

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR ..LEANDRO CÉSAR DE.....
LORENA PEIXOTO..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM ..19/02/2009.

.....
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas

Autor: Leandro César de Lorena Peixoto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas

Autor: Leandro César de Lorena Peixoto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P359m Peixoto, Leandro César de Lorena
Microestrutura de solidificação e resistências
mecânica e à corrosão de ligas Pb-Sn diluídas / Leandro
César de Lorena Peixoto. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Amauri Garcia, Wislei Riuper Osório.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Ligas (Metalurgia). 3.
Microestrutura. 4. Materiais - Resistência a corrosão. 5.
Metais - Propriedade mecânica. I. Garcia, Amauri. II.
Osório, Wislei Riuper. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV.
Título.

Título em Inglês: Solidification microstructures and mechanical and corrosion
resistances of dilute Pb-Sn alloys

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Metallic alloys, Microstructure, Corrosion
resistant materials, Mechanical properties of metals

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carlos de Moura Neto, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 19/02/2009

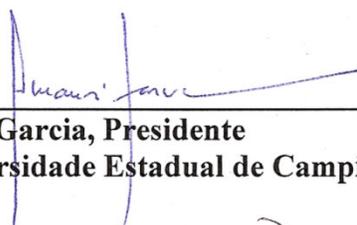
Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

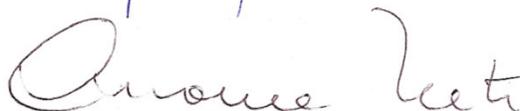
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Microestrutura de Solidificação e Resistências
Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas**

**Autor: Leandro César de Lorena Peixoto
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Dr. Wislei Riuper Ramos Osório**



**Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**



**Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Instituição: Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA**



**Prof. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**

Campinas, 19 de fevereiro de 2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais,

Arnaldo de Lorena Peixoto e Tereza Ferrareze de Lorena Peixoto,
pelo amor dedicado em toda minha vida;

à minha amada,

Kelly Lima Calisto,
pelo companheirismo, compreensão e amor dedicado;

aos meus queridos irmãos,

Arnaldo César de Lorena Peixoto e Cristiane de Lorena Peixoto,
por todo carinho e apoio dedicado;

aos meus queridos avós,

Gentil Ferrareze e Aparecida Ferrareze; e Noeme Peixoto,
por todo carinho;

ao meu amigo,

Wislei Riuper Ramos Osório,
pela amizade, e apoio dedicado.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, a quem dedico minha fé.

A minha família, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Dr. Amauri Garcia, por toda atenção, incentivo e entusiasmo dedicado a esse trabalho, pelo exemplo de humanismo e confiança e por ter me concedido o privilégio de ser seu orientado.

Ao meu amigo e co-orientador, Dr. Wislei Riuper Ramos Osório, pela amizade, compreensão e dedicação a esse trabalho.

Ao meu amigo, Leonardo Richeli Garcia, por todo apoio e colaboração em todas as fases desse trabalho.

À professora Dra. Célia Marina A. Freire, por viabilizar a utilização do laboratório de ensaios de resistência à corrosão, que contribuiu para o desenvolvimento experimental desta tese;

À minha amiga, Danielle Quemel Martins, pelo apoio no laboratório de ensaios de resistência à corrosão;

Aos colegas e amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS): Dr. José Eduardo Spinelli, Dr. Noé Cheung, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, Dr. Moisés Meza Pariona, Dr. Daniel Monteiro Rosa, Dr. Kleber A. Sabat da Cruz, MC. Maria Adrina de Sousa Paixão da Silva, MC. Elisângela dos Santos Meza, MC. Manuel Venceslau Cante, MC. Pedro

Roberto Goulart, e Felipe Bertelli, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas;

À **UNICAMP**, à **CAPES** e à **FAPESP**, pelo apoio financeiro e suporte técnico, destinados aos projetos de pesquisa realizados sob coordenação do Prof. Dr. **Amauri Garcia**.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica.

Ao apoio dos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a Claudinete Vieira Leal e a Rita Buso Jacon.

A todos aqueles que, de alguma forma, me apoiaram, torceram por mim e viabilizaram este trabalho.

Muito obrigado!

“Os grandes feitos são conseguidos não pela força, mas pela perseverança.”
(Samuel Johnson)
Escritor e lexicógrafo inglês.

RESUMO

Peixoto, Leandro César de Lorena, *Microestruturas de solidificação e resistências mecânica e à corrosão de ligas Pb-Sn diluídas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009. 111 p. Dissertação de Mestrado.

Produtores de baterias chumbo-ácido têm modificado os processos de produção e composição química das ligas utilizadas nas grades das baterias com intuito de diminuir o seu peso final, bem como reduzir os custos de produção e também aumentar o ciclo de vida útil e a resistência à corrosão. As morfologias das estruturas de solidificação, caracterizadas principalmente por arranjos celulares e dendríticos, e suas grandezas representadas por espaçamentos celulares e dendríticos controlam a distribuição de soluto, segundas fases dentro das regiões intercelulares ou interdendríticas, que determinam as propriedades finais. O comportamento mecânico e as características estruturais dos componentes de bateria têm papel importante no desempenho das baterias. O presente trabalho pretende contribuir para o entendimento do desenvolvimento microestrutural de ligas diluídas do sistema Pb-Sn (Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn) que possuem elevada importância para a indústria na fabricação de componentes de baterias automotivas e estacionárias. Os experimentos de solidificação realizados em dispositivo no qual o calor é extraído somente pelo sistema de resfriamento a água, localizado na base do conjunto lingote/lingoteira (solidificação ascendente). As variáveis térmicas de solidificação foram determinadas a partir do registro de temperaturas de termopares posicionados dentro da lingoteira em diferentes posições em relação à superfície refrigerada do lingote. Amostras das mencionadas ligas Pb-Sn foram utilizadas para analisar as influências das variáveis térmicas de solidificação e da concentração de soluto nas macro e microestruturas resultantes e na resistência mecânica. Foram determinados os limites de resistência à tração e alongamentos específicos em função do espaçamento celular e a influência da microestrutura no comportamento eletroquímico foi avaliada por intermédios dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, extrapolação de Tafel, curvas de polarização e análise por circuito equivalente em solução eletrolítica de ácido sulfúrico. Observou-se que a resistência a corrosão diminui e o limite de resistência a tração aumenta com a diminuição do espaçamento celular.

Palavras-Chave: Solidificação direcional transitória; Ligas Pb-Sn; Estruturas Celulares; Grades de bateria; Resistência à corrosão.

ABSTRACT

Peixoto, Leandro César de Lorena, *Solidification microstructures and mechanical and corrosion resistances of dilute Pb Sn alloys*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 111 p. (Dissertação de Mestrado).

Lead-acid batteries manufacturers have modified the manufacturing processes and the chemical composition of alloys used in battery grids in order to decrease their weight as well as to reduce the production costs, and to increase the battery life-time cycle and the corrosion-resistance. The morphological microstructures characterized by cellular and dendritic arrays and its correspondents cellular and dendrite arm spacings control the solute distribution, second phases in the intercellular and interdendritic regions affecting the resulting properties. The mechanical behavior and microstructural characteristics of lead-acid battery components have an important role in the battery performance. The present work aims to contribute to the understanding of the microstructural development of dilute Pb-1,0 wt.%Sn and Pb-2.5 wt.%Sn alloys which are widely applied in the manufacturing of automobile and stationary lead-acid batteries. A water-cooled vertical upward unidirectional solidification system was used to obtain the samples. The experimental set-up was designed in such a way that the heat was extracted only through the water-cooled bottom, promoting upward directional solidification. Thermal readings were obtained by thermocouples positioned at different distances from the heat-extracting surface at the casting bottom. Pb-Sn alloy samples were used to analyze the effects of the thermal solidification variables and solute content on the resulting macro and microstructures and on the mechanical properties. The ultimate tensile strength and the elongation were determined as a function of the cellular arm spacing. The effect of the resulting microstructure on the electrochemical corrosion behavior was also analyzed based on electrochemical parameters, determined by Tafel plots, polarization curves and an equivalent circuit analysis after corrosion tests carried out in a sulphuric acid solution. It was observed that the corrosion resistance decreases and the ultimate tensile strength increases with decreasing cellular spacing.

Key-Words: Unidirectional transient solidification; Pb-Sn alloys; Cellular morphology; Lead-acid battery grid; Corrosion resistance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	XIII
LISTA DE TABELAS -----	XIX
NOMENCLATURA -----	XX

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO -----	1
<i>1.1 Problemática e Considerações Iniciais</i> -----	1
<i>1.2 Objetivos do Trabalho</i> -----	4

CAPITULO 2

ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO -----	6
<i>2.1 Macroestrutura</i> -----	7
2.1.1 Zona Coquilhada -----	8
2.1.2 Zona Colunar-----	9
2.1.3 Zona Equiaxial-----	9
2.1.4 A Transição Colunar-Equiaxial (TCE)-----	10

2.2	<i>Microestrutura</i>	11
2.3	<i>Crescimento Dendrítico</i>	13
2.4	<i>Crescimento Celular</i>	17
2.5	<i>Microestrutura e Propriedades Mecânicas</i>	19
2.6	<i>Microestrutura e Resistência à Corrosão</i>	24

CAPÍTULO 3

	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	<i>Equipamentos e Materiais Utilizados</i>	31
3.2	<i>Descrição do Dispositivo de Solidificação Ascendente</i>	37
3.3	<i>Ensaio Realizados</i>	40
3.3.1	Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação	40
3.3.2	Ensaio de Corrosão	42
3.3.3	Determinação da Relação entre Espaçamento Celular e/ou Dendrítico e Limite de Resistência à Tração (LRT)	46
3.4	<i>Caracterização Macro e Microestrutural</i>	48
3.4.1	Procedimento Metalográfico para as Macroestruturas	48
3.4.2	Procedimento Metalográfico para as Microestruturas	49

CAPÍTULO 4

	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	<i>Curvas de Resfriamento</i>	51

4.2	<i>Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação</i>	53
4.2.1	Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_i)	53
4.2.2	Tempo de Passagem da Isotherma <i>Liquidus</i> por Posições Específicas	55
4.2.3	Velocidade da Isotherma <i>Liquidus</i> (V_L)	57
4.2.4	Taxas de Resfriamento (\dot{T})	59
4.3	<i>Estruturas Resultantes de Solidificação</i>	62
4.3.1	Macroestrutura	62
4.3.2	Microestrutura	63
4.4	<i>Correlação entre as variáveis Térmicas de Solidificação e Espaçamentos</i>	
<i>Celulares</i>		66
4.5	<i>Correlação entre Limite de Resistência à Tração e Parâmetros</i>	
<i>Microestruturais (Espaçamentos Celulares)</i>		69
4.6	<i>Resistência à Corrosão</i>	74
4.6.1	Correlação entre microestrutura celular e resistência à corrosão	74

CAPITULO 5

	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
5.1	<i>Conclusões</i>	94
5.2	<i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	96
5.3	<i>Publicações Geradas Correlacionadas a este Trabalho</i>	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação esquemática de uma bateria chumbo-ácido do tipo VRLA (<i>Valve-regulated lead acid</i>) (adaptado de Osório <i>et al.</i> , 2008 B).	3
Figura 1.2: Representação de grade de bateria, placas positivas e negativas (adaptado de Osório <i>et al.</i> , 2008 A).	3
Figura 2.1: Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (Goulart, 2005).	8
Figura 2.2: Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da isoterma <i>liquidus</i> ; e C_0 – concentração nominal (Goulart, 2005).	12
Figura 2.3: Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2) (Rosa, 2007).	13
Figura 2.4: Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).	15
Figura 2.5: Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).	21
Figura 2.6: Comparação de LE (limite de escoamento), LRT (limite de resistência à tração) e AL (alongamento) para a liga Pb-0,1%Ca-1,35%Sn (em peso) produzida por fundição por gravidade e fundição sob pressão (adptado de Kim <i>et al.</i> , 2000).	23

Figura 2.7: Imagens obtidas no MEV, (a) microestrutura de uma liga Al-Sn, (b) microestrutura da liga Al-5%Cu após ser submetida a um ensaio de polarização em solução de 0,5M de H ₂ SO ₄ (Osório <i>et al.</i> 2007 B).....	25
Figura 2.8: (a) estrutura metálica que sofreu corrosão devido à formação de par galvânico (aço e alumínio) e (b) estrutura metálica em construção civil que sofreu corrosão devido às intempéries (Fonte: fotógrafo, Dr. Wislei R. Osório).	25
Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental.	30
Figura 3.2: (a) Balança digital, (b) cadinho de carboneto de silício e (c) forno elétrico tipo mufla (Rosa, 2007).....	32
Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio do sistema Pb-Sn (adaptado de Ing, 2008)	34
Figura 3.4: (a) Curvas de resfriamento das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn obtido experimentalmente, e (b) diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sn para comprovação da composição química por análise das transformações (temperatura <i>liquidus</i>) (Thermo-Calc [®]).	35
Figura 3.5: Espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Rigaku RIX 3100. (Rosa, 2007).....	36
Figura 3.6: Ficha de resultados das ligas: (a) Pb-1,0%Sn; e (b) Pb-2,5%Sn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.	37
Figura 3.7: Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (Rosa, 2007).....	38
Figura 3.8: Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007).....	39

Figura 3.9: Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido (Rosa, 2007).....	39
Figura 3.10: Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (Garcia, 2008).....	42
Figura 3.11: Posições das amostras extraídas para ensaios de corrosão (liga Pb-2,5%Sn).43	
Figura 3.12: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização: 1. Sistema de aquisição dos dados; 2. Analisador de frequência; 3. Potenciostato; 4. Eletrodo de referência (calomelano); 5. Célula eletroquímica de vidro pirex [®] ; 6. Contra-eletrodo (platina); 7. Eletrólito; 8. Eletrodo de trabalho (amostra) (adaptado de Rosa, 2007).....	44
Figura 3.13: Circuito equivalente utilizado para obtenção dos parâmetros de impedância (ZView [®]).....	45
Figura 3.14: (a) Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote para corte das amostras e (b) confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração. (c) Máquina MTS – Test Star II. (Adaptado de Garcia, 2008)	46
Figura 3.15: Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme estipula a Norma ASTM E 8M (Garcia, 2008).....	47
Figura 3.16: Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais (adaptado de Rosa, 2007).....	48
Figura 3.17: Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (adaptado de Rosa, 2007).....	50

Figura 4.1: Curvas de resfriamento durante a solidificação direcional para diferentes posições dos termopares: ligas (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.....	52
Figura 4.2: Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) para: (a) liga Pb-1,0%Sn e (b) liga Pb-2,5%Sn.....	54
Figura 4.3: Posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo, para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, solidificadas no dispositivo vertical ascendente.	56
Figura 4.4: Evolução da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (experimental), em função da posição, para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, solidificada no dispositivo vertical ascendente.	58
Figura 4.5: Comparação da evolução da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (experimental) em função da posição para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn solidificadas no dispositivo vertical ascendente.	59
Figura 4.6: Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.....	61
Figura 4.7: Comparação das taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.	62
Figura 4.8: Macroestrutura das ligas: (a) Pb-1,0%Sn; (b) Pb-2,5%Sn.....	63
Figura 4.9: Microestruturas da liga Pb-1,0%Sn, nas posições de 5 a 70 mm em relação à interface metal/molde (aumento óptico: 125 X).	64
Figura 4.10: Microestruturas da liga Pb-2,5%Sn, nas posições de 5 a 70 mm em relação à interface metal/molde (aumento óptico: 125 X).	65
Figura 4.11: Espaçamentos celulares em função da posição para: (a) liga Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente.	66
Figura 4.12: Espaçamentos celulares em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> , para as ligas Pb1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.	67

Figura 4.13: Resultados experimentais dos espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento para as ligas: (a) Pb1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.....	68
Figura 4.14: Esquema ilustrativo da localização dos corpos-de-prova para ensaio de tração (adaptado de Garcia, 2008).	69
Figura 4.15: Curvas experimentais de tensão-deformação para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições identificadas e associadas às microestruturas em cada posição.....	71
Figura 4.16: Correlação entre limite de resistência a tração e λ_c para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.....	73
Figura 4.17: Diagramas experimentais de EIE (<i>Bode</i> e <i>Bode-phase</i>) nas posições P1 (8 mm), P2(35 mm) e P3 (63 mm) para Pb-1,0%Sn em solução de 0,5M de H ₂ SO ₄	75
Figura 4.18: Diagramas experimentais de EIE (<i>Bode</i> e <i>Bode-phase</i>) nas posições P1 (8 mm), P2(35 mm) e P3 (63 mm) para Pb-2,5%Sn em solução de 0,5M de H ₂ SO ₄	75
Figura 4.19: Diagramas de Nyquist para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn com representação dos dados experimentais e simulados (solução de 0,5M de H ₂ SO ₄).....	78
Figura 4.20: Comparação entre resultados dos diagramas de Nyquist e microestruturas para cada posição (P): (a) P1, (b) P2 e (c) P3 das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.....	79
Figura 4.21: Comparação entre resultados das posições P1, P2 e P3 de: (a) $Z_{CPE 1}$; (b) R_1 ; (c) $Z_{CPE 2}$; (d) R_2 das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn em solução de 0,5M de H ₂ SO ₄	81
Figura 4.22: Curvas de polarização potenciodinâmicas exibindo densidade de corrente e potencial de corrosão das ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn em solução 0,5M de ácido sulfúrico.....	82
Figura 4.23: Esquema representativo das morfologias celulares refinadas e grosseiras e a diferença da proteção galvânica devido ao tamanho dos espaçamentos (Osório <i>et al.</i> , 2008 A). .	85

Figura 4.24: Evolução da composição química de um elemento de volume e frações de eutético nas ligas estudadas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.....86

Figura 4.25: Densidade de corrente de corrosão como função dos espaçamentos celulares para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb2,5%Sn.87

Figura 4.26: Curvas potenciodinâmicas de polarização anódica de três amostras da liga Pb-1,0%Sn evidenciando os parâmetros eletroquímicos de formação/dissolução de PbSO₄, PbO e PbO₂ em solução 0,5M de H₂SO₄ em temperatura ambiente (25 °C).89

Figura 4.27: Resistência à corrosão e limite de resistência à tração como função dos espaçamentos celulares para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface Metal/Molde.-----	47
Tabela 4.1: Propriedades termofísicas das ligas do sistema Pb-Sn usadas na análise experimental (Garcia, 2007).-----	53
Tabela 4.2: Valores de limite de resistência à tração e alongamento específico em função das posições para as ligas: Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.-----	72
Tabela 4.3: Parâmetros de impedância obtidos no ZView® para a liga Pb-1,0%Sn em solução aquosa de 0,5M de H ₂ SO ₄ .-----	77
Tabela 4.4: Parâmetros de impedância obtidos no ZView® para a liga Pb-2,5%Sn em solução aquosa de 0,5M de H ₂ SO ₄ .-----	77
Tabela 4.5: Valores de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão obtidos através das curvas potenciodinâmicas das ligas: Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.-----	83

NOMENCLATURA

Letras latinas

$a =$ constante	[adimensional]
\dot{T} = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
A = área	[m ²]
C_S = concentração de soluto no sólido	[%]
C_L = concentração de soluto no líquido	[%]
C_0 = concentração nominal da liga (soluto)	[%]
c_L = calor específico do líquido	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
c_S = calor específico do sólido	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
E_{corr} = potencial de corrosão	[V]
F = frequência	[Hz]
f_S = fração de sólido	[%]
G_L = gradiente de temperatura no líquido	[K.m ⁻¹]
h_{amb} = coeficiente de transferência de calor molde/ambiente	[W.m ⁻² .K ⁻¹]

h_i = coeficiente de transferência de calor metal/molde	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
I = densidade de corrosão	[A/cm ²]
k_0 = coeficiente de partição de soluto	[adimensional]
K_L = condutividade térmica do líquido	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
K_S = condutividade térmica do sólido	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
L = calor latente de fusão	[J/Kg]
m_L = inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
P = posição a partir da interface metal/molde	[mm]
R_1 = resistência à corrosão da amostra	[Ω cm ⁻²]
R_2 = resistência devido à participação da adsorção de intermediários	[Ω cm ⁻²]
R_{el} = resistência à corrosão do eletrólito	[Ω cm ⁻²]
T = temperatura	[K]
t = tempo	[s]
T_E = temperatura eutética	[K]
T_L = temperatura <i>liquidus</i>	[K]
t_L = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t_S = tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[s]
t_{SL} = tempo local de solidificação	[s]

T_V = temperatura de vazamento	[K]
V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]
V_S = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[m.s ⁻¹]
Z = impedância	[Ω cm ⁻²]

Letras Gregas

ε = deformação	[%]
ρ_L = massa específica do metal líquido	[kg.m ⁻³]
ρ_S = massa específica do metal sólido	[kg.m ⁻³]
λ = espaçamento interfásico	[μ m]
λ_c = espaçamentos celulares	[μ m]
λ_1 = espaçamentos dendríticos primários	[μ m]
λ_2 = espaçamentos dendríticos secundários	[μ m]
λ_3 = espaçamentos dendríticos terciários	[μ m]
σ = tensão	[Pa]
$\sigma_{m\acute{a}x.}$ = limite máximo de resistência à tração	[Pa]
δ = alongamento	[%]
θ = ângulo	[°]
$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
$\frac{dP}{dt}$ = velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	[mm/s]

Subscritos

L	Líquido
E	Eutético
máx	máximo
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
V	Vazamento

Abreviações

LPM	Litros por minuto
TCE	Transição colunar -equiaxial
PSC	Parâmetro do Super-resfriamento Constitucional
SRC	Super-resfriamento constitucional
LRT	Limite de Resistência à Tração
CVD	Calorimetria por Varredura Diferencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
AC	Circuito aberto
ESC	Eletrodo saturado de calomelano
RC	Resistência à corrosão

Siglas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NBR	Normas Brasileiras

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Problemática e Considerações Iniciais

Durante os últimos 20 anos, os produtores de baterias chumbo-ácido têm modificado os processos de produção e a composição química das ligas utilizadas nas grades das baterias com intuito de diminuir o peso final, bem como reduzir os custos de produção e também aumentar o ciclo de vida-útil e a resistência à corrosão (Prengaman, 2001/2006). Para isso, tem-se utilizado de uma variedade de processos de fundição por gravidade e fundição contínua (Prengaman, 2001; Athermann e Greenlee, 1991).

O comportamento mecânico e as características estruturais destas grades são pontos de atenção na produção, assim como também o endurecimento por precipitação e outros tipos de tratamentos térmicos (Wirtz, 1996; Shiota *et al.*, 2005).

As ligas mais comuns utilizadas para a produção de componentes das baterias chumbo-ácido (grades das placas positivas e negativas, “orelhas-de-conectores” e conectores) são da família Pb-Sn, Pb-Sb e Pb-Sn-Ca tanto na aplicação de baterias de válvula regulável (VRLA – *Valve-regulated lead acid*), quanto nas baterias livre de manutenção (SLI – *Starting, Lighting and Ignition*) com aplicações em automóveis convencionais, assim como em elétricos e híbridos, e também em telecomunicações (baterias estacionárias) (Prengaman, 2001; Prengaman, 1984). Dentre essas ligas, Prengaman (Prengaman, 2001) reporta que as ligas Pb-Sb sofrem corrosão mais rapidamente que as ligas Pb-Sn e Pb-Sn(Ca). Afirma que o antimônio é afetado pela

corrosão na placa positiva, no processo de recarga da bateria. Com isso, o Sb é transferido para a placa negativa ocasionando perda d'água ou do eletrólito da bateria devido à evolução de gás de hidrogênio na reação eletroquímica, agravado em altas temperaturas de trabalho. Em contraste, as ligas Pb-Sn e Pb-Sn(Ca) não apresentam a mencionada perda d'água severa e, por isso, têm sido foco na produção de componentes para as baterias chumbo-ácido (Prengaman, 2001; Osório *et al.*, 2008 A/B/C).

Contudo, a seleção de níveis apropriados de elementos na composição química das ligas para componentes de baterias envolve aspectos sobre a facilidade e custo da produção, metalurgia e propriedades eletroquímicas. Nesse contexto, adições de cálcio (Ca) até 0,03% (em peso) e estanho (Sn) entre 0,3 a 1,5% (em peso) são as mais utilizadas em ligas à base de Pb (Prengaman, 2006; Lakshmi *et al.*, 1998). Adições de Ca são realizadas a fim de melhorar as propriedades mecânicas. Por sua vez, o Sn tem um papel complexo na passivação e taxa de crescimento das camadas de PbO e PbO₂ (Rocca e Steinmetz, 1999).

Dentre as morfologias microestruturais de solidificação, os crescimentos celulares e dendríticos representam complexos processos de crescimento de interfaces. Sabe-se que o crescimento regular de células é favorecido por baixas taxas de crescimento e baixo teor de soluto das ligas (Rocha *et al.*, 2003 A). Sabe-se que, tanto a formação macroestrutural, quanto a microestrutural no estado bruto de solidificação afetam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão (Osório *et al.*, 2005 A/B/C/; Osório *et al.*, 2006). A resistência à corrosão depende fortemente da taxa de resfriamento imposta no processo de solidificação, que afeta a distribuição de soluto e a formação dos espaçamentos celulares ou dendríticos. Depende também do comportamento eletroquímico anódico ou catódico dos elementos que ora são solutos, ora solventes. Isto é, ora um elemento está em maiores concentrações na matriz dendrítica, ora na região interdendrítica.

Na Figura 1.1 exibe-se uma representação esquemática de uma bateria chumbo-ácido com a grade que pode ser fabricada a partir das ligas mencionadas anteriormente e na Figura 1.2 é mostrada a representação de uma grade de bateria e as placas positivas e negativas.

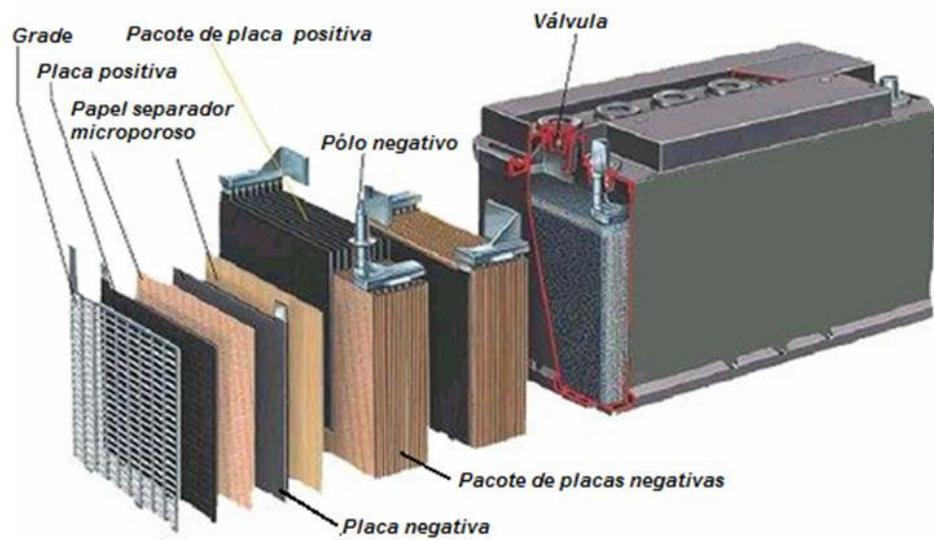


Figura 1.1: Representação esquemática de uma bateria chumbo-ácido do tipo VRLA (*Valve-regulated lead acid*) (adaptado de Osório *et al.*, 2008 B).

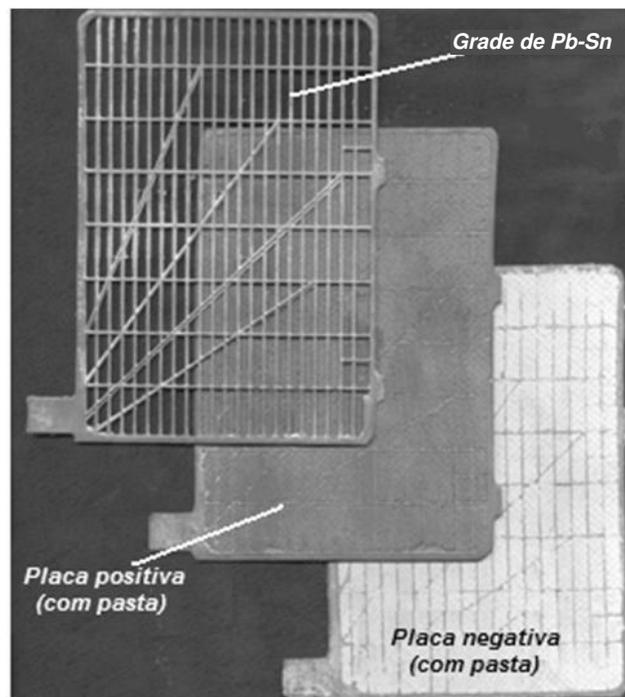


Figura 1.2: Representação de grade de bateria, placas positivas e negativas (adaptado de Osório *et al.*, 2008 A).

1.2 Objetivos do Trabalho

Os trabalhos que abordam ligas Pb-Sn utilizadas em componentes de baterias chumbo-ácido são escassos na literatura e os existentes pouco conclusivos no que diz respeito à correlações entre condições de resfriamento na fundição dos componentes, microestrutura resultante (celular ou dendrítica) e a resistência à corrosão. Sabe-se que as características estruturais e mecânicas são pontos de atenção na produção de grades de baterias. As ligas Pb-Sn têm ampla aplicação na construção de grades e placas positivas e negativas para baterias chumbo-ácido por agregarem razoáveis propriedades mecânicas e resistência eletrônica nas reações de carga e descarga quando em uso (Al-Ganainy *et al.*, 2004; Rezaei e Damiri, 2005; Shiota *et al.*, 2005; Hirasawa *et al.*, 2000; Prengaman, 1997).

A produção de componentes de baterias pode ser feita por vários processos de fundição, dentre eles o processo de fundição convencional em molde maciço (Prengaman, 2001; Prengaman, 2006). A convecção no líquido, causada por gradientes de temperatura e/ou por gradientes de concentração, pode influenciar as variáveis térmicas de solidificação e, por conseguinte, afetar a magnitude dos espaçamentos celulares ou dendríticos, e conseqüentemente as resistências mecânica e à corrosão.

Nesse contexto, o presente trabalho objetiva desenvolver correlações entre as microestruturas típicas de solidificação de ligas diluídas Pb-Sn, e as resultantes resistência mecânica e resistência à corrosão em solução de H_2SO_4 , simuladora do eletrólito de baterias chumbo-ácido. Para alcançar esse objetivo planejou-se uma análise teórico-experimental com as seguintes metas:

1. Revisão atualizada da literatura no que diz respeito às variáveis térmicas de solidificação, à formação da macro e microestrutura, à transição celular/dendrítica e à correlação das microestruturas e propriedades mecânicas e à resistência à corrosão;

2. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor e experimentos de resistência à corrosão em ligas diluídas Pb-Sn (Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn);

3. Determinação das variáveis térmicas de solidificação a partir dos registros térmicos experimentais e, quando possível, uma comparação com as previsões teóricas de um modelo numérico que analise a evolução da solidificação transitória;

4. Caracterização experimental das macroestruturas e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais para as ligas analisadas, por meio de técnicas metalográficas;

5. Correlação entre parâmetros microestruturais experimentais com as variáveis térmicas de solidificação para as ligas analisadas e a determinação de equações experimentais de crescimento;

6. Correlação entre parâmetros microestruturais experimentais (espaçamento celular e ou dendrítico) com propriedades mecânicas, especificamente o limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx.}}$) e alongamento específico; e

7. Investigação dos efeitos das variáveis térmicas de solidificação, e de aspectos quantitativos da microestrutura na resistência à corrosão das ligas Pb-Sn, por intermédio de análise de diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Bode*, *Bode-Phase* e *Nyquist*) e determinação quantitativa de parâmetros de impedância comparando dados simulados e experimentais, utilizando-se de circuito equivalente (programa ZView®).

CAPITULO 2

ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Qualquer processo baseado na solidificação de um metal com o objetivo de produzir-se uma peça sólida deve atender certas exigências, que dependem de sua aplicação futura, e que decorrem de aspectos estruturais e geométricos. Sabe-se que as propriedades finais do fundido dependerão da estrutura solidificada, por consequência dos diversos fatores de processo que a controlam, como o fluxo de calor do metal líquido, propriedades químicas e termofísicas do metal em estudo, condições de vazamento e propriedades do sistema de solidificação.

De modo geral, as substâncias podem assumir três estados físicos de agregação atômica: gasoso, líquido e sólido. Do estado sólido, por aquecimento, passa-se para o estado líquido, mudança conhecida como fusão, que ocorre em uma única temperatura para componentes puros e geralmente em um intervalo de temperaturas para uma mistura de componentes. O caminho contrário ao da fusão por resfriamento é conhecido por solidificação e pode ser entendido como sendo a mudança do estado líquido para o estado sólido de uma substância. Essa mudança tem início com o aparecimento de pequenas partículas de nova fase sólida, que crescem até que a transformação se complete. O aparecimento e o crescimento posterior dessas partículas sólidas caracterizam o modo de formação da microestrutura em metais e ligas metálicas em momentos sucessivos de tal modo que aspectos cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos estão fortemente relacionados.

