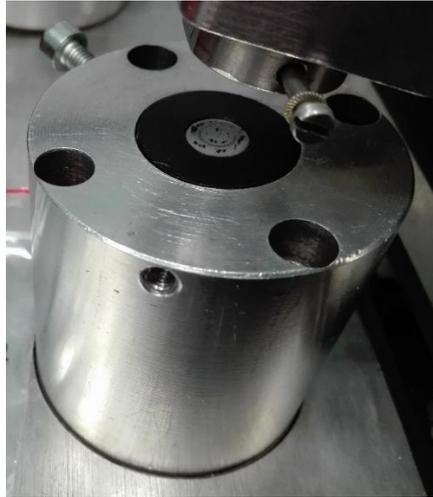


Figura 21: campione di composito di Ni con 5% di grafene, a partire da polveri macinate, dopo prova tribologica.

4.2 Preparazione metallografica e microscopia ottica

Per effettuare le analisi al microscopio ottico, i campioni sono stati tagliati lungo il diametro così da poterne osservare la sezione trasversale dopo preparazione metallografica:

- Un taglio iniziale della sezione porta ad avere il cuore del campione esposto
- L'inglobamento, dentro una resina polimerica, serve per bloccare il campione e permettere la lucidatura e le successive analisi
- Lucidatura con carte abrasive a base SiC, a partire da quelle con grani grossi con grit 80 fino alle carte con grani più piccoli con grit 2000. Successivamente sono stati utilizzati dei panni, insieme a paste diamantate con particelle da 6, 3 e 1 micron (usate nell'ordine indicato) fino ad ottenere una superficie a specchio. Lo stadio finale è stato l'utilizzo di un panno insieme a una soluzione di silice colloidale, che ha portato ad avere una rugosità inferiore a 1 micron.

La microscopia è una tecnica che consente lo studio di oggetti o particolari micrometrici, attraverso l'acquisizione di immagini. Per l'ottenimento dell'immagine possono essere utilizzate diverse sorgenti di radiazioni e, in base alla microscopia, si hanno denominazioni diverse: ottica, elettronica, a raggi X, acustica. Inoltre, il segnale analizzato può aver subito percorsi diversi, poiché può essere: emesso, assorbito, trasmesso o riflesso dal campione sotto esame. [68]

L'analisi impiegata, poiché utilizza la regione visibile dello spettro elettromagnetico, è definita quindi microscopia ottica. Essa è caratterizzata da un sistema di lenti che permettono un ingrandimento dell'immagine dell'oggetto sotto esame.

I campioni sono stati analizzati con un microscopio Leica MEF4M, con ingrandimenti da 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x.



Figura 22: Microscopio ottico utilizzato per le analisi

Lo strumento permette la visualizzazione con luce incidente e luce radente. Con la prima si possono vedere la distribuzione delle fasi e la microstruttura, con la seconda invece si può apprezzare il contributo morfologico alla superficie dato da fasi con durezza diversa dalla matrice.

4.3 Microdurezza

La prova di durezza è stata effettuata al fine di capire meglio il comportamento tribologico dei materiali analizzati, poiché è un parametro che incide sul coefficiente d'attrito e sull'usura.

La durezza è la resistenza che offre un materiale alla penetrazione da parte di un indentatore più duro. La resistenza può essere dovuta a fenomeni diversi: deformazione (elastica o plastica) o formazione e propagazione di cricche [69].

Sono stati realizzati degli strumenti (denominati microdurometri) in grado di creare penetrazioni dell'ordine dei micrometri. Più precisamente, la microdurezza è definita come la prova di durezza che porta a un'indentazione di profondità inferiore a 70-100 μm [69].

Poiché incide solo sui primi micron del materiale, quest'ultimo tipo di analisi viene utilizzata per la misura della durezza:

- superficiale
- di campioni molto sottili
- di rivestimenti superficiali
- di una singola fase all'interno di componenti multifasici

Il test di microdurezza effettuato è di tipo Vickers, che consiste in un indentatore a forma di piramide a base quadrata, con un'apertura di 136° .

Per la determinazione della microdurezza è necessaria la determinazione, da parte dell'operatore attraverso un microscopio ottico tarato, delle due diagonali presenti nell'impronta lasciata dall'indentatore. Lo strumento effettua la media dei valori trovati e applica la formula:

$$HV = 1,854 * \frac{P}{L^2}$$

dove

P = carico applicato

L = lunghezza media delle diagonali dell'indentazione [69]

I parametri utilizzati sono: un carico di 200 gf e un tempo di mantenimento di 15 secondi. Le indentazioni sono state effettuate in maniera tale da avere un profilo in funzione della distanza dalla superficie. Le direzioni lungo le quali sono state effettuate le indentazioni sono lungo l'asse orizzontale, all'altezza della mezzeria e indicato con x, e lungo l'asse verticale, indicato con z.

Affinché sia considerata attendibile, la prova deve essere effettuata circa 5 volte, in punti diversi, in modo da ottenere un valore medio del campione, poiché ci possono essere punti con durezza diversa dal valore effettivo del materiale.

Nel presente studio è stata eseguita una serie di indentazioni, in modo da ottenere un profilo di durezza lungo l'asse di mezzeria e lungo l'asse verticale di ciascun campione. Il valore medio è stato calcolato su tutte le misurazioni effettuate sul campione, mentre i valori di durezza della faccia e del bordo, riportati in Tabella 12 sono quelli misurati nella prima indentazione più vicina alla faccia e al bordo, rispettivamente. Tali valori, malgrado l'elevata dispersione dei risultati, sono stati riportati per avere un confronto indicativo tra la durezza del bordo e quella del centro del campione.

4.4 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La Calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica molto diffusa per la determinazione delle caratteristiche termiche di un materiale. Grazie ad essa è possibile analizzare il comportamento dei materiali in funzione della temperatura, ad esempio le trasformazioni di fase, le cristallizzazioni, ecc... [70]

Per effettuare l'analisi servono pochi milligrammi di campione. La prova avviene in atmosfera inerte, per evitare reazioni di ossidazione.

È definita "differenziale" poiché misura la differenza di flusso termico tra un crogiolo con all'interno il materiale da analizzare e un crogiolo di riferimento, generalmente vuoto.

Funzionamento

lo strumento è predisposto con due alloggiamenti nei quali vengono posizionati i crogioli. Vengono calati all'interno di una camera messa poi in vuoto. Successivamente viene fatto fluire un gas inerte, Ar o N₂, per creare l'atmosfera inerte. Quindi un forno riscalda i due crogioli con ad una velocità impostata, fino alla temperatura desiderata. Qualora durante il riscaldamento vi siano trasformazioni termodinamiche che avvengono con sviluppo o con assorbimento di calore si osserveranno dei picchi o delle valli in corrispondenza di tali trasformazioni. Picchi endotermici sono generalmente associati a trasformazioni del primo ordine (fusione, polimorfismo) o a dissoluzioni mentre picchi esotermici sono legati a trasformazioni di fase del primo tipo (solidificazione) o precipitazione di seconde fasi.

Quest'analisi è utile per capire se si ha trasformazione di fase o altri tipi di trasformazione durante un'operazione a temperature più elevate di quella ambiente, come nel caso della ESF poiché, nonostante le polveri e tutti gli strumenti siano a temperatura ambiente, durante la scarica elettrica si sviluppano temperature più elevate.

I parametri utilizzati sono:

- per le leghe di alluminio: rampa di temperatura fino a 620°C con una velocità di riscaldamento di 20°C/min
- per Inconel 625: rampa di temperatura di 20°C/min fino a 1200°C

Il crogiolo utilizzato è stato in allumina, poiché inerte. Per la normalizzazione è stata eseguita una ulteriore prova con un crogiolo vuoto e l'altro riempito di allumina

Nel presente studio è stata effettuata quest'analisi per avere un riscontro pratico tra gli articoli in letteratura e i campioni prodotti con l'ESF riguardante i parametri dei trattamenti termici, poiché non sono presenti studi realizzati con la presente tecnica in cui siano stati effettuati dei trattamenti termici.

5. RISULTATI

Dalle analisi effettuate si è potuto notare una certa anisotropia dei campioni. Essi infatti hanno riportato caratteristiche diverse nelle varie zone del componente. Nonostante non sia stato possibile quantificare, anche la densità si è rivelata essere diversa da quella teorica, a causa delle porosità riscontrate in diversi materiali.

5.1 Acciai

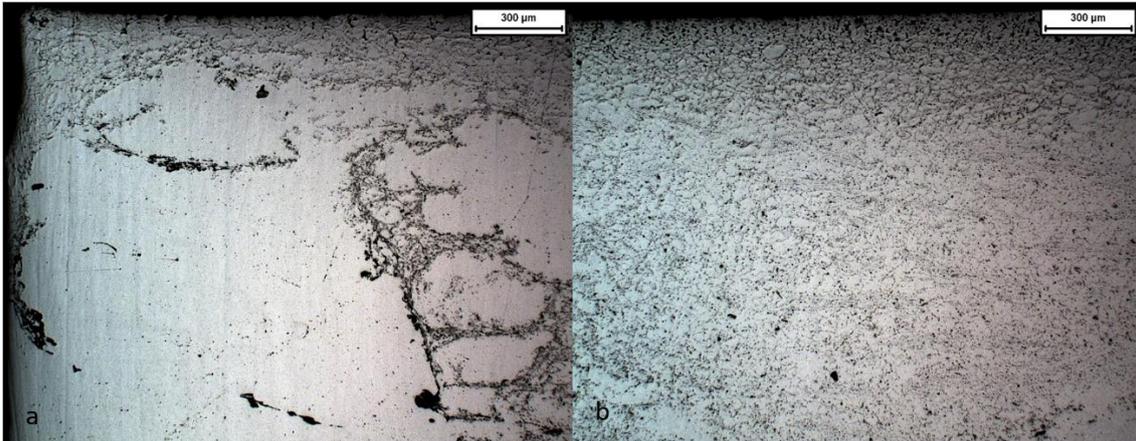


Figura 23: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimento 50x (a) di un angolo, (b) di una delle facce. È visibile la differenza tra il cuore e la superficie

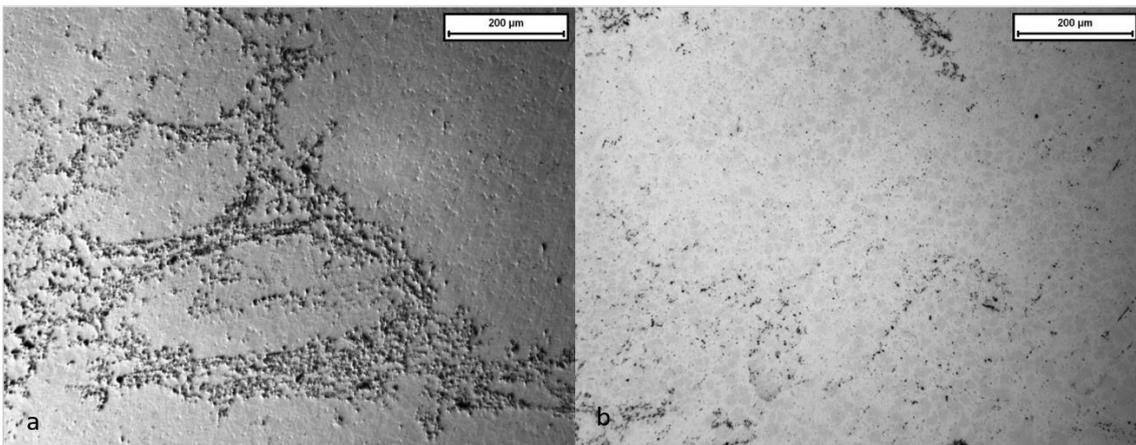


Figura 24: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimento 100x del centro (a) con luce radente, (b) con luce incidente, su una zona diversa. Sono ben visibili i puntini neri.

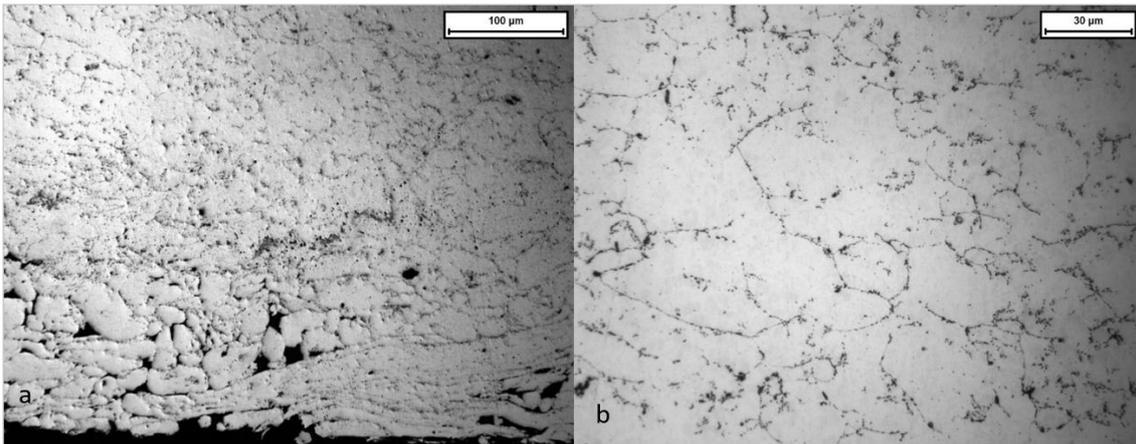


Figura 25: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimenti (a) 200x, di una faccia, e (b) 500x, del centro.

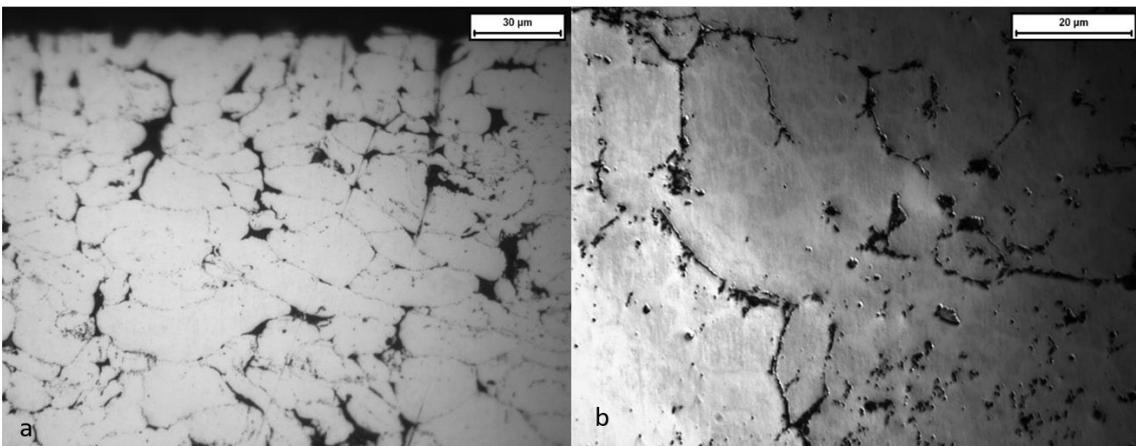


Figura 26: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L a ingrandimenti (a) 500x, di una faccia, e (b) 1000x, del centro.

Per quanto riguarda l'acciaio inox 316L, il campione è cosparso di punti o macchie nere, in rilievo. Non sono distribuiti in maniera uniforme, ma sono presenti vicino alle due facce e al centro, mentre i bordi laterali non presentano questa caratteristica, come si può vedere in Figura 23a. Inoltre, creano un gradiente di distribuzione, essendo concentrati maggiormente vicino alle facce e in maniera ridotta al centro. Con un ingrandimento più elevato si vede che sono distribuiti a bordo particella (Figura 26b).

Il bordo corrispondente alla faccia presenta porosità, mentre la parte laterale non è porosa.

Il composito 316L con grafene al 2%vol si presenta come in Figura 27, 28 e 29:

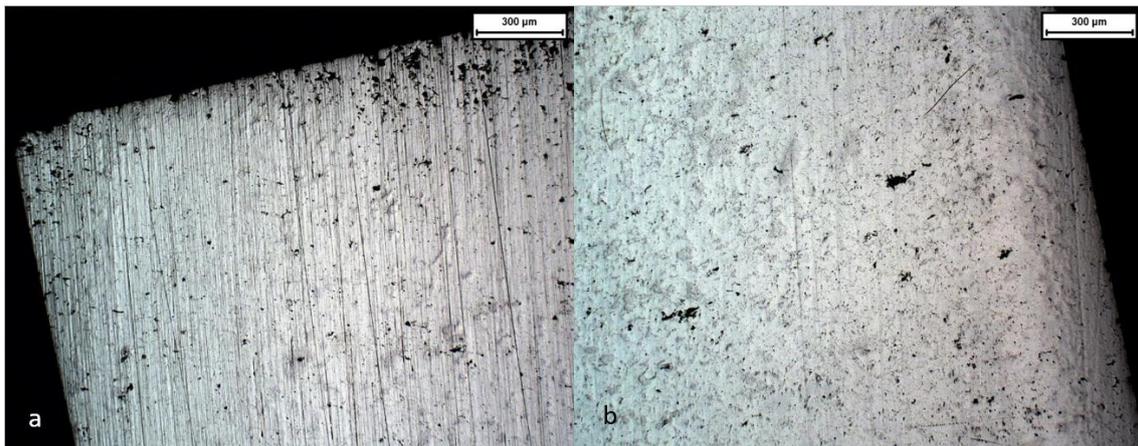


Figura 27: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 50x (a) di un angolo, (b) del bordo laterale.

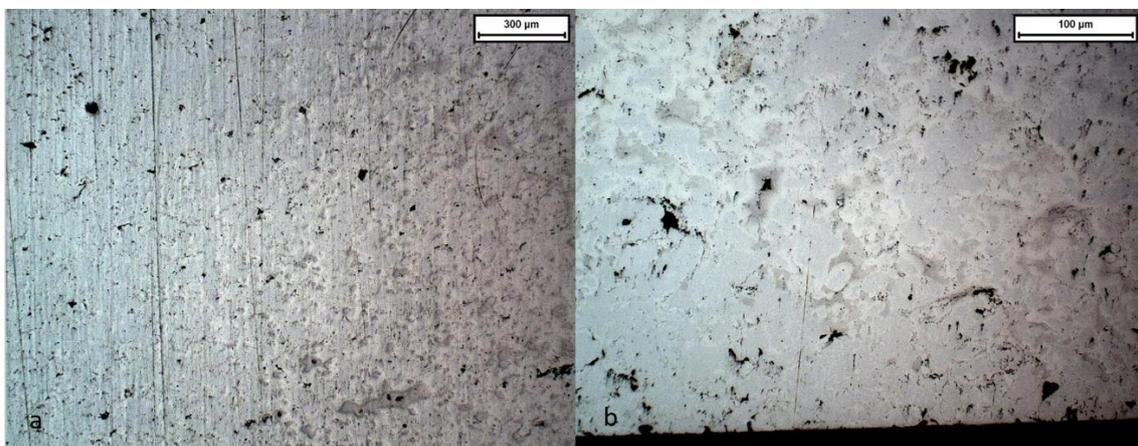


Figura 28: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimenti (a) 50x, vicino al bordo laterale, e (b) 200x, di una faccia.

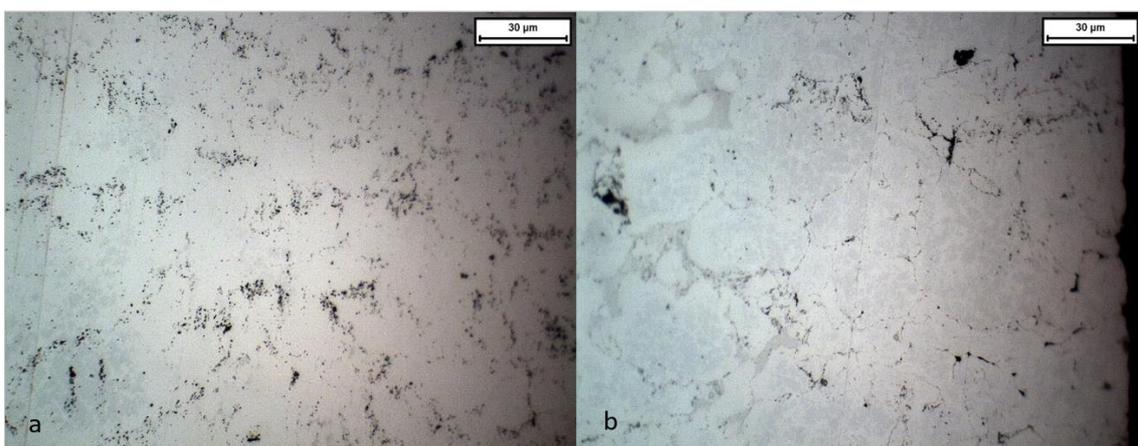


Figura 29: Micrografia ottica di un campione in acciaio 316L/2%vol di grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 500x (a) del centro, (b) del bordo.

Una base è più porosa dell'altra, ma può essere dovuto al fatto che su una è stata effettuata la lucidatura. I bordi laterali hanno uno strato diverso. Rispetto alla lega di partenza, in questo caso i punti sono

presenti ai bordi laterali e non alle facce e al centro, quindi una situazione speculare. I punti neri sono in rilievo, ma sembra che abbiano una natura diversa rispetto a quelli presenti nella sola lega poiché non sono distribuiti a bordo particella, ma presentano una distribuzione casuale. Il composito è caratterizzato da una porosità uniforme, mentre la lega iniziale è porosa vicino alle sole facce.

La microstruttura del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, è la seguente:

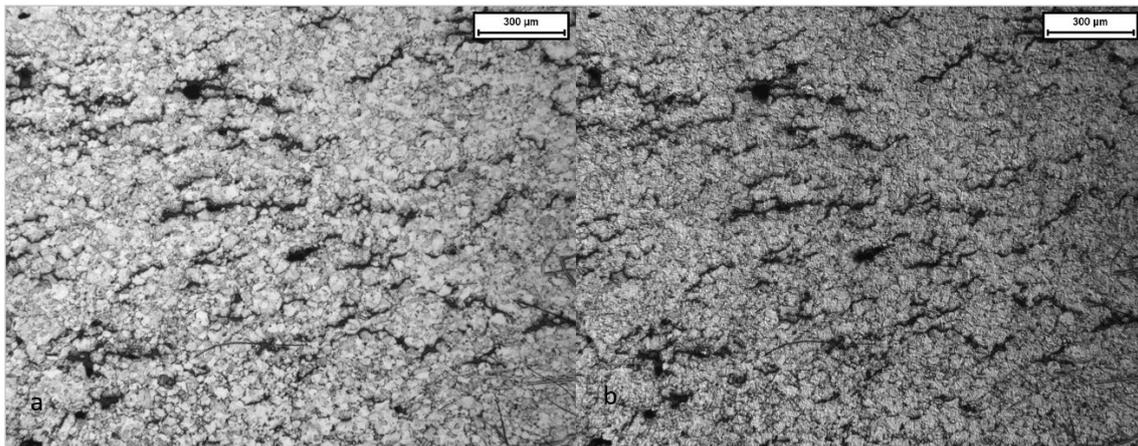


Figura 30: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, relativa al centro del campione (a) visto con luce incidente, (b) visto con luce radente.

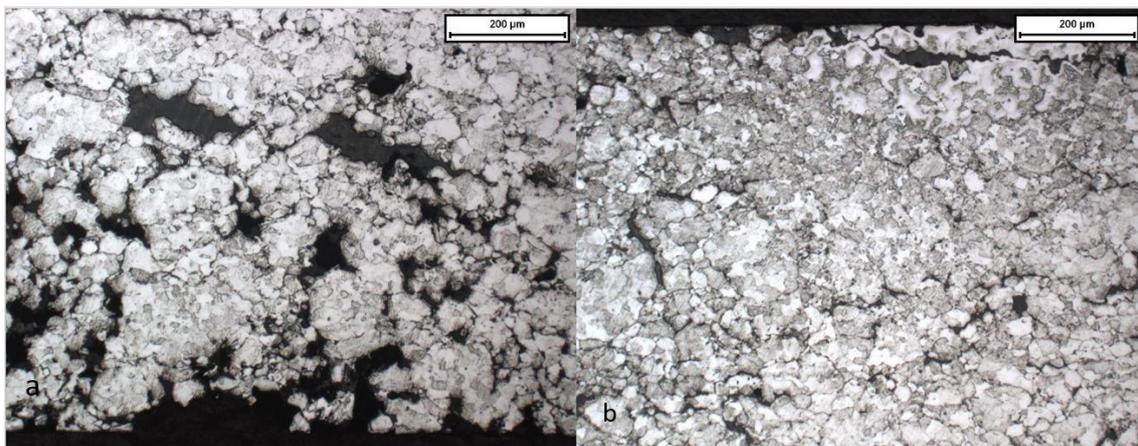


Figura 31: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 100x (a) di una faccia, (b) della faccia opposta.

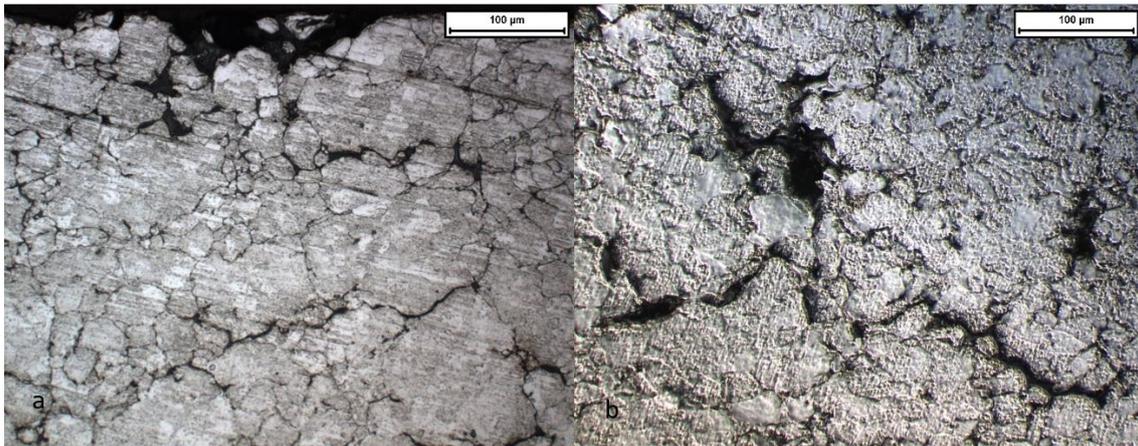


Figura 32: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, a ingrandimento 200x (a) visto con luce incidente, (b) visto con luce radente.

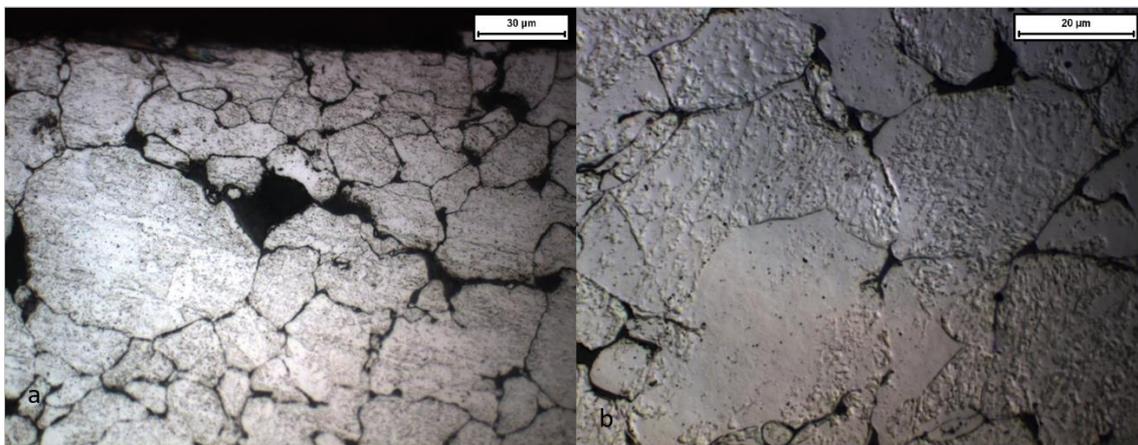


Figura 33: Micrografia ottica del composito Astaloy 85Mo/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, (a) visto con luce incidente a 500x, (b) visto con luce radente a 1000x.

Il composito dell'acciaio è caratterizzato da un aspetto “granuloso”, rugoso. Le porosità presenti sono distribuite maggiormente al centro ma, a parte questa lieve differenza, il centro e il bordo sono simili. Ai lati le macchie nere sono più allungate e disposte orizzontalmente. È probabile che abbiano ottenuto la forma attuale in seguito alla pressione applicata, che ha deformato le particelle, appiattendole. Le macchie sono in rilievo. A ingrandimenti più elevati si può vedere che le macchie nere non sono pori, e riempiono gli spazi tra le particelle.

Facendo un confronto con lo studio effettuato da [8] (in Figura 34), si possono vedere le somiglianze tra le microstrutture:

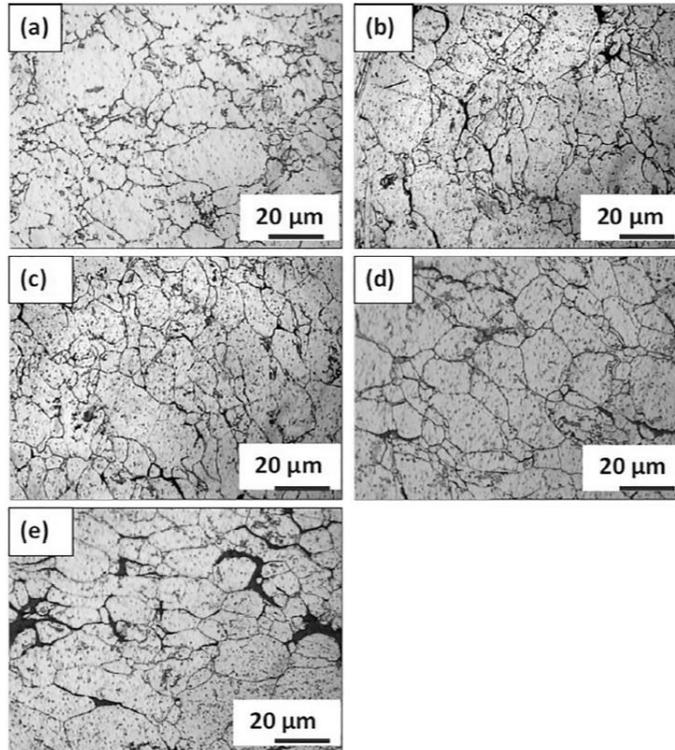


Figura 34: Micrografia ottica di pellet, sinterizzati tramite SPS, di: (a) Al, (b) Al/0.5%massa grafene, (c) Al/1%massa grafene, (d) Al/3%massa grafene e (e) Al/5%massa grafene [8].

Entrambe presentano le macchie tra le particelle. Inoltre, all'aumentare della concentrazione di grafene si ha anche un ingrandimento delle macchie.

L'analisi della microdurezza ha fornito i risultati in Figura 35:

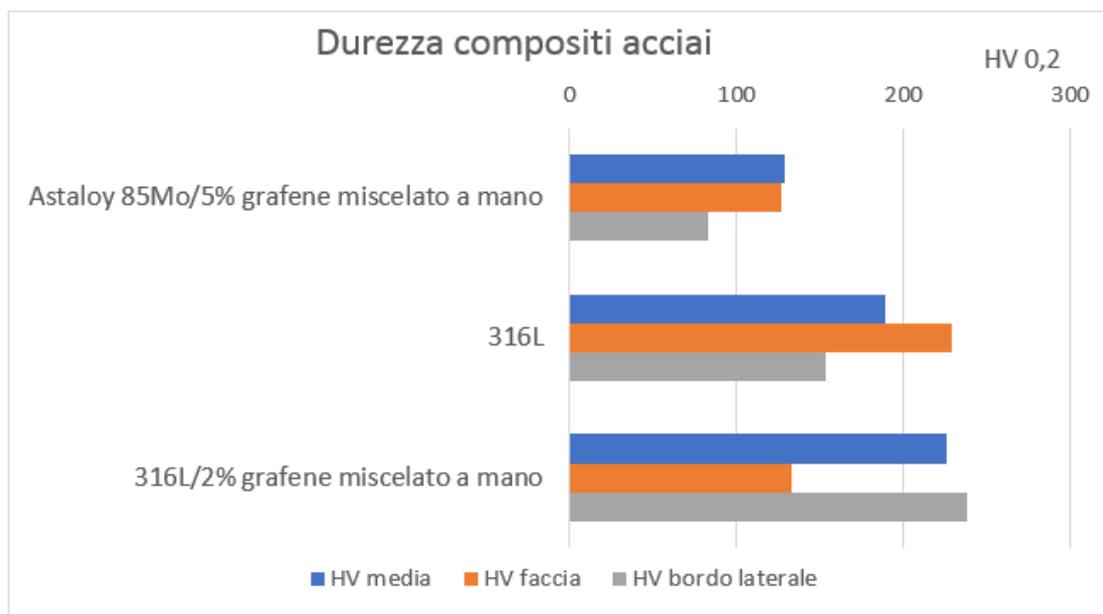


Figura 35: Durezza degli acciai studiati, in diversi punti del campione.

Per quanto riguarda invece i profili di microdurezza dei materiali, sono rappresentati nelle seguenti Figure 36, 37 e 38:

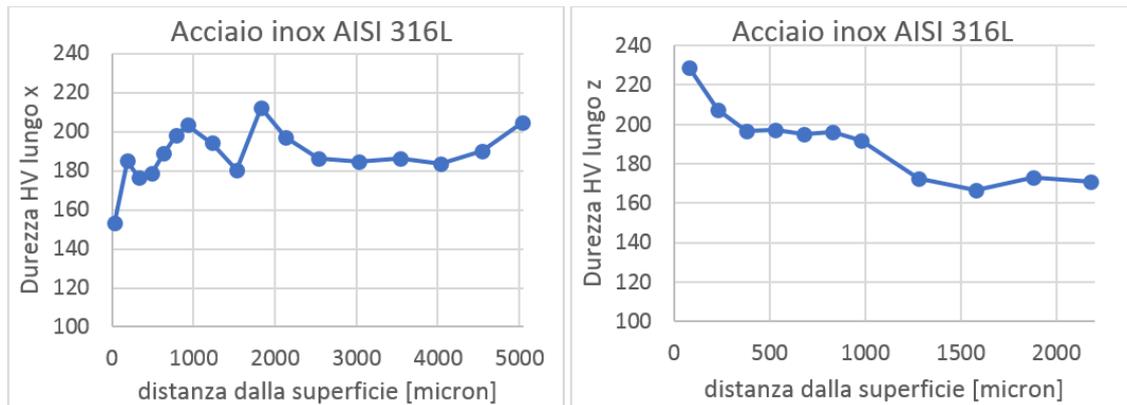


Figura 36: Profilo della microdurezza del campione di AISI 316L lungo x (sinistra) e z (destra).

Il bordo laterale della lega pura di AISI 316L è meno duro rispetto al centro del campione, mentre la faccia presenta una durezza più elevata. In base alla microstruttura mostrata in precedenza (Figure 23, 24, 25, 26), la differenza può essere dovuta ai punti neri presenti che sono più duri della matrice e aumentano quindi la durezza in corrispondenza delle facce, mentre ai bordi, essendo assenti, il miglioramento viene meno.

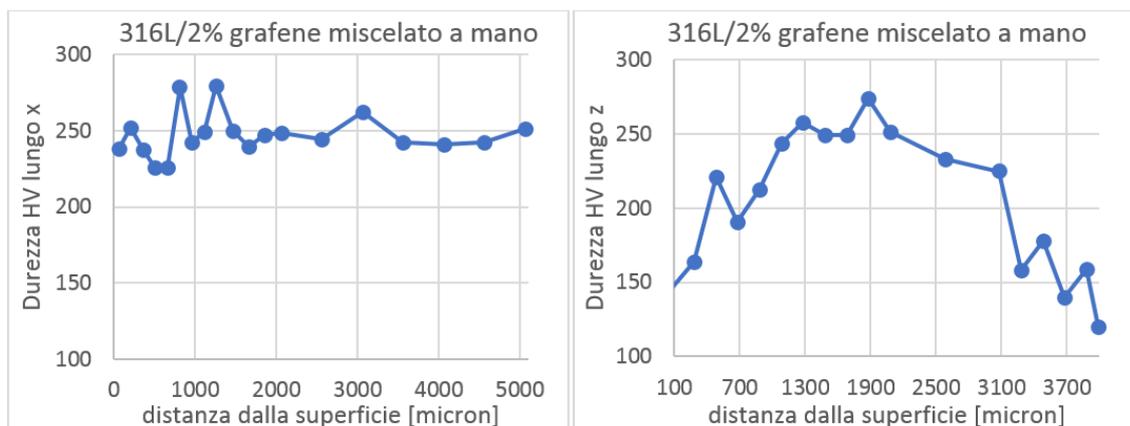


Figura 37: Profilo della microdurezza del campione di 316L/2%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito presenta un profilo di durezza lungo l'asse verticale, con valori bassi, intorno a 150 HV, in corrispondenza delle facce, mentre è costante lungo l'asse orizzontale. Poiché la microstruttura mostra le facce porose, la porosità potrebbe essere la spiegazione del profilo di durezza caratteristico del materiale.

