

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

«SVILUPPO DI UN METODO DI ANALISI METALLOGRAFICA DELLA LEGA Pb-Sn»

Tutor universitario: Prof. Durante Christian

Padova, 22/11/2022

Laureando: *Boscarin Francesco*

1192643

Durante il mio periodo di tirocinio presso Fiamm Energy Technology SPA il mio lavoro può essere suddiviso in due parti:

- 1) Una parte in cui ho realizzato dei documenti al computer utili alla parte di ricerca come istruzioni operative di viscosimetro, microscopio ottico e analisi metallografica o altri documenti utili all'organizzazione del lavoro, ad esempio la Tabella degli attacchi chimici.
- 2) Una parte di laboratorio affiancato a una ricercatrice di Fiamm finalizzata a sviluppare un metodo riproducibile per l'analisi metallografica dei nuovi lamierini in lega di piombo (Pb 98.6 % - Sn 1.4%) introdotti dall'azienda.

I lamierini di piombo sono una parte delle batterie piombo acido, in particolare la base per produrre le griglie in piombo che rappresentano gli elettrodi della batteria composti dalla griglia più una pasta di ossidi di piombo, acido solforico e acqua.

Le batterie piombo acido furono ideate nel 1839 da Gaston Planté e rappresentano le batterie più utilizzate nel settore automobilistico grazie alle loro prestazioni da starter, cioè quando è necessario un breve impulso di potenza come quello all'avvio del motore a combustione, e grazie alla loro resistenza a temperature critiche.

L'implementazione industriale dei nuovi lamierini potrà avvenire solo quando le caratteristiche della struttura cristallina e le relative proprietà meccaniche, chimiche, ecc..., saranno analizzati attraverso dati e grafici rappresentativi del comportamento del materiale.

L'obiettivo principale della ricerca è quello di mettere a punto un metodo di analisi metallografica specifica per la lega di nostro interesse basata sulla disponibilità degli strumenti presenti in laboratorio.

Questo metodo deve risolvere la struttura cristallina dei nuovi lamierini in modo che, in seguito l'analisi al microscopio ottico, il relativo programma di acquisizione sia in grado di riconoscere automaticamente i grani cristallini e calcolarne le dimensioni al fine di produrre un istogramma rappresentativo del comportamento del materiale.

L'introduzione di queste nuove componenti è dovuto alla continua ricerca per migliorare la longevità e l'affidabilità delle batterie.

Le griglie attualmente prodotte variano sia per composizione sia per metodo di produzione rispetto la precedente versione:

- Le precedenti griglie venivano lavorate attraverso un sistema a pressione, detto «expanded», che espande il metallo per formare i fori della griglia. La pressione applicata sulla superficie modifica in modo irreversibile la struttura cristallina ponendo in tensione l'interno del materiale. Ciò rende le griglie più soggette a corrosione la quale ne riduce la durata totale.
- Le nuove griglie vengono prodotte attraverso un processo di taglio, detto «punching». Questo metodo di lavorazione consiste nel tagliare il lamierino attraverso diverse punte che non espandono il metallo ponendo in tensione la struttura interna. L'assenza di tensioni interne garantisce una resistenza a corrosione e meccanica più alta aumentando così la durata delle batterie.

Durante la prima settimana, oltre a produrre i documenti prima citati, ci siamo occupati di selezionare tutte le varianti dei passaggi del metodo di analisi tradizionale allo scopo di trovare l'alternativa più adatta alla lega di nostro interesse.

In particolare sono state prese in considerazione metodi conosciuti specifici per l'analisi del piombo, lubrificanti, panni abrasivi e varie soluzioni d'attacco.

Per orientarci meglio nella scelta delle soluzioni chimiche ho prodotto una Tabella degli attacchi chimici che ci ha permesso di avere una visione più chiara delle soluzioni più promettenti e di prevedere approssimativamente la quantità di test che avremmo dovuto effettuare.

L'analisi metallografica tradizionale esiste ormai da molti anni e viene utilizzato per analizzare la struttura cristallografica dei materiali metallici.

La maggior parte del mio lavoro si è occupato di mettere in pratica questo metodo per implementare sui singoli passaggi dei test con lo scopo di ottimizzare il processo per la lega di nostro interesse.

Il metodo tradizionale si divide in:

- Preparazione dei campioni
- Levigatura
- Lucidatura
- Attacco chimico (non praticato personalmente per ragioni di sicurezza)
- Analisi al microscopio

La lamina di Pb non è isotropa, cioè le proprietà del materiale non sono uguali per ogni punto o direzione nella struttura, a causa delle caratteristiche stesse del materiale e della lavorazione che ha subito.

Per effettuare un'analisi tri-dimensionale, è quindi necessario distinguere tre tipi di campioni in modo da analizzare ogni superficie della lamina: TOP (superficie principale), CD (cross direction) e MD (manufacture direction).

Da una piastra laminata di piombo vengono ritagliati dei campioni di circa 4 cm x 3 cm con delle semplici forbici da elettricista (in modo che l'altezza del campione superi di poco quella del porta-provino).