2.1 Macroestrutura

Na temperatura em que o metal encontra-se no estado físico de agregação líquido, não existe uma ordenação atômica regular (estrutura amorfa), pois os átomos possuem um alto nível de energia. A energia está relacionada à movimentação atômica e à distância interatômica. No instante em que ocorrer extração forçada da carga térmica ou uma dissipação natural em função da geometria e constituinte do recipiente que acomoda o metal líquido, desencadeia-se o processo de solidificação que tenderá a arranjar os átomos com uma determinada simetria espacial e regular.

A evolução da solidificação só é possível devido à ocorrência do processo de nucleação e crescimento dos núcleos formados pelo mecanismo de adição de átomos, originando os grãos cristalinos. A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal líquido atinge um valor suficientemente baixo, permitindo que eles ocupem posições de equilíbrio na rede cristalina. Daí em diante o núcleo continua crescendo à medida que a extração de calor evolui, desde que a variação total de energia livre dê condições para a continuidade do crescimento, caso contrário o embrião sólido volta a se dissolver no líquido. Em termos da solidificação direcional, onde a extração da carga térmica ocorre em uma única direção, logo após a formação dos primeiros núcleos cria-se uma pequena casca sólida que define a interface sólido/líquido, que representa uma separação física entre os dois estados de agregação.

As estruturas de solidificação podem ser subdivididas em: macroestruturas e microestruturas. Torna-se importante salientar que se denominam macroestruturas as formações morfológicas estruturais que são observadas e avaliadas a olho nu, ou com auxílio do aumento óptico em até de 10 vezes.

As microestruturas, no entanto, só são efetivamente observadas por intermédio de aumentos ópticos no mínimo na ordem de 10 vezes e avançando na observação nanométrica com auxílio da microscopia eletrônica.

A solidificação se processa a partir da formação no líquido de núcleos sólidos que, em condições termodinâmicas favoráveis, crescem dando origem aos grãos cristalinos que definirão

a macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição.

De maneira geral, podem-se identificar três regiões macroestruturais distintas, conforme apresentado na Figura 2.1.

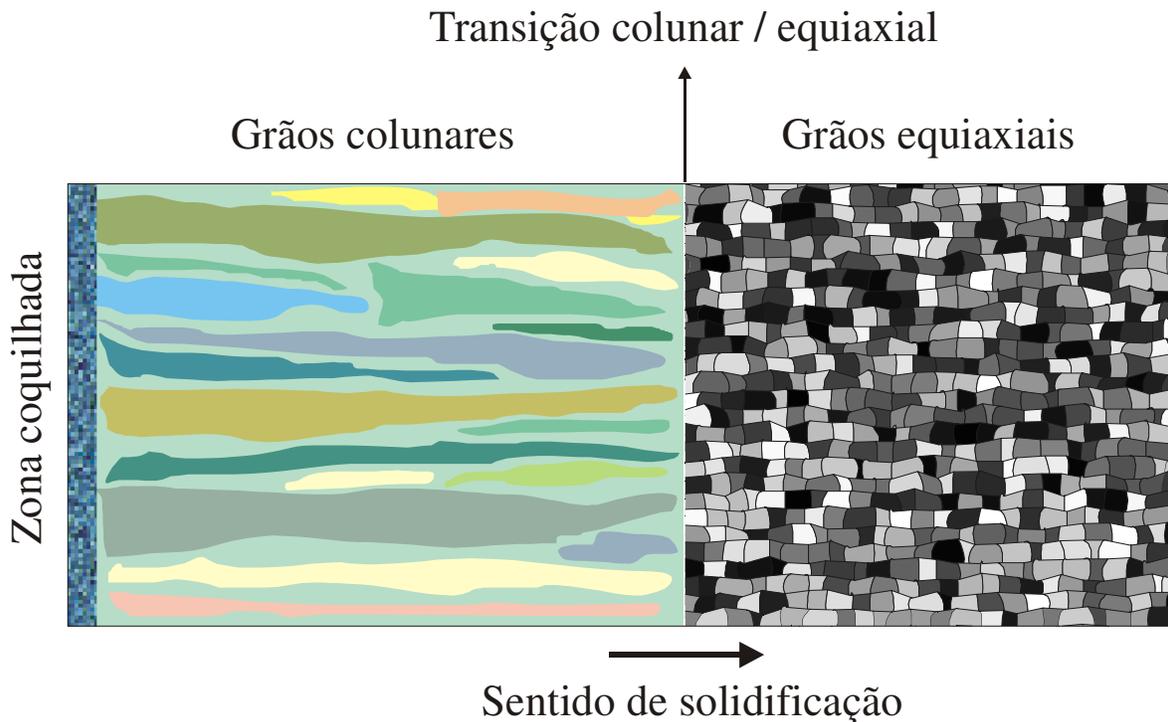


Figura 2.1: Representação esquemática de macroestruturas de solidificação (Goulart, 2005).

2.1.1 Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, localizados junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento. As altas taxas de resfriamento obtidas irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma nucleação intensa de grãos. Esse decréscimo de temperatura ocasionará um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde. Diversos autores apresentam teorias para explicar detalhes e

mecanismos de formação da zona coquilhada: Bower e Flemings (1967); Chalmers (1968); Biloni e Morando (1968) e Ohno (1976).

2.1.2 Zona Colunar

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação, e que apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados são alongados e de dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas. Diversos autores apresentam teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar: Walton e Chalmers (1959); Chalmers (1968) e Biloni e Morando (1968).

2.1.3 Zona Equiaxial

A terceira zona macroestrutural é constituída por uma região central de grãos cristalinos sem orientações preferenciais, denominados equiaxiais, e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos da zona coquilhada. Diferente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias. Diversos autores desenvolveram estudos de mecanismos de formação da zona equiaxial: Chalmers e Winegard (1954); Chalmers (1968); Jackson *et al.* (1966); Southin (1968); Ohno (1976); Flood e Hunt (1987 A/B).

2.1.4 A Transição Colunar-Equiaxial (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa, e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estrutura, cuja fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial.

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

A determinação do ponto em que ocorre a transição colunar/equiaxial é importante para o planejamento do processo e para que se possam projetar as propriedades mecânicas do produto. A literatura apresenta uma série de trabalhos teóricos e experimentais que revelam alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial e que são:

- Superaquecimentos altos: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- A capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor metal/molde, h_i , influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados;
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;

- Um parâmetro do sistema binário ligado à composição da liga, e conhecido como parâmetro do super-resfriamento constitucional (PSC) por estar contido na equação que estabelece as condições para as quais pode ocorrer super-resfriamento constitucional, e definido por:

$$\text{PSC} = -\frac{m_L C_0(1-k_o)}{k_o}, \text{ (Garcia, 2007).} \quad (2.1)$$

Valores de PSC mais altos provocam uma transição colunar/ equiaxial mais rápida;

- Fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar; e
- Tamanho do molde: à medida que se aumenta a seção transversal favorece-se a formação da zona equiaxial, já que o efeito do superaquecimento é diminuído.

Diversos autores apresentam trabalhos visando explicar a transição colunar-equiaxial, podendo-se citar: Flood e Hunt (1987 A); Hunt (1984); Fredriksson e Olsson (1986); Suri *et al.* (1991); Gandin (2000); Ziv e Weinberg (1989); Mahapatra e Weinberg (1987); Ares e Schvezov (2000); e Siqueira *et al.* (2003).

2.2 Microestrutura

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

Pode-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde, durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como

super-resfriamento constitucional. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme o esquema apresentado na Figura 2.2.

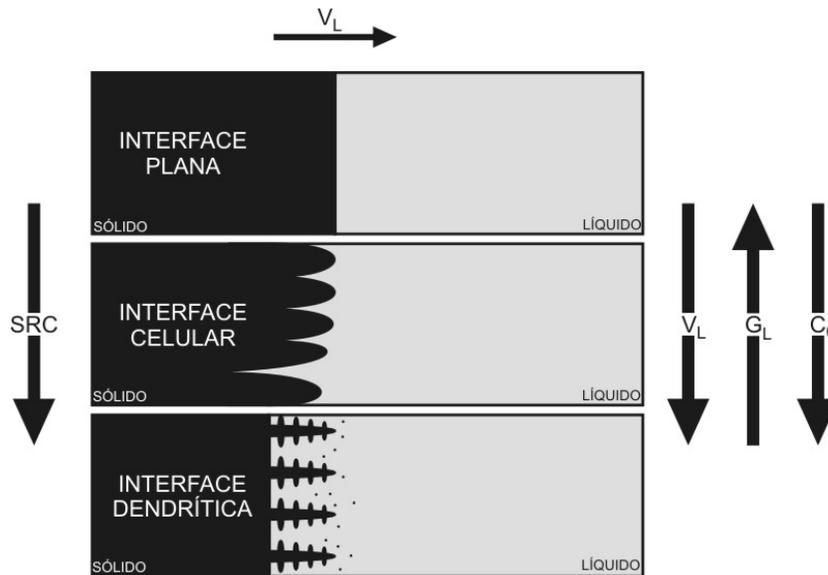


Figura 2.2: Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da isoterma *liquidus*; e C_0 – concentração nominal (Goulart, 2005).

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à

interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz de malta; com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas à direção do fluxo de calor e com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções perpendiculares aos ramos primários (Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1984/1992; Garcia, 2007; Ding e Tewari, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos (Figura 2.3), e esses parâmetros microestruturais quantitativos são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada.

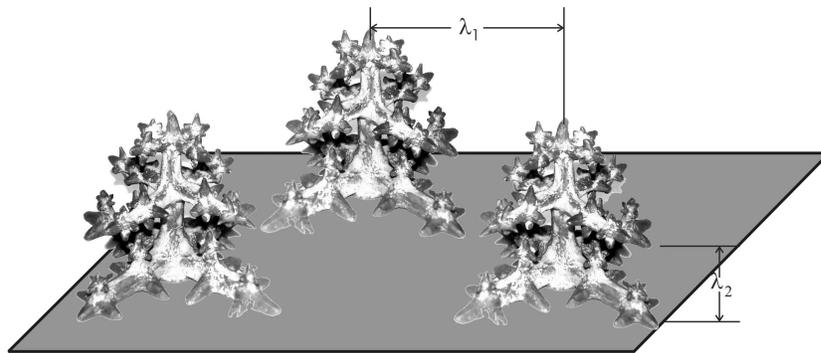


Figura 2.3: Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2) (Rosa, 2007).

2.3 Crescimento Dendrítico

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como consequência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de

solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isothermas *solidus* e *liquidus*, quando se trata da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma pela qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2007).

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação e tem motivado investigações no sentido do desenvolvimento de ferramentas para sua quantificação (Dons *et al.*, 1999; Martorano e Capocchi, 2000 A/B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação da microsegregação, podem-se citar: o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas, o efeito de diferentes solutos, o engrossamento e refusão de ramos dendríticos, o movimento de soluto no líquido e de retorno no sólido e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura.

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com uso de microsonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2007). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface sólido/líquido é comumente abordada por modelos existentes na literatura, por exemplo, a equação de Scheil.

A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento. Por outro lado, têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (Su *et al.*, 1998).

Peças formadas com estruturas completamente dendríticas apresentam espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, conforme representação esquemática da Figura 2.4, caracteriza um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.

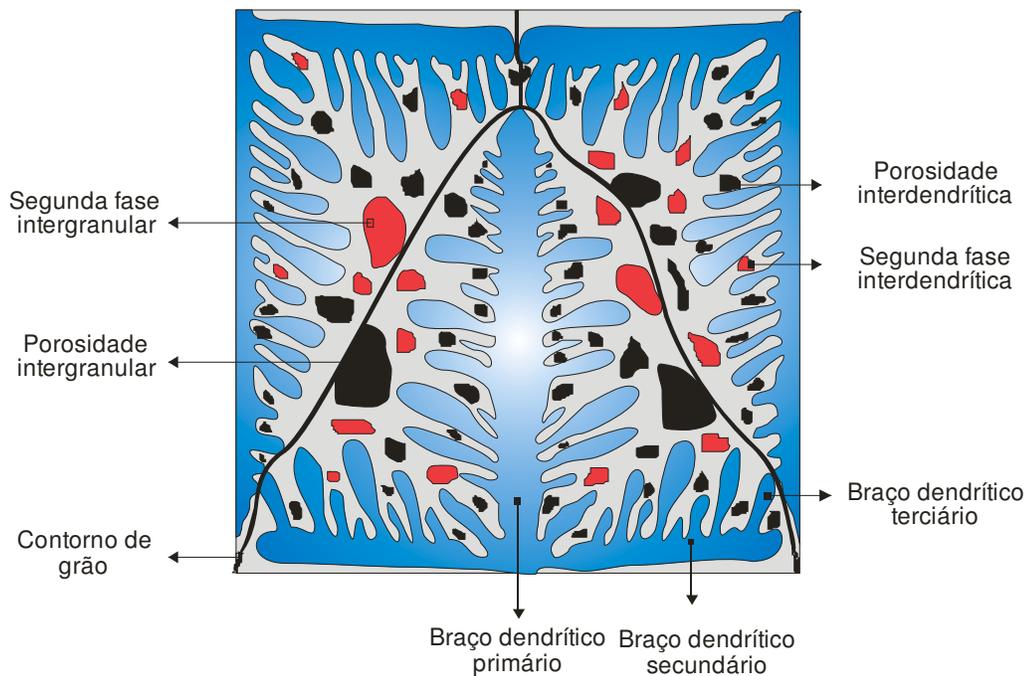


Figura 2.4: Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com correlações quantitativas que permitam expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como velocidades de deslocamento de isoterma características (V_L), taxas de resfriamento (\dot{T}) e gradientes térmicos (G_L), que, por sua vez, estão relacionados com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_V) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente ($h_{amb.}$).

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (Goulart, 2005). Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica, e é por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da

composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

Uma forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é por meio de análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação (Okamoto e Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1981/1984/1986/1989/1992; Trivedi, 1984; Hunt e Lu, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997) foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor; os demais são para regime estacionário. Esses estudos estabelecem relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.2):

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C (G_L, V_L, \dot{T})^{-a}, \quad (2.2)$$

em que C é uma constante que depende do tipo de liga e a é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas (Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliott, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia *et al.*, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy *et al.*, 1995; Ding *et al.*, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li *et al.*, 1998; Li e Beckermann, 1999; Lima e Goldenstein, 2000; O'Dell *et al.*, 1999; Rocha *et al.*, 2002 A e B; Rocha *et al.*, 2003 A e B; Feng *et al.*, 1999; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002; Drevet *et al.*, 2000; Quaresma *et al.*, 2000; Hengzhi *et al.*, 2001; Osório e Garcia, 2002), e λ_c , λ_1 e λ_2 são, respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é

o gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e \dot{T} é a taxa de resfriamento.

Embora existam trabalhos avaliando espaçamentos dendríticos primários, secundários, terciários e espaçamentos celulares, a maior parte das avaliações na literatura é focada nos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), já que a maioria das microestruturas de solidificação exibe mais claramente e representativamente esse parâmetro estrutural. Os espaçamentos secundários são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação t_{SL} (diferença entre o tempo de passagem da isoterma *liquidus* e o tempo de passagem da isoterma *solidus* por uma determinada posição), ou com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* V_L . A literatura relata (Goulart, 2005; Garcia, 2007) que os mesmos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e aumentam com o aumento do tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias, a grande maioria dos relatos da literatura aponta o espaçamento secundário diminuindo com o aumento do teor de soluto para ligas hipoeutéticas (Goulart, 2005).

2.4 Crescimento Celular

A propagação da frente de solidificação ocorre com formatos que dependem das condições de crescimento. Se uma liga binária for solidificada com ligeiro grau de super-resfriamento constitucional, a frente sólido/líquido planar pode se desestabilizar favorecendo o início e o desenvolvimento do crescimento da frente na forma celular. Com o início do processo de instabilização da interface sólido/líquido ocorre a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

Ao crescer, esta protuberância rejeita o soluto e a concentração lateral da mesma é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo

praticamente independente da orientação cristalográfica. Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional ocorrem instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam a rede dendrítica.

A caracterização e o controle destas microestruturas e de suas transições que evoluem durante a solidificação são de grande interesse, tendo em vista sua influência imediata nas propriedades finais dos componentes solidificados. A medição do espaçamento entre as células formadas é um parâmetro microestrutural importante (Hunt, 1979; Rocha *et al.*, 2003A), e fortemente dependente do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* (G_L) e da velocidade de deslocamento dessa isoterma (V_L).

Contudo, estudos focando o espaçamento celular são escassos na literatura para condições transitórias de extração de calor. Rocha e colaboradores (Rocha *et al.*, 2003 A e B) recentemente, realizaram experimentos de solidificação em ligas diluídas de Sn-Pb. Foi observado que, sob circunstâncias de solidificação transitória de fluxo de calor, os espaçamentos celulares diminuía quando se aumentava o teor de soluto até um limite de espaçamento celular, o que ocorreu aproximadamente com 2%Pb. Para todas as variações de soluto estudadas, o espaçamento celular variou com a taxa de resfriamento (\dot{T}) e com a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) sob uma mesma lei de crescimento com os expoentes de -0,55 e -1,1, respectivamente.

Feng e colaboradores (Feng, 1999) analisaram o crescimento celular para a liga Al-4,95%Zn durante a solidificação unidirecional em um forno do tipo Bridgman. Foram encontradas boas concordâncias entre os espaçamentos celulares experimentais e os propostos pelo modelo de Hunt-Lu (1996). De mesmo modo, Sturz e colaboradores (Sturz *et al.*, 2004) investigaram uma liga diluída transparente de succinonitrila-acetona, solidificada sob condições difusas a bordo de uma missão espacial. Considerando tal regime como estacionário, o espaçamento celular médio de 210 μm foi comparado com diferentes modelos e o modelo de Hunt-Lu obteve a melhor concordância. O modelo de Hunt-Lu para o crescimento celular foi analisado recentemente sob a condição transiente de fluxo de calor por Rocha e colaboradores para ligas diluídas de Sn-Pb. O modelo, de um modo geral, subestima os valores experimentais e as inclinações das curvas teóricas são significativamente mais baixas que as experimentais

observadas. As previsões teóricas fornecidas pelos modelos de Hunt e Kurz-Fisher (fluxo estacionário) superestimam os espaçamentos celulares experimentais (Rocha *et al.*, 2003 A/B/C).

Rosa e seus colaboradores (Rosa *et al.*, 2006 A/B/C; Rosa, 2007; Rosa *et al.*, 2008), recentemente realizaram experimentos de solidificação com ligas Pb-Sb diluídas com composições em peso de 0,3%, 0,85% e 1,9%Sb. Nos experimentos realizados com solidificação transitória de fluxo de calor obtiveram-se, ao longo do lingote das três ligas estudadas, macroestruturas colunares e microestruturas totalmente celulares. Foi observado que os espaçamentos celulares em função da velocidade da isoterma *liquidus* tiveram uma diminuição na ordem de 40% (Rosa, 2007) quando se aumentava o teor de soluto de 0,3%Sb para 0,85%Sb, ao contrário da liga Pb-1,9%Sb que apresentou espaçamentos celulares na mesma ordem de grandeza aos da liga Pb-0,85%Sb. Para todas as ligas estudadas, o espaçamento celular, em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) sob uma mesma lei de crescimento, é caracterizado pelos expoentes -0,55 e -1,1, respectivamente.

Reporta (Rosa, 2007) que, com o aumento das taxas de resfriamento e da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, os valores dos espaçamentos dendríticos diminuem. Para essa ligas com microestrutura resultante dendrítica, Rosa (2007) observa também que as leis experimentais dos valores dos espaçamentos primários em função da taxa de resfriamento e dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* sob uma mesma lei de crescimento são caracterizados pelos expoentes -0,55 e -1,1, respectivamente, para as ligas Pb2,5%Sb, Pb3,0%Sb, Pb4,7%Sb e Pb6,6%Sb.

2.5 Microestrutura e Propriedades Mecânicas

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação, e tem sido objeto de intensa investigação no sentido do desenvolvimento de ferramentas de quantificação do fenômeno (Dons, 1999; Martorano e Capochi, 2000 A/B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação desse fenômeno, podem-se citar: *i.* o modo de solidificação colunar ou equiaxial; *ii.* a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas; *iii.* o efeito de diferentes solutos; *iv.* o engrossamento e refusão de ramos dendríticos; *v.* o movimento de

soluto no líquido e de retorno no sólido e; *vi.* a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura.

Nos processos de fundição e lingotamento, a morfologia de solidificação é na maioria das vezes tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica desses processos justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e os espaçamentos interdendríticos. Vários estudos foram realizados com as microestruturas brutas de solidificação de ligas binárias com o objetivo de se estabelecer correlações teóricas/experimentais entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação (Hunt, 1979; Spinelli, 2005; Spinelli *et al.*, 2005; Rosa *et al.*, 2008; Cruz *et al.*, 2007; Canté *et al.*, 2008;; Ferreira *et al.*, 2008; Cruz *et al.*, 2008;). Estes espaçamentos foram obtidos de ligas fundidas *in-situ*, solidificadas unidirecionalmente e sob condições controladas ou não durante a solidificação.

Um modo conveniente e muito utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação, e conseqüentemente das variáveis térmicas, sobre a microestrutura formada, consiste na medida de espaçamentos intercelulares ou interdendríticos, ou seja, a distância entre células (λ_c) ou braços dendríticos: primários (λ_1), secundários (λ_2) ou de maior ordem como os braços terciários (λ_3). É fato conhecido que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem também do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Nessas condições, tamanho de grão, espaçamentos interdendríticos, forma, tamanho e espalhamento de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases irão determinar o comportamento mecânico da

liga representado por tensões e/ou deformações. A Figura 2.5 apresenta uma representação esquemática de uma microestrutura com os elementos resultantes da solidificação.

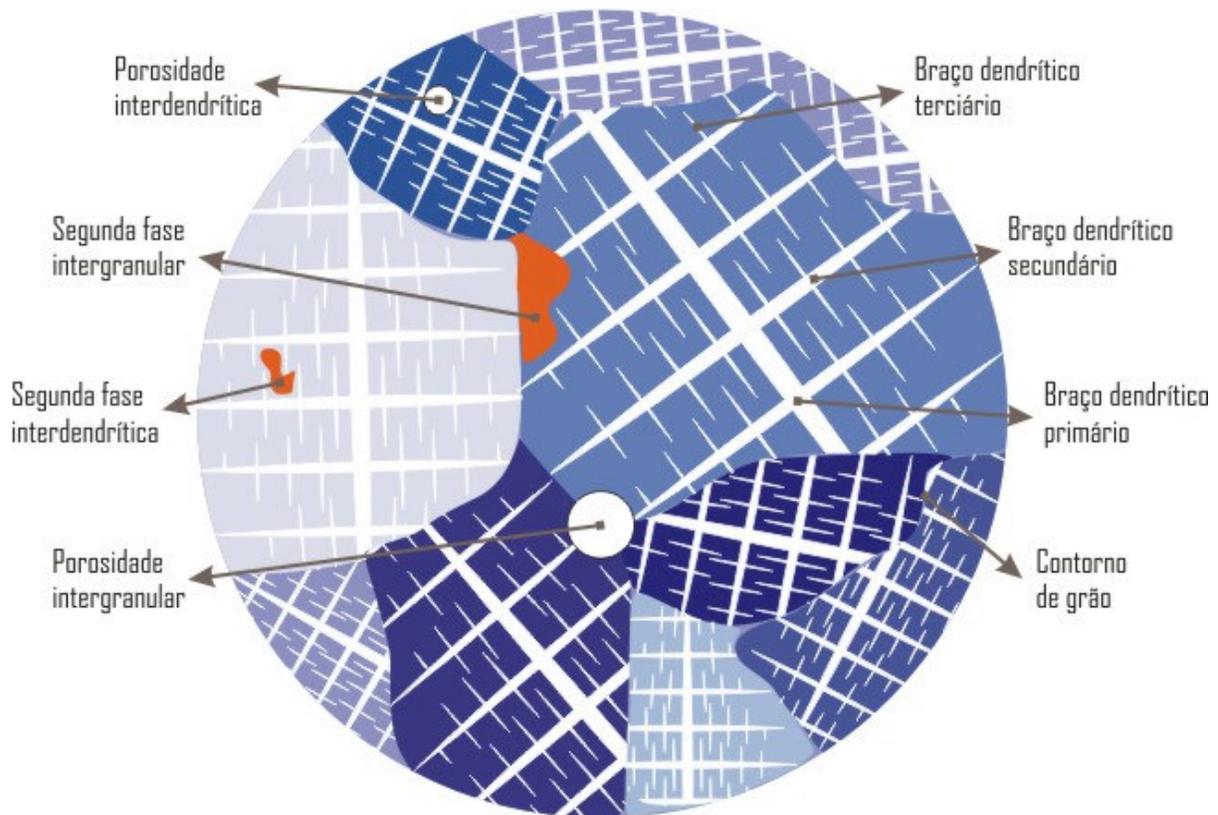


Figura 2.5: Representação esquemática de microestrutura de fundidos (Rosa, 2007).

Nos últimos dez anos, diversos trabalhos têm reportado a correlação entre propriedades mecânicas e microestruturas. Particularmente, tratando-se de ligas dos sistemas Zn-Al (Osório, 2000; Osório e Garcia, 2002; Osório *et al.*, 2003; Osório *et al.*, 2006), Al-Si (Goulart, 2005; Goulart *et al.*, 2006), Al-Cu (Quaresma, 1999) e Sn-Zn (Garcia, 2008), evidencia-se que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e que aumentam com a diminuição deste parâmetro estrutural. Espaçamentos dendríticos menores permitem uma distribuição mais homogênea de produtos de segregação, inclusões e poros que não possam ser completamente eliminados antes da solidificação.

No que diz respeito às ligas utilizadas em baterias ou acumuladores elétricos, mais especificamente as ligas Pb-Sn e Pb-Sn-Ca, reporta-se que as adições de cálcio até 0,03% (em peso) e estanho entre 0,3 a 1,5% (em peso) são as mais utilizadas (Prengaman, 2006; Lakshmi *et al.*, 1998). Adições de Ca são realizadas a fim de melhorar as propriedades mecânicas. Por sua vez, o Sn tem um papel complexo na passivação e taxa de crescimento das camadas de PbO e PbO₂ (Rocca e Steinmetz, 1999).

Tang e colaboradores (Tang *et al.*, 1996) reportam para uma liga Pb-0,09%Ca-0,3%Sn (em peso), que uma estrutura mais refinada (obtida por processo de resfriamento rápido em água) apresenta maior dureza (na ordem de 20 kgf/mm²) que a mesma liga em condições de fundição convencional (molde permanente e dureza na ordem de 17 kgf/mm²).

Por sua vez, Kim e colaboradores (Kim *et al.*, 2000) mostram que dentre amostras da liga Pb-0,1Ca-1,35%Sn (em peso), produzidas por fundição por gravidade em molde permanente e por fundição sob pressão (100kg/cm²), aquelas produzidas por este último processo apresenta uma microestrutura mais refinada que por fundição convencional. Associado a isso, a liga obtida por pressão apresenta uma melhor resposta mecânica como pode ser observado nos limites de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento apresentados na Figura 2.6.

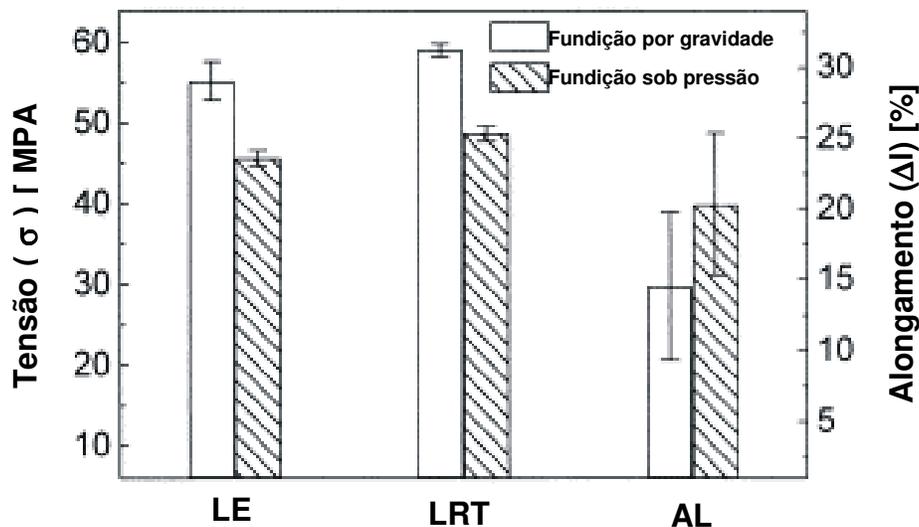


Figura 2.6: Comparação de LE (limite de escoamento), LRT (limite de resistência à tração) e AL (alongamento) para a liga Pb-0,1%Ca-1,35%Sn (em peso) produzida por fundição por gravidade e fundição sob pressão (adptado de Kim *et al.*, 2000).

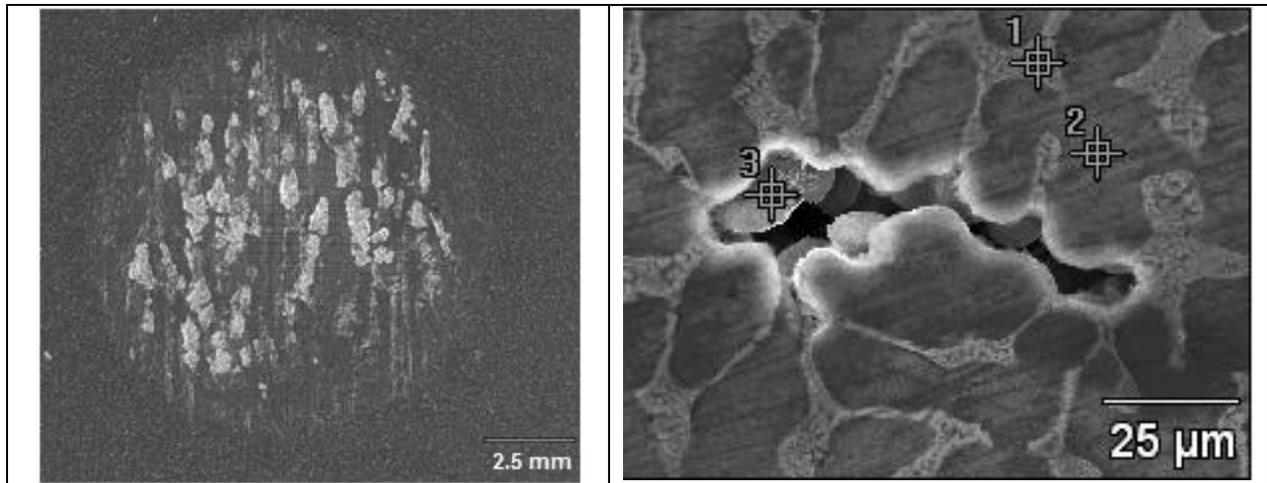
Rocca, Bourguignon e Steinmetz (Rocca *et al.*, 2006) estudaram ligas Pb-0,08%Ca com 0,6% e 2% Sn e concluíram que o aumento no teor de estanho aumenta a dureza da liga para tamanhos de grãos similares (120µm).

Observa-se que na literatura são escassas informações sobre a influência dos espaçamentos dendríticos ou celulares na resistência mecânica, particularmente para as ligas do sistema Pb-Sn. Sabe-se que tanto a formação macroestrutural, quanto a formação microestrutural das morfologias na condição de fundido afetam as propriedades mecânicas e resistência à corrosão (Osório *et al.*, 2005 A/B/C; Osório *et al.*, 2006). A resistência à corrosão depende fortemente da taxa de resfriamento imposta no processo de solidificação, que pode afetar a distribuição de soluto e a formação dos espaçamentos celulares ou dendríticos. Nessa situação, entender a correlação entre espaçamentos celulares ou dendríticos e propriedades mecânicas 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.

2.6 Microestrutura e Resistência à Corrosão

Sabe-se que o fenômeno corrosivo traz consigo danos que, em muitas ocasiões, são irreparáveis, sem mencionar os gastos decorrentes de manutenção despendidos por empresas de todo mundo. Nessa condição, surge uma grande preocupação com os efeitos do fenômeno. O termo corrosão tem derivação do latim “corrodere”, que significa destruir gradativamente. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica representa a dissolução do metal e fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo (Scully, 1990). Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento, é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário atinge-se o equilíbrio eletroquímico. A reação de redução de hidrogênio e/ou gases dissolvidos na solução eletrolítica que ocorre simultaneamente só tem prosseguimento se receber elétrons. Assim, os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal são utilizados pela reação de redução do hidrogênio e simultaneamente as reações têm prosseguimento.

A Figura 2.7 (a) e (b) apresenta imagens, obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da microestrutura de uma liga Al-Sn e da microestrutura da liga Al-5%Cu, após ser submetida a um ensaio de polarização em solução de 0,5M de H_2SO_4 . A Figura 2.8 (a) e (b) apresenta imagens de estruturas metálicas que sofreram corrosão, devido às intempéries e/ou formação de par galvânico.



