



**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO NA
MICROESTRUTURA E NA FORMAÇÃO DE DEFEITOS QUE
INTENSIFICAM A CORROSÃO DAS GRADES POSITIVAS DE
Pb-Ca-Sn-Ag USADAS EM BATERIAS AUTOMOTIVAS.**

Claudeir Silva de Oliveira – Doutorando em Ciências dos Materiais - CCEN/UFPE

CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: claudair@demec.ufpe.br

Flamarion Borges Diniz – Ph.D. Laboratório de Eletroquímica – DQF/UFPE

CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: fbd@npd.ufpe.br

Flávio Menezes de Aguiar – D.Sc. Laboratório de Microscopia Eletrônica – DF/UFPE

CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: fma@df.ufpe.br

Rodrigo Barbosa Melo – Eng. Materiais – Pesquisa e Desenvolvimento/BATERIAS MOURA

CEP: 55150-000 – Belo Jardim, PE. E-mail: rodrigob@moura.com.br

RESUMO

Durante a solidificação das grades positivas de Pb-Ca-Sn-Ag podem ocorrer vários defeitos que interferem no desempenho do material. Os principais defeitos são as trincas a quente, vazios, rechupes, inclusões de escória, segregação de elementos de liga, crescimento dos grãos e falta de enchimento da grade. Esses defeitos originam-se devido à utilização de parâmetros do processo de fundição inadequados, sendo também formados pela alteração na composição da liga ou por fatores geométricos. Os defeitos promovem a aceleração da corrosão nos pontos de ocorrência, causando a ruptura da grade em um tempo muito curto. As conseqüências disso são a falha prematura e/ou um baixo desempenho da bateria. Os principais parâmetros de processos que devem ser mantidos sob controle são as temperaturas do cadinho, concha, moldes, temperaturas e vazões de água do sistema de refrigeração dos moldes, e a preparação/aplicação do revestimento dos moldes. As variações microestruturais, os defeitos e a morfologia das grades corroídas foram observadas por Microscopia Ótica e analisadas também por Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS. O trabalho apresenta maneiras de como minimizar esses defeitos, de forma a evitar os efeitos danosos advindos da associação com a corrosão.

Palavras-chaves: ligas de chumbo, solidificação, corrosão, bateria.

1. INTRODUÇÃO

As baterias de chumbo-ácido têm dominado as aplicações no setor automotivo atuando como fonte de energia para a partida do motor/ignição (Starting, Lighting and Ignition – SLI), e alimentação dos diversos aparelhos elétricos instalados no veículo. Ao longo dos anos, os pesquisadores têm se preocupado, principalmente, no desenvolvimento de novas formulações para o material ativo e no emprego de novas ligas para as grades positivas. Os esforços têm sido no sentido de aumentar o desempenho e durabilidade da bateria, tanto em serviço como durante a sua armazenagem. Os desenvolvimentos nesta área têm sido impulsionados pela crescente competitividade entre os fabricantes que almejam oferecer um produto de melhor qualidade e também pela exigência das montadoras que vêm produzindo veículos sofisticados, para atender a um mercado consumidor cada vez mais exigente. Um outro parâmetro que deve ser levado em

consideração refere-se aos prejuízos causados em decorrência da devolução de baterias defeituosas, com reflexos nitidamente negativos para a imagem da empresa junto ao setor automobilístico e ao cliente.

A seleção da composição química da liga e do teor de cada elemento usado na grade positiva é essencial para o desempenho e longevidade da bateria. Uma vez que a concentração de cada um dos elementos de liga tem influência marcante no processo de fabricação da grade, nas suas propriedades metalúrgicas e eletroquímicas, e na viabilidade econômica. Os elementos de ligas mais utilizados nas grades positivas são: cálcio, estanho, selênio, arsênio, antimônio, bário, bismuto e a prata. A maioria das grades fabricadas hoje em dia é baseada em ligas de chumbo com baixo antimônio e ligas de cálcio. Mais recentemente, o alumínio foi adicionado às ligas de chumbo-estanho-cálcio como estabilizador para o cálcio. Adições de estanho às ligas de chumbo tem a função de aumentar a dureza e a resistência mecânica, mas é sobretudo empregado para conferir boa fusibilidade à liga. A adição de prata nas ligas de cálcio possibilitou que as grades positivas aumentassem a resistência à corrosão em temperaturas mais elevadas. Com baixos teores de antimônio ou a não utilização desse elemento foi possível fabricar baterias de baixa ou livre de manutenção.