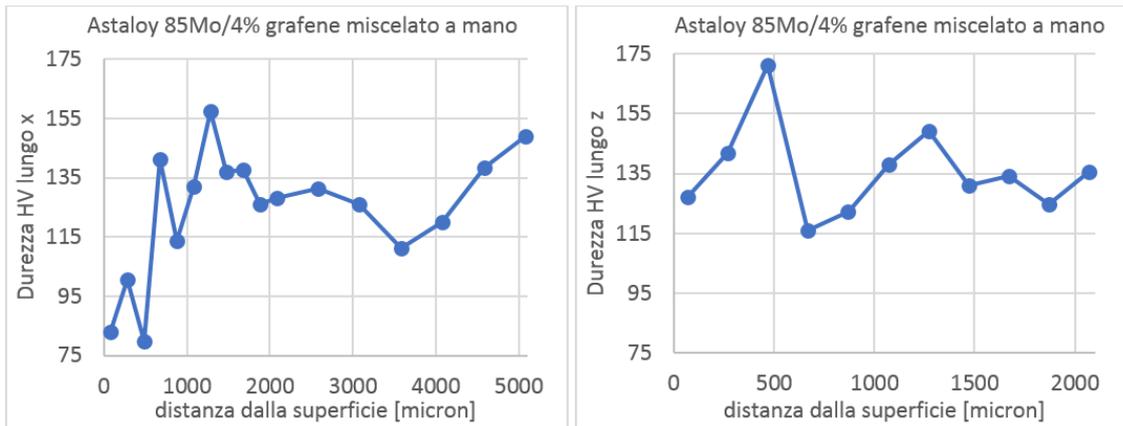


Figura 38: Profilo della microdurezza del campione di Astaloy 85Mo/4% grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito dell'acciaio Astaloy 85Mo presenta un profilo con durezza inferiore in corrispondenza del bordo laterale, mentre nel resto del campione i valori sono oscillanti. È possibile che all'interno del campione il grafene abbia reagito, almeno in parte, con la matrice, formando carburi a bordo grano. Questa ipotesi aiuterebbe a spiegare il profilo di durezza ottenuto.

I risultati della prova tribologica dei compositi degli acciai sono riassunti nelle Figure 39 e 40:

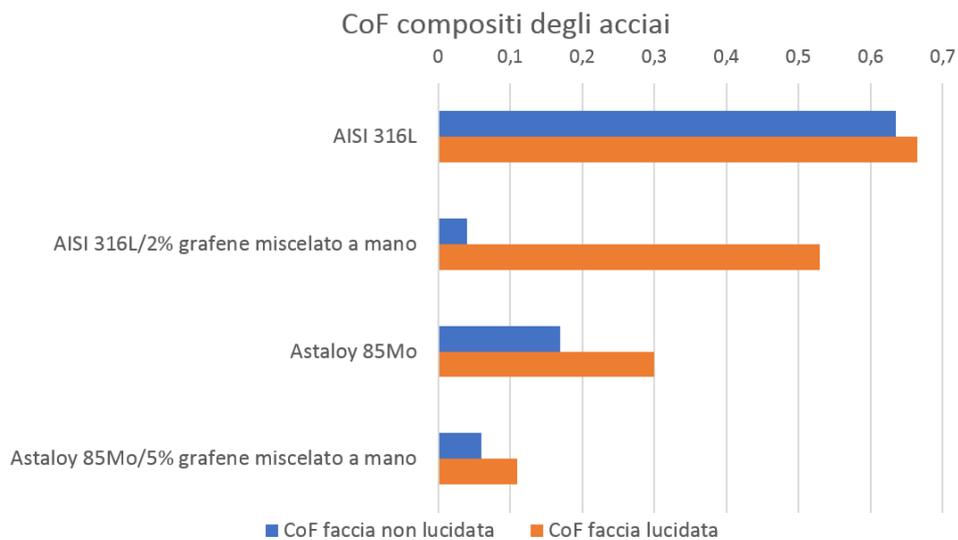


Figura 39: Coefficiente d'attrito dei compositi di AISI 316L e Astaloy 85Mo.

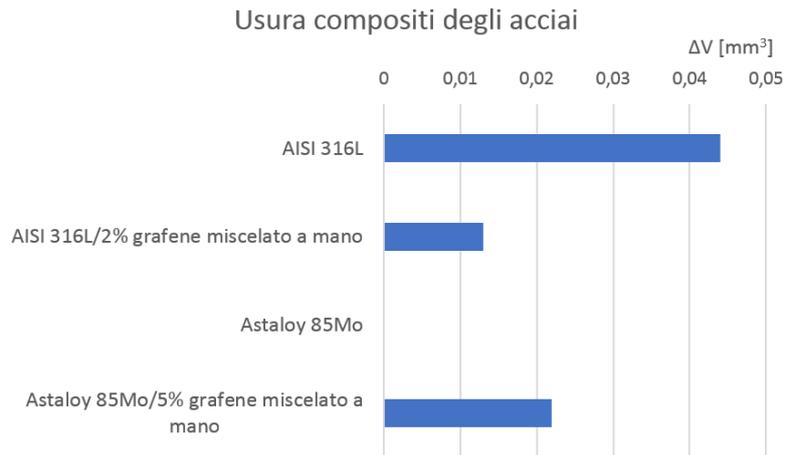


Figura 40: Perdita di materiale dei composti di AISI 316L e Astaloy 85Mo dopo la prova tribologica.

Si può notare il miglioramento apportato dalla presenza di grafene in entrambe le matrici.

5.2 Leghe Alluminio

Guardando al microscopio l'AlSi10 si possono osservare rigature profonde che non permettono una chiara visione del campione:



Figura 41: Micrografia ottica della lega AlSi10 a ingrandimento 50x di un angolo del campione.

Si può notare sottopelle al bordo laterale, corrispondente al bordo laterale, una zona più scura. La faccia è priva di porosità, così come il bordo laterale.

Di seguito la microstruttura del composito macinato:

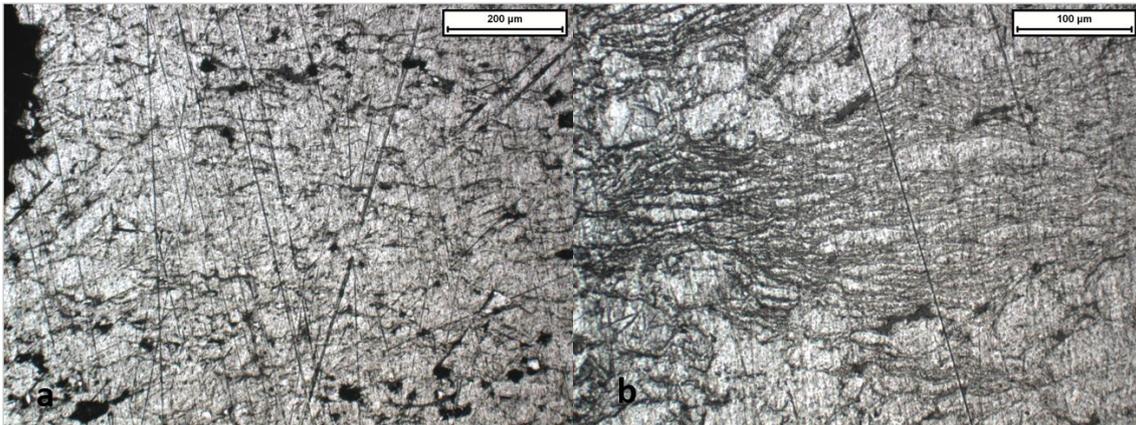


Figura 42: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) relativa al centro a 100x, (b) di una zona con agglomerati, a 200x.

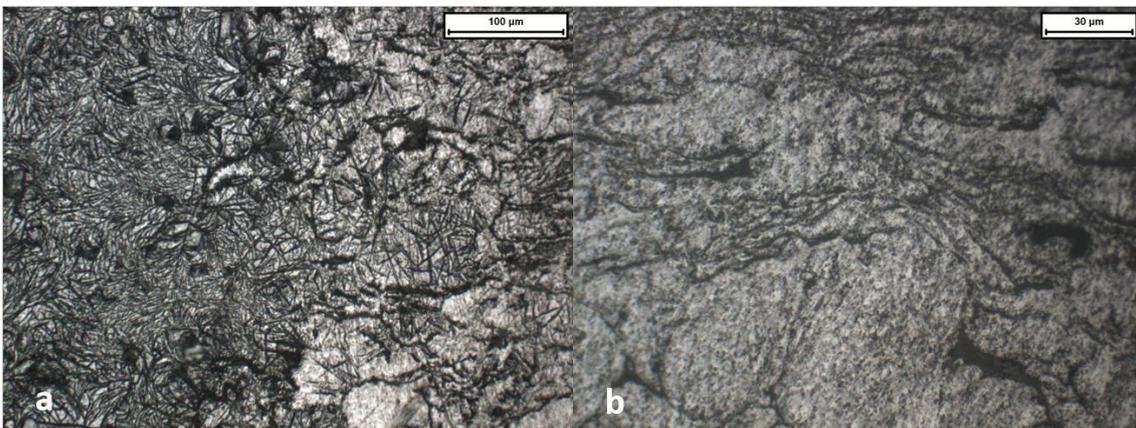


Figura 43: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) vicino al bordo, a 200x, (b) relativa al centro, a 500x.

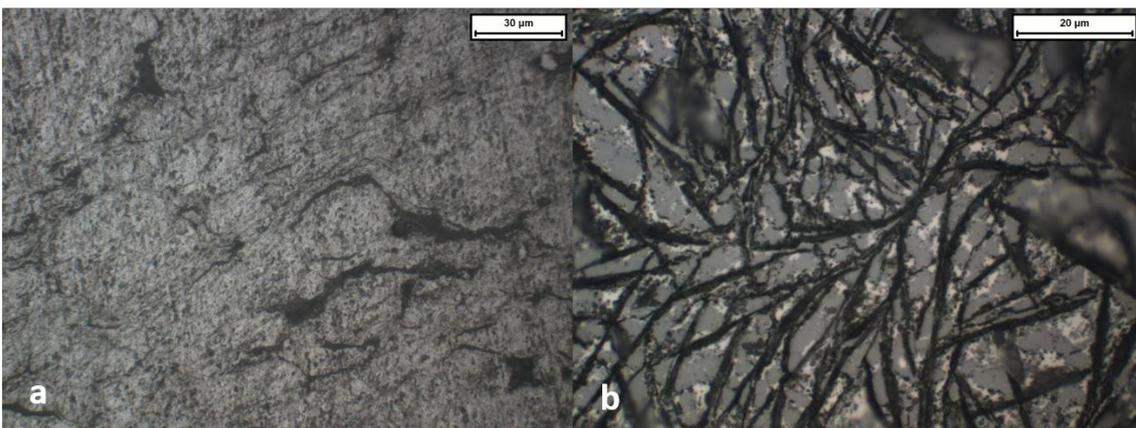


Figura 44: Micrografia ottica del composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino (a) del centro, a 500x, (b) della zona laterale in corrispondenza dei difetti, a 1000x.

Il composito AlSi10 con grafene al 10% macinato al mulino è stato difficile da lucidare a causa delle porosità che si sono create in fase di lucidatura. Presenta porosità diffusa prevalentemente al centro del campione. Le macchie visibili in Figura 44a sono distribuite dappertutto, e hanno una forma allungata

in direzione orizzontale, forse dovuta alla pressione applicata durante la sinterizzazione. In alcune zone sono però più concentrate, formando agglomerati. Ai bordi, in corrispondenza dei difetti citati in precedenza, presenta una struttura come in Figura 43a e in Figura 44b. In base al profilo di durezza del composito in Figura 81, che presenta un valore molto più elevato in corrispondenza dei difetti, si presume la presenza di carburi. Rispetto alla lega di partenza, le differenze consistono nelle macchie nere allungate, dovute probabilmente al grafene. Per ciò che riguarda i bordi non è possibile fare delle considerazioni a causa della presenza dei difetti.

Il composito AlSi10/4% grafene a partire da polveri miscelate a mano presenta la seguente microstruttura.

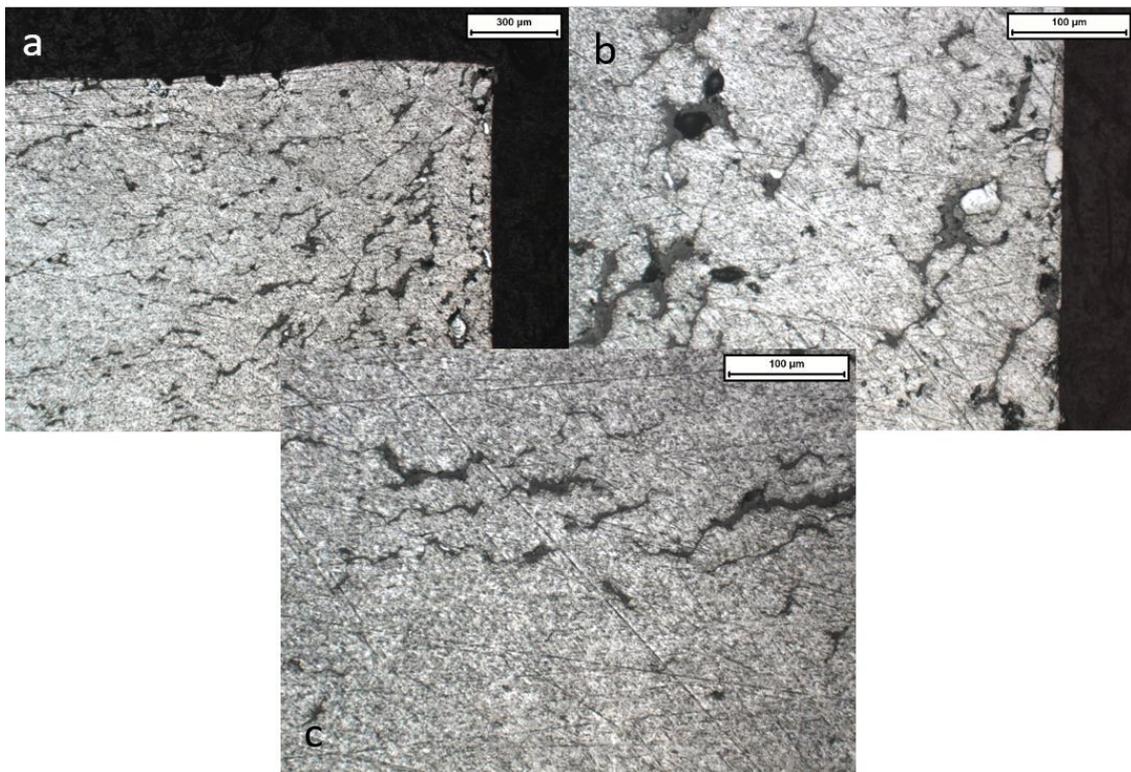


Figura 45: Micrografia ottica del composito AlSi10/4% grafene a partire da polveri miscelate a mano (a) di un angolo del campione, a 50x, (b) del bordo laterale, a 200x, (c) del centro, a 200x.

Si può notare la disposizione orizzontale delle macchie in Figura 45c, probabilmente grafene come nel composito da polveri macinate, mentre in Figura 45a presentano invece una direzionalità verso il centro. I bordi laterali sono leggermente porosi. Non si notano però grosse differenze tra il centro e i bordi del campione. Le differenze con la matrice sono analoghe a quelle presenti nel composito da polveri macinate, con il quale condivide la tipologia di macchie nere presenti.

Una spiegazione possibile potrebbe essere che durante la miscelazione delle polveri il grafene sia andato a rivestire le particelle di AlSi10, formando anche agglomerati. Successivamente, durante la fase di pressione iniziale prima della scarica elettrica, le polveri sono state appiattite ed è stata ottenuta la disposizione orizzontale. Con la scarica elettrica, le polveri sono state sinterizzate, perdendo di fatto i contorni delle particelle e lasciando il grafene all'interno della matrice.

Di seguito si possono vedere le microstrutture dei campioni di Al 6061, prima dei trattamenti termici e dopo.

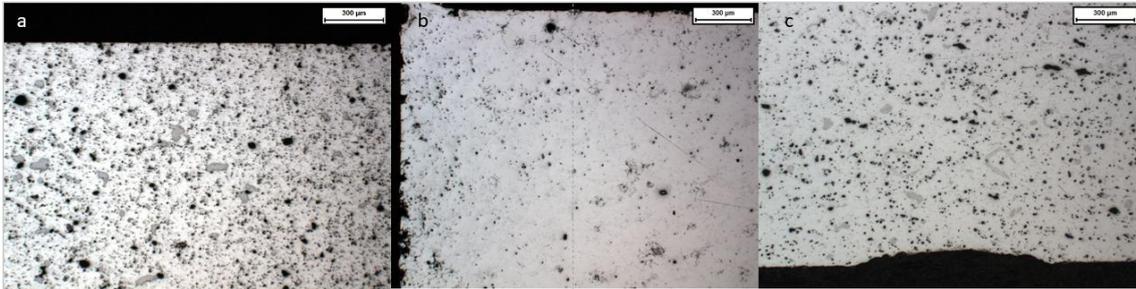


Figura 46: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a un angolo del campione trattato con il trattamento T1, (c) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica su una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.

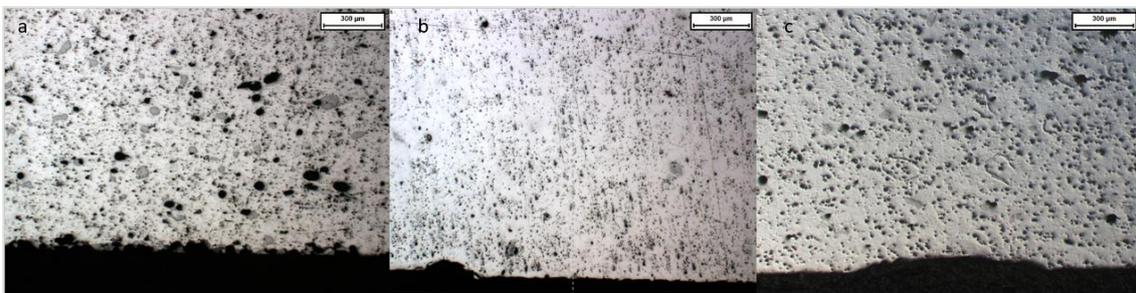


Figura 47: Micrografia ottica relativa a una faccia dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica (c) trattato con il trattamento termico T2, vista con luce radente, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.

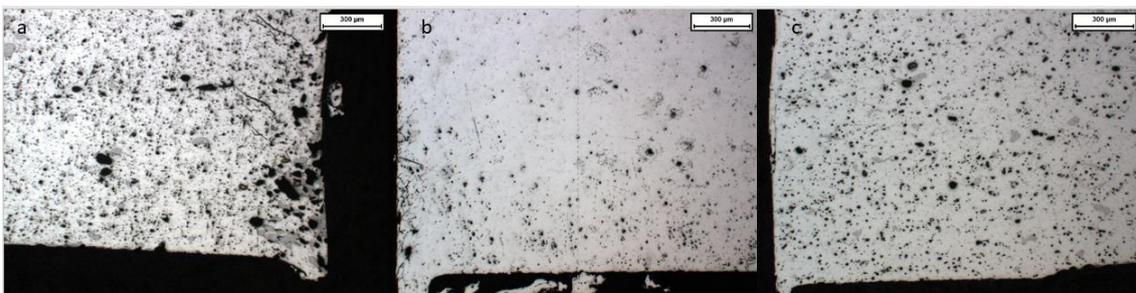


Figura 48: Micrografia ottica di un angolo dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, (c) trattato con il trattamento termico T2.

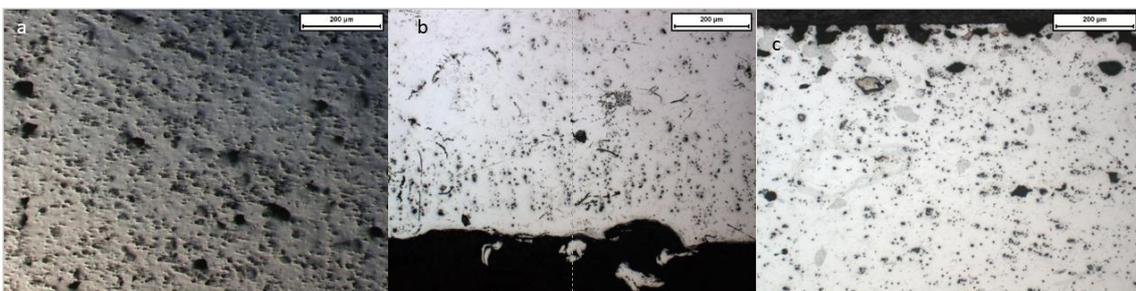


Figura 49: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, vista con luce radente, (b) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica su una faccia del campione trattato con il trattamento T1, (c) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2

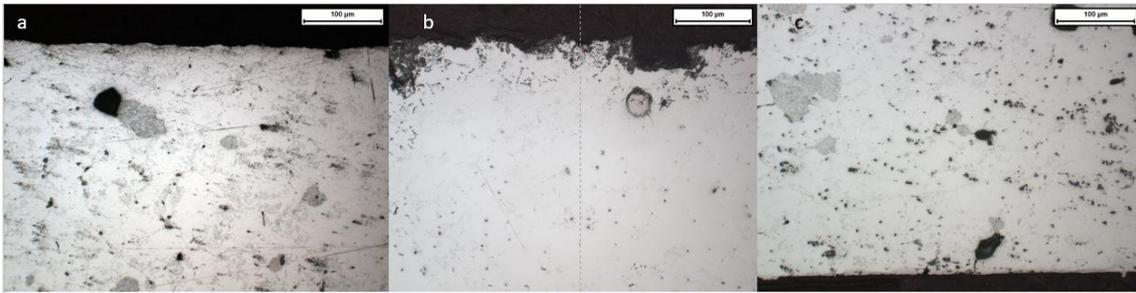


Figura 50: Micrografia ottica di una faccia dell'Al 6061 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento T1, (c) trattato con il trattamento termico T2

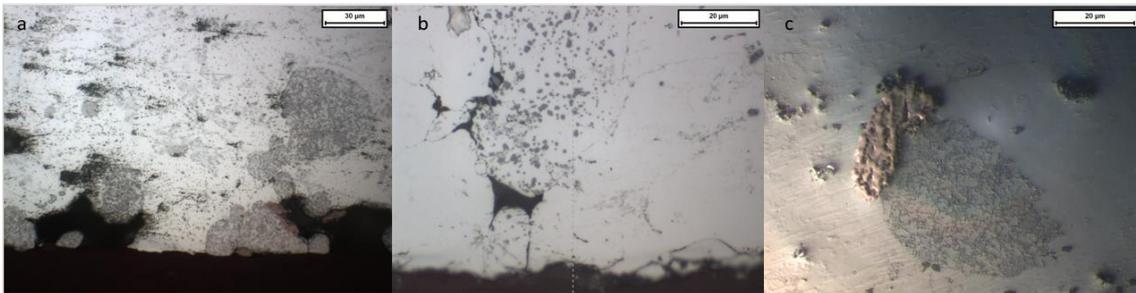


Figura 51: Micrografia ottica dell'Al 6061 (a) relativa a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento T1, (c) relativa ai precipitati e alle macchie del campione trattato con il trattamento termico T2, visti con luce radente

Lega non trattata: Al microscopio ottico la lega Al 6061 non trattata presenta una faccia più porosa dell'altra, e una porosità diffusa in tutto il campione. Non sono presenti differenze tra cuore e superficie. Si nota la formazione di precipitato più duro della matrice e di punti in rilievo, per metà campione più densi dell'altra metà.

Lega trattata T1: Punti in rilievo, in metà campione più numerosi dell'altra metà. Non ci sono differenze tra il centro e i bordi. Le facce sono diverse sottopelle, poiché una faccia presenta una concentrazione più elevata di punti neri. La porosità è inferiore rispetto alla lega di partenza e non sono presenti precipitati.

Lega trattata T2: Mostra una struttura simile alla lega non trattata. Una faccia è porosa e una no, i precipitati e i punti sono in rilievo; anche le macchie sono in rilievo, ma in misura inferiore. Non presenta differenze tra cuore e superficie. Una curiosità osservata a bordo del campione mostra la resina, dentro la quale è stato inglobato il campione, più dura (poiché più in rilievo) rispetto al campione. Questo significa che il campione presenta una durezza molto bassa, confermata dall'analisi al microdurometro.

La microstruttura del composito Al 6061 con grafene al 5% macinato al mulino è la seguente:

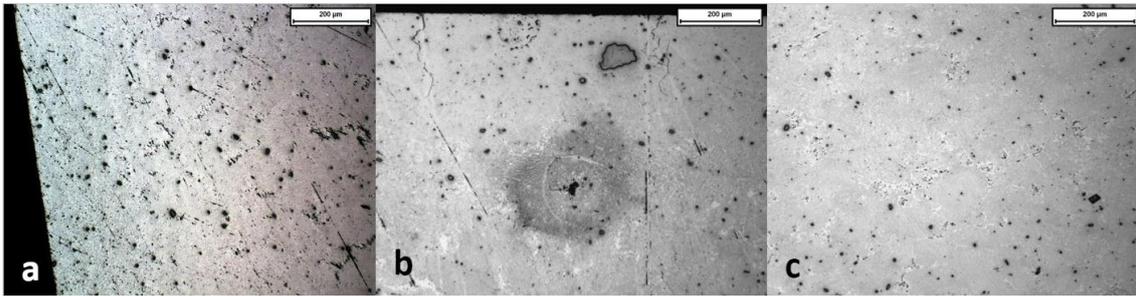


Figura 52: Microscopia ottica a 50x dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) relativa a un bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) relativa alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.

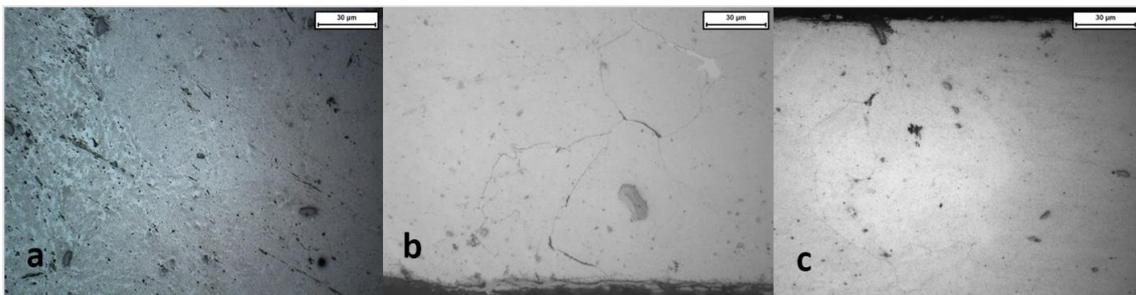


Figura 53: Microscopia ottica dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) relativa alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) relativa a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.

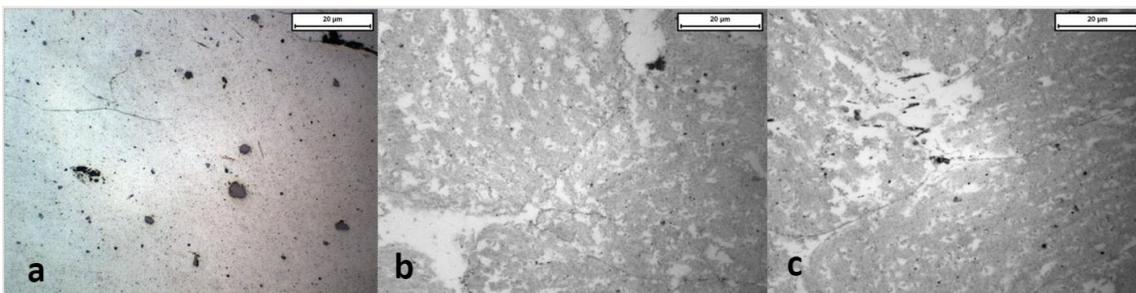


Figura 54: Microscopia ottica della zona centrale dell'Al 6061/5% grafene da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, in corrispondenza dei precipitati, (b) trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza di bordi di particella (c) trattato con il trattamento termico T2, in corrispondenza dei bordi di particella.

Non trattato: Esistono piccole differenze tra il centro e la superficie. Presenta punti in rilievo e, dentro la fase chiara, punti più piccoli. Si ha la formazione di qualche precipitato all'interno della matrice, disposto casualmente.

Trattato T1: Il bordo è leggermente diverso dal cuore solo su una faccia. La resina è più dura della matrice. Presenta qualche precipitato, punti in rilievo e cricche superficiali. Queste ultime sono negative per il comportamento del composito, poiché possono portare a un distacco di materiale per usura da fatica.

Trattato T2: Presenta il bordo leggermente diverso e qualche precipitato. I punti in rilievo sono più piccoli e numerosi sottopelle, mentre verso il centro sono più grandi. Dentro la fase chiara si notano punti più piccoli.

Il composito risulta quindi simile tra i diversi trattamenti termici effettuati, dal punto di vista della microstruttura. Le somiglianze più evidenti si hanno tra il pretrattato e il campione trattato termicamente T2 (Figura 52a e 52c).

Rispetto alla lega di partenza, la concentrazione dei punti neri è notevolmente inferiore, ed è esente da pori. Inoltre, anche i bordi non sono porosi.

Per quanto riguarda il composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano, l'analisi dei campioni non trattato e trattato termicamente T1 presentano una struttura come segue.

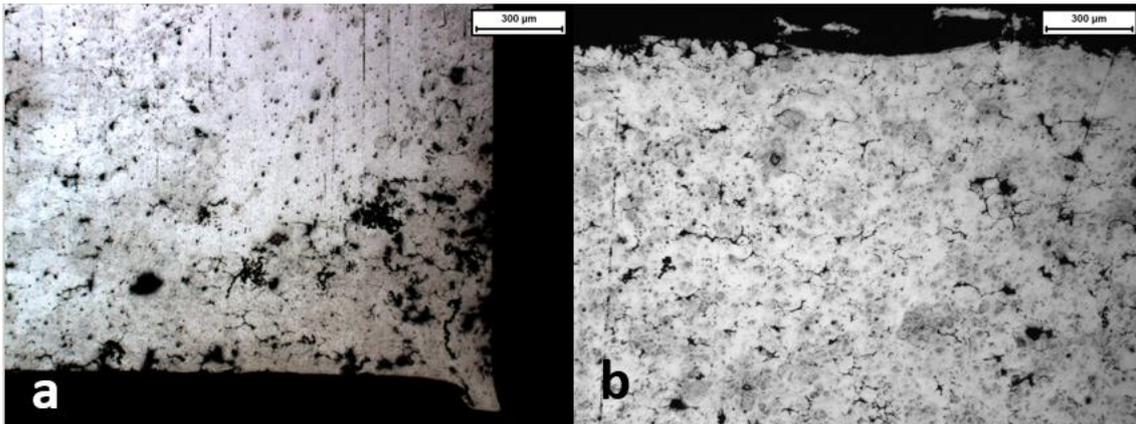


Figura 55: Micrografia ottica a ingrandimento 50x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) relativa a un angolo del campione non trattato termicamente, (b) in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica del campione trattato termicamente T1.

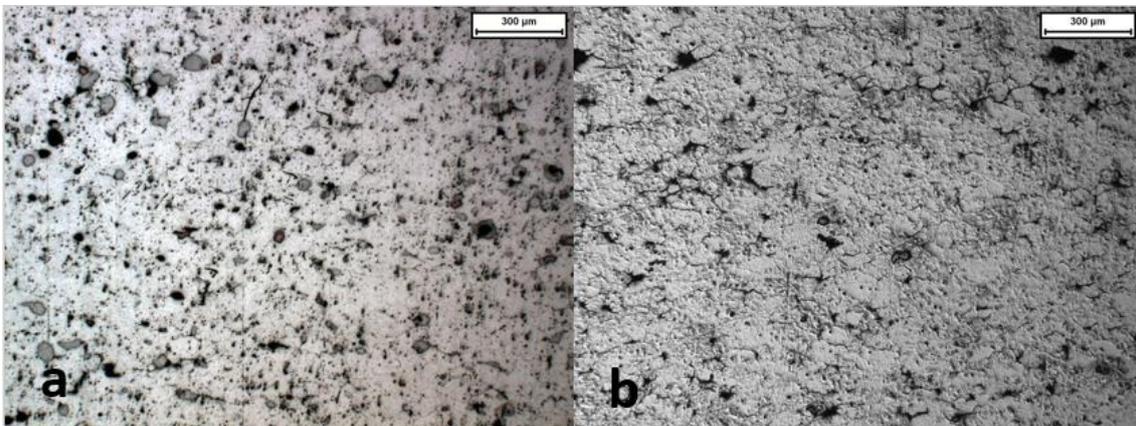


Figura 56: Micrografia ottica a ingrandimento 50x della zona centrale del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, visto con luce radente.

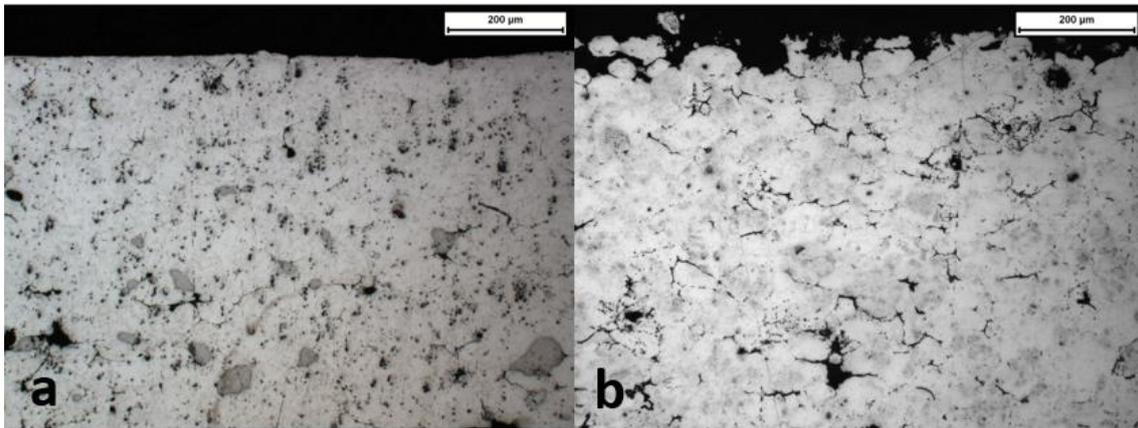


Figura 57: Micrografia ottica a ingrandimento 100x di una faccia del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

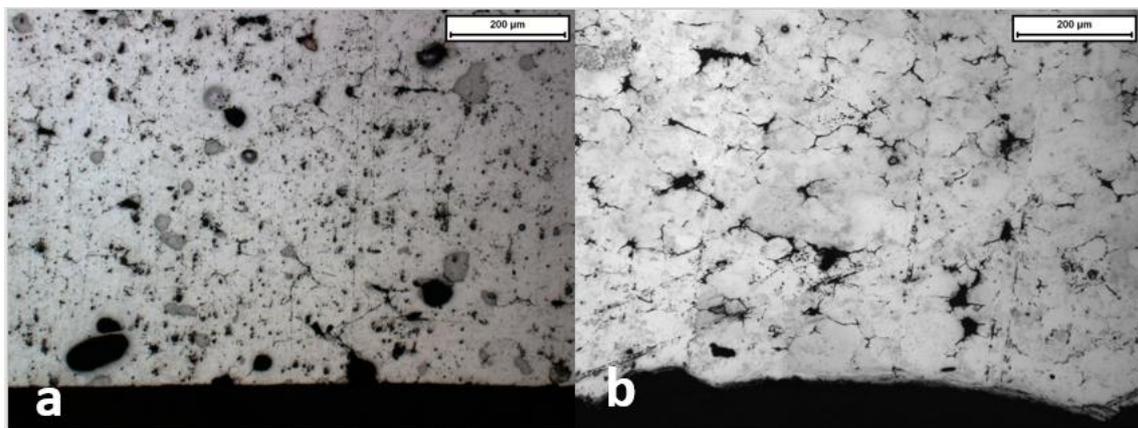


Figura 58: Micrografia ottica a ingrandimento 100x della faccia opposta a quella in Figura 51 del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.

