



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

YARGO JOSEPH DURAN PACHECO

**ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TERMOMECÂNICO SOBRE A
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA Pb-Ca-Sn**

Recife

2019

YARGO JOSEPH DURAN PACHECO

**ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TERMOMECÂNICO SOBRE A
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA Pb-Ca-Sn**

Monografia submetida ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- P116e Pacheco, Yargo Joseph Duran.
Estudo dos efeitos de tratamento termomecânico sobre a resistência à corrosão de liga Pb-Ca-Sn / Yargo Joseph Duran Pacheco. – 2019.
86 folhas, figs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Departamento de Engenharia Mecânica, 2019.
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão intergranular. 3. Processamento termomecânico. 4. Engenharia de contorno de grãos. 5. Contornos CSL. 6. Bateria chumbo-ácido. I. Gonzalez, Cezar Henrique. (Orientador).
II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-274

YARGO JOSEPH DURAN PACHECO

**ESTUDO DOS EFEITOS DE TRATAMENTO TERMOMECÂNICO SOBRE A
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGA Pb-Ca-Sn**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Pernambuco como
requisito básico para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: 10/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Carlos Augusto de Nascimento Oliveira (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Me. Fillipe Stephany de Souza Virgolino (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

ALTERAÇÃO DE TÍTULO DE MONOGRAFIA

DECLARAÇÃO DE ALTERAÇÃO DE TÍTULO

Eu, Professor **Cezar Henrique Gonzalez**, lotado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, orientador da monografia intitulada “**Avaliação de método de engenharia de contorno de grão para fabricação de eletrodos de baterias chumbo-ácido**”, elaborada pelo aluno **Yargo Joseph Duran Pacheco**, matrícula **100.256.814-51**, confirmo e declaro a alteração do título desta monografia para “**Estudo dos efeitos de tratamento termomecânico sobre a resistência à corrosão de liga Pb-Ca-Sn**”, como requisitado pela banca avaliadora deste trabalho.

Aluno orientado

Professor Orientador

Coordenador de TCC

Recife, _____ de _____ de _____

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Cristiane, por todo o amor, suporte e pelas inúmeras lições sobre o valor contido no esforço e no sacrifício.

Aos meus familiares, pelo apoio e carinho até este ponto da jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez, pela orientação, paciência e confiança entregues ao longo da realização deste trabalho.

A Yatan Jerônimo, pelo incentivo, suporte e confiança, que permitiram e encorajaram esta pesquisa.

Ao Dr. Euzébio Skovroinski, pelo auxílio prestado, imprescindível para a realização deste estudo.

A todos aqueles que incentivaram ou contribuíram de alguma maneira para este trabalho.

RESUMO

Uma abordagem da engenharia de contorno de grãos foi empregada para aprimorar a microestrutura de uma liga comercial Pb-0,04%Ca-1,5%Sn aplicada à fabricação de grades de eletrodos positivos de baterias automotivas. O tratamento termomecânico utilizado, composto por uma série de iterações de laminação a frio seguida por recozimento, objetiva incrementar a resistência à corrosão intergranular, à propagação de trincas e à fluência ao instigar a proliferação de contornos de grãos especiais CSL (“coincidence site lattice”), mais resistentes a tais fenômenos de degradação intergranular. O efeito conjunto destes fenômenos compõe um dos mais comuns modos de falha das baterias chumbo-ácido e um dos principais limitadores da sua vida útil. Inicialmente, quatro condições do tratamento térmico de recozimento foram analisadas em relação ao incremento da resistência à corrosão das amostras da liga. A condição de melhor performance, 250 °C por 20 minutos, foi utilizada nos ensaios posteriores. Em seguida, as amostras foram processadas em diferentes etapas de tratamento e submetidas a ensaios de corrosão estática a uma e doze semanas após sua fundição. Buscou-se relacionar os resultados obtidos às necessidades de manufatura, avaliando a viabilidade da implementação de um método de proliferação de contornos especiais em um processo industrial de fabricação de eletrodos para baterias chumbo-ácido. As amostras processadas à etapa única de tratamento, de maior aplicabilidade, apresentaram redução da taxa de corrosão de até 25,5% quando imediatamente tratadas e ensaiadas. As amostras tratadas e ensaiadas após 12 semanas da fundição apresentaram uma atenuação do efeito do tratamento sobre a corrosão, atingindo uma redução máxima da taxa de corrosão de apenas 15,4%.

Palavras-chave: Corrosão intergranular. Processamento termomecânico. Engenharia de contorno de grãos. Contornos CSL. Bateria chumbo-ácido.

ABSTRACT

A grain boundary engineering approach has been employed to improve the microstructure of a Pb-0.04%Ca-1.5%Sn commercial alloy used in the manufacture of positive electrodes of automotive batteries. The thermomechanical processing employed is composed of a series of iterations of cold working followed by annealing, and aims to enhance the resistance to intergranular corrosion, crack propagation and creep phenomena by promoting an increase in the frequency of special grain boundaries, specifically coincidence site lattice (CSL) boundaries, hampering grain corrosion and growth. Together, they make up one of the main limiters to lead-acid batteries service life. First, four thermal treatment conditions were investigated in relation to the increment on corrosion resistance of the alloy samples. The one that performed best, 250 °C over 20 minutes, has been used in the following tests. Then, the samples were processed through a series of different processing steps, and subjected to static corrosion tests at 1 and 12 weeks of its casting. The results were then related to the industry's manufacturing needs, evaluating the feasibility of implementing a method of special boundaries proliferation in the fabrication of electrodes for lead-acid batteries. The samples processed with a single treatment step, of greater applicability, presented a corrosion rate reduction of up to 25.5% when immediately processed and corroded. The samples processed and corroded 12 weeks after its casting presented a mitigation of the treatment's effect on corrosion resistance, reaching a maximum reduction of just 15.4% on corrosion rate.

Keywords: Intergranular corrosion. Thermomechanical processing. Grain boundary engineering. Coincidence site lattice boundaries. Lead-acid battery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estratificação do mercado global de baterias por tipo de tecnologia, e do mercado de baterias de chumbo por setor de aplicação em 2013.....	16
Figura 2 – Possíveis reações de baterias chumbo-ácido a diferentes potenciais eletródicos. .	21
Figura 3 – Projeto de célula de bateria automotiva. Destacados, os elementos que a compõem.	22
Figura 4 – (a) Placa positiva. (b) Placa envolta por separador de polietileno.	22
Figura 5 – Diferentes tecnologias de grades. Da esquerda à direita: estampada (<i>punched</i>), fundida por gravidade, continuamente fundida e expandida.	23
Figura 6 – Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua imediata laminação.	24
Figura 7 – Esquematização de procedimento de expansão de fitas: (1) corte, (2) estiramento e (3) expansão.	25
Figura 8 – Esquematizações dos métodos de corte na expansão de fitas: (a) Corte recíproco. (b) Corte rotativo.	25
Figura 9 – Trecho do diagrama de fase do sistema Pb-Ca.	27
Figura 10 – Correlação entre a taxa de corrosão e a concentração de cálcio em ligas Pb-Ca.	28
Figura 11 – Efeito do alumínio na perda do cálcio durante fundição de grades.	29
Figura 12 – Micrografias de ligas Pb-Ca-Sn de baixo cálcio e concentração crescente de estanho. À esquerda, região da orelha, à direita, filetes da malha. (a) Pb–0.06 wt.% Ca–0.3 wt.% Sn, (b) Pb–0.06 wt.% Ca–0.6 wt.% Sn, (c) Pb–0.06 wt.% Ca–1.0 wt.% Sn.	31
Figura 13 – Modos de precipitação e precipitados formados em ligas Pb-Ca-Sn em relação à concentração de estanho e cálcio da liga.	31
Figura 14 – Formas de corrosão.	34
Figura 15 – Morfologia de corrosão: (a) Pb-0,06 wt.% Ca-0.3 wt.% Sn; (b) Pb-0,06 wt.% Ca-1.0 wt.% Sn.	36
Figura 16 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb/H ₂ SO ₄ /H ₂ O a 25 °C na presença de íons de sulfato. Em destaque, regiões de processo dos eletrodos durante operação: eletrodo (a) positivo e (b) negativo.	38
Figura 17 – Perfis de excitação (corrente, <i>i</i>) e resposta (potencial, <i>E</i>) para uma cronopotenciometria à corrente constante.	39

Figura 18 – (a) Desenho esquemático de contorno de inclinação resultante do alinhamento de discordâncias em cunha. (b) Fileira de poços formados por ataque ácido no contorno de inclinação entre dois cristais de germânio.	41
Figura 19 – (a) Desenho esquemático de contorno de torção simples formado pela rotação em um eixo perpendicular à imagem. Os círculos brancos representam os átomos logo acima do contorno e os círculos pretos representam os átomos logo abaixo. (b) Micrografia de transmissão eletrônica de contorno de torção em alumina.	41
Figura 20 – Projeção [110] de um padrão dicromático formado por duas redes cristalinas CCC rotacionadas em 20,05° em torno da [110]. Os círculos maiores representam os sítios da CSL projetada.	42
Figura 21 – Redes CSL e DSC formadas pela rotação de planos (001) de redes cúbicas simples em um ângulo θ em torno de [001]. (a) $\theta = 36,9^\circ$ ($\Sigma = 5$). (b) $\theta = 28,1^\circ$ ($\Sigma = 17$).	43
Figura 22 – Classificação das propriedades de contorno de grãos em função da desorientação do contorno.	45
Figura 23 – Representação esquemática das alterações na energia livre associadas à formação da macla A' em um grão em crescimento A. Contornos de grão de alta energia interfacial livre são representados por linhas grossas.	47
Figura 24 – Maclas interceptando contornos aleatórios em aço AISI 304 e parcialmente transformando-os em (a) um contorno $\Sigma 9$ e (b) em um contorno $\Sigma 29$	48
Figura 25 – Diagrama esquemático da interrupção do avanço intergranular da corrosão pelos segmentos dos contornos de macla formados pela interação entre maclas e os contornos aleatórios.	48
Figura 26 – Variação na probabilidade de destacamento de grão em função da fração de contornos CSL a profundidades de 1 a 4 diâmetros de grão na liga Inconel 600.	50
Figura 27 – Comparativo entre grades Pb-Ca-Sn convencional e GBE após 40 ciclos de carga-descarga em solução de H ₂ SO ₄ (1280 g/L) a 70 °C, sob polarização estática (200 mV). (a) Aspecto geral das grades. (b) Comparativo da profundidade da corrosão intergranular e do destacamento de grãos através da seção transversal.	51
Figura 28 – Efeito do incremento da frequência de contornos CSL (a) na perda de massa e (b) na resistência ao crescimento em três ligas Pb-Ca-Sn. As taxas convencionais de ligas Pb-Sb são apresentadas para comparação. As unidades de perda de massa e crescimento dos testes de corrosão estática e ciclagem estão normalizadas por dias e ciclos, respectivamente.	52

Figura 29 – Desenho esquemático do mecanismo de formação de contornos especiais induzidos pela migração de maclas.	53
Figura 30 – Desenho esquemático simplificado de um laminador e sua ação sobre a morfologia dos grãos.	55
Figura 31 – Influência da temperatura de recozimento (tempo de recozimento de 1 hora) sobre o limite de resistência à tração e a ductilidade do latão. O tamanho do grão está indicado em função da temperatura de recozimento. As estruturas de grão durante os estágios de recuperação, recristalização e crescimento de grão estão mostradas esquematicamente.....	56
Figura 32 – Mudanças na microestrutura do latão 70-30 laminado ao longo do recozimento. (a) Laminado a frio à redução de 40%; (b) 400 °C, 15 min; (c) 575 °C, 15 min. 150X.	57
Figura 33 – Fluxograma da metodologia empregada na realização do trabalho.	59
Figura 34 – Laminador elétrico de bancada utilizado para a laminação a frio das amostras. .	61
Figura 35 – Forno mufla utilizado para os tratamentos térmicos.	61
Figura 36 – Unidade de ensaio previamente a sua instalação na cuba.	63
Figura 37 – Desenho esquemático da seção transversal da cuba de ensaio.	63
Figura 38 – Imagens representativas do ensaio de cronopotenciometria de ligas de chumbo. (a) Amostra preparada para o ensaio: soldada a uma faixa de chumbo envolta em fita de autofusão. (b) Eletrodos de trabalho e auxiliares ocupando as cubas repletas de solução, com os conectores do potenciostato nas faixas de chumbo.	65
Figura 39 – Modelo de sistema potenciostático utilizado nos ensaios.	66
Figura 40 – (a) Segundo conjunto de amostras após 40 dias de ensaio. (b) Deposição de material ao fundo da cuba.	69
Figura 41 – Taxa de corrosão por condição de tratamento térmico.	69
Figura 42 – Micrografia da amostra 250.20 após 40 dias sob ensaio de corrosão (20X).....	70
Figura 43 – Curva de corrosão da fita ordinária, a condição de controle 0.	72
Figura 44 – Curvas de corrosão em diferentes condições de processamento. Ensaio a uma semana da fabricação das amostras. Condições (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.	73
Figura 45 – Taxa de corrosão diária por condição de tratamento. Resultados da primeira rodada. Desconsiderou-se os resultados das duplicatas.....	74
Figura 46 – Amostras após 650 horas sob ensaio de corrosão: Condições (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3 e (e) 4.	75

Figura 47 – (a) Amostra com o trecho inferior mais intensamente corroído. (b) Detalhe do rolo do laminador e dos sulcos de laminação de fios.	76
Figura 48 – Taxa de corrosão diária por condição de ciclagem. Resultados da segunda rodada.	78
Figura 49 – Curvas de corrosão em diferentes condições de processamento. Ensaio a doze semanas da fabricação das amostras. Condições (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.	79
Figura 50 – Gráficos de dispersão da perda específica de massa pelo tempo em ensaio: (a) Primeira e (b) segunda rodada.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aspectos técnicos de baterias chumbo-ácido e lítio-íon para serviços de armazenamento de energia.	17
Tabela 2 – Pares eixo-ângulo correspondentes aos contornos CSL até $\Sigma=29$ nos sistemas cúbicos.	44
Tabela 3 – Características da liga PCS e dos seus modelos de fita.	60
Tabela 4 – Etapas de processo e parâmetros de tratamento	62
Tabela 5 – Grupos amostrais e suas respectivas condições de tratamento termomecânico. ...	64
Tabela 6 – Dados do ensaio de corrosão de parametrização do tratamento térmico.	68
Tabela 7 – Compilado dos dados da primeira rodada dos ensaios de corrosão.	72
Tabela 8 – Compilado dos dados da segunda rodada dos ensaios de corrosão.	78

LISTA DE SIGLAS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CSL	<i>Coincidence Site Lattice</i> (rede de sítios de coincidência)
CTF	Corrosão sob Tensão Fraturante
DSC	<i>Displacement Shift Complete</i>
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i> (difração de elétrons retro-espalhados)
GBD	<i>Grain boundary dislocations</i> (discordâncias de contorno de grãos)
GBE	<i>Grain boundary engineering</i> (engenharia de contorno de grãos)
PCL	<i>Premature capacity loss</i> (perda prematura de capacidade)
SbFE	<i>Sb-Free Effect</i> (efeito livre-de-antimônio)
SLI	<i>Starting-Lighting-Ignition</i> (Partida-Iluminação-Ignicão)
VRLA	<i>Valve-Regulated Lead-Acid</i> (bateria chumbo-ácido regulada por válvula)

SUMÁRIO

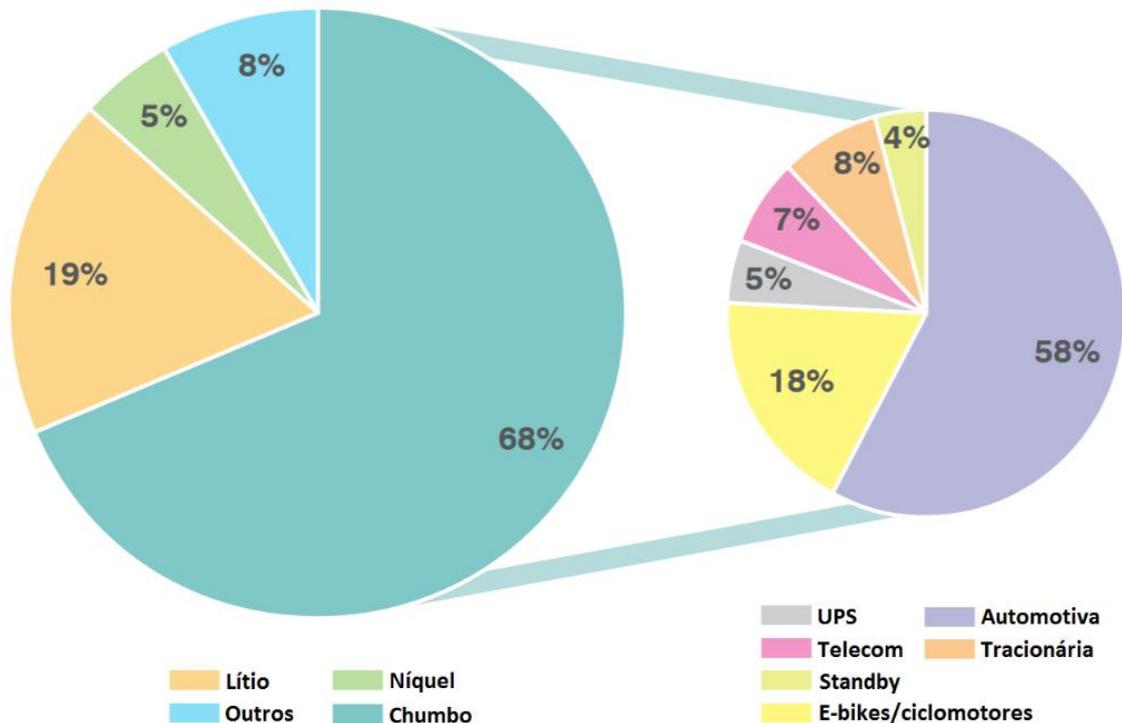
1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO E AS LIGAS DE CHUMBO	20
2.1.1	Baterias Chumbo-Ácido	20
2.1.2	Grades: projeto e fabricação	22
2.1.3	Ligas de Chumbo e suas Aplicações em Baterias	26
2.1.4	Liga Pb-Ca-Sn	30
2.2	CORROSÃO	32
2.2.1	Formas de Corrosão	33
2.2.2	Velocidade de Corrosão	35
2.2.3	Morfologia e Mecanismos de Corrosão em Ligas Pb-Ca-Sn	36
2.2.4	Cronopotenciometria	39
2.3	ENGENHARIA DE CONTORNO DE GRÃOS	40
2.3.1	Contornos de Grãos	40
2.3.2	O Modelo CSL/DSC	42
2.3.3	Contornos CSL	45
2.3.4	Aplicações da Engenharia de Contorno de Grãos a Ligas de Chumbo	50
2.3.5	Operações de Processamento Termomecânico	54
2.3.5.1	<i>Laminação</i>	54
2.3.5.2	<i>Recozimento</i>	55
3	METODOLOGIA	59

3.1	FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA.....	59
3.2	SELEÇÃO DA LIGA.....	60
3.3	PREPARO DAS AMOSTRAS	60
3.4	PARAMETRIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	61
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO POR ETAPA DE TRATAMENTO.....	64
4	RESULTADOS	68
4.1	PARAMETRIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	68
4.2	ENSAIOS DE CORROSÃO POR ETAPA DE TRATAMENTO.....	71
4.2.1	Primeira Rodada	71
4.2.2	Segunda Rodada	76
5	CONCLUSÕES	81
6	TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Mesmo 160 anos após sua invenção por Gaston Planté em 1859, a bateria de chumbo-ácido permanece como o sistema de bateria recarregável mais empregado no mundo: em 2013, suas vendas alcançaram um montante de aproximadamente U\$ 43 bilhões, o equivalente a 68% do mercado global de baterias, como ilustrado na Figura 1. Deste número, 58% é referente ao setor automotivo, seguido pelo setor de *e-bikes* e ciclomotores com 18% (ADVANCED LEAD ACID BATTERY CONSORTIUM, 2015).

Figura 1 – Estratificação do mercado global de baterias por tipo de tecnologia, e do mercado de baterias de chumbo por setor de aplicação em 2013.



Fonte: ADVANCED LEAD ACID BATTERY CONSORTIUM (2015).

Com o passar dos anos, a performance da tecnologia chumbo-ácido progrediu substancialmente, a fim de corresponder aos requisitos cada vez mais exigentes dos seus usuários. Atualmente, as demandas sociais pela redução do consumo de petróleo e das emissões de dióxido de carbono tornaram-se fortes estímulos para o desenvolvimento automobilístico. Avanços tecnológicos em motores elétricos, eletrônicos de potência e sistemas de transmissão para veículos híbridos, assim como a eletrificação de diversas funções de conforto e segurança demandam níveis superiores de potência de pico, qualidade de tensão e volume de carga, além de confiabilidade e segurança (KARDEN, 2017).

Estas mesmas demandas sociais também influenciam o uso de energia renovável, seja ela hidráulica, fotovoltaica ou eólica, que por serem dependentes de recursos climáticos são fontes de energia intermitentes e de alta variabilidade. Para dirimir este problema, o avanço de tecnologias de armazenamento energético é uma peça chave para o futuro das fontes renováveis de energia. Bancos de baterias já são amplamente aceitos como uma potencial solução a estas adversidades, possuindo vantagens como capacidade de resposta rápida, fornecimento sustentado de energia e independência geográfica (YANG, 2018).

Frente a estas demandas, outras tecnologias de baterias como hidreto metálico de níquel (NiMH), lítio-íon, níquel-cádmio e outras, já surgem como soluções alternativas. No entanto, estas tecnologias não são tão seguras ou sustentáveis quanto a chumbo-ácido, que possui uma taxa de reciclagem próxima a 100%. De toda a produção global de chumbo, 85% é utilizado na fabricação de baterias, da qual 60% é chumbo reciclado (MAY, 2018). Para a tecnologia de baterias de chumbo e as indústrias por trás dela, as crescentes demandas e o amadurecimento das tecnologias competidoras posam desafios consideráveis. Embora sejam mais seguras, baratas e sustentáveis que vários dos seus concorrentes diretos, aprimoramento em diversos aspectos técnicos é necessário, como vida útil, densidade energética, peso, performance em altas temperaturas, aceitação de carga e capacidade de ciclagem. A Tabela 1 apresenta um comparativo técnico entre as baterias chumbo-ácido e lítio-íon em aplicações de armazenamento energético.

Tabela 1 – Aspectos técnicos de baterias chumbo-ácido e lítio-íon para serviços de armazenamento de energia.

Sistema	Chumbo-ácido	Lítio-íon
Densidade Energética	35-40 Wh/kg	150-180 Wh/kg
Densidade de Potência	250 W/kg	800 W/kg
Performance em Alta Temperatura	até 40 °C	até 50 °C
Performance em Baixa Temperatura	até -30 °C	até -20 °C
Aceitação de Carga	Boa	Melhor
Vida em Ciclagem	1500-5000	1000-5000
Vida Útil	15 anos	10-15 anos
Confiabilidade	Comprovada	Necessita ser avaliada por períodos mais longos
Sustentabilidade	Excelente	Reciclagem dispendiosa
Segurança	Excelente	Ainda problemática
Custo	US\$ 150-200/kWh	US\$ 600-800/kWh

Fonte: MAY (2018).

1.1 JUSTIFICATIVA

Um destes aspectos, a vida útil é primariamente limitada pela corrosão e pelo crescimento das grades que compõem os eletrodos positivos, e são uma das principais causas de falhas em baterias automotivas. Em uma grade de liga Pb-Ca-Sn, uma das ligas de maior abrangência comercial e objeto de estudo deste trabalho, a perda de massa ocorre quando grãos individuais são removidos do eletrodo quando seus contornos circundantes são rompidos por corrosão e fratura intergranular. Já o crescimento deve-se ao efeito sinérgico entre diversos fenômenos de fluência e fissuramento intergranular: à baixa tensão e temperaturas relativamente altas, a fluência origina-se primariamente do deslizamento de contornos de grãos (LEHOCKEY et al., 1998). Esses modos de falha podem ser abrangidos em uma única categoria, a degradação intergranular, que envolve fenômenos como deformação à fluência, destacamento de grãos, e corrosão e propagação de fissuras nos contornos de grão.