Os efeitos benéficos que se consegue na liga via adição de um elemento particular são geralmente acompanhados de efeitos colaterais. Por exemplo, embora elementos tais como o antimônio, arsênio e cálcio acentuem a dureza da liga, o fato é que todos estes elementos de liga reduzem a condutividade elétrica do chumbo, significando que o uso dessas adições também resulta em uma redução na eficiência da bateria. Os elementos de liga tais como prata, arsênio e estanho, enquanto intensificam a resistência à corrosão da liga de cálcio, elevam o custo da grade. No andamento das pesquisas e desenvolvimento de novas ligas, é imperativa a necessidade de se determinar uma adequada relação de compromisso entre os benéficos, via adição de elementos de liga, e os seus efeitos colaterais.

Além da influência da composição química na resistência à corrosão, as condições de solidificação da liga no molde exercem influência na microestrutura e na qualidade da grade. Devido aos efeitos gravitacionais (as grades são fundidas em moldes cujo enchimento é feito por ação gravitacional) e a baixíssima solubilidade dos elementos de liga no chumbo no estado sólido, é necessário à utilização de parâmetros de solidificação (temperatura do cadinho, temperatura do molde, temperatura da água de refrigeração, etc.) adequados para que não introduzam na grade segregação de elementos de liga, distribuição não uniforme das fases, trincas, porosidades, vazios, cavidades de contração, superfícies rugosas, variação no tamanho de grão e falta de enchimento da grade. Como as grades de baterias de chumbo-ácido têm a função de sustentação das massas e de condutor da corrente elétrica gerada pelas reações químicas, é de fundamental importância que se produza uma microestrutura final na grade compatível com as propriedades mecânicas e eletroquímicas, aliada às condições de processamento.

No Brasil, os trabalhos de pesquisa na área de metalurgia do chumbo de ligas usadas em baterias são escassos. Existe uma deficiência acentuada de pesquisadores nesta área do conhecimento. A maioria dos trabalhos existentes estar relacionado com o desenvolvimento e controle de novas formulações para os óxidos e com métodos mais aperfeiçoados de formação de placas. Por outro lado, poucos estudos têm sido realizados no entendimento dos mecanismos que afetam a corrosão das grades positivas de baterias de chumbo-ácido, e no controle dos parâmetros de processamento das grades. No Nordeste, mais precisamente em Pernambuco, devido à localização da fábrica de Baterias Moura, situada a uma distância de 180 Km do Recife, várias pesquisas estão sendo realizadas na área de metalurgia do chumbo, de forma contínua e integrada, entre esta empresa e os Departamentos de Química Fundamental e de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco.

No presente trabalho serão abordados os principais aspectos relacionados com os defeitos introduzidos nas grades positivas devido às condições de solidificação inadequadas. Este estudo faz parte de um amplo trabalho de pesquisa e desenvolvimento de ligas de chumbo utilizadas nos diversos componentes de baterias automotivas.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As grades positivas de chumbo, com dimensões 133x96x2 mm, foram obtidas pelo processo de fundição por gravidade utilizando uma fundidora modelo Wirtz 40C. As análises feitas por espectroscopia de absorção atômica, da média de três amostras retiradas da parte superior e inferior da grade mostraram que a liga de chumbo tinha a seguinte composição química: Pb-0,048%Ca-0,58%Sn-0,024Ag-0,018Al. No processo de fundição por gravidade, a liga é fundida em um cadinho, do cadinho a liga escoava para uma concha basculante, e em seguida, o metal líquido é vazado num molde aquecido eletricamente e refrigerado a água. O molde é composto de uma parte fixa e de outra móvel. Após a solidificação, o molde móvel se afasta do molde fixo e a grade é então impulsionada por pinos existentes no molde fixo. O molde móvel, num tempo pré-determinado retorna a sua posição de fechamento com o molde fixo, e o processo recomeça. Bagshaw (1989).