Si utilizza una resina epossidica costituita da 25 parti in peso di Resina EpoFix e 3 parti di Catalizzatore per inglobare il campione in un porta-provino.

Si fa attenzione che i campioni CD e MD devono essere fissati per mantenere una posizione perpendicolare mentre i TOP vanno posizionati sul fondo.

La solidificazione completa della resina dura circa 16 ore e si posizionano sotto la cappa aspirante. Una volta che la resina si è completamente solidificata, i provini vanno rimossi dal porta-provino.



La fase di levigatura si serve della lappatrice (strumento in foto) per rimuovere gli strati superficiali del campione influenzati dal taglio della forbice e rendere uniforme la superficie.

La lappatrice è composta da un rubinetto regolabile per l'acqua (lubrificante), un piatto rotante in cui vengono posizionate le diverse carte abrasive e una testa rotante porta campioni.

Per ogni campione si utilizzano in tutto 4 carte abrasive (P800, P1200, P2400 e P4000) partendo dalla grana più grossa (P800) a quella più fina (P4000) per 5 minuti ciascuna.

La levigatura con P800 va effettuata da entrambi i lati del provino per evitare che la forza applicata generi un dislivello sul campione, ma solo da uno si procede con tutte le altre. Questo serve a rendere il più possibile omogenea la superficie del provino.



La lucidatura serve come passaggio meccanico finale per rendere la superficie planare, senza graffi o altre deformità.

Si effettua sulla lappatrice utilizzando un panno al posto della carta abrasiva e versando manualmente sulla superficie il lubrificante (sospensione di allumina o silice colloidale, nel nostro caso).

Dev'essere impostata una forza inferiore e un tempo maggiore rispetto la fase di levigatura per non rischiare di rovinare la superficie.

Al termine della lucidatura abbiamo analizzato la superficie lucidata al microscopio per verificarne l'esito e procedere con l'attacco chimico.

Questo passaggio è stato probabilmente il più critico a causa della scarsa ripetibilità del processo: varie problematiche legate allo strumento (approfondirò in seguito) non garantivano sempre una lucidatura ottimale.

Questa è la fase che contraddistingue i campioni finali in quanto il procedimento fino a questo punto è comune a tutti.

L'attacco chimico viene effettuato a step, cioè si suddivide il tempo totale in 2, 3 o 4 intervalli regolari, immergendo completamente il campione in un becher contenente la soluzione.

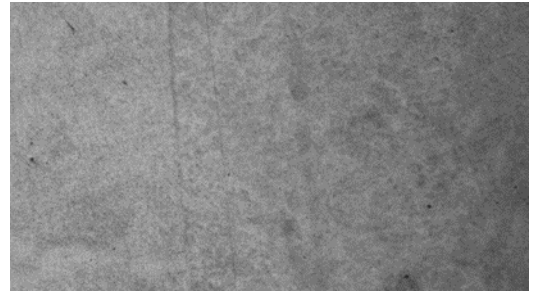
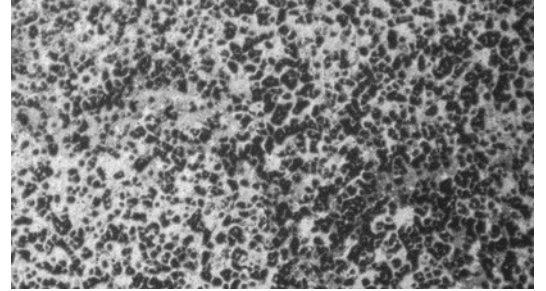
Dopo ogni step, il campione rimosso dalla soluzione va risciacquato con acqua e asciugato con un phon ad aria calda per evitare che sulla superficie rimangano dei residui di soluzione che continuano a reagire con la superficie metallica.

Ogni soluzione è preparata in modo diverso e richiede tempi di reazione diversi (le differenze sono messe in evidenza nella tabella degli attacchi chimici prima citata).

Dopo ogni intervallo di attacco chimico, il campione è stato analizzato per registrare eventuali miglioramenti o peggioramenti.

Durante i test ci siamo accorti di alcuni punti critici che possono influenzare la realizzazione di un processo ripetibile e oggettivo:

- TIPO DI LUCIDANTE: L'allumina è più affidabile della silice in quanto quest'ultima tende ad inglobarsi sulla superficie.
(Di lato è riportato un esempio di lucidatura con silice e uno con allumina)
- DIMENSIONE DELLE PARTICELLE (Silice $0.25 \mu\text{m}$ o $0.04 \mu\text{m}$): Particelle più piccole tendono a rovinare meno la superficie rispetto quelle più grandi le quali si inglobano più facilmente.
- PRESSIONE DEI PISTONI: Il valore di pressione impostabile non è sufficientemente preciso e sensibile per ottenere un'applicazione della forza ottimale oltre al fatto che si deforma il provino stesso.
- TEMPO TRASCORSO TRA LEVIGATURA E ATTACCO CHIMICO: Se non si effettua l'attacco chimico subito dopo la lucidatura, si genera uno strato di ossido sulla superficie che influenza negativamente l'attacco chimico.



