

# Correlação entre Microestrutura de Solidificação Unidirecional e Resistência à Corrosão de Ligas Pb-Bi para Componentes de Baterias Ácido-Chumbo

## 1. Introdução

Sabe-se que, tanto a formação macroestrutural quanto a microestrutural no estado bruto de solidificação afetam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, ou seja, as propriedades finais do fundido são dependentes da estrutura solidificada, e, por consequência, dos diversos fatores de processo que as controlam, como o fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação (GARCIA, 2001). Os espaçamentos intercelulares e interdendríticos são parâmetros microestruturais quantitativos que podem ser utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada. Conhecendo-se esses espaçamentos e sua relação com a taxa de resfriamento, podem-se relacionar as propriedades desejadas do material com a taxa de resfriamento aplicada no processo de solidificação. Dessa forma, entender a correlação entre espaçamentos celulares ou dendríticos e propriedades eletroquímicas de ligas utilizadas em baterias pode ser uma contribuição útil para produtores dos componentes de baterias, no sentido da escolha adequada do processo de fundição a ser utilizado, e no intuito de redução de custos e melhoria do desempenho de seus produtos.

## 2. Metodologia

Primeiro, separou-se e cortou-se os metais puros, fez-se o cálculo das massas e a pesagem dos metais puros para produzir as ligas de Pb-1,0% Bi e Pb-2,4% Bi. Em seguida, os metais foram colocados no cadinho de carboneto de silício e levados ao forno tipo mufla para a fundição e homogeneização da liga analisada. Após a fusão e homogeneização da liga, a mesma foi vertida na lingoteira de aço inox, a qual foi colocada em dispositivo de solidificação unidirecional, projetado para que só se extraia calor através da chapa molde, onde é refrigerado pela água.

Após a solidificação, os lingotes obtidos foram seccionados transversalmente ao fluxo de calor, devidamente lixados (lixas de 400 e 600 granas/pol.<sup>2</sup>) e atacados quimicamente em solução aquosa de HNO<sub>3</sub>(3:1) e solução aquosa de molibdato de amônio (6:1) para observação da macroestrutura resultante. Na Figura 1 apresentam-se as macroestruturas das ligas obtidas Pb-1,0% Bi e Pb-2,4% Bi, evidenciando a boa direcionalidade dos grãos no sentido vertical.

As medidas dos parâmetros microestruturais foram realizadas em microscópio óptico (Neophot32) e software Leica Quantimet 500 MC. O método do triângulo foi utilizado para as medidas dos espaçamentos celulares.

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados em uma célula de corrosão, em vidro Pyrex, contendo 500 mL de ácido sulfúrico na concentração de 0,5 mol/L (pH 0,88), em temperatura média de 28° C. Um potenciostato (EG & G Princeton Applied Research, 273 A) acoplado a um analisador de frequência (Solartron 1255) foram utilizados nos ensaios de EIE. Uma lamina de platina (60x10x0,1mm) e eletrodo de calomelano (SCE –Saturated Calomelane Electrode) foram utilizados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho consistiram em amostras da liga Pb-Bi, as quais foram expostas ao eletrólito por uma máscara de 1cm<sup>2</sup> circular que faz a interação amostra/eletrólito. Uma amplitude de 10mV foi utilizada em potencial de circuito aberto com faixa de frequência entre 100mHz e 100 kHz. As amostras para os ensaios foram lixadas até 1200 granas/pol.<sup>2</sup> e lavadas em água destilada. Para estabilização do potencial, as amostras foram posicionadas na célula de corrosão com o eletrólito e depois de 20 minutos iniciaram-se os ensaios.

Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram realizados no mesmo potenciostato utilizando o mesmo conjunto da célula de corrosão, na mesma posição da amostra e imediatamente após o ensaio de EIE. Esses ensaios de polarização utilizaram uma taxa de varredura de 0,2 mV/s em circuito aberto com faixa entre -0,8 V (SCE) e +3 V (SCE).