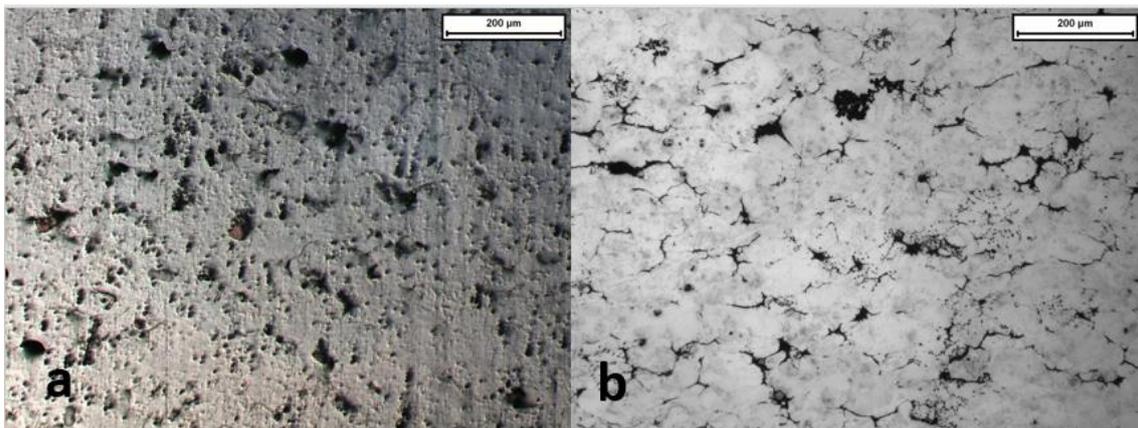


Figura 59: Micrografia ottica a ingrandimento 100x della zona centrale del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

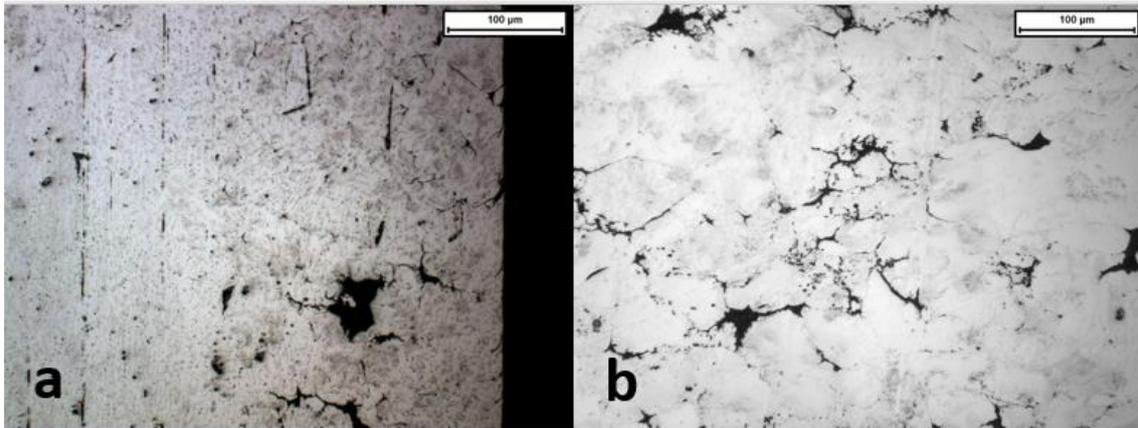


Figura 60: Micrografia ottica a ingrandimento 200x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano in corrispondenza (a) del bordo laterale del campione non trattato termicamente, (b) della zona centrale del campione trattato termicamente T1.

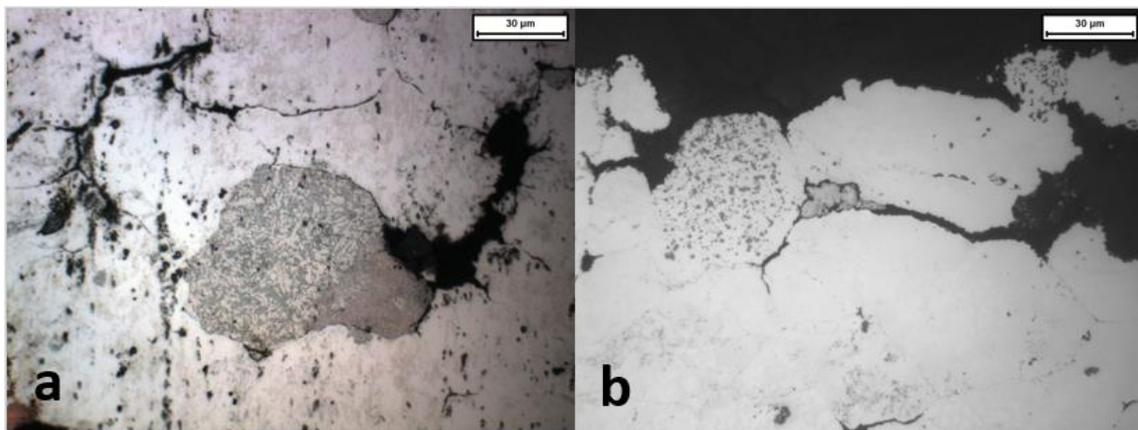


Figura 61: Micrografia ottica a ingrandimento 500x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano in corrispondenza (a) di una macchia del campione non trattato termicamente, (b) di una faccia del campione trattato termicamente T1.

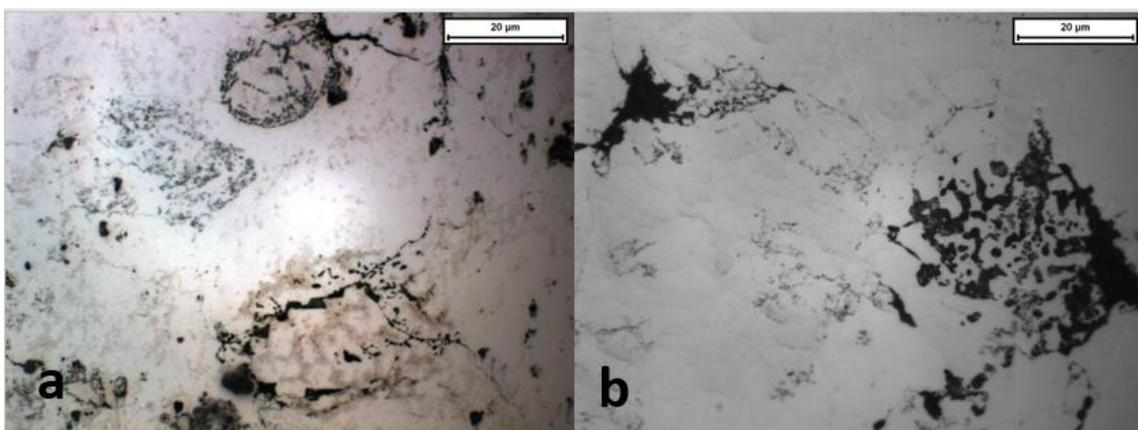


Figura 62: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano, in corrispondenza di macchie presenti all'interno del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

Non trattato: Il relativo composito con il grafene al 5% da polveri miscelate a mano presenta porosità in tutto il campione, con una faccia porosa e una no. Il cuore è simile alla superficie, senza differenze evidenti, se non per il bordo laterale. Sono presenti precipitati e punti in rilievo.

Trattato T1: Presenta una faccia porosa e una non porosa, e pori distribuiti in maniera asimmetrica. Non sono presenti differenze tra il centro e i bordi. Si notano zone più scure, come se esistesse un'altra fase. Anche per il composito trattato T1 sono necessarie ulteriori analisi per capire cosa possono essere le macchie presenti a ingrandimento 500x e 1000x.

Le differenze presenti riguardano quindi la presenza di precipitati e di punti neri nel composito non trattato, che nel composito trattato T1 non compaiono.

Rispetto alla lega di partenza, nel composito è presente una maggiore quantità di precipitati e di punti neri in rilievo.

Anche per quanto riguarda il composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano, le microstrutture analizzate sono state riguardanti il campione non trattato e quello trattato T1.

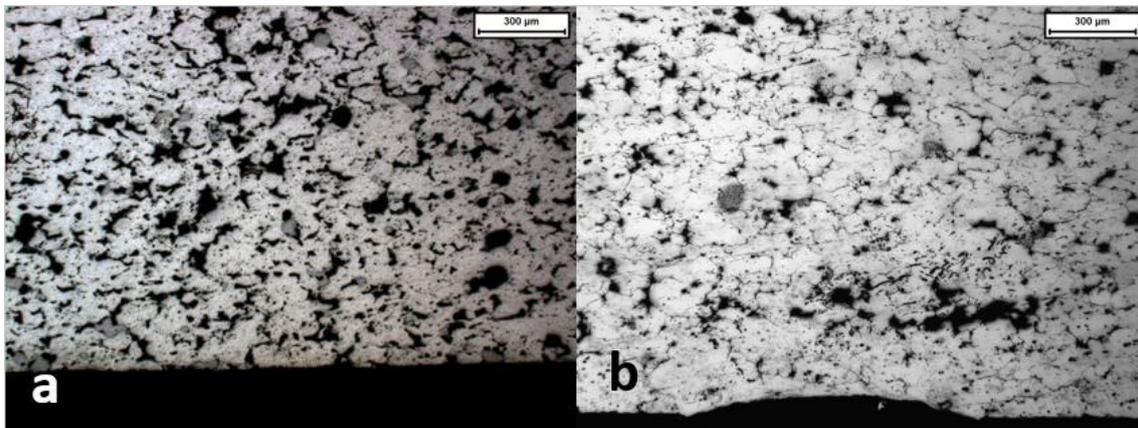


Figura 63: Micrografia ottica a ingrandimento 50x di una faccia del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.

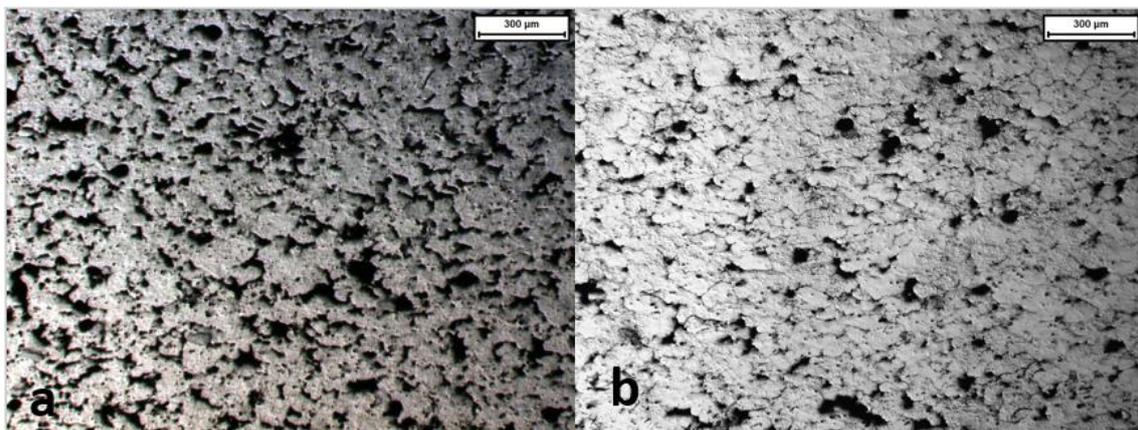


Figura 64: Micrografia ottica con luce radente a ingrandimento 50x, della zona centrale del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

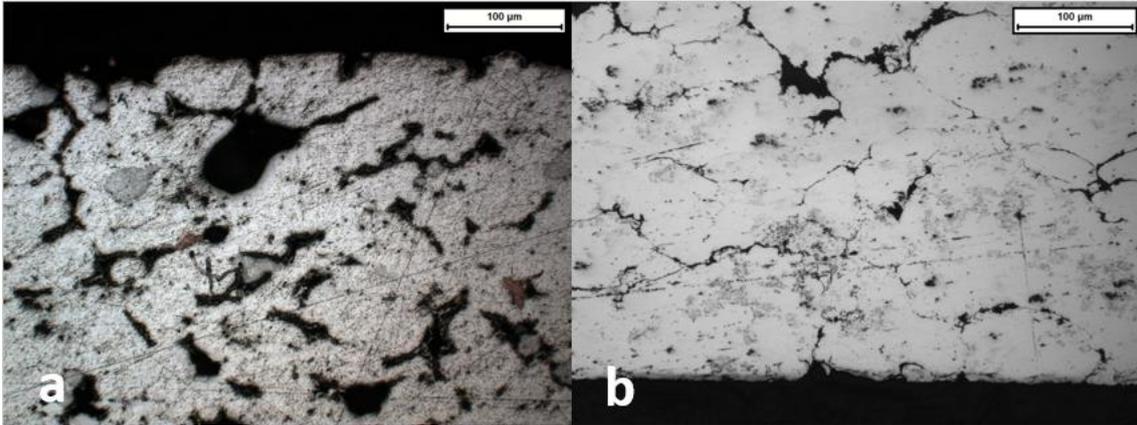


Figura 65: Micrografia ottica a ingrandimento 200x del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano, relativa a una faccia del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

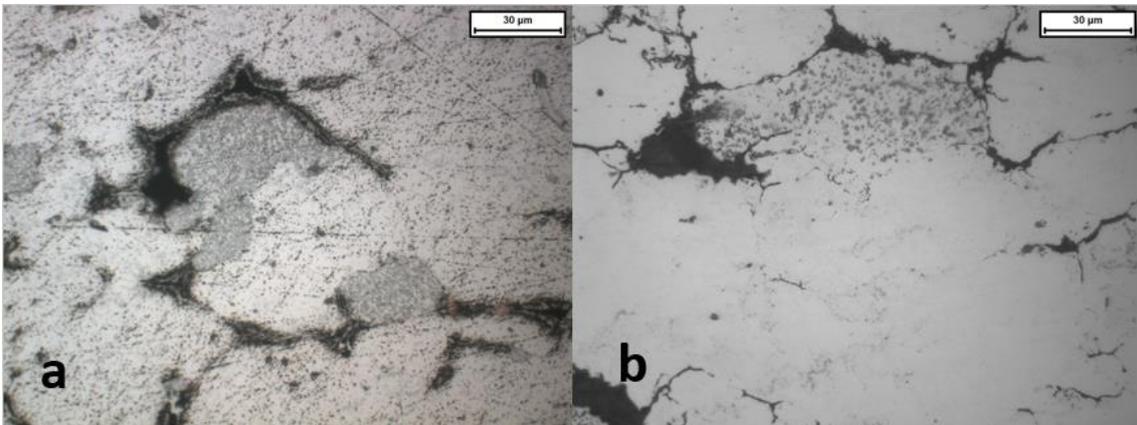


Figura 66: Micrografia ottica a ingrandimento 500x del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano, in corrispondenza dei bordi delle particelle del campione (a) non trattato termicamente, (b) trattato termicamente T1.

Non trattato: è presente elevata porosità diffusa ovunque. Non ci sono evidenti differenze tra cuore e superficie. Si sono formati precipitati.

Trattato T1: poroso, con una faccia leggermente meno porosa rispetto al resto del campione. Non sono presenti differenze tra centro e superficie. Sono presenti punti in rilievo e zone sparse leggermente più scure.

Tra i due trattamenti le differenze più evidenti riguardano la porosità e i precipitati, poiché entrambe le caratteristiche sono presenti nel campione non trattato, mentre in quello trattato termicamente sono ridotti (la porosità) o assenti (i precipitati). Il composito mostra somiglianze con lo studio effettuato da [8].

La struttura è molto diversa anche rispetto alla lega di partenza, a causa della comparsa della porosità e dell'assenza dei punti neri nel composito.

La lega Al 7075 presenta due fasi:

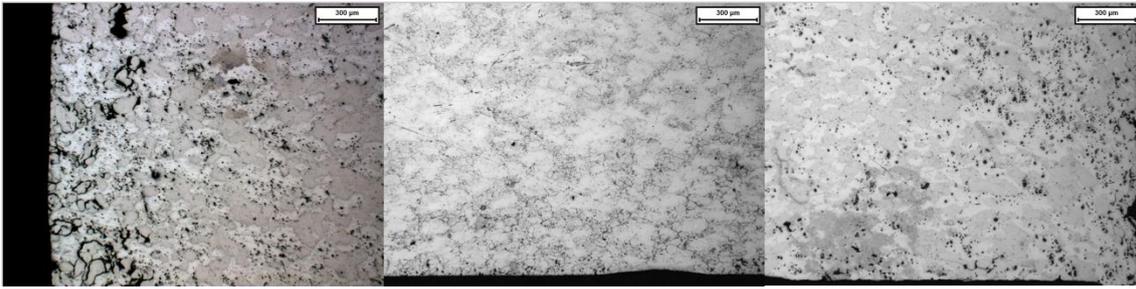


Figura 67: Micrografia ottica a ingrandimento 50x dell'Al 7075, relativa (a) al bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, (c) a un angolo del campione trattato con il trattamento termico T2.

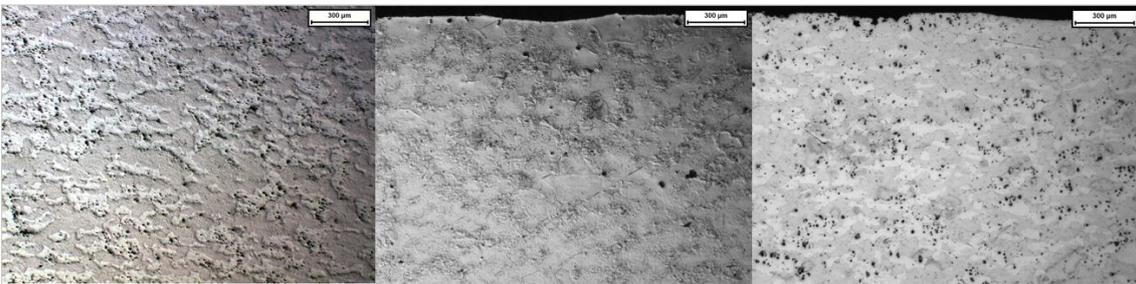


Figura 68: Micrografia ottica a ingrandimento 50x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, visto con luce radente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, visto con luce radente, (c) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.

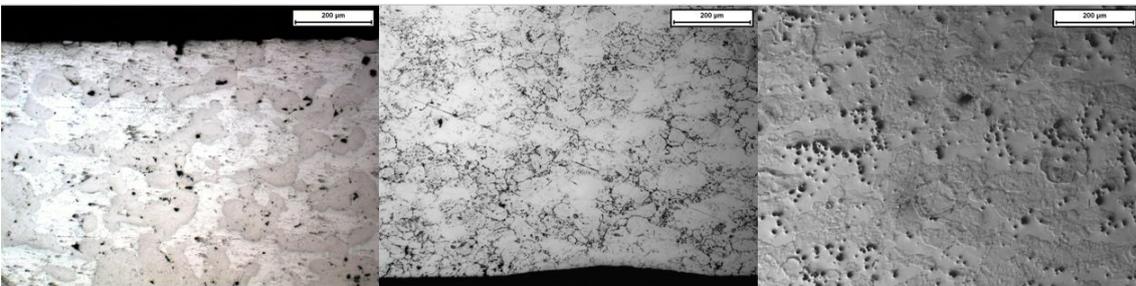


Figura 69: Micrografia ottica a ingrandimento 100x dell'Al 7075, relativa (a) a una faccia del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2, visto con luce radente.

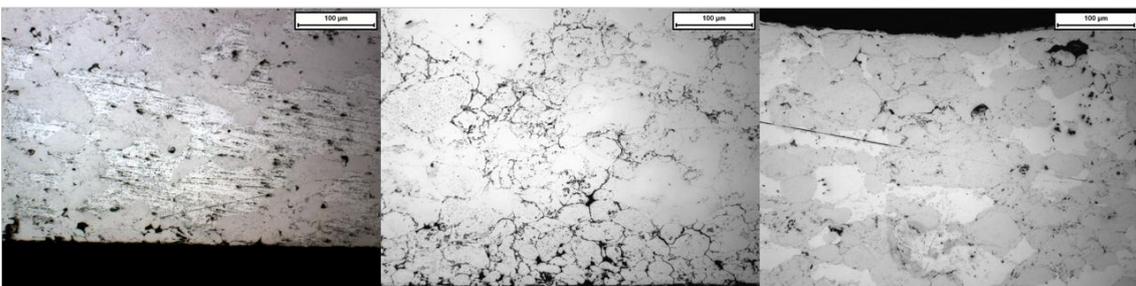


Figura 70: Micrografia ottica a ingrandimento 200x di una faccia del campione di Al 7075 (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, (c) trattato con il trattamento termico T2, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribologica.

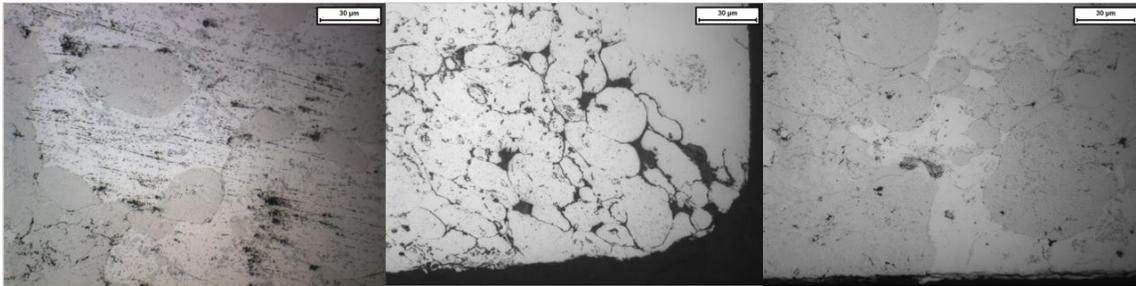


Figura 71: Micrografia ottica a ingrandimento 500x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) a un angolo del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T2.

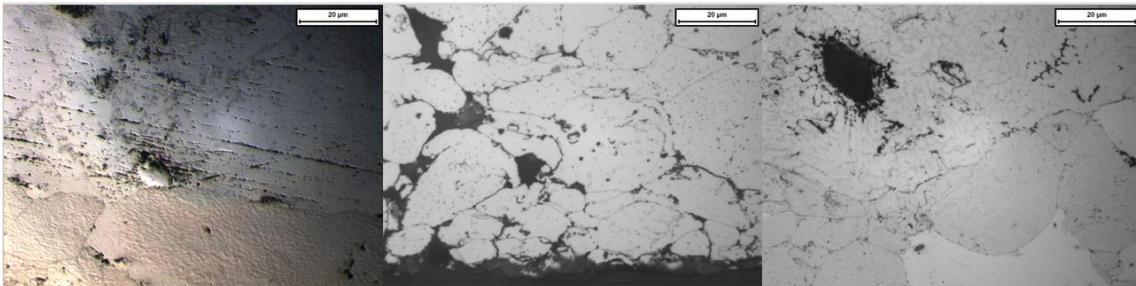


Figura 72: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x dell'Al 7075, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, visto con luce radente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.

Non trattato: Esistono due fasi. I bordi laterali sono porosi, una base lo è leggermente, mentre l'altra non lo è. Non presenta differenze tra cuore e superficie. I punti neri sono concentrati nella fase meno dura. Le due fasi sono divise dai bordi di grano.

Trattato T1: Le due fasi sono meno evidenti rispetto ai campioni non trattati e trattato T2. Punti neri in rilievo intorno al bordo, non in centro. Le due facce sono diverse. Sembra che le indentazioni non abbiano avuto effetto nel materiale intorno, come se il materiale si fosse semplicemente spostato verso il basso. La resina è più dura della matrice. Non sono presenti significative differenze tra cuore e superficie. Le zone più scure sono interconnesse tra loro e più dure rispetto alla matrice.

Trattato T2: è composto da due fasi. I punti sono in rilievo, presenti prevalentemente nella fase più chiara e meno dura, e in numero maggiore lungo il bordo laterale. Sulle facce è presente la fase scura, internamente la disposizione delle fasi diventa casuale. Le due fasi sono divise dai bordi di grano.

Il campione non trattato presenta una struttura molto simile al campione trattato T2, come se il trattamento termico di sola precipitazione non avesse fornito alcun cambiamento significativo.

Il relativo composito con grafene al 5% macinato al mulino mostra una microstruttura come segue.

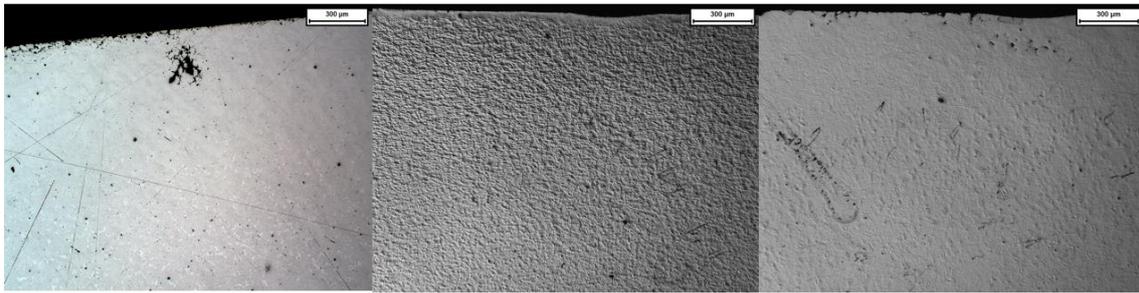


Figura 73: Micrografia ottica di una faccia del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, visto con luce radente, (c) trattato con il trattamento termico T2, visto con luce radente.

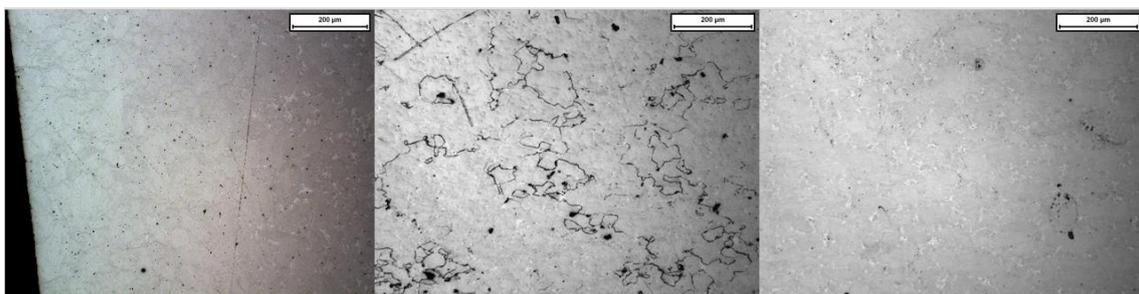


Figura 74: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) al bordo laterale del campione pre-trattato termicamente, (b) alla zona centrale, con linee nere, del campione trattato con il trattamento termico T1, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.

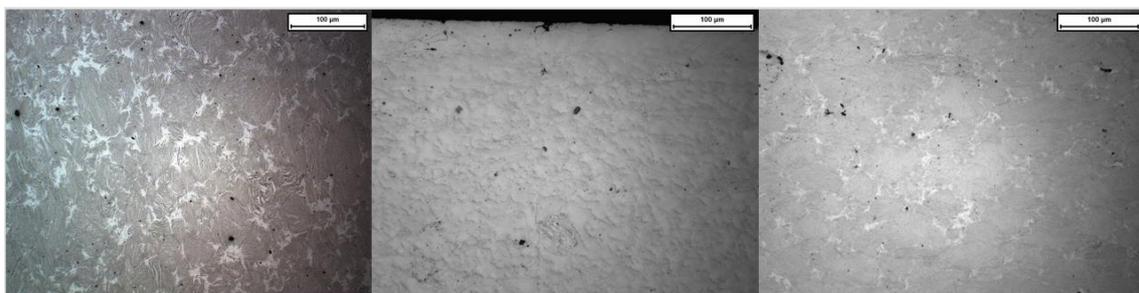


Figura 75: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) alla zona centrale del campione pre-trattato termicamente, (b) a una faccia del campione trattato con il trattamento termico T1, visto con luce radente, (c) alla zona centrale del campione trattato con il trattamento termico T2.

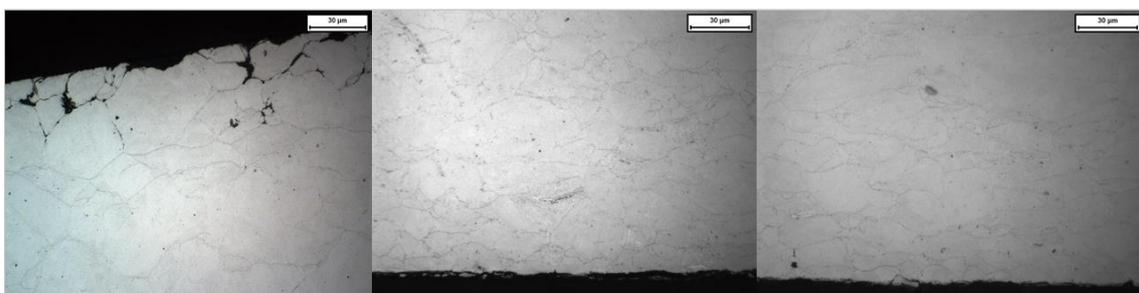


Figura 76: Micrografia ottica di una faccia del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, (c) trattato con il trattamento termico T2.

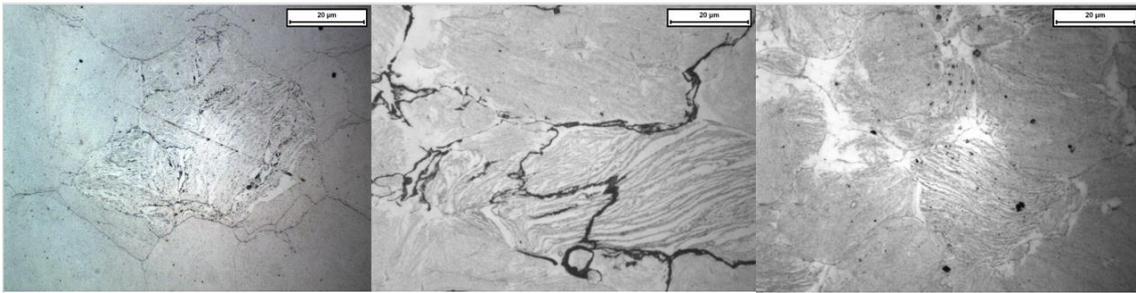


Figura 77: Micrografia ottica della zona centrale del campione di Al 7075/5% grafene, da polveri macinate, (a) pre-trattato termicamente, (b) trattato con il trattamento termico T1, in corrispondenza delle linee nere, (c) trattato con il trattamento termico T2.

Non trattato: Ha la superficie laterale porosa, non ben consolidata. Sono presenti piccoli pori con distribuzione uniforme. Presenta due fasi, diverse dalla lega di partenza in quanto a colore e forma. Esistono differenze tra cuore e superficie, dovute anche al fatto che ai bordi non è presente la fase chiara.

Trattato T1: Una faccia è diversa dalle altre tre, ma il resto del campione rimane abbastanza uniforme, a parte una zona centrale diversa per la presenza delle linee nere (Figura 74b).

Trattato T2: Non sono presenti differenze tra la superficie e il centro. È composto da due fasi, ma ai bordi non è presente la fase chiara.

In tutti e tre i campioni sono visibili i contorni delle particelle sinterizzate. Inoltre, alcune particelle sono striate a strisce chiare e scure del colore delle due fasi. Visto con la luce radente, il campione trattato T1 è più rugoso rispetto agli altri due.

La struttura del composito è molto diversa da quella della sola matrice, poiché le polveri iniziali sono state macinate. Questo passaggio porta ad avere forma e struttura diverse, tanto da ottenere risultati e comportamenti molto diversi tra loro. (vedi tabelle CoF e microdurezze)

Il composito a matrice Al 7075 con grafene al 5% miscelato a mano presenta la seguente microstruttura.

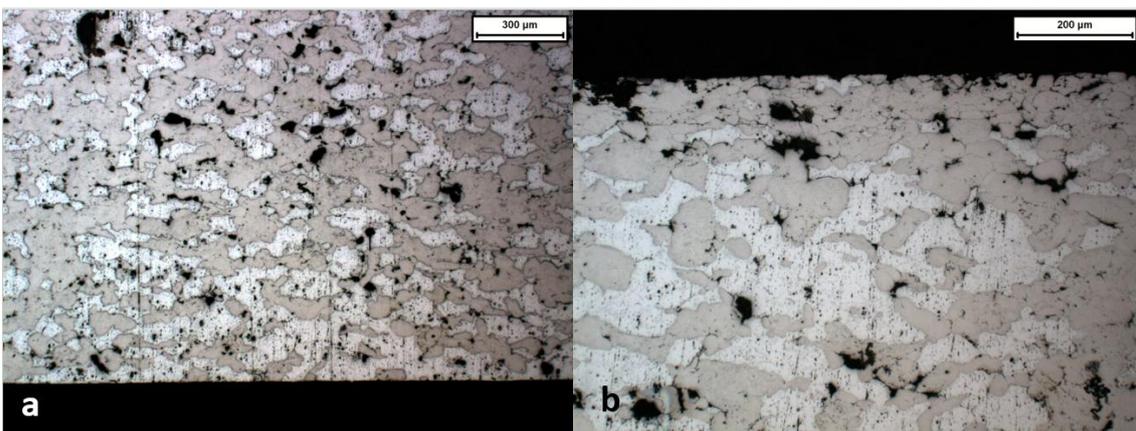


Figura 78: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa a una faccia, a 50x (a) e alla faccia opposta, a 200x (b).

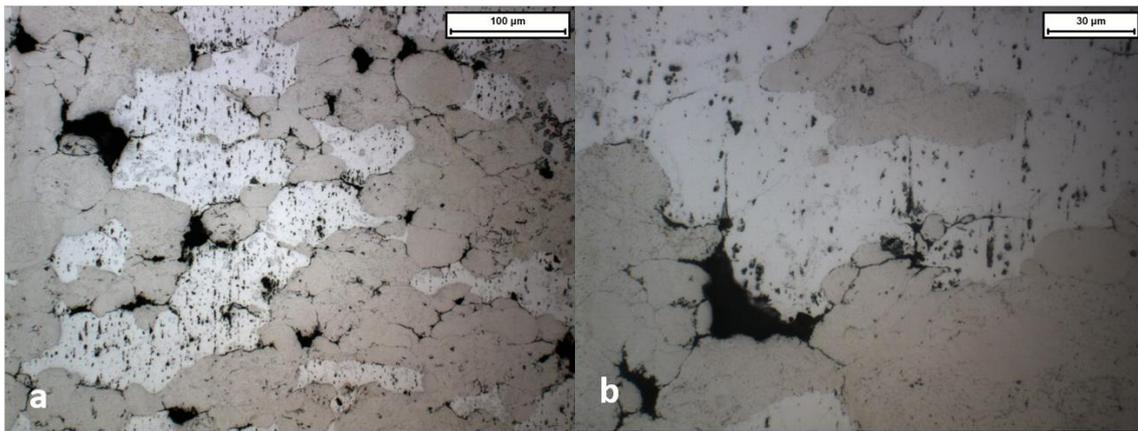


Figura 79: Micrografia ottica dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, a 200x (a) e a 500x (b).

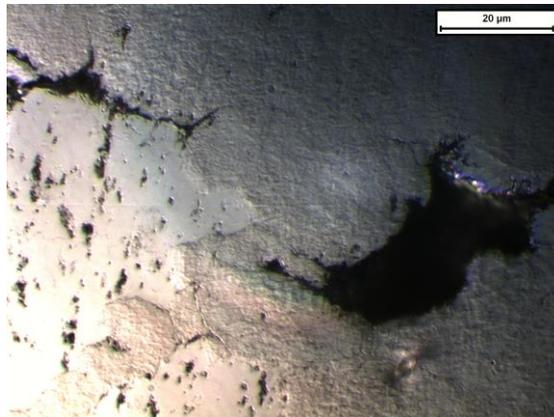


Figura 80: Micrografia ottica ad ingrandimento 1000x dell'Al 7075/5% grafene, da polveri miscelate a mano, visto con luce radente.

Sono presenti due fasi interconnesse, e differenze tra centro e superficie. La faccia porosa espone verso l'esterno solo una fase, che in base alla morfologia sembra quella più dura. È caratterizzato da una porosità diffusa, con pori più grandi verso il centro e una delle facce porosa. Sono presenti, inoltre, dei punti piccoli in rilievo.

Rispetto alla matrice, presenta la stessa microstruttura, senza evidenti differenze. Sarebbe quindi un'indicazione del fatto che l'aggiunta di grafene non ha modificato la microstruttura della matrice.

I valori di durezza misurati per i compositi delle leghe di alluminio sono riassunti in Figura 81 e 82, in funzione della zona del campione o del trattamento termico subito.