Em 1998, LEHOCKEY et al. propuseram um método para mitigar ataque intergranular e crescimento em eletrodos de baterias chumbo-ácido através de modificações na estrutura cristalográfica dos contornos de grão das ligas de chumbo. Neste estudo foi investigado o impacto do aumento da frequência de contornos de grão com desorientações de baixo Σ ($\Sigma \leq 29$), descritos pelo modelo das Redes de Sítios Coincidentes, a *Coincident Site Lattice* (CSL), resistentes a fenômenos de degradação intergranular. Diversas ligas Pb-Ca-Sn foram termomecanicamente tratadas para que possuíssem uma frequência de contornos especiais superior a 50%, e exibiram, então, redução da perda de massa acompanhada por redução no crescimento das grades. Tal método é baseado no conceito de “projeto de contorno de grãos”, inicialmente proposto por WATANABE (1984), no qual a manipulação da estrutura dos contornos de grãos poderia conferir propriedades desejáveis e alta performance a materiais policristalinos. Este conceito desenvolveu-se com o passar dos anos para a Engenharia de Contorno de Grãos (*Grain Boundary Engineering* – GBE), evoluindo tanto em aspectos técnicos como em evidências experimentais, atualmente possuindo uma gama de aplicações de métodos de processamento e de aperfeiçoamento de propriedades de diversos materiais.

Desta maneira, buscou-se reproduzir tais experimentos em uma liga Pb-Ca-Sn de aplicação comercial, reavaliando os efeitos do tratamento termomecânico, composto por uma série de iterações de laminação a frio seguida por recozimento, especiais sobre os fenômenos de corrosão. A modificação da estrutura cristalográfica de contornos de grãos em grades de

baterias de ligas de chumbo pode promover uma oportunidade tanto para minimizar a espessura das grades, reduzindo o peso do produto e o custo de material na produção de baterias, como também para maximizar a densidade de energia (Wh/kg) e a performance sob ciclagem.

1.2 OBJETIVOS

Abaixo encontram-se listados os objetivos, geral e específicos, deste estudo.

1.2.1 Objetivo Geral

Aplicar tratamento termomecânico em uma liga comercial de chumbo para grades positivas de baterias chumbo-ácido, averiguando seus efeitos sobre a resistência à corrosão, e relacionando os resultados à implementação em um processo produtivo de larga escala.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Definir o parâmetro de recozimento, dentre uma série de indicações, que melhor incrementa a resistência à corrosão da liga.
2. Aplicar tratamento termomecânico, composto por uma série de iterações de laminação a frio seguida por recozimento, às amostras de uma liga Pb-Ca-Sn comercial.
3. Avaliar os efeitos de tal tratamento termomecânico sobre a liga Pb-Ca-Sn nos âmbitos de:
 - a. Corrosão: submeter as amostras a ensaios de corrosão, aferindo a taxa de corrosão sob diferentes condições de tratamento.
 - b. Etapas de processamento: averiguar o comportamento da resistência à corrosão ao longo das etapas de processamento termomecânico, analisando o efeito de cada etapa de tratamento sobre a corrosão.
4. Relacionar os resultados obtidos às necessidades de manufatura, avaliando a viabilidade da implementação deste método de proliferação de contornos especiais em um processo de produção de larga escala de grades positivas de baterias chumbo-ácido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

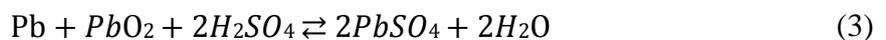
Neste capítulo é estabelecida a fundamentação teórica relevante a este trabalho: de conceitos básicos de baterias chumbo-ácido e processos de corrosão, à informações sobre ligas de chumbo e a teoria relevante da engenharia de contorno de grão.

2.1 BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO E AS LIGAS DE CHUMBO

Uma fonte de energia eletroquímica é composta por dois eletrodos de diferentes composições imersos em um eletrólito, onde sistemas eletródicos de potenciais diferentes são formados em ambos os eletrodos. Reações eletroquímicas ocorrem nas duas interfaces e envolvem a transferência de elétrons entre a superfície dos eletrodos e os íons do eletrólito. A diferença entre os potenciais dos dois eletrodos gera a força eletromotriz da fonte de energia eletroquímica. Quando os dois eletrodos (ânodo e cátodo) são conectados a um condutor com uma carga, a corrente elétrica flui entre eles e realiza trabalho (como, por exemplo, acionar um motor elétrico ou acender uma lâmpada), sendo a energia química, então, convertida em energia elétrica (PAVLOV, 2011).

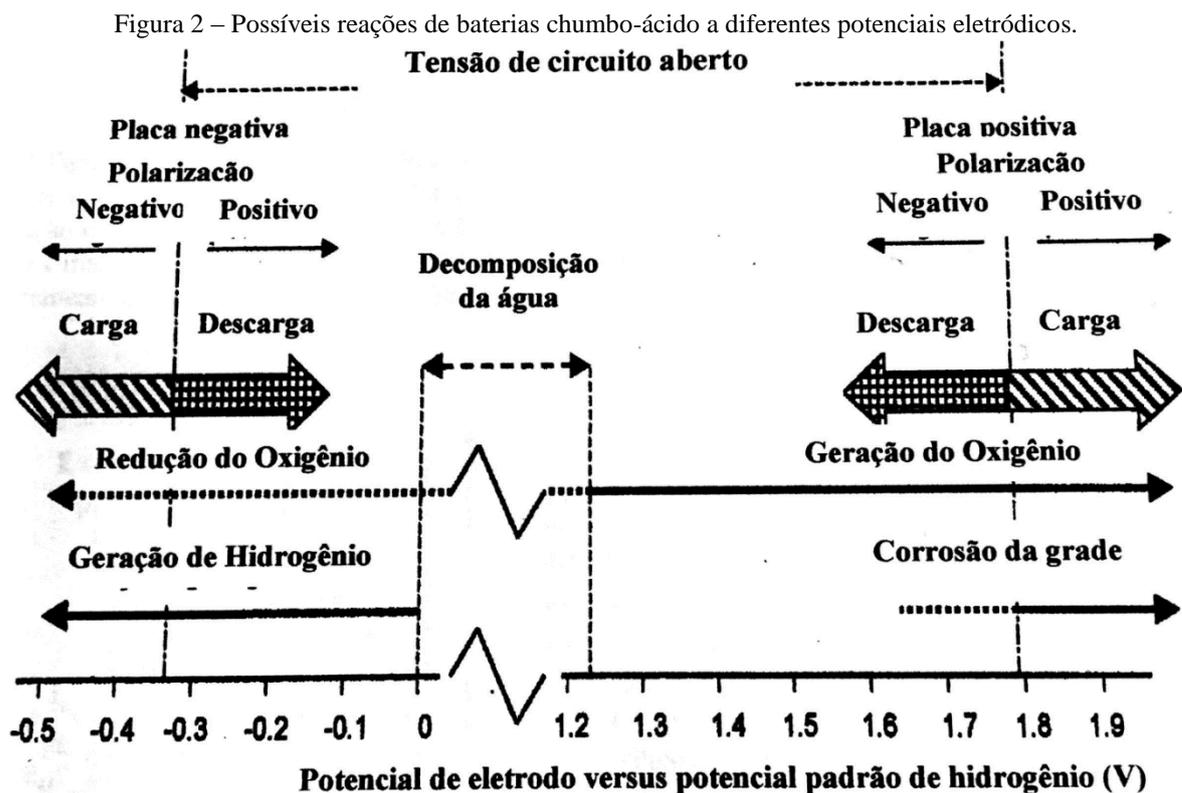
2.1.1 Baterias Chumbo-Ácido

Em 1860, Gaston Planté anunciou a invenção da célula de chumbo-ácido como fonte de energia eletroquímica, havendo combinado eletrodos de chumbo metálico, Pb, e dióxido de chumbo, PbO₂, em uma solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄. Nesta célula ocorrem as reações de oxidação do chumbo ($Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$) e redução do dióxido de chumbo ($Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$). Quando os eletrodos de Pb e PbO₂ são imersos na solução de H₂SO₄, PbSO₄ é formado em ambos os eletrodos pela combinação dos íons Pb²⁺ e SO₄⁻ (PAVLOV, 2011), como demonstrado pelas equações 1 (eletrodo de Pb), 2 (eletrodo de PbO₂) e 3 (equação geral):



A Figura 2 ilustra o comportamento e a relação entre as reações químicas e os potenciais eletródicos ao longo das reações de carga e descarga da bateria. O eletrodo de

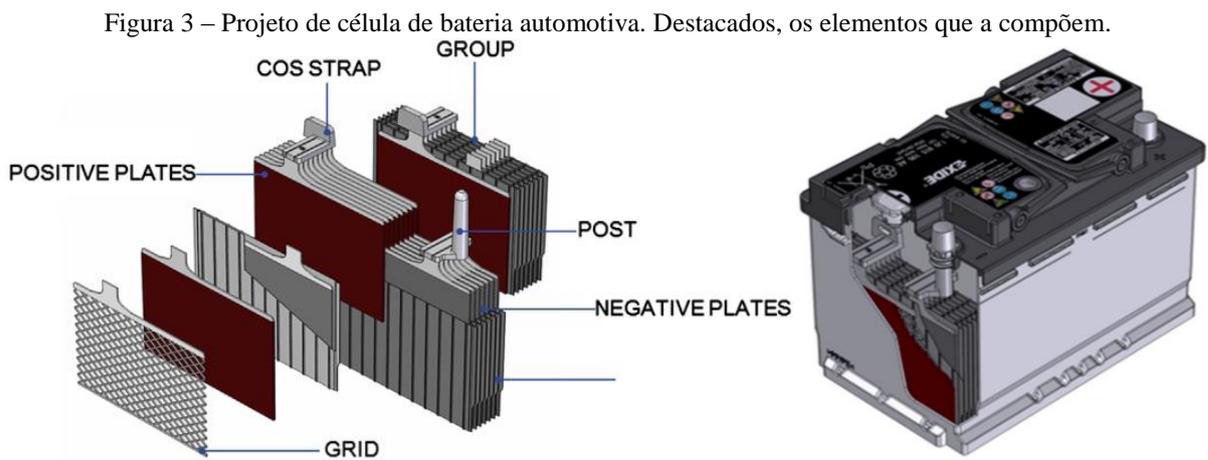
Pb/PbSO₄ possui um potencial de equilíbrio negativo em relação ao potencial de equilíbrio do eletrodo de hidrogênio (aproximadamente -0,35 V), enquanto o eletrodo de PbO₂/PbSO₄ possui um potencial de equilíbrio positivo e elevado (aproximadamente 1,80 V). Esta diferença de potencial entre os eletrodos, gera uma das mais elevadas forças eletromotrizes dentre todas as fontes de energia baseadas em solução aquosa. Na imagem, a origem das setas representa o potencial de equilíbrio de cada reação. Neste exemplo, a tensão da bateria é de 2,12 V ($E^{\circ}_{\text{pos}} = 1,79 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{neg}} = -0,33 \text{ V}$), correspondente à densidade de solução de 1,28 g/cm³. Durante a descarga da bateria, a conversão do material ativo de ambas as placas em PbSO₄ é acelerada, e com a formação do sulfato de chumbo na placa a concentração de ácido sulfúrico na solução é reduzida, o que acarreta em uma redução da diferença de potencial entre os eletrodos. Requerendo um potencial de 1,23 V, a eletrólise da água, na qual a água se decompõe em H₂ e O₂, é um fenômeno natural em uma bateria: no eletrodo negativo há formação de hidrogênio, enquanto no eletrodo positivo há formação de oxigênio.



Fonte: Adaptado de BERNDT e TEUTSCH (1996).

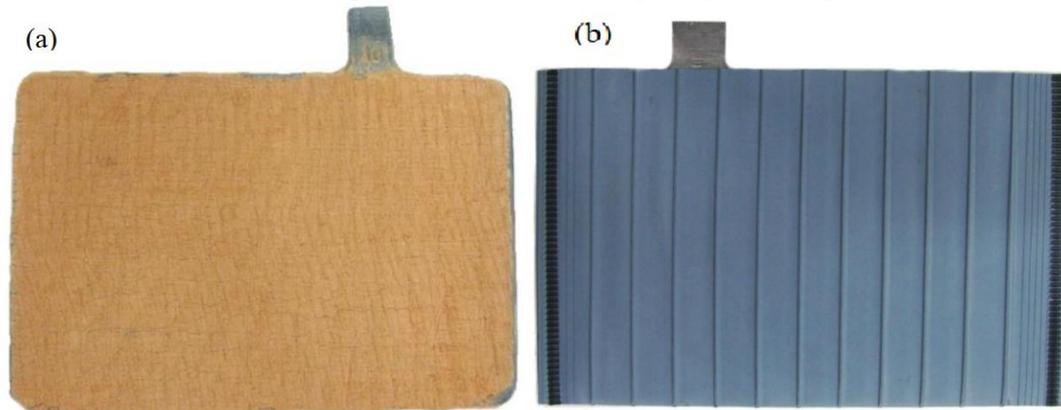
Um modelo automotivo convencional SLI, sigla para *Starting-Lighting-Ignition* (“Partida-Iluminação-Ignição”), de acumuladores chumbo-ácido é composto por seis células conectadas em série. Composto cada uma destas células encontram-se os eletrodos, positivos e negativos, imersos no eletrólito e afastados por separadores de polietileno, como ilustrado

na Figura 3. Estes eletrodos são coloquialmente referidos como placas, Figura 4(a), sendo constituídos pela combinação entre as grades e o material ativo empastado sobre as mesmas. Envolvendo as placas, Figura 4(b), os separadores tem a função de separar as placas de diferentes polaridades, evitando uma falha por curto. No entanto, os separadores ainda necessitam permitir o fluxo adequado de íons entre as placas e através de si mesmos, sendo constituídos de materiais porosos de estrutura mecânica adequada.



Fonte: PRENGAMAN (2017).

Figura 4 – (a) Placa positiva. (b) Placa envolta por separador de polietileno.



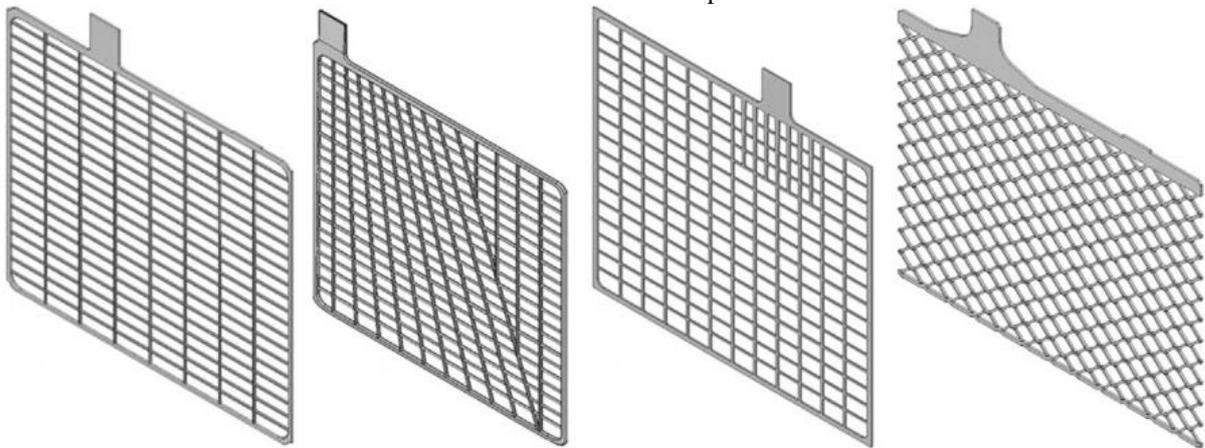
Fonte: Adaptado de QUEIROZ (2014).

2.1.2 Grades: projeto e fabricação

Os denominados coletores de corrente são elementos das baterias chumbo-ácido compostos por ligas de chumbo, que possuem as funções primárias de conectar seus componentes e conduzir corrente pela bateria. Neste grupo incluem-se as grades, os *straps*, os postes e os terminais. As grades, Figura 5, suportam o material ativo dos eletrodos e servem

como meio de condução de corrente por toda a placa. Além destas duas funções principais, a grade deve resistir às forças de expansão geradas quando o material ativo PbO_2 é convertido para PbSO_4 na grade positiva, e o Pb para PbSO_4 na grade negativa, o que ocorre devido ao tamanho consideravelmente maior da partícula do sulfato de chumbo. Durante uso, a grade positiva corroi, e portanto precisa ser projetada para minimizar a corrosão, manter sua forma e conservar um bom vínculo entre si mesma e o material ativo, assim mantendo a capacidade e reduzindo a degradação da bateria (PRENGAMAN, 2017). Especificamente para a fabricação de grades, já houveram diversas tentativas de substituir as ligas de chumbo, pesadas, por um material mais leve, mas elas não foram efetivas, pois: (1) as placas positivas operam a potenciais muito elevados, sob os quais poucos materiais permanecem não oxidados; (2) o eletrólito nas células é extremamente corrosivo, levando à formação rápida de uma camada passivadora de alta resistência ôhmica; (3) o potencial para decomposição da água dos materiais alternativos é baixo, o que torna impossível para que as reações na célula chumbo-ácido ocorram (PAVLOV, 2011).

Figura 5 – Diferentes tecnologias de grades. Da esquerda à direita: estampada (*punched*), fundida por gravidade, continuamente fundida e expandida.



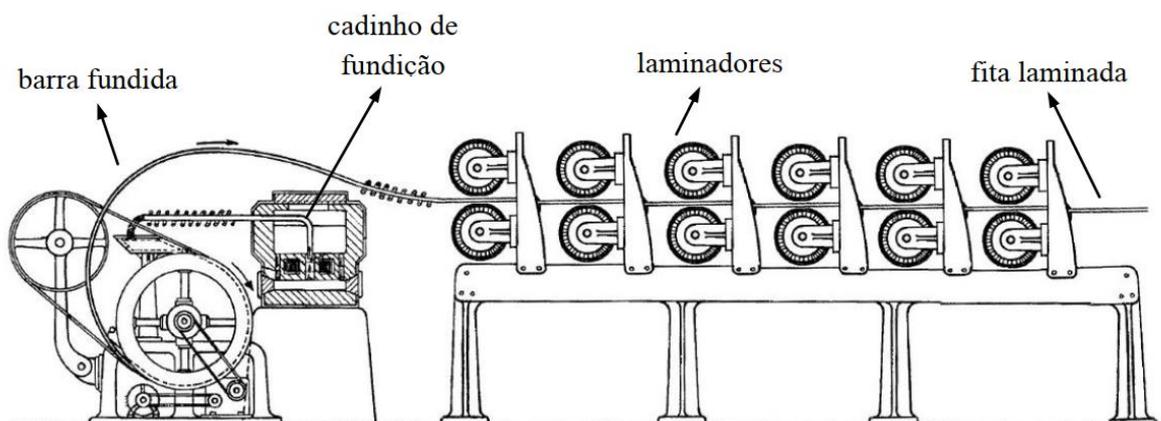
Fonte: PRENGAMAN (2017).

O projeto da grade é geralmente uma estrutura retangular, composta pela malha e pelos contornos, com uma orelha na parte superior para conexão com o *strap* (formado pela solda de várias orelhas de grades). A malha é a região a ser empastada pela massa, tendo este formato para facilitar a adesão da massa à grade, enquanto possibilita o fluxo de corrente. O contorno superior une o trecho de malha à orelha, conferindo sustentação mecânica à placa. Por via de regra as placas positivas devem ser mais espessas que as suas contrapartes negativas, em ordem a compensar pela corrosão e estender a vida útil da bateria. Um requisito básico para projetos de grades é que os fios estejam posicionados de maneira a minimizar a

queda ôhmica na placa e garantir uma distribuição de corrente uniforme através da placa, garantindo assim que as reações eletroquímicas prossigam a uma taxa uniforme (PAVLOV, 2011).

Como este trabalho trata especificamente da fabricação de grades expandidas, outros métodos não serão inclusos na fundamentação teórica. Atualmente, a expansão de fitas de chumbo laminadas é um dos principais métodos de produção de grades, sendo preferido pelas fabricantes de baterias em relação aos processos de fundição. As vantagens deste método são: o menor peso da grade, a capacidade de fabricar uma grande variedade de tamanhos, uma capacidade de produção muito alta (até 600 grades por minuto), e uniformidade dos tamanhos das grades (LINDEN e REDDY, 1995). Neste método, a fita a ser expandida é produzida continuamente a partir de uma barra fundida, que é prontamente laminada a frio, Figura 6, recebendo reduções de espessura superiores a 90%. A estação de laminação possui laminadores em série, que exercem esforços mecânicos sobre a barra, deformando-a plasticamente e conferindo maior resistência mecânica, proporcional à redução da fita, e essencial para uma boa operação das próximas etapas de processo. A fita laminada é então cortada na largura desejada pelo fabricante e deixada para maturar por alguns dias, a depender da composição de cálcio na liga. A maturação da liga confere um desenvolvimento da dureza da fita, através de um fenômeno de endurecimento por envelhecimento causado principalmente pela precipitação de compostos de cálcio. Após atingir um limiar de dureza suficiente, a fita é então enviada para a próxima etapa de processamento, a expansão.

Figura 6 – Esquema simplificado do processo de fabricação da barra fundida e sua imediata laminação.

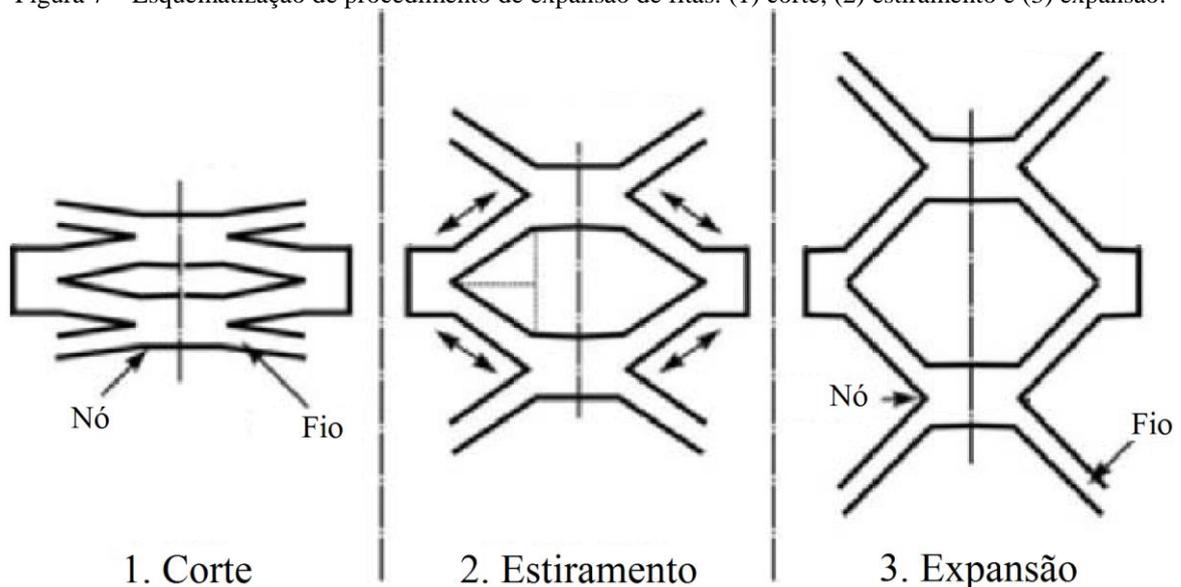


Fonte: QUEIROZ (2014).

No geral, o processo de fabricação de metal expandido padrão é baseado na expansão de fitas metálicas parcialmente cortadas, produzindo uma malha com padrões no formato de

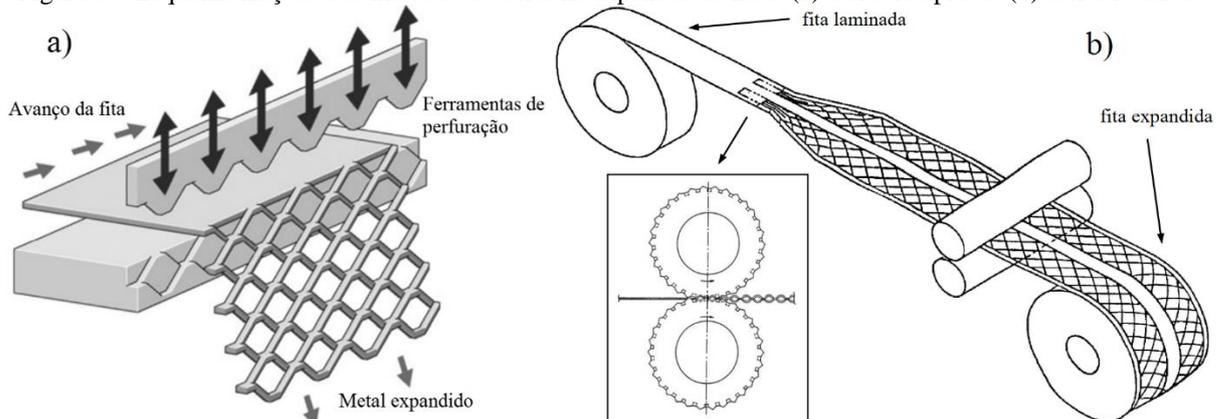
diamantes. Os diamantes expandidos são formados simetricamente em ambos os lados da fita e compreendem dois componentes, os nós e os fios, formados a partir de três processos diferentes: corte, estiramento e expansão (PAVLOV, 2011), esquematizados na Figura 7. A etapa de corte é realizada através de dois métodos principais: corte recíproco, Figura 8(a), onde uma série de ferramentas perfuram a fita à medida que estiram os fios, operando em alinhamento com o avanço da fita durante o recuo das ferramentas de corte; e o corte rotativo, Figura 8(b), onde a malha é inicialmente pré-formada em uma ferramenta de corte e só em seguida expandida. Os fios são estirados e expandidos, e o trecho não-deformado da fita forma os nós. Finalizada a expansão, o próximo processo é a formação das orelhas das grades no trecho central da fita, que não foi submetido à expansão, usualmente por um procedimento de perfuração.