Os defeitos e as microestruturas, apresentadas pelas grades, foram examinados em um microscópio metalográfico Versamet-II, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, Área de Materiais; e também por um microscópio estereoscópio da empresa de Baterias Moura. As amostras dos contornos/filetes das grades foram preparadas pela metalografia convencional (corte em serra de fita, embutimento com resina + endurecedor, lixamento até a grana 1000, polimento com spray de diamante de 3 e 1 μm). As amostras foram atacadas usando como reagente uma solução de 9g de molibdato de amônia e 15 g de ácido cítrico, em 80 ml de H_2O . A morfologia da grade corroída foi observada em um microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Física da UFPE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos itens abaixo serão apresentados e discutidos os principais fatores que contribuem para acelerar o processo corrosivo nas grades positivas de chumbo-cálcio-estanho-prata.

3.1 Influência da Segregação de Elementos de Liga.

Na solidificação da liga de chumbo, pelo processo de fundição por gravidade, contendo cálcio, estanho e prata, ocorre uma acentuada segregação desses elementos. No caso do cálcio, o primeiro material que se solidifica (interior dos subgrãos) possui um teor de Ca mais elevado do que o último (contornos de grãos e subgrãos). De acordo com o diagrama de fase binário Pb-Ca, Fig. (1), uma liga de composição nominal de 0.04%Ca, o cálcio se concentra nos centros das regiões interdendríticas dos subgrãos atingindo um teor de 0.075%Ca, enquanto nos contornos de grãos e subcontornos o teor cai para somente 0.013%Ca.

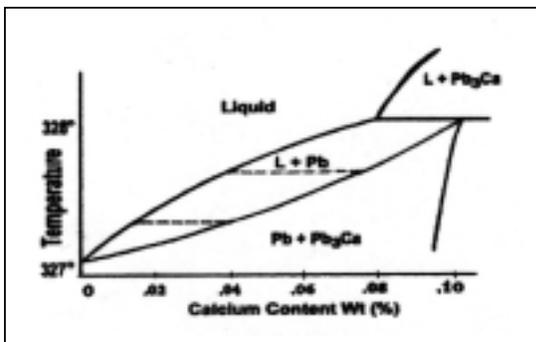


Figura 1. Diagrama de fase Pb-Ca.



Figura 2. Estrutura dendrítica: Liga Pb-Ca

A segregação de cálcio nos centros dendríticos e distantes dos contornos de grãos e interdendríticos, Fig. (2), têm significativo efeito na estabilidade e resistência à corrosão da liga

usada para as grades. A deficiência de cálcio faz com que os contornos de grãos e subgrãos tenham menos resistência mecânica porém mais resistência à corrosão. À medida que aumenta a composição nominal da liga, o teor de cálcio nos contornos de grãos também aumenta, podendo aumentar a taxa de corrosão nos contornos de grãos. A liga pode sofrer mudanças estruturais devido ao movimento dos contornos de grãos de precipitados de cálcio devido à alta segregação de cálcio na liga. O estanho segrega de maneira oposta ao cálcio, durante a solidificação o estanho é altamente deslocado para os contornos de grãos e subgrãos. Para uma liga de 0.5%Ca em composição nominal, é esperada uma segregação de 0.45% nos centros dos subgrãos e, 0.8% nos contornos de grãos ou subgrãos. A prata segrega nos contornos de grãos e subgrãos de forma similar ao estanho formando precipitados intermetálicos resistentes à corrosão nos contornos de grãos. Isto resulta em uma estrutura de grãos resistente à corrosão intergranular. Em grades fundidas por gravidade contendo alto teor de estanho e prata pode formar regiões finais de solidificação de baixo ponto fusão que podem causar trincas durante a fundição. Quanto mais baixa for a taxa de solidificação da liga, maior será a quantidade de prata segregada nos subcontornos interdendríticos e contornos de grãos. O aumento de prata nessas áreas juntamente com o estanho é responsável pela resistência à corrosão de ligas de baixo cálcio (0.03-0.05%Ca). O teor de prata pode atingir valores entre 0.13 e 1.64% nos contornos de grãos e subgrãos para uma liga com composição nominal de prata de 0.030%. O teor de prata acima de 0.035% pode resultar em trincas e fratura nas interseções dos filetes e nos contornos da grade. Por essa razão, o teor de prata em grades fundidas por gravidade deverá ficar na faixa de 0.022 a 0.035%. Lalshmi et al (1998).