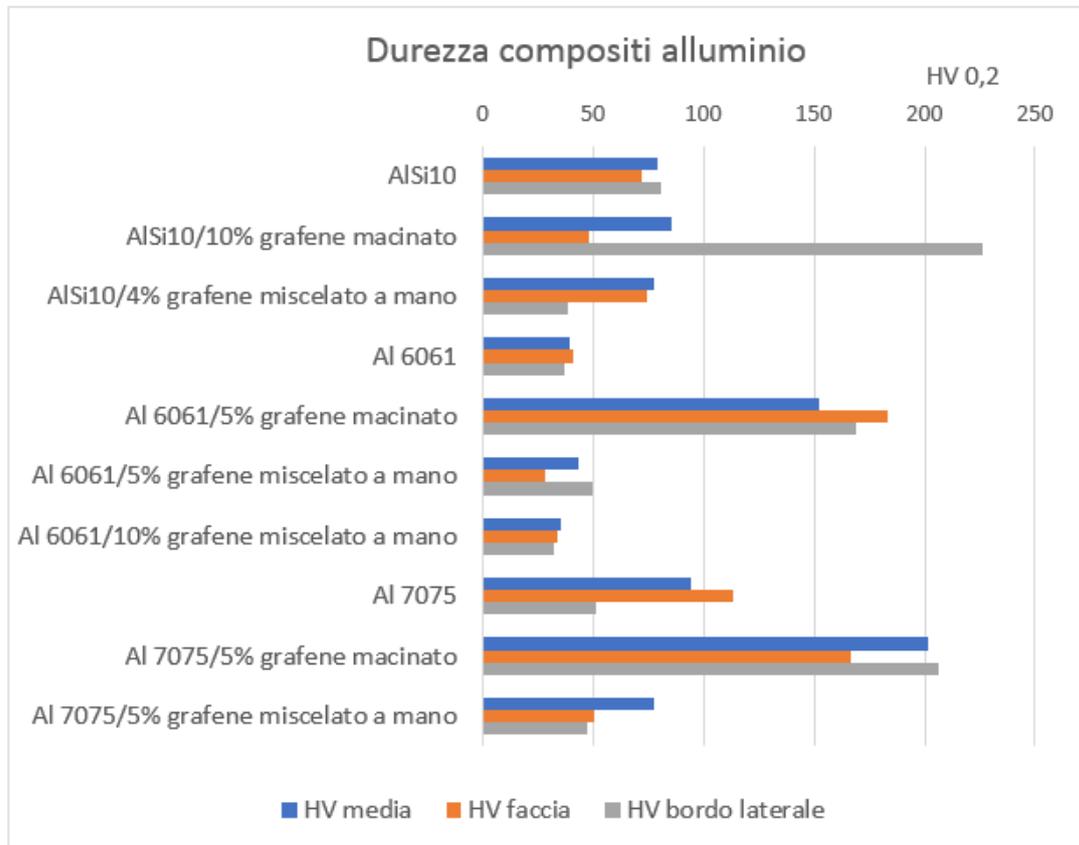


Figura 81: Durezza dei compositi a matrice di alluminio.

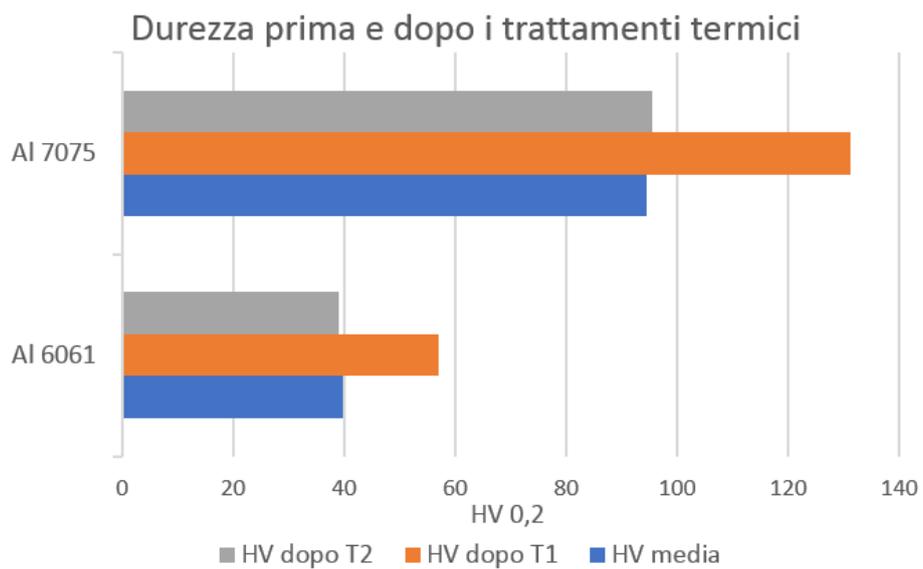


Figura 82: Durezza delle leghe Al 6061 e Al 7075 prima e dopo i trattamenti termici.

Per quanto riguarda i profili di durezza, sono rappresentati nelle seguenti figure:

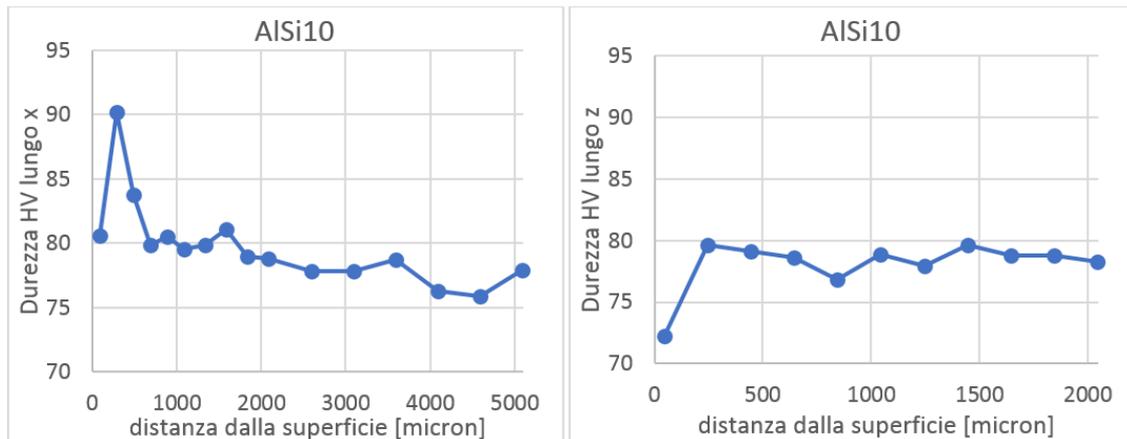


Figura 83: Profilo della microdurezza del campione di AISi10 lungo x (sinistra) e z (destra).

La lega AISi10 presenta un picco di durezza, rispetto al cuore, sottopelle in corrispondenza del bordo laterale, dopodiché rimane costante fino al centro. Per quanto riguarda la base, è meno dura rispetto al centro. La differenza è lieve, ma potrebbe essere dovuta alla zona diversa osservata in Figura 41 per quanto riguarda il bordo laterale, mentre riguardo la base non si hanno elementi per poter formulare delle ipotesi.

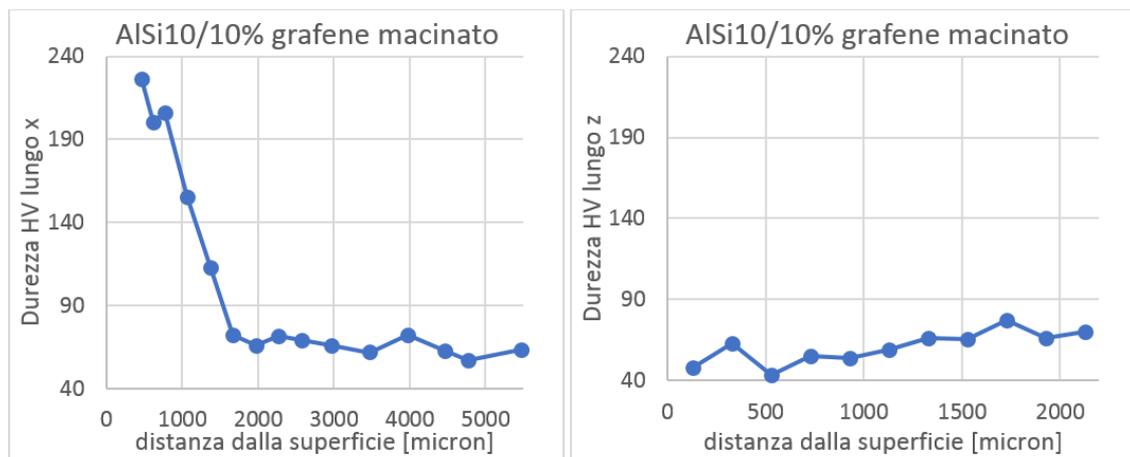


Figura 84: Profilo della microdurezza del campione di AISi10/10%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito con elevato tenore di grafene presenta una durezza laterale notevolmente più elevata rispetto alla lega di partenza. Il centro risulta però meno duro, così come lo è anche lungo la direzione verticale. Il margine con durezza più alta è caratterizzato però da differenze marcate dal punto di vista visivo, poiché presenta delle “macchie” più chiare che attraversano il campione da una parte all’altra. L’ipotesi è che in questa zona il grafene sia in concentrazione inferiore, e abbia reagito con la matrice formando carburi Al_4C_3 . Quindi il profilo in Figura 84 a sinistra non è da ritenersi valido per l’intero campione, ma si può prendere in considerazione la zona da 2000 micron in avanti.

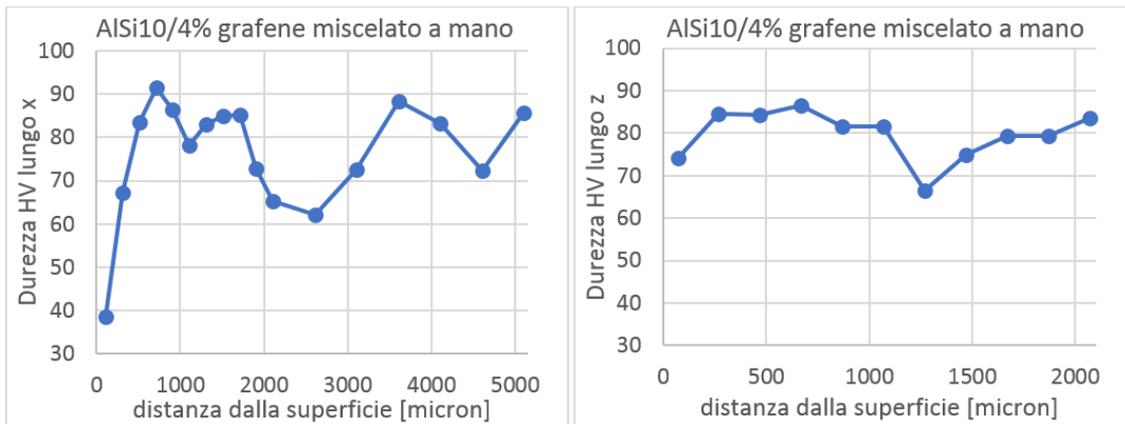


Figura 85: Profilo della microdurezza del campione di AlSi10/4%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito con minore tenore di carbonio e macinato a mano presenta un profilo altalenante, in quanto oscilla tra 60 e 90 HV. Il bordo laterale presenta un basso valore di durezza rispetto al resto del campione. La causa della durezza inferiore può essere dovuta alla porosità presente ai bordi laterali, mentre la variabilità dei valori può essere causata dalla casualità di indentazione in una zona con carburo a bordo grano o senza.

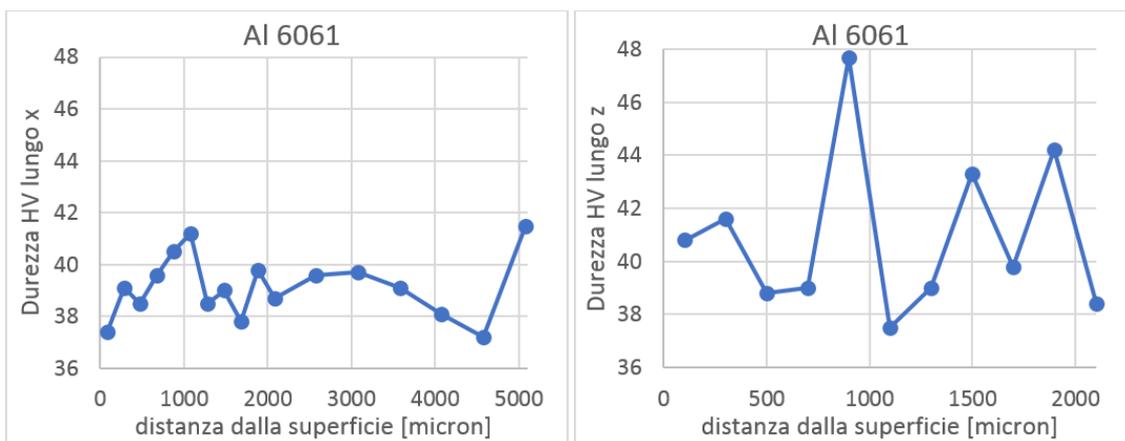


Figura 86: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 lungo x (sinistra) e z (destra).

La lega Al 6061 presenta un valore assoluto di durezza di circa 40 HV, senza variazioni notevoli tra il centro e il bordo. La porosità e la presenza di precipitati può essere la causa dei valori variabili ottenuti.

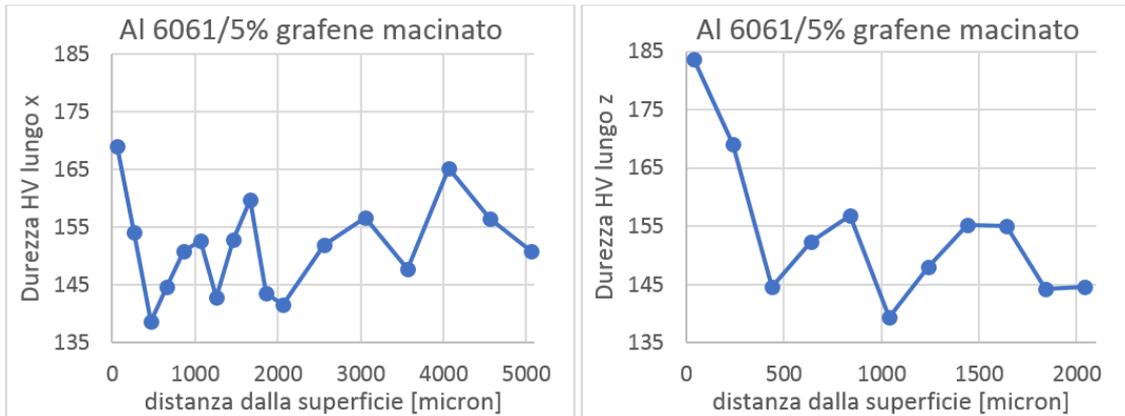


Figura 87: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito macinato risulta più duro, e con un profilo che vede i bordi aventi valori più elevati rispetto al centro. Effettivamente, la micrografia del campione presenta una leggera differenza ai bordi, forse dovuta al gradiente di temperature raggiunte durante la sinterizzazione, che può aver portato a una differente nucleazione e crescita degli elementi precipitanti in lega.

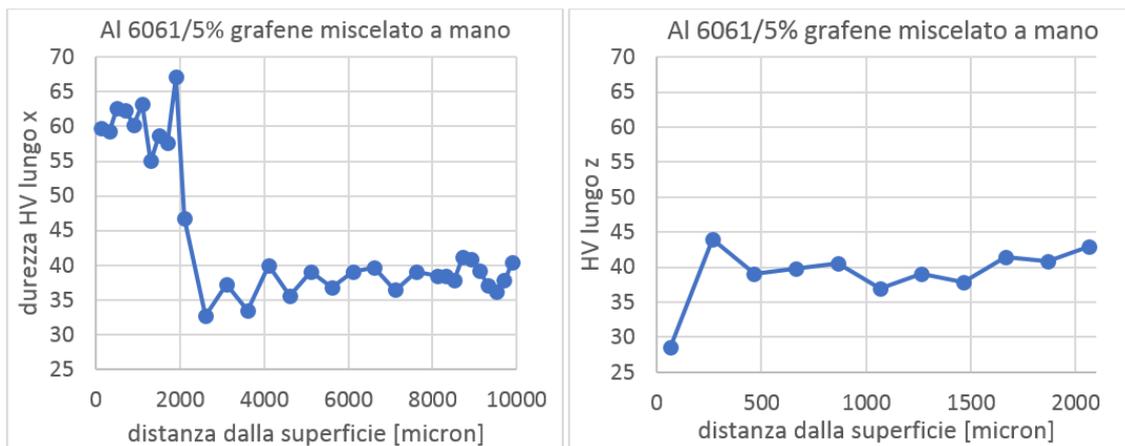


Figura 88: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito con 5% di grafene, miscelato a mano, presenta una distinzione netta tra bordo e cuore, con il bordo più duro, anche se in termini assoluti i valori sono relativamente bassi, forse a causa delle porosità. Inoltre, un bordo presenta una durezza più elevata, mentre l'altro ha una durezza molto simile a quella del centro. Svolgendo degli studi più approfonditi si può avere una migliore comprensione del fenomeno. La faccia del campione presenta invece una durezza inferiore al cuore, forse dovuta alla porosità presente.

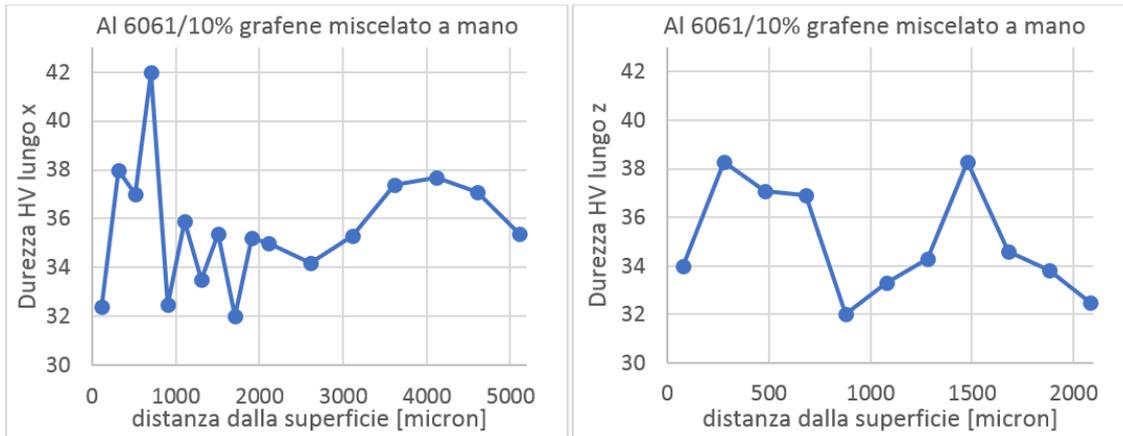


Figura 89: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061/10%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito con 10% di grafene, miscelato a mano, presenta valori bassi, dovuti alla porosità diffusa.

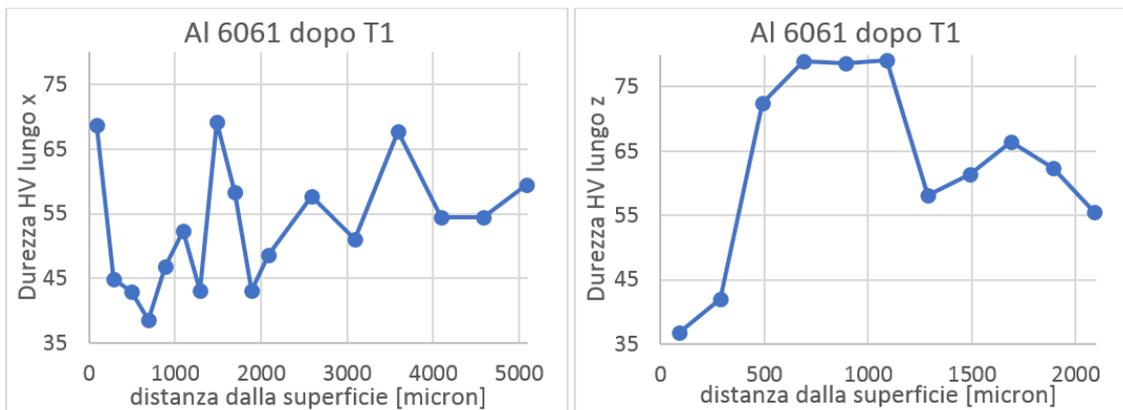


Figura 90: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 dopo trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).

La lega Al 6061 dopo il trattamento termico presenta la faccia meno dura rispetto al centro del campione. In valore assoluto, la durezza della lega trattata è maggiore rispetto alla lega non trattata. Non sono presenti precipitati, quindi non è dovuto al rafforzamento per precipitazione, ma piuttosto può essere dovuto alla riduzione delle porosità che, soprattutto al centro del campione, sono in quantità notevolmente inferiore.

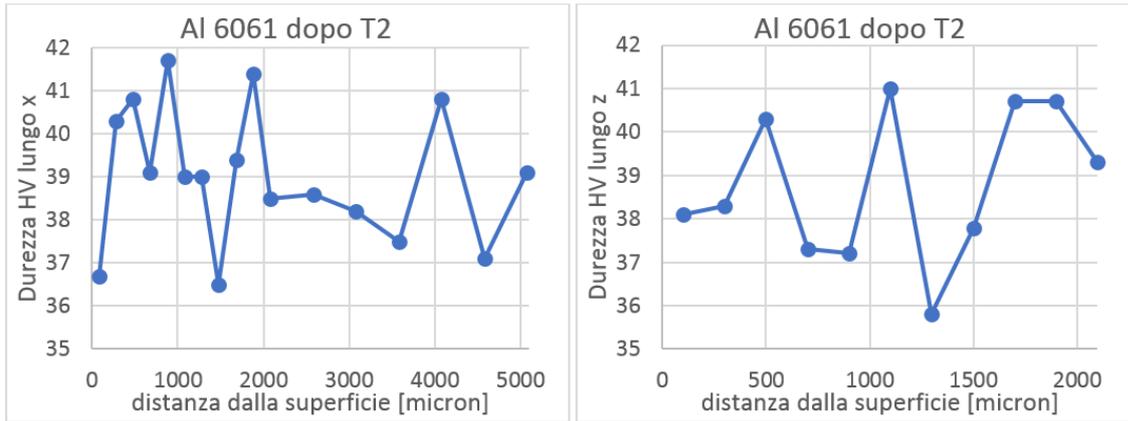


Figura 91: Profilo della microdurezza del campione di Al 6061 dopo trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).

La durezza del campione dopo trattamento termico T2 è bassa, e simile a quella del campione non trattato, indice del fatto che il trattamento T2 non ha portato ad un rafforzamento della matrice.

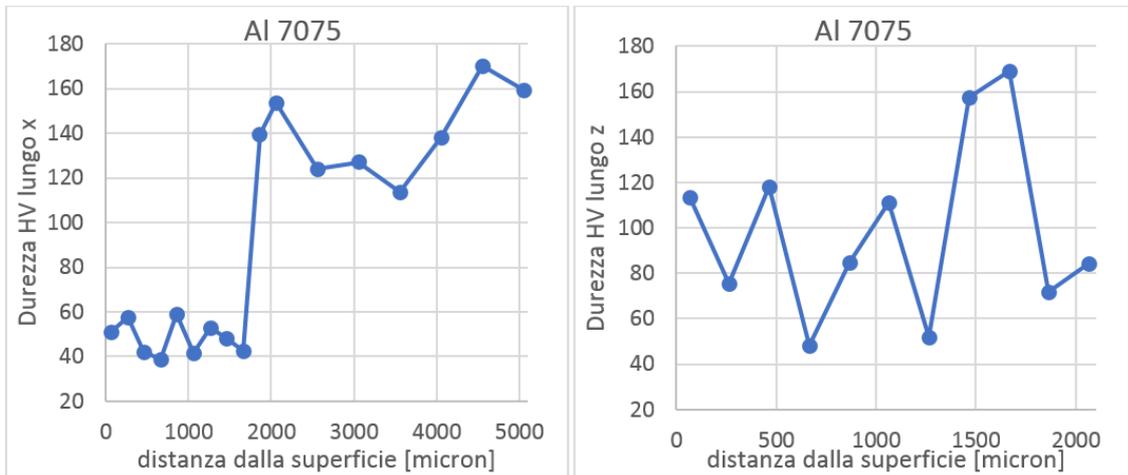


Figura 92: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075, lungo x (sinistra) e z (destra).

La lega Al 7075 presenta un netto miglioramento della durezza dopo 1660 micron dal bordo laterale, passando da circa 50 a circa 140 HV. Non sono presenti elementi per spiegare questo miglioramento. Necessita quindi di ulteriori analisi. Lungo l'asse verticale invece i valori sono molto oscillanti, forse dipendenti dalla posizione dell'indentazione, se effettuata in una fase piuttosto che nell'altra.

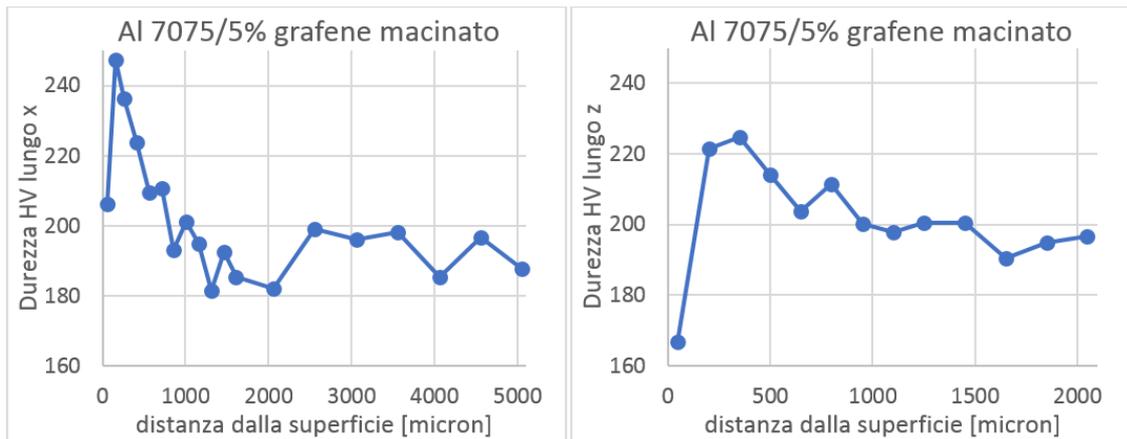


Figura 93: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito di Al 7075 macinato presenta valori più elevati rispetto alla lega di partenza, con un picco sottopelle sia sul bordo laterale che sulle basi. In base alla microstruttura, la presenza della fase chiara riduce la durezza del composito.

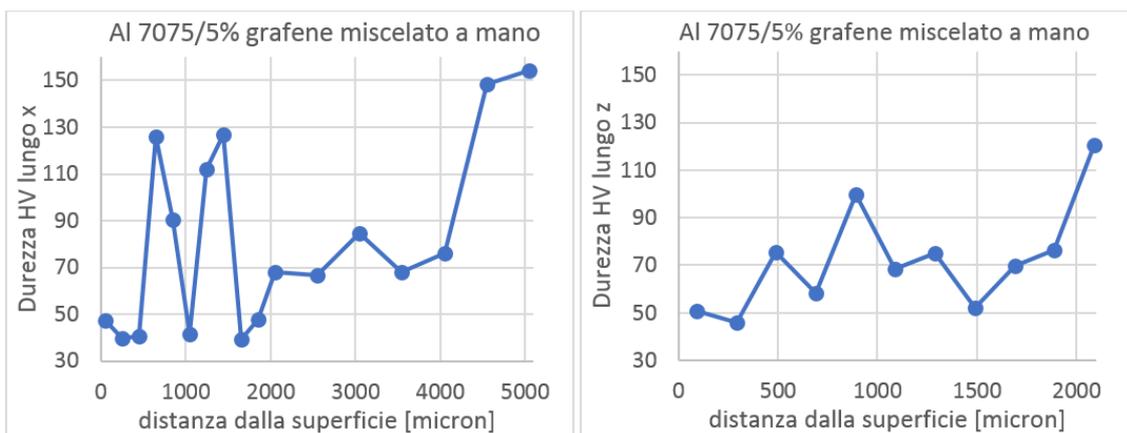


Figura 94: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Quest'ultimo composito presenta un aumento della durezza andando verso il centro del campione, lungo entrambe le direzioni. In base alla sola microstruttura non si riesce a dare una spiegazione del presente comportamento. Sono necessarie ulteriori analisi.

La lega di alluminio Al 7075 dopo i trattamenti termici presenta i profili come in Figura 95 (dopo T1) e in Figura 96 (dopo T2).

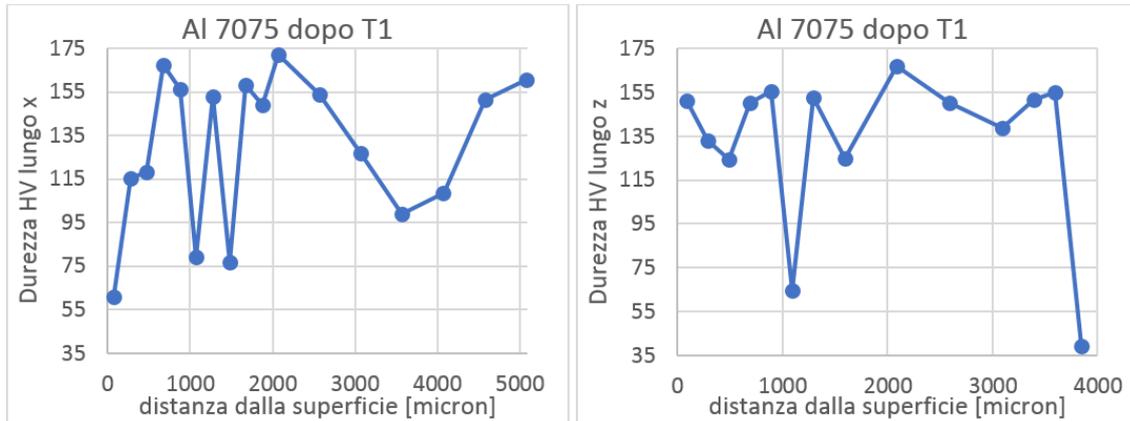


Figura 95: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075 dopo il trattamento termico T1, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il campione di Al 7075 trattato termicamente T1 presenta un profilo molto variabile, avente il bordo laterale con bassa durezza, mentre l'interno presenta oscillazioni piuttosto notevoli, che non trovano una spiegazione nella microstruttura. Il valore assoluto è più alto rispetto alla lega non trattata, ma entrambi i casi riportano il bordo laterale con durezza bassa simile.

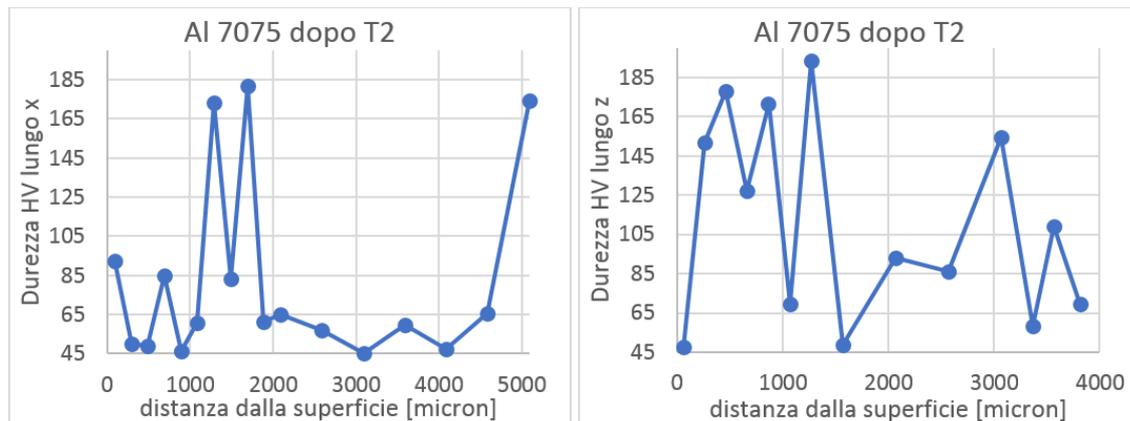


Figura 96: Profilo della microdurezza del campione di Al 7075 dopo il trattamento termico T2, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il trattamento termico T2 porta a un valor medio di durezza simile a quello della lega non trattata. La faccia presenta un basso valore, al contrario di quanto avviene nei casi della lega non trattata e dopo trattamento T1. Anche in questo caso è presente una forte variabilità dei valori.

I valori del coefficiente d'attrito dei compositi delle leghe di alluminio sono riassunti nelle Figure 97 e 98.

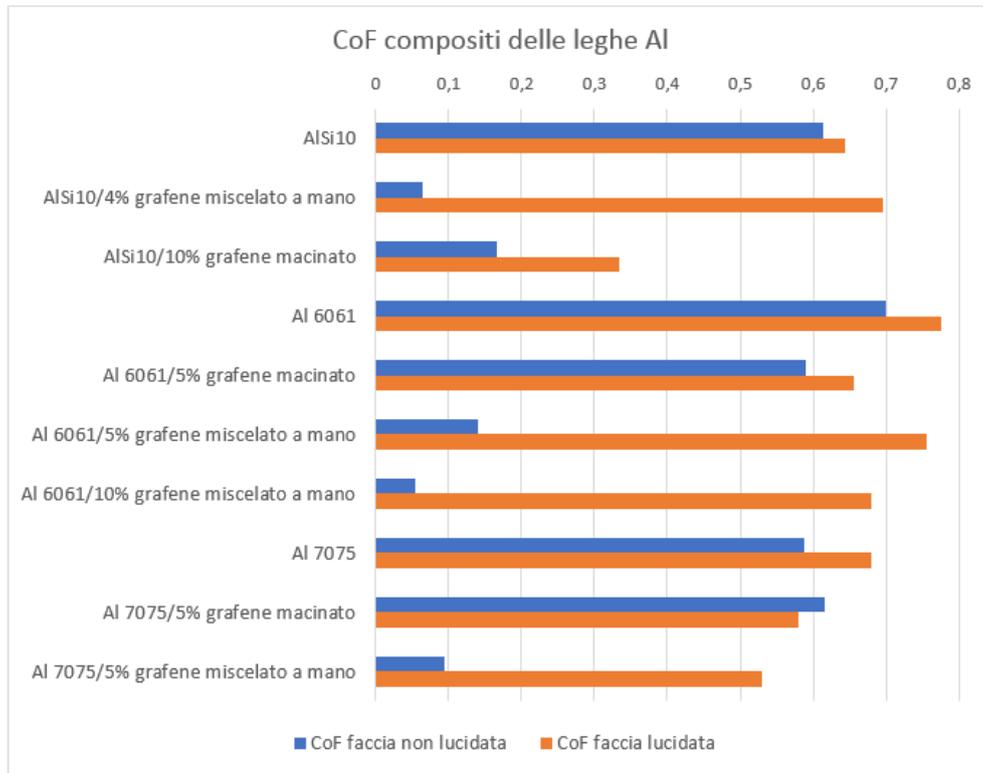


Figura 97: Coefficiente d'attrito dei compositi delle leghe di alluminio.

Si vede la netta differenza tra il coefficiente d'attrito delle facce non lucidate e lucidate.

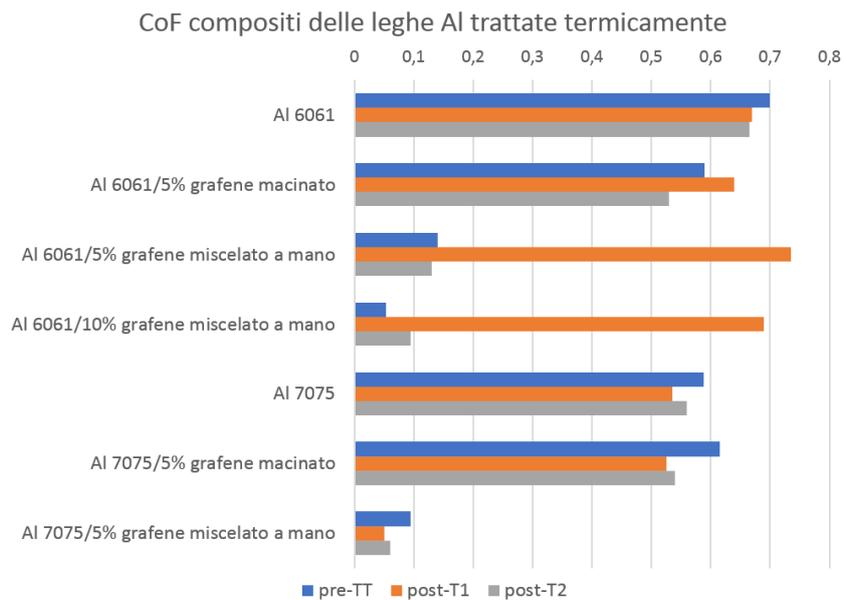


Figura 98: Coefficiente d'attrito delle leghe di alluminio prima e dopo il trattamento termico.