(a)

(b)

Figura 2.7: Imagens obtidas no MEV, (a) microestrutura de uma liga Al-Sn, (b) microestrutura da liga Al-5%Cu após ser submetida a um ensaio de polarização em solução de 0,5M de H_2SO_4 (Osório *et al.* 2007 B).



(a)

(b)

Figura 2.8: (a) estrutura metálica que sofreu corrosão devido à formação de par galvânico (aço e alumínio) e (b) estrutura metálica em construção civil que sofreu corrosão devido às intempéries (Fonte: fotógrafo, Dr. Wislei R. Osório).

Os ensaios de corrosão podem ser realizados de diferentes formas, envolvem variados intervalos de tempo e agregam considerável confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, a escolha do tipo de ensaio depende da objetividade do projeto, tipo do material aplicado, tipo do meio ou atmosfera de ensaio e os parâmetros desejados (Meade, 2000). Em âmbito geral, esses testes simulam condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque ou ainda são realizados em condições de exposição natural no campo de trabalho, onde efetivamente o material será aplicado. Nesse caso, os tempos para a obtenção dos resultados são relativamente longos, o que representa de modo indireto maiores custos de estudo e pesquisa. No setor industrial, os testes de corrosão acelerada em diversos meios de ataque são utilizados no intuito de redução dos tempos de respostas dos ensaios. Apesar de serem utilizados em ampla escala, desde meados do século passado, os testes de corrosão acelerada para algumas situações particulares exibem uma agressividade excessiva devido às soluções usadas nos ensaios, e podem mascarar ou ludibriar o entendimento do real comportamento do material avaliado (Conde, 2000). Em sentido oposto, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE - ASTM G-106, 2004), análise de circuitos equivalentes e método de Extrapolação de Tafel (ET - ASTM G-59, 2003), podem avaliar avarias do fenômeno corrosivo em intervalos de tempo bastante curtos, sem elevada agressividade na amostra.

Nos últimos cinco anos, foram propostas correlações entre parâmetros das microestruturas resultantes com as resistências à corrosão de algumas ligas dos sistemas: Zn-Al (Osório *et al.*, 2005 A; Osório *et al.*, 2006; Osório *et al.*, 2007 A; Santos *et al.*, 2007), Al-Cu (Osório *et al.*, 2007 B), Al-Si (Osório *et al.*, 2006; Osório *et al.*, 2007 B; Osório *et al.*, 2008 D/E), Ti-Nb (Martins *et al.*, 2008; Cremasco *et al.*, 2008) e Pb-Sb (Rosa *et al.*, 2006 B/C; Osório *et al.*, 2008 A/B/C).

Em recente trabalho experimental utilizando-se de ligas Pb-Sb (Osório *et al.*, 2008 A/B/C) mostra-se que microestruturas celulares grosseiras apresentam melhor resistência à corrosão que microestruturas celulares refinadas.

Rezaei e Damiri (Rezaei e Damiri, 2005) concluíram recentemente que o controle da taxa de resfriamento é muito importante no processo de fundição das grades para baterias para a obtenção de melhor comportamento eletroquímico. Verificou-se que baixas taxas de resfriamento na

fundição de ligas Pb-Sb proporcionam forte segregação de antimônio (Sb) para o interior do fundido, sendo que a superfície fica empobrecida desse elemento.

Os trabalhos que dizem respeito às ligas Pb-Sn utilizadas em componentes de baterias chumbo-ácido são escassos e inexistem trabalhos correlacionando as condições de resfriamento, microestrutura resultante (celular ou dendrítica) e a resistência a corrosão. Recentemente, Rosa e colaboradores (Osório *et al.*, 2008 A/B/C; Rosa *et al.* 2006 A; Rosa *et al.* 2008) apresentaram estudos correlacionando microestrutura dendrítica e celular com a resistência à corrosão para ligas Pb-Sb, também para a produção de componente de baterias chumbo-ácido. Nesses estudos verifica-se que as morfologias celulares e dendríticas apresentam diferentes tendências no comportamento eletroquímico em solução de ácido sulfúrico em concentração utilizada em baterias automotivas. No caso da liga diluída (Pb-0,85%Sb), morfologia celular é formada e aquela mais grosseira apresenta melhores resultados de corrosão. No entanto tratando-se de liga mais concentrada (Pb-6,0%Sb), a estrutura dendrítica mais refinada apresenta melhor comportamento eletroquímico. Percebe-se que existe uma necessidade de um estudo mais aprofundado vinculado ao efeito da redistribuição celular ou dendrítica, quando for o caso, quanto ao desempenho à corrosão da liga.

No que diz respeito à correlação das microestruturas resultantes de ligas do sistema Pb-Sn e a resistência à corrosão, na literatura encontram-se alguns poucos trabalhos que apresentam contradição nas conclusões apresentadas. Por exemplo, Simon e colaboradores (Simon *et al.*, 1995) estudaram ligas Pb-2,5%Sn e Pb-1,0%Sn ensaiadas em duas diferentes soluções eletrolíticas para ensaiar o comportamento eletroquímico, sendo 0,1M de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 1M de H_2SO_4 . Na solução de borato de sódio concluem que a liga com 2,5%Sn apresenta maior resistência à corrosão, utilizando-se de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist, *Bode*, *Bode-Phase* e Circuito equivalente). No entanto, em solução de ácido sulfúrico, concluem que essa mesma liga apresenta pior comportamento eletroquímico. No que diz respeito aos diferentes comportamentos nas diferentes soluções é compreensível, uma vez que as naturezas dos eletrólitos são diferentes e, por consequência, natureza, mecanismo e cinética de formação de filmes dos produtos de corrosão também o são.

Rocca e seus colaboradores (Rocca *et al.*, 2006), estudando ligas Pb-0,6%Sn e Pb-2,0%Sn, ambas contendo 0,08%Ca, mostram que com o aumento no teor de estanho para um tamanho de

grão similar ($\sim 120\mu\text{m}$), tem-se uma menor perda de massa associado à uma menor evolução de O_2 . Concluem também que existe correlação com a segregação de Sn na matriz de chumbo, uma vez que as amostras das ligas foram tratadas termicamente (envelhecimento). Comparando-se os resultados experimentais obtidos por Rocca e Simon, percebe-se uma contradição no que diz respeito ao teor de Sn e a resistência à corrosão das ligas Pb-Sn, embora não tenham sido produzidas em mesmas condições e com exatas composições químicas. No entanto, pelo fato de tratar-se da mesma solução eletrolítica, esperava-se mesma tendência do comportamento eletroquímico com o aumento do teor de Sn.

Características estruturais e mecânicas são pontos de atenção na produção de grades de baterias. As ligas Pb-Sn têm ampla aplicação na construção de grades e placas positivas e negativas para baterias chumbo-ácido por agregarem razoáveis propriedades mecânicas e resistência eletrônica nas reações de carga e descarga quando em uso (Al-Ganainy *et al.*, 2004; Rezai e Damiri, 2005; Shiota *et al.*, 2005; Hirasawa *et al.*, 2000; Prengaman, 1997).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental para as análises das ligas utilizadas neste trabalho consiste de nove etapas básicas: *i.* Corte dos metais puros; *ii.* Cálculo das massas e pesagem dos metais (estequiometria); *iii.* Primeira fusão e homogeneização da liga; *iv.* Vazamento na lingoteira do dispositivo de solidificação escolhido; *v.* Solidificação natural e posterior refusão, já no dispositivo de solidificação; *vi.* Início do experimento com a refrigeração da chapa molde e registro dos dados térmicos; *vii.* Cortes transversais e longitudinais do lingote solidificado, retirando as amostras necessárias para análise metalográfica (macroestrutura e microestrutura), *viii.* Obtenção de amostras para realização de ensaios de tração uniaxial; e *ix.* Obtenção de amostras para realização de ensaios de resistência à corrosão. O fluxograma do procedimento experimental é apresentado na Figura 3.1.

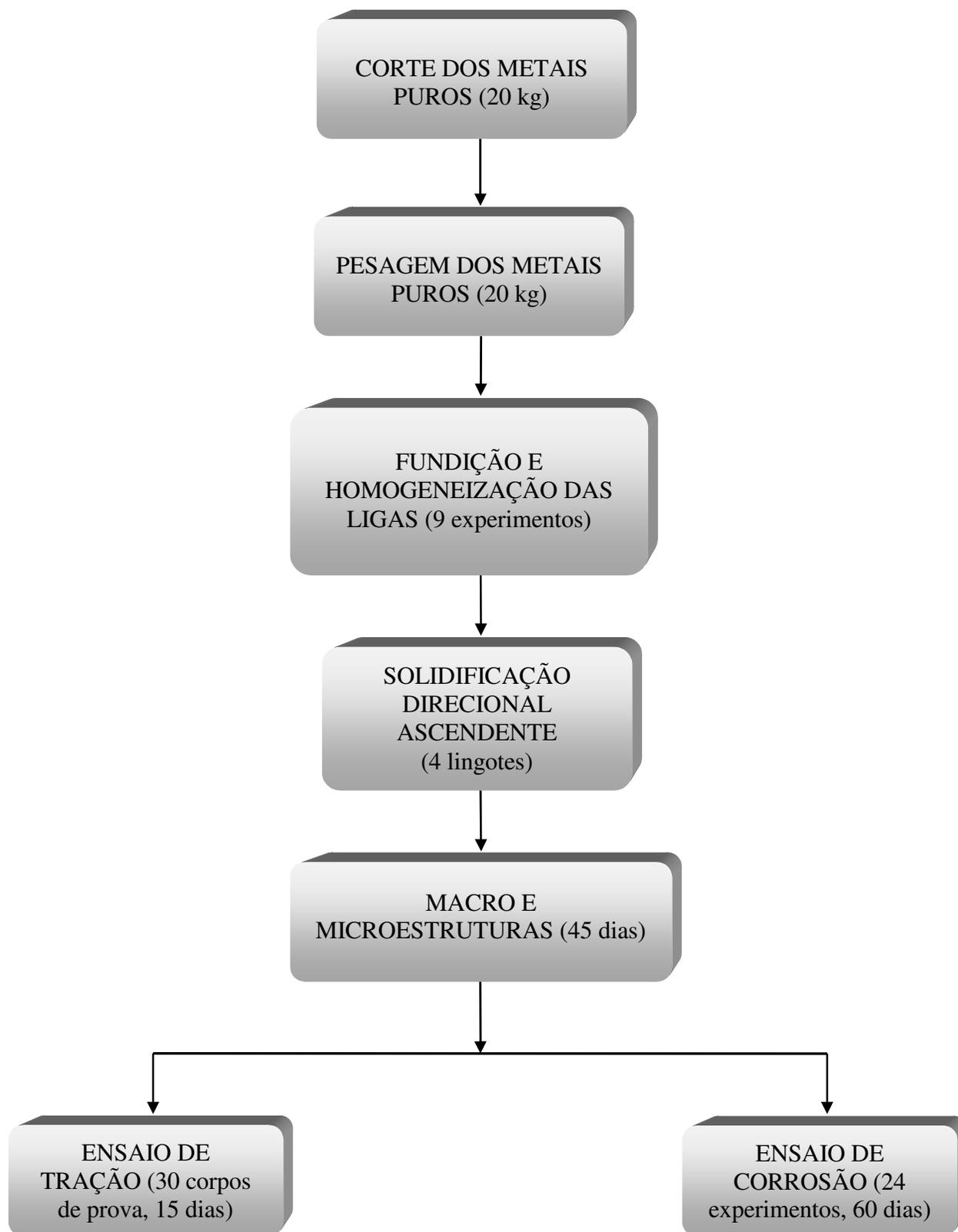


Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental.

Para a obtenção das ligas foram utilizados aproximadamente vinte (20) kg de metais puros entre chumbo e estanho. Utilizando o sistema de solidificação direcional ascendente, foram realizados nove (09) experimentos em vinte (20) dias, obtendo quatro (04) lingotes para estudo. A obtenção das imagens de macro e microestruturas foram realizada em quarenta e cinco (45) dias de trabalho, onde foram reveladas quatro (04) amostras de macroestrutura, sendo uma de cada lingote e cerca de cem (100) imagens de microestrutura. Para o ensaio de tração foram feitos trinta (30) corpos-de-prova para os ensaios, realizado em quinze (15) dias. Para o ensaio de corrosão foram utilizadas partes de dois (02) lingotes das duas (02) ligas, Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, e realizado vinte e quatro (24) experimentos em sessenta (60) dias.

3.1 Equipamentos e Materiais Utilizados

Para os cortes dos metais puros foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50, com boa capacidade de refrigeração e elevado acabamento superficial. Após os cortes, os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, necessária para o exato balanço de massas na elaboração de ligas (estequiometria). O cadinho de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, fornecidos pela Morganite do Brasil Ltda., receberam os metais já pesados e foram levados ao forno tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1.300 °C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura, para a primeira fundição e homogeneização da liga analisada. Os cadinhos de carboneto de silício foram previamente revestidos com uma camada de material refratário (alumina) para evitar a contaminação das ligas e aumentar a durabilidade do cadinho. A Figura 3.2 apresenta os equipamentos e materiais utilizados nesta etapa de preparação da liga.



(a)

(b)

(c)

Figura 3.2: (a) Balança digital, (b) cadinho de carboneto de silício e (c) forno elétrico tipo mufla (Rosa, 2007).

Após a primeira fusão e homogeneização da liga, foi vertido metal suficiente para completar o volume da lingoteira já montada em um dos dispositivos de solidificação. O metal líquido já dentro da lingoteira foi solidificado naturalmente para que houvesse a garantia de inexistência de convecção no líquido devido à turbulência do vazamento do metal durante o experimento. Na sequência, o metal foi novamente fundido utilizando as resistências elétricas do próprio forno de solidificação até atingir uma temperatura superior à estipulada para o início do experimento, quando as resistências foram desligadas. Devido à inércia térmica das resistências elétricas, as temperaturas no metal líquido continuaram subindo, necessitando de alguns instantes para chegarem ao equilíbrio e posterior queda gradual da temperatura. No instante em que a temperatura alcançou a temperatura estipulada para o início do experimento (T_i) foi acionada a refrigeração forçada. A água na chapa molde, ficando nesta condição de resfriamento até a solidificação do volume total do metal líquido. Todo o monitoramento e registros térmicos foram feitos através de termopares localizados dentro da lingoteira e com o sistema de aquisição de dados.

Os termopares especificados para solidificação de ligas metálicas devem resistir a altas temperaturas, identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96–1964. Foram utilizados termopares tipo J, com bainha de inox de diâmetro externo de 1,5 mm.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca ALMEMO, modelo 3290-8, apresenta uma configuração que permite leitura e aquisição direta de temperatura em até oito canais de entrada e dois canais de saída. Este sistema possui um software, do mesmo fabricante, que realiza as medições em tempo real dos termopares e as transforma em dados digitais.

Um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304 e com faixa de medição de 4 a 36 LPM, fabricado pela Key Instruments, foi utilizado para o controle do fluxo de água que escoava através da câmara de refrigeração dos dispositivos utilizados, controlando a vazão para todos os experimentos. O equipamento apresenta variação de $\pm 2\%$ em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de 70 °C.

As ligas utilizadas, pertencentes ao sistema binário Pb-Sn, foram as de concentrações 1% e 2,5% em massa de Sn. A Figura 3.3 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema binário Pb-Sn.

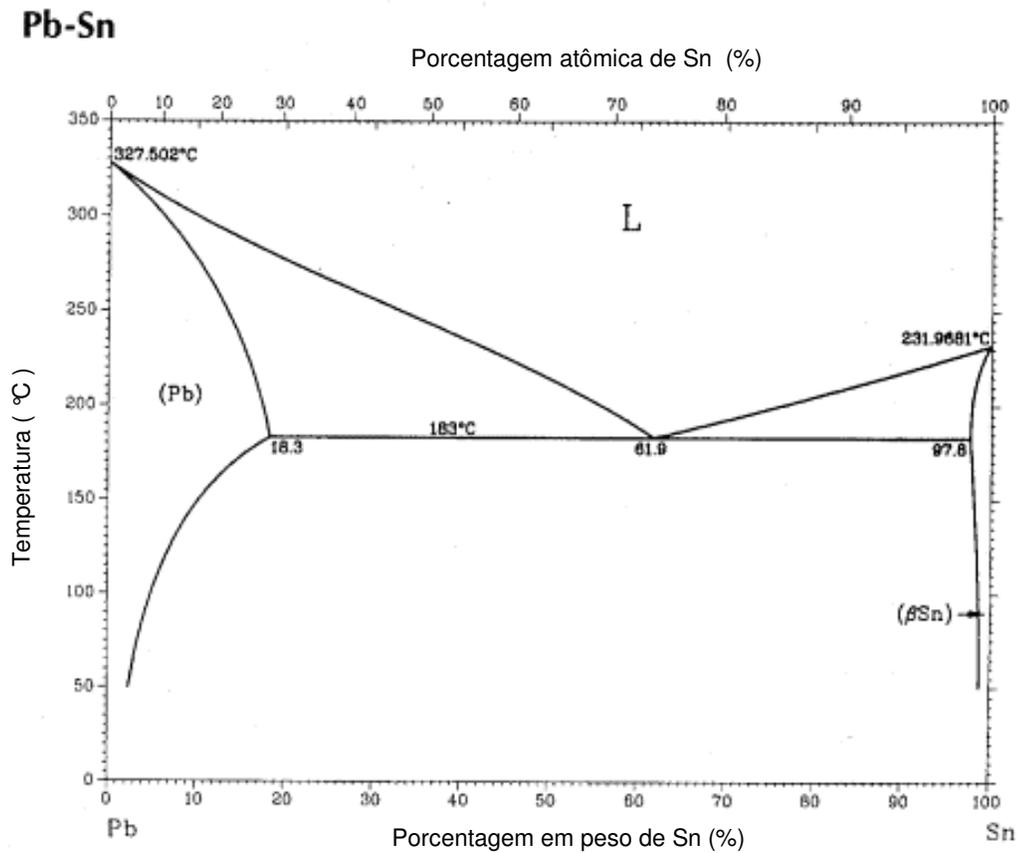
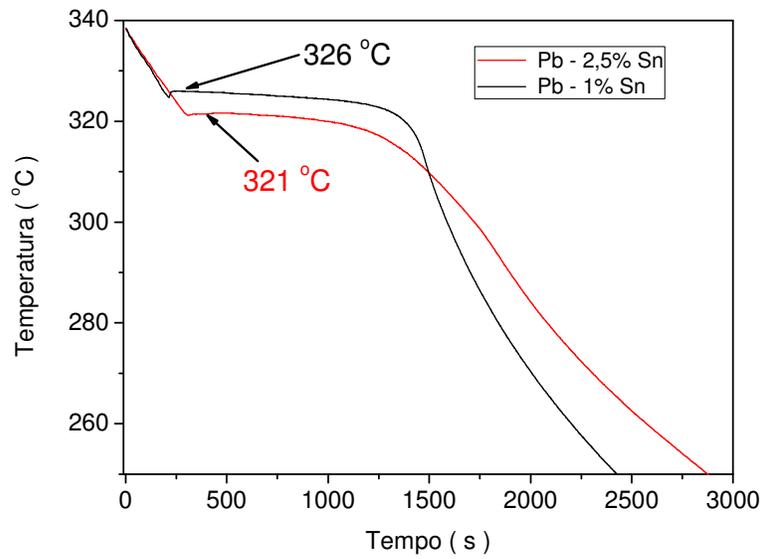
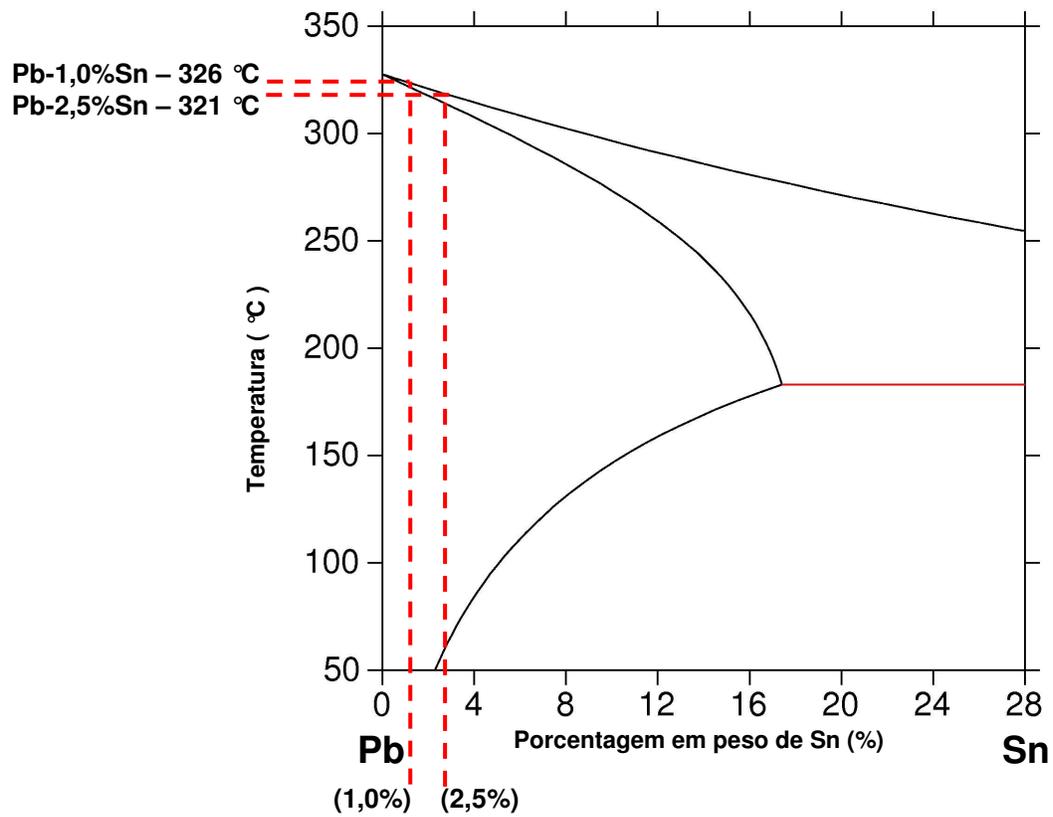


Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio do sistema Pb-Sn (adaptado de Ing, 2008)

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massa dos metais passaram por dois critérios de aferição da composição do soluto: uma análise térmica e uma análise química. O primeiro diz respeito à correção do teor de soluto desejado tomando como referência a linha de transformação *liquidus* fornecida pelos diagramas de equilíbrio do sistema binário Pb-Sn, já apresentado na Figura 3.3. A Figura 3.4 (a) e (b) apresenta as curvas de resfriamento e o diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sn para a comprovação da composição química por análise térmica das ligas Pb 1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Curvas de resfriamento das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn obtido experimentalmente, e (b) diagrama de fases parcial do sistema Pb-Sn para comprovação da composição química por análise das transformações (temperatura *liquidus*) (Thermo-Calc[®]).

Para a análise química foi retirada uma amostra de cada liga produzida experimentalmente, analisadas segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, em um espectrômetro modelo Rigaku RIX3100 (Figura 3.5), permitindo uma aferição adicional da composição final das ligas produzidas. A Figura 3.6 (a) e (b) apresenta as fichas resultantes para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn. As análises químicas referentes às ligas de trabalho apresentaram valores apenas ligeiramente diferentes daqueles aferidos via análise térmica.



Figura 3.5: Espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Rigaku RIX 3100. (Rosa, 2007)

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***						08-02-08 10:43
P#	JOB	CODE	SAMPLE NAME	FILE	File	
2	8:SCN	PbSn	PbSn		PbSn-1L	
Analy. Method : FP (Bulk)			Sample Model : Metal			
Balance Comp.:			Flux Component :			
			Flux Ratio :			
Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity	ResultsUnnormalized		
			(kcps)	(mass%)	(mass%)	
Pb	Pb00	Pb-LB1	187.3840	98.9342	79.4354	
Sn	Sn00	Sn-KA	1.0907	1.0658	0.8558	
(a)						
*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***						08-02-08 10:51
P#	JOB	CODE	SAMPLE NAME	FILE	File	
2	8:SCN	PbSn	PbSn		PbSn-2L	
Analy. Method : FP (Bulk)			Sample Model : Metal			
Balance Comp.:			Flux Component :			
			Flux Ratio :			
Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity	ResultsUnnormalized		
			(kcps)	(mass%)	(mass%)	
Pb	Pb00	Pb-LB1	192.4587	97.7120	81.2445	
Sn	Sn00	Sn-KA	2.4390	2.2880	1.9024	
(b)						

Figura 3.6: Ficha de resultados das ligas: (a) Pb-1,0%Sn; e (b) Pb-2,5%Sn, realizados por análise química, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X.

3.2 Descrição do Dispositivo de Solidificação Ascendente

A estrutura do forno consiste de um tubo de aço carbono sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. O fundo é formado por uma chapa também de aço carbono no formato circular, soldada no tubo. Este dispositivo possui um furo no centro da base por onde ocorre a entrada de água usada para refrigeração no sistema de solidificação. O dispositivo está montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores comercialmente conhecidos como “vibrastop”, amenizando os efeitos da vibração durante os experimentos.

O forno é constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Esse dispositivo,

mostrado na Figura 3.7, apresenta um bom isolamento térmico evitando perdas de calor pelas laterais da lingoteira, que impede a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento.

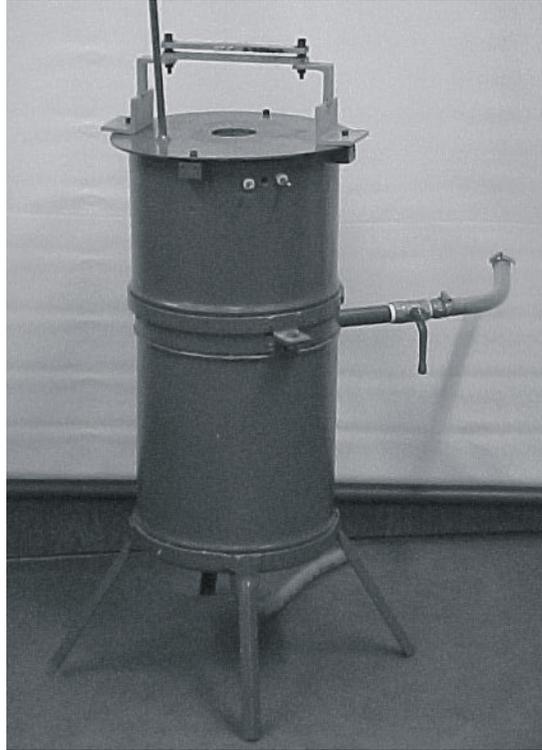


Figura 3.7: Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água (Rosa, 2007).

Uma lingoteira com diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5 mm e uma chapa molde com espessura de 3 mm, ambas em aço inoxidável AISI 310, foram introduzidas no interior do forno vertical para receber o metal líquido permitindo a solidificação no seu interior. A lingoteira possui na sua lateral seis furos de 1,5 mm de diâmetro utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução das temperaturas do metal. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água. A Figura 3.8 apresenta a lingoteira e a chapa molde utilizada. Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia (Spinelli, 2005; Rosa, 2004; Rocha *et al.*, 2003 A/B/C; Ferreira *et al.*, 2003; Osório *et al.*, 2003). O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.9.

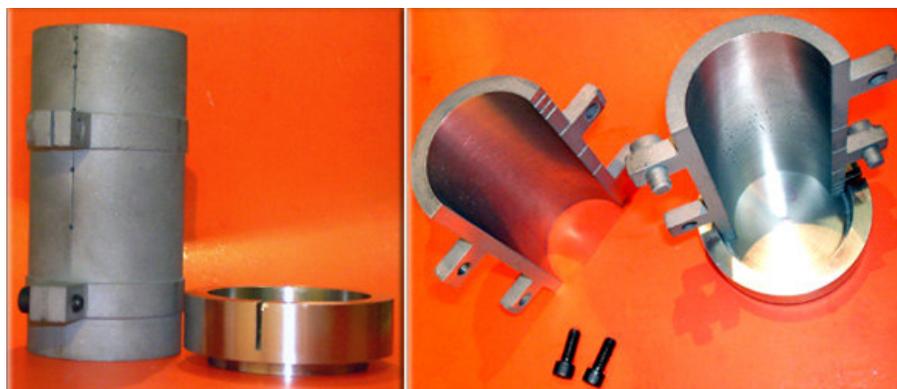


Figura 3.8: Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes (Rosa, 2007).

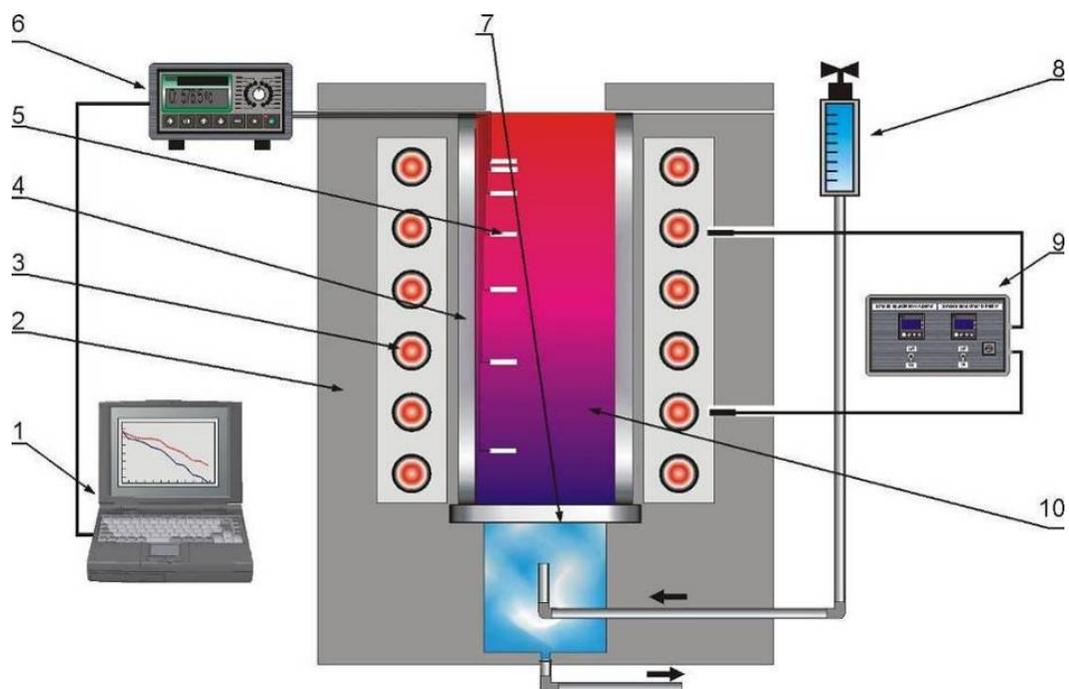


Figura 3.9: Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotômetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido (Rosa, 2007).

3.3 Ensaios Realizados

Através dos experimentos realizados no dispositivo de solidificação ascendente foram obtidos quatro lingotes para o presente estudo: dois para a liga Pb-1,0%Sn, e dois para a liga Pb-2,5%Sn.

Para as ligas analisadas foi parametrizado um superaquecimento de 2,0 °C acima da temperatura *liquidus* de cada liga. O termopar de referência, para verificação da temperatura de início dos experimentos foi o termopar a 4 mm da interface entre o metal líquido e a câmara refrigerada para todas as ligas analisadas. Nas amostras retiradas dos dois lingotes de cada liga foram realizados ensaios de corrosão e ensaios de tração, tendo sido utilizadas também para analisar macroestrutura e microestrutura.

3.3.1 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação (h_i , V_L e \dot{T}) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

- Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos e experimentais, os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_i) podem ser determinados a partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas (Ferreira *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2005). As curvas de resfriamento experimentais foram comparadas com aquelas simuladas numericamente e o coeficiente h_i foi extraído do melhor ajuste entre curvas. O método numérico utilizado acopla campos de concentração e temperatura em sua solução. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação.

- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas analisadas, foram determinadas pelas derivadas das funções $P = f(t)$, isto é, $V_L = \frac{dP}{dt}$. As

funções $P = f(t)$ foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, ou seja, a partir da T_L das ligas analisadas traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos indicados no gráfico que representa os perfis térmicos. Pelas interseções dessa reta com os perfis térmicos obtém-se o tempo correspondente. Este tempo pode ser definido como o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição do termopar. Os resultados dos pares ordenados (P, t), obtidos a partir do procedimento em questão, permitem que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* com o tempo.

- A taxa de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, foi obtida experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é, $\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t}$. A Figura 3.10 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar V_L e \dot{T} .