Figura 7 – Esquemática de procedimento de expansão de fitas: (1) corte, (2) estiramento e (3) expansão.



Fonte: Adaptado de PAVLOV (2011).

Figura 8 – Esquemáticas dos métodos de corte na expansão de fitas: (a) Corte recíproco. (b) Corte rotativo.



Fonte: (a) Adaptado de KOOISTRA e WADLEY (2005). (b) QUEIROZ (2014).

2.1.3 Ligas de Chumbo e suas Aplicações em Baterias

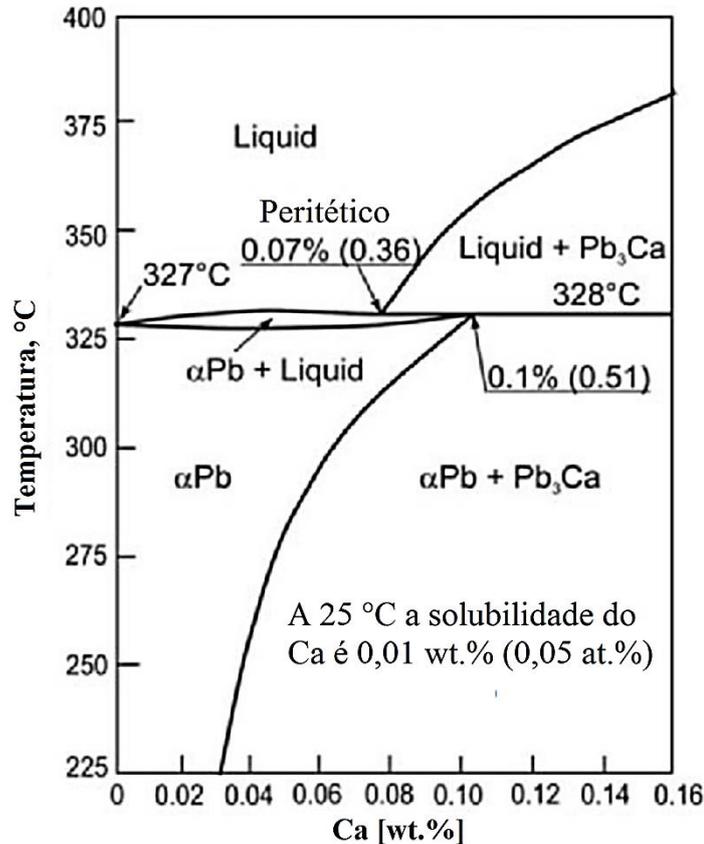
As primeiras ligas de chumbo para grades de baterias foram desenvolvidas empiricamente, sendo julgadas por sua fundibilidade, resistência mecânica e a performance da bateria. A partir de 1880, ligas de chumbo-antimônio tornaram-se dominantes por mais de um século, embora apresentassem uma alta corrosão em suas grades positivas. Outro problema é a acentuada perda de água causada por essa liga. Os íons de antimônio, dissolvidos na solução, são transportados da grade positiva para a placa negativa, onde são reduzidos para Sb. O potencial para a evolução do hidrogênio no antimônio é muito menor que no chumbo, facilitando a formação de oxigênio e hidrogênio, aumentando a perda de água durante a carga e autodescarga¹ da bateria. Por causa disto, os usuários eram responsáveis pela manutenção de suas baterias, necessitando preenchê-las com água para prevenir falhas devido à perda de solução (PAVLOV, 2011).

Com o aumento do papel dos automóveis como meios pessoais de transporte, a necessidade de baterias de baixa ou nenhuma manutenção cresceu. Buscando reduzir a perda de água e, portanto, a manutenção das baterias, HARING e THOMAS (1935) introduziram as ligas de chumbo-cálcio como alternativa para a fabricação de grades. Ligas chumbo-cálcio possuem um intervalo de solidificação estreito, de 1 a 3 °C, o que as tornam adequadas à fundição contínua de fitas ou grades. Assim como as ligas Pb-Sb, ligas Pb-Ca apresentam capacidade de endurecimento por envelhecimento, ou mais especificamente, endurecimento por precipitação. Um trecho do diagrama de fase do sistema Pb-Ca está ilustrado na Figura 9. À temperatura peritética de 328 °C é formada uma zona estreita composta pelas fases (Pb- α + líquido), onde o cálcio possui uma solubilidade máxima no Pb de 0,1 wt.%. O baixo ponto de fusão do chumbo metálico (327 °C), permite, à temperatura ambiente, a difusão de elementos de liga para a matriz de chumbo, resultando na formação de compostos intermetálicos. Assim, com a redução da temperatura, a solubilidade do cálcio na solução sólida de Pb- α diminui a apenas 0,01 wt.%, e o cálcio precipita para o contorno do grão na forma de pequenas

¹ Fenômeno no qual as reações químicas internas reduzem a carga armazenada na bateria mesmo sem conexão entre os eletrodos, reduzindo a vida útil e a capacidade inicial de carga.

partículas de Pb_3Ca . Estas partículas deformam a rede cristalina do chumbo ao longo do tempo e, através deste mecanismo, aumentam a dureza da liga (PAVLOV, 2011).

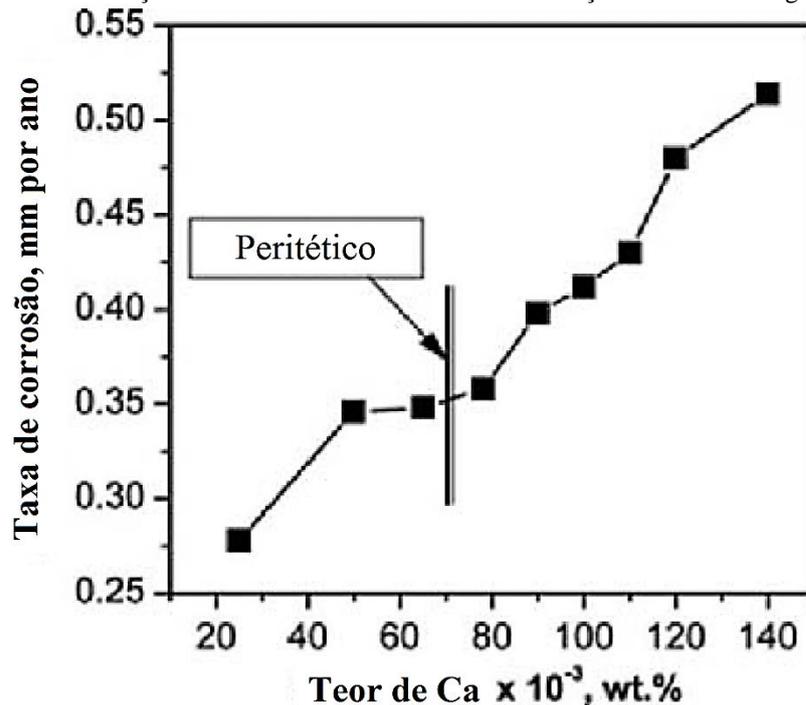
Figura 9 – Trecho do diagrama de fase do sistema Pb-Ca.



Fonte: Adaptado de HANSEN e ANDERKO (1958) apud PAVLOV (2011).

O incremento da concentração de cálcio em uma liga de chumbo também leva a um incremento da taxa de corrosão. Este comportamento é ilustrado na Figura 10, que apresenta a correlação entre a taxa de corrosão de ligas Pb-Ca com a concentração de cálcio. Este efeito é mais intenso na taxa de corrosão de natureza intergranular, em virtude da precipitação da fase secundária, rica em cálcio, para os contornos do grão. Como o cálcio possui uma alta afinidade com o oxigênio, é formada uma variação entre os potenciais eletroquímicos do grão, empobrecido de soluto, e dos contornos de grão, enriquecidos pela precipitação de cálcio, levando à corrosão preferencial da região do contorno, rica em cálcio.

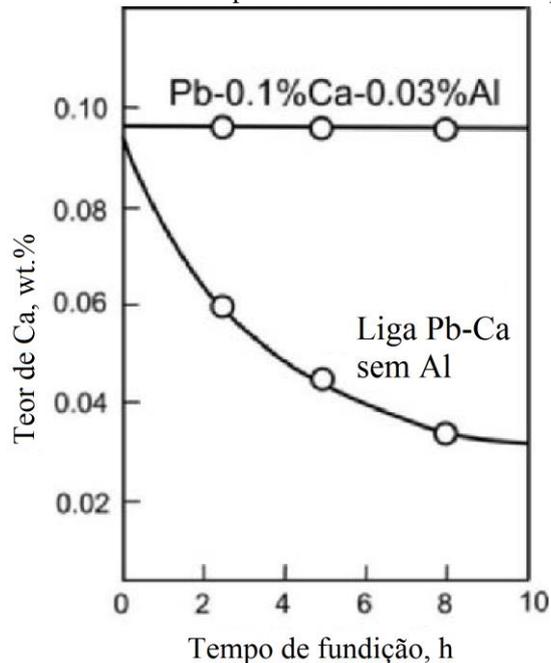
Figura 10 – Correlação entre a taxa de corrosão e a concentração de cálcio em ligas Pb-Ca.



Fonte: Adaptado de PAVLOV (2011).

Ao contrário das ligas de antimônio, a composição das ligas Pb-Ca deve ser precisamente controlada ao longo de sua fundição, pois durante o processo o cálcio é facilmente oxidado, formando borra e ocasionando outros problemas. Se o teor de cálcio cair abaixo de 0,045 wt.%, as grades têm suas propriedades mecânicas prejudicadas, e se o teor exceder 0,070 wt.%, elas terão sérios problemas de corrosão. Dos métodos para reduzir ou prevenir a oxidação do cálcio na fundição de grades de baterias, o mais consagrado é a adição de alumínio à liga, cujos efeitos na redução da perda do cálcio estão ilustrados na Figura 11. A razão para este efeito é que o alumínio é preferencialmente oxidado em relação ao cálcio, logo formando uma camada de óxido na superfície do metal fundido, e assim bloqueando o acesso do oxigênio ao mesmo, prevenindo a oxidação do cálcio (PAVLOV, 2011).

Figura 11 – Efeito do alumínio na perda do cálcio durante fundição de grades.



Fonte: Adaptado de PAVLOV (2011).

Após a implementação da liga Pb-Ca, foi observada uma diminuição drástica da capacidade de carga das baterias nos primeiros 40 ciclos durante aplicações de descarga profunda. A princípio este efeito parecia estar ligado à falta de antimônio nas grades positivas, e ficou inicialmente conhecido como efeito livre-de-antimônio (SbFE – “*Sb-free Effect*”). Ao final do século XX, as baterias VRLA (*valve regulated lead-acid* – bateria chumbo-ácido regulada por válvula), livres de manutenção, foram inventadas, e empregavam grades de chumbo-cálcio. O SbFE, entretanto, permanecia, e forçou um retorno ao uso de ligas Pb-Sb para as grades positivas. Ainda assim, o SbFE não foi eliminado, o que indicou que a rápida perda de capacidade não era resultante da falta de antimônio, mas de algum fenômeno físico-químico que ocorria nas placas positivas (PAVLOV, 2011).

Este fenômeno foi descrito por HOLLENKAMP (1991) como “*premature capacity loss*” (PCL – “perda prematura de capacidade”). Duas explicações para este efeito foram propostas, uma relacionada à interface entre a grade e o material ativo positivo, e outra relacionada ao material ativo positivo em si. O primeiro fenômeno é o mais influente e ocorre durante a corrosão das grades, quando uma camada de corrosão composta de PbO, PbO_n ($1 < n < 2$) e PbO₂ é formada. Durante ciclagem, uma subcamada de PbO pode se formar em grades de Pb, Pb-Ca e Pb-baixo-Sb, rapidamente alcançando uma espessura considerável e criando uma interface de alta resistência ôhmica. Quando a liga da grade contém teores consideráveis de Sb ou Sn, íons destes elementos aceleram a oxidação do PbO para óxidos de

maior valência e condutividade elétrica, reduzindo a espessura da camada de PbO e portanto, reduzindo a resistência ôhmica da interface grade-material ativo positivo (PAVLOV, 2011). Determinou-se então que o fenômeno PCL poderia ser eliminado através da adição de estanho às ligas Pb-Ca.

2.1.4 Liga Pb-Ca-Sn

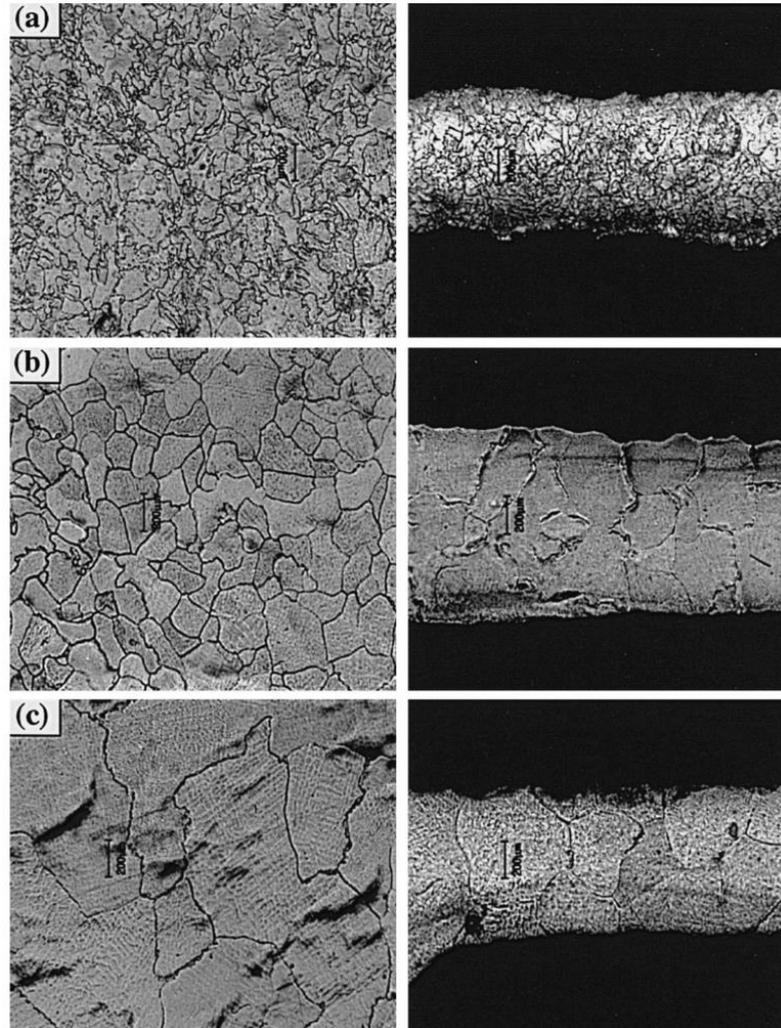
O objeto de estudo deste trabalho, a liga Pb-Ca-Sn é uma das ligas mais utilizadas atualmente para a fabricação de eletrodos de baterias chumbo-ácido. Adições de estanho às ligas Pb-Ca alteraram dramaticamente a estrutura das ligas e, portanto, as propriedades mecânicas, eletroquímicas e de corrosão das grades produzidas a partir das mesmas, contribuindo para um aumento substancial da fatia de mercado das baterias que utilizam grades Pb-Ca-Sn ou mesmo Pb-Sn (PAVLOV, 2011).

Nesta liga, o tamanho dos grãos aumenta com o acréscimo de Sn e diminui com o acréscimo de Ca. Como o tamanho do grão depende de ambas as concentrações de Sn e Ca na liga, a razão

$$r = \frac{\text{wt. \% Sn}}{\text{wt. \% Ca}} \quad (4)$$

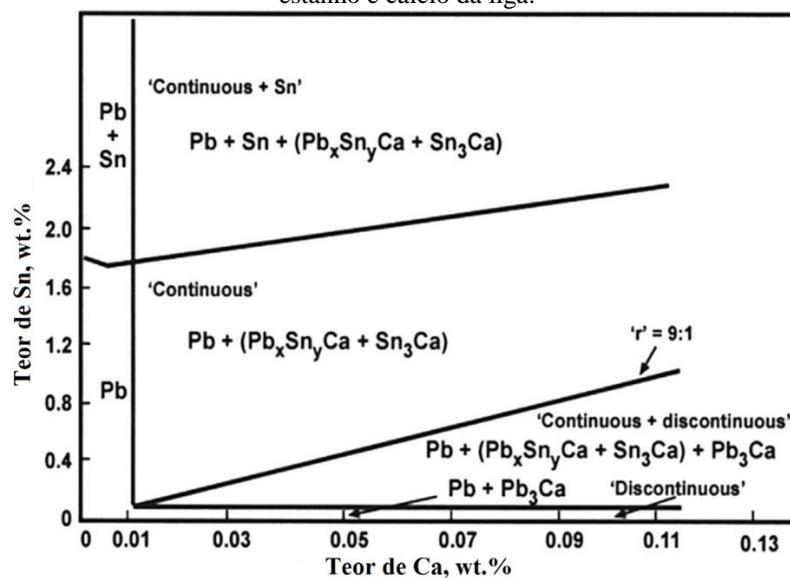
foi introduzida à literatura. Percebeu-se que a microestrutura da liga se altera no valor crítico $r = 9$. Quando $r < 9$, os grãos são pequenos (30-100 μm) e os contornos serrilhados, o que é explicado pela precipitação celular de Pb_3Ca através dos contornos de grão móveis durante a solidificação. Quando $r > 9$, os grãos são maiores (100-150 μm) e bem definidos, com uma subestrutura celular de estanho segregado (PAVLOV, 2011). Este comportamento está ilustrado na Figura 12. Isto ocorre pois a valores mais altos de Sn, à medida que o estanho é adicionado, o método de precipitação e envelhecimento altera-se de precipitação descontínua de Pb_3Ca para um modo misto de precipitação descontínua e contínua de Pb_3Ca e $(\text{PbSn})_3\text{Ca}$ e, finalmente, para a precipitação contínua de Sn_3Ca (PRENGAMAN, 2017), como apresentado na Figura 13. A diferença de tamanho e morfologia dentre as diversas partículas de precipitados é o que propicia os diferentes efeitos sobre as propriedades mecânicas e de corrosão das ligas Pb-Ca-Sn. Por exemplo, ligas de alto valor de “r” (9-12:1) possuem capacidade de resistência à fluência e limite de elasticidade até cinco vezes maior que ligas de baixo “r” (3-6:1), o que é diretamente relacionável à formação e difusão do precipitado Sn_3Ca de forma contínua na matriz metálica (PRENGAMAN, 2017).

Figura 12 – Micrografias de ligas Pb-Ca-Sn de baixo cálcio e concentração crescente de estanho. À esquerda, região da orelha, à direita, filetes da malha. (a) Pb–0.06 wt.% Ca–0.3 wt.% Sn, (b) Pb–0.06 wt.% Ca–0.6 wt.% Sn, (c) Pb–0.06 wt.% Ca–1.0 wt.% Sn.



Fonte: LAKSHMI (1998).

Figura 13 – Modos de precipitação e precipitados formados em ligas Pb-Ca-Sn em relação às concentrações de estanho e cálcio da liga.



Fonte: Adaptado de PRENGAMAN (2017).

De acordo com LAKSHMI et al. (1998), ligas com baixa proporção estanho-cálcio ($r < 9$) exibem grãos pequenos, endurecimento por envelhecimento rápido e alta taxa de corrosão, que ocorre de maneira uniforme ao longo da superfície. Já as ligas com alta proporção estanho-cálcio ($r > 9$) exibem grãos grandes, endurecimento por envelhecimento inicialmente lento e baixa taxa de corrosão. De maneira geral, a adição de estanho reduz dramaticamente a taxa de corrosão de grades Pb-Ca, contrabalanceando os efeitos do cálcio. Acredita-se que as reações durante a precipitação descontínua em uma liga “baixo r ” contribuem para a corrosão, pois o movimento dos contornos de grão ocasionados pela precipitação descontínua pode captar impurezas e partículas de óxidos na grade, podendo também emperrar em descontinuidades, promovendo falhas de empilhamento (PRENGAMAN, 2017). No entanto, em composições com mais estanho os grãos tornam-se maiores, resultando em uma morfologia de corrosão intergranular de maior penetração, o que facilita a ocorrência de rompimento dos filetes das grades, consequentemente incrementando a resistividade e reduzindo a performance, podendo eventualmente levar a uma falha catastrófica da grade.

Em suma, a adição de estanho às ligas Pb-Ca é responsável por uma série de benefícios: melhoria das propriedades mecânicas, incremento da resistência à corrosão de grades positivas (entretanto, o modo intergranular de corrosão, penetrante, pode levar à ocorrência de uma falha catastrófica), aumento da resistência à fluência, redução do fenômeno de passivação nas placas positivas e incremento da adesão entre a camada de corrosão e o material ativo positivo. Esta combinação entre alta resistência à corrosão e alta resistência à fluência prolonga a vida útil das baterias. Além disso, o estanho é benéfico ao processo de fundição, reduzindo perdas de metal e contribuindo para a facilidade e estabilidade do processo. Sua única desvantagem, porém, é o preço substancialmente elevado, um custo válido em vista dos importantes benefícios à performance da bateria (PAVLOV, 2011).

2.2 CORROSÃO

O termo corrosão tem origem no latim “*corrodere*”, que significa roer, fazer em pedaços, destruir gradativamente. WOLYNEC (2003) define a corrosão, de maneira abrangente, como a transformação de um metal ou liga pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. GENTIL (1996) afirma que a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Ele distingue a corrosão

e a deterioração como conceitos diferentes, argumentando que a deterioração resulta em alterações indesejáveis e prejudiciais ao material, tornando-o inadequado para uso, enquanto a corrosão apresenta também um lado positivo, como nos casos de grande importância industrial: oxidação de aços inoxidáveis e de titânio produzindo uma camada protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de titânio (TiO_2), anodização do alumínio com formação de óxido de alumínio protetor (Al_2O_3), e proteção catódica com anodos de sacrifício.

De acordo com FONTANA (1987), a corrosão pode ser classificada como corrosão seca (mecanismo químico) ou aquosa (mecanismo eletroquímico). A corrosão seca ocorre na ausência da fase líquida ou acima do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os agentes deste tipo de corrosão. Corrosão seca é mais frequentemente associada com alta temperatura como, por exemplo, aço atacado por gases de fornos. A corrosão aquosa ocorre na presença da fase líquida, que pode ser a água ou não, e é neste mecanismo que grande parte da corrosão ocorre. Apenas a presença de pequenas quantidades de umidade pode levar à ocorrência desta modalidade de corrosão.

Em vista da espontaneidade de processo de corrosão, e de sua capacidade de alterar os materiais, afetando o desempenho e a durabilidade, a compreensão dos fenômenos de corrosão é extremamente necessária para evitar falhas em sistemas e o superdimensionamento de projetos, bem como para desenvolver e aplicar métodos específicos de proteção. Para compreender os fenômenos envolvidos deve-se fazer um estudo do material utilizado, do meio em que se encontra e das condições operacionais, com base nas seguintes variáveis:

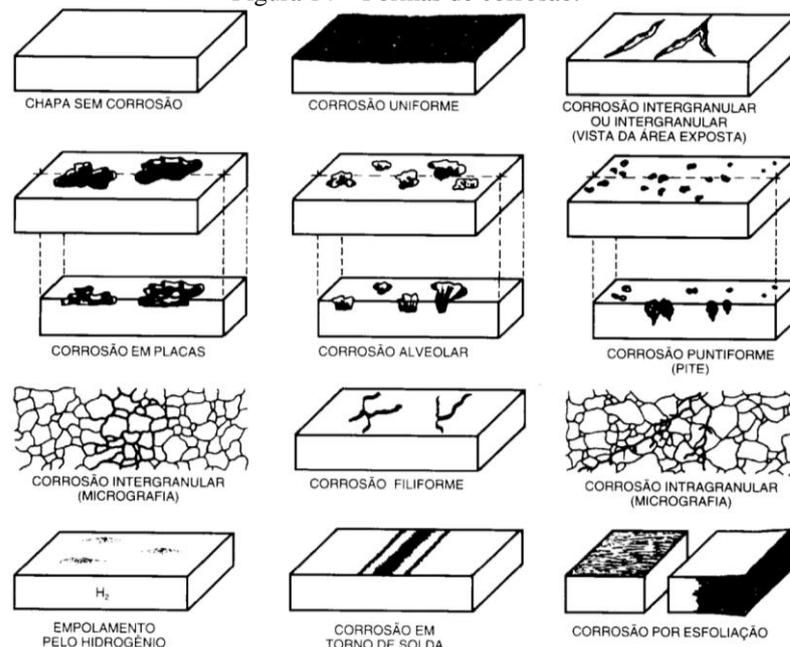
- **Material metálico** – composição química, presença de impurezas, processos de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc.), contato com outros metais;
- **Meio corrosivo** – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- **Condições operacionais** – solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente;

2.2.1 Formas de Corrosão

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas especialmente pela aparência da superfície corroída. Ilustradas na Figura 14, as principais, segundo GENTIL (1996) e MELLO (2008) são:

- **Uniforme:** quando a corrosão se processa em toda a extensão da superfície atacada, ocorrendo perda uniforme de espessura. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque;
- **Por placas:** quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película protetora, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem a aderência, expondo o metal a novo ataque;
- **Alveolar:** quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. É frequente em metais formadores de películas protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial;
- **Puntiforme (pite):** quando o desgaste se dá de forma muito localizado e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa;
- **Intergranular ou intercrystalina:** quando o ataque se manifesta entre os grãos da rede cristalina;
- **Transgranular ou transcristalina:** quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do material;

Figura 14 – Formas de corrosão.