È stato riportato anche il volume perso durante la prova tribologica (Figura 99).

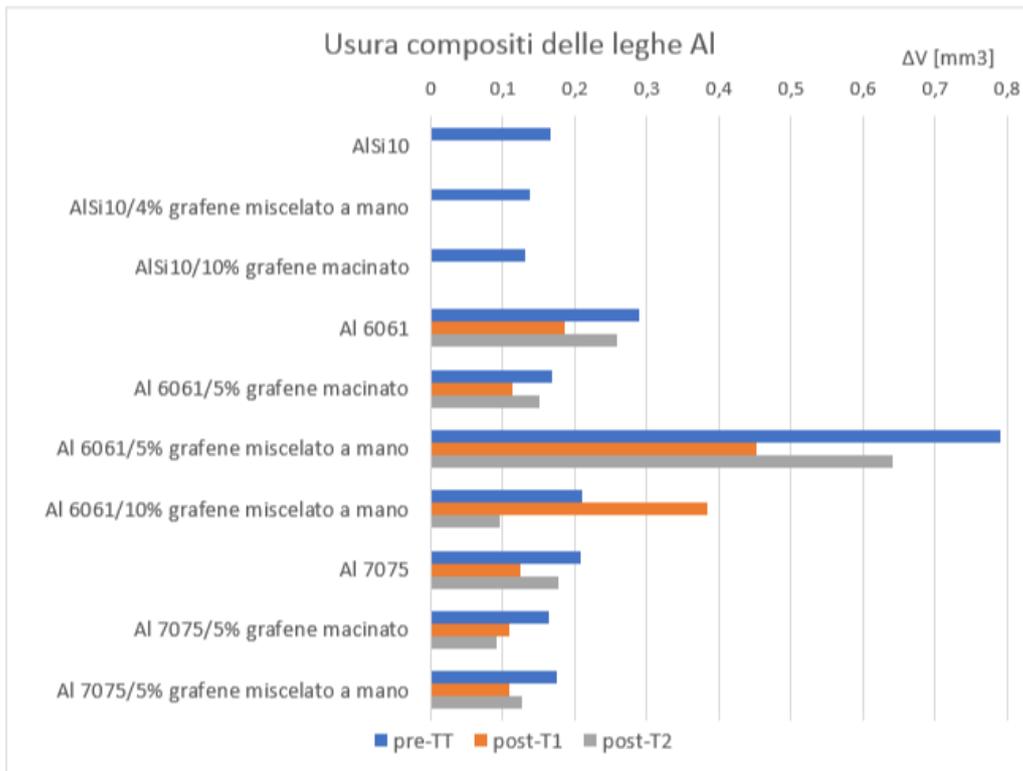


Figura 99: Perdita di materiale delle leghe di alluminio dopo prova tribologica.

Le prove DSC effettuate sui campioni di composti delle leghe Al 6061 e Al 7075 hanno riportato i seguenti risultati.

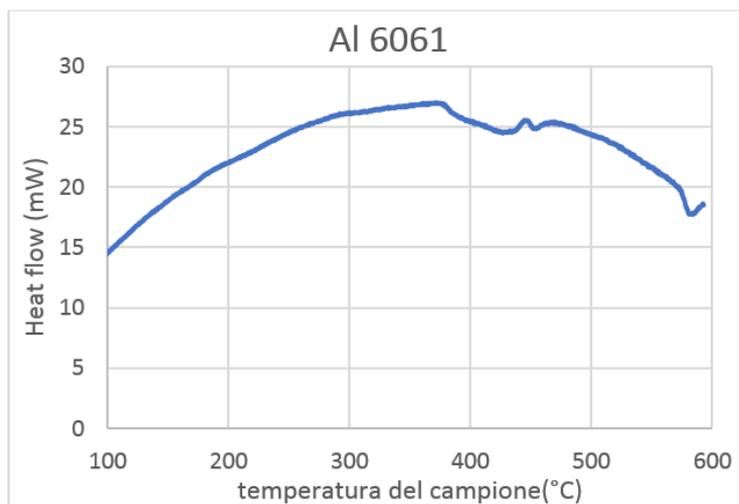


Figura 100: Grafico della DSC della lega Al 6061.

Il picco presente nel grafico della matrice Al 6061 è uno endotermico a 585°C. In base ai dati in letteratura [71], a 585°C si trova la temperatura di solidus.

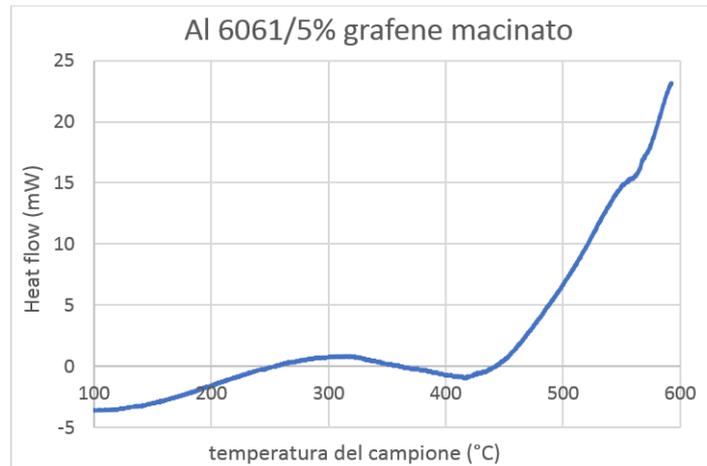


Figura 101: Grafico della DSC del composito Al 6061/5% grafene da polveri macinate.

Il grafico del composito da polveri macinate è molto diverso dalla lega di partenza. Tuttavia, non presenta picchi visibili, a parte la salita finale dopo 420°C, che potrebbe indicare una ossidazione del materiale.

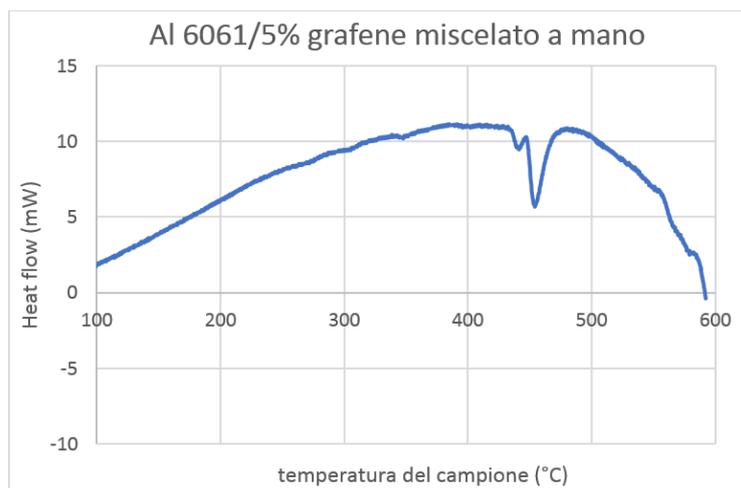


Figura 102: Grafico della DSC del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano.

Il composito Al 6061/5% grafene miscelato a mano presenta la forma del grafico molto simile a quello della matrice, con la sola differenza di due picchi endotermici vicini, a 441°C e 454°C.

Non è stata eseguita l'analisi DSC del composito Al 6061/10% grafene da polveri miscelate a mano poiché presenta le stesse condizioni del composito con 5% di grafene, con la sola differenza della percentuale di additivo immessa nel materiale.

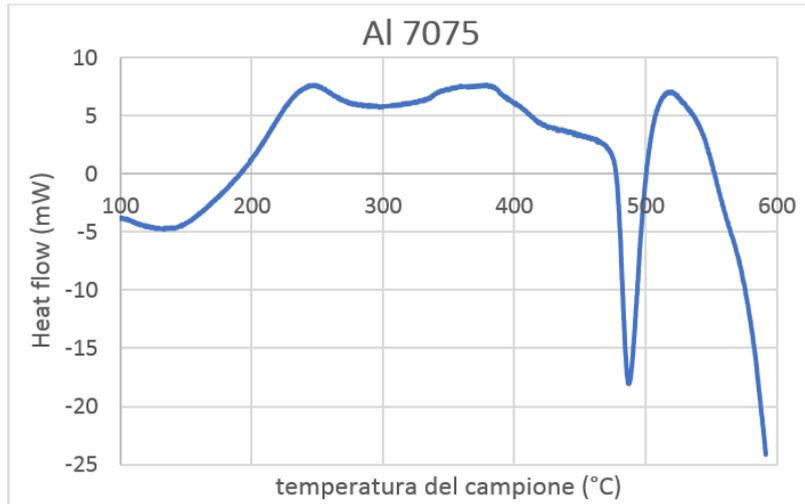


Figura 103: Grafico della DSC della lega Al 7075.

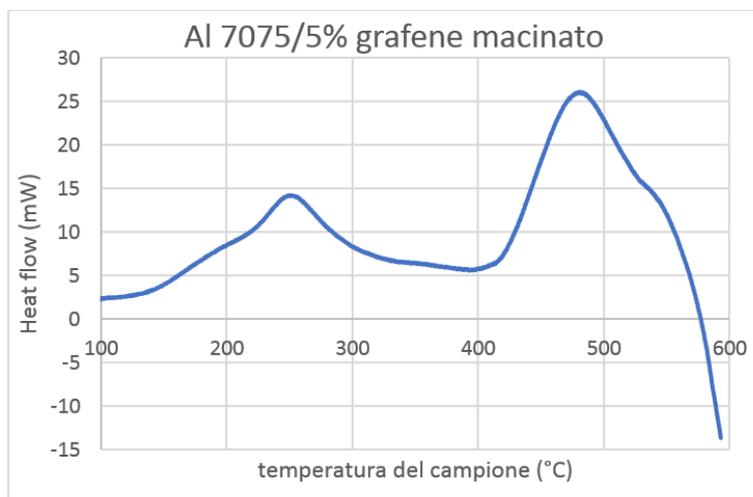


Figura 104: Grafico della DSC del composito Al 7075/5% grafene da polveri macinate.

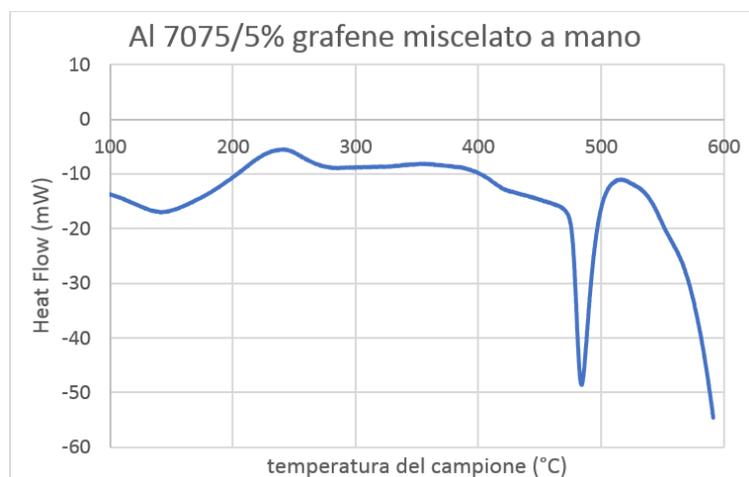


Figura 105: Grafico della DSC del composito Al 7075/5% grafene da polveri miscelate a mano.

Dal grafico dell'analisi DSC della lega Al 7075 e del composito da polveri miscelate a mano si vede un picco endotermico a circa 487°C, con un inizio però intorno a 475°. Considerando che la temperatura di solidus è a 477°C [72], diventa plausibile affermare che il picco osservato nel presente studio possa essere relativo alla temperatura di solidus. A 246°C è presente un picco esotermico, non bene accentuato, che potrebbe indicare la precipitazione di MgZn₂. [73]

Il composito Al 7075/5%vol grafene a partire da polveri macinate presenta un grafico diverso: due picchi esotermici, uno a circa 255°C (che negli altri due casi è solo accennato, e leggermente traslato) e l'altro a 486°C, in corrispondenza del picco endotermico della matrice. Il primo picco esotermico può essere relativo alla precipitazione dell'intermetallico MgZn₂, poiché la temperatura è simile a quella del picco esotermico della lega. [73] Il picco endotermico invece non trova spiegazione.

In entrambe le leghe, Al 6061 e Al 7075, è presente un comportamento analogo tra i compositi: le matrici assomigliano ai relativi compositi con 5% grafene da polveri miscelate a mano, mentre quelli da polveri macinate presentano grafici molto diversi. Questo perché evidentemente la macinazione modifica in maniera significativa la microstruttura e, conseguentemente, il comportamento del materiale.

5.3 Nichel

La lega di partenza, Inconel 625, presenta la seguente microstruttura.

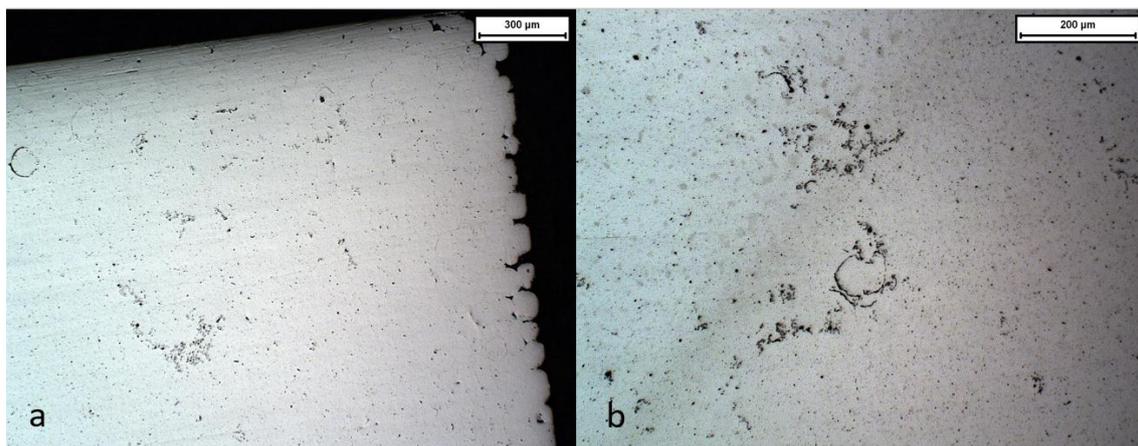


Figura 106: Micrografia ottica dell'Inconel 625 relativa (a) a un angolo del campione, a 50x, e (b) alla zona centrale del campione, a 100x.

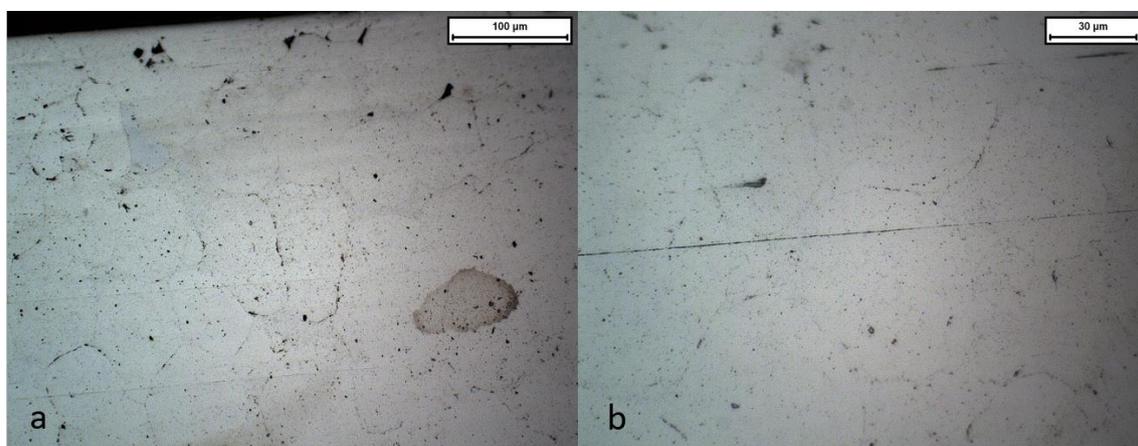


Figura 107: Micrografia ottica dell'Inconel 625 relativa (a) al bordo laterale, visto a 200x, e (b) alla zona centrale, vista a 500x.

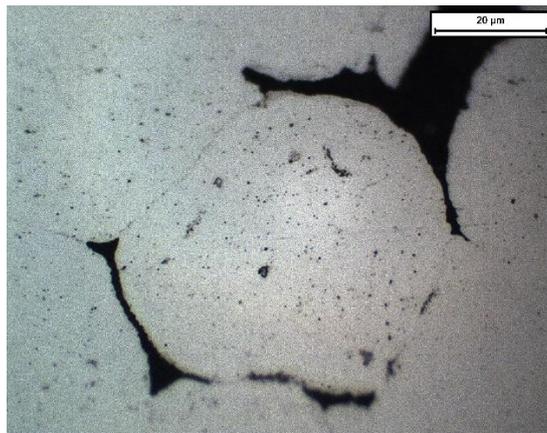


Figura 108: Micrografia ottica dell'Inconel 625 ad ingrandimento 1000x, nella quale si può vedere bene la consolidazione delle polveri vicino al bordo del campione, e le porosità presenti.

Sono presenti pori vicino alla linea di mezzeria. Ai bordi non sembra sinterizzato bene, poiché si vedono le particelle sferiche di partenza. I numerosi punti neri, con agglomerati verso il centro, suggeriscono la presenza di precipitati, nucleati durante la sinterizzazione e non cresciuti a causa del raffreddamento rapido.

La microstruttura del composito Inconel 625 con grafene al 5%, macinato al mulino è mostrata nelle Figure 109, 110 e 111.

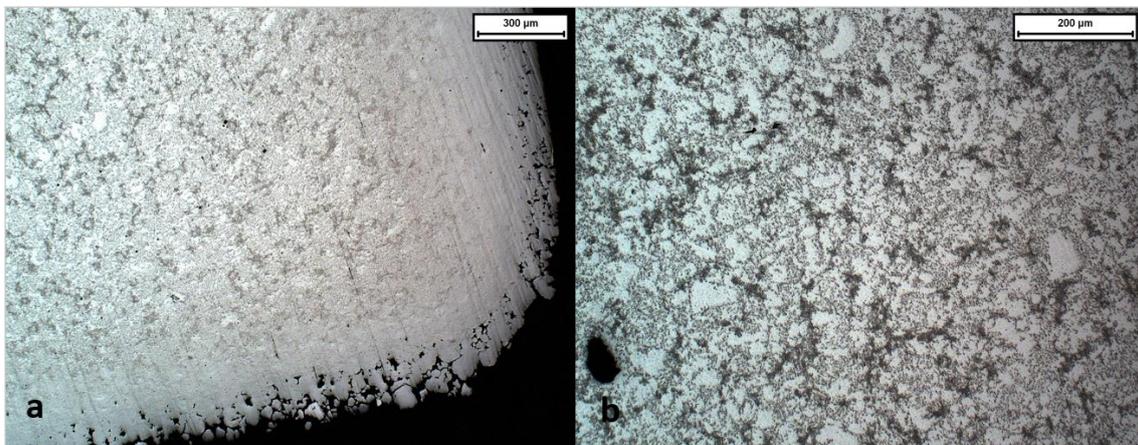


Figura 109: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) a un angolo del campione, visto a 50x, e (b) alla zona centrale, visto a 100x.

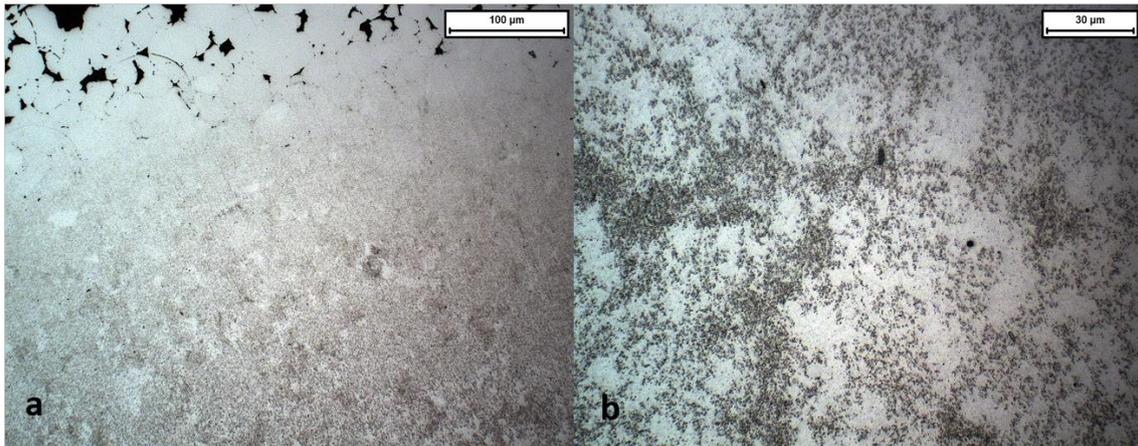


Figura 110: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, in corrispondenza (a) della faccia, vista a 200x e (b) della zona centrale, vista a 500x.

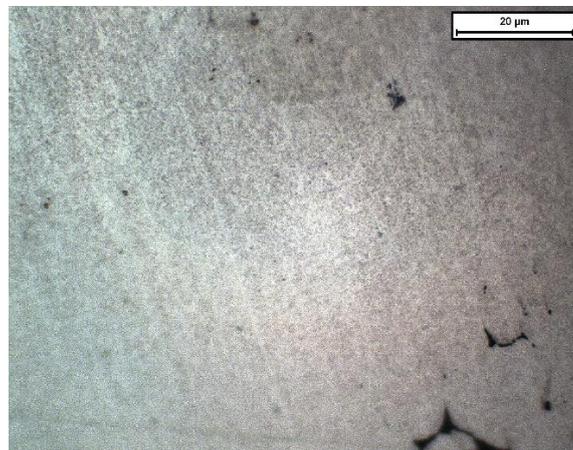


Figura 111: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri macinate, in corrispondenza della zona centrale ad ingrandimento 1000x.

Il cuore del campione è diverso dalla superficie. Presenta la superficie porosa e pori lungo la linea di mezzeria. Vicino al bordo è prevalente la presenza di una fase, mentre al centro si osservano due fasi interconnesse. Si vedono le particelle in superficie, come se non avesse sinterizzato completamente.

La microstruttura del composito è diversa da quella della matrice, probabilmente dovuto al processo di macinazione subito, che modifica anche in maniera significativa le polveri.

Il composito dell'Inconel 625 con grafene al 5%, a partire da polveri miscelate a mano, visto al microscopio ottico si presenta come segue.

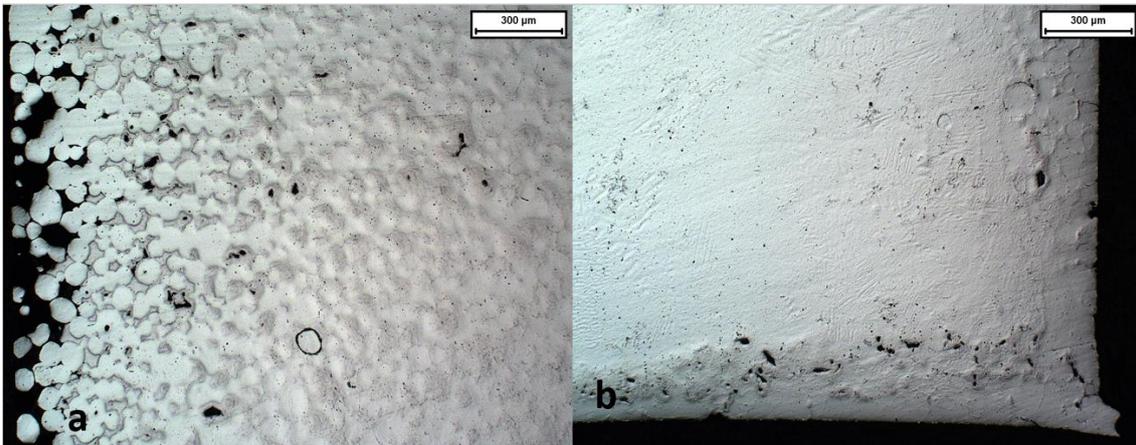


Figura 112: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, ad ingrandimento 50x, relativa (a) a una faccia del campione, e (b) a un angolo del campione.

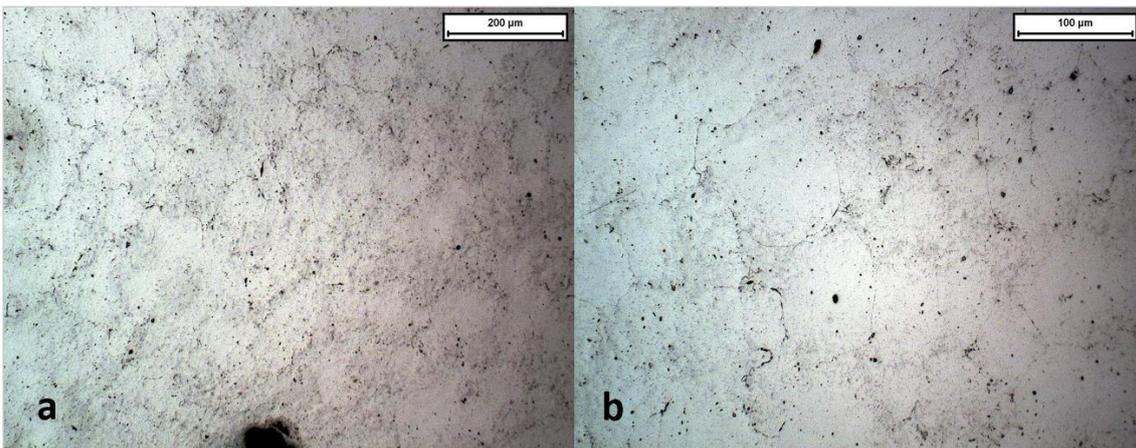


Figura 113: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa alla zona centrale, ad ingrandimenti (a) 100x e (b) 200x.

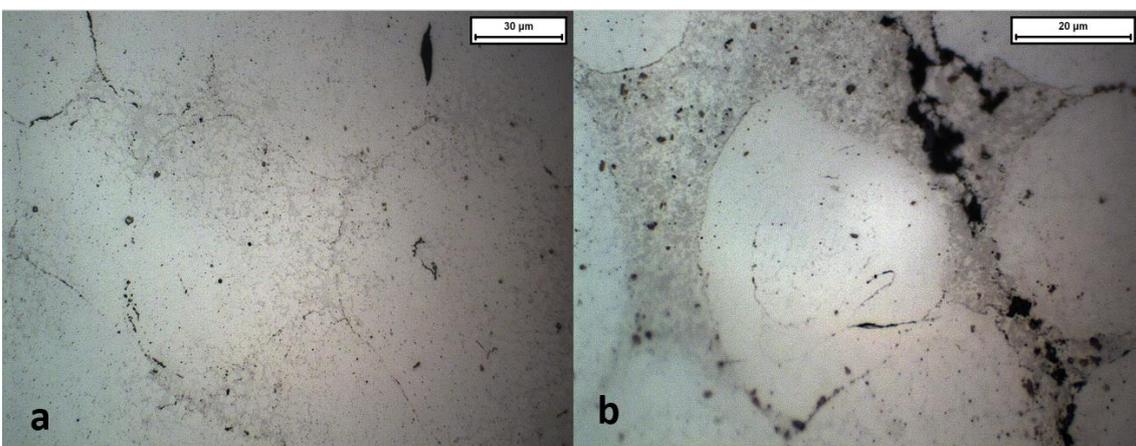


Figura 114: Micrografia ottica dell'Inconel 625/5% grafene, da polveri miscelate a mano, nella quale si possono vedere i bordi di particella, vista ad ingrandimenti (a) 500x e (b) 1000x.

È presente una differenza cuore-superficie, poiché la superficie non ha sinterizzato come al centro e si vedono le particelle di partenza. Solo un bordo laterale non è poroso, mentre il resto del campione presenta pori piccoli. Si notano degli aloni più scuri in corrispondenza dei bordi delle particelle. È presente inoltre una zona interparticellare che sembra abbia subito la fusione e successiva solidificazione.

La microstruttura ricorda quella della sola matrice, con la sola differenza delle macchie scure nel composito. Esse possono essere dovute alla presenza di grafene, che viene bloccato ai bordi delle particelle durante la sinterizzazione.

In Figura 115 sono riassunti i valori della microdurezza relativa ai compositi dell'Inconel 625, in diverse zone del campione.

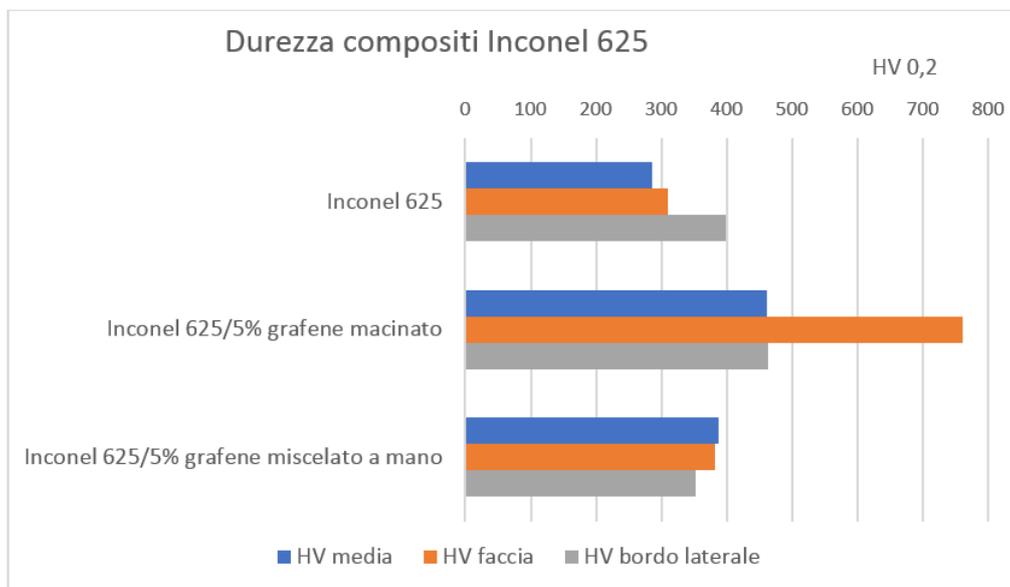


Figura 115: Durezza compositi Inconel 625.

I profili di durezza mostrano le seguenti caratteristiche:

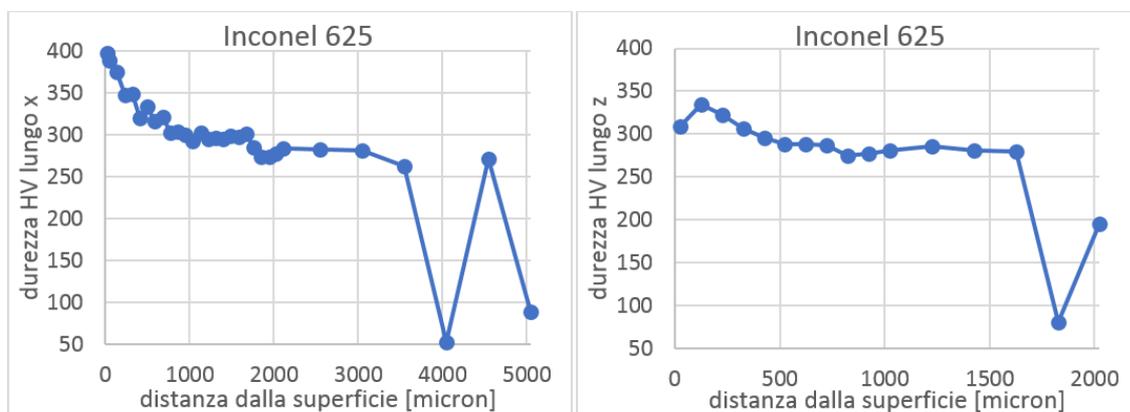


Figura 116: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625, lungo x (sinistra) e z (destra).

L'Inconel 625 porta a valori di durezza più elevati ai bordi rispetto al centro del campione, con brusche diminuzioni nella zona centrale del campione dovuti al collasso della matrice. Poiché dalla microstruttura non si notano caratteristiche particolari, si può attribuire la maggiore durezza superficiale al rapido raffreddamento superficiale, che non ha permesso il rilascio delle tensioni residue e la crescita di fasi precipitanti.

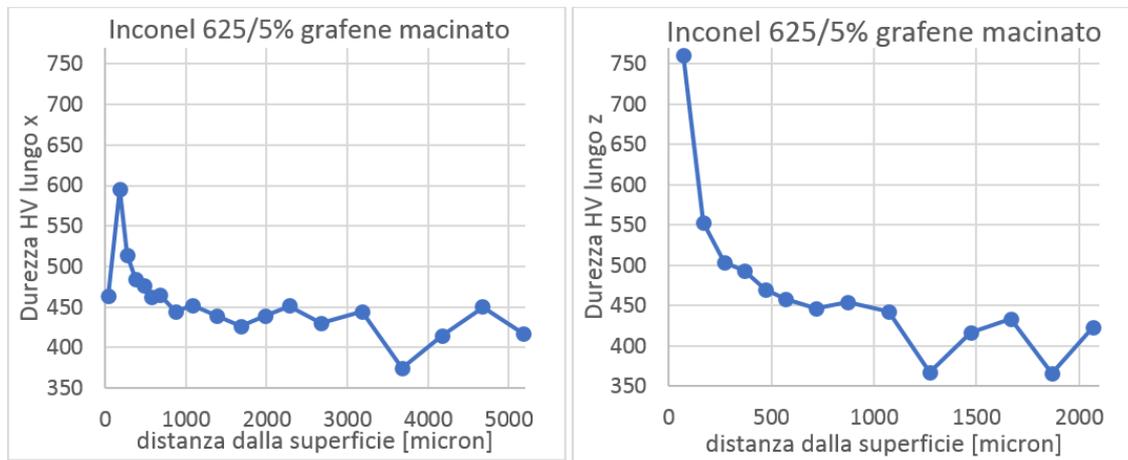


Figura 117: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito macinato è caratterizzato da valori di durezza più elevati, in termini assoluti, rispetto alla lega iniziale. Inoltre, presenta un profilo di durezza decrescente andando verso il centro del campione. La spiegazione potrebbe essere la stessa della sola lega, nonostante ci sia la presenza di grafene.

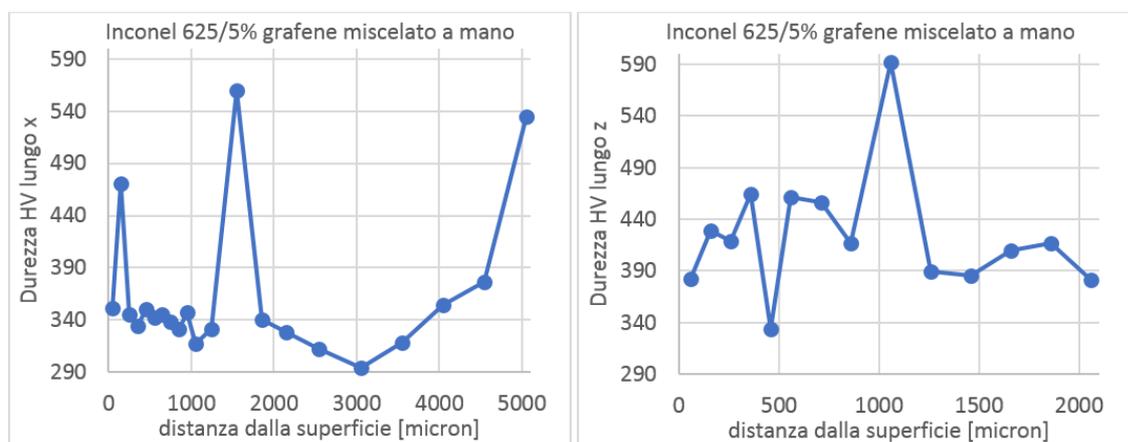


Figura 118: Profilo della microdurezza del campione di Inconel 625/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Con valori di circa 340 HV e un picco sottopelle al bordo laterale, il composito del nichel con 5% di grafene miscelato a mano presenta una durezza più elevata di quella della lega di partenza. Il picco presente in entrambe le direzioni x e z è a una profondità simile. La porosità presente non influenza la durezza superficiale.