Variações na morfologia da estrutura dendrítica da liga Pb-Ca-Sn-Ag podem ocorrer devido a taxas de solidificação diferenciais em determinadas regiões da grade como mostra a Fig. (3). Essas modificações na estrutura contribuem de forma diferenciada para o processo corrosivo de um único grão ou em diferentes partes da grade.

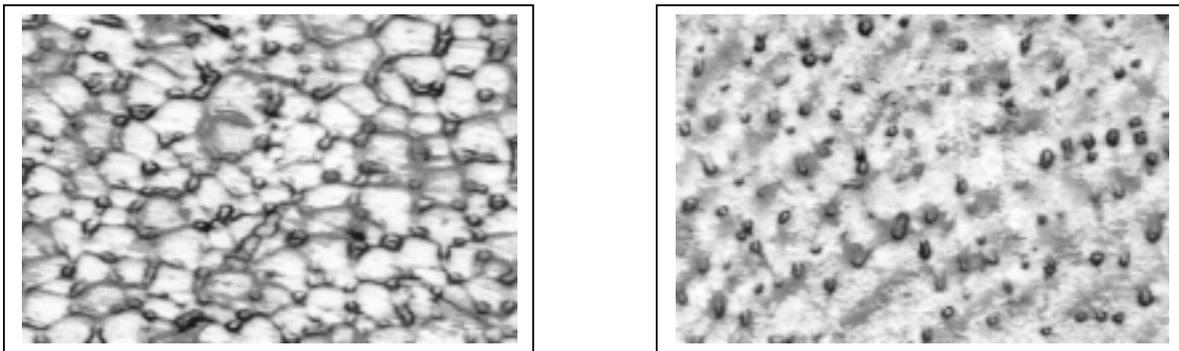


Figura 3 (a e b). Variações morfológicas da estrutura dendrítica da liga Pb-Ca-Sn-Ag. $75\ \mu\text{m}$

3.2 Influência dos Parâmetros de Processamento

Vários defeitos podem ocorrer na grade se os parâmetros do processo de fabricação estiverem fora dos valores adequados para uma determinada composição da liga. Os principais defeitos que contribuem para uma acelerada corrosão são: trincas à quente, vazios internos, rechupes superficiais, estrutura de grãos. Os fatores que devem ser mantidos sob controle para diminuir esses tipos de defeitos estão relacionados com geração de gradientes de temperaturas, em certas partes da grade, devido aos problemas na alimentação do chumbo líquido, aquecimento variável no molde, sistema de resfriamento deficiente e aplicação inadequada, em determinados pontos, do revestimento do molde. Outras causas estão ligadas à composição química da liga, às impurezas e inclusões de escória (borra). Aoki (1988).

Um dos tipos mais graves de defeitos são as trincas a quente que geralmente ocorrem nessas ligas. Elas ocorrem em áreas que ficaram juntas enquanto a liga estava iniciando a solidificação mas que não houve a ligação propriamente dita. Essas trincas podem ser visíveis e atravessar completamente a seção da peça em alguns casos, Fig. (4a), ou ter tamanhos microscópicos, as quais

podem ser mais problemáticas. Por causa da parte inferior do molde encher primeiro, enquanto a liga permanece a uma temperatura elevada, as trincas raramente ocorre nessa região. A região superior da grade é a área mais comum de aparecer esse tipo de trinca. A seção da moldura/filete fica bastante comprometida, pois a ligação fica restrita apenas a uma pequena área Fig. (4b).



Figura 4a. Trinca no contorno superior da grade de Pb-Ca-Sn-Ag. 20x. 400 μm



Figura 4b. Seção trans.da grade de ligação pequena (sup.) e unida (inf.).10x. 800 μm

Na obtenção de grades de chumbo pelo processo convencional (fundição gravitacional) a liga deve permanecer num estado de fluidez alta para que todas as cavidades do molde sejam preenchidas antes do início do resfriamento, de forma a possibilitar que todos os pontos da grade fiquem ligados. As temperaturas: cadinho, linha, concha, molde superior e inferior, devem ter um controle bastante rígido para manter a liga aquecida o suficiente para permitir uma boa ligação dos contornos de grão. Prout (1994). As temperaturas recomendadas para a liga Pb-0,048%Ca-0,58%Sn-0,024Ag-0,018Al são apresentadas na Tab. (1) abaixo.