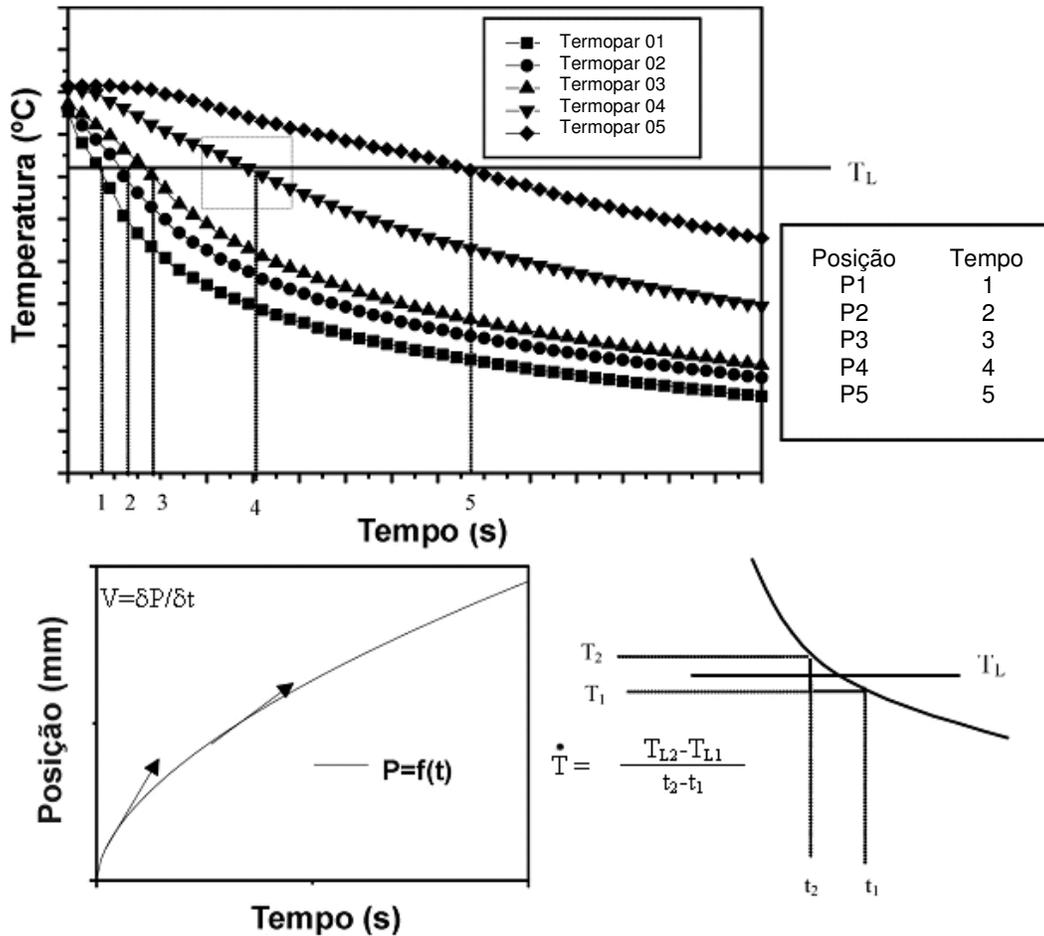


Figura 3.10: Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (Garcia, 2008).

3.3.2 Ensaio de Corrosão

A fim de estabelecer uma correlação entre a resistência à corrosão e a microestrutura formada foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e polarização (extrapolação de Tafel) em amostras retiradas ao longo do comprimento dos lingotes das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn solidificados unidirecionalmente em regime de fluxo de calor transitório e a diferentes posições a partir da base refrigerada.

As posições para cada posição ao longo do lingote da liga Pb-2,5%Sn de onde foram extraídas amostras usadas nos ensaios de corrosão são apresentados na Figura 3.11.

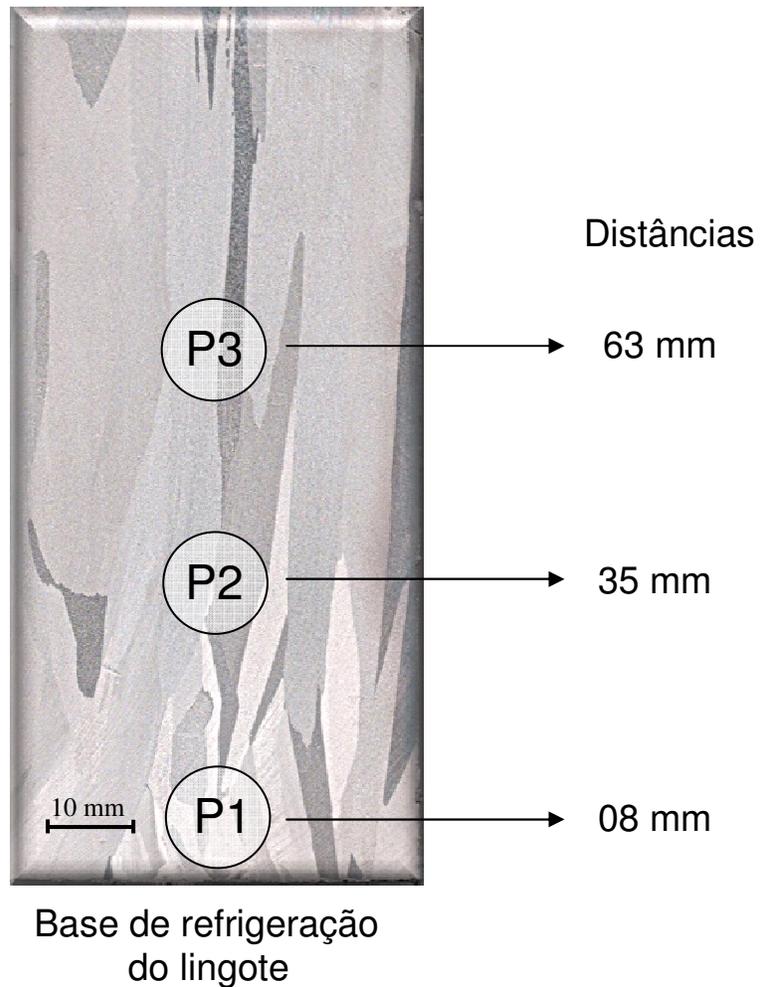


Figura 3.11: Posições das amostras extraídas para ensaios de corrosão (liga Pb-2,5%Sn).

Para os ensaios de EIE foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (0,5 mol/L) a 25 °C, um potenciostato modelo 273A da EG & G Princeton Applied Research®, conjugado a um analisador de frequência modelo FRA 1255B da Solatron®, uma célula eletroquímica de vidro contendo o eletrodo de trabalho, uma lâmina de platina usada como contra-eletrodo e um eletrodo de referência saturado de calomelano (ESC).

O lingote foi posicionado na abertura da célula eletroquímica de vidro de modo que somente uma superfície circular de 1cm² tivesse contato com o eletrólito. Nos testes de impedância, utilizou-se de uma amplitude ajustada em 10mV em relação ao potencial de circuito aberto, com sinal AC, pico-a-pico com 6 pontos por década em uma faixa de frequências de 100mHz a 100kHz.

As amostras foram lixadas com lixa de SiC com a granulometria 1200 e lavadas em água destilada com posterior secagem ao ar, instantes antes do começo do ensaio. Os registros dos ensaios começaram com 30 minutos de atraso, tempo necessário para a amostra alcançar condição de estado estacionário. A Figura 3.12 apresenta o arranjo esquemático do ensaio de corrosão.

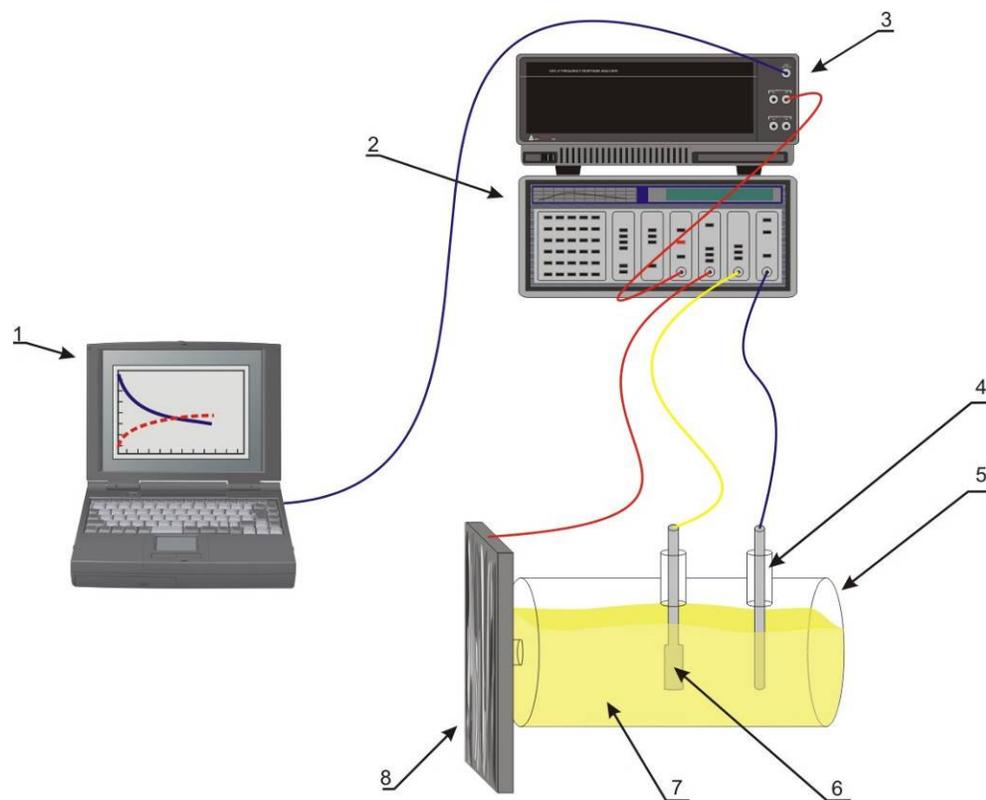


Figura 3.12: Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização: 1. Sistema de aquisição dos dados; 2. Analisador de frequência; 3. Potenciostato; 4. Eletrodo de referência (calomelano); 5. Célula eletroquímica de vidro pirex[®]; 6. Contra-eletrodo (platina); 7. Eletrólito; 8. Eletrodo de trabalho (amostra) (adaptado de Rosa, 2007).

Nos testes de polarização, utilizou-se também uma solução de 0,5 mol/l de ácido sulfúrico a 25 °C. As curvas foram determinadas com uma taxa de varredura de 0,2 mV/s de -250 mV (SCE) para +250mV (SCE) relacionado ao potencial de circuito aberto. Usando um sistema de aquisição

automático, foram traçadas as curvas do potencial de polarização e a taxa e o potencial de corrosão estimado pelo método de extrapolação de Tafel (Gentil, 1996).

Foi também realizada uma análise quantitativa, utilizando-se de circuito equivalente similar ao proposto na literatura (Osório *et al.*, 2008 A/B/C; Rosa, 2007; Mansfeld e Kendig, 1988). Na literatura, Z_{CPE} significa, geralmente, a impedância de um elemento de fase com $Z_{CPE} = [C(j\omega)n]^{-1}$ (Osório *et al.*, 2008; Rosa, 2007; Mansfeld e Kendig, 1988). Entretanto, neste estudo, para a análise matemática dos diagramas de impedância, foi usado um elemento constante de fase, CPE, em vez de um capacitor “ideal” e $Z_{CPE(1)}$ e $Z_{CPE(2)}$ são definidos como capacitâncias. O circuito equivalente (Figura 3.13) é composto por: $Z_{CPE(1)}$ denota a capacitância da dupla camada, R_{el} é a resistência do eletrólito no diagrama *Bode* expressas em um limite de alta frequência ($F > 1\text{kHz}$), R_1 é a resistência da transferência de carga, e $Z_{CPE(2)}$ e R_2 valores para a capacitância e resistência devido à participação da adsorção de intermediários.

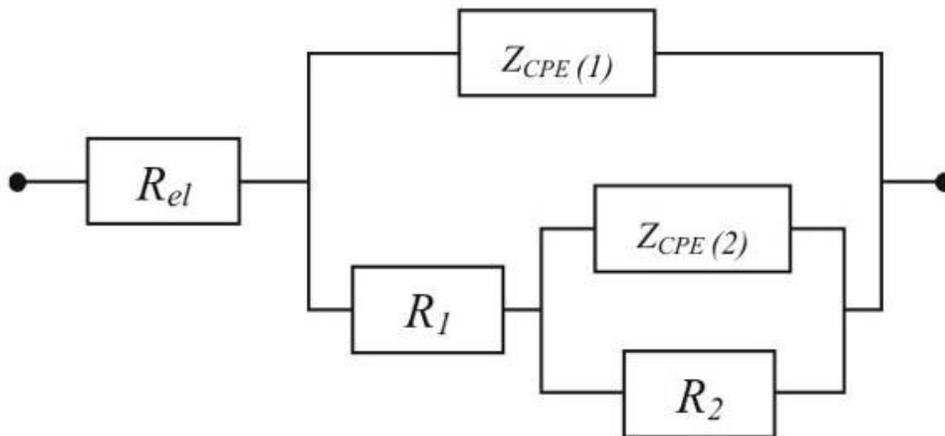


Figura 3.13: Circuito equivalente utilizado para obtenção dos parâmetros de impedância (ZView®).

3.3.3 Determinação da Relação entre Espaçamento Celular e/ou Dendrítico e Limite de Resistência à Tração (LRT)

Nesta etapa o objetivo foi determinar uma correlação que possibilitasse prever quantitativamente valores do LRT em função dos espaçamentos celulares e/ou dendríticos.

A partir dos lingotes unidirecionais obtidos foram retirados corpos-de-prova para tração. Os ensaios de tração foram executados segundo a norma NBR 6152 (2000) e ASTM E-8M (2004), utilizando-se a máquina de ensaios MTS – Test Star II, com uma velocidade de ensaio em torno de 3 mm/s.

Na Figura 3.14 (a), (b) e (c), são apresentadas, respectivamente, uma ilustração esquemática do posicionamento para retirada dos corpos-de-prova e a máquina de ensaio de tração. Na Tabela 3.1 é exibida a relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e as posições específicas, ou seja, distâncias relativas à interface Metal/Molde.

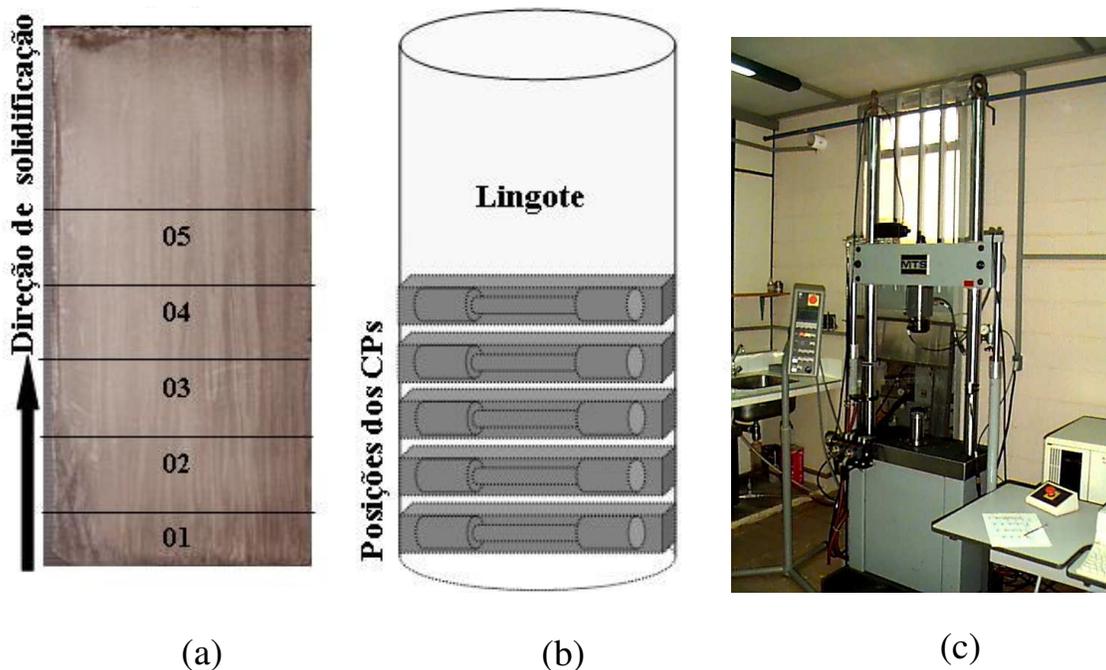


Figura 3.14: (a) Esquema ilustrativo do posicionamento no lingote para corte das amostras e (b) confecção dos corpos-de-prova para ensaio de tração. (c) Máquina MTS – Test Star II. (Adaptado de Garcia, 2008)

Tabela 3.1: Relação entre o posicionamento dos corpos-de-prova e a distância relativa à interface Metal/Molde.

Posição do Corpo-de-Prova*	Distância Relativa à Interface Metal/Molde
1	07 mm
2	21 mm
3	35 mm
4	49 mm
5	63 mm

* Relacionar com Figura 3.14 (a).

Para cada uma das cinco posições indicadas na Tabela 3.1, foram retirados corpos-de-prova para tração. Por exemplo, a Posição 2 apresenta uma distância de 20 mm a partir da interface metal/molde até o eixo do centro geométrico do corpo-de-prova. Os corpos-de-prova foram usinados conforme estipula a norma ASTM E-8M (2004), nas dimensões apresentadas na Figura 3.15. Para cada uma das cinco posições, foram ensaiados três corpos-de-prova. Assim, os valores do limite de resistência à tração determinados representam uma média dos valores obtidos nos ensaios em cada posição.

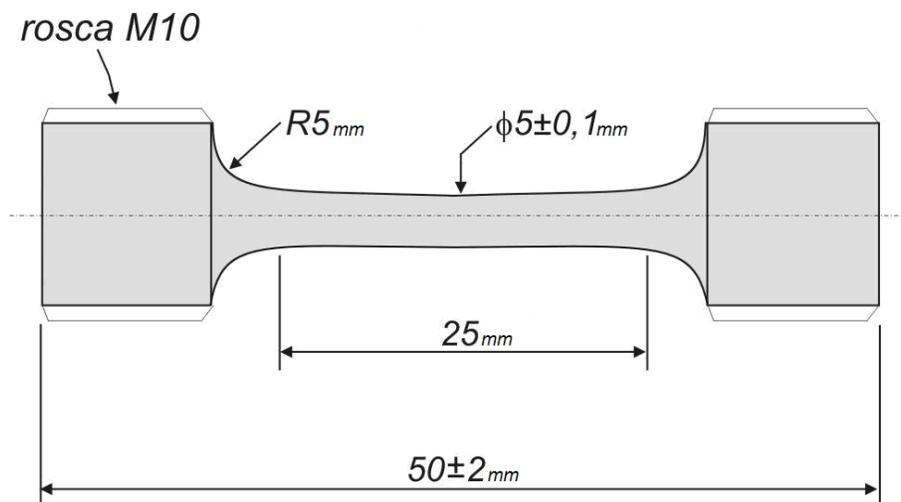


Figura 3.15: Esquema ilustrativo dos corpos-de-prova conforme estipula a Norma ASTM E 8M (Garcia, 2008).

3.4 Caracterização Macro e Microestrutural

A Figura 3.16 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura, e a sequência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas foram localizados no centro do lingote, região onde dificilmente ocorrem mudanças de direcionalidade da estrutura devido a eventuais fugas de calor pelas paredes laterais da lingoteira.

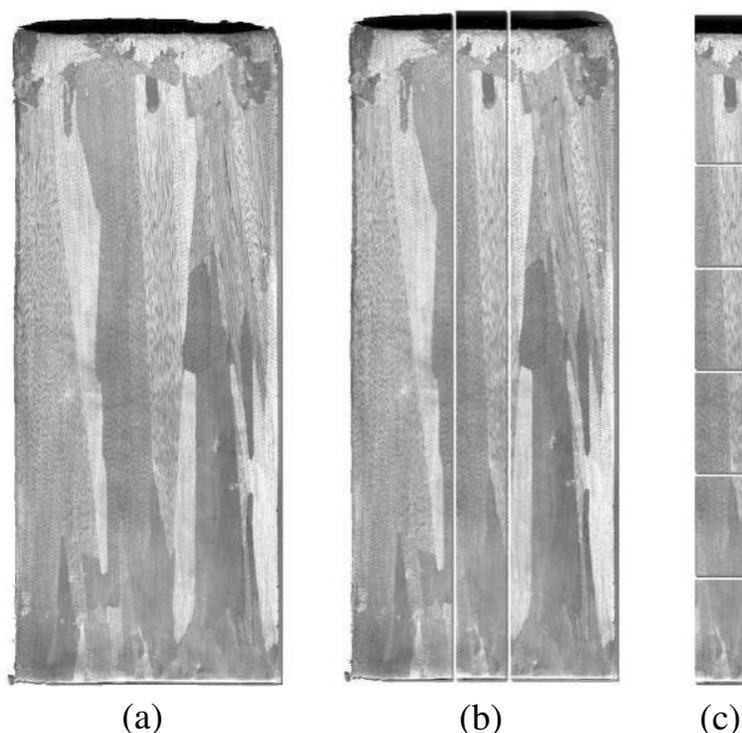


Figura 3.16: Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais (adaptado de Rosa, 2007).

3.4.1 Procedimento Metalográfico para as Macroestruturas

Chumbo e suas ligas estão, dentre os metais, aqueles de maior dificuldade de preparação de amostras para metalografia, não somente por ser um metal muito dúctil como também por sofrer recristalização a temperaturas relativamente baixas, alcançáveis em uma preparação um pouco

mais descuidada, principalmente para chumbo puro ou ligas muito diluídas de chumbo. Diante desta dificuldade, os lingotes das ligas de chumbo foram fresados em baixa velocidade e com refrigeração constante logo após o corte longitudinal. Após a primeira preparação dos lingotes, eles foram lixados em lixadeira manual com lixas de óxido de alumínio refrigeradas com uma solução aquosa com detergente. As lixas usadas seguiram a sequência de crescimento da granulometria: 400, 600 e 800.

Para as ligas Pb-Sn, o reagente químico utilizado, sugerido pela ASTM E-340 (2000), é uma mistura de duas soluções em quantidades iguais: Solução A – 80 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, diluído em 220 mL de água destilada e Solução B – 45 g de molibdato de amônia $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ diluído em 300 mL de água destilada. A amostra foi atacada por imersão durante alguns segundos e, logo após, limpa em água corrente para retirada do óxido formado na superfície. Foi necessária a repetição do ataque químico por algumas vezes até que a estrutura fosse revelada. Após cada ataque químico a amostra foi novamente lixada, mas apenas na lixa de granulometria 800. Quando a estrutura se apresentou mais nítida, a amostra passou por uma limpeza final com uma solução comercialmente conhecida como E.D.T.A. (“Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid” ou ácido etilenodiamino tetra-acético).

3.4.2 Procedimento Metalográfico para as Microestruturas

Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas para posterior análise metalográfica. As ligas de chumbo foram embutidas em resina acrílica com baixa temperatura da cura, pois o embutimento a quente com baquelite neste caso não é indicado por apresentar temperaturas de cura muito superiores às temperaturas de recristalização das ligas de chumbo.

As amostras embutidas foram lixadas sequencialmente com lixas de granulometria 400, 600, 800 e 1200 em lixadeiras rotativas. Na troca de lixa, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90° em relação aos riscos deixados pela lixa anterior. Nas ligas foi observado, ao longo das análises, que o uso de uma solução aquosa de detergente durante o lixamento facilitava a posterior revelação química das microestruturas.

Com as amostras lixadas e limpas, estas foram polidas com abrasivo de $0,6\ \mu\text{m}$ e $0,25\ \mu\text{m}$. O polimento também foi realizado com o auxílio de politrizes rotativas tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. Para a revelação das microestruturas, foi utilizado, o seguinte reagente químico: 34 mL de ácido acético glacial diluído em 16 mL de H_2O_2 a 30% (ASTM E 407, 1999) imerso de 10 a 15 segundos. Em seguida, foram realizadas análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens Neophot 32 (Carl Zeiss, Esslingen, Germany) e Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England), utilizados para a quantificação das microestruturas.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das células, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo (Gunduz, 2002) para medidas diretas dos espaçamentos celulares. Onde foram feitos de 30 a 40 medições para cada posição entre 5 e 70 mm, obtidas nas seções longitudinais em relação ao eixo do lingote solidificado, em um intervalo de 5 mm. Obtendo o espaçamento celular ou dendrítico médio e o desvio padrão. O método utilizado para as medições dos parâmetros microestruturais encontra-se esquematizado na Figura 3.17.

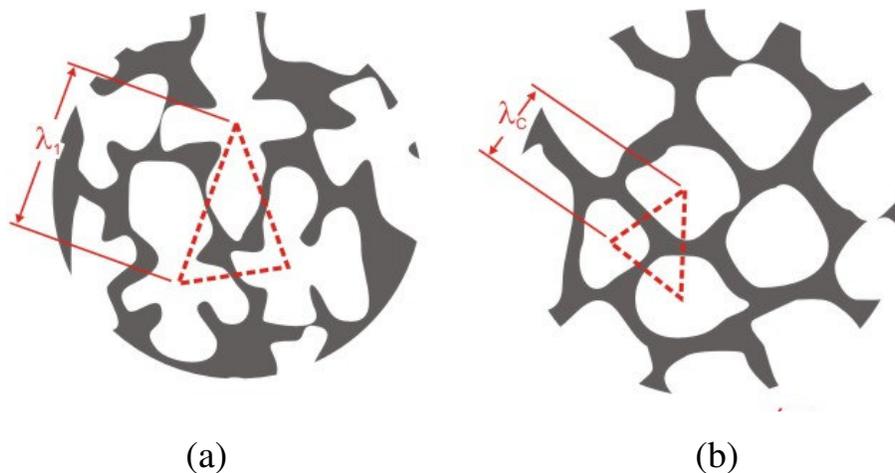


Figura 3.17: Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (adaptado de Rosa, 2007).

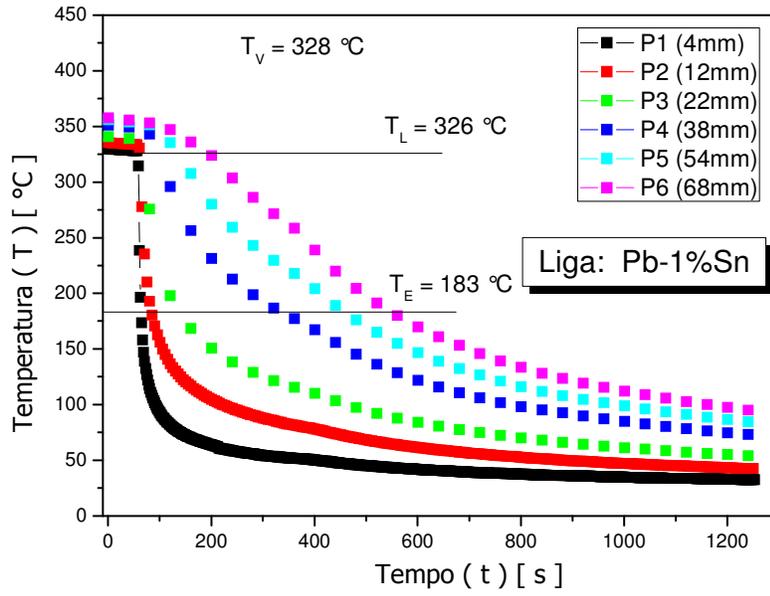
CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

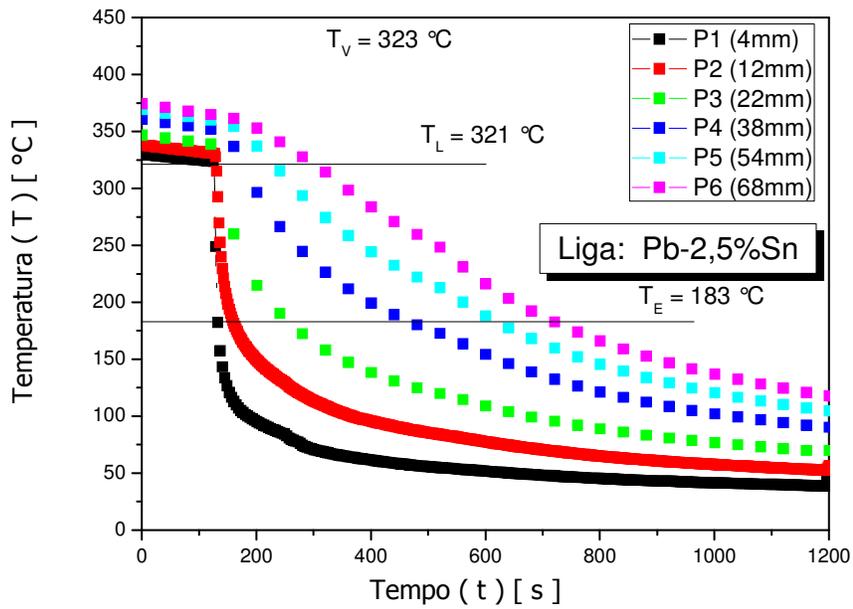
4.1 Curvas de Resfriamento

A Figura 4.1 (a) e (b) apresenta as curvas de resfriamento das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, respectivamente, obtidas experimentalmente por intermédio da solidificação direcional vertical ascendente e registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos detalhados no Capítulo 3. As curvas correspondem aos termopares posicionados em seis diferentes posições específicas a partir da chapa-molde (base refrigerada do lingote), sendo: 4, 12, 22, 38, 54 e 68 mm na cavidade de vazamento. Nos primeiros segundos, para as duas ligas, observa-se uma constância nas temperaturas registradas pelos termopares, pois o sistema de refrigeração não está ligado. Aguardando-se que um determinado superaquecimento seja atingido.

Observa-se que, para todas as ligas estudadas, as curvas de resfriamento para as posições mais próximas à base apresentam menores tempos de solidificação, em decorrência da maior eficiência da extração de calor na base de refrigeração.



(a)



(b)

Figura 4.1: Curvas de resfriamento durante a solidificação direcional para diferentes posições dos termopares: ligas (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

4.2 Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

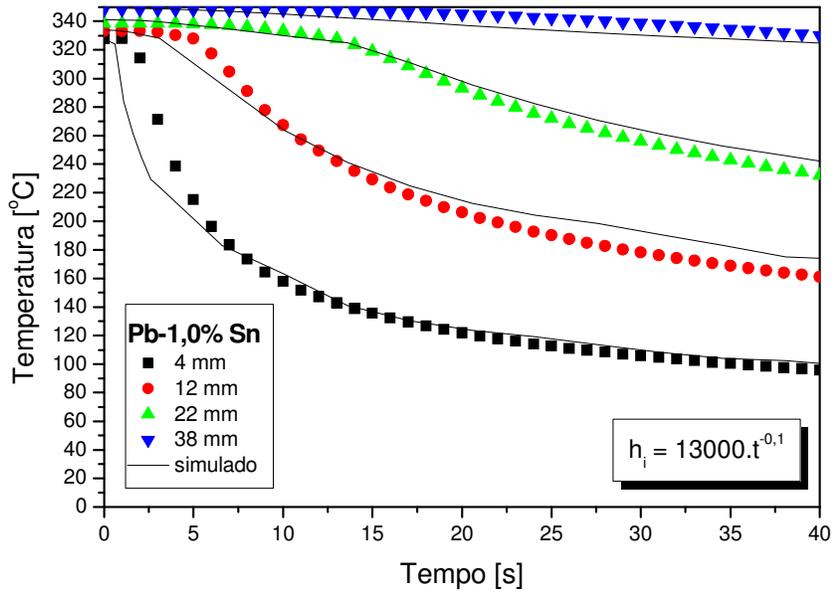
4.2.1 Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_i)

Para a determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) foi utilizado o método do confronto de perfis térmicos experimentais, com as previsões teóricas fornecidas por um modelo de diferenças finitas que simula as condições de solidificação, modelo desenvolvido anteriormente por membros do GPS (Spim e Garcia, 2000 A/B; Cheung, 2003). Para efeito de determinação dos valores de h_i foram utilizadas curvas de resfriamento para os quatro primeiros termopares posicionados mais próximos à base de refrigeração, posições para as quais eventuais perdas de calor pelas laterais das paredes da lingoteira são mais improváveis, o que assegura condições mais completas de unidirecionalidade do fluxo de calor.

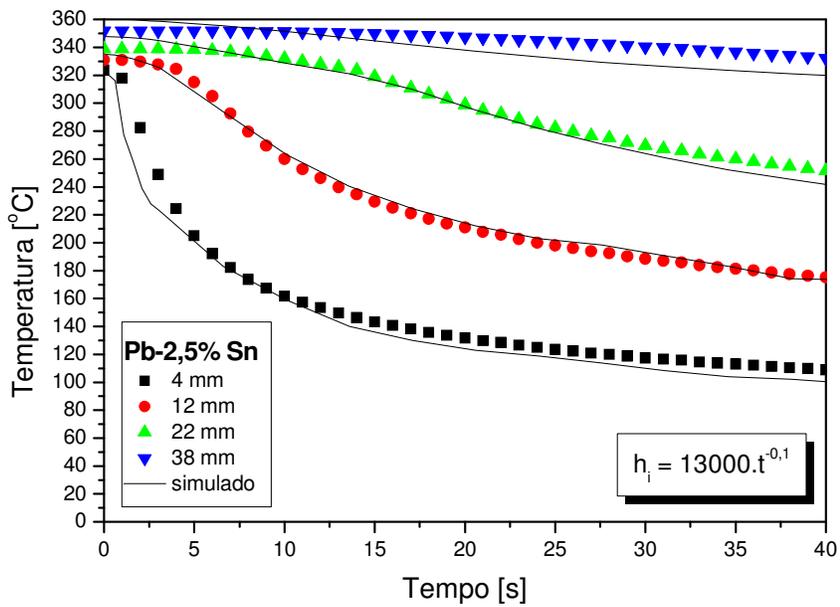
Na Figura 4.2 (a) e (b) apresentam-se as curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente e as equações de h_i em função do tempo para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, utilizando-se as propriedades termofísicas apresentadas na Tabela 4.1 para a simulação numérica.