Dopo aver preso coscienza dei problemi legati ai vari passaggi e le rispettive possibili cause abbiamo messo in pratica alcune soluzioni per evitare o ridurre gli errori:

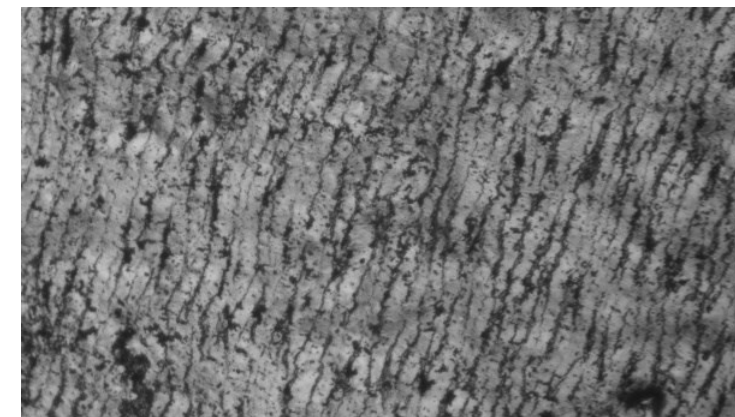
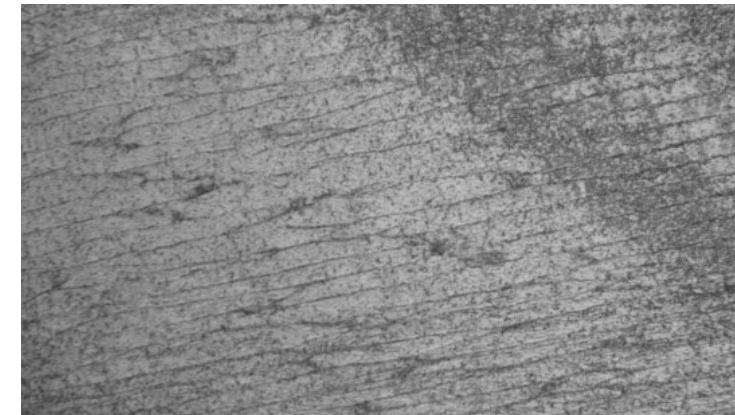
- TIPO DI LUCIDANTE: Visti i risultati deludenti della silice colloidale abbiamo continuato utilizzando la sospensione di allumina per evitare perdite di tempo.
- PRESSIONE DEI PISTONI: Data l'impossibilità di impostare la pressione desiderata, abbiamo cercato di arginare il problema tagliando la «bandiera» dei provini , parte di lamierino che fuoriesce dalla resina e su cui viene applicata la forza dei pistoni, e introducendo un passaggio di levigatura con P800 sulla relativa superficie.
- TEMPO TRASCORSO TRA LEVIGATURA E ATTACCO CHIMICO: Abbiamo operato in modo da svolgere in sequenza la lucidatura e l'attacco chimico lasciando per pochi secondi il campione esposto all'aria e impedendo a priori la formazione dell'ossido.

I risultati ottenuti sono immagini acquisite dal programma correlato al microscopio ottico che mostrano la superficie dei campioni in seguito ai vari intervalli di attacco chimico.

Complessivamente, abbiamo testato le soluzioni 1 (Attacco tradizionale), 2, 3, e 7: le soluzioni 2 e 7 sono state scartate in quanto ritenute poco adatte al nostro scopo a differenza dalla soluzione 1 e 3 che invece hanno riscontrato ottimi risultati utili alla messa a punto del metodo.

Le immagini riportate fanno riferimento ai migliori risultati di attacco chimico su TOP con soluzione tradizionale dopo 2 minuti (sopra) e soluzione 3 dopo 6 secondi (sotto).

La difficoltà maggiore risiede nella risoluzione delle direzioni CD e MD le quali, essendo meno ampie rispetto al TOP, sono più sensibili alle soluzioni d'attacco e sono stati riscontrati risultati poco utili per migliorarne la qualità.



Riassumendo quanto detto, la mia esperienza di tirocinio si è basata sulla ricerca e sviluppo di un nuovo metodo di analisi metallografica specifico per la lega di nostro interesse ma, nonostante il tempo a disposizione e l'organizzazione iniziale, non è stato possibile concludere con successo lo sviluppo di questo metodo perché i risultati ottenuti non sono sufficienti all'implementazione aziendale dei nuovi lamierini.

Aver riscontrato i punti critici descritti precedentemente ha sicuramente rallentato il processo e forse la sostituzione della lappatrice potrebbe risolverne gran parte.

In conclusione, la mia esperienza di tirocinio mi ha permesso di abituarci ad un ambiente come il laboratorio, di familiarizzare con gli strumenti analitici e di imparare cosa significa lavorare in un gruppo con un preciso scopo di ricerca.