Tabela (1) Temperaturas (°C) adequadas para o processo de fundição de grades positivas.

Cadinho	Linha	Concha	Molde superior	Molde inferior
480-490	490-500	510-527	180-210	190-230

Uma variação de 20 °C na temperatura da concha é suficiente para causar trincas na grade e quanto mais grossa for a grade, deve-se baixar as temperaturas no molde, pois tem mais volume de material e o calor é retido por mais tempo. Aliado ao controle das temperaturas citadas acima, é importante o controle também do sistema de resfriamento dos moldes, uma vez que ele exerce uma fonte influência na retirada de calor da grade. Uma maneira de uniformizar as temperaturas na parte superior do molde é permite que fluxo de água nessa região tenha sentido contrários. A utilização de água aquecida (63°C) também ajuda a homogeneizar a retirada de calor e fica mais fácil operar os valores de temperaturas dos moldes. A liga analisada neste trabalho foi obtida utilizando-se uma água de resfriamento fria (25 °C) e com uma vazão na parte superior do molde de 12 l/minuto.

Outro item que deve ser levado em consideração diz respeito à regulagem na alimentação de chumbo da concha para o molde. Uma regulagem mal pode ocasionar uma inadequada refrigeração do chumbo, ficando pontos sem uma solidificação adequada, nestes pontos haverá uma probabilidade maior de aparecimento de trincas. A velocidade de produção (grades/min) deve ser definida para garantir um resfriamento adequado, para a grade em questão, com espessura de aproximadamente 1,9 mm, a velocidade de batida dos moldes deve ficar entre 9 e 11 painéis/minuto, ficando a grade dentro do molde por um tempo de aproximadamente 3 segundos.

Todos esses parâmetros, se não controlados, contribuem também para a formação de granulação grosseira, vazios, e cavidades de contração. Uma estrutura de grãos grosseiros contribui para a formação dessas trincas, uma vez que as tensões ficam concentradas nos poucos contornos de grãos, enquanto uma estrutura de grãos pequenos as tensões são distribuídas pelos numerosos contornos. Devido a isto, um refino dos grãos sempre concorre para o controle do problema. Um outro fator

crítico é o teor de cálcio das grades, teor baixo desse elemento favorece o crescimento dos grãos. A Fig. (5) mostra a estrutura grosseira de uma grade positiva.

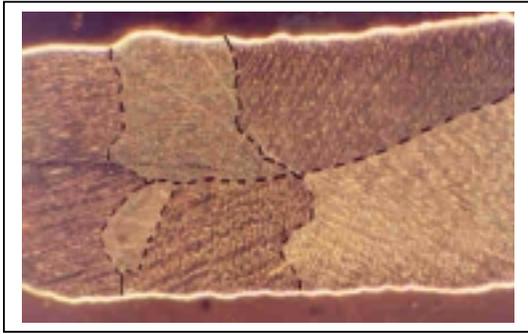


Figura 5. Granulação grosseira da grade positiva de Pb-Ca-Sn-Ag. 30x. 250 μm



Figura 6. Vazios em um contorno lateral da grade. 20x. 400 μm

Os vazios surgem devido à solidificação mais rápida de uma região para outra da grade, levando a falta de material fundido para preencher os espaços. Devido à faixa de solidificação da liga ser muito estreita (3 a 5°C) dependendo da taxa de resfriamento, o tempo de solidificação é baixo, em torno de 3 segundos. Esse tempo não é suficiente para deixar escapar o ar das cavidades do molde após o seu completo enchimento com o chumbo fundido. O resultado disso é o aprisionamento de uma quantidade elevada de ar nos contornos/filetes da grade originando os vazios, Fig. (6). Para amenizar este tipo de defeito, o molde móvel possui barras de ventilação que auxiliam na remoção do ar de dentro das cavidades do molde. Uma outra maneira de minimizar a formação de vazios é aumentando o teor de estanho da liga. O estanho provoca uma ligeira expansão da faixa de solidificação, e aumenta a fluidez da liga. Contudo, a presença de cavidade de contração na superfície aumenta com o aumento do teor de estanho e prata. As cavidades de contração forma-se durante a solidificação, devido a contração volumétrica irregular da liga. Aparecendo em regiões mais quentes da grade (última porção a se solidificar devido ao retardamento da perda de calor). É importante frisar que na fundição por gravidade com ligas Pb-Ca-Sn-Ag é muito difícil de eliminar todos os vazios, cavidades de contração. Todos esses defeitos podem ser apenas minimizados.