Fonte: GENTIL (1996).

2.2.2 Velocidade de Corrosão

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma determinada área, durante certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo. A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday:

$$m = e . i . t \quad (5)$$

onde,

m = massa desgastada, em g;

e = equivalente eletroquímico do metal;

i = corrente de corrosão, em A;

t = tempo em que se observou o processo, em s.

A corrente **i** de corrosão é, portanto, um fator fundamental na maior ou menor intensidade do processo corrosivo, e o seu valor pode ser variável ao longo deste processo. A corrente de corrosão depende fundamentalmente de dois fatores (MELLO, 2008):

- Diferença de potencial das pilhas (entre as áreas anódicas e catódicas);
- Resistência de contato dos eletrodos das pilhas (das áreas anódicas e catódicas).

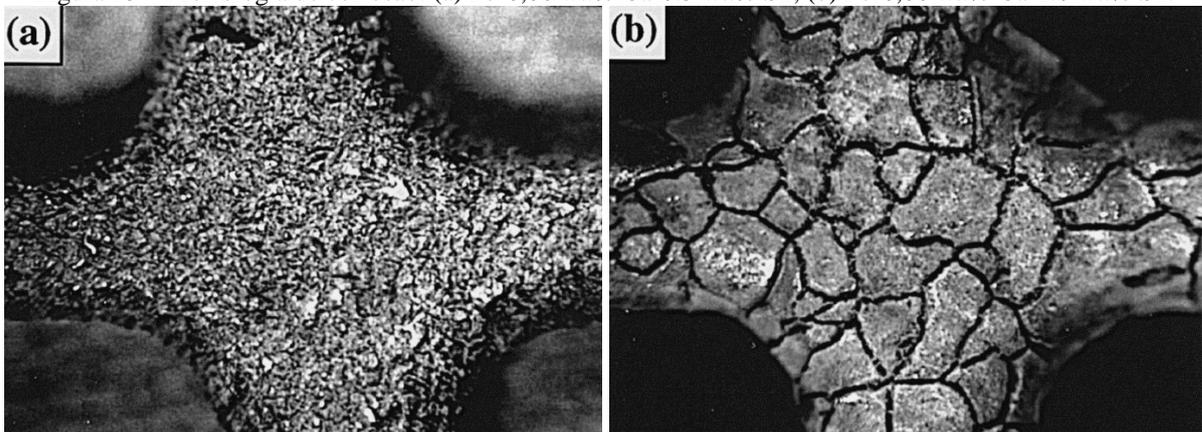
A diferença de potencial pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização e de passivação. Outros fatores de influência na velocidade da corrosão são (MELLO, 2008):

- **Aeração do meio corrosivo:** a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido (oxigênio funciona como controlador do processo corrosivo). Isto ocorre por ser o oxigênio um elemento despolarizante e que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão.
- **pH do eletrólito:** a taxa de corrosão normalmente aumenta com a diminuição do pH.
- **Temperatura:** o aumento da temperatura acelera, geralmente, as reações químicas. Da mesma forma também em corrosão as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do eletrólito e, comumente, como consequência, tem-se o aumento da velocidade de corrosão.
- **Contaminação do eletrólito:** substâncias outrem dissolvidas no eletrólito podem acelerar (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou retardar (precipitação de produtos de corrosão, ação inibidora ou passivadora) a velocidade de corrosão.

2.2.3 Morfologia e Mecanismos de Corrosão em Ligas Pb-Ca-Sn

Em ligas Pb-Ca-Sn a proporção estanho-cálcio, “r”, é o fator determinante na morfologia da corrosão. Em ligas de “baixo r”, a corrosão ocorre de maneira uniforme, enquanto em ligas de “alto r”, a corrosão ocorre de maneira intergranular, como ilustrado na Figura 15. Na modalidade intergranular, a corrosão se processa entre os grãos do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante (CTF) ou *stress corrosion cracking* (SCC) (GENTIL, 1996). A corrosão intergranular é um fenômeno de degradação interfacial que pode ser muito mais prejudicial que a corrosão uniforme. Materiais susceptíveis à corrosão intergranular costumam apresentar queda de grãos e uma redução considerável de sua seção transversal, o que pode levar à perda de massa significativa, rápida deterioração da integridade estrutural e falha catastrófica e imprevisível. É sabido que diversos fatores afetam a corrosão intergranular, como o ambiente eletroquímico, a estrutura do contorno de grãos, a segregação de impurezas, a precipitação de partículas de fases secundárias, tensões residuais, dentre outros (KIM et al., 2001).

Figura 15 – Morfologia de corrosão: (a) Pb-0,06 wt.% Ca-0.3 wt.% Sn; (b) Pb-0,06 wt.% Ca-1.0 wt.% Sn.



Fonte: LAKSHMI et al. (1998).

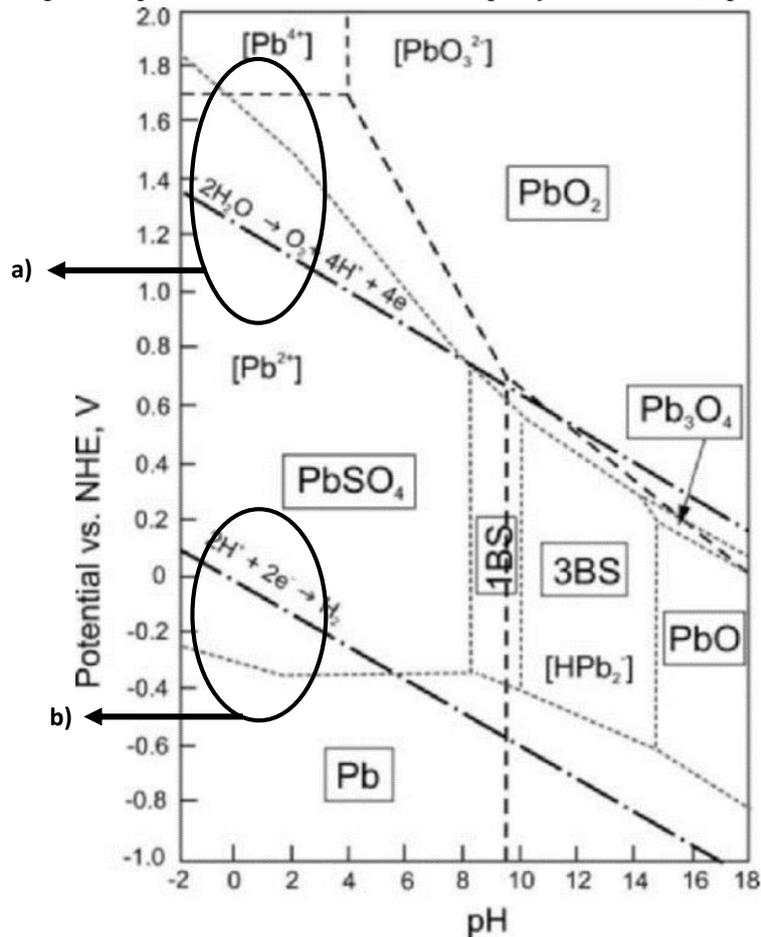
KIM et al. (2001) explanaram o fenômeno da seguinte maneira: O contorno de grãos é a região onde grãos se encontram. Como estes grãos possuem diferentes orientações, as duas redes normalmente não se encaixam, resultando em uma estrutura mais “frouxa” que a do interior do grão. Isto cria uma oportunidade para um avanço de corrosão preferencial ao longo dos contornos de grão. Do ponto de vista estrutural, é preciso menos trabalho para remover um átomo no contorno de grãos do que no interior do grão onde eles estão mais firmemente mantidos. Por outro lado, no caso de materiais não inteiramente puros, é provável que os

outros constituintes presentes na liga acumulem-se no ou próximo dos contornos de grão, formando uma zona de largura considerável, paralela ao contorno, que possui propriedades eletroquímicas diferentes daquelas no interior do grão, de maior pureza. Além da segregação de soluto, também há formação de fases secundárias ao longo dos contornos de grão. Quando isto ocorre, as zonas próximas aos contornos podem ficar exauridas de alguns constituintes da liga, e assim, variações locais de composição causam alterações na susceptibilidade à corrosão.

A corrosão das grades negativas geralmente não é um problema nos modelos mais usuais de baterias chumbo-ácido. A grade positiva é corroída em uma variedade de óxidos e sulfatos sólidos, cuja equações termodinâmicas não compensam totalmente a formação destes produtos na superfície da grade positiva. Estes produtos são resultantes da combinação de tensão, sobretensão, pH local, elementos de liga, propriedades mecânicas e variações locais na superfície da grade positiva (PRENGAMAN, 2017).

Na Figura 16 está ilustrado o diagrama de Pourbaix, ou diagrama E/pH, para o sistema Pb/H₂SO₄/H₂O. Estes diagramas são construídos a partir dos valores de tensão do eletrodo padrão e constantes de equilíbrio relevantes, e mostram, para um determinado metal e em função do pH, qual a espécie mais estável em valores particulares de tensão e pH. Para determinar se um processo de corrosão é possível, é preciso observar se as linhas de evolução de hidrogênio ou redução de oxigênio encontram-se acima (em um potencial mais positivo que) da fronteira da meia reação de oxidação (BRETT, M. e BRETT, A., 2005). Em condições de operação e ciclagem de uma bateria, para o sistema Pb/H₂SO₄/H₂O, o PbO₂ é a espécie estável no eletrodo positivo, enquanto que o Pb é a espécie estável no eletrodo negativo.

Figura 16 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb/H₂SO₄/H₂O, a 25 °C, na presença de íons de sulfato. Em destaque, regiões de processo dos eletrodos durante operação: eletrodos (a) positivo e (b) negativo.



Fonte: Adaptado de PAVLOV (2011).

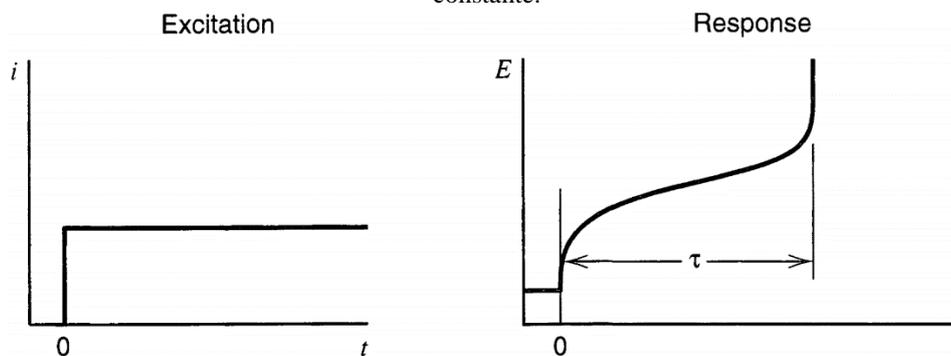
Portanto, durante a operação da bateria, as grades das placas positivas, de chumbo, são submetidas a altos potenciais, sob os quais elas são termodinamicamente instáveis. Conseqüentemente, as grades são continuamente oxidadas, sofrendo corrosão progressiva. A estes potenciais elevados, o dióxido de chumbo é a espécie estável. Assim, a formação da camada de corrosão (PbO₂) reduz significativamente a taxa de corrosão da grade, porém não é capaz de interromper completamente o fenômeno. Este processo de corrosão da grade inicia-se pela formação de PbO, que possui uma resistência específica muito alta ($\sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$). O óxido de chumbo continua a ser oxidado em um óxido não estequiométrico, PbO_n ($1 < n < 2$), de menor resistividade, até a formação de PbO₂ (10^{-5} a $1,2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$). Aditivos às ligas de chumbo de grades afeta a taxa de oxidação dos óxidos na camada de corrosão. Conseqüentemente, aditivos de liga devem ser selecionados visando o retardo da oxidação da grade e a aceleração dos processos de oxidação de PbO para PbO₂ (PAVLOV, 2011).

2.2.4 Cronopotenciometria

Em certas etapas deste estudo será utilizada uma técnica de cronopotenciometria à corrente constante para avaliação da taxa de corrosão das amostras de liga de chumbo. Cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica na qual uma corrente controlada, geralmente constante, flui entre dois eletrodos: o de trabalho e o auxiliar. O potencial do eletrodo de trabalho é monitorado em função do tempo e aferido em relação ao segundo eletrodo, de referência, usualmente um eletrodo saturado de calomelano (cloreto de mercúrio, Hg_2Cl_2). A solução geralmente permanece não agitada e contendo um excesso de eletrólito, para que assim a difusão seja o principal mecanismo de transporte de massa (LINGANE e PETERS, 1971). Quando a corrente é aplicada, o potencial muda para um valor no qual o fluxo das espécies eletroativas é suficiente para suprir a corrente aplicada. Após certo tempo o fluxo das espécies redox para a superfície não pode sustentar a corrente, e o potencial muda bruscamente para um novo valor no qual outras espécies são reduzidas ou oxidadas (ZOSKI, 2007). Este tempo é denominado tempo de transição τ , indicado na Figura 17.

BARD e FAULKNER (2000) exemplificam o procedimento através de um sistema do hidrocarboneto antraceno (An). A corrente constante aplicada ao eletrodo causa o antraceno a ser reduzido a uma taxa constante para o radical An^- . O potencial do eletrodo desloca-se para valores característicos do par e varia ao longo do tempo, à medida que taxa de concentração do par An/An^- muda na superfície do eletrodo. Eventualmente, após a concentração de An cair a zero na superfície do eletrodo, o fluxo de An para a superfície é insuficiente para aceitar todos os elétrons sendo forçados através da interface eletrodo-solução. O potencial do eletrodo, então, rapidamente retorna a valores mais negativos até que um novo processo de redução se inicie.

Figura 17 – Perfis de excitação (corrente, i) e resposta (potencial, E) para uma cronopotenciometria à corrente constante.



Fonte: BARD e FAULKNER (2000).

2.3 ENGENHARIA DE CONTORNO DE GRÃOS

A engenharia microestrutural busca a adequação das propriedades macroscópicas às necessidades de aplicação em engenharia através do controle das fases presentes, sua morfologia e orientação cristalográfica. A engenharia de contorno de grãos constitui mais uma alternativa de projeto microestrutural através do controle da cristalografia dos contornos de grão.

2.3.1 Contornos de Grãos

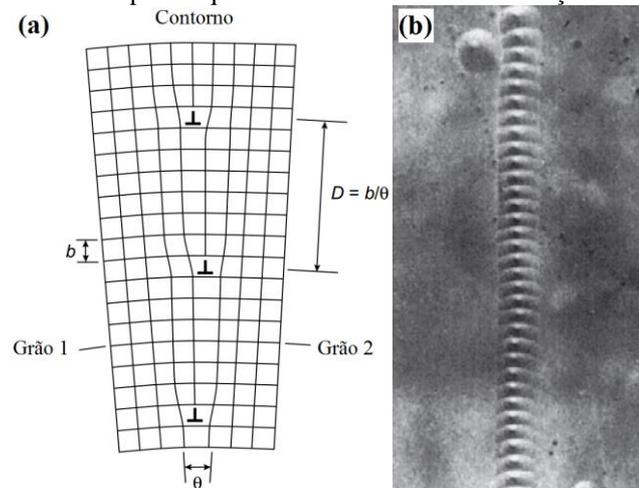
Desde a primeira observação dos grãos e seus contornos através da microscopia ótica realizada por SORBY (1887), o campo de pesquisa dos contornos de grão e interfaces em sólidos cristalinos atingiu uma série de importantes avanços e conquistas. Segundo os históricos elaborados por RALPH (1975) e WATANABE (2011), a primeira tentativa de determinar a natureza dos contornos de grão é atribuída a ROSENHAIN e EWEN (1912), que propuseram em seu “Modelo do Cimento Amorfo” (*Amorphous Cement Theory*) que os contornos de grão fossem uma fina camada de metal amorfo entre os grãos. Diversos outros modelos foram propostos, entretanto, foi somente em 1950, com READ e SHOCKLEY, que um modelo de maior aplicabilidade e aceitação foi elaborado. Este modelo, um dentre os modelos de Discordância de Contornos de Grãos, encarava os contornos de grãos como séries de discordâncias que, alinhadas, ocasionavam rotação em redes cristalinas vizinhas. Nele foi demonstrado que para cristais com pouca diferença em orientação, a energia do contorno de grãos pode ser determinada por parâmetros geométricos, sendo função da magnitude da rotação relativa tridimensional θ necessária para coincidência dos grãos (o que envolve três graus de liberdade) e da orientação da superfície do contorno em relação aos dois grãos (dois graus de liberdade adicionais). Observando a Figura 18(a), é possível compreender melhor a expressão para determinar o ângulo de desajuste entre redes cristalinas,

$$\theta \approx \frac{b}{D} \quad (6)$$

na qual b é o vetor de Burgers e D é o espaçamento entre as discordâncias. Este conceito foi estendido por READ (1953) para um contorno de torção, como o esquematizado na Figura 19(a), no qual a rotação relativa entre grãos é representada pelo vetor $\omega = u\theta$, onde u é o vetor unitário paralelo ao eixo de rotação relativa.

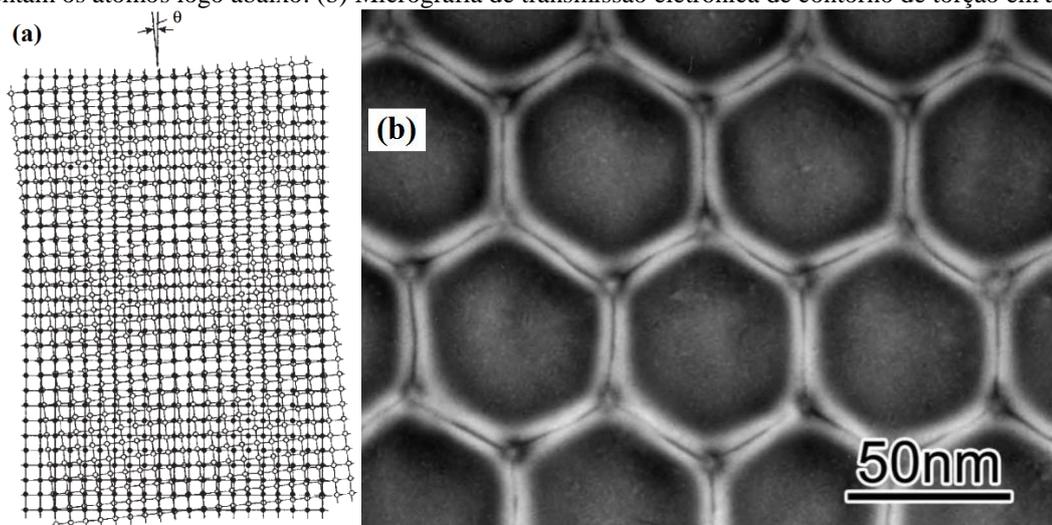
Estes modelos obtiveram ampla evidência experimental através de microscopia eletrônica de transmissão, Figuras 18(b) e 19(b), entretanto, observou-se que os contornos com desorientação angular superior a 18° teriam uma densidade de discordâncias tão elevada que ocasionaria o colapso da estrutura, invalidando a teoria de interação entre as mesmas. Assim, as evidências experimentais permaneceram dentro desta faixa de desorientação (PINTO, 2004).

Figura 18 – (a) Desenho esquemático de contorno de inclinação resultante do alinhamento de discordâncias em cunha. (b) Fileira de poços formados por ataque ácido no contorno de inclinação entre dois cristais de germânio.



Fonte: Adaptado de HULL e BACON (2011).

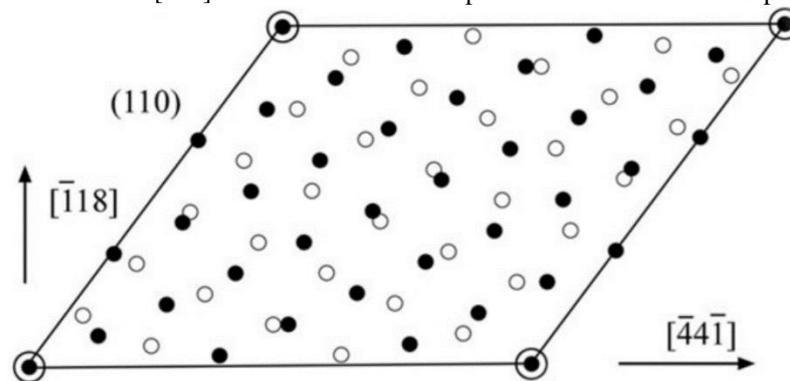
Figura 19 – (a) Desenho esquemático de contorno de torção simples formado pela rotação em um eixo perpendicular à imagem. Os círculos brancos representam os átomos logo acima do contorno e os círculos pretos representam os átomos logo abaixo. (b) Micrografia de transmissão eletrônica de contorno de torção em alumina.



Fonte: (a) HULL e BACON (2011). (b) TOCHIGI et al. (2018).

A natureza complexa das forças interatômicas e dos mecanismos de relaxação em contornos de grão e contornos de fase motivou então o desenvolvimento de critérios geométricos simples para contornos de baixa energia interfacial. Entende-se por critério geométrico, que a interação física entre os átomos da interface não é levada em consideração. Estes critérios são baseados em características cristalográficas de bicristais ou padrões dicromáticos, Figura 20, como o espaçamento médio de planos da rede paralelos ao contorno, a densidade planar de sítios de coincidência, Γ , e a densidade volumétrica recíproca de sítios de coincidência de rede (*coincidence site lattice* – CSL), Σ (SUTTON e BALLUFFI, 1987).

Figura 20 – Projeção [110] de um padrão dicromático formado por duas redes cristalinas CCC rotacionadas em $20,05^\circ$ em torno da [110]. Os círculos maiores representam os sítios da CSL projetada.



Fonte: MAZILOVA et al. (2011).

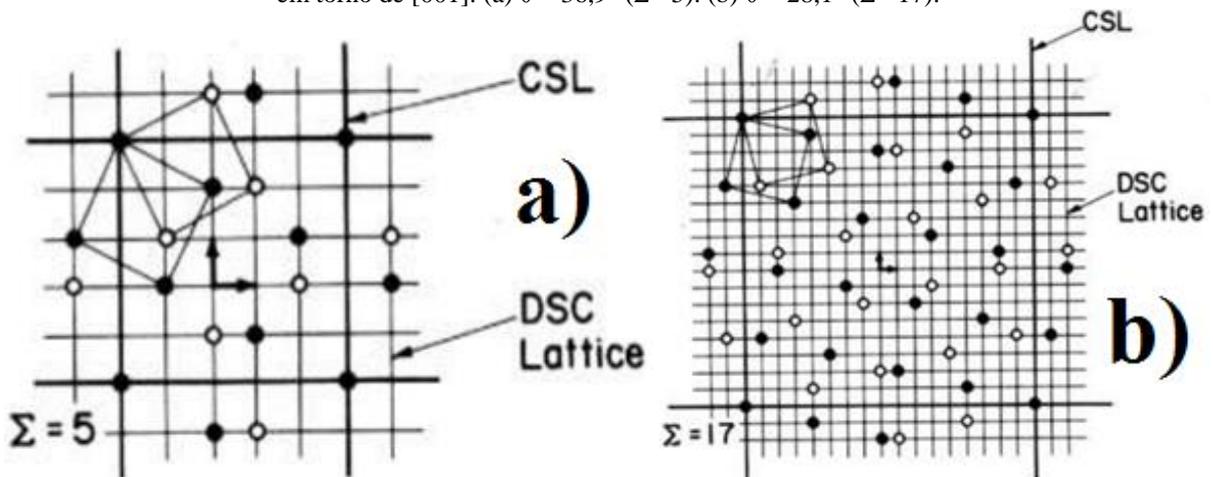
2.3.2 O Modelo CSL/DSC

O modelo de rede CSL/DSC (*coincident site lattice/displacement shift complete*), descrito por BALLUFFI et al. (1982), obteve sucesso considerável em descrever geometricamente a estrutura de equilíbrio de contornos de grão em materiais cúbicos. A rede de sítios de coincidência (CSL) é uma rede tridimensional formada pelos pontos de rede em comum de dois cristais quando eles são rotacionados a uma certa desorientação. Neste modelo considera-se que um contorno de grãos possa ser de energia relativamente baixa quando as duas redes cristalinas cúbicas adjacentes estão em uma desorientação correspondente a um CSL relativamente denso (de baixo Σ). Sigma (Σ), neste contexto, é a razão entre a área da célula unitária de uma rede CSL e a área da célula unitária das redes simples (geratrizes), Figura 21, sendo o parâmetro utilizado para descrever o grau de coincidência da rede CSL: quanto menor, maior o nível de coincidência do contorno.