Tabela 4.1: Propriedades termofísicas das ligas do sistema Pb-Sn usadas na análise experimental (Garcia, 2007).

Propriedades	Símbolos	Pb-puro	Pb-1,0% Sn	Pb-2,5% Sn	Sn puro
Temperatura <i>solidus</i>	T_s [°C]				
Temperatura <i>liquidus</i>	T_L [°C]		326	321	
Temperatura de fusão	T_f [°C]	327,5			231,97
Condutividade térmica	K_s [W/mK]	34,7	34,9	35,1	67
	K_L [W/mK]	29,7	29,7	29,7	33
Calor específico	c_s [J/kgK]	129,8	130,3	131,1	267
	c_L [J/kgK]	138,2	138,9	139,9	257
Massa específica	ρ_s [kg/m ³]	11340	11316,5	11284,3	7166
	ρ_L [kg/m ³]	10678	10654,4	10627,3	6986
Calor latente de fusão	L [J/kg]	26205	26406,1	26680,5	60700
Coeficiente de partição	k_o [adm.]		0,296	0,296	



(a)



(b)

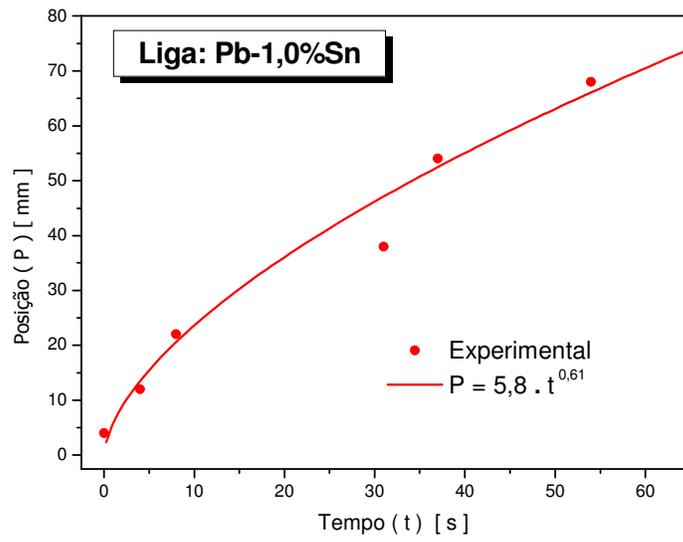
Figura 4.2: Curvas experimentais e simuladas para determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) para: (a) liga Pb-1,0%Sn e (b) liga Pb-2,5%Sn.

De maneira geral, o coeficiente h_i apresenta, no início do processo de solidificação, uma variação brusca na curva representativa de seu comportamento, resultando em valores elevados, devido ao melhor contato térmico metal líquido e molde. Com a evolução da solidificação e consequente formação do *gap* de ar, devido à contração do metal, o lingote desprende-se da chapa-molde, dificultando a transferência de calor (Santos, 1997; Quaresma, *et al.*, 2000; Osório, 2000), e os valores desse coeficiente vão rapidamente decrescendo.

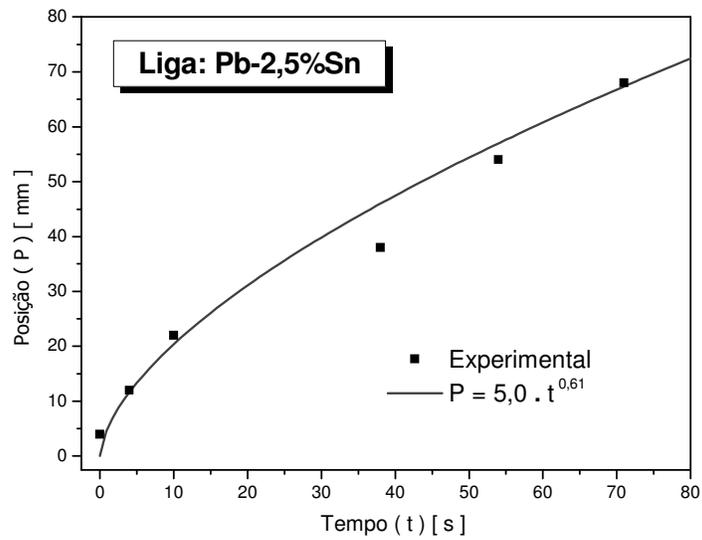
Observa-se que os coeficientes de transferência de calor para as duas ligas são definidos pela mesma expressão ($h_i = 13000.t^{-0,1}$), com reflexos similares nas variáveis térmicas de solidificação, como velocidade da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento. Em tópico elencado posteriormente são apresentadas essas variáveis. A similaridade entre os valores de h_i pode ter sido influenciada pela proximidade das composições químicas das duas ligas e similaridade das propriedades termofísicas (calor específico, condutividade térmica, calor latente de fusão, dentre outras), como mostrado na Tabela 4.1.

4.2.2 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* por Posições Específicas

A partir dos registros das curvas de resfriamento das ligas Pb-Sn apresentadas na Figura 4.1 (a) e (b), é possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da isoterma *liquidus*, em relação às posições específicas em que se encontram posicionados os termopares. Os pontos de intersecção entre a temperatura *liquidus* e os perfis térmicos permitem determinar, para cada posição de termopar, um par Posição x Tempo. Portanto, cada uma das ligas propiciou cinco pontos de Posição x Tempo, que foram lançados em gráfico e aparecem ilustrados na Figura 4.3 (a) e (b), para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.



(a)



(b)

Figura 4.3: Posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, solidificadas no dispositivo vertical ascendente.

4.2.3 Velocidade da Isoterma *Liquidus* (V_L)

As velocidades de deslocamento das isothermas *liquidus* (V_L) experimentais de cada liga são determinadas por meio da derivada da função $P = f(t)$ obtida experimentalmente, isto é, $V_L = \frac{dP}{dt}$, onde V_L [mm/s] e P [mm]. Observa-se, pelos gráficos da Figura 4.4 (a) e (b), para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, devidamente comparadas com as simulações de um modelo numérico de solidificação utilizando os valores de h_i previamente determinados, a diminuição da velocidade das isothermas *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Isso pode ser explicado em função do aumento crescente da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação.

Diversos trabalhos (Quaresma, 1999; Spinelli, 2005; Cruz *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2008; Cante *et al.*, 2008; Ferreira *et al.*, 2008; Cruz *et al.*, 2008;) também verificam essa tendência, quando utilizando do mesmo aparato de solidificação para ligas de diferentes sistemas binários.

Na Figura 4.5, observa-se também uma similaridade de comportamento entre as duas ligas (diferença de 30% no multiplicador da equação experimental), no que diz respeito às velocidades das isothermas *liquidus* em função da posição. Como reflexo dos resultados observados na Figura 4.3, observa-se na Figura 4.5 que a liga Pb-1,0%Sn apresenta uma maior velocidade em função da posição do que a liga com maior teor de estanho (Pb-2,5Sn), sendo que essa diferença diminui com o aumento da distância à superfície do lingote.

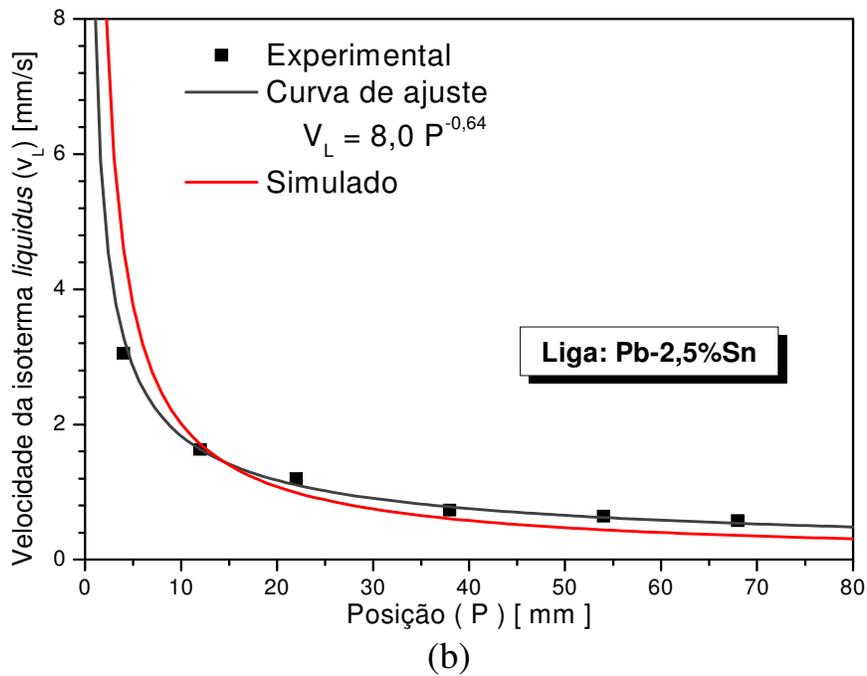
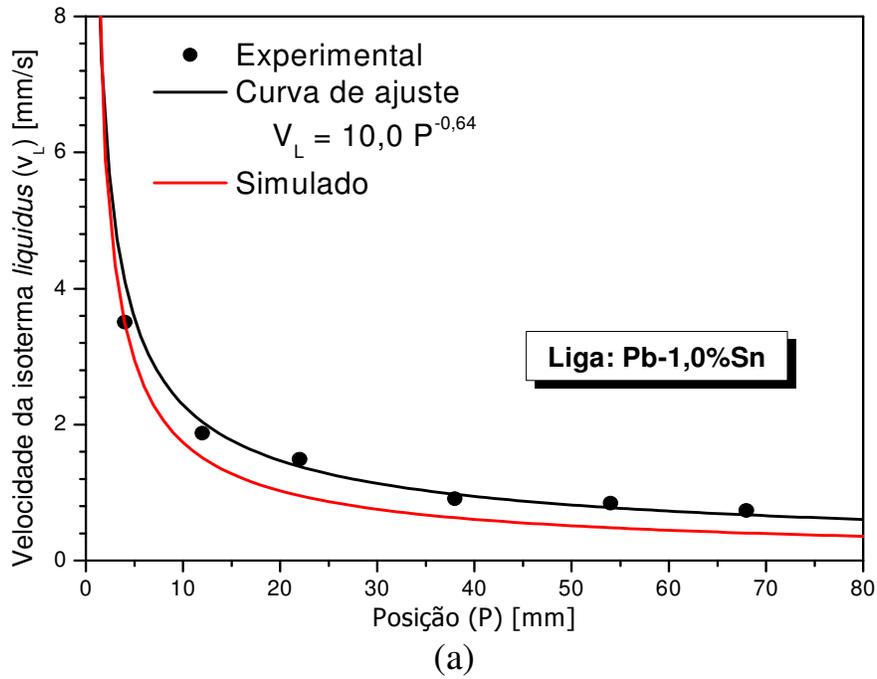


Figura 4.4: Evolução da velocidade da isoterma *liquidus* (experimental), em função da posição, para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, solidificada no dispositivo vertical ascendente.

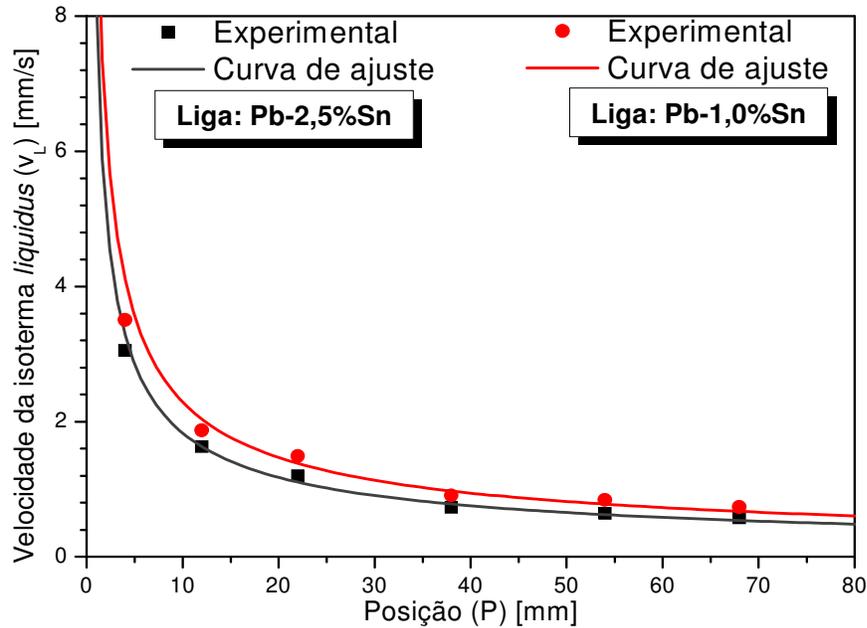


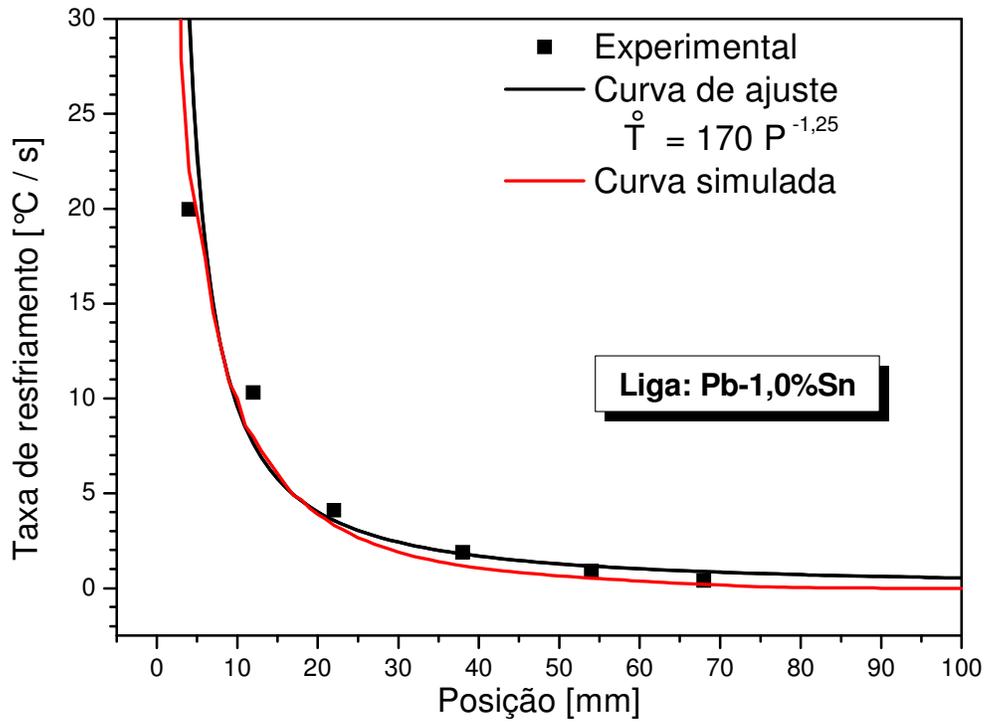
Figura 4.5: Comparação da evolução da velocidade da isoterma *liquidus* (experimental) em função da posição para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn solidificadas no dispositivo vertical ascendente.

4.2.4 Taxas de Resfriamento (\dot{T})

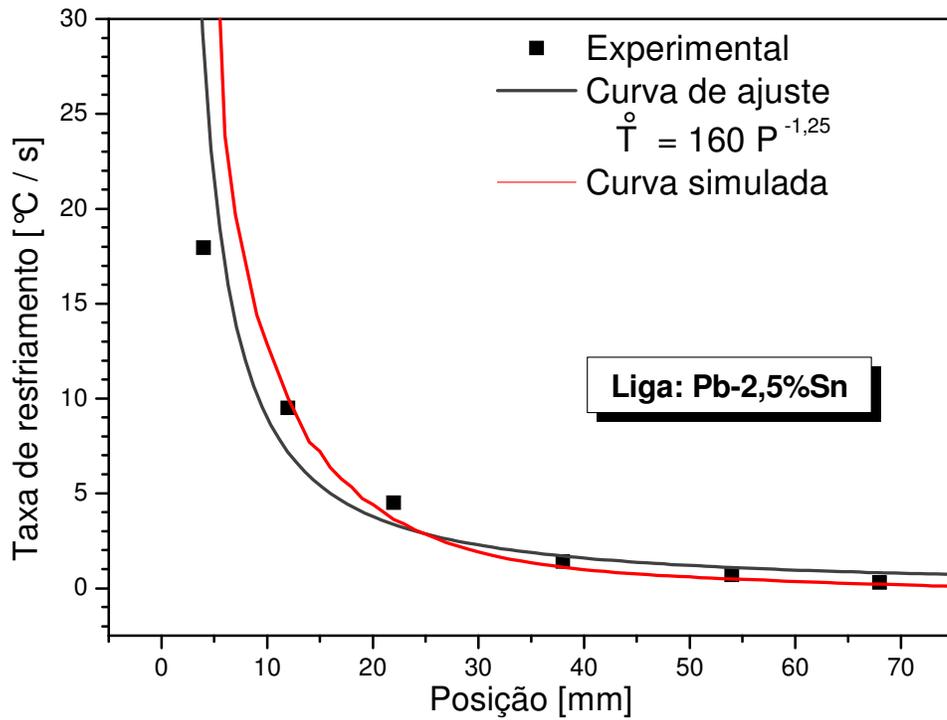
As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. Na Figura 4.6 (a) e (b), apresenta-se a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, devidamente comparadas com as simulações de um modelo numérico de solidificação utilizando os valores de h_i previamente determinados. Observa-se uma diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde. As diferenças observadas entre resultados experimentais e simulados devem-se provavelmente à falta de valores precisos de propriedades termofísicas dessas ligas.

Observa-se que existe uma similaridade (variação de 6% entre os valores) entre os perfis de taxas de resfriamento para as duas ligas estudadas, representados pelas equações ($\dot{T} = 170 P^{-1,25}$) da liga Pb-1,0%Sn e ($\dot{T} = 160 P^{-1,25}$) da liga Pb-2,5%Sn, onde \dot{T} [°C/s] e P [mm].

Na Figura 4.7, para efeito de comparação, são consolidados os resultados experimentais das taxas de resfriamento de ambas as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn em função da posição.



(a)



(b)

Figura 4.6: Taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

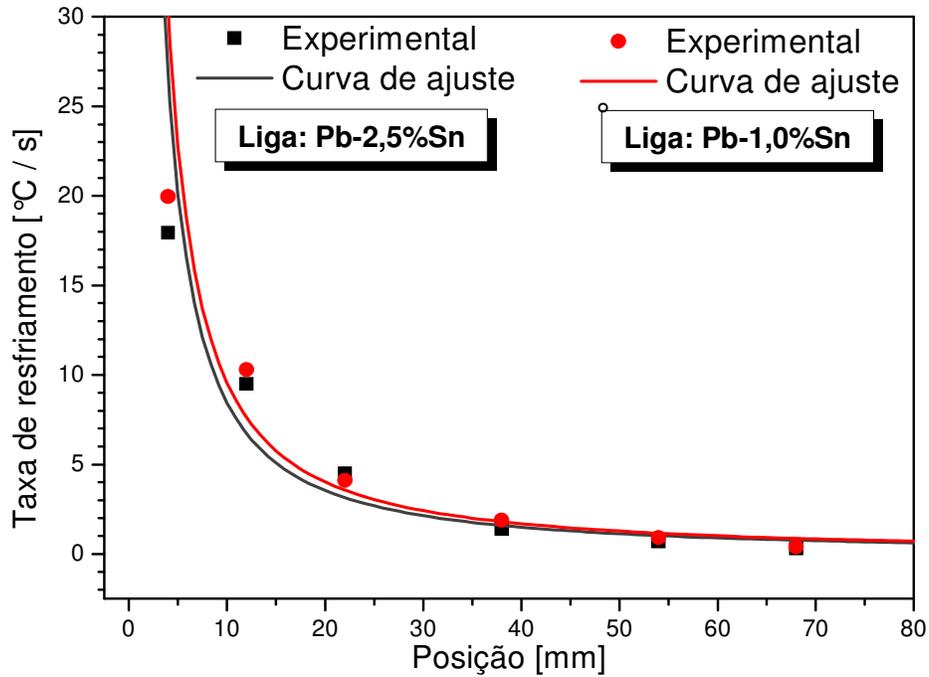


Figura 4.7: Comparação das taxas de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.

4.3 Estruturas Resultantes de Solidificação

4.3.1 Macroestrutura

Na Figura 4.8 (a) e (b) apresentam-se as macroestruturas típicas para as ligas Pb-1,0% e 2,5%Sn, onde se observa a existência de boa direcionalidade dos grãos no sentido vertical (grãos colunares), o que atesta a extração direcional do fluxo de calor.

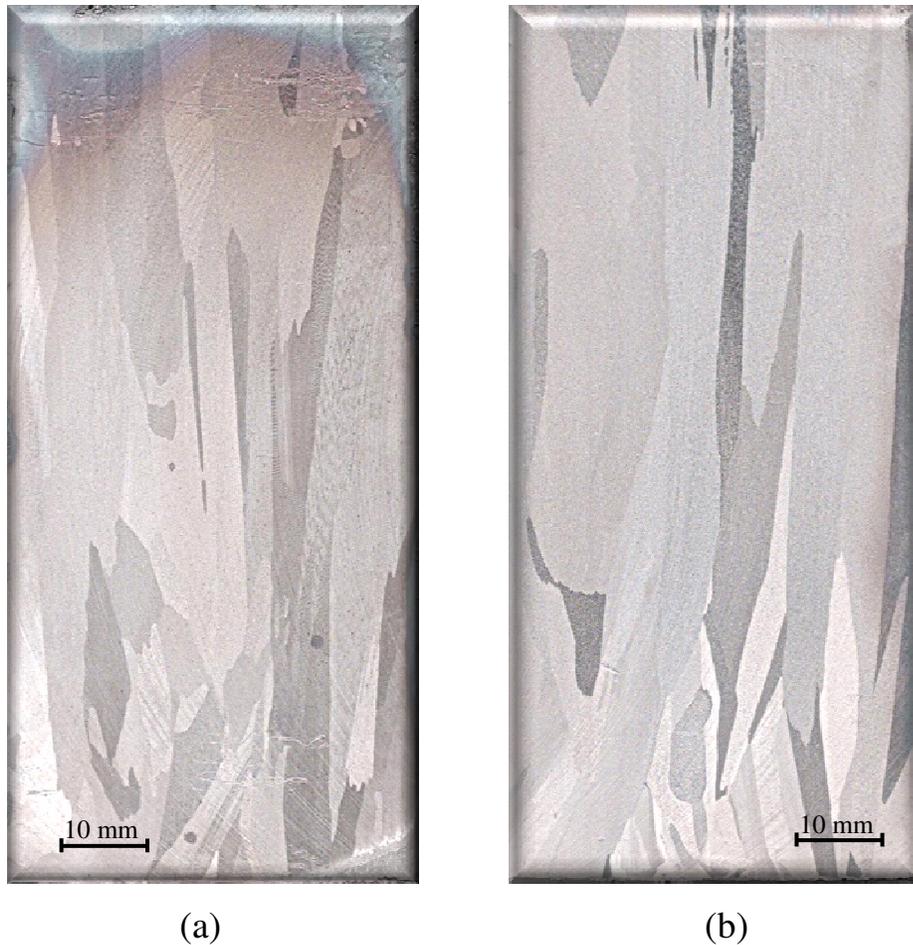


Figura 4.8: Macroestrutura das ligas: (a) Pb-1,0%Sn; (b) Pb-2,5%Sn.

4.3.2 Microestrutura

Nas condições de solidificação adotadas e para ambas as ligas examinadas nesse trabalho, a microestrutura revela-se completamente celular da base ao topo dos lingotes, sem evidência de transição celular / dendrítica. Nas Figuras 4.9 e 4.10 apresentam-se, respectivamente para as ligas Pb-1,0% e 2,5%Sn, as microestruturas obtidas nas seções longitudinais em relação ao eixo do lingote solidificado à várias posições entre 5 e 70 mm a partir da base do lingote e valores médios dos espaçamentos celulares. É observado um aumento no tamanho das células com o aumento da distância à interface metal/molde (base de refrigeração) nas imagens das Figuras 4.9 e 4.10.

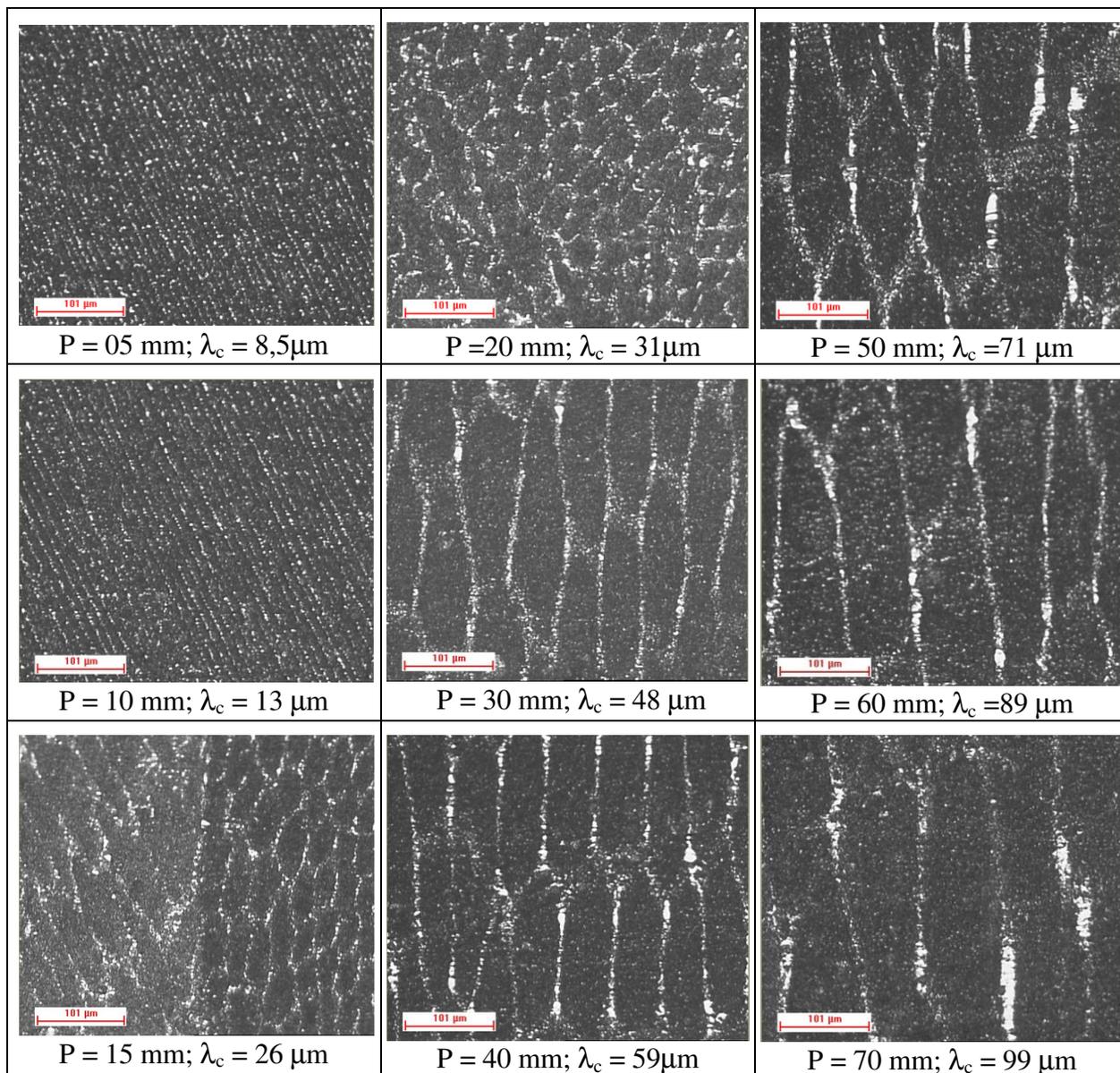


Figura 4.9: Microestruturas da liga Pb-1,0%Sn, nas posições de 5 a 70 mm em relação à interface metal/molde (aumento óptico: 125 X).

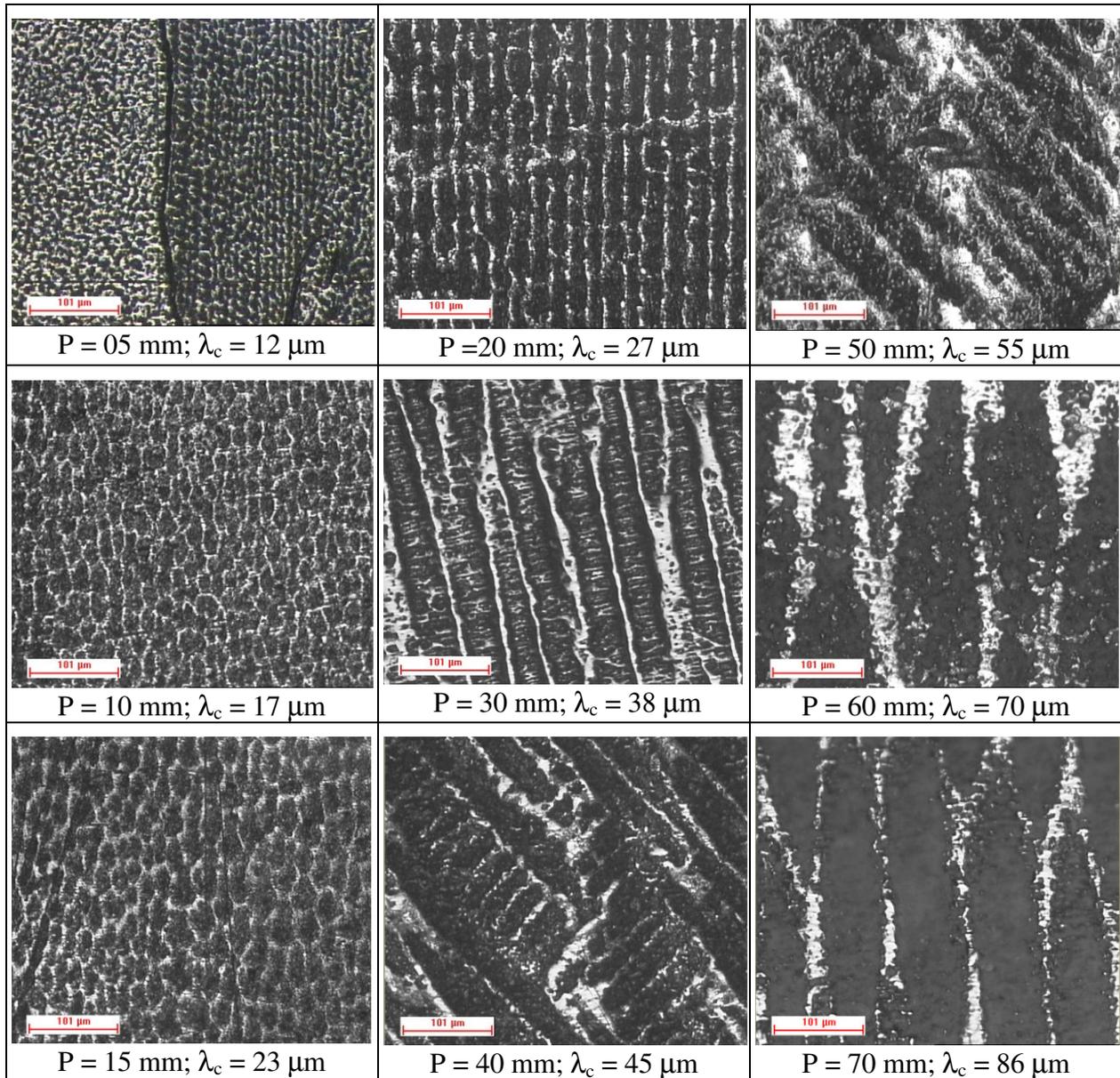
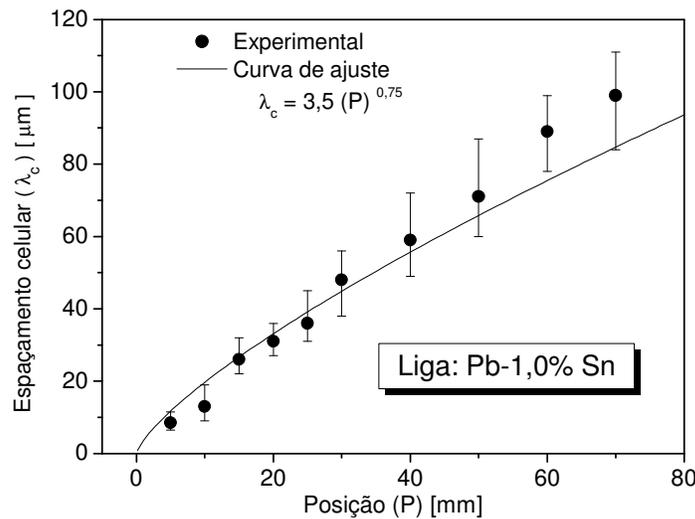


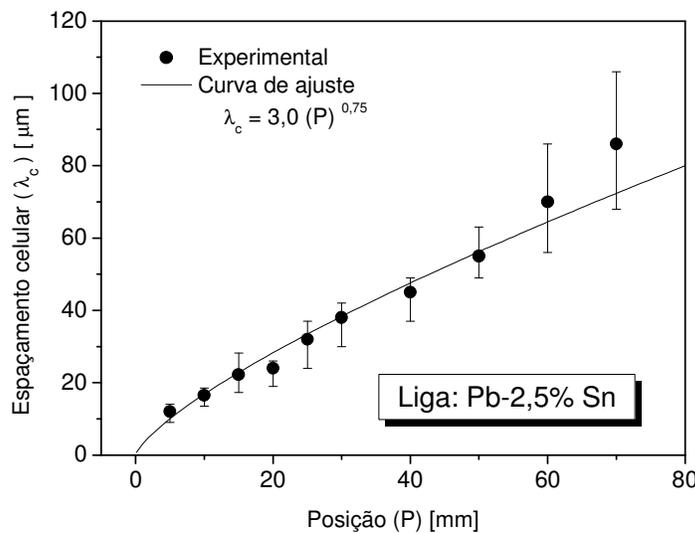
Figura 4.10: Microestruturas da liga Pb-2,5%Sn, nas posições de 5 a 70 mm em relação à interface metal/molde (aumento óptico: 125 X).