3.3 Influência do Revestimento do Molde

A função do revestimento (pó de cortiça) é controlar a taxa de resfriamento da liga e impedindo que a grade fique aderida no molde. Existem formulações diferentes de revestimentos que podem ser utilizados na liga Pb-Ca-Sn-Ag, geralmente, usa-se pó de cortiça X500 dissolvido em água à temperatura de 75 °C, posteriormente, adiciona-se silicato de sódio e ácido sulfúrico concentrado. O ácido tem a função de “afogar” as partículas de cortiça. Esta cortiça isola muito bem e permite que o chumbo permaneça fundido o bastante para encher rapidamente todas as cavidades antes de ocorrer à solidificação parcial da liga.

A aplicação do pó de cortiça exige uma série de cuidados tanto com o estado do molde quanto na forma de manuseio da pistola de aplicação. Esses cuidados são necessários para que seja obtida uma camada uniforme de pó de cortiça em todo o molde. Um cuidado é não remover a cortiça dos canais de alimentação, pois pode ocorrer um resfriamento brusco e a incidência de trincas pode ser aumentada. Heubner et al (1983). A espessura da camada de pó de cortiça tem influência marcante na formação dos defeitos, principalmente nas trincas. Uma camada espessa de revestimento tende a dificultar a saída de calor da grade para o molde durante a solidificação, mantendo o material aquecido por um tempo mais longo do que o necessário. Com isso, a possibilidade de crescimento de grão torna-se maior e a grade fica mais suscetível ao trincamento.

A granulação do pó de cortiça age também na formação dos defeitos. Uma granulação fina tende a aprisionar os gases no interior dos contornos/filetes da grade, já uma granulação grosseira

facilita a saída das cavidades do molde. A espessura da camada de revestimento também influencia no peso da grade.

3.4. Influência das Inclusões de Escória

A escória é formada principalmente por PbO que pode ser introduzida na grade, ocasionando com isso um aumento na incidência de trincas. As trincas causadas devido ao excesso de borra apresentam-se como pequenos pontos pretos na grade. O excesso de escória no cadinho/concha pode ser proveniente do reprocessamento de grades vindas do empastamento, por causa da massa que ainda fica retida na grade. Pode-se diminuir a quantidade de escória através de um reprocesso das grades em um cadinho separado. O lingote obtido terá sua composição química diferente da composição nominal da liga, dessa forma, deverá ser dosando nos diversos cadinhos para não influenciar na composição da liga. Na concha a colocação de eliminadores de lágrimas (borra) retificados evita que ela caia dentro do molde. Os eliminadores de lágrimas reduzem também as interrupções na máquina, dando maior continuidade ao processo e principalmente fazendo a cortiça resistir por mais tempo. Manter a concha limpa de escória é uma medida que ajuda a diminuir a inclusão das mesmas na grade. Uma chama ligeiramente redutora deve ser mantida na superfície do chumbo na concha para minimizar a formação de escória no banho.

3.5 Comportamento à Corrosão

A corrosão da grade positiva ocorre principalmente durante o carregamento. Nesse estágio, a corrente impressa nos terminais da bateria pelo circuito externo gera um fluxo de elétrons que sai do pólo positivo e entra no pólo negativo. Como consequência desse fluxo de elétrons, além da regeneração do material ativo e de outras reações que ocorrem nas placas positivas e negativas, o chumbo metálico da grade positiva é convertido em dióxido de chumbo através de uma série complexa de sub-óxidos intermediários e compostos sulfatados. A morfologia desse filme tem importância crucial no comportamento eletroquímico das baterias de chumbo-ácido, pois a perda prematura de atividade em certas ligas pode ser atribuída às mudanças que ocorrem nesse filme e dentro da camada de corrosão. Fouache et al (1999).