Quando estas condições são verdadeiras mas a desorientação cristalina difere da desorientação CSL de alta densidade, propõe-se que uma rede de discordâncias de contorno

de grãos² (*grain boundary dislocations* – GBD) é formada para compensar o desvio e produzir uma estrutura de equilíbrio consistindo da rede GBD embutida na interface de baixa energia associada a um CSL de alta densidade. Nesta situação, os vetores de Burgers das discordâncias de contorno geralmente são os vetores da rede DSC correspondente à CSL de alta densidade (BALLUFFI et al., 1982). Por definição, a rede DSC é o conjunto de todos os possíveis vetores de deslocamento que preservam a CSL. É a maior sub rede da CSL que possui todos os átomos de ambas as redes cristalinas contidos em seus pontos de rede. Sua representação consta na Figura 21, onde os vetores de Burgers das discordâncias intrínsecas à DSC estão representados ao centro de cada diagrama. Nela também é possível perceber que o deslocamento de uma das redes cristalinas por uma unidade do vetor de Burgers ao longo da DSC mantém a estrutura do contorno e a CSL, embora os pontos de coincidência estejam localizados em diferentes posições. A Tabela 2 mostra os possíveis pares eixo-ângulo para contornos até $\Sigma = 29$.

Figura 21 – Redes CSL e DSC formadas pela rotação de planos (001) de redes cúbicas simples em um ângulo θ em torno de [001]. (a) $\theta = 36,9^\circ$ ($\Sigma = 5$). (b) $\theta = 28,1^\circ$ ($\Sigma = 17$).



Fonte: BALLUFFI (1979).

² Discordâncias de contorno de grãos são defeitos lineares com todas as características das discordâncias de rede, mas com vetores de Burgers muito específicos, que podem ocorrer apenas em contornos de grãos.

Tabela 2 – Pares eixo-ângulo correspondentes aos contornos CSL até $\Sigma=29$ nos sistemas cúbicos.

Σ	θ	Eixo	Σ	θ	Eixo
1	0	Qualquer	19a	26,53	<110>
3	60	<111>	19b	46,83	<111>
5	36,87	<100>	21a	21,79	<111>
7	38,21	<111>	21b	44,40	<211>
9	38,94	<110>	23	40,45	<311>
11	50,48	<110>	25a	16,25	<100>
13a	22,62	<100>	25b	51,68	<331>
13b	27,80	<111>	27a	31,58	<110>
15	48,19	<210>	27b	35,42	<210>
17a	28,07	<100>	29a	43,61	<100>
17b	61,93	<221>	29b	46,39	<221>

Fonte: MYKURA (1979) apud PINTO (2004).

É preciso atentar que o aspecto cristalográfico de sítios de coincidência da rede e o “modelo CSL” são conceitos distintos. O contorno CSL descreve uma relação cristalográfica precisa de translação no espaço. Assim, qualquer contorno de grãos ou contorno de fases poderia ser visto como um contorno CSL com valor finito de Σ , desde que uma determinada distorção da rede, na forma de uma rede de discordâncias associadas ao contorno, seja admitida para acomodar as diferenças com respeito ao contorno real. Isto normalmente é denominado contorno “quase CSL” (PINTO, 2004). Tal acomodação é dada pelo Critério de BRANDON (1966) para proximidade de uma estrutura CSL, que define uma tolerância, θ , em torno da desorientação ideal para a classificação de um contorno como CSL,

$$\theta \leq \theta_0 \Sigma^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

onde, baseado no ângulo de transição entre contornos de baixo e alto ângulo, a constante de proporcionalidade, θ_0 , é costumeiramente considerada 15° .

Devido a este critério de acomodação, é fundamental avaliar até que ponto o critério CSL possui sentido físico. O valor máximo usualmente considerado para caracterizar um contorno como especial é de $\Sigma = 29$. Entretanto, logo percebeu-se que a caracterização dos contornos através do critério de Brandon levava à classificação de contornos especiais alguns contornos que não apresentavam propriedades especiais. Tal fato levou à proposição de um critério um pouco mais restritivo para classificação de um contorno como CSL, o critério de PALUMBO e AUST (1990). Sua principal observação foi que os contornos de grão próximos a relações CSL de baixo Σ demonstraram-se mais resistentes à iniciação da corrosão

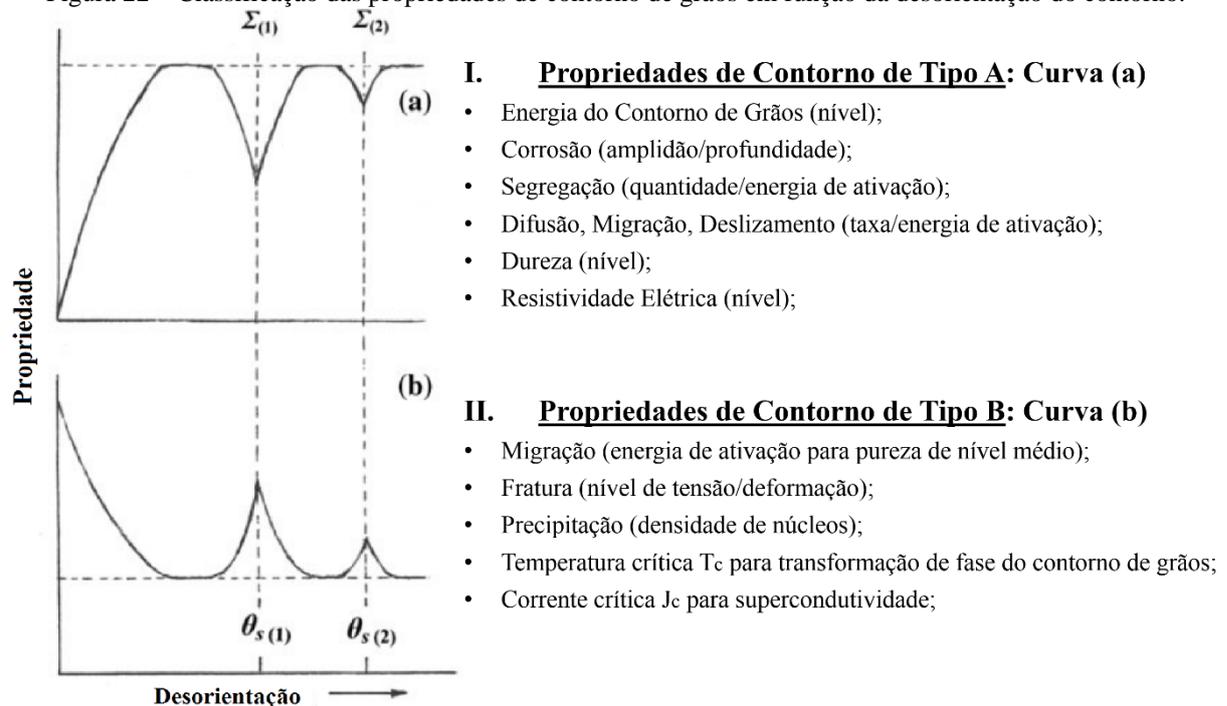
localizada. Um campo estrutural limitante foi determinado, não estendendo-se além de $\Sigma = 25$, e restrito a um limite de desvio angular definido pela relação 8.

$$\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-\frac{5}{6}} \quad (8)$$

2.3.3 Contornos CSL

É possível estratificar as propriedades de contornos de grão que dependem de sua estrutura em dois tipos, como demonstrado esquematicamente na Figura 22: Tipo A (acima) e Tipo B (abaixo), onde ambas são funções do ângulo de desorientação. Propriedades de Tipo A apresentam um comportamento mais significativo em contornos de alta energia/alto ângulo, enquanto propriedades de Tipo B apresentam o comportamento inverso, sendo mais significativas em contornos de menor energia/baixo ângulo, e ao redor das cúspides correspondentes a orientações de coincidência de baixo Σ , ocorrentes em ângulos de desorientação especial θ_s (WATANABE, 2011).

Figura 22 – Classificação das propriedades de contorno de grãos em função da desorientação do contorno.



Fonte: Adaptado de WATANABE (2011).

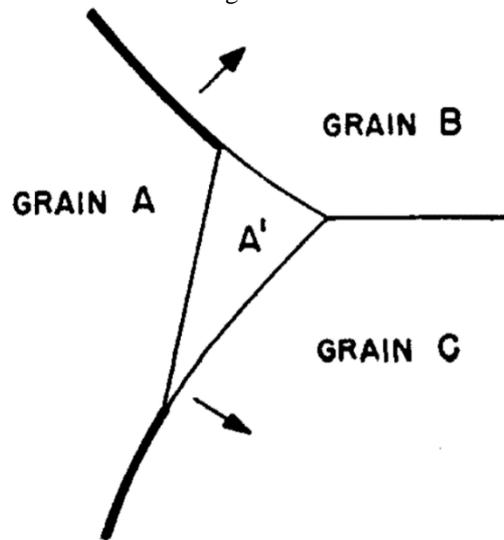
Desta maneira, os contornos CSL ($\Sigma \leq 29$), relacionados às propriedades de Tipo B, possuem estruturas ordenadas e costumam apresentar propriedades especiais em relação aos contornos aleatórios, como:

- Maior resistência à iniciação da corrosão localizada;
- Menor propensão à fratura intergranular;
- Menor susceptibilidade à segregação de soluto para os contornos;
- Maior resistência a fenômenos de difusão, migração, deslizamento e fluência;
- Menor resistividade elétrica;
- Maior susceptibilidade a fenômenos de precipitação;

Consequentemente, o controle do perfil de distribuição de contornos de grão CSL pode, a princípio, resultar em materiais policristalinos diferenciados. Nos últimos anos alterações na distribuição de contornos CSL têm sido realizadas em diversos materiais CFC, com resultados marcantes em diversas propriedades de interesse à engenharia, como levantado por WATANABE (2011).

LEHOCKEY et al. (1998), em seus experimentos com ligas de chumbo para grades positivas de baterias, observaram que a maior parte do incremento na frequência de contornos especiais é devido à evolução e interação de contornos de macla: um tipo especial de contorno de grãos por meio do qual existe uma específica simetria em espelho da rede cristalina; ou seja, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho em relação aos átomos no outro lado do contorno. A região de material entre esses contornos é chamada de macla. As maclas resultam de deslocamentos atômicos produzidos a partir da aplicação de forças mecânicas de cisalhamento (maclas mecânicas) e também durante tratamentos térmicos de recozimento realizados após deformações, em associação com a recristalização e o crescimento de grãos (maclas de recozimento) (CALLISTER e RETHWISCH, 2018). Nas amostras analisadas foi observado o prevalecimento de variantes de macla $\Sigma 3^n$ ($n = 1, 2$ e 3), formadas a partir de um procedimento cíclico de laminação a frio seguido de recozimento e consistentes com o conceito de Fullman-Fisher, esquematizado na Figura 23, no qual é proposto que as maclas de recozimento são formadas durante o crescimento de grãos (A), quando a energia interfacial livre dos contornos de grão entre os vizinhos do grão (B e C) e seu gêmeo (A') seria menor que aquela dos contornos entre os vizinhos e o próprio grão. Um contorno de macla pode então se formar em um canto do grão em crescimento, e se estender a medida que o grão continua a crescer, como um gêmeo do cristal original (FULLMAN e FISHER, 1951).

Figura 23 – Representação esquemática das alterações na energia livre associadas à formação da macla A' em um grão em crescimento A. Contornos de grão de alta energia interfacial livre são representados por linhas grossas.



Fonte: FULLMAN e FISHER (1951).

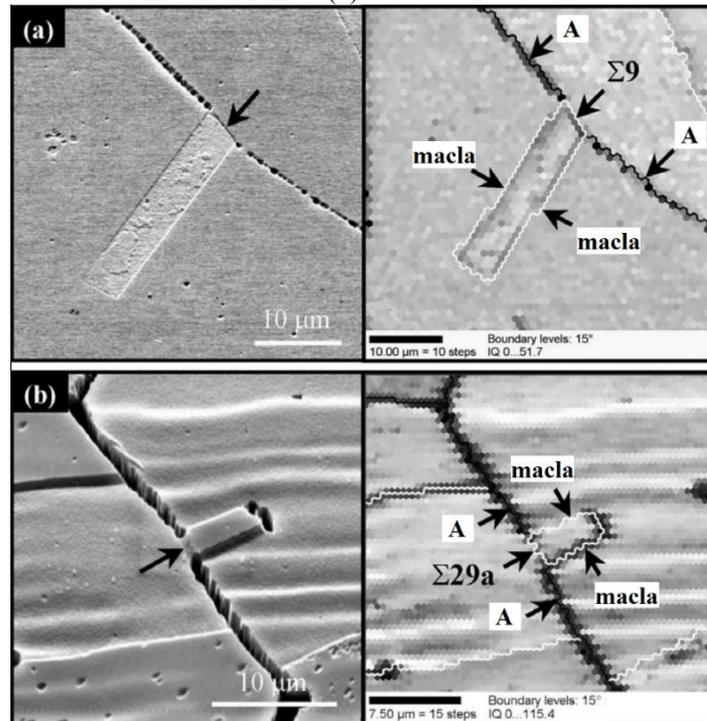
PINTO (2004), a partir das análises realizadas e informações literárias, reitera a busca dos tratamentos por uma intensa maclagem do material. Segundo o autor, como o objetivo é aumentar propriedades sensíveis a fenômenos intergranulares, a meta, em termos de tratamentos termomecânicos, deve ser a quebra da continuidade dos contornos aleatórios através da maclagem. Ele então estratifica o mecanismo pelo qual os tratamentos termomecânicos aumentam a quantidade de contornos CSL nas seguintes parcelas de contribuição:

- Formação de maclas de recristalização;
- Geração de finas maclas durante a imposição de baixa deformação como forma de aliviar as tensões térmicas geradas pelo resfriamento rápido;
- Progressão dos contornos incoerentes de macla até o contorno de grãos oposto devido ao gradiente de orientação da rede à frente do contorno incoerente de macla, aumentando assim a região de menor energia no contorno propiciada pela região maclada;
- Recristalização secundária, que leva os contornos CSL a aumentarem a sua quantidade devido à menor energia de contorno de grãos envolvida;

SHIMADA et al. (2002) procuraram otimizar a microestrutura do aço AISI 304 para aumentar sua resistência à corrosão intergranular através de conceitos da engenharia de contorno de grãos, em especial da maclagem induzida. Nas micrografias deste trabalho é possível observar como uma macla pode interceptar um contorno aleatório, alterando

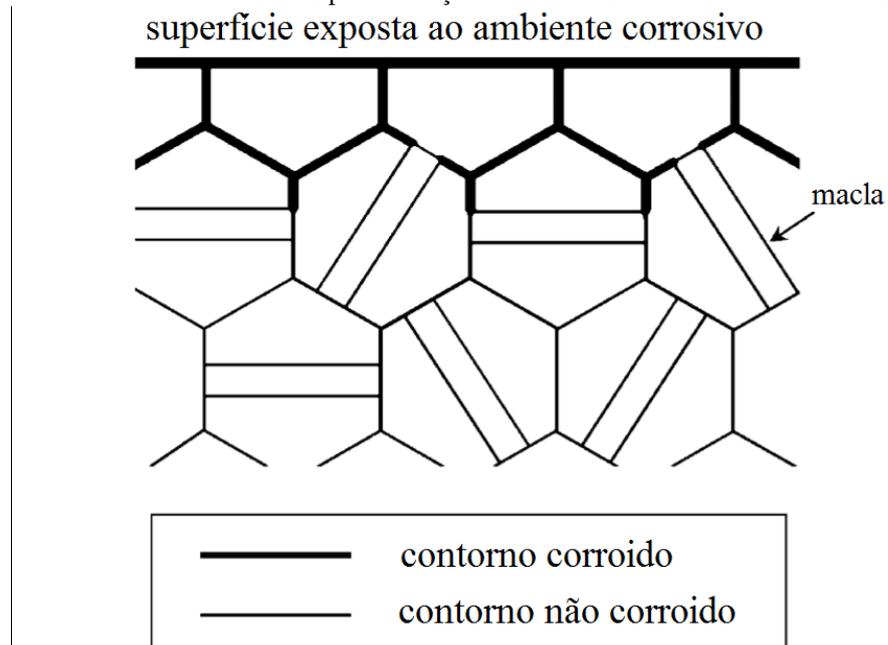
radicalmente a sua natureza, como evidenciado na Figura 24. Assim, a estrutura da macla é capaz de cessar a continuidade dos contornos aleatórios, barrando o avanço da interface de corrosão através dos contornos de grão, como esquematizado na Figura 25, sendo decisiva para o aumento da resistência à corrosão intergranular.

Figura 24 – Maclas interceptando contornos aleatórios em aço AISI 304 e parcialmente transformando-os em (a) um contorno $\Sigma 9$ e (b) em um contorno $\Sigma 29$.



Fonte: Adaptado de SHIMADA et al. (2002).

Figura 25 – Diagrama esquemático da interrupção do avanço intergranular da corrosão pelos segmentos dos contornos de macla formados pela interação entre maclas e os contornos aleatórios.



Fonte: Adaptado de SHIMADA et al. (2002).

Comumente a corrosão intergranular manifesta-se através do surgimento de trincas intergranulares e descolamento de grãos. Buscando relacionar essas manifestações de falha à distribuição microestrutural do material, diversos pesquisadores tentaram construir modelos que relacionassem a fração de contornos CSL às propriedades pertinentes à corrosão intergranular. PALUMBO et al. (1991) propuseram um modelo geométrico relacionando o grau de trincamento intergranular à frequência de contornos CSL baseados na probabilidade das trincas serem mitigadas em junções triplas, onde o avanço da frente de corrosão encontra dois contornos “especiais” resistentes. Foi demonstrado então que a probabilidade de deter a propagação intergranular de trincas (X) a uma determinada profundidade (L) está relacionada à frequência dos contornos especiais e a tamanho médio do grão (d), de acordo com a equação

$$(1 - X) = (1 - P)^{\frac{2L}{d}} \quad (9)$$

onde

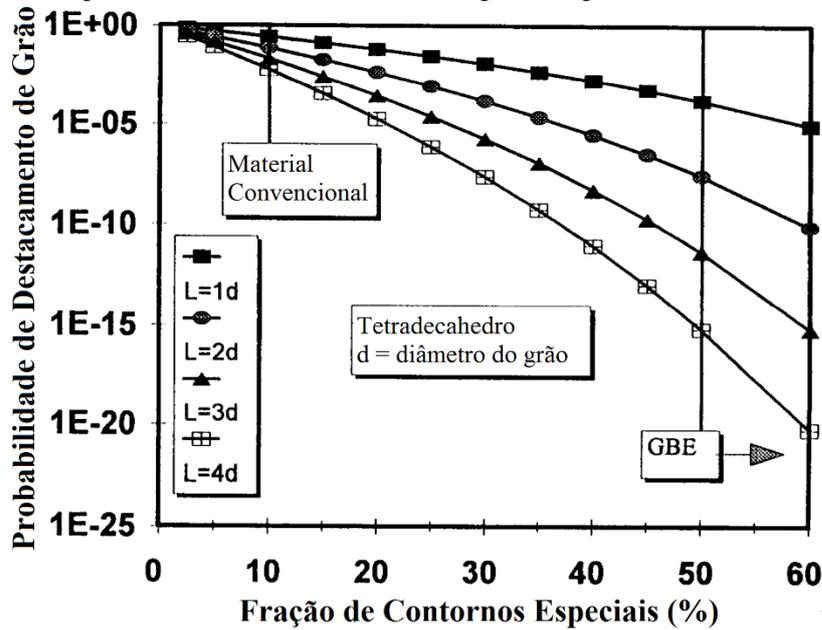
$$P = F_{sp}^2 + 2[F_0 F_{sp}(1 - F_{sp})] \quad (10)$$

onde F_{sp} representa a frequência de contornos CSL, e F_0 a frequência de contornos orientados desfavoravelmente ao eixo de tensão. Da mesma maneira, LEHOCKEY et al. (1997) propuseram um modelo para avaliar a probabilidade da ocorrência de destacamento de grãos (X_{queda}) a uma profundidade de ataque (L), a partir da fração de contornos CSL (F_{CSL}) e do diâmetro médio do grão (d). Em sua versão simplificada:

$$X_{queda(simp)} = (1 - F_{CSL})^{\frac{2*6,5L}{d}} \quad (11)$$

Ambos os modelos realizam duas suposições: que os contornos especiais são imunes à corrosão, e que a microestrutura do material é composta por grãos em formato de tetradecaedros em sua seção transversal. Estes modelos implicam que a propagação de trincas, que pode possuir um papel predominante no crescimento de grades, pode ser significativamente cerceada em microestruturas que possuem altas frequências de contornos CSL. LEHOCKEY et al. (1997) também obtiveram uma excelente correspondência entre o modelo de destacamento de grãos e observações experimentais na avaliação da profundidade de ataque na liga Inconel 600, como apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Variação na probabilidade de destacamento de grão em função da fração de contornos CSL a profundidades de 1 a 4 diâmetros de grão na liga Inconel 600.

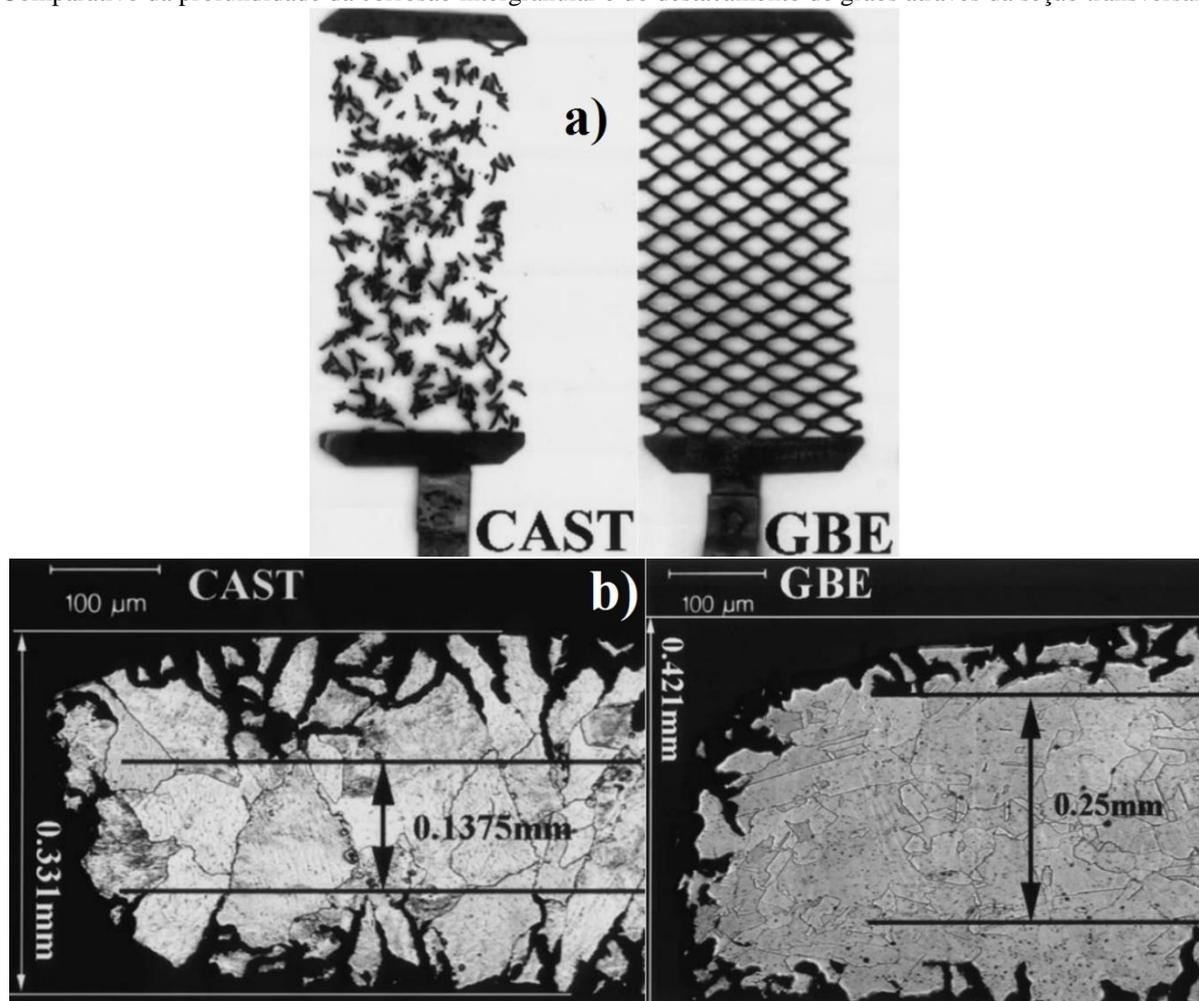


Fonte: Adaptado de LEHOCKEY et al. (1997).