4.4 Correlação entre as variáveis Térmicas de Solidificação e Espaçamentos Celulares

Na Figura 4.11 (a) e (b) apresentam-se os gráficos dos espaçamentos celulares (λ_c) em função das posições (P) para as ligas Pb-1,0% e 2,5%Sn, onde λ_c [μm] e P [mm], solidificadas em dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente como função da posição relativa à base de refrigeração dos lingotes.



(a)



(b)

Figura 4.11: Espaçamentos celulares em função da posição para: (a) liga Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

As variações dos espaçamentos celulares (λ_c) em função da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}) são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13 (a) e (b), respectivamente. São apresentados os espaçamentos experimentais médios e os valores máximos e mínimos. As linhas representam as leis experimentais ajustadas por uma função exponencial. A variação dos espaçamentos com a taxa de resfriamento é caracterizada pelo expoente -0,55. O mesmo expoente foi relatado nos últimos anos em diversos outros estudos experimentais para o crescimento celular de ligas diluídas de Sn-Pb e Pb-Sb (Rocha *et al.*, 2003 A; Rosa, 2007) e para leis de crescimento dendrítico primário de ligas hipoeutéticas de Al-Cu (Rocha *et al.*, 2003 B), Sn-Pb (Rocha *et al.*, 2003 A; Spinelli *et al.*, 2004); Al-Si (Peres, 2004; Spinelli *et al.*, 2005; Goulart *et al.*, 2006) e Sn-Zn (Garcia, 2008) solidificadas unidirecionalmente sob condições de fluxo de calor transitório.

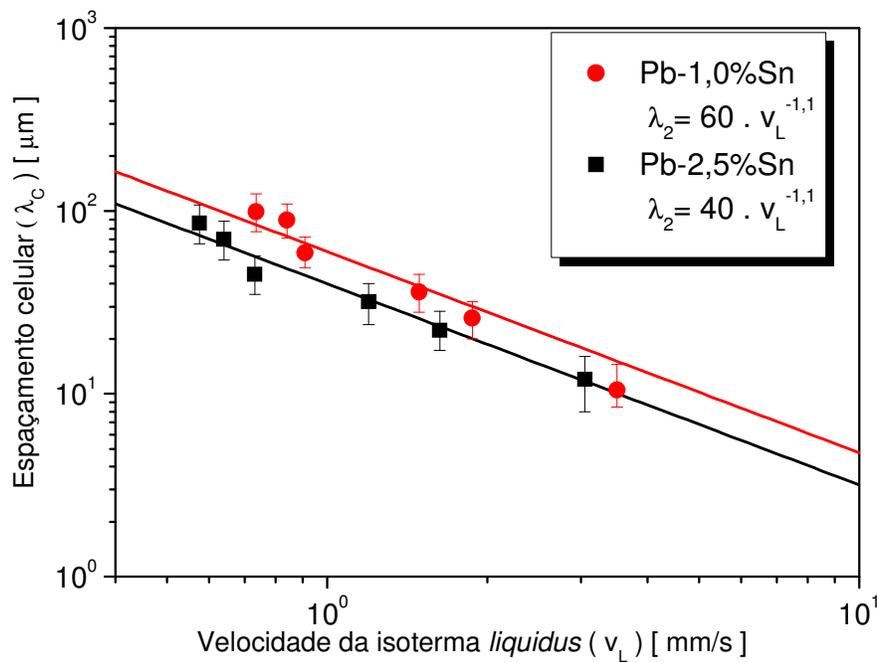
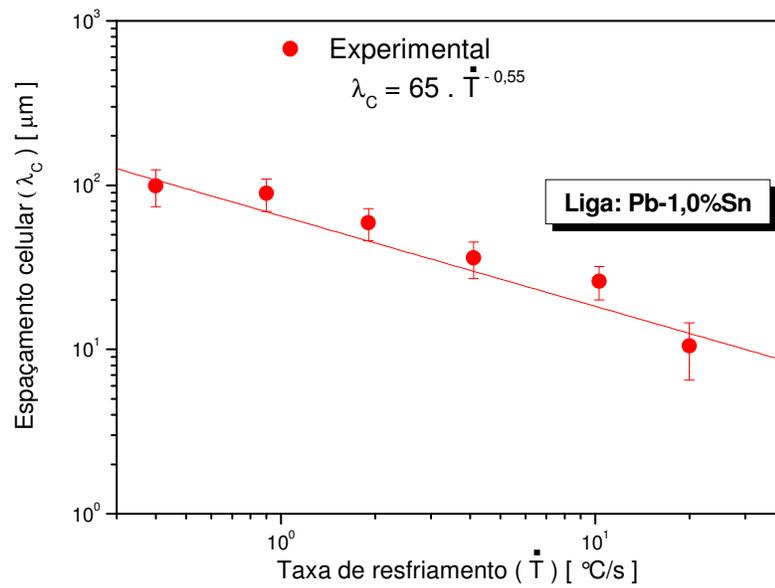
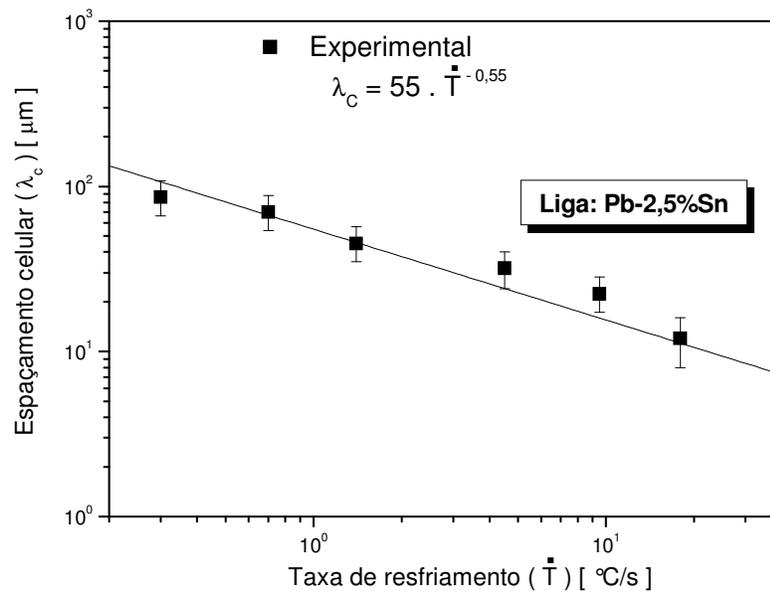


Figura 4.12: Espaçamentos celulares em função da velocidade da isoterma *liquidus*, para as ligas Pb1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.



(a)



(b)

Figura 4.13: Resultados experimentais dos espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento para as ligas: (a) Pb1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

4.5 Correlação entre Limite de Resistência à Tração e Parâmetros Microestruturais (Espaçamentos Celulares)

Para a determinação da relação entre os espaçamentos celulares e o limite de resistência à tração (LRT ou $\sigma_{\text{máx.}}$), foi necessário conhecer o comportamento desses espaçamentos celulares ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratam esse comportamento. Determinada a correlação dos espaçamentos celulares como função da posição, foi providenciada a confecção de corpos-de-prova destinados ao ensaio de tração, correlacionados com essas mesmas posições específicas, conforme representação esquemática mostrada na Figura 4.14.

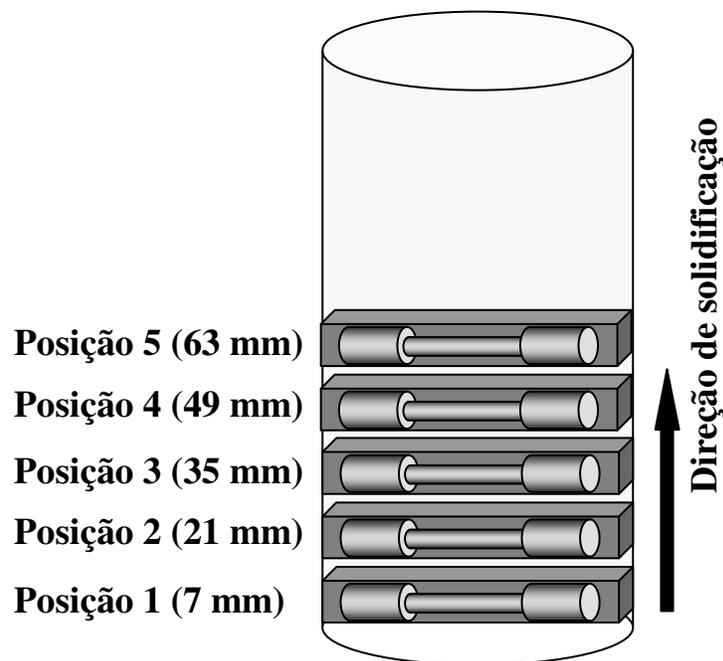


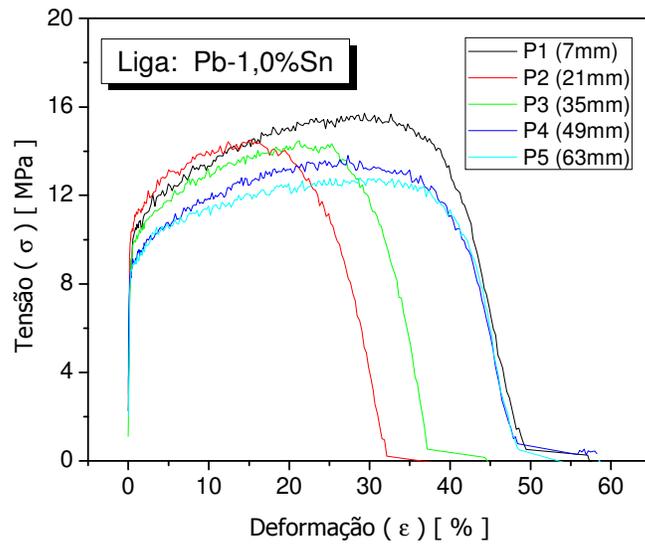
Figura 4.14: Esquema ilustrativo da localização dos corpos-de-prova para ensaio de tração (adaptado de Garcia, 2008).

A partir dos resultados do ensaio de tração para cada posição, foi possível determinar os valores de limite de resistência à tração e o alongamento específico de cada uma das ligas, em cada uma das posições escolhidas. Conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada

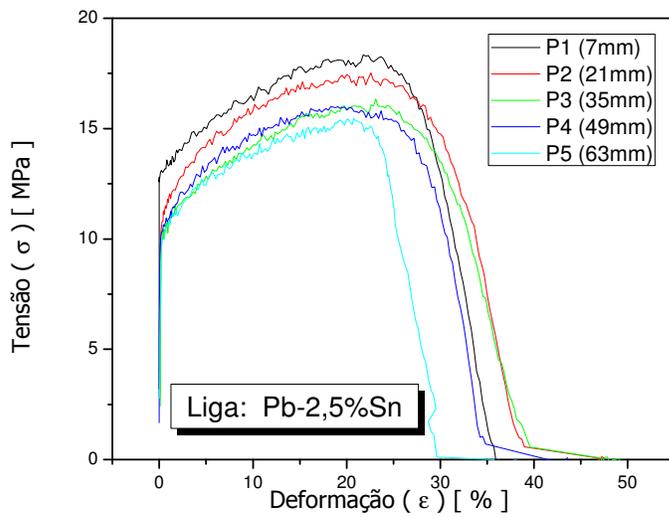
uma dessas posições, foi possível correlacionar $\sigma_{\text{máx.}} = f(\lambda_c)$, onde $\sigma_{\text{máx.}}$ [MPa] e λ_c [μm]. Na Figuras 4.15 (a) e (b), apresentam-se as curvas tensão-deformação para as ligas Pb-1,0% e 2,5%Sn, associados à cada posição ensaiada. Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores de limite de resistência à tração e alongamento específico em função das posições para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.

De modo geral, a partir dos resultados experimentais dos ensaios de tração realizados para as ligas estudadas, pode-se dizer que, nas posições próximas à base do lingote, são obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração, por estarem mais próximos à interface metal/molde, ou seja, mais próximos da base de extração de calor, formando assim uma estrutura mais refinada.

Para a liga Pb-1,0%Sn, observa-se que os valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ ficam na faixa entre 10 e 18MPa, sendo que os valores maiores correspondem às posições mais próximas à base de refrigeração (interface metal/molde). No que diz respeito aos valores médios de alongamento específico, observam-se valores em torno de 49% com dois valores fora de tendência para as posições P2 e P3. Para a liga Pb-2,5%Sn, os valores de $\sigma_{\text{máx.}}$ ficam na faixa entre 13 e 20MPa. Por sua vez, os alongamentos específicos desta liga foram da ordem de 37%, exceto na posição P5 (63 mm). Salienta-se que os valores médios de limite de resistência à tração e alongamento específico são obtidos de médias aritméticas entre três corpos-de-prova de ensaio de tração.



(a)



(b)

Figura 4.15: Curvas experimentais de tensão-deformação para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn, obtidas de corpos-de-prova retirados das posições identificadas e associadas às microestruturas em cada posição.

Tabela 4.2: Valores de limite de resistência à tração e alongamento específico em função das posições para as ligas: Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.

POSIÇÕES	Pb-1,0% Sn		Pb-2,5% Sn	
	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento específico (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento específico (%)
P1 (7 mm)	16,0 (± 2)	49	18,0 (± 2)	36
P2 (21 mm)	14,5 (± 2)	31	17,0 (± 2)	38
P3 (35 mm)	14,0 (± 2)	37	16,0 (± 2)	39
P4 (49 mm)	13,0 (± 2)	48	15,5 (± 2)	34
P5 (63 mm)	12,0 (± 2)	49	15,0 (± 2)	29

Na Figura 4.16 (a) e (b) apresentam-se equações correlacionando os resultados experimentais do limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx.}}$) e os correspondentes valores médios de espaçamentos celulares (λ_c) correspondente a cada posição. Como mencionado anteriormente, existe, para as duas composições analisadas, uma ligeira tendência de crescimento de $\sigma_{\text{máx.}}$ com a diminuição dos espaçamentos celulares.

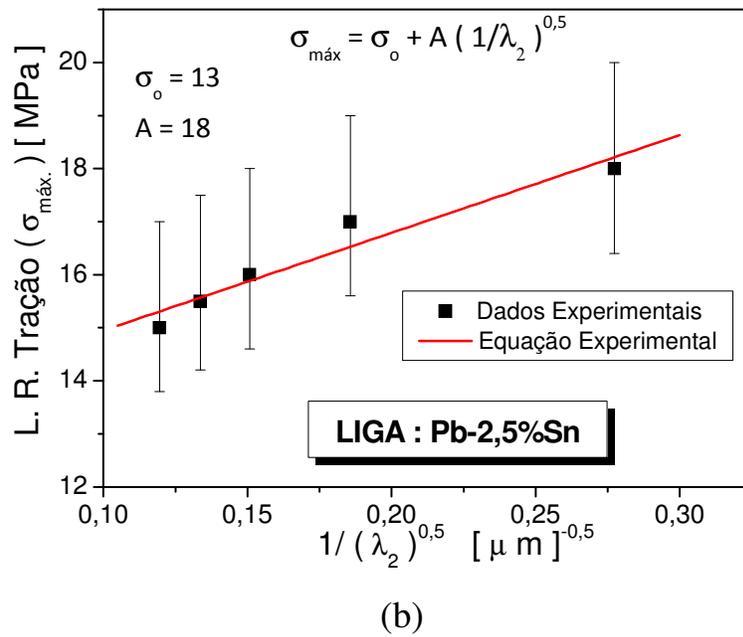
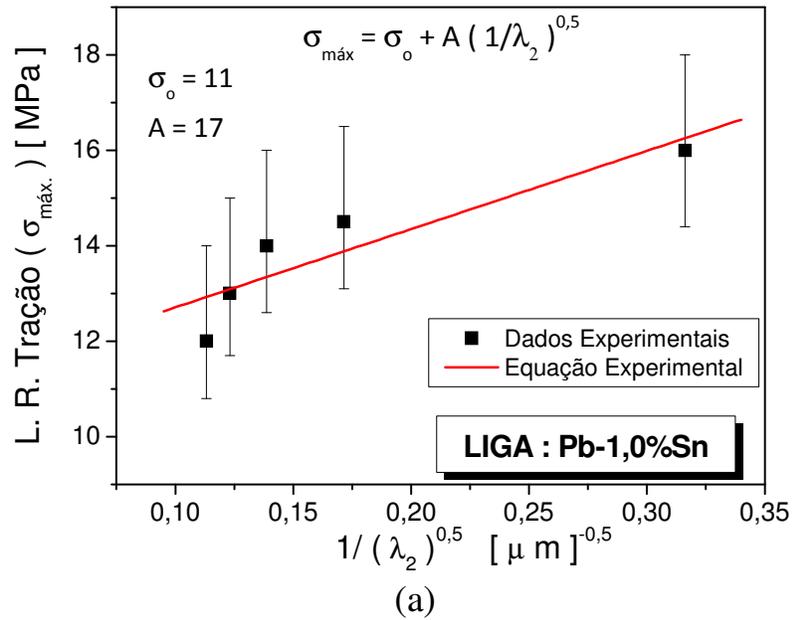


Figura 4.16: Correlação entre limite de resistência a tração e λ_c para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

4.6 Resistência à Corrosão

4.6.1 Correlação entre microestrutura celular e resistência à corrosão

Nas Figuras 4.17 e 4.18 apresentam-se os gráficos resultantes dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), nas representações de módulo de impedância por frequência (*Bode*) e a representação de ângulo de fase por frequência (*Bode-Phase*), respectivamente, para as amostras da liga Pb-1,0% e 2,5%Sn nas diferentes posições analisadas. Em uma análise qualitativa, observa-se que o módulo de impedância e ângulo de fase aumentam com o aumento da distância da superfície de refrigeração. Como consequência direta, os valores da impedância e de ângulo de fase aumentam com o aumento do espaçamento celular. Sabe-se também, em uma análise qualitativa, que impedância e ângulo de fase elevados são condições para um comportamento eletroquímico mais nobre. Além disso, no que diz respeito aos ângulos de fase, observa-se também que existe uma associação dos maiores ângulos de fase com menores valores de frequências.

No diagrama *Bode-phase*, observa-se que de modo geral podem existir duas constantes de tempo que estão correlacionadas às cinéticas de corrosão nas faixas de frequências de 10^3 a 10^5 Hz, relacionadas com a reação entre eletrólito (solução de ácido sulfúrico) e as fases ricas em estanho que estão na região intercelular e na faixa de frequência de 0,1 a 10^3 Hz correspondendo às reações que ocorrem na matriz rica em chumbo (matriz celular). No diagrama de *Bode* podem ser observadas as reações no eletrólito (resistência do eletrólito) entre as faixas de 10^3 a 10^5 Hz e podem ser observadas na faixa de frequência entre 0,1 a 10 Hz as reações entre eletrólitos (superfícies das amostras). Nas faixas de frequências de 10 Hz a 1000 Hz podem ser feitas interpretações sobre a natureza e cinética de formação da dupla camada eletrônica (Stern & Geary, 1957; Mansfeld & Kendig, 1988).

Nas frequências de 36, 80 e 200 Hz associam-se valores de ângulos de fase máximos (θ) de 54, 50 e 37° , correspondendo a valores de módulo de impedância (Z) de 220, 180 e $57 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente para as posições P3, P2 e P1 para a liga Pb-1,0%Sn. Essa interpretação dá indicação de que uma morfologia celular mais grosseira exhibe melhor comportamento

eletroquímico. Para a liga Pb-2,5%Sn, essa tendência também é observada, sendo que nas frequências de 53, 201 e 215 Hz associam-se os máximos valores de θ de 49° , 45° e 41° e valores de Z de 208, 100 e $105 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

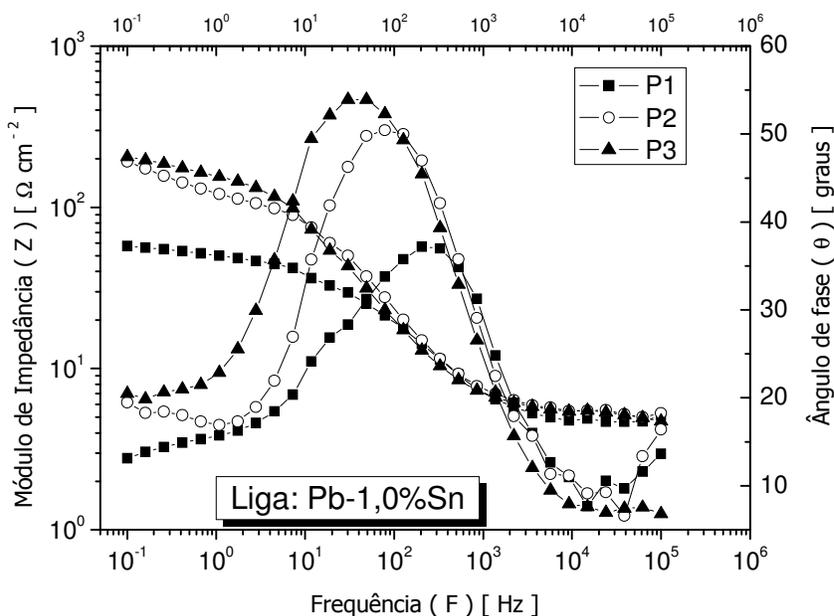


Figura 4.17: Diagramas experimentais de EIE (*Bode* e *Bode-phase*) nas posições P1 (8 mm), P2(35 mm) e P3 (63 mm) para Pb-1,0%Sn em solução de 0,5M de H_2SO_4 .

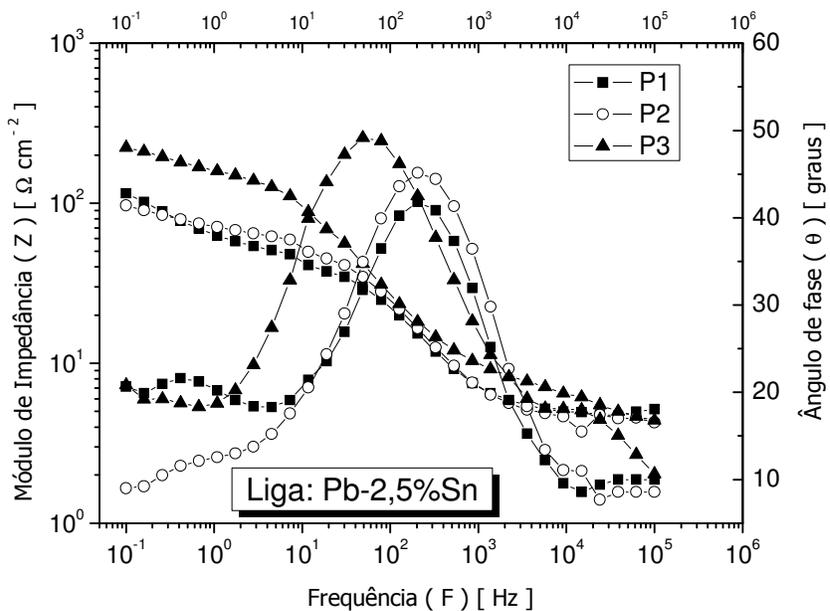


Figura 4.18: Diagramas experimentais de EIE (*Bode* e *Bode-phase*) nas posições P1 (8 mm), P2(35 mm) e P3 (63 mm) para Pb-2,5%Sn em solução de 0,5M de H_2SO_4 .

Com o objetivo em quantificar os resultados experimentais discutidos nos ensaios de EIE foi utilizado um modelo de circuito equivalente (versão 2.1b ZView[®]), que permite a interpretação física dos parâmetros obtidos. Essa prática tem sido bastante utilizada na literatura nos últimos 10 anos (Mansfeld e Kendig; 1988; Pan *et al.*, 1996; Kliskic *et al.*, 1998; Meade, 2000; Aziz-Kerrzo, 2001; Gudic *et al.*, 2002; Osório *et al.*, 2005 A; Osório *et al.*, 2006, Osório *et al.*, 2007 A/B, Osório *et al.*, 2008 A/B/C).

O circuito equivalente apresentado na Figura 3.13 é similar ao proposto por Mansfeld e Kendig (1988) para representar a camada de óxido formado na anodização do alumínio. Foi utilizado também por outros pesquisadores na representação da formação de diferentes camadas de óxido (Pan *et al.*, 1996; Assis *et al.*, 2006). O melhor ajuste foi encontrado para valores chi-quadrado (χ^2) de aproximadamente 10^{-3} , que foram interpretados pelo software comercial ZView[®]. Os parâmetros de impedância para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. As posições P1, P2 e P3 são referentes às posições mostradas na Figura 3.11.

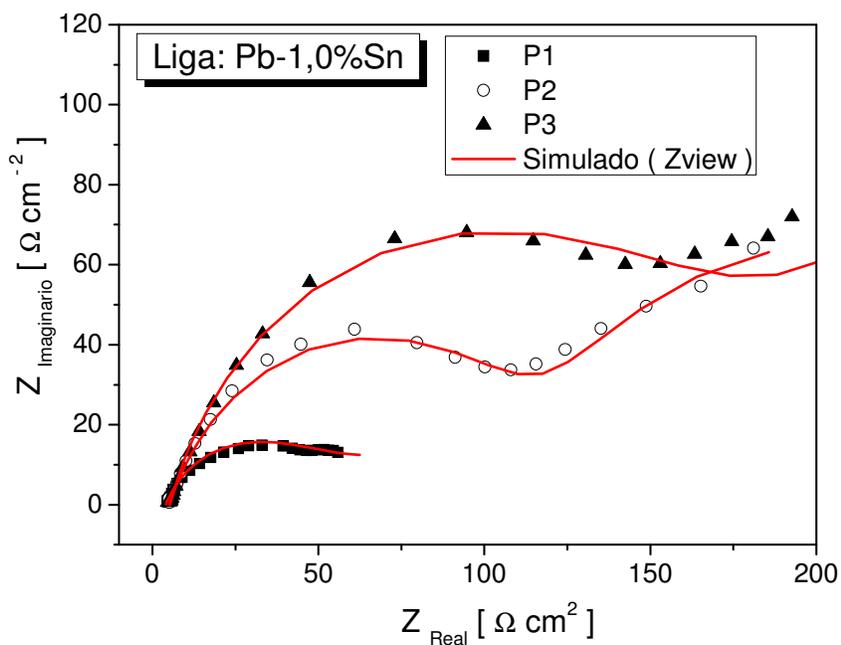
Tabela 4.3: Parâmetros de impedância obtidos no ZView® para a liga Pb-1,0%Sn em solução aquosa de 0,5M de H₂SO₄.

Parâmetros	P1	P2	P3
$R_{el}(\Omega.cm^{-2})$	4,1	5,2	5,4
$Z_{CPE(1)}(\mu F.cm^{-2})$	303 (\pm 30)	316 (\pm 31)	360 (\pm 36)
$Z_{CPE(2)}(mF.cm^{-2})$	14 (\pm 1,4)	11 (\pm 1,1)	12 (\pm 1,2)
n_1	0,73	0,77	0,81
n_2	0,28	0,81	0,52
$R_1(\Omega cm^{-2})$	33	119	170
$R_2(\Omega cm^{-2})$	100	160	1500
χ^2	77 10^{-3}	12 10^{-3}	32 10^{-3}

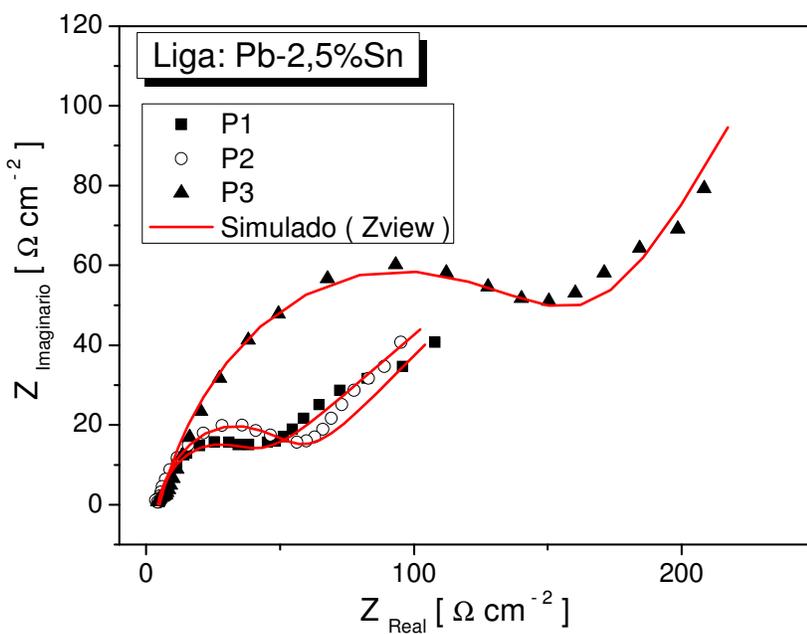
Tabela 4.4: Parâmetros de impedância obtidos no ZView® para a liga Pb-2,5%Sn em solução aquosa de 0,5M de H₂SO₄.

Parâmetros	P1	P2	P3
$R_{el}(\Omega.cm^{-2})$	4,9	4,3	5,8
$Z_{CPE(1)}(\mu F.cm^{-2})$	155 (\pm 15)	200 (\pm 20)	350 (\pm 35)
$Z_{CPE(2)}(mF.cm^{-2})$	14 (\pm 1,4)	16 (\pm 1,6)	12 (\pm 1,2)
n_1	0,85	0,80	0,77
n_2	0,38	0,43	0,60
$R_1(\Omega cm^{-2})$	30	49	160
$R_2(\Omega cm^{-2})$	1386	1400	1439
χ^2	15 10^{-3}	11 10^{-3}	80 10^{-3}

Na Figura 4.19 (a) e (b) apresentam-se os diagramas de Nyquist para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn com os resultados experimentais e simulados (programa ZView®), mostrando que existe um bom ajuste entre resultados experimentais e simulados. O ajuste é representado pelos valores de chi-quadrado (χ^2), mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4. Uma comparação dos diagramas de Nyquist para as posições P1, P2 e P3 para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn é apresentada na Figura 4.20 (a), (b) e (c). Observa-se que a liga mais diluída apresenta melhor resistência à corrosão para todas as posições estudadas



(a)



(b)

Figura 4.19: Diagramas de Nyquist para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn com representação dos dados experimentais e simulados (solução de 0,5M de H_2SO_4).