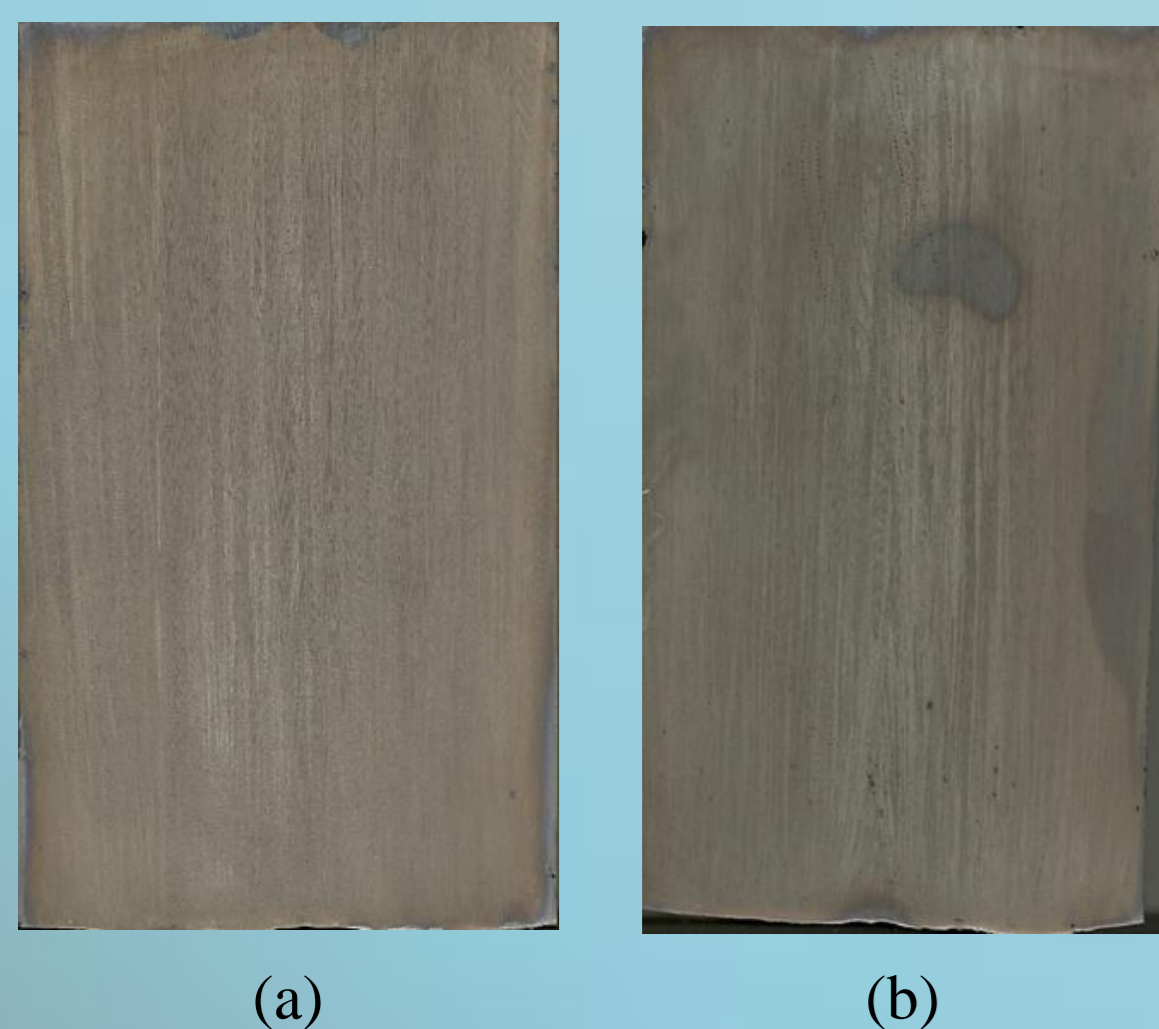


Figura 1. Macroestruturas das ligas obtidas (a) Pb-1,0% Bi e (b) Pb-2,4% Bi

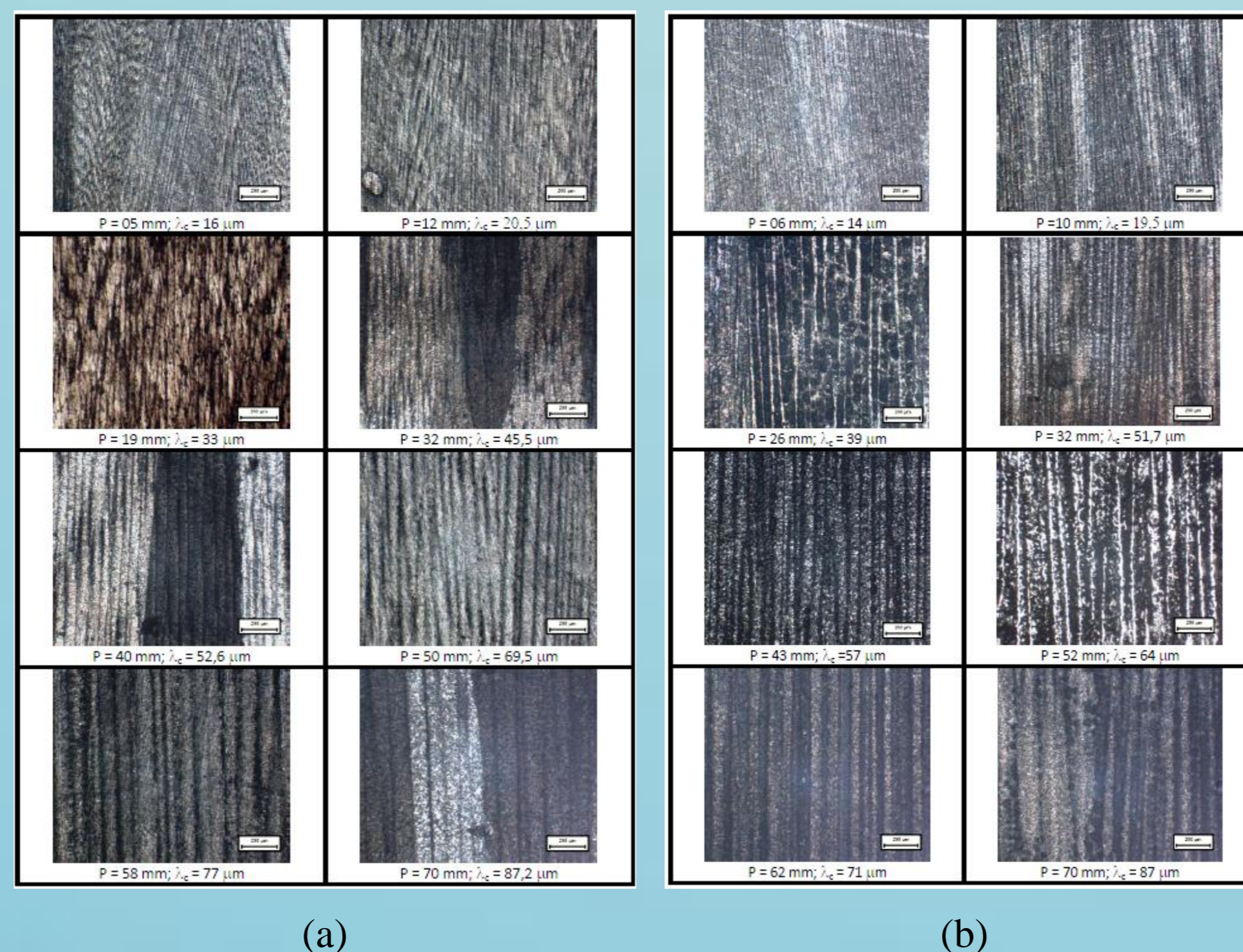


Figura 2. Microestruturas das ligas (a) Pb-1,0% Bi, nas posições de 5 a 70 mm em relação à interface metal/molde e (b) Pb-2,4% Bi, nas posições de 6 a 70 mm em relação à interface metal/molde (aumento óptico utilizado na obtenção das imagens: 50X)

## Referências

- GARCIA, A. – Solidificação: Fundamentos e Aplicações, Ed. da -Unicamp, Campinas, 2001.
- OSÓRIO, W.R., L.C. Peixoto, M.V. Canté, A. Garcia, Electrochim. Acta55 (2010) 4078.
- PEIXOTO, Leandro César de Lorena, Correlação entre Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Ag e Pb-Bi. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2013. 176 p. Dissertação de Doutorado

## 3. Resultados e Discussão

A microestrutura revela-se completamente celular para as ligas Pb-1,0% Bi e Pb-2,4% Bi.