A Fig. (7) mostra uma imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura de uma camada de $PbSO_4$, mostrando forma lamelar do produto de corrosão que é formado na superfície da grade positiva. A Fig. (8) é uma imagem com maior aumento da Figura 9 onde se observam os cristais tri e tetrabásico de sulfato de chumbo. Os produtos de corrosão podem ocasionar interferências na passagem de corrente e queda de massa durante o funcionamento e armazenagem da bateria. A natureza e o grau de corrosão das grades positivas são dependentes da temperatura de serviço, da densidade da solução, do processo de formação das placas e dos potenciais de operação. Peters et al (2000).

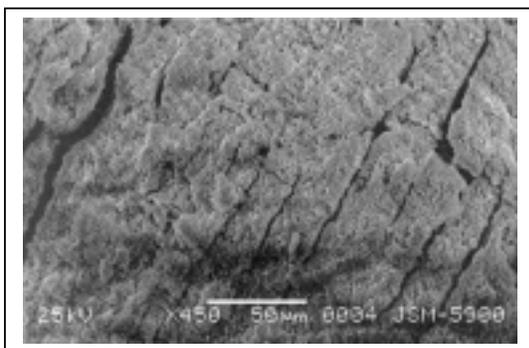


Figura 7. Produto de corrosão de forma lamelar formado na superfície da grade positiva de chumbo.

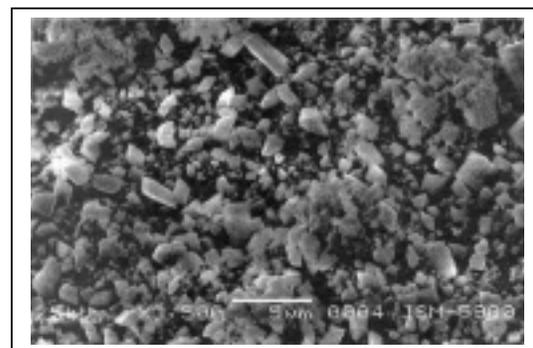


Figura 8. Imagem anterior - maior aumento mostrando os cristais de sulfato de chumbo.

No entanto, se na grade positiva estiverem presentes os defeitos tais como trincas, vazios, rechupes, inclusões de escória, grãos grosseiros, ocorrerá um processo corrosivo intenso nas regiões defeituosas, causando a falha prematura e/ou um baixo desempenho da bateria. Kita et al (1986). Na Fig. (9) mostra uma placa positiva de uma bateria após 02 meses de serviço apresentando ruptura no contorno da grade devido a uma trinca pré-existente do processo de fabricação. A Fig. (10) mostra a camada laminar de corrosão e uma alta penetração da corrosão através de um contorno de grão grosseiro (corrosão intergranular) da mesma grade, está é uma região de posterior ruptura. Devido o volume do produto de corrosão ser 2,6 vezes maior do que a liga ($V_{PbSO_4} > V_{Pb}$), pode ocorrer o crescimento da grade provocando curto-circuito entre as placas. A grade produzida por gravidade apresenta superfície rugosa o que favorece a penetração da corrosão.

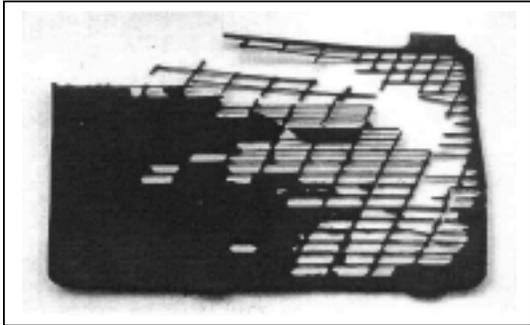


Figura 9. Bateria com dois meses de uso. corrosão acentuada da grade.



Figura 10. Corrosão intergranular em um contorno da grade da figura 11. 50x, 150µm