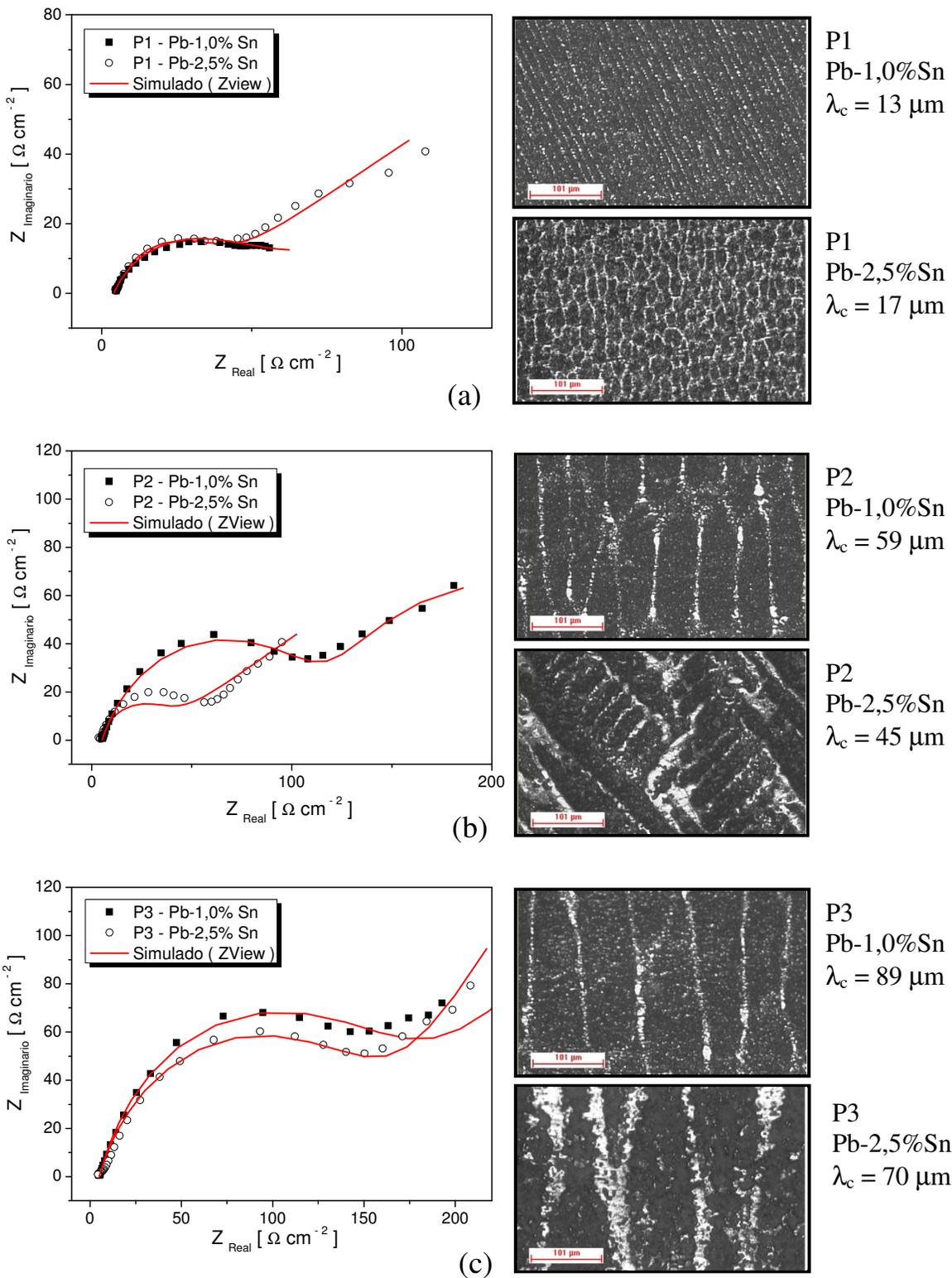


Figura 4.20: Comparação entre resultados dos diagramas de Nyquist e microestruturas para cada posição (P): (a) P1, (b) P2 e (c) P3 das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.

Na Figura 4.21 (a), (b), (c) e (d) apresenta-se a comparação entre os parâmetros de impedância para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn. Os valores de R_2 são mais elevados do que os de R_1 . Este fato poderia sugerir que R_2 é o fator principal de proteção ou de tendência de aumento da resistência à corrosão ao longo do lingote solidificado. Assis e colaboradores (Assis *et al.*, 2006) observam um efeito similar em ligas de Ti-Al. Pela análise dos parâmetros na Figura 4.21 (a), (b), (c) e (d) pode ser observado que as posições P1 de ambas as ligas têm resistências de polarização, R_1 , mais elevadas se comparadas com as outras posições. Isto porque as regiões mais distantes possuem células mais grosseiras dos que as células mais próximas da chapa molde refrigerada. A ação da corrosão apresenta-se mais forte nos contornos celulares. Em consequência, as regiões celulares mais refinadas serão sujeitas a uma corrosão de caráter mais generalizado devido a uma maior quantidade de contornos celulares. Os valores de R_2 para a liga Pb-2,5%Sn são bastante similares, mostrando que há formação de filme de óxido (PbO e PbO₂). Igualmente às análises realizadas para os diagramas EIE, permite-se concluir que há uma tendência do aumento da resistência à corrosão com o aumento dos espaçamentos celulares.

Tanto os valores de capacitância ($Z_{CPE(2)}$), quanto os de resistência à polarização (R_2) são correspondentes às reações dos chamados produtos adsorvidos, que pode ser a formação de cristais de PbSO₄ e PbO e PbO₂. Uma vez que os valores de $Z_{CPE(2)}$ são similares entre as posições de cada uma das ligas e semelhantes entre as ligas, conclui-se que os parâmetros de impedância que permitem dizer que as morfologias grosseiras têm melhores comportamento eletroquímicos são os valores de R_1 e R_2 . Os parâmetros R_1 mostram a resistência à polarização das amostras e, quanto maior esse valor, melhor resistência à corrosão. Os valores de $Z_{CPE(1)}$ indicam a capacitância de formação da dupla camada eletrônica na superfície da amostras, sem levar em conta a formação dos produtos adsorvidos. Com isso os maiores valores de $Z_{CPE(1)}$ associados aos valores de resistência à polarização R_1 indicam melhor comportamento eletroquímico.

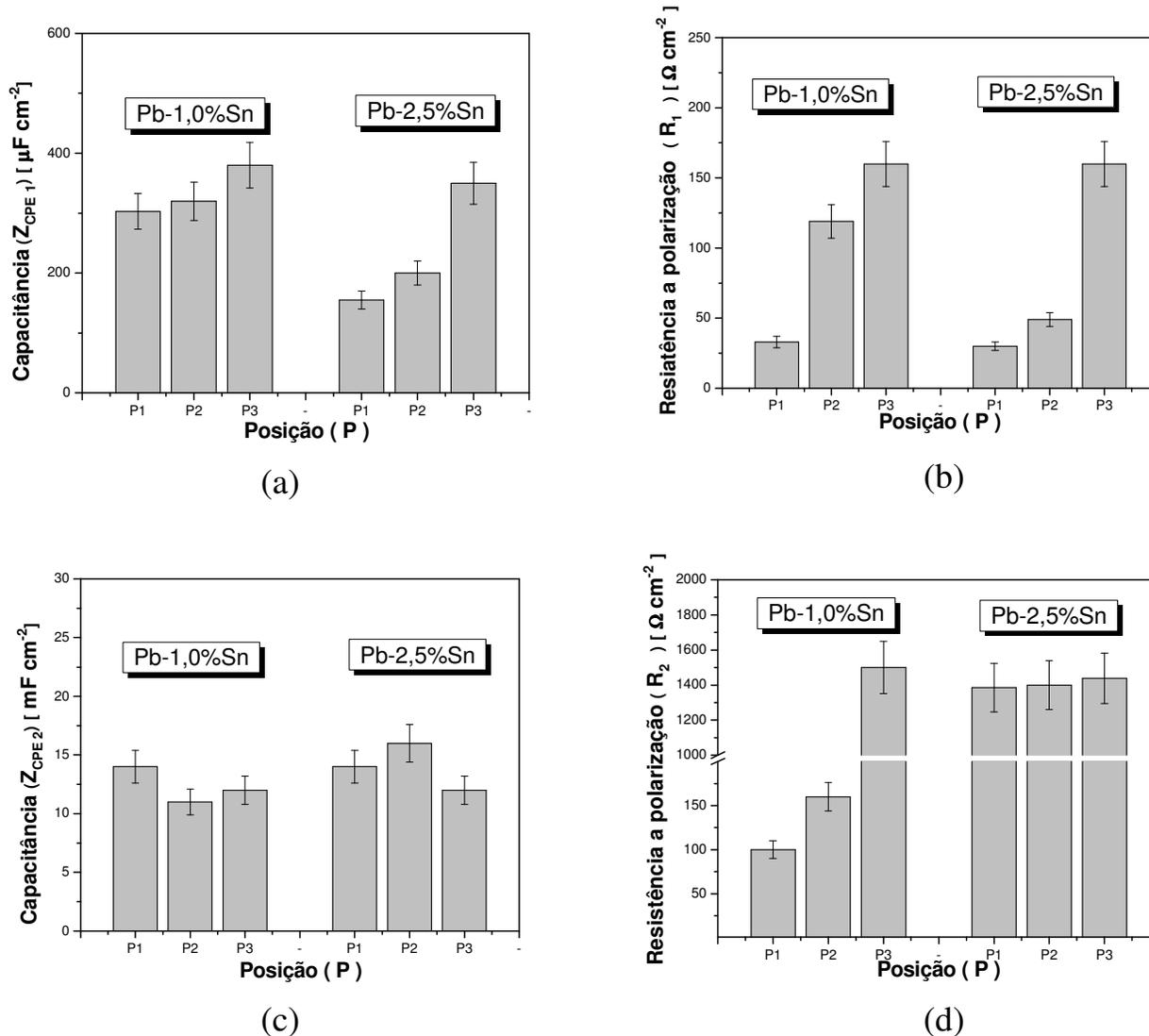
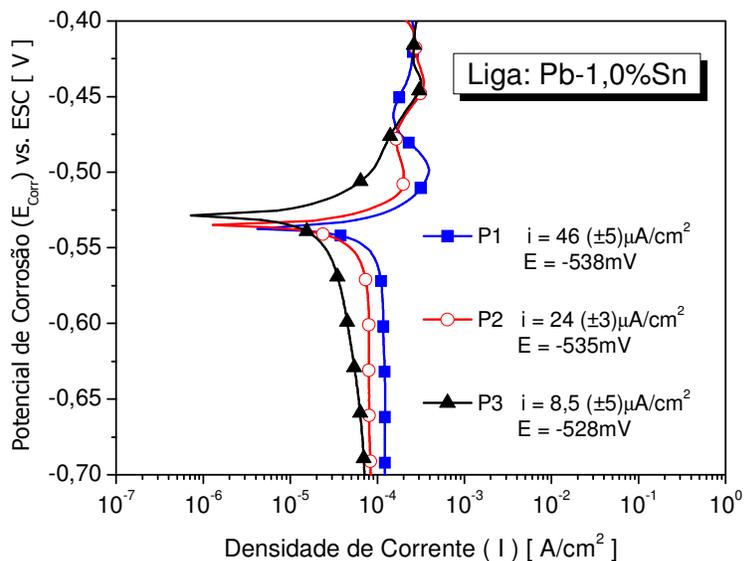


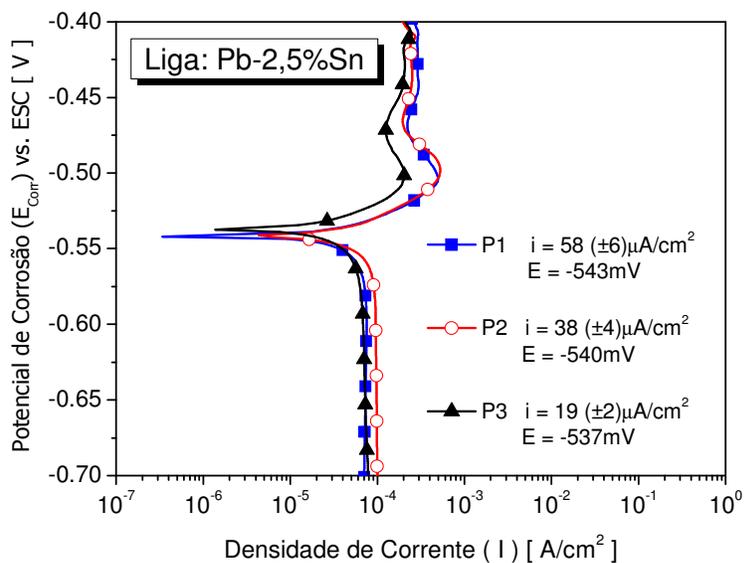
Figura 4.21: Comparação entre resultados das posições P1, P2 e P3 de: (a) Z_{CPE1} ; (b) R_1 ; (c) Z_{CPE2} ; (d) R_2 das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn em solução de 0,5M de H_2SO_4 .

Na Figura 4.22 (a) e (b) apresentam-se as curvas experimentais de polarização potenciodinâmica para as três diferentes posições ao longo do comprimento do lingote. As densidades de corrente da corrosão (i) foram obtidas das curvas de polarização de Tafel (método de extrapolação de Tafel) traçadas usando simultaneamente, as ramificações catódica e anódica das curvas de polarização. As curvas potenciodinâmicas exibindo as densidades de corrente médias resultantes e seus potenciais de corrosão correspondentes são apresentados na Figura 4.22

(a) e (b). A Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos das curvas potenciodinâmicas. Tais resultados permitem reforçar a tendência de resistência à corrosão observada na análise dos diagramas de EIE e dos resultados do circuito equivalente.



(a)



(b)

Figura 4.22: Curvas de polarização potenciodinâmicas exibindo densidade de corrente e potencial de corrosão das ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn em solução 0,5M de ácido sulfúrico.

Tabela 4.5: Valores de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão obtidos através das curvas potenciodinâmicas das ligas: Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn.

Ligas	Posições	Densidade de corrente de corrosão [i] ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potencial de corrosão [E] (mV)
Pb-1,0%Sn	P1	46	-538
	P2	24	-535
	P3	8,5	-528
Pb-2,5%Sn	P1	58	-543
	P2	38	-540
	P3	19	-537

Para a liga Pb-1,0%Sn observa-se que, para a posição P1 (8 mm; com $\lambda_c = 15 \mu\text{m}$) a densidade de corrente de corrosão (i) ou (taxa de corrosão) situa-se em torno de $46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ associada a um potencial de corrosão de $E = -538 \text{ mV}$ (ESC). Na posição P2 (35 mm; com $\lambda_c = 50 \mu\text{m}$) o valor de i é em torno de $24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, com potencial $E = -535 \text{ mV}$ (ESC). Para a posição P3 (63mm; com $\lambda_c = 80 \mu\text{m}$) o valor da densidade de corrente é em torno de $8,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ com potencial $E = -528 \text{ mV}$ (ESC). No caso da liga Pb-2,5%Sn observa-se que para a posição P1 (8mm; com $\lambda_c = 17 \mu\text{m}$) a densidade de corrente de corrosão (i) ou (taxa de corrosão) fica em torno de $58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ associada a um potencial de corrosão de -543 mV (ESC). Na posição P2 (35mm; com $\lambda_c = 40 \mu\text{m}$) o valor de i é em torno de $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ com potencial $E = -540 \text{ mV}$ (ESC). Para a posição P3 (63 mm; com $\lambda_c = 70 \mu\text{m}$) o valor da densidade de corrente é em torno de $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ com potencial $E = -537 \text{ mV}$ (ESC). Esses resultados ajudam a confirmar que há uma tendência de aumento da resistência à corrosão com o aumento da distância da superfície da chapa molde refrigerada em ambas as ligas estudadas, que também é observada nos diagramas de *Bode* e *Bode-phase* (Figuras 4.17 e 4.18) e no Nyquist experimental e simulado (Figura 4.19 (a) e (b)).

Os resultados experimentais apresentados evidenciam que os espaçamentos celulares grosseiros tendem a melhorar a resistência à corrosão das ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn. A mesma tendência foi também reportada por Rosa (2007) estudando a liga Pb-0,85%Sb e também

em estudos da liga Pb-1,0%Sn onde amostras com morfologias celulares grosseiras ($\lambda_c = 200\mu\text{m}$) e refinadas ($\lambda_c = 25\mu\text{m}$) foram obtidas (Peixoto *et al.*, 2008 A/B; Peixoto *et al.*, 2009).

A explicação para o melhor comportamento eletroquímico mostrado pela morfologia grosseira está associada à redução dos contornos das células. Uma morfologia grosseira propicia uma proteção galvânica quando comparada às microestruturas das posições iniciais, que são caracterizadas por espaçamentos celulares mais refinados. Isso ocorre devido ao aumento da distância entre anodo e catodo (Song *et al.*, 2004). Nesse contexto, os espaçamentos mais finos estão associados a uma maior quantidade de contornos celulares. Esses contornos são regiões com energia mais elevada, resultado das distorções causadas pelo crescimento de células adjacentes durante o processo de solidificação.

O comportamento da corrosão neste estudo parece ser similar ao apresentado para metais puros com grãos equiaxiais (Osório *et al.*, 2005 A/B). As estruturas com grãos maiores provaram ser mais resistentes à corrosão. Os contornos das células são as regiões preferenciais de corrosão em consequência das tensões residuais causadas pela deformação plástica nos contornos durante o crescimento, conforme reportado por Osório (Osório *et al.*, 2005 A/B). Embora em tabelas de série galvânica o Sn apresente um potencial de corrosão de -0,30 a 0,33V (ESC) e, sendo, portanto menos nobre que o Pb (-0,19 a 0,25V versus ESC), o comportamento eletroquímico das três diferentes posições estudadas para cada liga está mais relacionado à formação celular, que propriamente dito ao efeito da concentração do estanho presente. Neste sentido, o Sn mostra-se não ser influente, pois se sabe também que o percentual de estanho para as posições iniciais deve ser ligeiramente mais baixo, embora não tenha sido avaliado no presente estudo.

Por sua vez, quando comparando as morfologias celulares das duas ligas entre si, pode-se observar que o teor de Sn afeta o comportamento eletroquímico. Na literatura, estudos dirigidos por Simon e colaboradores (Simon *et al.*, 1995) com as ligas Pb-2,5%Sn e Pb-1,0%Sn concluem que a liga Pb-2,5%Sn apresenta pior comportamento eletroquímico. Analisando-se os resultados experimentais de parâmetros de impedância, densidade de corrente e potencial de corrosão obtidos no presente trabalho observa-se uma concordância com a conclusão dos estudos de Simon *et al.* (1995).

Na Figura 4.23 tem-se uma representação esquemática das morfologias celulares refinadas e grosseiras onde se enfatiza o mecanismo proposto, que depende da distribuição das regiões intercelulares. A região celular refinada é caracterizada por diversos contornos paralelos (região rica em Sn) que propiciam maior quantidade de contornos e maior número de micro células galvânicas, quando comparadas à morfologia grosseira. Neste sentido, os menores espaçamentos celulares induzirão uma ação mais intensiva da corrosão. Por outro lado, os espaçamentos celulares mais grosseiros exibem um menor número de contornos e é esperada uma maior área preservada da corrosão nos centros dos grãos.

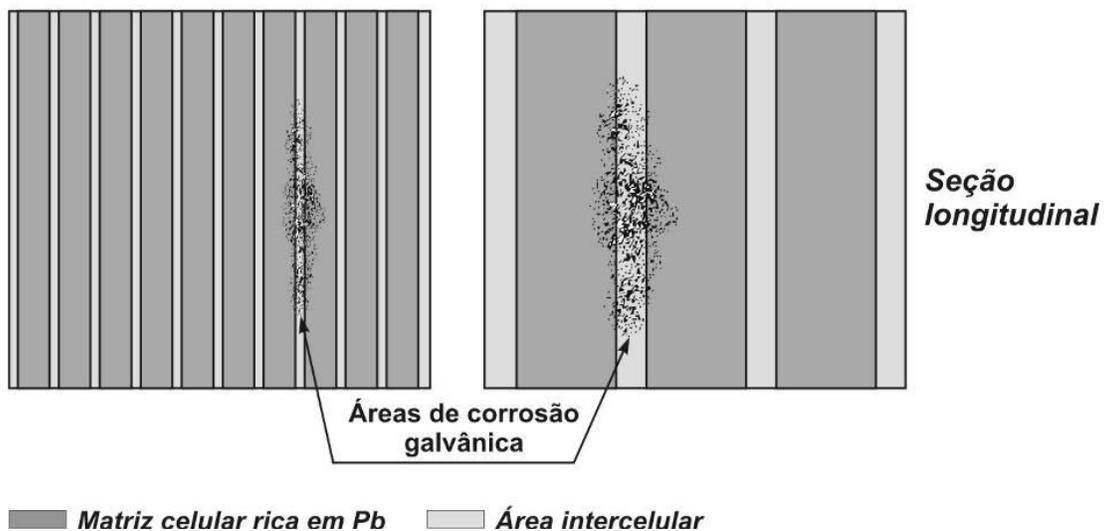


Figura 4.23: Esquema representativo das morfologias celulares refinadas e grosseiras e a diferença da proteção galvânica devido ao tamanho dos espaçamentos (Osório *et al.*, 2008 A).

Na Figura 4.24 (a) e (b) tem-se uma representação esquemática da variação de composição de um elemento de volume obtido entre a matriz celular e a região intercelular para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn. Observa-se que ambas a ligas apresentam pequena fração de eutético, 0,29% e 1,06%, respectivamente. Essas frações foram obtidas utilizando-se da equação de Scheil (Garcia, 2007; Osório *et al.*, 2008 A/B/C) assumindo-se que o coeficiente de partição de soluto é constante e igual a 0,29 e calculado na temperatura eutética (183 °C), sendo: $k = C_S/C_L = 18,3/61,9 = 0,29$, como pode ser observado no diagrama de fases do sistema Pb-Sn (Figura 3.3). Com esses resultados de fração de eutético, pode-se afirmar que o efeito da morfologia eutética é

praticamente nulo. Nas observações das microestruturas não foram identificadas as fases eutéticas.

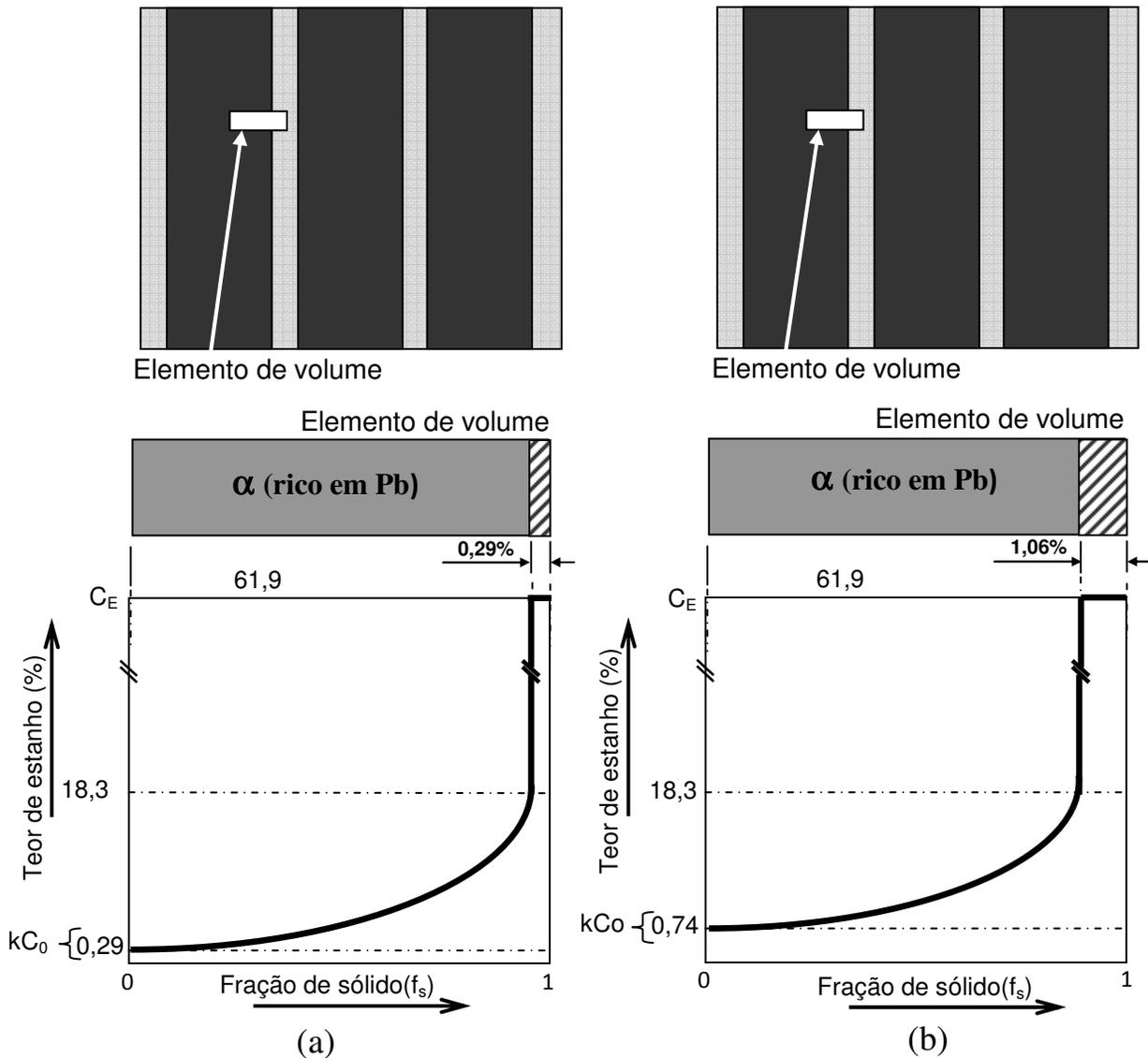


Figura 4.24: Evolução da composição química de um elemento de volume e frações de eutético nas ligas estudadas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

Na Figura 4.25 apresenta-se a relação de densidade de corrente de corrosão como função dos espaçamentos celulares para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, que confirma a similaridade entre os comportamentos eletroquímicos das ligas.

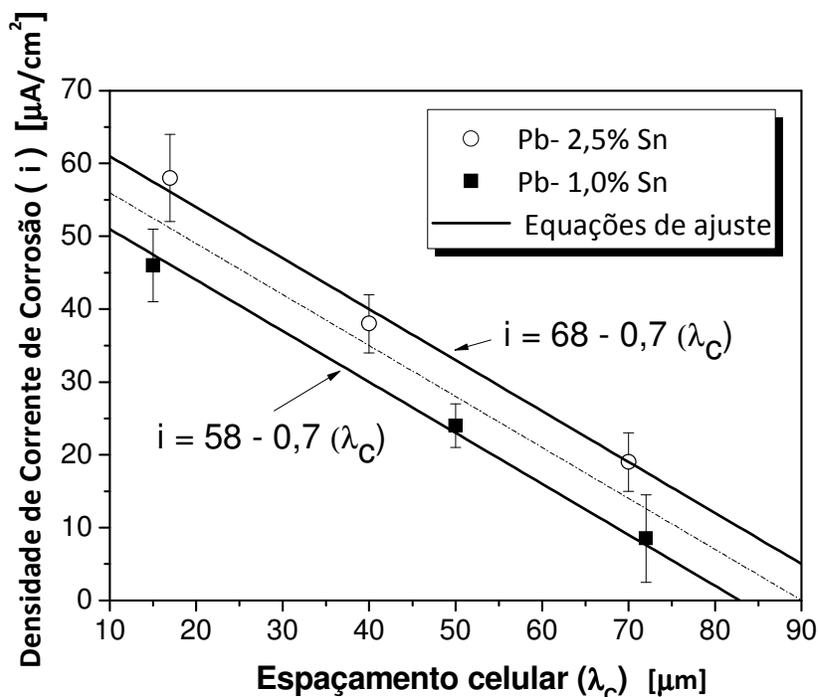


Figura 4.25: Densidade de corrente de corrosão como função dos espaçamentos celulares para as ligas Pb-1,0%Sn e Pb2,5%Sn.

Na Figura 4.26 apresentam-se curvas potenciodinâmicas de polarização anódica em solução 0,5M de ácido sulfúrico para três diferentes amostras da liga Pb-1,0%Sn, onde podem ser interpretados todos os comportamentos eletroquímicos das reações que podem ocorrer entre a superfície da amostra e eletrólito, e eletrólito e produtos formados na superfície.

Uma estabilização parcial na densidade de corrente é observada no valor de $10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ entre os potenciais de -0,42V e -0,32V (versus ESC) que correspondem a +0,70 e -0,04 (versus Hg_2SO_4 ou MSE – *Metallic Saturated Electrode*) associado às reações de precipitação e dissolução de partículas de sulfato de chumbo (PbSO_4). É importante lembrar que a solubilidade do PbSO_4 em solução aquosa de ácido sulfúrico é relativamente alta e somente pequenas quantidades de cristais de PbSO_4 têm condição de formação e eventual crescimento. Os cristais de PbSO_4 eventualmente formados na superfície da amostra, depois de polarização eletronicamente suficiente formará uma membrana semi-permeável na superfície da amostra (primeira passivação), mas ainda não são formadas partículas de PbO , que demandam maior e polarização mais forte (efetiva passivação) (Pavlov *et al.*, 1991 A/B).

De acordo com os estudos reportados por Pavlov e colaboradores (Pavlov *et al.*, 1991 A/B), sugere-se que o potencial de circuito-aberto para ligas Pb-1,0%Sn seja ligeiramente menos nobre que o do chumbo (-0,58V *versus* ESC ou -0,95V *versus* MSE) devido às reações de hidrogênio que podem ocorrer no estanho (menos nobre que o chumbo). Na faixa de potencial entre -580mV a -540mV (em torno de -0,95V *versus* MSE) oxidação anódica no chumbo pode ocorrer e dá-se a formação de íons de Pb e Pb (II), como pode ser observado nas curvas da Figura 4.26.

Entretanto, sabe-se que a taxa de oxidação anódica dos íons de Pb e Pb (II) nos potenciais próximos a -0,45V (*versus* SCE) ou -0,8V (*versus* MSE) não é o processo que determina a taxa de corrosão do chumbo no ácido sulfúrico. Em adição ao processo de oxidação anódica do chumbo acima dos potenciais de -0,08V (*versus* SCE), potenciais mais nobres, outro processo anódico pode ter início, no qual reações de oxidação do Sn, íons de Sn (II) e Sn (IV) podem estar envolvidos.

Correspondente à formação do óxido do tipo PbO, observam-se densidades de corrente na ordem de $1,0 \cdot 10^{-4}$ A/cm² e $1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² no potencial de -0,08V (*versus* SCE). A partir do potencial de -0,08V (*versus* ESC) alguns íons Pb²⁺ são formados ou reduzidos junto às reações de redução do hidrogênio ou oxigênio, uma vez que se utiliza uma solução de ácido sulfúrico naturalmente aerada. No potencial em torno de +0,22V (*versus* ESC) ou -0,15V (*versus* MSE), observa-se pequena “quebra” do potencial e acima do potencial de +1,28V (*versus* ESC) ou +0,95V (*versus* MSE) com densidade de corrente entre $1,0 \cdot 10^{-4}$ e $1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm², observa-se a formação do óxido PbO₂ (Pavlov *et al.*, 1991 A/B).

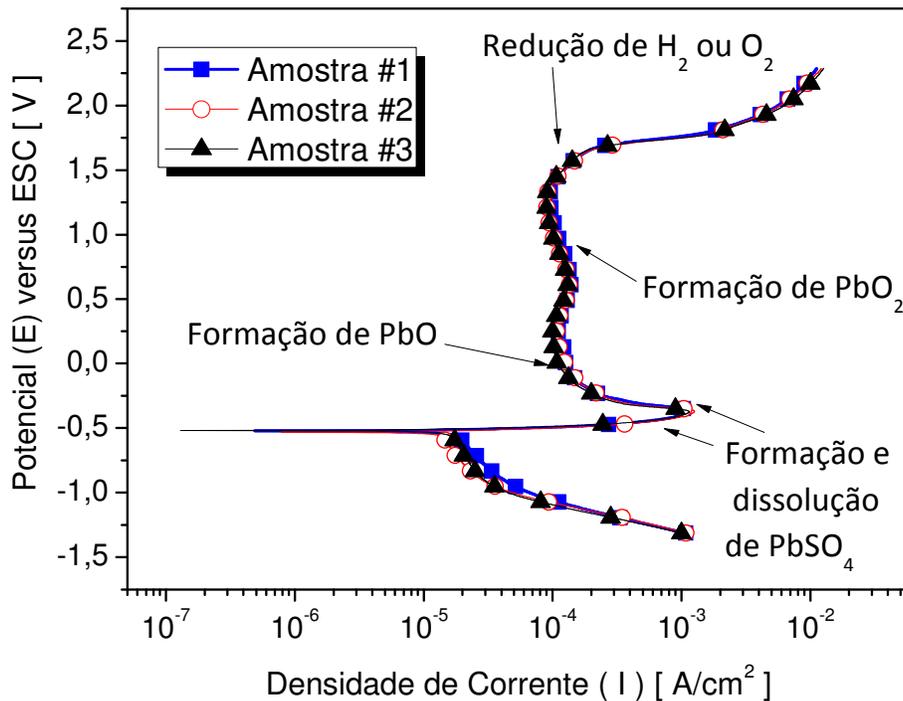
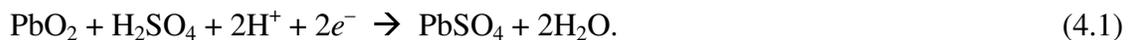


Figura 4.26: Curvas potenciodinâmicas de polarização anódica de três amostras da liga Pb-1,0%Sn evidenciando os parâmetros eletroquímicos de formação/dissolução de PbSO₄, PbO e PbO₂ em solução 0,5M de H₂SO₄ em temperatura ambiente (25 °C).