Nas figuras 2(a) e 2(b) apresentam-se, respectivamente para as ligas Pb-1,0% Bi e Pb-2,4% Bi, as microestruturas e espaçamentos celulares obtidos nas seções longitudinais em relação ao eixo do lingote solidificado à várias posições entre 5 e 70 mm a partir da base do lingote. É observado um aumento no espaçamento celular com o aumento da distância à interface metal/molde (base de refrigeração), ou seja, quanto menor a taxa de resfriamento maior o espaçamento celular.

Os diagramas de EIE em Bode e Bode-phase para as amostras das ligas nas diferentes posições analisadas em solução de 0,5M de NaCl em 25 ° C, são apresentados nas figuras 3 (a) e (b). Na Figura 4 (a) e (b) apresentam-se as curvas de polarização potenciodinâmica entre os potenciais -300 mV (SCE) e -800 mV (SCE) para as amostras das ligas Pb-1,0% Bi e Pb-2,4% Bi em três diferentes posições (P1 = 10 mm, P2 = 37 mm e P3 = 67 mm) a partir da base de refrigeração.

Para a liga Pb-Bi mais diluída, percebe-se que a microestrutura mais grosseira propicia melhor resistência à corrosão, o que está associado com a redução dos contornos entre células quando comparado com as amostras com células mais refinadas, uma vez que os contornos são mais susceptíveis à corrosão.

Para a liga Pb-2,4% Bi essa mesma tendência não é observada, sendo que a posição mais distante da base refrigerada apresenta o pior comportamento frente ao fenômeno corrosivo. Isso pode estar associado com uma possível macrossegregação ocorrida nessa liga com maior teor de soluto. Observa-se em geral que a adição de bismuto de 1% para 2,4% aumenta os valores de  $i_{corr}$  quando não há maior segregação de Bismuto.

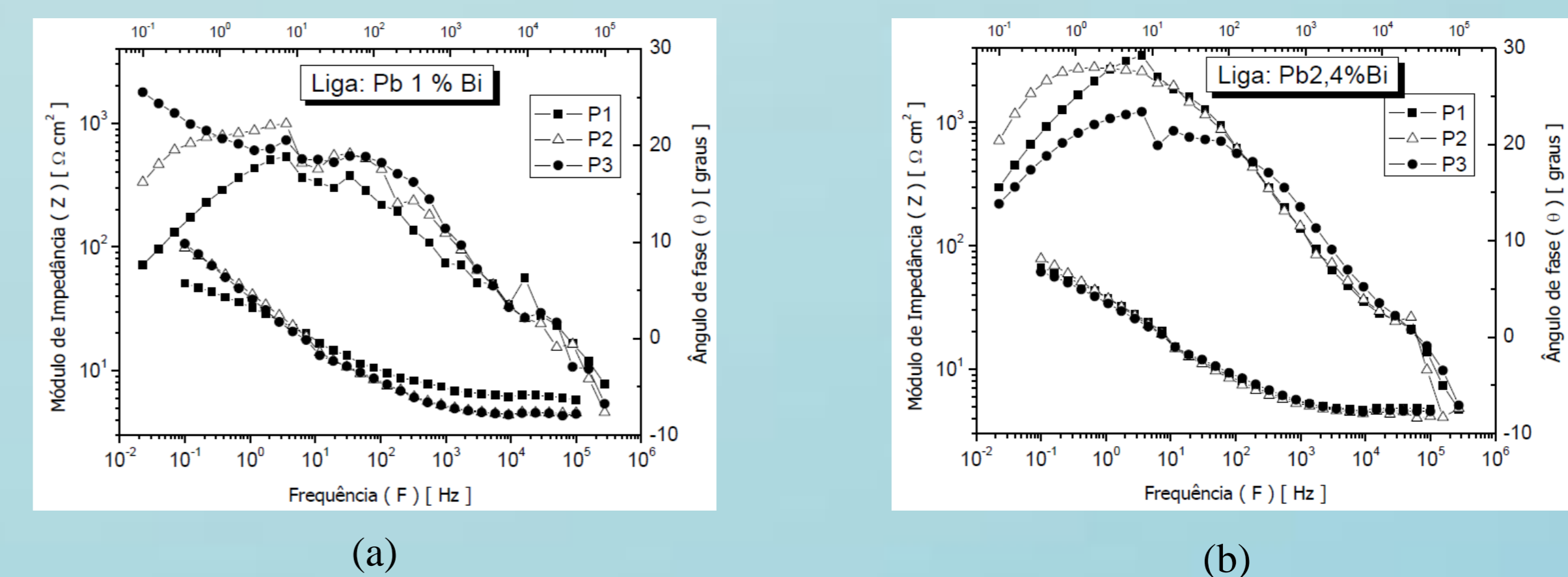


Figura 3. Resultados dos ensaios de EIE com as representações dos diagramas Bode e Bode-Phase para as amostras em três posições específicas da liga Pb-1 % Bi.