I risultati del coefficiente d'attrito e del volume perso durante la prova tribologica riportano i valori nelle Figure 119 e 120.

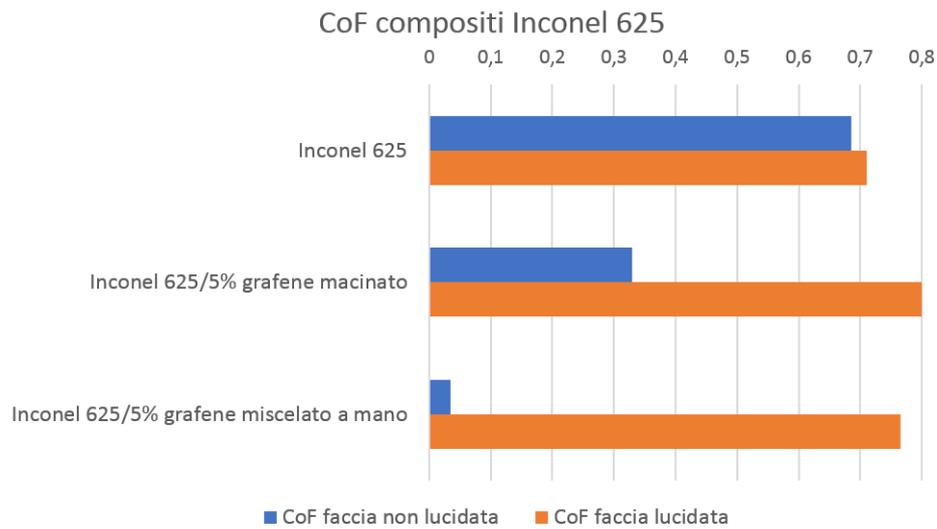


Figura 119: Coefficiente d'attrito dei compositi di Inconel 625.

Il coefficiente d'attrito della faccia non lucidata diminuisce tra la lega e i compositi, mentre rimane pressoché costante per quanto riguarda la faccia lucidata.

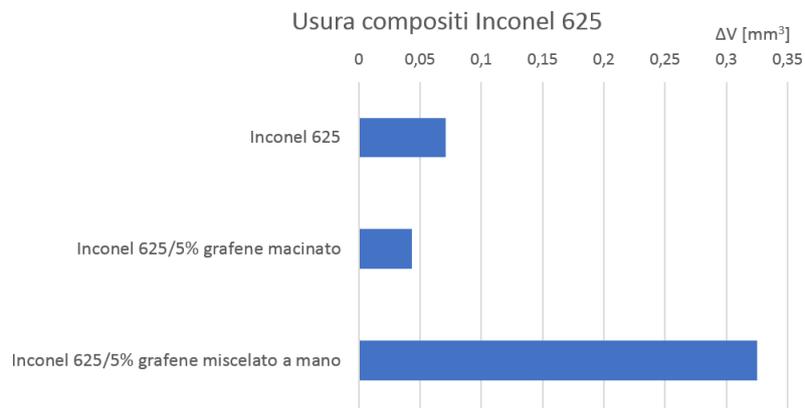


Figura 120: Perdita di volume dei compositi di Inconel 625 dopo prova tribologica.

L'usura risulta maggiore nel caso del composito da polveri miscelate a mano, nonostante il coefficiente d'attrito sia il più basso.

Per quanto riguarda l'analisi DSC della matrice Inconel 625, i grafici sono molto simili tra loro.

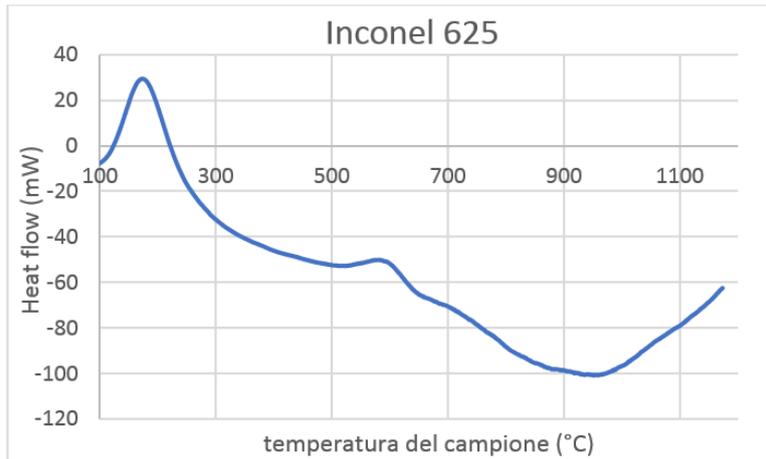


Figura 121: Grafico della DSC della lega di Inconel 625.

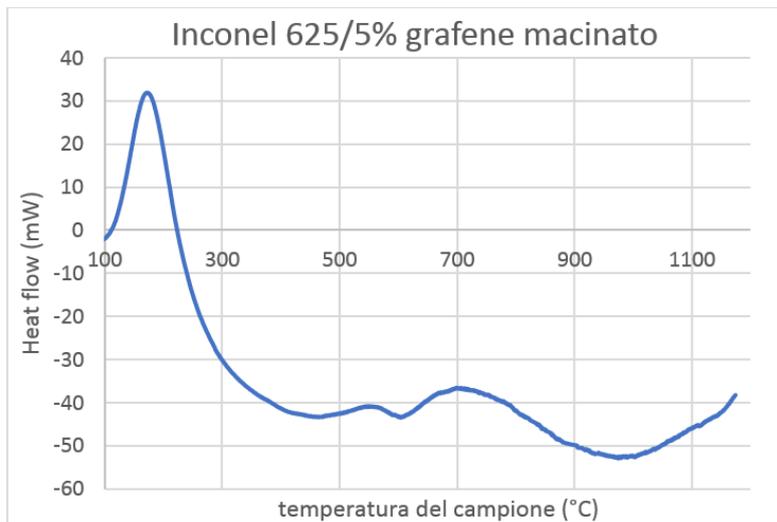


Figura 122: Grafico della DSC del composito Inconel 625/5% grafene macinato.

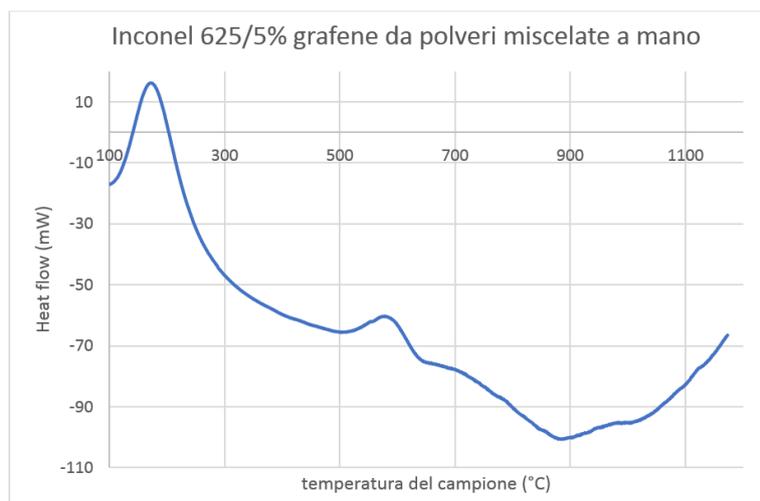


Figura 123: Grafico della DSC del composito Inconel 625/5% grafene da polveri miscelate a mano.

I grafici della lega e dei compositi sono molto simili tra loro: un picco esotermico a 175°C circa e uno più piccolo a 583°C. Riguardo al secondo picco, il composito da polveri macinate presenta il picco leggermente traslato, a 550°C circa.

5.4 Cobalto

Dalla microscopia ottica del cobalto sono emerse le seguenti considerazioni:

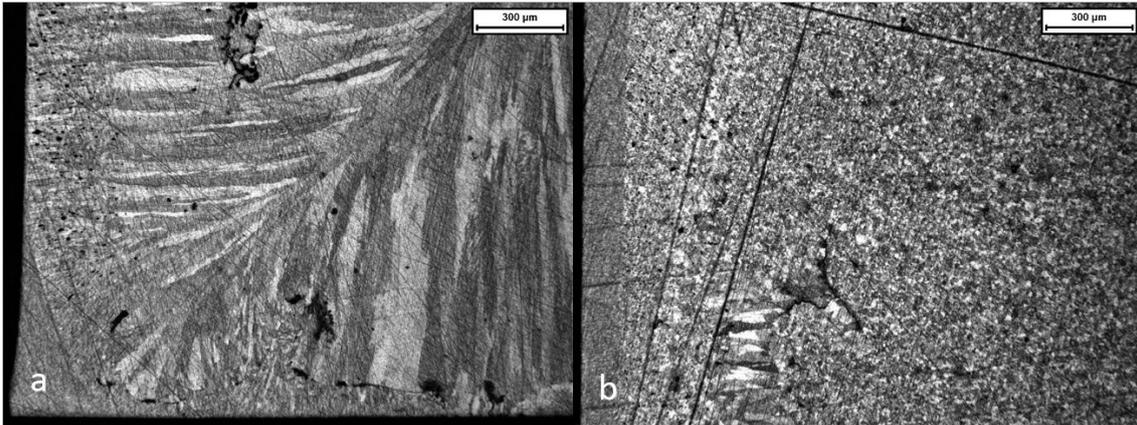


Figura 124: Micrografia ottica del Co, a 50x, relativa (a) a un angolo, in corrispondenza della zona dendritica, e (b) a una faccia del campione.

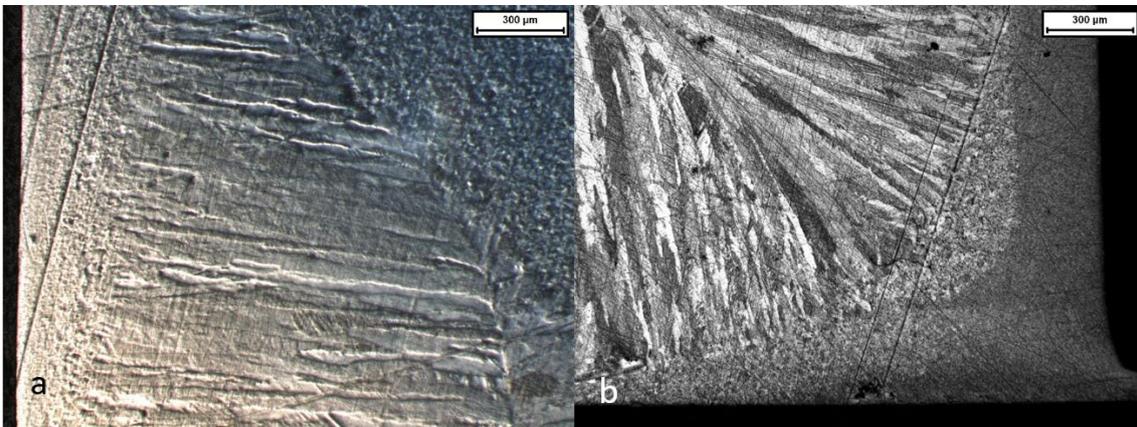


Figura 125: Micrografia ottica del Co, a 50x, relativa (a) a una faccia del campione in corrispondenza della zona dendritica, vista con luce radente, e (b) a un angolo del campione.

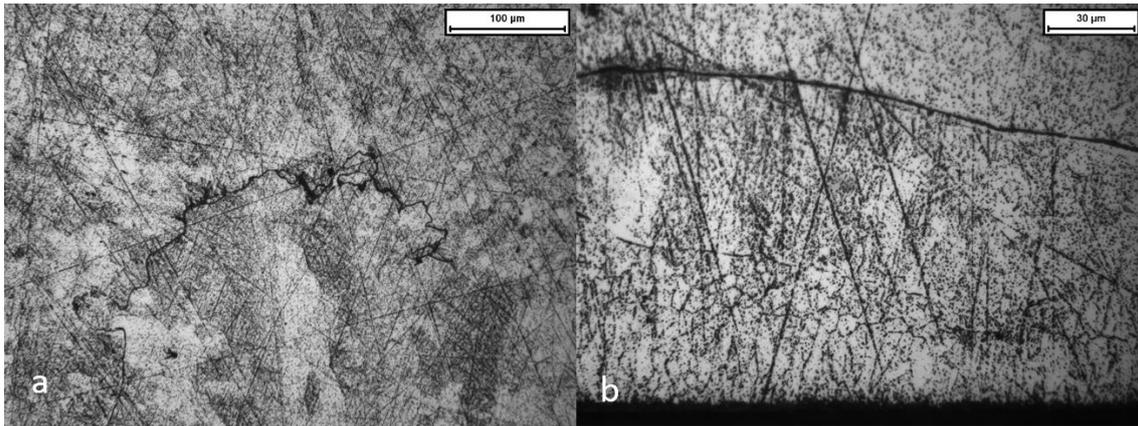


Figura 126: Micrografia ottica del Co, relativa (a) al centro del campione, in vicinanza della zona dendritica, vista a 200x e (b) al bordo laterale, visto a 500x.

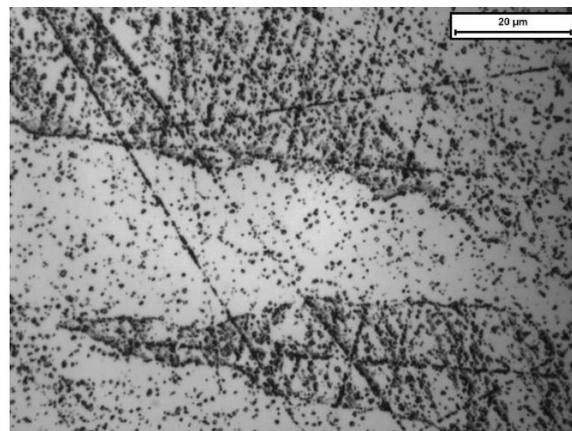


Figura 127: Micrografia ottica del Co, a 1000x, in corrispondenza della zona dendritica.

Presenta differenze tra il centro e la superficie. È caratterizzato dall'aver una zona dendritica piuttosto estesa, con pori intorno ad essa. L'ipotesi avanzata richiama il comportamento magnetico del materiale.

Spiegazione ipotizzata: la scarica di corrente produce un campo elettromagnetico tale da creare correnti indotte opposte nel materiale. Esse portano a un surriscaldamento dovuto alla resistenza del materiale (effetto Joule) che porta a fusione una zona del materiale. Analizzando la microstruttura di un campione sinterizzato con energie inferiori, si nota infatti l'assenza della zona dendritica.

Per quanto riguarda il composito Co/5% grafene da polveri macinate, le micrografie ottenute sono le seguenti.

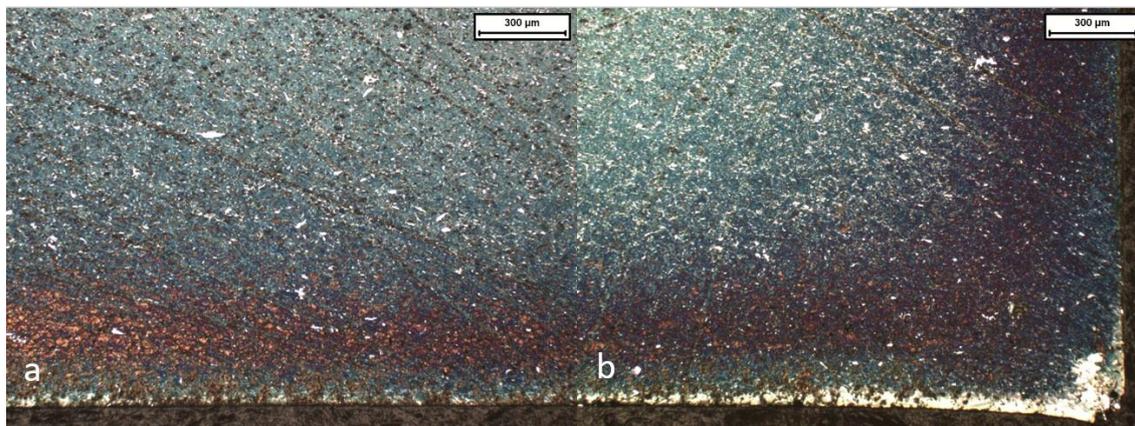


Figura 128: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, a 50x, relativa (a) a una faccia e (b) a un angolo del campione.

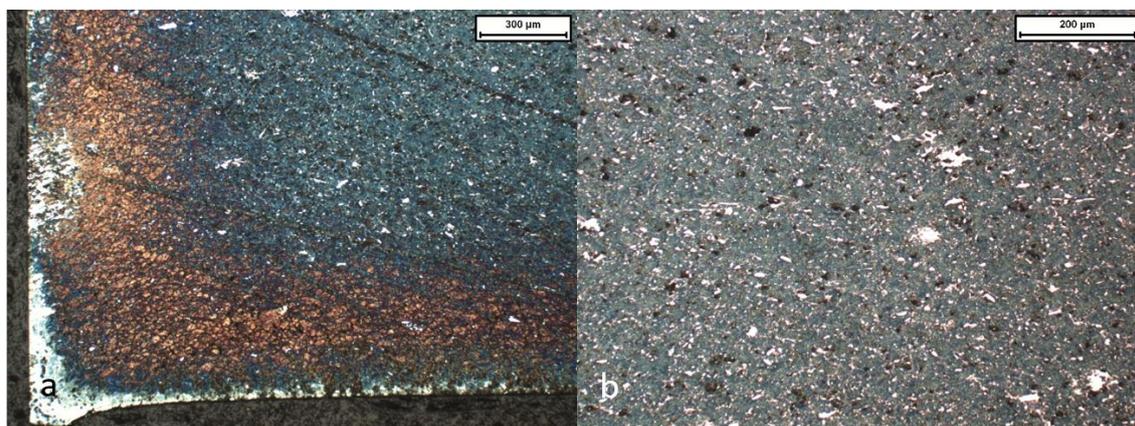


Figura 129: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) a un angolo del campione, visto a 50x, e (b) alla zona centrale, vista a 100x.

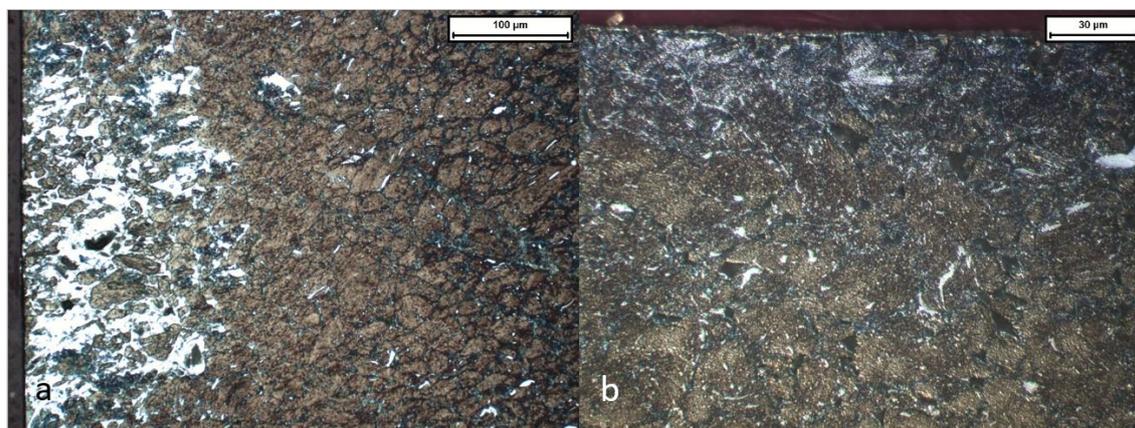


Figura 130: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri macinate, relativa (a) al bordo laterale, visto a 200x e (b) di una faccia, vista a 500x.

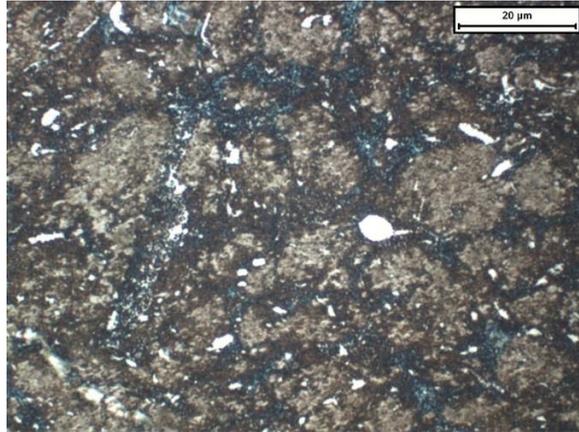


Figura 131: Micrografia ottica della zona centrale del campione di Co/5% grafene, da polveri macinate, a 1000x.

Sono presenti differenze centro-superficie. Ha un colore diverso rispetto agli altri materiali. Si possono notare tre fasi presenti e, rispetto alla lega, non presenta la zona dendritica. La fase bianca è presente maggiormente ai bordi laterali, e dispersa finemente in tutto il campione. Sottopelle presenta uno strato diverso sia dalla superficie che dal cuore. Sono necessarie ulteriori analisi per poter fare delle ipotesi sulla distribuzione e forma del grafene introdotto all'interno del composito.

Il composito Co/5% grafene da polveri miscelate a mano è caratterizzato dalla microstruttura in Figura 132, 133, 134, 135:

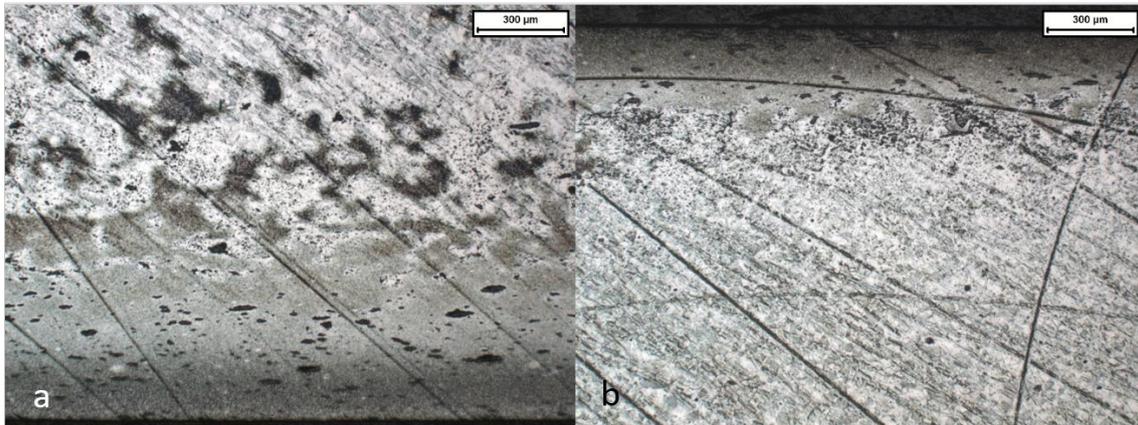


Figura 132: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, a 50x, relativa a una faccia (a) e alla faccia opposta (b).

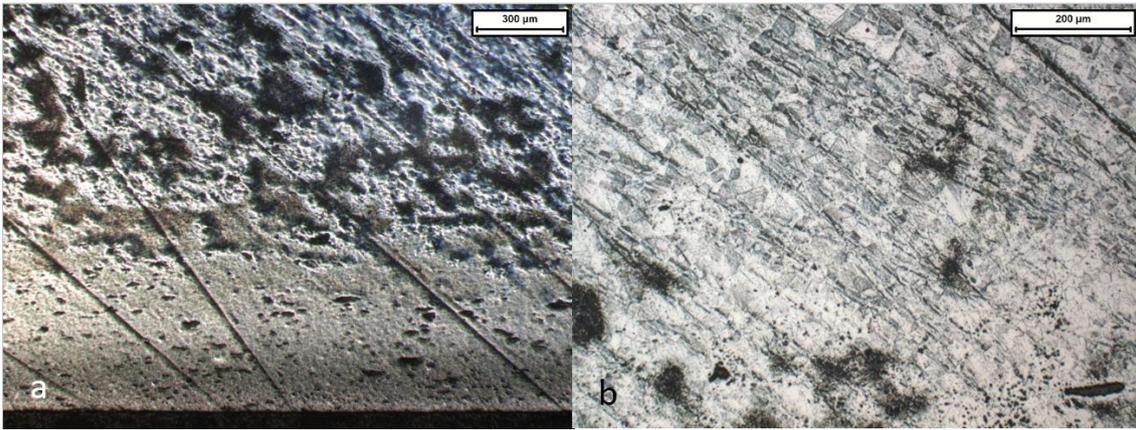


Figura 133: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a una faccia, vista con luce radente a 50x e (b) alla parte centrale del campione, vista a 100x.

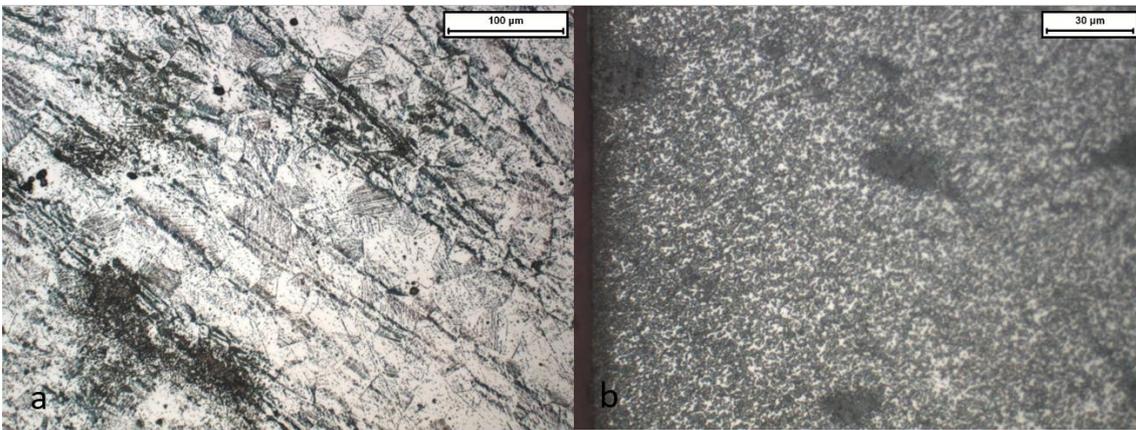


Figura 134: Micrografia ottica del Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) alla parte centrale, vista a 200x e (b) al bordo laterale, visto a 500x.

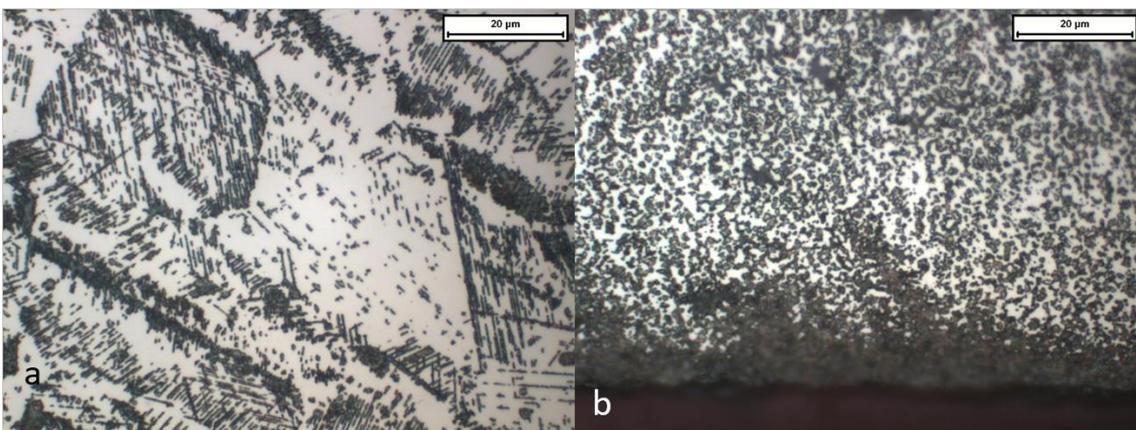


Figura 135: Micrografia ottica a 1000x del composito Co/5% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) alla parte centrale e (b) a una faccia del campione.

Sono presenti differenze evidenti tra il centro e i bordi. Inoltre, si possono distinguere diverse zone, con caratteristiche differenti tra loro, nella regione compresa tra il centro e la superficie. Il centro ha una durezza maggiore.

Presenta una microstruttura diversa da quelle viste precedentemente relative al cobalto. Una spiegazione può essere dovuta al fatto di aver utilizzato energie di sinterizzazione diverse tra i vari compositi (Tabella 2): la più elevata è stata quella utilizzata per la sola matrice.

Il composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, mostra una microstruttura simile a quella del composito con 5% di grafene, anch'esso da polveri processate allo stesso modo.

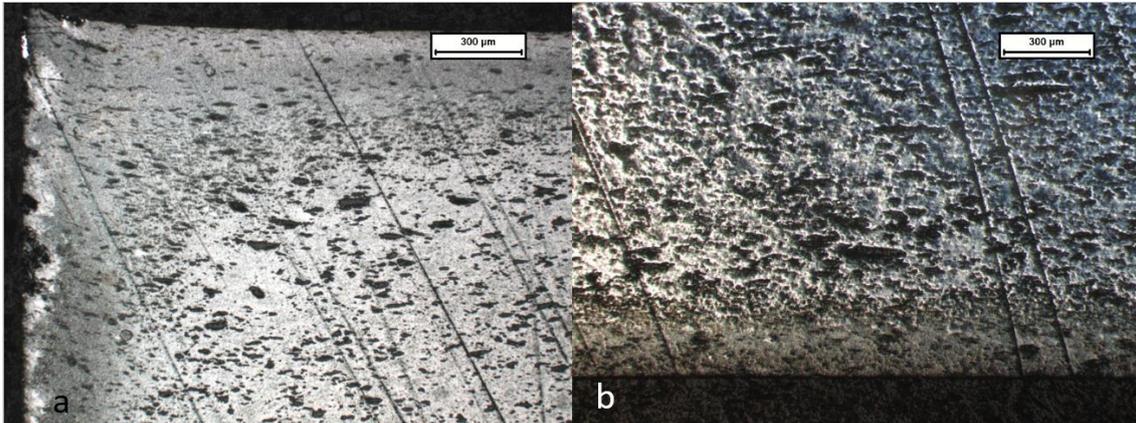


Figura 136: Micrografia ottica a 50x del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a un angolo e (b) a una faccia, vista con luce radente.

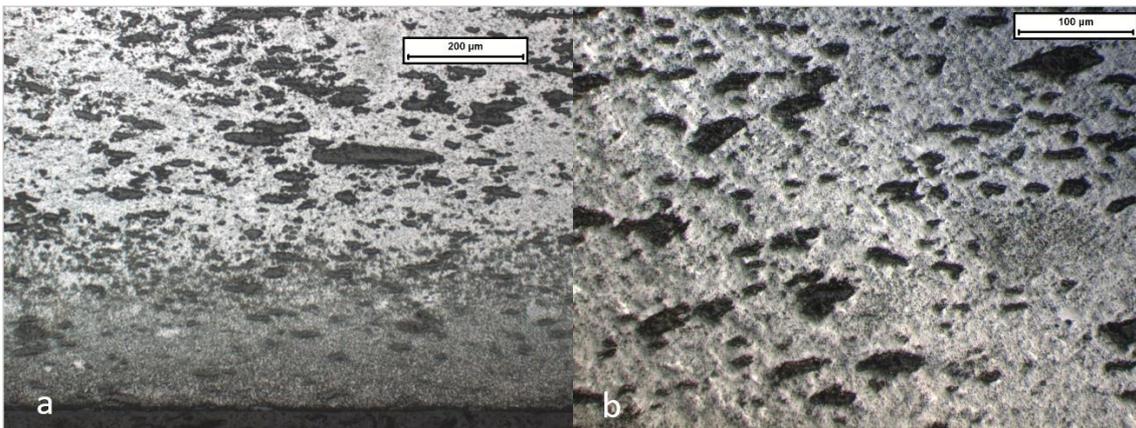


Figura 137: Micrografia ottica del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, relativa (a) a una faccia, vista a 100x e (b) alla zona centrale, vista a 200x con luce radente.

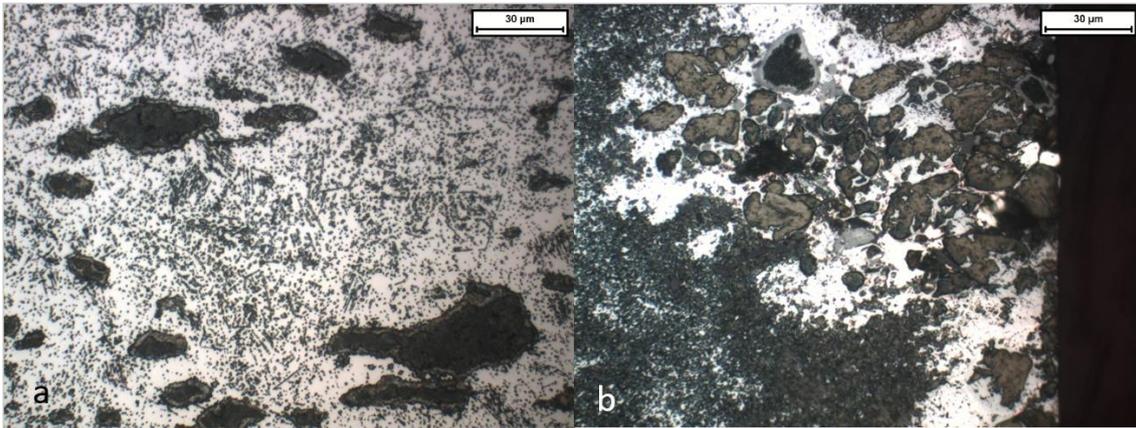


Figura 138: Micrografia ottica del composito Co/10% grafene, da polveri miscelate a mano, a 500x, relativa (a) alla parte centrale e (b) al bordo laterale.

Una base è diversa dall'altra e il cuore presenta differenze rispetto alla superficie. Le macchie sono simili a quelle del composito con solo 5% di grafene e distribuite in maniera omogenea. Tuttavia, non mostra le zone di transizione tra la superficie e il centro. Presenta inoltre le macchie bianche simili a quelle presenti nel composito da polveri macinate.

I valori di microdurezza dei compositi del cobalto sono riassunti in Figura 139.

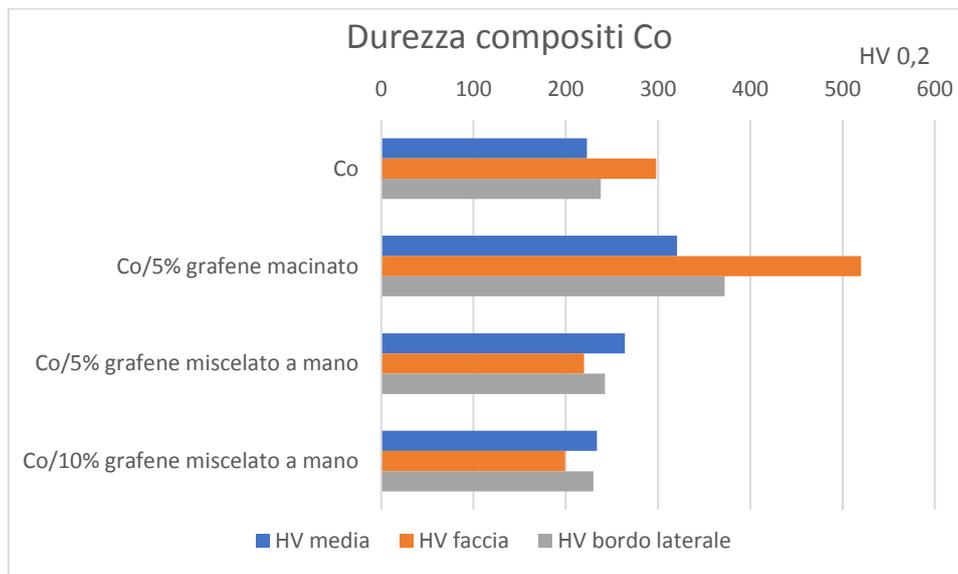


Figura 139: Durezza dei compositi di cobalto.