As reações eletroquímicas que podem ocorrer nos eletrodos positivos e negativos de uma bateria chumbo-ácido são apresentadas nas equações de 4.1 a 4.3 (Hariprakash *et al.*, 2003). Na reação 4.1 tem-se a reação entre as placas positivas empastadas com óxido de chumbo (PbO₂) e o eletrólito (solução de ácido sulfúrico que pode variar entre 0,5 a 5M). Como resultado disto, tem-se a formação de cristais de sulfato de chumbo e água, em potencial de equilíbrio de +1,69V (*versus* SHE – *Saturated Hydrogen Electrode*) ou 1,4 (*versus* ESC), ou seja:



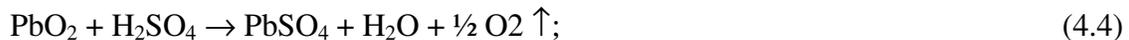
Na reação 4.2 tem-se a reação entre as placas negativas (ricas em composição de Pb –ligas de Pb) e o eletrólito, resultando também na formação de sulfato de chumbo, porém com potencial de equilíbrio de $-0,36V$ versus SHE ($-0,61V$ versus ESC):



A reação global é representada pela equação 4.3, com o potencial de célula (potencial de equilíbrio do eletrodo positivo – do potencial de equilíbrio do eletrodo negativo = $2,05V$ versus SHE), formando dois mols de sulfato de chumbo e dois de água, como se segue:



Os potenciais de equilíbrio apresentados e, por consequência o potencial de célula, depende fortemente da concentração do eletrólito e sofrem alterações também ao passo em que se tem evolução dos gases de H_2 e O_2 que ocorrem nos eletrodos negativo e positivo, respectivamente (Hariprakash *et al.*, 2003). Tanto PbO_2 , quanto Pb (eletrodos positivo e negativo, respectivamente), apresentam certa instabilidade termodinâmica na solução de ácido sulfúrico. Pode existir a evolução de O_2 na placa positiva (PbO_2) e evolução de H_2 na placa negativa (liga de Pb) de acordo com as reações 4.4 e 4.5, que podem apresentar maior taxa de ocorrência como função do aumento da concentração de ácido:

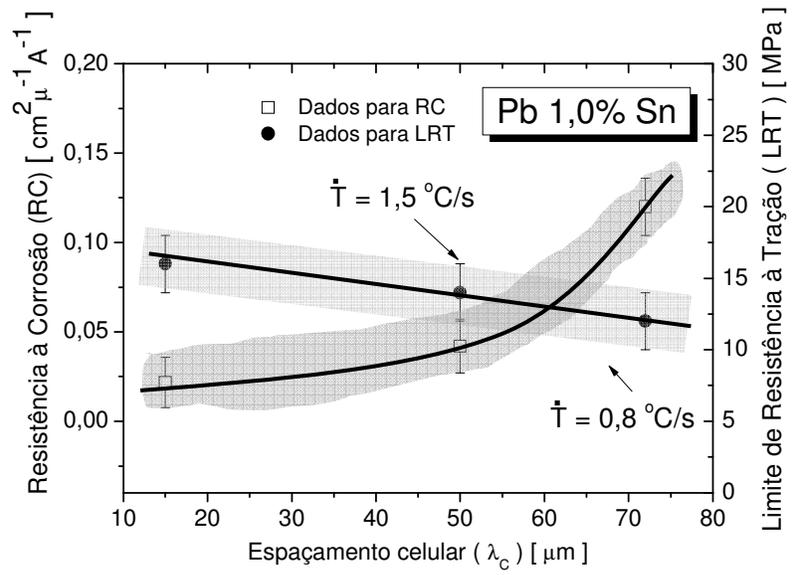


A partir dos resultados experimentais apresentados permite-se observar que o controle da microestrutura pela manipulação das variáveis do processo de solidificação pode ser usado como alternativa para produzir componentes fundidos para construção de baterias –chumbo-ácido com melhor comportamento eletroquímico. Neste contexto, a escolha de um processo de fabricação que implique altas taxas de resfriamento irá induzir a um efeito deletério na resposta eletroquímica de ligas diluídas de Pb-Sn .

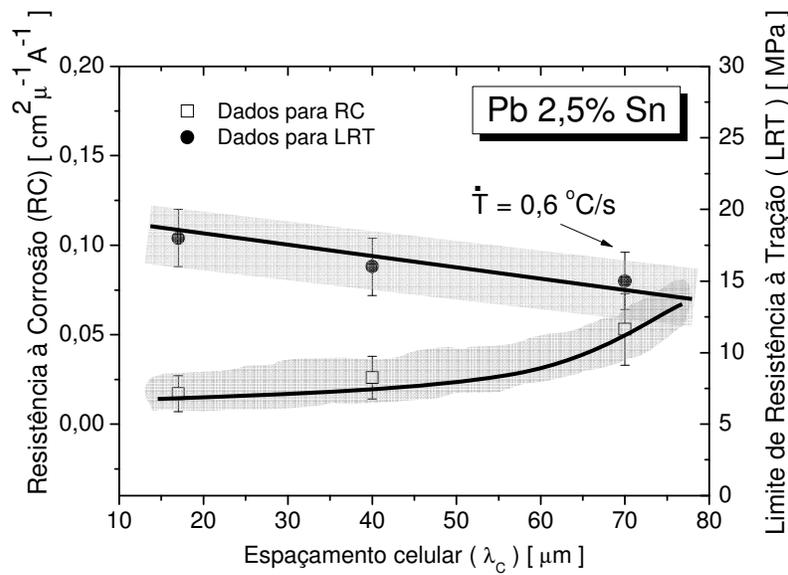
Uma comparação entre a resistência mecânica (limite de resistência à tração) e a resistência à corrosão (representada pelo inverso da densidade de corrente de corrosão) para as ligas

estudadas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn é mostrada na Figura 4.27 (a) e (b). Os valores de LRT são aqueles mostrados na Figura 4.15 e Tabela 4.2. Sabe-se que um grande desafio nas aplicações de engenharia é a melhora de determinadas propriedades sem um efeito deletério em outras propriedades. Nesse sentido, a análise dos gráficos combinados permite uma programação da faixa de espaçamentos celulares que determina um compromisso entre boas resistências à corrosão e mecânica para as ligas estudadas. Evidentemente que, para aplicações específicas, onde uma determinada característica possa ser mais importante do que a outra, essa faixa de equilíbrio entre RC e LRT não deve ser considerada.

Observa-se ainda que a “faixa ideal” que combina melhores valores de RC e LRT para a liga Pb-1,0%Sn está na ordem de 50 a 65 μm , o que corresponde a taxas de resfriamento na ordem de 1,5 a 0,8 $^{\circ}\text{C/s}$. Em contra-partida a liga Pb-2,5%Sn apresenta essa faixa ideal em uma ordem de λ_c um pouco maior (entre 70 e 75 μm , correspondendo a taxas de resfriamento de 0,6 a 0,5 $^{\circ}\text{C/s}$).



(a)



(b)

Figura 4.27: Resistência à corrosão e limite de resistência à tração como função dos espaçamentos celulares para as ligas: (a) Pb-1,0%Sn e (b) Pb-2,5%Sn.

Para a produção de 1 tonelada de cada uma das ligas de Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, em média, o custo seria em torno de R\$5.000,00 e R\$ 5.100,00, respectivamente, considerando somente o custo do material (lingotes dos metais puros). No entanto, sabendo-se que cada grade das placas da bateria automotiva, por exemplo, sem o processo de empastamento e cura, conforme apresentado na Figura 1.2, a liga Pb-2,5%Sn apresentaria duas gramas menos que a liga de Pb-1,0%Sn. Como cada pólo da bateria automotiva é constituído, em média, de 16 placas (grade + pasta + papel separador microporoso), uma bateria tem ao total 96 grades. Utilizando-se a liga Pb-2,5%Sn uma bateria apresentaria em média 200 gramas a menos em sua massa total comparando com uma bateria produzida utilizando a liga Pb-1,0%Sn.

Uma vez que ambas as ligas estudadas apresentam comportamentos mecânico e eletroquímico semelhantes, a produção da liga Pb-2,5%Sn pode ser interessante para a redução de “peso” das baterias chumbo-ácido, uma vez que os produtores têm procurado redução de peso e custo, sem depreciar o ciclo de vida das baterias (Prengaman, 1984/2001; Rezaei & Damiri, 2005; Rosa *et al.*, 2006 A/C; Osório *et al.*, 2008 A/B/C).

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

A partir das investigações experimentais realizadas e dos resultados obtidos ao longo desse trabalho, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. O modelo matemático utilizado neste trabalho como ferramenta de cálculo das variáveis térmicas de solidificação mostra boa concordância, diferença menor que 10%, com os resultados experimentais das ligas binárias analisadas.

2. O coeficiente de transferência de calor, em regime transitório (h_i), para as duas ligas (Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn) para as condições de solidificação utilizadas nesse trabalho são caracterizados por uma expressão dada por: $h_i = 13000 \cdot t^{-0,1}$, onde h_i [W m⁻²K] e t [s].

3. A variação dos espaçamentos celulares com a taxa de resfriamento foi caracterizada pelas seguintes leis experimentais: $\lambda_c = 65 \cdot \dot{T}^{-0,55}$ e $\lambda_c = 55 \cdot \dot{T}^{-0,55}$, respectivamente para ligas Pb-1,0%Sn e Pb-2,5%Sn, onde λ_c [μm] e \dot{T} [°C/s].

4. O limite de resistência à tração e espaçamentos celulares relacionam-se pelas seguintes leis experimentais: $\sigma_{m\acute{a}x} = 11 + 17 (1/\lambda_c)^{0,5}$ para a liga Pb-1,0%Sn e $\sigma_{m\acute{a}x} = 13 + 18 (1/\lambda_c)^{0,5}$ para a liga Pb-2,5%Sn, onde $\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa] e λ_c [μm].

5. Os diagramas experimentais de EIE, as curvas de polarização potenciodinâmicas e os parâmetros de impedância encontrados, utilizando-se de análise por circuito equivalente, evidenciam que as estruturas celulares grosseiras tendem a apresentar uma melhor resistência à corrosão que as estruturas mais refinadas. Esta tendência parece estar associada com a quantidade de contornos celulares que, na estrutura celular mais refinada, apresentam-se em maior quantidade, sendo os contornos mais suscetíveis à ação da corrosão.

6. Utilizando-se de curvas potenciodinâmicas de polarização anódicas em solução 0,5M de ácido sulfúrico para três diferentes amostras da liga Pb-1,0%Sn, são interpretadas todas possíveis reações com valores de potenciais e densidade de corrente que podem ocorrer entre a superfície da amostra e eletrólito, e entre eletrólito e produtos formados na superfície, por exemplo, formação/dissolução de cristais de sulfato de chumbo (PbSO_4), PbO e PbO_2 , associando essas observações aos estudos realizados por Pavlov *et al.* (1991 A/B).

7. O controle das microestruturas celulares, pela manipulação das variáveis térmicas durante o processo de solidificação necessário para o controle das taxas de resfriamento, pode ser usado como forma de produzir componentes fundidos de ligas Pb-Sn, como grades de bateria chumbo-ácido, com melhor resistência à corrosão. Das análises realizadas neste trabalho, a escolha de um processo de fabricação que implique em altas taxas de resfriamento irá induzir a um efeito deletério na resposta eletroquímica de ligas diluídas de Pb-Sn. Uma comparação entre a resistência mecânica (limite de resistência à tração) e a resistência à corrosão permite uma programação da faixa de espaçamentos celulares que determina um bom compromisso entre resistências à corrosão e mecânica para as ligas estudadas. Assim, observou-se uma “faixa ideal” que combina melhores valores de RC e LRT para a liga Pb-1,0%Sn com espaçamentos celulares da ordem de 50 a 65 μm (taxas de resfriamento entre 1,5 a 0,8 $^{\circ}\text{C/s}$), e para a liga Pb-2,5%Sn entre 70 e 75 μm (taxas de resfriamento entre 0,6 a 0,5 $^{\circ}\text{C/s}$).

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugerem-se as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Avaliar o efeito da corrosão em ligas do sistema Pb-Sn com crescimento dendrítico (maior teor de soluto), para avaliação da morfologia dendrítica na corrosão associado a um maior teor de soluto que pode resultar em menor “peso” dos componentes de fabricação de baterias chumbo-ácido.
2. Avaliar o efeito da temperatura na corrosão em ligas do sistema Pb-Sn tanto com crescimento celular, quanto dendrítico.
3. Desenvolver uma análise similar, em relação à resistência a corrosão, com ligas binárias Pb-Ca, Pb-Sn e Pb-Ag, de grande interesse na fabricação de componentes de baterias seladas (livres de manutenção).

5.3 Publicações Geradas Correlacionadas a este Trabalho

1. Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, L. R., Garcia A. Morfologia microestrutural e resistência à corrosão da liga Pb-1,0%Sn utilizada para construção de grades de bateria chumbo-ácido. 18° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008 A, pp. 6983-6994.
2. Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, L. R., Garcia A. Resistência à corrosão de liga Pb-1,0%Sn utilizada em bateria chumbo-ácido. *Revista Matéria*. Submetido, 2008 B.
3. Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, A. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb1wt%Sn alloy for lead-acid battery components. *Journal of Power Sources*. Submetido, 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achtermann, M. D., Greenlee, M. E. Non-antimonial Lead/Acid Batteries: Technology and Prospects. Application of wrought lead-calcium batteries in Europe. *Journal of Power Sources*, v. 33, pp 87-92, 1991.
- Al-Ganainy, G. S., Mostafa, M. T., El-Salam, F. Quenching media and temperature dependence of structural and stress-strain characteristics of deformed Pb-2 at% Sb alloy during transformation. *Physica B*, v. 348, pp 242-248, 2004.
- Ares, A. E., Schvezov, C. E. Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 1611-1625, 2000.
- Assis, S. L. de, Wolyneq, S., Costa, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 1815–1819, 2006.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. NBR-6152; Materiais Metálicos – Ensaio de Tração à Temperatura Ambiente. Rio de Janeiro, 2002, 40p.
- ASTM E-407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 1999.
- ASTM E-340. Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys. ASTM International, 2000.
- ASTM E-8M. Standard test methods for tension testing of metallic materials (Metric). ASTM International, 2004.

- ASTM G-59. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International, 2003.
- ASTM G-106. Standard Recommended Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM International, 2004.
- Aziz-Kerzso, M., Conroy, K. G., Fenelon, A. M., Farrell, S. T., Breslin, C. B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, v.22, (12), pp. 1531-1539, 2001.
- Billia, B., Jamgotchian, H., Ad Capella, L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.
- Biloni, H., Morando, R. On the nature of the chill zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, p. 1121. 1968.
- Bouchard, D., Kirkaldy, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, pp. 651-663, 1997.
- Bower, T. F., Flemings, M. C. Formation of chill zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 239, p. 216, 1967.
- Canté, M. V., Spinelli, J. E., Ferreira, I. L., Cheung, N., Garcia, A. Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, 2008.
- Çardili, E., Gunduz, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys, *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.
- Chalmers, B. The structure of ingots. *The Journal of the Australian Institute of Metals*, v. 8, pp. 255, 1968.
- Chalmers, B., Winegard, W. C. Supercooling and dendritic freezing in alloys. *Transactions of the ASM*, v. 46, pp.1214, 1954.

- Chen, M., Kattamis, T. Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 247, (1, 2), pp. 239-247, 1998.
- Cheung, N. *Simulação Numérica de Tratamento Superficial por Refusão com Laser: Interação Radiação Laser-Matéria e Solidificação*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese de Doutorado.
- Conde, A., Colaço, R., Vilar, R., Damborenea, J. Corrosion Behaviour of Steels After Laser Surface Melting, *Materials & Design*, v. 21, pp. 441-445, 2000.
- Couthard, J. O., Elliot, R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions. *Journal of the Institute of Metals*, v. 95, pp. 21-23, 1967.
- Creiasco, A., Osório, W. R. R., Freire, C. M., Garcia, A., Caram, R. Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 4867-4874, 2008.
- Cruz, K. S., Spinelli, J. E., Ferreira, I. L., Cheung, N., Garcia, A. Microstructural Development in Al-Sn Alloys Directionally Solidified under Transient Heat Flow Conditions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, pp 87-98, 2007.
- Cruz, K. S., Cheung, N., Garcia, A. Parâmetros Térmicos, Macroestrutura e Microestrutura na Solidificação Direcional da Liga Al-20%Sn. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 4, (4), pp. 24-26, 2008.
- Ding, G., Huang, W. D., Huang, X., Lin, X., Zhou, Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification. *Acta Materialia*, v. 44, (9), pp. 3705-3709, 1996.
- Ding, G. L., Tewari, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic orientations. *Journal of Crystal Growth*, v. 236, pp. 420-428, 2002.
- Dons, A. L., Pedersen, L., Arnberg, L. The origin of 'anomalous' microsegregation in Al-Si foundry alloys - modelling and experimental verification. *Materials Science and Engineering A*, v. 271, pp. 91-94, 1999.

- Drevet, B., Nguyen, Thi, H., Ccamel D., Billia B., Dupouy M. D. Solidification of aluminum-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection. *Journal of Crystal Growth*, v. 218, pp. 419-433, 2000.
- Feng, J., Huang, W. D., Lin, X., Pan, Q. Y., Li, T., Zhou, Y. H. Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v. 197, pp. 393-395, 1999.
- Ferreira, I. L., Siqueira, C. A., Santos, C. A., Garcia, A. Influence of Metal/Mold Heat Transfer Coefficient on the Inverse Macrosegregation Profile of an Al6,2wt% Cu Alloy Unidirectionally Solidified. *Materials Science Forum.* , v. 455, pp. 728-731, 2003.
- Ferreira, I. L., Santos, C. A., Voller, V. R., Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 35B, (April), pp. 285-297, 2004.
- Ferreira, I. L., Spinelli, J. E., Pires, J. C., Garcia, A. The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification. *Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 408, (1-2), p. 317-325, 2005.
- Ferreira, I. L., Spinelli, J. E., Nestler, B., Garcia, A. Influences of solute content, melt superheat and growth direction on the transient metal/mold interfacial heat transfer coefficient during solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Chemistry and Physics*, v. 111, pp. 444-454, 2008.
- Flemings, M. C. *Solidification Processing*. New York: McGraw-Hill, 1974.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth I. A model of a columnar front with a temperature dependent velocity. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 543-551, 1987 A.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 552-560, 1987 B.
- Fredriksson, H., Olsson, A. Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. *Materials Science and Technology*, v. 2, pp. 508-516, 1986.

- Gandin, Ch. A. From constrained to unconstrained growth during directional solidification. *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.
- Garcia, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. São Paulo: Editora Unicamp, 2007, 399p.
- Garcia, L. R. *Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008, 149p. Monografia (Mestrado)
- Gentil, V. Corrosão. Ed. Guanabara, 3ª ed., Rio de Janeiro, 1996.
- Goulart, P. R. *Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Monografia (Mestrado).
- Goulart, P. R., Spinelli, J. E., Osório, W. R., Garcia, A. Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. *Materials Science & Engineering A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*. v. 421, pp. 245-253, 2006.
- Gudic, S.; Radosevic, J.; Kliskic, M. Study of passivation of Al and Al-Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 3009-3016, 2002.
- Gunduz, M, Çardili, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 327, (2), pp. 167-185, 2002.
- Hariprakash, B., Martha, S. K., Shukla, A. K. Galvanostatic non-destructive characterization of alkaline silver-zinc cells. *Journal of Power Sources*, v. 117, (1-2), pp. 242-248, 2003.
- Hengzhi, F., Kingguo, G. High rate directional solidification and its application in single crystal super alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, pp. 197-204, 2001.
- Hirasawa, T.; Sasaki, K.; Taguchi, M.; Kaneko, H. Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources*, v. 85, pp. 44-48, 2000.

- Horwath, J. A., Mondolfo, L. F. Dendrite growth. *Acta Metallurgica*, v. 10, pp.1037-1042. 1962.
- Hunt, J. D. Cellular and primary dendrite spacings, *International Conference on Solidification and Casting of Metals*, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.
- Hunt, J. D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering*, v. 65, pp. 75-83, 1984.
- Hunt, J. D., Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 611-623, 1996.
- Ing., *Leghe per brasatura utilizzate in elettronica: dalle leghe Pb/Sn alle nuove leghe senza piombo.* Disponível em:
http://www.ing.unitn.it/~colombo/brasature_senza_piombo/lega_pb_sn.htm Acessado em:
10/2008.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D., Uhlmann, D. R. On origin of equiaxed zone in castings. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, (2): p. 149, 1966.
- Kim, J. H., Ahn, J. H., Huh, S. H, Choi, C. R. The influence of casting process on mechanical properties and corrosion behavior of Pb-1.35wt.%Sn-0.1wt.%Ca alloy. *Scripta Mater*, v. 43, pp. 617-621, 2000.
- Kirkaldy, J. S., Liu, L. X, Kroupa, A. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites-i. Experiments. *Acta Metallurgica Materialia*, v. 43, (8), pp. 2891-2904, 1995.
- Kliskic, M., Radosevic, J., Gudic, S., Smith, M. Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 43, (21, 22), pp. 3241-3255, 1998.
- Kurz, W., Fisher, J. D. *Fundamentals of Solidification*. Switzerland: Trans Tech Public., 1981 / 1984 / 1986 / 1989 /1992, pp. 85-90.
- Lakshmi, C. S., Manders, J. E. Rice, D. M. Structure and properties of lead-calcium-tin alloys for battery grids. *Journal of Power Sources*, v. 73, (1), pp23-29, 1998.

- Lapin, J., Klimova, A., Velisek, R., Kurša. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. *Scripta Materialia*, v. 37, (1), pp. 85-91, 1997.
- Lee, S. M., O'Reilly, K. A. Q., Cantor, B., Hong, C. P. Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting. *Materials Science and Engineering A*, v. 249, (1, 2), pp. 233-240, 1998.
- Li, J., Yang, G., Zhou, Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts. *Materials Research Bulletin*, v. 33, (1), pp. 141-148, 1998.
- Li, Q., Beckermann, C. Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth. *Acta Materials*, v. 47, (8), pp. 2345-2356, 1999.
- Lima, M. S. F., Goldenstein, H. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy. *Journal of Crystal Growth*, v. 208, pp. 709-716, 2000.
- Mahapatra, R. B., Weinberg, F. The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys. *Metallurgical Transactions B*, v. 18B, pp. 425-432, 1987.
- Mansfeld, F., Kendig, M. W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v.135, pp. 828-835, 1988.
- Martins, D. Q., Osório, W. R. R., Souza, M. E. P., Caram, R., Garcia, A. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 2809-2817, 2008.
- Martorano, M. A., Capocchi, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. *Materials Science and Technology*, v.16, pp. 483-490, 2000 A.
- Martorano, M. A., Capocchi, J. D. T. Effects of processing variables on the microsegregation of directionally cast samples. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 3137-3147, 2000 B.

- McCartney, D. G., Hunt, J. D. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1851-1863, 1981.
- Meade, C. L. Accelerated Corrosion Testing. *Metal Finishing*, v. 98, pp. 540-542, 2000.
- O'Dell, S. P., Ding, G. I., Tewari, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.
- Ohno, A. Formation mechanism of the equiaxed chill zone in ingots. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 10, p. 459, 1976.
- Okamoto, T., Kishitake, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 129, pp. 137-146, 1975.
- Osório, W. R. *Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2000. Dissertação (Mestrado).
- Osório W. R.; Garcia A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition. *Materials Science Engineering A*, v. 325, pp. 103-11, 2002.
- Osório, W. R., Santos, C. A., Quaresma, J. M. V., Garcia, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143/44, n.C, pp.703 - 709, 2003.
- Osório, W. R., Freire, C. M. A.; Garcia, A. The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings. *Materials Science and Engineering A*, v. 402, p. 22-32, 2005 A.
- Osório W. R., Siqueira C. A., Freire C. M. A., Garcia A. Effects of the longitudinal and transversal structural grain morphologies upon the corrosion resistance of zinc and aluminium specimens. *Revista Metalurgia Madrid*, v. Extr., pp. 176-180, 2005 B.

- Osório, W. R., Freire, C. M. A., Garcia, A. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, pp. 179-191, 2005 C.
- Osório W. R., Goulart, P. R., Santos, G. A., Moura Neto, C., Garcia, A. Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al-9wt%Si and Zn-27wt%Al alloys. *Metallurgical Materials Transactions A*, v. 37A, pp. 2525-2537, 2006.
- Osório, W. R., Spinelli, J. E., Freire, C. M., Garcia, A. The Role of Macrostructural and Microstructural Morphologies on the Corrosion Resistance of Zn and a Zn-4% Al Alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 22, p. 341-345, 2007 A.
- Osório, W. R., Spinelli, J. E., Freire, C. M., Ballester, M. C., Garcia, A. The roles of Al₂Cu and dendritic refinement on surface corrosion resistance of hypoeutectic Al-Cu alloys immersed in H₂SO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 443, p. 87-93, 2007 B.
- Osório, W. R., Rosa, D. M., Garcia, A. The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb-Sb alloys for lead acid battery grids. *Journal of Power Sources*, v. 175, pp 595-603, 2008 A.
- Osorio, W. R., Rosa, D. M., Garcia, A. A influência da microestrutura da liga Pb-0,85%Sb em seu comportamento eletroquímico. *Revista Matéria*, v.13 (2), pp 246-257, 2008 B.
- Osório, W. R., Aoki, C. S. C., Garcia, A. Effects of microstructural arrangement on hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloy for battery grids. *Materials Science Forum*, v. 595-598, pp. 851-859, 2008 C.
- Osório, W. R., Cheung, N., Spinelli, J. E., Cruz, K. S., Goulart, P. R., Garcia, A. Thermally and Chemically Induced Microstructural Modifications Affecting the Electrochemical Corrosion Behavior of an Al-9wt%Si Casting Alloy. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 11, p. 205-212, 2008 D.
- Osório, W. R., Cheung, N., Spinelli, J. E., Cruz, K. S., Garcia, A. Microstructural modification by laser surface remelting and its effect on the corrosion resistance of an Al 9wt%Si casting alloy. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 2763-2770, 2008 E.

- Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, v. 41, pp. 1143–1153, 1996.
- Pavlov, D., Bojinov, M., Laitinen, T., Sundholm, G. Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions—II. Formation and properties of the primary anodic layer. *Electrochimica Acta*, v. 36, pp. 2087–2092, 1991 A.
- Pavlov, D., Bojinov, M., Laitinen, T., Sundholm, G. Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions—I. Corrosion processes and anodic dissolution of antimony. *Electrochimica Acta*, v. 36, pp. 2081–2086, 1991 B.
- Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, L. R. e Garcia A. Morfologia microestrutural e resistência à corrosão da liga Pb-1,0%Sn utilizada para construção de grades de bateria chumbo-ácido. 18° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008 A, pp. 6983-6994.
- Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia, L. R., Garcia A. Resistência à corrosão de liga Pb-1,0%Sn utilizada em bateria chumbo-ácido. *Revista Matéria*. Submetido, 2008 B.
- Peixoto, L. C., Osório, W. R., Garcia A. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb1wt%Sn alloy for lead-acid battery components. *Journal of Power Sources*. Submetido, 2009.
- Peres, M. D., Siqueira, C. A., Garcia, A. Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, pp. 168-181, 2004.
- Prengaman, R. D. The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids. *Journal of Power Sources*, v. 67, (1,2), pp 267-278, 1997.
- Prengaman, R. D. “Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing”, *Journal of Power Sources*, v. 95, pp. 224-233, 2001.
- Prengaman, R. D., “In: Proceedings v. 84-14, Advances in Lead-Acid Batteries, K.R. Bullock

and D. Pavlov, eds.”, *The Electrochemical Society*. Pennington, NJ, p. 201, 1984.

Prengaman, R. D., “New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 158, pp. 1110-1116, 2006.

Quaresma, J. M. V. *Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).

Quaresma, J. M. V., Santos, C. A., Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 31 A, pp. 3167-3178, 2000.

Rezaei, B., Damiri, S. Effect of solidification temperature of lead alloy grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 9, pp. 590-594, 2005

Rios, C. T., Caram, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in the Al-Si-Cu. *Journal of Crystal Growth*, v. 174, pp. 65-69, 1997.

Rocca, E., Steinmetz, J. Mechanism of passivation of Pb(Ca)-Sn alloys in sulfuric acid: role of tin. *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 4611-4618, 1999.

Rocca, E., Bourguignon, G., Steinmetz, J. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. *Journal of Power Sources*, v.161, pp. 666-675, 2006.

Rocha, O. F. L., Siqueira, C. A., Garcia, A. Thermal parameters affecting spacing and cellular/dendritic transition during unsteady-state solidification Sn-Pb alloys, In: *VI Encuentro de Ingeniería de Materiales* (CD-Rom), Havana-Cuba, 2002 A.

Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Theoretical-Experimental analysis of the cellular/dendritic transition during unidirectional solidification of Sn-Pb Alloys, *Materials Research*, v. 5, (3), pp. 391-397, 2002 B.

- Rocha, O. F. L., Siqueira, C. A., Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 347, pp. 59-69. 2003 A.
- Rocha, O. F. L., Siqueira, C. A., Garcia A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34A, pp. 995-1006, 2003 B.
- Rocha, O. F. L., Siqueira, C., Garcia, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.361, p.111 - 118, 2003 C.
- Rosa, D. M. *Caracterização da microestrutura dendrítica na solidificação vertical descendente de ligas Al-Cu*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado).
- Rosa, D. M., Spinelli, J. E., Garcia, A. Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al-Cu and Al-Si alloys. *Materials Letters*, v. 60, pp. 1871-1874, 2006 A.
- Rosa, D. M., Spinelli, J. E., Ferreira, I. L., Garcia, A. Cellular growth during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 422, pp. 227-238, 2006 B.
- Rosa, D. M., Spinelli, J. E., Osório, W. R., Garcia, A. Effects of cell size and macrosegregation on the corrosion behavior of a dilute Pb-Sb alloy. *Journal of Power Sources* v.162, pp.696-705, 2006 C.
- Rosa, D. M. *Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007, Tese (Doutorado).
- Rosa, D. M. , Spinelli, J. E. , Ferreira, I. L., Garcia, A. Celular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution during Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, 2008.

- Santos, C. A. *Influência das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 1997. Dissertação (Mestrado).
- Santos, G. A., Osório, W. R., Moura Neto, C., Garcia, A. Design of Mechanical Properties of a Zn27Al Alloy Based on Microstructure Dendritic Array Spacing. *Materials and Design*, v. 28/9, pp. 2425-2430, 2007.
- Scully, J. C. *The Fundamentals of Corrosion*. Pergamon Press, 1990.
- Shiota, M., Kameda, T., Matsui, K., Hirai, N., Tanaka, T. Electrochemical properties of lead dioxides formed on various lead alloy substrates. *Journal of Power Sources*, v. 144, p. 358-364, 2005.
- Simon, A., Bui, N., Pebere, N., Dabosi, F., Albert, L. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of passive layers formed on lead-tin alloys, in tetraborate and sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources*, v. 55, pp. 63-71, 1995
- Siqueira, C. A., Cheung, N., Garcia, A. The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys. *Journal Alloys and Compounds*, v. 351, pp. 126-134, 2003.
- Song, G., Bowles, A. L., StJohn, D. H. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. *Materials Science and Engineering A*, v. 366, (1), pp. 74-86, 2004
- Southin, R. T. Discussion of – Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys. *Transactions of the Metallurgical of Society AIME*, v. 242 (10), p. 2240, 1968.
- Spim, J. A., Garcia, A. A modified network approach for modeling solidification of complex-shaped domains. *Numerical Heat Transfer – B*, v. 38, pp. 75-92, 2000 A.
- Spim, J. A., Garcia, A. Numerical analysis of solidification of complex bodies: coupling of mesh elements of different geometries. *Materials Science and Engineering A*, v. 277, pp. 198-205, 2000 B.

- Spinelli, J. E., Ferreira, I. L., Garcia, A. Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn–Pb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 384, pp. 217-226, 2004.
- Spinelli, J. E. *Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente da ligas Sn-Pb*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese (Doutorado).
- Spinelli, J. E., Peres, M. D., Garcia, A. Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 403, pp. 228-238, 2005.
- Spittle, J. A., Lloyd, D. M. Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions. *Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals*, pp. 15-20, 1979.
- Stern, M., Geary, A. L. Electrochemical polarization. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 104, (1), pp.57-63, 1957.
- Sturz, L.; Zimmermann, G.; Mathes, M.; Rex, S.; Kauerauf, B. Analysis of diffusive cellular patterns in directional solidification of bulk samples. *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 35A, p. 239-246, 2004.
- Su, R. J., Overfelt, R. A., Jemian, W. A. Microstructure and compositional transients during accelerated directional solidification of Al-4.5 wt pct Cu. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, pp. 2375-2381, 1998.
- Suri, V. K., El-Kaddah, N., Berry, J. T. Control of macrostructure in aluminum casting, Part i: determination of columnar/equiaxed transition for Al-4,5%Cu alloy. *AFS Transactions*, v. 99, pp. 187-191, 1991.
- Tang, N. Y., Valeriotte, E. M. L., Sklarchuck, J. Microstructure and properties of continuously cast, lead-alloy strip for lead-acid battery grids. *Journal of Power Sources*, v. 59, pp. 63-69, 1996.

Trivedi, R. Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15A, (6), pp. 977-982, 1984.

Tunca, N., Smith, R. W. Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, *Journal of Materials Science*, v. 23, (1), pp. 111-120, 1988.

Walton, D., Chalmers, B. The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 215, p. 447, 1959.

Wirtz, J., *Batteries International*, January 1996, p. 56.

Ziv I., Weinberg F. The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 Pct Cu. *Metallurgical Transactions B*, v. 20B, pp. 731-734, 1989.