2.3.4 Aplicações da Engenharia de Contorno de Grãos a Ligas de Chumbo

No que diz respeito ao chumbo e suas ligas e seus principais modos de uso, as propriedades de contorno mais aplicáveis em engenharia são as de tipo B, relacionadas a orientações de coincidência de baixo Σ , como a menor susceptibilidade à corrosão intergranular, trincamento, e fenômenos de fluência dos contornos CSL. LEHOCKEY et al. (1998), na primeira aplicação da engenharia de contorno de grãos a gerar o depósito de uma patente, avaliaram a susceptibilidade ao crescimento e à corrosão intergranular de eletrodos de baterias chumbo-ácido com maior quantidade de contornos especiais. Neste estudo o preparo das amostras foi realizado através de um método de ciclagem profunda, consistindo de uma série de tratamentos de laminação a frio seguido por recozimento, e foi averiguado que a frequência de contornos especiais pode ser incrementada através deste método para uma série de ligas Pb-Ca-Sn e Pb-Sb, indo de 10% a valores de 50% a 70%, apresentando resultados significativos na redução da corrosão e do crescimento das grades, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27 – Comparativo entre grades Pb-Ca-Sn convencional e GBE após 40 ciclos de carga-descarga em solução de H_2SO_4 (1280 g/L) a 70 °C, sob polarização estática (200 mV). (a) Aspecto geral das grades. (b) Comparativo da profundidade da corrosão intergranular e do destacamento de grãos através da seção transversal.

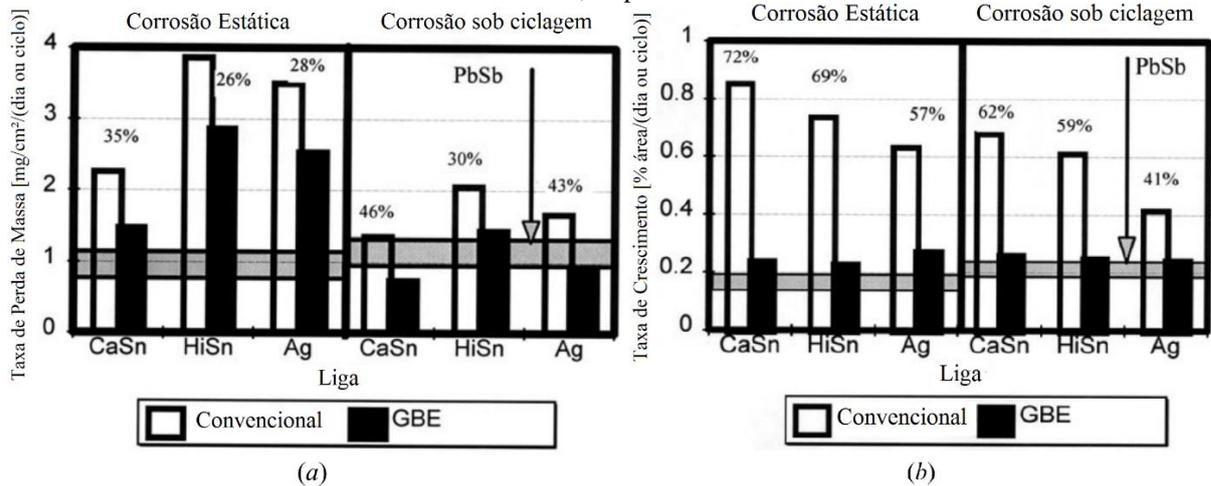


Fonte: LEHOCKEY et al. (1998).

Notou-se que a maior parte do incremento na frequência de contornos especiais é devido à evolução e interação de contornos de macla, o que foi evidenciado pelo prevalecimento de variantes de macla ($\Sigma 3^n$: $n = 1, 2$ e 3), consistente com o conceito de Fullman-Fisher. Aquelas amostras que obtiveram uma frequência de contornos CSL superior a 50% também obtiveram reduções de 26% a 46% em perda de massa e 41% a 72% em crescimento de grades, como esquematizado na Figura 28. O incremento da frequência de contornos CSL não afetou a tensão de ruptura ou a resistência à tração das ligas, mas foram observados um aumento significativo da ductilidade das amostras e uma menor susceptibilidade ao endurecimento por envelhecimento. Já a corrosão e o trincamento intergranular ocorreram de maneira preferencial ao longo de contornos aleatórios ($\Sigma > 29$), de tal forma que sua distribuição pôde ser precisamente prevista baseando-se na frequência de contornos CSL e no tamanho de grão da microestrutura. A extensão do crescimento das grades apresentou uma correlação direta com a frequência de contornos especiais e o inverso

do tamanho de grão, sugerindo que a formação de trincas contribui significativamente para a taxa de crescimento das grades.

Figura 28 – Efeito do incremento da frequência de contornos CSL (a) na perda de massa e (b) na resistência ao crescimento em três ligas Pb-Ca-Sn. As taxas convencionais de ligas Pb-Sb são apresentadas para comparação. As unidades de perda de massa e crescimento dos testes de corrosão estática e ciclagem estão normalizadas por dias e ciclos, respectivamente.



Fonte: Adaptado de LEHOCKEY et al. (1998).

Em sua patente, PALUMBO (2002) descreve o tratamento termomecânico em maiores detalhes. Segundo o autor, para ligas de chumbo como a utilizada neste estudo, com concentração cumulativa de Ag, Sn, Cu, Zn, As ou Bi no intervalo de 0,5 a 5 wt. %, e/ou concentração cumulativa de Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba ou Ra inferior a 0,05 wt.%, o material deve ser submetido a pelo menos uma etapa de tratamento consistindo dos seguintes passos sequenciais:

- Laminação a frio da liga de chumbo, com redução de 10-40%;
- Subsequente recozimento da liga de chumbo a um intervalo de temperatura de 200-280 °C por um intervalo de tempo de 10 segundos a 20 minutos, o suficiente para iniciar a recristalização da liga;

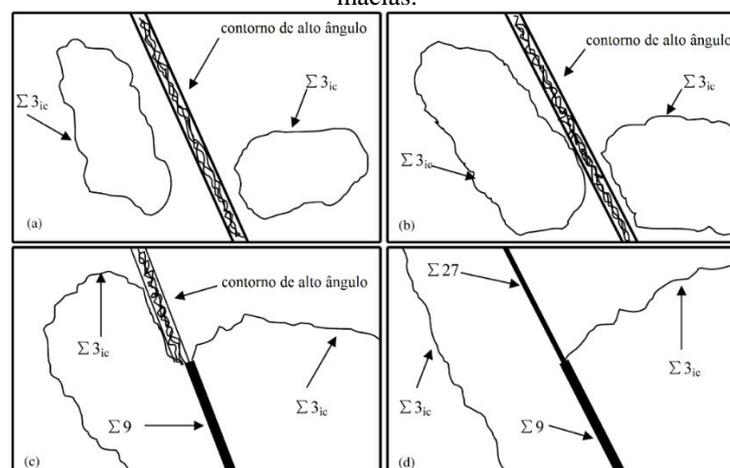
LEE et al. (2003), a fim de promover uma maior frequência de contornos especiais, realizaram tratamentos de ciclagem profunda em uma liga comercial de chumbo (Pb-1,80 wt.% Sn-0,09 wt.% Ca), alcançando uma incrível fração de contornos especiais de 96%. O tratamento é descrito como um tratamento inicial composto de laminação de alta redução (70-90%) e póstuma recristalização (270 °C/10 min) seguido por tratamentos de laminação de média redução (30%) e póstuma recristalização (270 °C/10 min).

PINTO (2004), em seu trabalho de aplicação da engenharia de contorno de grãos em materiais CFC, notou que o chumbo foi o material de aplicação mais difícil, em vista de sua acentuada instabilidade microestrutural a temperatura ambiente, visto que a temperatura de

recristalização do chumbo puro é de aproximadamente $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ segundo GURUSWAMY (2000) e $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ segundo CALLISTER e RETWISCH (2018). Somente através da conservação das amostras a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi possível obter resultados consistentes. Segundo o autor, do ponto de vista comparativo (entre as amostras), a instabilidade microestrutural não interfere nos resultados, visto que após um período de evolução a microestrutura aparenta estabilizar devido ao esgotamento da energia potencial proporcionada pela distorção de rede. Outro ponto levantado é a possível alteração na frequência de contornos CSL aferida devido à influência da preparação metalográfica, que embora realizada de maneira cuidadosa, pode haver propiciado uma evolução microestrutural.

WANG e GUO (2007) realizaram estudos nos efeitos das iterações termomecânicas sobre o perfil de distribuição dos contornos de grãos especiais em uma liga Pb-Ca-Sn. Neste trabalho, as amostras foram processadas ao longo de 1-4 etapas da série de tratamento termomecânico, e avaliadas pela sua fração de contornos especiais. As amostras sob 1, 3 ou 4 etapas apresentaram uma alta fração de contornos especiais, acima de 75%. As amostras sob 2 etapas, entretanto, apresentaram uma queda na fração de contornos especiais, que alcançaram apenas 59,2%. A hipótese levantada pelos autores para esta redução durante a segunda etapa de processamento é que a formação e a mobilidade dos contornos incoerentes de macla ($\Sigma 3_{ic}$) é substancialmente diferente. Durante a segunda etapa, os $\Sigma 3_{ic}$ podem ser produzidos especialmente pelo crescimento accidental do núcleo recristalizado durante uma recristalização intensificada, aparentando possuírem menor mobilidade. Já durante as outras etapas (1, 3 e 4), os $\Sigma 3_{ic}$ podem se desenvolver especialmente por nucleação, aparentando possuírem maior mobilidade, interagindo mais facilmente uns com os outros, interrompendo contornos de alto ângulo, como esquematizado na Figura 29.

Figura 29 – Desenho esquemático do mecanismo de formação de contornos especiais induzidos pela migração de maclas.



Fonte: Adaptado de WANG e GUO (2007).

2.3.5 Operações de Processamento Termomecânico

Nos tópicos seguintes estão detalhados os procedimentos de processamento termomecânicos utilizados no trabalho.

2.3.5.1 Laminação

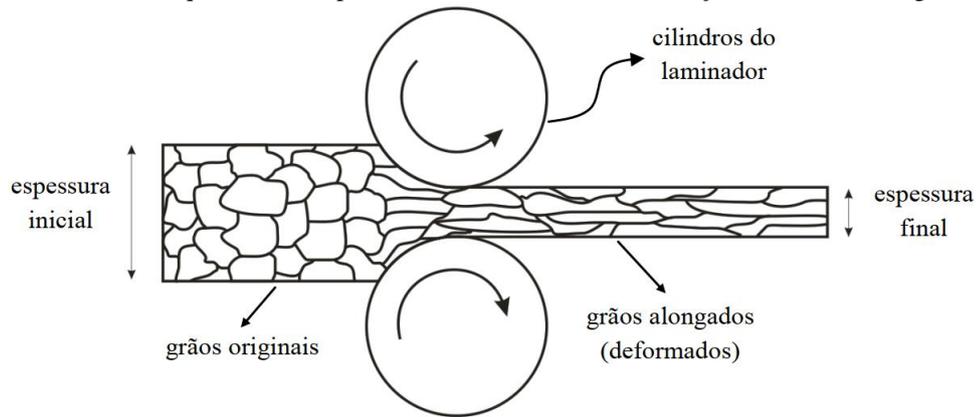
As operações de laminação são muito importantes no beneficiamento dos metais e ligas destinados às aplicações industriais. Na laminação, o material passa entre um conjunto de rolos, onde é submetido a tensões compressivas elevadas, resultantes da ação de prensamento dos rolos e das tensões cisalhantes superficiais resultantes da fricção entre os rolos e o material, que é plasticamente deformado (DIETER, 1986). Quando deformados a frio os materiais metálicos experimentam o fenômeno de encruamento. O encruamento, que pode ser definido de maneira simples como sendo o aumento da resistência mecânica devido à própria deformação, é resultado de modificações sub e microestruturais que ocorrem no material durante a deformação. Uma vez que na maioria dos processos de trabalho a frio uma ou duas dimensões do metal são reduzidas às custas de um aumento nas outras dimensões, observa-se o alongamento dos grãos na direção principal de trabalho (MELLO, 2008), como apresentado na Figura 30. O encruamento pode ser atribuído, a nível microestrutural, à interação das discordâncias com outras discordâncias e com outras barreiras à sua movimentação através da rede, provocada pela deformação empregada. Enquanto o escorregamento ocorre apenas em um conjunto de planos paralelos, observa-se um baixo nível de endurecimento por deformação. Em espécimes policristalinos, entretanto, devido à interferência mútua dos grãos adjacentes, um escorregamento múltiplo ocorre prontamente, resultando em um endurecimento apreciável (DIETER, 1986).

Algumas vezes é conveniente expressar o grau de deformação plástica como porcentagem de trabalho a frio, em lugar de deformação. A porcentagem de trabalho a frio (%TF), ou redução, é definida como

$$\%TF = \frac{A_0 - A_d}{A_0} \times 100 \quad (12)$$

onde A_0 é a área original da seção transversal que sofre deformação e A_d é a área da seção transversal após a deformação (CALLISTER e RETHWISCH, 2018).

Figura 30 – Desenho esquemático simplificado de um laminador e sua ação sobre a morfologia dos grãos.



Fonte: QUEIROZ (2014).

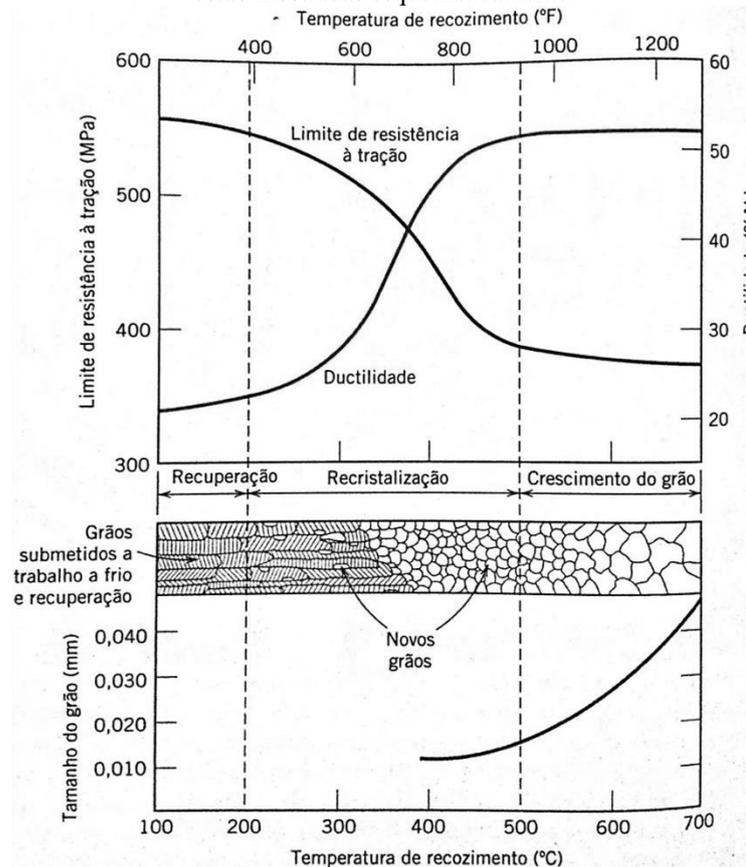
2.3.5.2 Recozimento

Após um processo de laminação a frio, o material encontra-se em uma condição de energia interna superior ao metal não deformado. Portanto, há uma tendência do metal encruado de reverter-se à condição livre de deformação. Com o aumento da temperatura o estado de encruamento torna-se mais e mais instável. O processo geral através do qual isto ocorre é conhecido como recozimento. O recozimento é muito importante comercialmente por restaurar a ductilidade a um metal que foi severamente encruado. Assim, ao interpor operações de recozimento após operações de deformação severa é possível deformar consideravelmente a maioria dos metais (DIETER, 1986).

Qualquer processo de recozimento consiste em três estágios: (1) aquecimento até a temperatura desejada, (2) manutenção ou “encharque” naquela temperatura, e (3) resfriamento, geralmente até a temperatura ambiente. Estes estágios e suas influências nas propriedades mecânicas estão esquematizados e detalhados na Figura 31. Nesses procedimentos o tempo é um parâmetro importante. Durante o aquecimento e o resfriamento existem gradientes de temperatura entre as partes externas e internas da peça; as magnitudes desses gradientes dependem do tamanho e geometria da peça. Se a taxa de variação da temperatura for muito grande, podem ser induzidos gradientes de temperatura e tensões internas, que podem levar ao empenamento ou até mesmo ao trincamento. Além disso, o tempo de recozimento real deve ser longo o suficiente para permitir que ocorram quaisquer reações de transformação necessárias. A temperatura de recozimento também é uma consideração importante; o recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura,

uma vez que normalmente estão envolvidos processos de difusão (CALLISTER e RETHWISCH, 2018).

Figura 31 – Influência da temperatura de recozimento (tempo de recozimento de 1 hora) sobre o limite de resistência à tração e a ductilidade do latão. O tamanho do grão está indicado em função da temperatura de recozimento. As estruturas de grão durante os estágios de recuperação, recristalização e crescimento de grão estão mostradas esquematicamente.

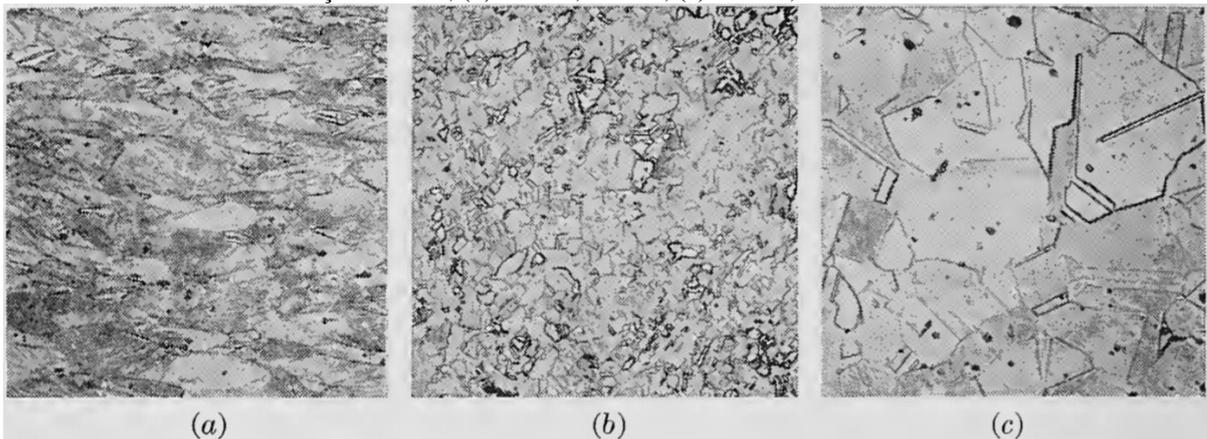


Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

Segundo DIETER (1986), a recuperação é definida como a restauração das propriedades físicas do metal encruado sem nenhuma mudança observável de microestrutura. Durante a recuperação, uma parcela da energia de deformação interna armazenada é liberada em virtude do movimento das discordâncias (na ausência de aplicação de uma tensão externa) como resultado da maior difusão atômica a temperaturas elevadas. Mesmo após a completude da recuperação, os grãos ainda estão em um estado de energia de deformação relativamente elevado (CALLISTER e RETHWISCH, 2018). A recristalização é a formação de um novo conjunto de grãos, equiaxiais e livres de deformação, com baixa densidade de discordâncias, característicos das condições anteriores à laminação a frio. É a energia armazenada através do encruamento a força motriz para ambas a recuperação e a recristalização: na recristalização a densidade de discordâncias diminui consideravelmente e todos os efeitos do encruamento são

eliminados, o que é evidenciado pela redução na dureza e aumento na ductilidade. A recristalização também pode ser definida como a reversão da microestrutura laminada a sua condição não encruada através de ativação térmica. Casos os novos grãos continuem a ser aquecidos além do necessário à recristalização, haverá um crescimento progressivo dos grãos. A força motriz para o crescimento dos grãos é a redução na energia livre resultante da diminuição da área de contornos de grão devido ao aumento no tamanho do grão. Como a força motriz para o crescimento de grão é consideravelmente menor que a força motriz para a recristalização, a uma temperatura a qual a recristalização ocorra prontamente, o crescimento de grão ocorrerá vagarosamente (DIETER, 1986). A Figura 32 apresenta a progressão de uma microestrutura laminada a frio a uma estrutura recristalizada de grãos finos, e finalmente a uma estrutura de grãos maiores devido ao crescimento dos mesmos.

Figura 32 – Mudanças na microestrutura do latão 70-30 laminado ao longo do recozimento. (a) Laminado a frio à redução de 40%; (b) 400 °C, 15 min; (c) 575 °C, 15 min. 150X.



Fonte: (DIETER, 1986).

Segundo DIETER (1986), existem seis variáveis principais que influenciam o comportamento de recristalização: (1) quantidade de deformação prévia, (2) temperatura, (3) tempo, (4) tamanho inicial de grão, (5) composição, e (6) quantidade de recuperação antes do início da recristalização. Como a temperatura a qual a recristalização ocorre depende das variáveis acima, não é uma temperatura fixa como a temperatura de fusão. Para considerações práticas a temperatura de recristalização pode ser definida como a temperatura a qual uma determinada liga em um estado de severo encruamento recristaliza completamente em 1 hora. A relação entre essas variáveis e o processo de recristalização podem ser resumidas como (MEHL, 1948):

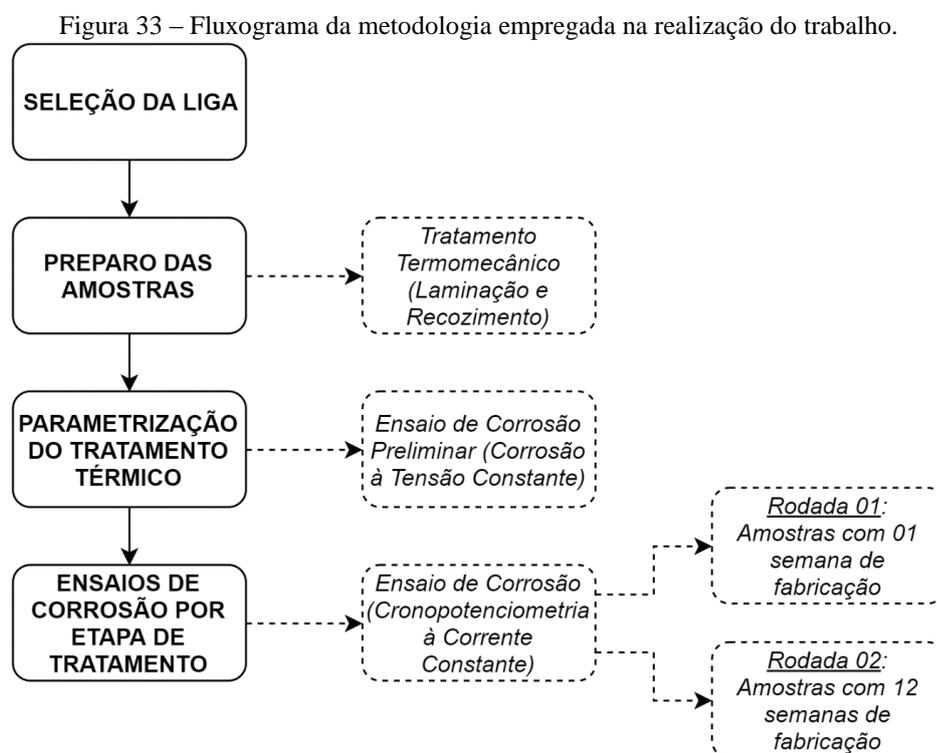
1. Uma quantidade mínima de deformação é necessária para causar recristalização. Chamado “nível crítico de trabalho a frio”, normalmente está entre 2% a 20% de redução (CALLISTER e RETWISCH, 2018);
2. Quão menor for o grau de deformação, maior será a temperatura necessária para causar a recristalização;
3. Aumentar o tempo de recozimento reduz a temperatura de recristalização. No entanto, a temperatura é muito mais importante que o tempo. Dobrar o tempo de recozimento é aproximadamente equivalente a aumentar a temperatura de recozimento em 10 °C;
4. O tamanho final do grão depende especialmente do grau de deformação e, em menor grau, da temperatura de recozimento. Quão maior a deformação e menor a temperatura de recozimento, menor o tamanho do grão recristalizado;
5. Quão maior o tamanho original do grão, maior é a quantidade de laminação a frio necessária para gerar uma temperatura de recristalização equivalente;
6. A temperatura de recristalização diminui com o incremento da pureza do metal. Adições de elementos de liga sempre incrementam a temperatura de recristalização;
7. A quantidade de deformação necessária para gerar um comportamento de recristalização equivalente aumenta com o incremento da temperatura de laminação;
8. Para uma certa redução na seção transversal, diferentes processos (laminação, extrusão, etc.) produzem diferentes deformações efetivas. Consequentemente, comportamentos de recristalização idênticos podem não ser obtidos;

3 METODOLOGIA

Nos tópicos a seguir encontra-se um apanhado da metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo.