Le microindentazioni effettuate hanno fornito i seguenti profili:

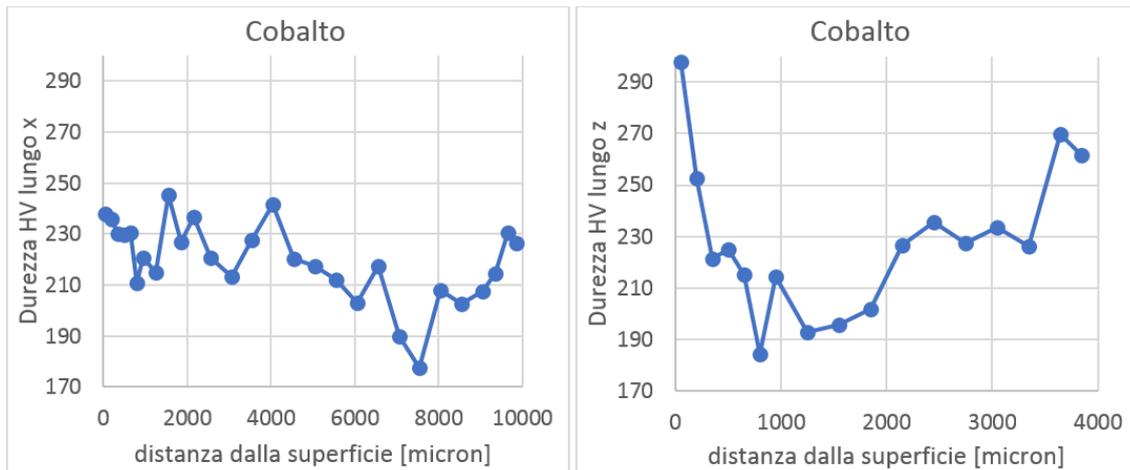


Figura 140: Profilo della microdurezza del campione di cobalto, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il cobalto puro presenta un picco di durezza in superficie in direzione delle basi, mentre i valori più bassi sono raggiunti in corrispondenza della zona dendritica.

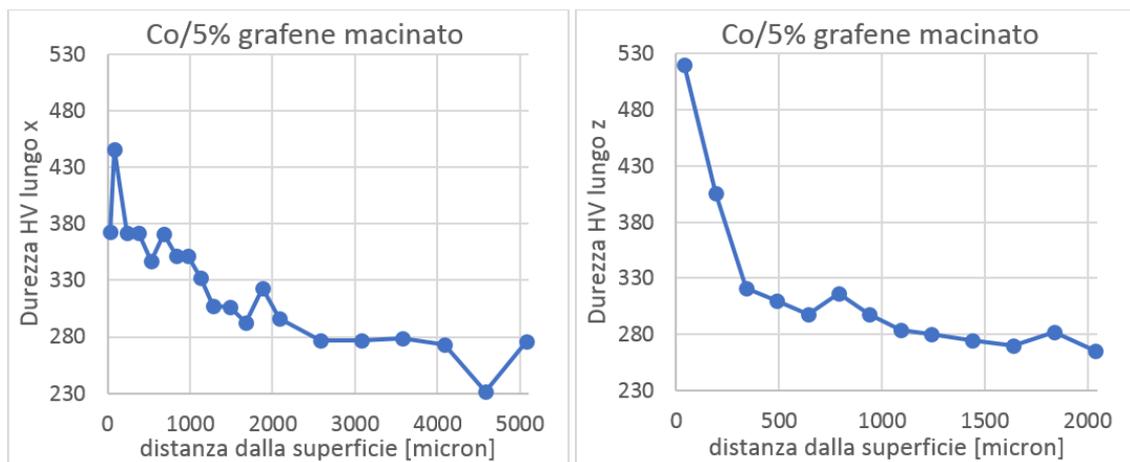


Figura 141: Profilo della microdurezza del campione di Co/5%vol grafene, da polveri macinate, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito macinato è caratterizzato da bordi più duri della zona centrale, e con valori assoluti più elevati rispetto alla lega di partenza.

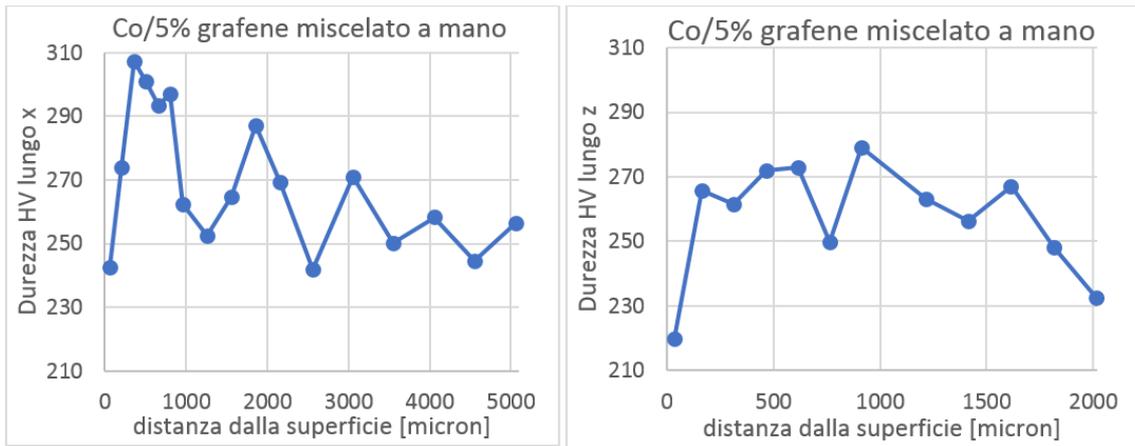


Figura 142: Profilo della microdurezza del campione di Co/5%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il cobalto, miscelato a mano con 5%vol di grafene, porta a valori di durezza oscillanti tra 240 e 300 HV, con un picco sottopelle a 350 micron dal bordo laterale, mentre la superficie della base è meno dura rispetto alla matrice. Questo profilo conferma la morfologia del campione nella microstruttura presentata in Figura 133.

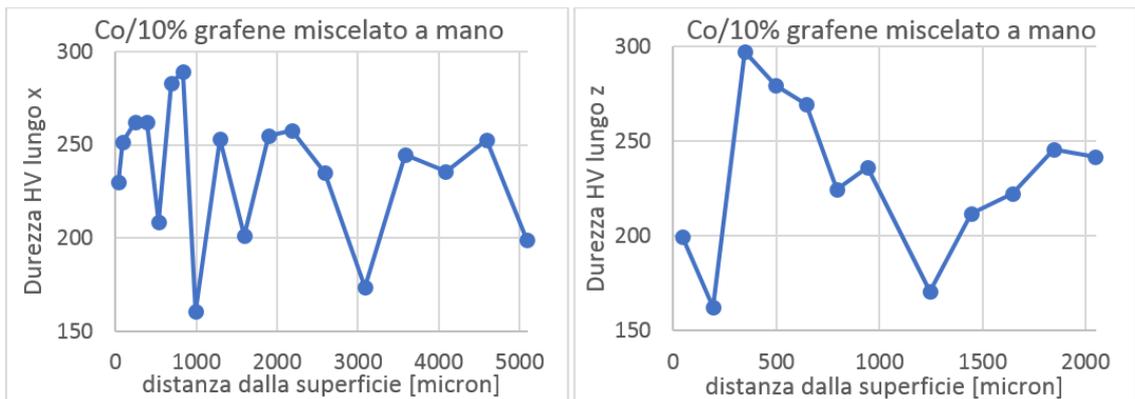


Figura 143: Profilo della microdurezza del campione di Co/10%vol grafene, da polveri miscelate a mano, lungo x (sinistra) e z (destra).

Il composito del cobalto miscelato a mano, con 10%vol di grafene, ha un profilo oscillante dei valori di durezza. Lungo la direzione verticale presenta un profilo simile al composito con 5% di rinforzante, compreso il basso valore di durezza superficiale. Anche in questo caso rispecchia la microstruttura ottenuta (Figura 136).

I risultati della prova tribologica dei compositi del cobalto hanno riportato valori interessanti, riguardo alla faccia non lucidata:

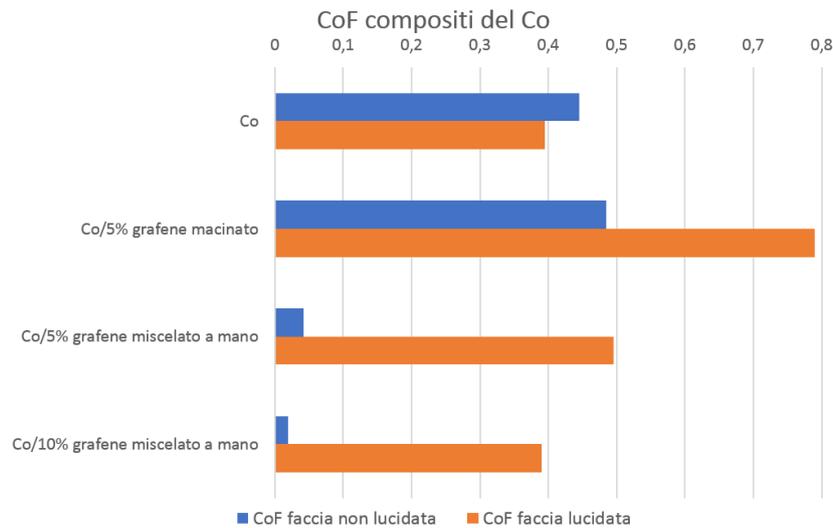


Figura 144: Coefficiente d'attrito dei compositi di cobalto.

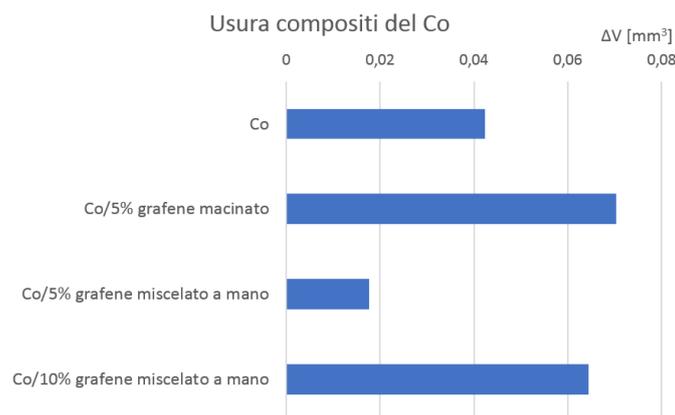


Figura 145: Perdita di volume dei compositi di cobalto dopo la prova tribologica.

5.5 Titanio

Il composito del titanio ha mostrato molte difficoltà nella lucidatura, a causa della formazione di numerose porosità che non hanno permesso la successiva visione al microscopio. Considerando anche gli scarsi risultati ottenuti al tribometro e, ancora prima, in fase di sinterizzazione, la matrice di titanio non è stata presa in considerazione per ulteriori analisi.

La prova al tribometro del composito del titanio con 10% di grafene è stata interrotta dopo pochi minuti, a causa dell'eccessiva usura del campione. Non è stato quindi possibile stabilire il coefficiente d'attrito.

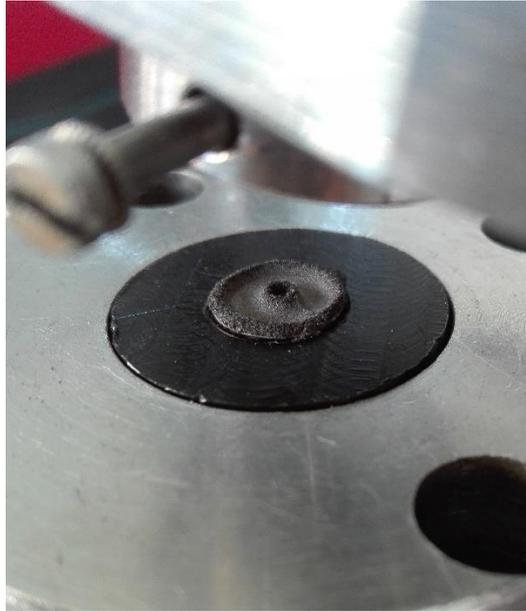


Figura 146: Campione di Ti/10% grafene da polveri macinate, dopo 7 minuti di prova al tribometro. Si vede chiaramente il solco formato dall'interazione con il perno.

6. DISCUSSIONE RISULTATI

La sinterizzazione del composito AlSi10 con 10% di grafene non ha portato a risultati incoraggianti, poiché il campione si attacca ai pistoni, e manca di ripetibilità. Inoltre, in alcuni punti del margine ci sono delle difettosità, delle differenze marcate dal punto di vista visivo, poiché presenta delle “macchie” più chiare che attraversano il campione da una parte all’altra in verticale.

I compositi del cobalto, con 5% e 10% di grafene, da polveri miscelate a mano, sono caratterizzati da un alone centrale più scuro. Nel composito Co/5% grafene, da polveri macinate, l’alone è meno visibile, e ha una densità tra 92% e 93% di quella teorica, poiché non è stato possibile ottenere densità superiori.

Il composito del titanio è risultato molto difficile da sinterizzare, nonostante siano stati sviluppati e applicati diversi parametri di macinazione.

Nei compositi con 10% di grafene (con matrici Al 6061 e Co) si è notato una disomogeneità visiva dopo l’estrazione del campione dallo stampo: il grafene si è concentrato nella parte superiore del campione, creando una possibile differenza di concentrazione del rinforzante tra le due facce. Attraverso l’analisi tribologica si è notato però che le due facce presentano valori simili del coefficiente d’attrito (Tabelle 9 e 11).

L’immagine in Figura 147 mostra un ingrandimento della traccia rimasta dopo la prova tribologica su un campione di composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano.

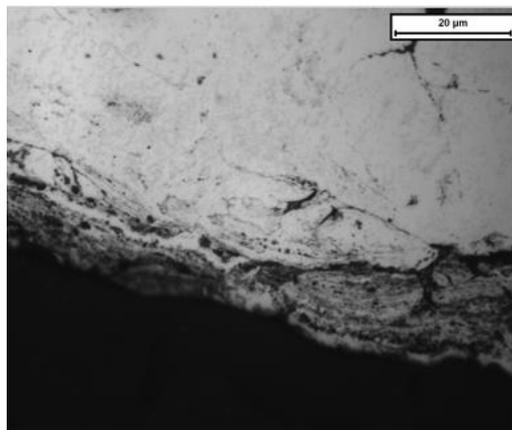


Figura 147: Micrografia ottica a ingrandimento 1000x del composito Al 6061/5% grafene da polveri miscelate a mano relativa a una faccia del campione trattato termicamente T1, in corrispondenza della traccia risultante dalla prova tribometrica.

Si può vedere come lo strato superficiale, spesso circa 10 micron, sia striato rispetto all’interno. Questo può essere dovuto alla presenza di grafene nella zona che, dopo i numerosi passaggi del pin, ha assunto la forma presente.

La prova tribologica ha riportato in alcuni casi valori molto diversi tra loro. Osservando la microstruttura e ripetendo le prove con un terzo campione, sul quale sono state effettuate le prove al tribometro su entrambe le facce, si è ipotizzato l’esistenza di due facce diverse sullo stesso campione.

I campioni con facce diverse si presentano in differenti materiali, e sono caratterizzati dall’aver la faccia superiore diversa dalla faccia inferiore, spesso dal punto di vista della porosità. In alcuni casi una è porosa mentre l’altra non lo è; oppure sono entrambe porose, ma una più dell’altra. In pochi casi si hanno strutture completamente diverse. In altri si hanno le facce simili viste al microscopio ottico, ma presentano comportamenti differenti. Per esempio, si ottengono valori diversi al tribometro.

Questo fenomeno può essere dovuto al comportamento delle polveri durante la sinterizzazione, e più precisamente durante:

- la fase di inserimento delle polveri nello stampo: se le polveri hanno densità diversa e non presentano dei legami tra loro, possono dar luogo a separazione, durante la quale le polveri leggere rimangono in superficie, mentre quelle pesanti si accumulano sul fondo. In questo modo si può avere un gradiente di concentrazione, con conseguente disomogeneità;
- la scarica: essendo un processo molto rapido, non viene svolto in condizioni di stabilità, ma si creano delle condizioni metastabili. Non è ancora chiaro, nei suoi stadi, il processo che porta alla sinterizzazione delle polveri, poiché si raggiungono, per effetto Joule, temperature che possono essere anche oltre 700°C [42], ma successivamente il sinterizzato si raffredda velocemente, in pochi secondi, senza un mantenimento in temperatura. Durante tale fase le polveri si possono riarrangiare, portando a differenze tra la parte superiore e la parte inferiore del campione.

Uno studio più approfondito potrebbe aiutare a comprendere se è presente una correlazione tra la posizione della faccia con la porosità, vale a dire se la porosità si presenta sempre sulla stessa faccia del campione, oppure se è influenzata dai parametri di sinterizzazione. Questa informazione risulterebbe utile da tenere in considerazione per la produzione di componenti antiattrito, poiché il componente stesso presenterebbe un comportamento diverso a seconda dei parametri di sinterizzazione.

Analizzando lo studio pubblicato da [74], non si può fare a meno di confrontare le microstrutture ottenute dallo studio, con quelle ottenute dal presente lavoro riguardo all'Al 6061, e notare una certa somiglianza tra i due casi. La grande differenza tra i due studi è che nel caso citato la matrice viene portata a fusione e poi raffreddata alle diverse velocità di raffreddamento, mentre durante la sinterizzazione le polveri raggiungono temperature più basse.

Osservazioni dopo i trattamenti termici

I campioni non si sono ossidati in maniera significativa, se non in alcuni punti, perché le temperature raggiunte non sono state elevate. In particolare, la lega di alluminio Al 6061 presenta una zona ossidata.

Un fenomeno inaspettato è avvenuto durante la tempra successiva allo stadio di solubilizzazione, nel momento di immersione in acqua dei campioni di Al 6061/5% grafene e di Al 6061/10% grafene, entrambi miscelati a mano: hanno perso una piccola quantità di grafene. Questo può essere dovuto al fatto che la matrice e il rinforzante non abbiano creato un legame abbastanza forte da non staccarsi durante lo shock termico della tempra. Questo fenomeno non è stato osservato nel caso della lega di Al 7075.

Inoltre, ci sono due campioni, i compositi Al 6061/5% grafene e Al 7075/5% grafene, entrambi da polveri macinate, che sono diventati dorati in seguito a trattamento termico T1 (solubilizzazione e precipitazione). La spiegazione si può trovare analizzando gli stadi che presentano in comune, a partire dalla processazione delle polveri. Avendo subito entrambi una fase di macinazione delle polveri, mentre gli altri compositi delle due matrici non l'hanno avuta, porta a supporre una modifica della struttura delle polveri rispetto alla matrice. L'analisi metallografica non ha riportato cambiamenti significativi, quindi la variazione potrebbe essere a livello della distribuzione di grafene all'interno del campione, oppure un'ossidazione avvenuta durante il trattamento termico



Figura 148: Campione di Al 6061/5% grafene, da polveri macinate, dopo trattamento termico T1. Si vede chiaramente la doratura superficiale.

Confronto CoF tra la lega di partenza e i compositi realizzati

Tabella 3: Confronto del CoF tra la matrice e i relativi compositi per le facce non lucidate. Le caselle con * sono relative a compositi con concentrazioni diverse rispetto a quanto indicato dalla prima riga.

materiale	lega	Composito 5% grafene macinato	Composito 5% grafene miscelato a mano	Composito 10% grafene miscelato a mano
Astaloy 85Mo	0,17		0,06	
AISI 316L	0,64		0,04*	
AlSi10	0,61	0,17*	Facce diverse (0,07 e 0,61) *	
Al 6061	0,7	0,59	Facce diverse (0,14 e 0,76)	0,05
Al 7075	0,59	0,61	Facce diverse (0,1 e 0,61)	
Inconel 625	0,69	0,33	Facce diverse (0,04 e 0,67)	
Cobalto	0,45	0,49	0,04	0,02

Acciaio 316L:

Per quanto riguarda il 316L si ha un netto miglioramento del coefficiente d'attrito con il composito, passando da 0,64 a 0,04. Purtroppo, in questo caso si ha il valore di una sola faccia del composito, che può essere diverso da quello dell'altra. La mancanza di campioni ha impedito però ulteriori verifiche. Il miglioramento è stato meno marcato nel caso della faccia lucidata, che è passata da 0,67 a 0,53, ma poiché la lucidatura può essere influenzata dalla profondità di lucidatura (la microstruttura può essere diversa tra cuore e superficie, quindi con un gradiente di concentrazione dal bordo al centro del campione), questo dato è più oscillante rispetto ai dati delle facce non lucidate.

Acciaio Astaloy 85Mo:

Questo acciaio presenta già di per sé un valore relativamente basso del coefficiente d'attrito, sia non lucidato che lucidato (0,17 e 0,3 rispettivamente), e anche in questo caso con il composito si ha un miglioramento in entrambi i casi (diventano 0,06 e 0,11 rispettivamente). La mancanza di campioni di lega iniziale ha impedito di effettuare l'analisi su entrambe le facce della stessa.

C'è da considerare anche che la quantità di additivo nei due acciai è diversa, 2% per il 316L e 4% per l'Astaloy 85Mo. Quindi nonostante nel primo ci sia meno grafene, il valore del coefficiente d'attrito è perfettamente comparabile con il secondo (per quanto riguarda la condizione di non lucidatura).

AlSi10:

La lega di partenza presenta un coefficiente d'attrito di 0,61 mentre il composito macinato con 10% di grafene ha un valore di 0,17. Questo è un miglioramento notevole dal punto di vista tribologico, che si può vedere anche nel caso dell'usura. Il composito con 4% grafene miscelato a mano presenta invece le due facce diverse, con valori di CoF differenti: una ha 0,61 mentre l'altra ha 0,07. In questo caso quindi il comportamento dipende dalla faccia che viene utilizzata per la prova o nell'applicazione desiderata.

Per quanto riguarda le facce lucidate, si ha un leggero miglioramento nel caso del composito macinato con 10% di grafene, passando da 0,64 a 0,34, per poi subire un aumento nel caso del composito miscelato a mano fino a un valore di 0,68.

Al 6061:

Tra la lega e il composito macinato con 5% di grafene non si ha un netto miglioramento del coefficiente d'attrito, poiché passa da 0,68 a 0,59. Il composito miscelato a mano con 5% grafene presenta facce diverse (0,14 e 0,76). Il composito miscelato a mano con 10% di grafene ha invece un coefficiente d'attrito molto basso (0,05), quindi apporta un miglioramento notevole. Nel caso del campione da polveri macinate, l'usura è inferiore a quella della matrice, mentre è maggiore nei compositi da polveri miscelate a mano.

Le facce lucidate presentano tutte valori simili, intorno a 0,7 sia nel caso della lega di partenza che dei compositi. Questo può voler dire che durante la lucidatura si rimuove lo strato di grafene in superficie, esponendo una superficie con minor quantità di grafene, oppure può aver reagito con la matrice durante la scarica.

Per quanto riguarda i campioni che hanno subito trattamenti termici:

- Il trattamento T1 (solubilizzazione e precipitazione) non ha portato a miglioramenti del coefficiente d'attrito tra la lega di partenza e i 3 compositi. Tutti presentano valori intorno a 0,68.
- Il trattamento T2 (precipitazione) aiuta a ridurre leggermente il coefficiente d'attrito tra la lega e il composito a partire da polveri macinate, da 0,67 a 0,53. Ma la riduzione più significativa si ha con il composito con 10% di grafene a partire da polveri miscelate a mano arrivando fino ad un valore di 0,1. Il composito con 5% di grafene, da polveri miscelate a mano, presenta facce diverse, 0,79 e 0,13 di coefficiente d'attrito.

Al 7075:

La lega e il composito con 5% di grafene con le polveri macinate mostrano valori alti e analoghi del coefficiente d'attrito, circa 0,6, mentre il composito con le polveri miscelate a mano alla stessa concentrazione presenta facce diverse, di conseguenza valori diversi di CoF: 0,1 e 0,61. Quindi in pratica solo una faccia porta a miglioramenti del coefficiente d'attrito. I tre campioni presentano le facce lucidate con valori alti, con una leggera diminuzione tra la lega e i compositi (0,68 la prima e 0,56 i secondi). L'usura diminuisce leggermente nei compositi.

I campioni trattati termicamente hanno mostrato dei valori simili tra i due trattamenti termici: la lega e il composito con 5% grafene, prodotto a partire da polveri macinate, hanno un coefficiente d'attrito di circa 0,54, mentre il composito con polveri miscelate a mano con grafene al 5% presenta facce diverse, di cui una ha coefficiente d'attrito di 0,06 e l'altra di 0,6. Presentano quindi lo stesso andamento dei campioni non trattati.

Inconel 625:

Riguardo la matrice di nichel, il composito macinato con 5% di grafene porta a un miglioramento da 0,69 a 0,33 del coefficiente d'attrito. Ma il composito da polveri miscelate a mano con 5% di rinforzante presenta due facce diverse, una con un valore di 0,04 e l'altra di 0,67. Anche in questo caso quindi solo una delle due facce porta a miglioramenti del coefficiente d'attrito. Le facce lucidate dei tre materiali coinvolti hanno invece valori molto simili, compreso tra 0,71 e 0,8.

L'usura diminuisce nel caso dei compositi, dimezzandosi.

Cobalto:

Si ha riduzione del coefficiente d'attrito solo nel caso dei compositi a partire da polveri miscelate a mano, sia al 5% che al 10% di grafene. In entrambi i casi i valori sono vicini allo zero, più precisamente 0,03, partendo da un coefficiente d'attrito della sola matrice di 0,45. Il composito prodotto con polveri macinate con il 5% di additivo ha un valore analogo alla matrice (0,47).

Per quanto riguarda il coefficiente d'attrito delle facce lucidate, non si ha una variazione significativa, se non un peggioramento nel caso dei compositi con 5% di grafene, sia a partire da polveri macinate che miscelate.

Confronto CoF tra le facce lucidate e non lucidate

Per quanto riguarda il confronto tra le facce dei campioni non lucidati e lucidati, si può affermare che la lucidatura fino alla carta P1000, che porta a una rugosità superficiale sotto a 10 micron, non aiuta ad ottenere un coefficiente d'attrito più basso del valore che si ottiene con il campione non lavorato.

Nell'ipotesi di una lavorazione necessaria, è da considerare quindi la perdita dei benefici ottenuti dal grafene nelle zone sottoposte a lavorazioni.

Confronto CoF tra pre e post TT

Tabella 4: Confronto CoF prima e dopo i trattamenti termici

materiale	Pre-TT	Post-T1	Post-T2
Al 6061	0,7	0,67	0,67
Al 6061/5% grafene macinato	0,59	0,64	0,53
Al 6061/5% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,14 e 0,76)	0,74	Facce diverse (0,13 e 0,79)
Al 6061/10% grafene miscelato a mano	0,05	0,69	0,1
Al 7075	0,59	0,54	0,56
Al 7075/5% grafene macinato	0,62	0,53	0,54
Al 7075/5% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,1 e 0,61)	Facce diverse (0,05 e 0,63)	Facce diverse (0,06 e 0,55)

Al 6061:

Per quanto riguarda la lega Al 6061, i trattamenti termici hanno avuto effetti diversi:

- T1: si ottiene un effetto di omogeneità tra la lega di partenza e i diversi compositi, poiché si ottiene un valore medio del coefficiente d'attrito di circa 0,68.
- T2: i valori che si ottengono sono molto simili ai campioni non trattati, con lo stesso identico andamento.

Per questa lega quindi non è conveniente applicare un trattamento termico con il solo fine di migliorare il comportamento tribologico del materiale. In base alle analisi effettuate, un trattamento termico comporta solo un ulteriore costo al processo, senza nessun vantaggio ma, al contrario, si può avere un peggioramento del comportamento ad attrito.

Ulteriori analisi potrebbero aiutare a capire se si ha un miglioramento dal punto di vista meccanico applicando uno dei due trattamenti, ma non sono stati affrontati durante questo lavoro.

Al 7075:

Nel caso della lega Al 7075, entrambi i trattamenti termici portano agli stessi risultati: il coefficiente d'attrito tra i campioni non trattati e quelli trattati è molto simile, con una leggera riduzione, ma la differenza non è maggiore di 0,1 tra le due tipologie.

Confronto CoF tra compositi, da polveri miscelate a mano, con 5 o 10% di grafene

Tabella 5: Confronto CoF e usura tra i compositi con 5% e 10% di grafene.

Matrice	CoF composito con 5% grafene	ΔV [mm³] composito con 5% grafene	CoF composito con 10% grafene	ΔV [mm³] composito con 10% grafene
Al 6061	Facce diverse (0,14 e 0,76)	0,79	0,05	0,21
Co	0,04	0,02	0,02	0,06

Compositi Al 6061:

Il composito con 10% di grafene presenta un coefficiente d'attrito più basso rispetto al composito al 5% di rinforzante. Inoltre, quest'ultimo ha le facce diverse, con valori molto diversi, mentre il composito a più alta concentrazione ha entrambe le facce molto simili tra loro. L'usura si riduce anch'essa all'aumentare della concentrazione.

Compositi cobalto:

I due valori del coefficiente d'attrito sono molto simili tra loro, senza un miglioramento apprezzabile nel campione a maggior concentrazione. Può essere dovuto al fatto che il valore è già basso, vicino al limite. Si nota tuttavia un comportamento non atteso: una maggiore usura con il composito a più alta concentrazione di rinforzante.

Nonostante la differenza visiva nei campioni con 10% di rinforzante tra le due facce, i CoF sono stati simili. È da considerare il fatto che il valore del coefficiente d'attrito è già basso, quasi al limite, nei compositi con 5% di grafene. Risulta quindi difficile ottenere valori ulteriormente più bassi.

Si ipotizza quindi una considerazione utile per studi successivi: nell'Al 6061 la concentrazione ottimale affinché si abbiano le facce uguali e con un coefficiente d'attrito molto basso è compresa tra 5 e 10%. Per quanto riguarda il cobalto invece la concentrazione ottimale potrebbe essere anche inferiore al 5%.

Confronto tra CoF e usura

Questo confronto può essere effettuato solo a titolo informativo e qualitativo, perché i numeri in gioco sono molto piccoli, con un errore relativo molto elevato.

L'acciaio a basso tenore di carbonio e relativo composito hanno CoF bassi e usura bassa.

Il 316L e relativo composito ha un tasso d'usura molto basso, anche quando i coefficienti sono medio/alti.

Per quanto riguarda l'alluminio, in generale, si è notato che non si ha tanta perdita di materiale, ma la prova al tribometro lascia solchi notevoli sulla superficie del materiale. Quindi, essendo l'alluminio duttile, si ha un fenomeno di "aratura". In particolare, l'alluminio puro si usura facilmente, con perdita di materiale maggiore rispetto alle leghe studiate. I compositi di AlSi10 si usurano in funzione del coefficiente d'attrito che sviluppano con il perno dello strumento.

La matrice Al 6061 prima del trattamento termico si comporta in maniera un po' insolita: la lega pura e il composito da polveri macinate si usurano in funzione del coefficiente d'attrito, mentre il composito da polveri miscelate a mano, con il 5% di grafene, si usura facilmente anche quando il coefficiente è basso. Dopo il trattamento termico invece non c'è correlazione tra l'usura e il coefficiente d'attrito, con casi in cui, ad esempio, si ha usura maggiore anche con minori coefficienti d'attrito.

La matrice di Al 7075 prima del trattamento termico si comporta in maniera analoga all'AlSi10. Dopo il trattamento termico invece l'usura non dipende dal tipo di materiale, che sia lega o composito, ma tutti i campioni presentano usura bassa.

L'usura del cobalto è poco influenzata dal CoF, poiché grandi variazioni del coefficiente d'attrito portano a piccole variazioni dell'usura. Infatti, anche valori intorno a 0,5 non usurano il materiale in maniera particolare.

In valori assoluti, il cobalto è la matrice che si usura meno, insieme agli acciai. Il nichel si usura in quantità leggermente superiore, mentre le leghe di alluminio sono quelle con il comportamento a usura peggiore di tutti.

Confronto tra CoF e durezza

Tabella 6: Confronto tra il coefficiente d'attrito e la durezza.

materiale	CoF	HV 0,2 medio	HV 0,2 faccia
ACCIAI			
Astaloy 85Mo/5% grafene miscelato a mano	0,06	128,7	127
316L	0,64	189,3	228,5
316L/2% grafene miscelato a mano	0,04	226,2	133
LEGHE ALLUMINIO			
AlSi10	0,61	79,1	72,2
AlSi10/10% grafene macinato	0,17	85,9	48

materiale	CoF	HV 0,2 medio	HV 0,2 faccia
AlSi10/4% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,07 e 0,61)	77,8	74,1
Al 6061	0,7	39,8	40,8
Al 6061/5% grafene macinato	0,59	152,6	183,6
Al 6061/5% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,14 e 0,76)	43,7	28,5
Al 6061/10% grafene miscelato a mano	0,05	35,4	34
Al 7075	0,59	94,5	113,4
Al 7075/5% grafene macinato	0,62	201,6	166,8
Al 7075/5% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,1 e 0,61)	77,5	50,9
LEGA NICHEL			
Inconel 625	0,69	286,3	309,2
Inconel 625/5% grafene macinato	0,33	461,7	760,5
Inconel 625/5% grafene miscelato a mano	Facce diverse (0,04 e 0,67)	387,5	382,3
COBALTO			
Co	0,45	222,9	297,9
Co/5% grafene macinato	0,49	320,5	520
Co/5% grafene miscelato a mano	0,04	264,2	219,8
Co/10% grafene miscelato a mano	0,02	233,8	199,3

In base ai valori in Tabella 6, si può notare che non è presente nessuna correlazione tra il coefficiente d'attrito e la durezza. È possibile che nel caso dei compositi studiati sia predominante l'effetto dato dal grafene, nonostante la durezza sia variabile. L'ipotesi è che il grafene possa accumularsi nei pori presenti alle facce, e venga rilasciato man mano che il materiale si consuma, come avviene nelle boccole autolubrificanti citate all'inizio.

Confronto della durezza all'interno del componente

Nell'AlSi10 il composito miscelato risulta quello con le facce più dure rispetto al centro e al bordo laterale, mentre nella lega e nel macinato risulta un andamento contrario, essendo le facce la parte meno dura del campione.

Nella lega di nichel il centro è sempre la parte meno dura. Può essere dovuto al fatto che la parte centrale è quella che si raffredda più lentamente, permettendo un rilascio delle tensioni residue.

Nei compositi del cobalto da polveri miscelate, le facce (superiore e inferiore) sono meno dure rispetto alle altre parti del componente, mentre nella lega e nel composito da polveri macinate sono la parte con durezza più elevata.

Confronto usura tra i compositi

La perdita di massa dei campioni risulta minore nei campioni macinati, tuttavia nei materiali in cui si ha una differenza lieve tra i valori dei compositi non è da escludere la possibilità di un errore strumentale.

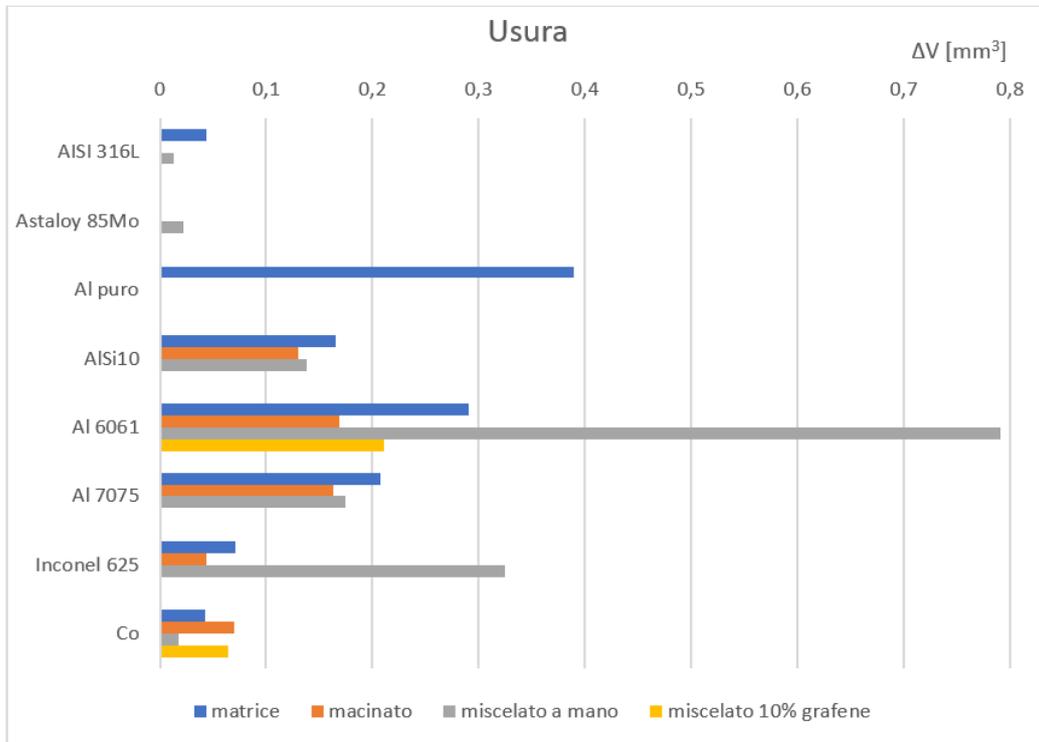


Figura 149: Volume di materiale perso durante la prova tribologica dei compositi.