4. CONCLUSÕES

- 1- Devido à relação íntima entre o processo de fabricação (fundição por gravidade) e microestrutura, um dos problemas de corrosão nas placas positivas, se deve a um inadequado controle do processo que produz grãos grandes, ficando a grade suscetível à corrosão intergranular.
- 2- Uma espessura grande da grade de Pb-Ca-Sn-Ag favorece a cristalização lenta do chumbo e por tanto, tamanhos de grãos grandes, portanto, é conveniente diminuir ao máximo a espessura da grade.
- 3- Um controle no teor de cálcio é importante para evitar o crescimento dos grãos, uma vez que teor baixo desse elemento aumenta o tamanho do grão.
- 4- Vários defeitos podem ocorrer durante a solidificação da grade se as variáveis do processo e a composição da liga não forem bem controladas. O ataque corrosivo será acelerado se a grade tiver defeitos (trincas, vazios, etc), provocando a falha prematuramente da bateria.
- 5- A corrosão nas grades é do tipo intergranular e com formação de camada laminar. Devido o volume do produto de corrosão ser 2,6 vezes maior do que a liga ($V_{PbSO_4} > V_{Pb}$), pode ocorrer o crescimento da grade provocando curto-circuito entre as placas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro e ao Grupo BATERIAS MOURA, representada pelo seu Gerente de Engenharia o Sr. Bacelar Vilaça, pela doação do material e acompanhamento da produção de grades nas instalações da empresa.

6. REFERÊNCIAS

- N.E.Bagshaw, Battery Grid Alloys – Principles and Practice. A Review, Journal of Power Sources, 12 (1989) 113-129.
- C.S. Lalshmi, J.E.Manders and D.M.Rice, Structure and properties of lead-calcium-tin alloys for

- battery grids, Journal of Power Sources, 1998, 73:1:23-29.
- L. Prout, Aspects of Lead/acid Battery Technology – Grids, Journal of Power Sources, 50 (1994) 193-257.
- M. Aoki, Solidification and Mould-Flow Analysis of the Casting of Grids for Lead/Acid Batteries, Journal of Power Sources, 23 (1988) 79-84.
- U. Heubner, F. Nilmen, M. Reinert and A. Ueberschaer, Lead Handbook, Metallgesellschaft AG., Frankfurt, 1983.
- S. Fouache, A Chabrol, G.Fossati, M. Bassini, M.J.Sainz and L.Atkins, Effect of Calcium, Tin and Silver contents in the Positive Grids of Automotive Batteries with Respect to the Grid Manufacturing Process, Journal of Power Sources, 78 (1999) 12-22.
- K. Peters and N.R. Young, Some Aspects of Corrosion in Lead Acid Batteries, IchemE Symposium Series n. 98, (2000) 203-215.
- A.Kita, Y.Matsumaru, M.Shinpo and H. Nakashima, Positive Grid Corrosion im Maintenance-Free Lead-acid Batteries During Storage, 15th International Power Sources Symposium, 1986.

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF SOLIDIFICATION ON MICROSTRUTURE AND ON FORMATION OF DEFECTS WHICH COULD ENHANCES THE CORROSION OF THE POSITIVE GRIDS OF Pb-Ca-Sn-Ag USED IN AUTOMOTIVE BATTERIES.

Claudeir Silva de Oliveira – Postgraduate in Materials Science - CCEN/UFPE
CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: claudeir@demec.ufpe.br

Flamarion Borges Diniz – Ph.D. Electrochemistry Laboratory – DQF/UFPE
CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: fbd@npd.ufpe.br

Flávio Menezes de Aguiar – D.Sc. Electronic Microscopy Laboratory – DF/UFPE
CEP: 50670-901 – Recife, PE. E-mail: fma@df.ufpe.br

Rodrigo Barbosa Melo – Materials Engineer – Research and Development/BATERIAS MOURA
CEP: 55150-000 – Belo Jardim, PE. E-mail: rodrigob@moura.com.br

ABSTRACT

During the solidification of the positive grids of Pb-Ca-Sn-Ag could may occur various defects which interfere in performance of the material. The means defects are hot cracks, voids, shrinkage voids, dross inclusions, segregation of alloys elements, growth grains and fault filling of the grid. These defects originate because of this utilization of parameters casting process inadequate may to be formed alteration in composition or factors geometric. The defects promote acceleration corrosion on points of occurrence, caused the rupture of the grid in a much slow time. The consequence these are the premature failure and/or a poor performance of the battery. The means parameters of the process which owe to be mantted under control are the temperature of the lead pot, ladle, molds, temperatures and flow water system of cooling of the molds, and the preparation/application of the molds coating. The variations microstructures, the defects and the morphology grids corroded were investigated by optic microscopy and analyzed too to scanning electron microscopy – EDS. The work present manner of with minimize these defects, the form avoid the effects dangerous association with the corrosion.

Keywords: lead alloys, solidification, corrosion, battery.