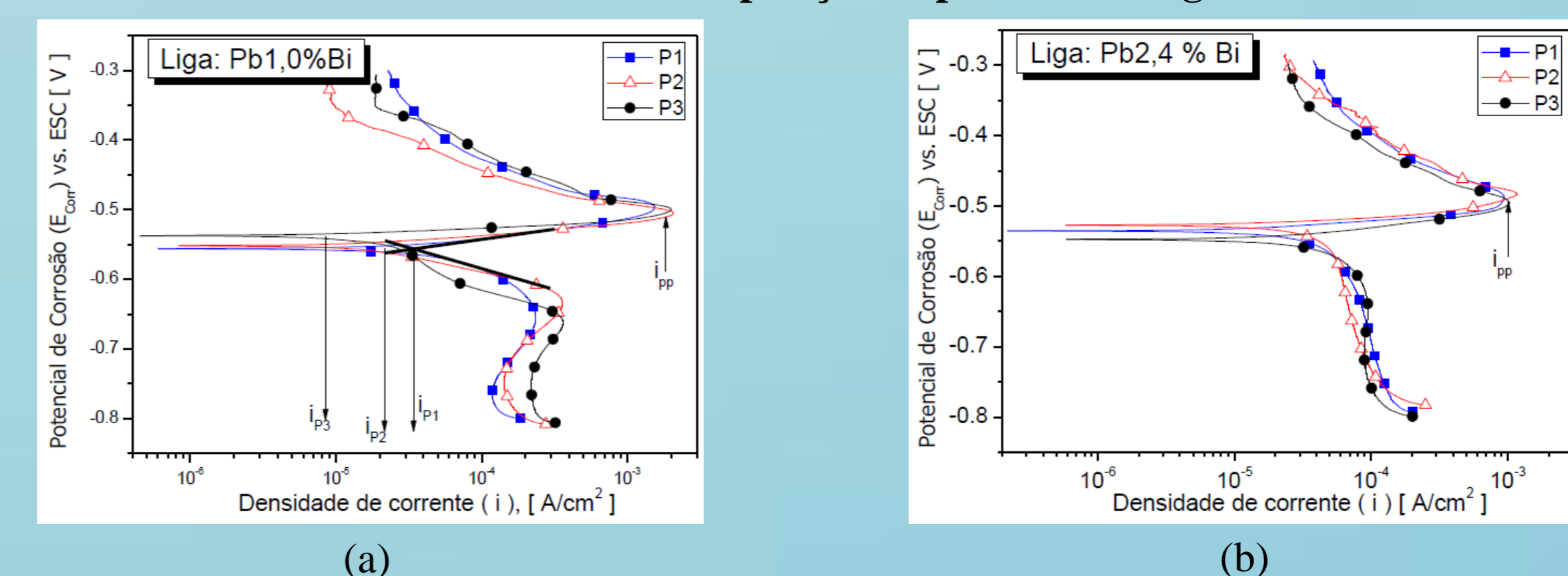


Figura 4. Resultados experimentais das curvas de polarização potenciodinâmica em 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em temperatura ambiente para a liga (1) Pb-1,0%Bi e (2) Pb-2,4%Bi

## 4. Conclusão

Comprovou-se que os espaçamentos celulares diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento.

Conclui-se que, para as ligas Pb-Bi, as estruturas celulares grosseiras tendem a apresentar uma melhor resistência à corrosão que àquelas mais refinadas, contanto que o teor de bismuto não ultrapasse 1,0% (por conta de sua reatividade eletroquímica e possível segregação em contornos de grãos).

Portanto, na utilização de ligas Pb-Bi na linha de produção de componentes de baterias chumbo-ácido, sugere-se que a escolha do processo de fabricação implique em taxas de resfriamento mais baixas, propiciando melhores valores para resistência à corrosão, e por conseguinte, considerável aumento na vida útil do componente.