Ulteriori considerazioni

Secondo [13], il tasso d'usura di un composito con matrice di alluminio AA2124 varia in funzione della concentrazione di grafene, raggiungendo un minimo con il 3%wt di rinforzante all'interno della matrice:

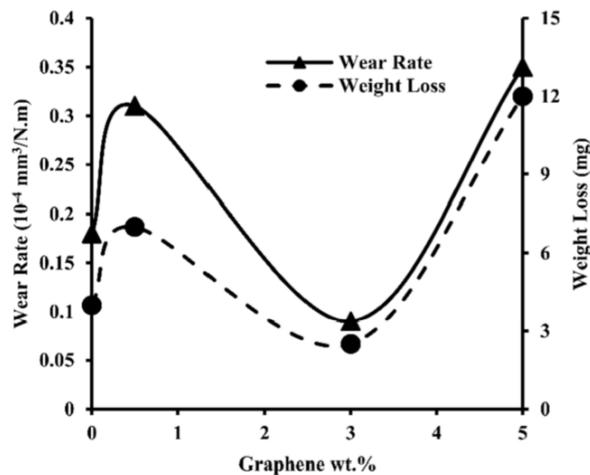


Figura 150: Variazioni del tasso d'usura e della perdita di peso in funzione del contenuto di grafene all'interno di matrici di AA2124 [13].

In base al grafico presente nella Figura 150, sarebbe opportuno effettuare una verifica dell'andamento del tasso d'usura anche con le matrici utilizzate nel presente studio, al fine di poter ridurre il tasso d'usura dei compositi realizzati, ottenendo un miglioramento del comportamento tribologico.

Dallo studio effettuato da [75] si evince che i compositi riportano tutti un miglioramento rispetto alla matrice di partenza. Tuttavia, si può notare che i compositi realizzati durante il presente studio hanno riportato valori del coefficiente d'attrito ancora più bassi. I risultati ottenuti sono quindi perfettamente comparabili con i risultati riportati in letteratura.

Matrix	Filler	Method	Optimal content	Results	
				FC	Wear reduction by
Ni	Graphene	Electroless	5 g/L	0.15 (0.5)	20%
	FRGO	Electroless	3 g/L	0.18 (0.7)	~10 times
Ni ₃ Al	Graphene	Electrobrush	4 mg/L	0.45 (0.7)	~10 times
	Graphene	HT sintering	1 wt%	0.25 (0.75)	~22–25 times
Al	GNP	Electrodeposition	5 g/L	0.05 (0.6)	N/D
	GNP	Metallurgical	0.1 wt%	0.3 (0.33)	~10%
Al6061	Graphene	Friction stir	N/D	0.3 (0.7)	~6 times
Cu	Graphene		22 vol%	0.28 (0.39)	65%
	GO	HT sintering	0.05 vol%	0.6 (0.6)	No changes
Cr	GNS	HT sintering	7.5 vol%	0.16 (0.6)	8 times
	GO	Electrodeposition	1 wt%	0.25 (0.42)	20 times
Co	GO	Electrodeposition	N/D	0.42 (0.47)	~10%
Co	GO	Electrodeposition	N/D	0.32 (0.7)	~2 times

FC stands for friction coefficient. The FC of a bare metal matrix is shown in brackets.

Figura 151: Effetto del grafene sul comportamento tribologico di compositi a matrice metallica [75].

In generale, si può dire che i compositi prodotti a partire da polveri miscelate presentano tutti, almeno per una delle due facce, un valore di coefficiente d'attrito più basso della matrice di partenza. Inoltre, solo gli acciai e il cobalto non presentano facce diverse tra loro, per quanto riguarda il coefficiente d'attrito, mentre le leghe di alluminio e la lega di nichel presentano questa differenza. Si verifica quindi un fenomeno che porta a una diversificazione delle facce nei compositi con 5% di grafene, il che rende più difficoltosa la successiva progettazione dei componenti antiusura.

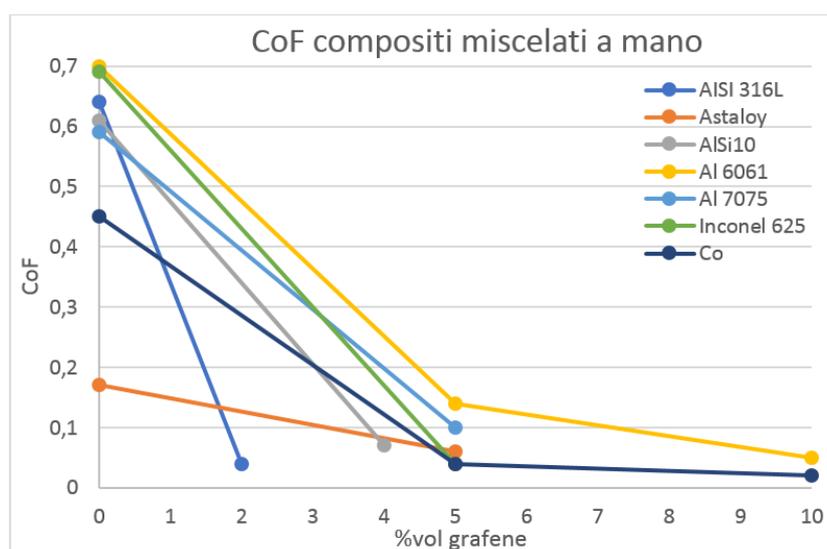


Figura 152: Variazione del coefficiente d'attrito nei compositi da polveri miscelate a mano in funzione della concentrazione di grafene. Nei casi in cui sono presenti facce diverse, viene riportato il valore più basso.

Per quanto riguarda i materiali compositi prodotti a partire da polveri macinate, le matrici di Al 7075 e di cobalto sono quelle che riportano un coefficiente d'attrito leggermente più alto del composito rispetto alla matrice di partenza, mentre per l'AlSi10, l'Al 6061 e l'Inconel 625 si ha una leggera riduzione del coefficiente d'attrito.

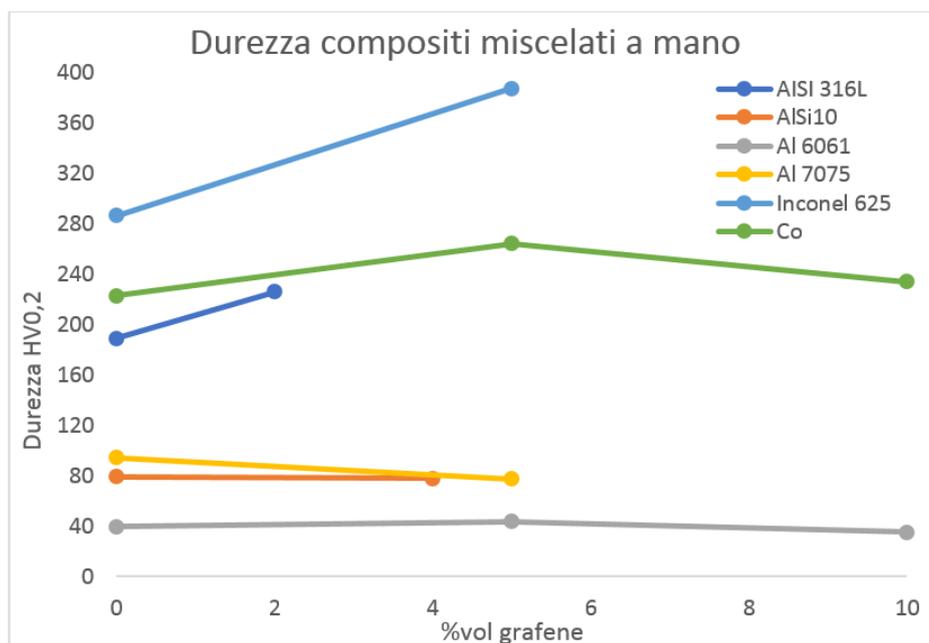


Figura 153: Durezza media dei compositi miscelati a mano in funzione della concentrazione di grafene.

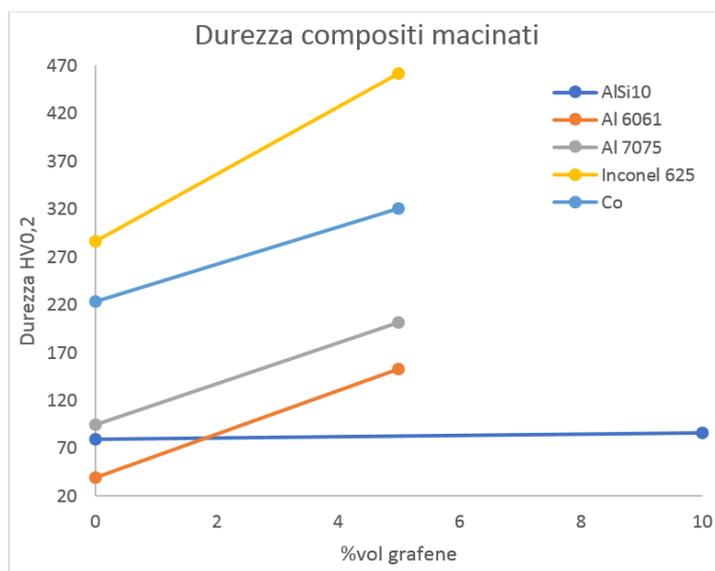


Figura 154: Durezza dei compositi macinati in funzione della concentrazione di grafene.

Dai due grafici in Figura 153 e Figura 154 si può vedere l'andamento della durezza media in funzione della concentrazione di grafene, sia per quanto riguarda i compositi da polveri macinate che quelli da polveri miscelate a mano. I compositi macinati riportano valori più elevati rispetto alla lega di partenza, dovuti alla granulometria inferiore ottenuta durante la macinazione che migliora le proprietà meccaniche, compresa la durezza. Le leghe di alluminio presentano un andamento diverso rispetto agli altri materiali, riportando una diminuzione, seppur leggera, della durezza.

I compositi macinati presentano sempre una microstruttura diversa rispetto alla matrice o al miscelato. Questo andamento è dovuto al fatto che la macinazione porta ad alligazione, omogeneizzazione e variazione delle dimensioni delle particelle iniziali. Conseguentemente, durante il processo si possono creare legami più forti tra le particelle, o anche innescare reazioni che portano a situazioni diverse rispetto a quella iniziale. Durante la sinterizzazione, si hanno quindi comportamenti diversi e microstrutture finali diverse. Il passaggio di miscelazione a mano non fornisce invece energia sufficiente a creare legami o innescare reazioni, tali da modificare la microstruttura delle polveri.

I trattamenti termici effettuati T1 e T2 presentano come risultati microstrutture diverse:

- Il T1 modifica la microstruttura in maniera significativa:
 - o si può passare da due fasi nel campione non trattato a una sola fase;
 - o si può avere una riduzione delle porosità;
 - o si può avere l'eliminazione dei precipitati;
- Il T2 non modifica la microstruttura rispetto al campione non trattato, presentando molte similitudini con quest'ultimo.

La conclusione che si può trarre è che il trattamento T2, durante la solubilizzazione a più alta temperatura, permette il discioglimento dei precipitati, se presenti, e promuove la diffusione degli atomi. Successivamente, con lo stadio di precipitazione, si creano le condizioni per la crescita dei precipitati. Il risultato che ne consegue è una microstruttura diversa, con una porosità inferiore grazie alla diffusione degli atomi. Nel caso del trattamento T2, non si hanno le stesse condizioni della solubilizzazione. Non si modifica quindi la microstruttura del campione, poiché a quelle temperature l'energia fornita non è sufficiente al discioglimento dei precipitati o alla diffusione degli atomi.

Come desiderato, il trattamento termico T1 ha portato a un aumento della durezza del campione, come si può vedere dalla Tabella 7. Il trattamento termico T2 invece non ha portato a miglioramenti, ottenendo risultati analoghi a quelli del campione non trattato. Le due leghe trattate con T1 hanno visto un miglioramento del 43% e 39% della durezza iniziale.

Tabella 7: Durezza leghe di alluminio prima e dopo i trattamenti termici.

materiale	HV pre-TT	HV post-T1	HV post-T2
Al 6061	39,8	56,9	38,9
Al 7075	94,5	131,1	95,4

7. CONCLUSIONI

All'interno di questo lavoro sperimentale sono stati prodotti nuovi materiali autolubrificanti mediante una tecnica di sinterizzazione a scarica capacitiva denominata ESF. Tale tecnica si è dimostrata efficace nella sinterizzazione di diverse leghe metalliche a base: alluminio, ferro, nickel e anche nella sinterizzazione del cobalto puro. L'aggiunta all'interno delle leghe, di quantità di grafene comprese tra il 2 e il 10% ha la principale funzione di ridurre il coefficiente di attrito fungendo al contempo da lubrificante solido in fase di sinterizzazione.

L'obiettivo di questo lavoro è stata la caratterizzazione microstrutturale e tribologica dei materiali compositi prodotti, e la ricerca di correlazioni tra queste proprietà. Due tecniche di incorporamento del grafene nella lega metallica sono state adottate: miscelazione e macinazione. Dai risultati ottenuti si può concludere che la miscelazione manuale sia il metodo più efficace per disperdere il grafene prima della sinterizzazione; i campioni ottenuti da polveri miscelate presentano in tutti i casi una significativa riduzione del coefficiente d'attrito, mentre il processo di macinazione porta risultati significativamente migliori se non in casi isolati (Inconel 625 e AlSi10). Il vantaggio della miscelazione manuale, oltre che nella riduzione del coefficiente di attrito è legato anche ad un contenimento sensibile di tempi e costi di processo.

Considerando le singole famiglie di materiali prodotti e analizzati si può concludere che:

- L'acciaio AISI 316L ha riportato un miglioramento significativo del CoF nel composito, raggiungendo un coefficiente d'attrito pari a 0,04 con l'aggiunta del 2% di grafene. Anche l'usura si è ridotta notevolmente, fino a circa 75% in meno della lega pura. La durezza media è invece aumentata del 19%.
- L'acciaio Astaloy 85Mo presenta un CoF basso senza aggiunta di grafene. Con il grafene si riduce ulteriormente il coefficiente d'attrito.
- Le leghe di alluminio analizzate riportano comportamenti diversi, in particolare le leghe da deformazione plastica (appartenenti alle serie 6xxx e 7xxx) sembrano essere più facilmente sinterizzabili, riportano più significative riduzioni del coefficiente di attrito e mantengono durezze inalterate o leggermente superiori, con l'aggiunta di grafene. L'aggiunta del grafene alla lega AlSi10 ne peggiora la sinterizzazione seppur nel caso di polveri miscelate si sia osservata una riduzione del coefficiente di attrito. Riguardo alla durezza del materiale, essa rimane pressoché costante, sia quella della matrice che del composito. Le leghe Al 6061 e Al 7075 hanno comportamento simile, con la seconda leggermente migliore della prima sia per quanto riguarda la riduzione del CoF che per l'aumento di durezza. I trattamenti termici effettuati non sono stati efficaci, riportando valori del coefficiente d'attrito su livelli confrontabili con quelli del relativo campione non trattato. L'unico miglioramento ottenuto riguarda la durezza di entrambe le leghe, che è aumentata del 43% e 39%, rispettivamente all'Al 6061 e Al 7075, con il trattamento termico di solubilizzazione e precipitazione.
- La superlega di nichel è risultata migliorata dall'aggiunta del grafene, poiché il coefficiente d'attrito si riduce da 0,69 a 0,04 (con una delle due facce). La durezza migliora con entrambi i compositi realizzati, del 61% con il macinato e del 35% con il miscelato a mano.
- Il cobalto riporta una riduzione del coefficiente d'attrito solo nel caso dei compositi miscelati a mano, da 0,45 a 0,04, mentre la durezza aumenta rispetto al metallo puro, a prescindere dalla tecnica di inglobamento del grafene, seppur in modo diverso. Con l'aggiunta del 5% di grafene, il composito miscelato a mano incrementa la durezza del 19% mentre quello macinato la incrementa del 44%.

I compositi macinati riportano tutti un miglioramento della durezza, a eccezione dell'AlSi10, che presenta un valore costante. Invece quelli da polveri miscelate a mano si dividono in due gruppi:

- le leghe di alluminio peggiorano o rimangono costanti con l'aggiunta di grafene
- le altre tre matrici (AISI 316L, Inconel 625 e Co) migliorano la durezza

Dalle analisi effettuate, si può concludere che una lavorazione meccanica delle superfici ha effetti negativi sul coefficiente di attrito presumibilmente a causa di una disomogeneità nella distribuzione del grafene. La produzione di un componente net-shape, peculiarità dell'ESF, renderebbe non necessarie nuove lavorazioni meccaniche o operazioni di finitura.

I materiali analizzati differiscono per composizione e modalità di produzione nella fase di incorporazione del grafene (miscelazione/macinazione). Come osservato nell'esposizione dei risultati sperimentali, l'impiego del grafene come lubrificante solido all'interno di leghe metalliche può essere efficace nella riduzione del coefficiente di attrito in condizioni di puro strisciamento.

Il presente lavoro si è concentrato sullo studio del coefficiente d'attrito delle facce (superiore e inferiore) dei campioni, quelle che vanno a contatto con i punzoni della pressa. C'è da considerare il fatto che il valore potrebbe essere diverso rispetto a quello del bordo laterale. Di conseguenza, i materiali promettenti e le applicazioni potrebbero essere diversi, a seconda se la superficie di lavoro è una delle facce, oppure la circonferenza laterale. La procedura di inglobamento del grafene e successiva sinterizzazione a scarica capacitiva è un metodo sperimentale che ha ancora alcuni punti da consolidare per migliorarne la robustezza e ripetibilità. Studi futuri volti ad indagare le cause alla base delle disomogeneità osservate tra le due facce dei campioni in termini di coefficiente d'attrito, avranno l'obiettivo di rendere il processo più ripetibile e i materiali più omogenei. Tali studi saranno volti a comprendere l'effetto del processo di sinterizzazione ESF nella distribuzione del grafene all'interno del materiale dal punto di vista microstrutturale e metallurgico, studiando la stabilità del sistema ed eventuali tendenze alla formazione di composti tra C e le matrici metalliche. L'applicazione dei compositi realizzati, in applicazioni come materiali antiusura, risulta nel complesso promettente e merita di essere approfondita mediante ulteriori studi sperimentali.

Si delineano quindi materiali diversi a seconda delle necessità:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| - basse velocità di strisciamento | → materiali miscelati a mano |
| - per alte temperature | → Inconel 625, cobalto |
| - per riduzione del peso | → leghe di alluminio |
| - con buone proprietà meccaniche | → acciai, Inconel 625 |
| - con resistenza a corrosione | → Inconel 625, cobalto, AISI 316L |

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Kenneth Holmberg, Ali Erdemir, The impact of tribology on energy use and CO2 emission globally and in combustion engine and electric cars. *Tribology International*, 2019.
- [2] Enciclopedia Treccani, Attrito, <http://www.treccani.it/enciclopedia/attrito/>.
- [3] Wypych, G., Chapter 11: The Coefficient of Friction, in *Handbook of Surface Improvement and Modification*, di George Wypych. 2018.
- [4] Hongxiang Zhai, Zhenying Huang, Instabilities of sliding friction governed by asperity interference mechanisms. *Wear*, 2004.
- [5] Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, Grazyna B. Stachowiak, *Experimental Methods in Tribology*. 2004.
- [6] Shivam Trivedi, Kenneth Lobo and H.S.S. Ramakrishna Matte, Chapter 3: Synthesis, Properties, and Applications of Graphene, in *Fundamentals and sensing applications of 2D materials*, di Chandra Sekhar Rout, Dattatray J. Late Hywel Morgan. 2019.
- [7] Nabil A. Abdel Ghany, Safaa A. Elsherif, Hala T. Handal, *Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. Surfaces and Interfaces*, 2017.
- [8] Hanieh Ghodrati, Reza Ghomashchi, Effect of graphene dispersion and interfacial bonding on the mechanical properties of metal matrix composites: An overview. *FlatChem*, 2019.
- [9] Ray, Sekhar C., Chapter 1: Application and Uses of Graphene, in *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, di Sekhar C. Ray. 2015.
- [10] Yi Huang, Piotr Bazarnik, Diqing Wan, Dan Luo, Pedro Henrique R. Pereira, Malgorzata Lewandowska, Jin Yao, Brian E. Hayden, Terence G. Langdon, The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion. *Acta Materialia*, 2018.
- [11] Zhanyong Zhao, Peikang Bai, R.D.K. Misra, Mengyao Dong, Renguo Guan, Yanjun Li, Jiaoxia Zhang, Le Tan, Jianfeng Gao, Tao Ding, Wenbo Du, Zhanhu Guo, AlSi10Mg alloy nanocomposites reinforced with aluminum-coated graphene: Selective laser melting, interfacial microstructure and property analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.
- [12] R. Guan, Y. Wang, S. Zheng, N. Su, Z. Ji, Z. Liu, Y. An, B. Chen, Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with Ni-coated graphene nanosheets. *Materials Science & Engineering A*, 2019.
- [13] Meysam Tabandeh-Khorshid, P. Ajay Kumap, Emad Omrani, Chngsoo Kim, Pradeep Rohatgi, Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metal-matrix nanocomposites. *Composites Part B*, 2019.
- [14] Jianchao Li, Xuexi Zhang, Lin Geng, Improving graphene distribution and mechanical properties of GNP/Al composites by cold drawing. *Materials and Design*, 2018.
- [15] Yuanyuan Jiang, Zhanqiu Tan, Run Xu, Genlian Fan, Ding-Bang Xiong, Qiang Guo, Yishi Su, Zhiqiang Li, Di Zhang, Tailoring the structure and mechanical properties of graphene nanosheet/aluminum composites by flake powder metallurgy via shift-speed ball milling. *Composites Part A*, 2018.
- [16] P. Ashwath, P. Jeyapandiarajan, M. Anthony Xavier, Rahul verma, Neeraj kumar singh, Varalaxshmi, Heat Treating Studies of Graphene Reinforced Aluminium Metal Matrix Composite. *Materials Today: Proceedings*, 2017.
- [17] Wenshu Yang, Qiqi Zhao, Ling Xin, Jing Qiao, Junyu Zou, Puzhen Shao, Zhenhe Yu, Qiang Zhang, Gaohui Wu, Microstructure and mechanical properties of graphene nanoplates

- reinforced pure Al matrix composites prepared by pressure infiltration method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
- [18] Muhammad Rashad, Fusheng Pan, Zhengwen Yu, Muhammad Asif, Han Lin, Rongjian Pan, Investigation on microstructural, mechanical and electrochemical properties of aluminum composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2015.
- [19] Diana Berman, Ali Erdemir, Anirudha V. Sumant, Reduced wear and friction enabled by graphene layers on sliding steel surfaces in dry nitrogen. *Carbon*, 2013.
- [20] Cogne Acciai Speciali, 440C. <https://www.cogne.com/wp-content/uploads/2014/04/440C.pdf>
- [21] Ajay Mandal, Jitendar Kumar Tiwari, N. Sathish, Avanish Kumar Srivastava, Microstructural and mechanical properties evaluation of graphene reinforced stainless steel composite produced via selective laser melting. *Materials Science & Engineering A*, 2020.
- [22] Zhen Cao, Xudong Wang, Jiongli Li, Yue Wu, Haiping Zhang, Jianqiang Guo, Shengqiang Wang, Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
- [23] L. L. Dong, B. Xiao, Y. Liu, Y. L. Li, Y.Q. Fu, Y.Q. Zhao, Y. S. Zhang, Sintering effect on microstructural evolution and mechanical properties of spark plasma sintered Ti matrix composites reinforced by reduced graphene oxides. *Ceramics International*, 2018.
- [24] L. L. Dong, B. Xiao, L. H. Jin, J. W. Lu, Y. Liu, Y. Q. Fu, Y. Q. Zhao, G. H. Wu, Y. S. Zhang, Mechanisms of simultaneously enhanced strength and ductility of titanium matrix composites reinforced with nanosheets of graphene oxides. *Ceramics Internationals*, 2019.
- [25] Wei Ye, Qianqian Chi, Han Zhou, Peng Gao, Ball-milling preparation of titanium/graphene composites an its enhanced hydrogen storage ability. *Hydrogen Energy*, 2018.
- [26] Hong-chuan Cao, Yi-long Liang, The microstructures and mechanical properties of graphene-reinforced titanium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.
- [27] Lin Wang, Dianlong Wang, Xinchun Hu, Junsheng Zhu, Xiaoshi Liang, Preparation of metallic cobalt-graphene composites with enhanced electrochemical activity. *Electrochimica Acta*, 2012.
- [28] Amirhosein Toosinezhad, Mohammad Alinezhadfar, Soheil Mahdavi, Cobalt/graphene electrodeposits: Characteristics, tribological behavior, and corrosion properties. *Surface & Coatings Technology*, 2020.
- [29] Pingshun Deng, Chengwu Yao, Kai Feng, Xiangxiang Huang, Zhuguo Li, Yuyan Li, Haixing Zhao, Enhanced wear resistance of laser cladded graphene nanoplatelets reinforced Inconel 625 superalloy composite coating. *Surface & Coatings Technology*, 2017.
- [30] SKF. *Catalogo boccole, ralle reggispinta e strisce SKF*. 2010.
- [31] Petean. *Catalogo boccole autolubrificanti*.
- [32] Petean. *Catalogo BOCCOLE AUTOLUBRIFICANTI SINTERIZZATE*. Gennaio 2015.
- [33] Metal Bushings Italia. *Catalogo tecnico boccole autolubrificanti e rilubrificabili*.
- [34] Il Cuscinetto di Gesmundo e Gallizzo. *Catalogo boccole autolubricate*.
- [35] Sidarma S.r.l. *Catalogo Boccole bronzo sinterizzato*.
- [36] Sintertech. *Catalogo self-lubricating bearings*.
- [37] IBINSA. *Catalogo Self-Lubricating Sintered Bearings. CATALOGUE AUG/2019*.

- [38] Boccole Italia S.r.l. Catalogo Boccole a secco autolubrificanti.
- [39] Zanon, M. Tecnologie di produzione di polveri metalliche. 2012 Novembre.
- [40] Fais, A., Fundamental aspects of Capacitor Discharge Sintering. 2008.
- [41] J. R. Groza, A. Zavaliangos, Nanostructured bulk solids by field activated sintering. Reviews on Advanced Materials Science, 2003.
- [42] A. Fais, G. Maizza, Densification of AISI M2 high speed steel by means of capacitor discharge sintering (CDS). Journal of materials processing technology, 2007.
- [43] <https://docplayer.it/52103031-Sinterizzazione-dei-metalli.html>.
- [44] Paolo Scardi, Mirco D'Incau, Matteo Leoni, and Alessandro Fais, Dislocation Configurations in Nanocrystalline FeMo Sintered Components. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2009.
- [45] I. Forno, M. Actis Grande, A. Fais, On the application of Electro-sinter-forging to the sintering of high-karatage gold powders. Gold Bulletin, 2015.
- [46] Fais, A., Processing characteristics and parameters in capacitor discharge sintering. Journal of Materials Processing Technology, 2010.
- [47] Tecnoacciai. Scheda tecnica AISI 316L. <http://tecnoacciai.it/wp-content/uploads/2017/11/acciai-inossidabili-resistenti-alla-corrosione-AISI-316L.pdf>.
- [48] CKV Hoeganaes. Ancorsteel 85 HP. <https://www.gknpm.com/globalassets/downloads/hoeganaes/technical-library/datasheets/datasheets-for-pm-materials/low-alloy-powders/ancorsteel85hp.pdf/>.
- [49] Total Materia. Proprietà del titanio. <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=ProprietaTitanio&LN=IT>.
- [50] il progettista industriale. Titanio: caratteristiche, storia e una curiosità. 2016. <https://www.ilprogettistaindustriale.it/il-titanio-la-storia-le-proprieta-e-una-curiosita/>.
- [51] AZO Materials. Aluminium / Aluminum 6061 Alloy (UNS A96061). 2012. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6636>.
- [52] Comefi Metalli Srl. <https://www.comefimetalli.it/lega7075.asp>.
- [53] Lenntech. Nichel - Ni. <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/ni.htm>.
- [54] LFF Group. INTRODUCTION TO ALLOY 625 - PART 2. 2019. <https://www.lff-group.com/posts/introduction-to-alloy-625-part-2>.
- [55] VDM Metals International GmbH. Datasheet No. 4118: VDM Alloy 625. 2018. www.vdm-metals.com.
- [56] Lenntech. Cobalto - Co. <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/co.htm>.
- [57] Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001.
- [58] M. Ramezani, T. Neitzert, Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Dicembre 2012.
- [59] Azina, C., Diamond-based multimaterials for thermal management applications. Material chemistry. 2017, Tesi di dottorato, Université de Bordeaux.
- [60] Alluminio di Qualità. Catalogo ESTRUSI E LAMINATI IN LEGHE DI ALLUMINIO. <http://www.alluminiodiqualitya.it/wp-content/uploads/2015/03/Catalogo-ALQ-web.pdf>.

- [61] Wei Li, Shuai Li, Jie Liu, Ang Zhang, Yan Zhou, Qingsong Wei, Chunze Yan, Yusheng Shi, Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: Microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism. *Materials Science & Engineering A*, 2016.
- [62] Nesma T. Aboulkhair, Ian Maskery, Chris Tuck, Ian Ashcroft, Nicola M. Everitt, The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment. *Materials Science & Engineering A*, 2016.
- [63] J. Fiocchi, A. Tuissi, P. Bassani, C.A. Biffi, Low temperature annealing dedicated to AlSi10Mg selective laser melting products. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016.
- [64] Le Zhou, Abhishek Mehta, Esin Schulz, Brandon McWilliams, Kyu Cho, Yongho Sohn, Microstructure, precipitates and hardness of selectively laser melted AlSi10Mg alloy before and after heat treatment. *Materials Characterization*, 2018.
- [65] D. F. Hasson, S. M. Hoover, C. R. Crowe, Effect of thermal treatment on the mechanical and toughness properties of extruded SiCw/aluminium 6061 metal matrix composite. *Journal of Materials Science*, 1985.
- [66] R. Clark Jr, B. Coughran, I. Traina, A. Hernandez, T. Scheck, C. Etuk, J. Peters, E.W. Lee, J. Ogren, O.S. Es-Said, On the correlation of mechanical and physical properties of 7075-T6 Al alloy. *Engineering Failure Analysis*, 2004.
- [67] Abdelbary, A., Chapter 7: Methodology of testing in wear, in *Wear of Polymers and Composites*, di Ahmed Abdelbary. 2014.
- [68] Alberto Diaspro, Cesare Usai, *Optical Microscopy*. Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering, 2006.
- [69] G. Sundararajan, M. Roy, *Hardness Testing*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), 2001.
- [70] Carlos E. S. Bernardes, Abhinav Joseph, Manuel E. Minas da Piedade, Some Practical Aspects of Heat Capacity Determination by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, 2020.
- [71] ASM Aluminum 6061-T6; 6061-T651.
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA6061T6>.
- [72] ASM Aluminum 7075-T6; 7075-T651.
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA7075T6>.
- [73] Richard De lasi, Philip N. Adler, Calorimetric studies of 7000 series Aluminum alloys: I. matrix precipitate characterization of 7075. *Metallurgical Transactions A*, 1977.
- [74] B. Benjunior, A.H. Ahmad, Maarof Mohd. Rashidi, M.S. Reza, Effect of Different Cooling Rates Condition on Thermal Profile and Microstructure of Aluminium 6061. *Procedia Engineering*, 2017.
- [75] Penkov, Oleksiy V., Chapter 6 - Graphene-based composites, in *Tribology of Graphene: Simulation Methods, Preparation Methods, and Their Applications*, di Oleksiy V. Penkov. 2020.

APPENDICE

Tabella 8: Coefficiente d'attrito degli acciai e dei relativi compositi

materiale	CoF faccia non lucidata	CoF faccia lucidata	ΔV [mm ³]
AISI 316L	0,635	0,665	0,044
AISI 316L/2% grafene miscelato a mano	0,04	0,53	0,013
Astaloy 85Mo	0,17	0,3	0,000
Astaloy 85Mo/5% grafene miscelato a mano	0,06	0,11	0,022

Tabella 9: Coefficiente d'attrito delle leghe di alluminio e dei relativi compositi

materiale	pre-TT			post-T1		post-T2	
	CoF faccia non lucidata	CoF faccia lucidata	ΔV [mm ³]	CoF faccia non lucidata	ΔV [mm ³]	CoF faccia non lucidata	ΔV [mm ³]
AlSi10	0,614	0,643	0,166	/	/	/	/
AlSi10/4% grafene miscelato a mano	facce diverse (0,065 e 0,605)	0,695	0,138	/	/	/	/
AlSi10/10% grafene macinato	0,167	0,335	0,13	/	/	/	/
Al 6061	0,7	0,775	0,29	0,67	0,1852	0,665	0,2592
Al 6061/5% grafene macinato	0,59	0,655	0,169	0,64	0,113	0,53	0,1507
Al 6061/5% grafene miscelato a mano	facce diverse (0,14 e 0,76)	0,755	0,791	0,735	0,452	facce diverse (0,13 e 0,79)	0,6403
Al 6061/10% grafene miscelato a mano	0,054	profondità diversa? (0,27 e 0,68)	0,211	0,69	0,3831	0,095	0,0958
Al 7075	0,588	0,68	0,208	0,535	0,1246	0,56	0,1779
Al 7075/5% grafene macinato	0,615	0,58	0,163	0,525	0,1087	0,54	0,0906

materiale	pre-TT			post-T1		post-T2	
	CoF faccia non lucidata	CoF faccia lucidata	ΔV [mm ³]	CoF faccia non lucidata	ΔV [mm ³]	CoF faccia non lucidata	ΔV [mm ³]
Al 7075/5% grafene miscelato a mano	facce diverse (0,095 e 0,61)	0,53	0,175	facce diverse (0,05 e 0,63)	0,1087	facce diverse (0,06 e 0,55)	0,1268

Tabella 10: Coefficiente d'attrito dell'Inconel 625 e dei relativi compositi

materiale	CoF faccia non lucidata	CoF faccia lucidata	ΔV [mm ³]
Inconel 625	0,685	0,71	0,0711
Inconel 625/5% grafene macinato	0,33	0,8	0,0432
Inconel 625/5% grafene miscelato a mano	facce diverse (0,035 e 0,665)	0,765	0,3248

Tabella 11: Coefficiente d'attrito del Co e dei relativi compositi

materiale	CoF faccia non lucidata	CoF faccia lucidata	ΔV [mm ³]
Co	0,445	0,395	0,0423
Co/5% grafene macinato	0,485	profondità diversa? (0,53 e 0,79)	0,0703
Co/5% grafene miscelato a mano	0,042	0,495	0,0176
Co/10% grafene miscelato a mano	0,02	0,39	0,0644

Tabella 12: Microdurezza Vickers dei materiali analizzati

materiale	HV 0,2		HV faccia	HV bordo laterale	HV dopo T1	HV dopo T2
	media	dev. Std				
ACCIAI						
ACCIAI						
Astaloy 85Mo/5% grafene miscelato a mano	128,7	± 19,6	127	82,9		
316L	189,3	± 15,4	228,5	153		
316L/2% grafene miscelato a mano	226,2	± 40,6	133	238,4		

materiale	HV 0,2	HV faccia	HV bordo laterale	HV dopo T1	HV dopo T2
LEGHE ALLUMINIO					
AlSi10	79,1 ± 3	72,2	80,6		
AlSi10/10% grafene macinato	85,9 ± 51	48	226,5		
AlSi10/4% grafene miscelato a mano	77,8 ± 10,8	74,1	38,5		
Al 6061	39,8 ± 2,3	40,8	37,4	56,9 ± 12,4	38,9 ± 1,6
Al 6061/5% grafene macinato	152,6 ± 10,1	183,6	169,1		
Al 6061/5% grafene miscelato a mano	43,7 ± 10	28,5	50		
Al 6061/10% grafene miscelato a mano	35,4 ± 2,4	34	32,4		
Al 7075	94,5 ± 45,3	113,4	51,1	131,1 ± 35	95,4 ± 50,2
Al 7075/5% grafene macinato	201,6 ± 16,4	166,8	206,3		
Al 7075/5% grafene miscelato a mano	77,5 ± 33,3	50,9	47,5		
LEGA NICHEL					
Inconel 625	286,3 ± 65,4	309,2	398,1		
Inconel 625/5% grafene macinato	461,7 ± 70,9	760,5	463,7		
Inconel 625/5% grafene miscelato a mano	387,5 ± 72,1	382,3	351,7		
COBALTO					
Co	222,9 ± 21,8	297,9	238,1		
Co/5% grafene macinato	320,5 ± 58,3	520	372,3		
Co/5% grafene miscelato a mano	264,2 ± 20,3	219,8	242,6		
Co/10% grafene miscelato a mano	233,8 ± 37	199,3	230		