3.1 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA

A metodologia experimental aplicada no desenvolvimento do estudo encontra-se resumida no fluxograma da Figura 33.



Fonte: O Autor (2019).

A liga estudada foi selecionada e amostras foram submetidas a uma série de tratamentos termomecânicos iterativos. O tratamento consiste de uma laminação a frio com 20% de redução, realizada em um laminador elétrico de bancada, e posterior recozimento, realizado em forno mufla, cujos parâmetros ótimos, de temperatura e tempo, necessitavam ser definidos. Para a parametrização do recozimento, as amostras foram preparadas sob 4 condições de recozimento (variou-se a temperatura e o tempo) e então submetidas a um ensaio de corrosão à tensão constante. A condição de recozimento que apresentou a menor perda de massa foi selecionada e utilizada nos tratamentos térmicos das amostras dos ensaios posteriores. Em seguida, foram realizados ensaios de corrosão das amostras em diferentes etapas de tratamento, onde buscou-se avaliar a perda de massa das fitas ao longo dos diversos

estágios de tratamento. Este foi um ensaio de corrosão de cronopotenciometria à corrente constante, e foi realizado ao longo de duas rodadas: A primeira, com amostras a uma semana de sua fundição, e a segunda com amostras a doze semanas. Isto foi realizado para comparar os efeitos da idade das amostras sobre a efetividade do tratamento.

3.2 SELEÇÃO DA LIGA

A liga escolhida, denominada doravante como “Liga PCS”, é uma liga Pb-Ca-Sn de ampla aplicação comercial na produção de eletrodos positivos para baterias chumbo-ácido. A liga foi inicialmente obtida em forma de fita, resultante de um procedimento de laminação a frio realizado em um laminador Continuus Properzi, similar ao esquematizado na Figura 6. No procedimento, uma barra fundida é processada ao longo de uma série de laminadores até atingir a espessura desejada. Três modelos de fita laminada de diferentes espessuras estavam disponíveis. O modelo 09, com uma redução de 90,1%, foi selecionado para uso nas etapas seguintes devido a sua maior espessura inicial, que possibilitaria maior flexibilidade na escolha dos parâmetros de laminação. A Tabela 3 apresenta a composição da liga os dados dos modelos de fita laminada.

Tabela 3 – Características da liga PCS e dos seus modelos de fita.

Nomenclatura	Composição (wt.%)	Espessura (mm)	Taxa de Redução
Liga PCS	Pb-0,04% Ca-1,52% Sn	0,75 mm (Fita 07)	92,2 %
		0,86 mm (Fita 08)	91,0 %
		0,95 mm (Fita 09)	90,1 %

Fonte: O Autor (2019).

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Após selecionadas, as amostras de fita laminada foram submetidas a um processamento termomecânico para aumentar o percentual de contornos de grãos especiais, e assim incrementar a resistência da liga de chumbo à corrosão intergranular e fluência. A primeira etapa do tratamento, a laminação a frio foi realizada em um laminador elétrico de bancada, Figura 34, com uma redução de 20% por passe. Assim, partindo da fita 09, de 0,95 mm de espessura, o primeiro passe foi calibrado a 0,75 mm, enquanto o segundo passe foi calibrado a 0,60 mm. A etapa posterior à laminação, os tratamentos térmicos de recozimento foram realizados em um forno mufla Jung LF4212, Figura 35.

Figura 34 – Laminador elétrico de bancada utilizado para a laminação a frio das amostras.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 35 – Forno mufla utilizado para os tratamentos térmicos.



Fonte: O Autor (2019).

3.4 PARAMETRIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Nesta etapa foram selecionados os parâmetros do tratamento térmico. Quatro condições foram analisadas: 180 °C por 10 minutos (180.10), 180 °C por 20 minutos (180.20), 250 °C por 10 minutos (250.10) e 250 °C por 20 minutos (250.20). Foram preparadas duas amostras por condição, processadas 3 vezes e submetidas a ensaio de corrosão por períodos de 28 e 40 dias cada. As etapas do preparo, os parâmetros de tratamento utilizados e a identificação das amostras estão detalhados na Tabela 4. A taxa de corrosão média (mg/cm²/dia) foi o parâmetro utilizado para julgar os tratamentos: A condição de recozimento que apresentou a menor taxa de corrosão foi selecionada e utilizada nos tratamentos das amostras dos ensaios posteriores.

Tabela 4 – Etapas de processo e parâmetros de tratamento

Etapas processuais	Condições de Recozimento
1. Laminação a 90% (0,95 mm)	
2. Recozimento	180.10: 180 °C por 10 minutos
3. Laminação a 20% (0,75 mm)	180.20: 180 °C por 20 minutos
4. Recozimento	250.10: 250 °C por 10 minutos
5. Laminação a 20% (0,60 mm)	250.20: 250 °C por 20 minutos
6. Recozimento	

Fonte: O Autor (2019).

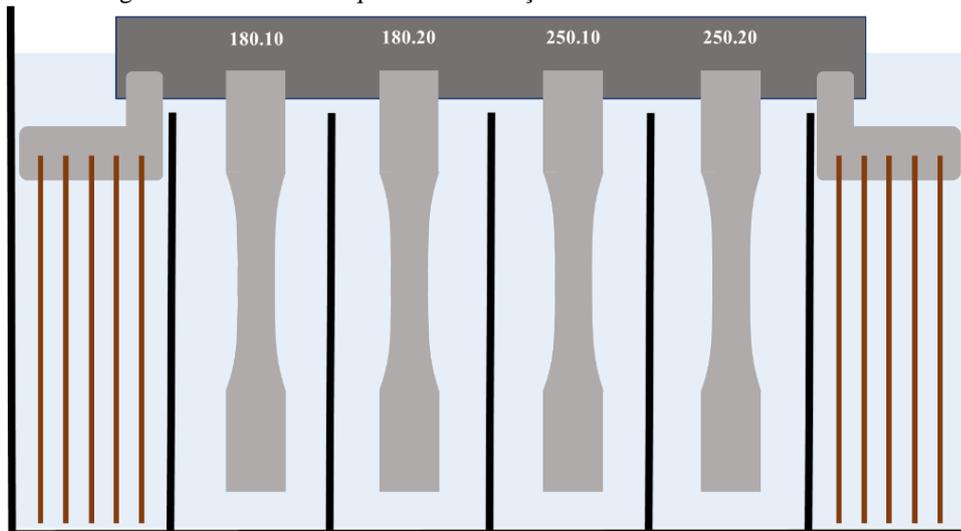
Inicialmente as amostras foram pesadas em balança de precisão de quatro casas decimais e tiveram suas áreas superficiais aferidas. Em seguida foram arranjadas na unidade de ensaio, Figura 36, na qual as amostras foram conectadas através de uma fita de chumbo e solda estanho a um par de eletrodos positivos. A conexão aos eletrodos é necessária para manter as amostras sob tensão de aproximadamente 1,70 V, o potencial de equilíbrio comum às reações de carga-descarga dos eletrodos positivos das baterias chumbo-ácido, no qual, em um sistema $Pb/H_2SO_4/H_2O$, o PbO_2 é a espécie mais estável, como apresentado no diagrama de Pourbaix da Figura 16. Caso as amostras fossem simplesmente imersas em H_2SO_4 , elas não formariam o produto de corrosão característico de uma grade positiva em operação, mas sim sulfatariam (formação de $PbSO_4$ em sua superfície). Um multímetro foi utilizado para testar a continuidade entre as amostras. A unidade de ensaio foi então instalada em uma cuba de ensaio, montada a partir de uma caixa de bateria, e esquematizada na Figura 37. A cuba foi então preenchida com solução de H_2SO_4 1280 g/L. Novamente, utilizou-se um multímetro para aferir a tensão contínua estabelecida no sistema eletródico: Caso a tensão não estivesse próxima a 1,7 V, algumas das medidas a serem tomadas seriam a troca dos eletrodos positivos ou do eletrólito.

Figura 36 – Unidade de ensaio, previamente a sua instalação na cuba.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 37 – Desenho esquemático da seção transversal da cuba de ensaio.



Fonte: O Autor (2019).

A cuba foi fechada e selada com fita isolante para reduzir a perda de água pela evaporação da solução, o que implicaria na queda do nível, podendo expor as peças ao ar. A perda de água também aumentaria a concentração do eletrólito, alterando as condições do teste. A cuba então foi colocada em um banho térmico a 75 °C, para acelerar a corrosão das amostras. Um conjunto de amostras foi retirado em 28 dias, e um segundo conjunto em 40 dias. Quando retiradas, as amostras foram imediatamente limpas em solução de “limpeza” (10:2:1) NaOH:Manitol:Dicloridrato de hidrazina em 1 L de água, para remoção dos produtos da corrosão, e então pesadas em balança de precisão. Ao obter a diferença de massa antes e após o teste foi possível calcular a taxa de corrosão em unidades de mg/cm²/dia.

3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO POR ETAPA DE TRATAMENTO

Excetuando-se alguns fenômenos específicos durante a segunda fase de tratamento termomecânico, a fração de contornos CSL em ligas de chumbo aumenta à medida que o material é processado mais e mais vezes. Analisando esta proposição através do prisma da fabricação industrial, a quantidade de tratamentos necessários para obtenção de um total satisfatório de contornos CSL é uma questão primordial para a viabilidade de um processo: Um processo com mais etapas é um processo mais longo e custoso, e portanto, indesejável.

Portanto, buscou-se averiguar a influência das etapas de processamento termomecânico sobre a taxa de corrosão das fitas, analisando a viabilidade do processamento a uma quantidade inferior de etapas. Neste ensaio, isto será investigado com um método mais controlado que o utilizado no ensaio de parametrização do tratamento térmico, através de um ensaio de cronopotenciometria à corrente constante. As amostras foram preparadas a partir da fita 09 e tratadas através de passes de laminação com redução de 20% e o tratamento térmico de melhor performance no ensaio anterior. Cada grupo amostral é representativo de uma condição específica de tratamento termomecânico, e a série de tratamentos ao quais foram submetidas está detalhada na Tabela 5.

Tabela 5 – Grupos amostrais e suas respectivas condições de tratamento termomecânico.

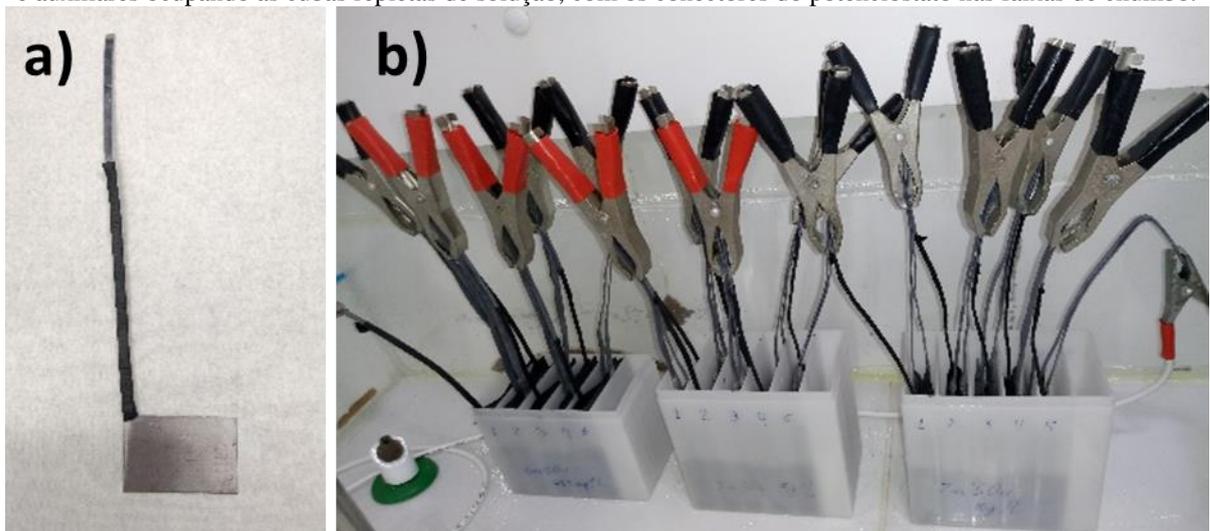
0 (controle)	1	2	3	4
Laminação 90% (0.95 mm)				
	Recozimento (250.20)	Recozimento (250.20)	Recozimento (250.20)	Recozimento (250.20)
	Laminação 20% (0.75 mm)			
		Recozimento (250.20)	Recozimento (250.20)	Recozimento (250.20)
			Laminação 20% (0.60 mm)	Laminação 20% (0.60 mm)
				Recozimento (250.20)

Fonte: O Autor (2019).

No ensaio cronopotenciométrico têm-se o eletrodo de trabalho (as amostras) e o eletrodo auxiliar (fita comum) imersos em eletrólito e conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua (potenciostato). Desta forma, o eletrodo de trabalho permanece ao potencial específico das reações de carga-descarga dos eletrodos positivos das baterias chumbo-ácido ($\approx 1,70$ V), formando uma camada de PbO_2 em sua superfície. Já o eletrodo auxiliar, permanece ao potencial específico das reações de carga-descarga dos eletrodos negativos das baterias chumbo-ácido ($\approx 0,35$ V), a um potencial e pH onde o Pb é a espécie estável: O eletrodo apenas libera hidrogênio, permanecendo inerte.

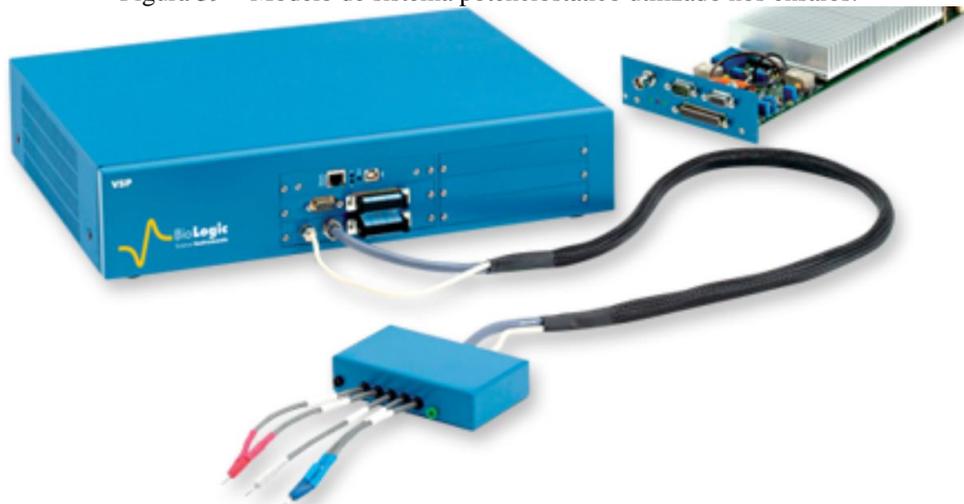
Inicialmente, as amostras foram cortadas em formato retangular de dimensões padrão (4,9 x 3,0 mm) e soldadas a uma faixa de chumbo, à qual foi aplicada uma fita de autofusão no trecho de conexão entre as partes, Figura 38(a). As faixas de chumbo servem como meio de transferência de corrente entre o potenciostato e seus conectores até os eletrodos e a solução eletrolítica. A fita de autofusão garante o isolamento elétrico da amostra, evitando a propagação da corrente – e da corrosão – para a faixa de chumbo imersa no eletrólito, assegurando a corrosão apenas na superfície da amostra. Em seguida, os eletrodos de trabalho e auxiliares foram imersos em cubas com solução de H_2SO_4 1280 g L^{-1} , Figura 38(b), e conectados a um potenciostato BioLogic VSP, Figura 39. O potenciostato deve alimentar cada amostra com uma corrente contínua e específica, proporcional à área superficial exposta da amostra, e regulada para corresponder a uma “densidade” de corrente padrão: neste ensaio, 6 mA cm^{-2} .

Figura 38 – Imagens representativas do ensaio de cronopotenciometria de ligas de chumbo. (a) Amostra preparada para o ensaio: soldada a uma faixa de chumbo envolta em fita de autofusão. (b) Eletrodos de trabalho e auxiliares ocupando as cubas repletas de solução, com os conectores do potenciostato nas faixas de chumbo.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 39 – Modelo de sistema potenciostático utilizado nos ensaios.



Fonte: BIO-LOGIC SCIENCE INSTRUMENTS (2016).

Ao total foram realizadas duas rodadas de ensaios, cada uma composta pelo teste e sua duplicata, a fim de garantir a validade dos ensaios e aferir a dispersão e a reprodutibilidade dos resultados. Durante o ensaio foram testadas a fita ordinária, condição 0, como controle experimental, além das outras 4 condições de tratamento apresentadas na Tabela 5. Para cada condição de tratamento houveram 5 amostras e 5 duplicatas. Ao início do ensaio, as 5 unidades de uma condição específica são imersas ao mesmo momento na cuba repleta de solução – cada uma em uma célula específica, isolada das outras – e ligadas aos conectores do potenciostato. A cada 150 horas uma amostra será removida da cuba (totalizando 650 horas por teste) e o óxido formado em sua superfície será removido através da aplicação da solução de limpeza NaOH:Manitol:Dicloridrato de hidrazina em 1 L de água, lavagem com álcool e secagem com ar quente, sendo novamente pesada em balança de precisão. Este intervalo de 150 horas foi selecionado para garantir a formação da camada passivadora já na superfície da primeira amostra a ser retirada: Durante as primeiras horas do ensaio a liga metálica encontra-se em contato direto com a solução de H_2SO_4 e tende a corroer de maneira especialmente intensa, o que muda apenas a partir da formação e completude da camada passivadora de óxido, quando a taxa de corrosão tende a estabilizar-se e a perda de massa assume um comportamento aproximadamente linear. Isto permite uma análise mais fiel do perfil de corrosão da amostra, a qual é avaliada na condição sob a qual permanecerá durante a quase totalidade da sua vida em operação.

As amostras utilizadas na primeira rodada de ensaios estavam recém produzidas, com apenas uma semana de fabricação, durante o início dos ensaios. Já as amostras utilizadas na segunda rodada apenas iniciarão os testes após 12 semanas de sua fabricação. Os objetivos

deste ensaio são averiguar o efeito do tratamento termomecânico em amostras da liga já sobre-envelhecidas por precipitação; como também colocar à prova as afirmações envolvendo a instabilidade microestrutural da liga de chumbo à temperatura ambiente: Instabilidade devida a sua baixíssima temperatura de recristalização, o que poderia causar inconsistência e atenuação dos efeitos do tratamento sobre a proliferação de contornos especiais. Espera-se, então, que a redução da taxa de corrosão durante a segunda rodada de ensaios seja inferior à da primeira rodada, mas que, do ponto de vista comparativo, quando observados os resultados dentre amostras, não exista interferência significativa sobre os resultados.

4 RESULTADOS

Nas seções a seguir encontram-se descritos os resultados observados dos experimentos realizados.

4.1 PARAMETRIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Após 28 e 40 dias de ensaio os dois conjuntos de amostras foram removidos da cuba. As amostras foram limpas e novamente pesadas em balança de precisão. A diferença entre a massa inicial e a final indica a perda de massa entre as amostras. Estes dados, combinados à estimativa da área das amostras e à quantidade de dias sob ensaio, possibilitam a aferição da taxa de corrosão dentre as amostras. Estes dados encontram-se resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados do ensaio de corrosão de parametrização do tratamento térmico.

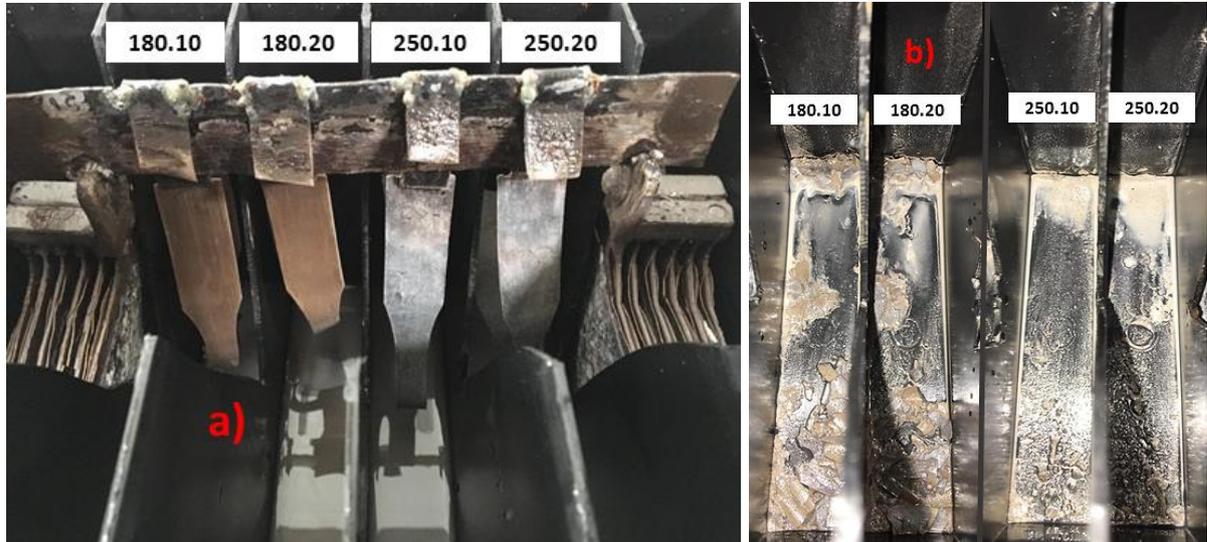
Tempo do ensaio	Tipo da amostra	Massa pré-corrosão [g]	Massa pós-corrosão [g]	Perda de massa [%]	Área superficial [cm ²]	Taxa de corrosão [mg/cm ² /dia]
28 dias	180.10	17,2731	14,6161	15,38%	29,1136	3,2594
	180.20	17,5570	15,1005	13,99%	28,8043	3,0458
	250.10	17,1185	15,4810	9,57%	30,7090	1,9044
	250.20	16,8232	15,1382	10,02%	31,0615	1,9374
40 dias	180.10	19,1411	15,6700	18,13%	28,9579	2,9967
	180.20	19,0941	16,0643	15,87%	29,2710	2,5877
	250.10	18,9499	16,1133	14,97%	30,9436	2,2917
	250.20	18,6726	16,6025	11,09%	31,2412	1,6565

Fonte: O Autor (2019).

Durante a retirada das amostras, a discrepância entre as amostras tratadas a 180 °C e 250 °C já era visualmente notável, Figura 40(a). Todas as amostras apresentaram oxidação e formaram em sua superfície uma camada de corrosão constituída por óxidos de chumbo. A camada de corrosão das amostras tratadas a 180 °C não manteve-se sobre o metal, pois, devido ao avanço mais severo da corrosão intergranular, houve um maior destacamento dos grãos do substrato metálico e subsequente deposição dos mesmos ao fundo da cuba, Figura 40(b). As amostras tratadas a 250 °C, no entanto, em razão do tratamento de proliferação de contornos especiais mais efetivo, apresentaram uma maior resistência à corrosão e propagação de trincas entre grãos, o que influenciou diretamente em uma maior adesão dos grãos. Esta adesão superior propiciou a permanência da camada de óxido, passivadora, sobre o substrato metálico, um ponto fundamental para o atraso do avanço da interface de corrosão, para a

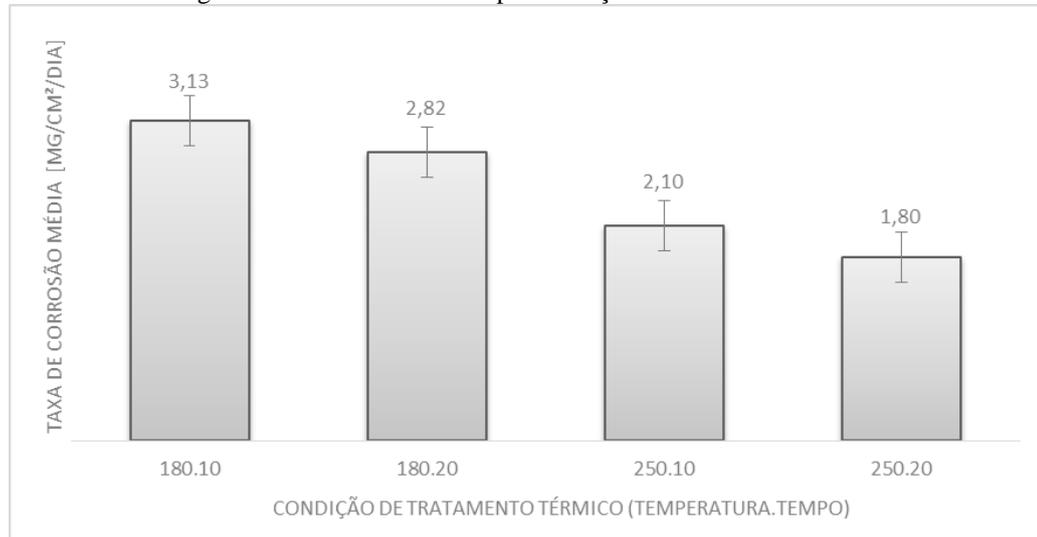
redução da taxa de corrosão e para os resultados superiores destas amostras, apresentados na Figura 41.

Figura 40 – (a) Segundo conjunto de amostras após 40 dias de ensaio. (b) Deposição de material ao fundo da cuba.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 41 – Taxa de corrosão por condição de tratamento térmico.

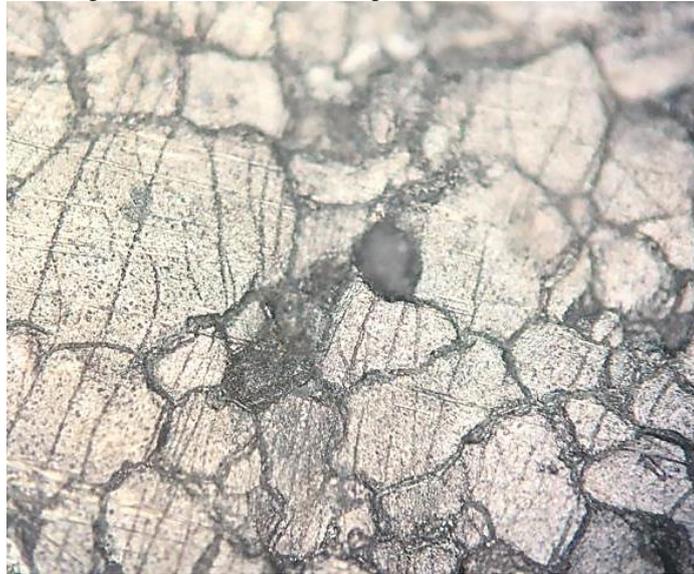


Fonte: O Autor (2019).

Dentre as quatro condições testadas, foi perceptível uma redução na taxa de corrosão à medida que os tratamentos térmicos se intensificaram. Uma amostra ordinária desta liga de chumbo costumeiramente apresenta um taxa de corrosão de aproximadamente 3 mg/cm²/dia: Na condição de tratamento térmico mais brando, 180.10, não houve diferença significativa na perda de massa em relação à liga sem tratamento. As outras condições, entretanto, mostraram-se mais resistentes à corrosão, embora uma redução significativa da taxa de corrosão foi

observada apenas nas amostras 250.10 e 250.20. A condição 250.20, com a menor taxa de corrosão e, portanto, melhor performance neste ensaio, foi então selecionada como a condição dos tratamentos térmicos das próximas etapas. A Figura 42 apresenta uma micrografia da superfície da amostra 250.20 após 40 dias sob ensaio de corrosão. Nota-se a natureza intergranular da corrosão. Ao centro da imagem observa-se um espaço vazio outrora ocupado por um grão, que se destacou dos demais devido à influência da corrosão e do fissuramento nos contornos.

Figura 42 – Micrografia da amostra 250.20 após 40 dias sob ensaio de corrosão (20X).



Fonte: O Autor (2019).

No entanto, o tempo utilizado para o tratamento térmico da condição 250.20, 20 minutos, é demasiadamente longo para implementação ótima em um processo contínuo de produção em massa. Baseando-se nas indicações de MEHL (1948) e PALUMBO (2002), além dos experimentos realizados por LEE et al. (2003) e WANG e GUO (2007), o tempo de tratamento térmico pode ser significativamente reduzido através da elevação da temperatura de recozimento. Com um acréscimo de até 30 °C na temperatura de tratamento térmico, até uma temperatura máxima de 280 °C, talvez seja possível atingir um perfil de recristalização tão ou até mais efetivo que o 250.20 na redução da corrosão em um período de 10 minutos ou até menos.

4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO POR ETAPA DE TRATAMENTO

Com a retirada das amostras e aferição da perda de massa, têm-se dados que permitem a formulação do parâmetro comum de corrosão, a perda de massa específica: a quantidade de massa perdida pela amostra em uma área superficial de 1 cm². Com a definição dos valores deste parâmetro, é possível cruzar este dado com as respectivas horas sob teste de cada amostra para obter a taxa de corrosão. Isso é realizado através da regressão linear dos dados de perda de massa específica e o tempo sob teste. A taxa de corrosão, em mg/cm²/h, é o coeficiente angular da função afim gerada.

4.2.1 Primeira Rodada

Na primeira rodada foi realizado o ensaio de corrosão para a amostra não tratada, a condição de controle 0. O resultado obtido para a condição de controle, Figura 43, foi coerente com as informações já existentes da corrosibilidade da liga, de aproximadamente 0,125 mg/cm²/h, validando o resultado e sua utilização como o valor de controle. Para esta e as demais condições, a Tabela 7 apresenta uma compilação das informações da primeira rodada de ensaios. A Figura 44 apresenta a plotagem dos dados da perda de massa específica por amostra em razão do tempo sob teste. As equações são representativas da regressão linear realizada.

Com a primeira rodada de testes, três observações foram realizadas. A primeira é referente ao procedimento do ensaio de corrosão: a maioria das duplicatas dos testes demonstraram um comportamento errático e incoerente, como apresentado nas Figuras 44(a), 44(c) e 44(d), e tiveram seus resultados desconsiderados. A razão deste comportamento foi analisada: medidas foram tomadas para que o ocorrido não se repetisse durante a segunda rodada de ensaios, e foram detalhadas adiante na seção 4.2.2. A segunda observação tange a diferença significativa entre as etapas de tratamento, como ilustrado na Figura 45. O resultado da condição 2 (tratamento duplo), menos resistente à corrosão que a condição de menor processamento, 1, apresentou-se consistente com as observações de WANG e GUO (2007): Durante a segunda etapa de recozimento, observa-se uma maior taxa de corrosão do que as demais condições, o que pode ter sido causado por uma redução da fração de contornos especiais. A terceira é que já na condição 1, de menor processamento e, portanto, maior viabilidade de implementação em um processo de manufatura, observou-se uma redução expressiva da taxa de corrosão de 25,5%. Inspeções visuais das amostras corroidas, Figura 46,

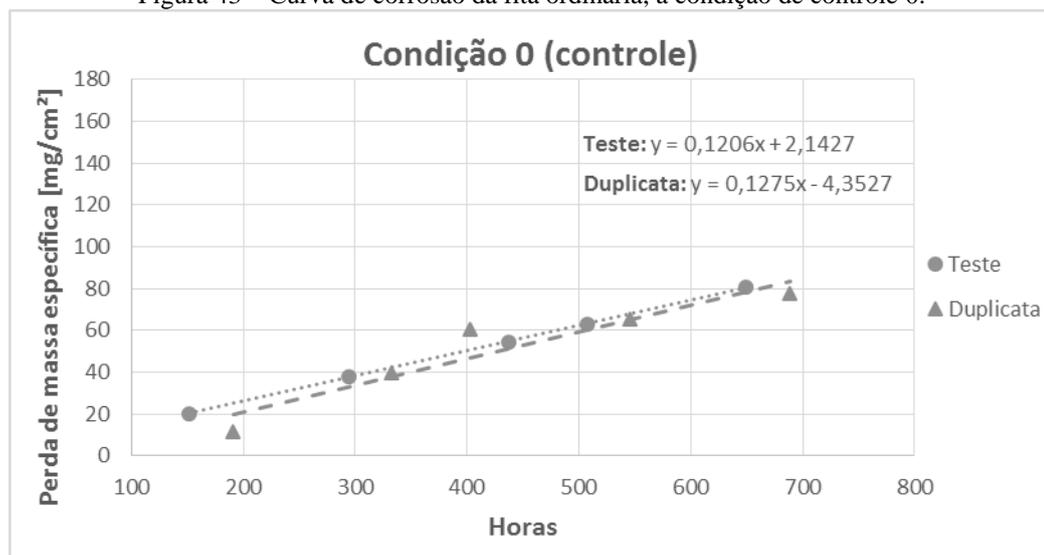
evidenciam a diferença entre a amostra de controle e a de primeiro ciclo: os grãos são maiores e equiaxiais, e a superfície não apresenta sulcos profundos como os da amostra de controle, indicando um avanço intergranular inferior. Mesmo com os problemas concernentes à duplicata desta condição, o resultado otimista para a viabilidade de aplicação do método a um processo produtivo de larga escala. Entretanto, é preciso realizar mais testes com a condição 0.75, de primeiro ciclo, para validar os resultados obtidos.

Tabela 7 – Compilado dos dados da primeira rodada dos ensaios de corrosão.

1ª Rodada					
Turno	Idade das amostras	Condição de ciclagem	Área superficial [cm ²]	Corrente contínua [mA]	Taxa de corrosão [mg/cm ² /h]
Teste	Uma semana	0	31,57	189,40	0,1206
		1	31,26	187,54	0,0926
		2	31,26	187,54	0,1151
		3	31,02	186,15	0,0707
		4	31,02	186,15	0,0774
Duplicata	Uma semana	0	31,57	189,40	0,1275
		1	31,26	187,54	-0,0355
		2	31,26	187,54	0,1369
		3	31,02	186,15	-0,1207
		4	31,02	186,15	-0,0576

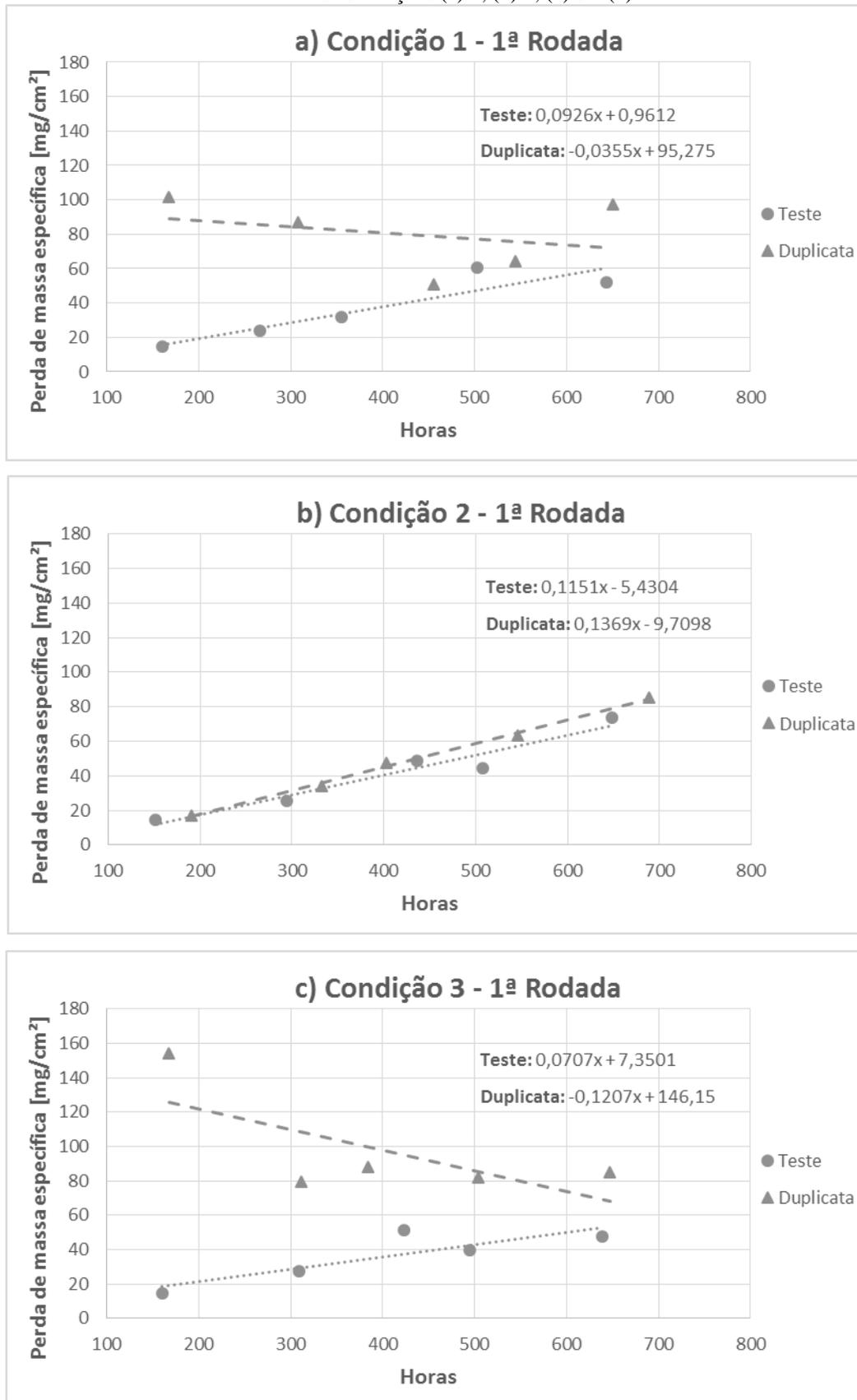
Fonte: O Autor (2019).

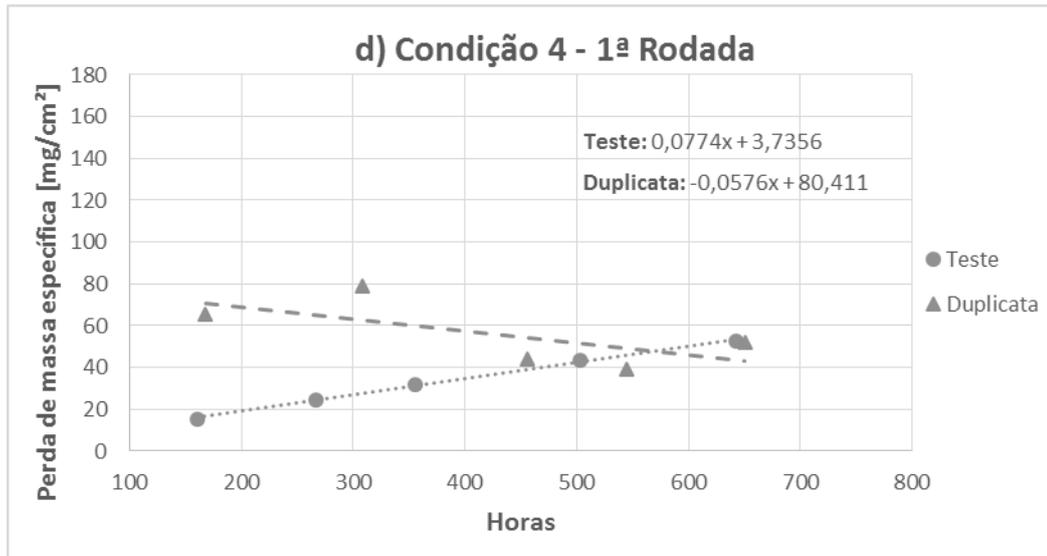
Figura 43 – Curva de corrosão da fita ordinária, a condição de controle 0.



Fonte: O Autor (2019).

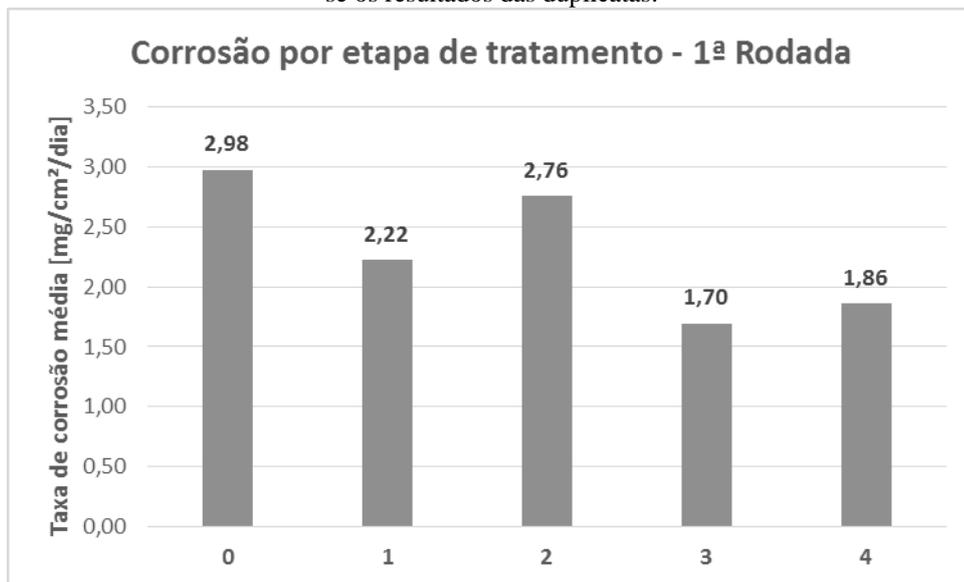
Figura 44 – Curvas de corrosão em diferentes condições de processamento. Ensaio a uma semana da fabricação das amostras. Condições (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.





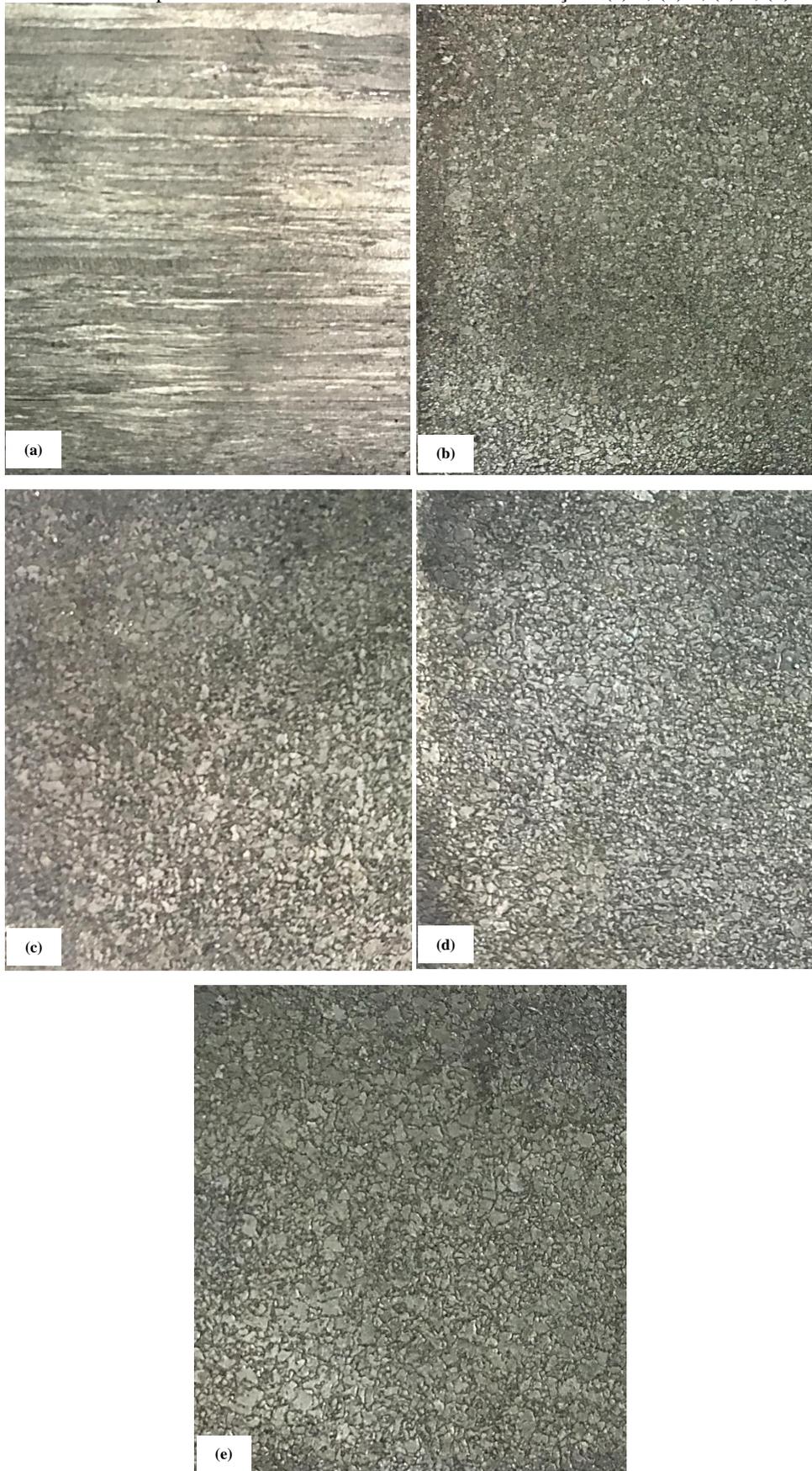
Fonte: O Autor (2019).

Figura 45 – Taxa de corrosão diária por condição de tratamento. Resultados da primeira rodada. Desconsiderou-se os resultados das duplicatas.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 46 – Amostras após 650 horas sob ensaio de corrosão: Condições (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3 e (e) 4.



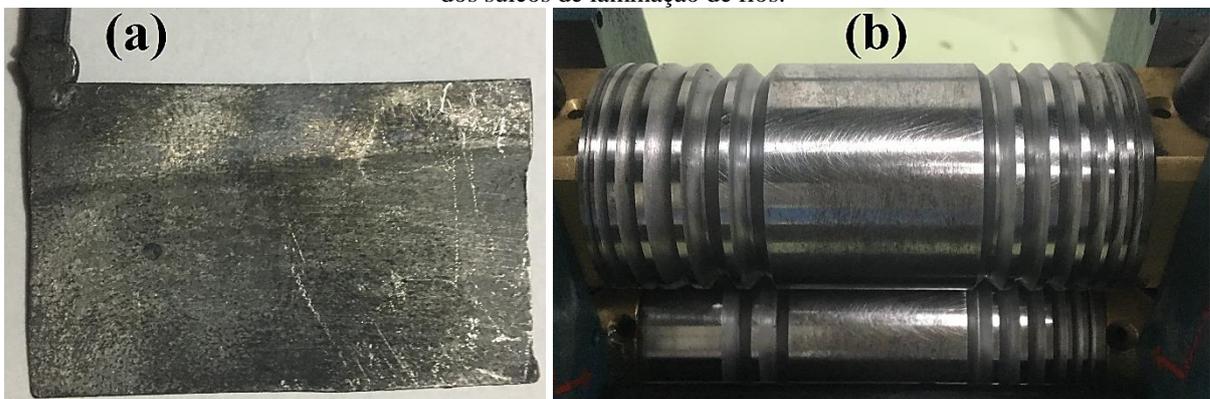
Fonte: O Autor (2019).

4.2.2 Segunda Rodada

Buscando tratar a incongruência apresentada pelas duplicatas durante a primeira rodada de ensaio, a questão foi investigada e as possíveis causas foram levantadas:

1. **Falhas no procedimento de laminação:** Algumas amostras das duplicatas apresentavam corrosão localizada em trechos específicos, como na Figura 47(a). Nela observa-se uma corrosão mais agressiva no trecho inferior da amostra. A hipótese levantada foi a de que partes das amostras podem ter sido deformadas ao escaparem do trecho de laminação para os sulcos de laminação de fios no rolo do laminador, Figura 47(b). Embora fossem corrigidas através de aparas ou aplainamento por laminação, a deformação plástica induzida poderia bastar para influenciar o processamento termomecânico realizado até então. Mesmo corrigidas, o trecho deformado pelos sulcos permanecia visualmente diferente. Assim, é possível que as amostras de melhor aparência tenham sido selecionadas para o primeiro ensaio, restando às duplicatas as amostras danificadas;
2. **Contaminação do eletrólito:** Para agilizar a realização dos ensaios de corrosão, quando a primeira amostra do teste era retirada da cuba de ensaio às 150 horas, a última amostra da duplicata era colocada em sua célula. Como a troca do eletrólito e a limpeza da célula não eram possíveis enquanto haviam outras peças sob ensaio, é possível que tenha havido uma contaminação do eletrólito com os produtos de reação da amostra retirada. A presença de contaminantes, a depender do tipo e da concentração, pode causar uma diferença dramática na cinética de corrosão das próximas amostras, neste caso, as duplicatas.

Figura 47 – (a) Amostra com o trecho inferior mais intensamente corroído. (b) Detalhe do rolo do laminador e dos sulcos de laminação de fios.



Fonte: O Autor (2019).

Medidas foram tomadas para garantir que as amostras da segunda rodada não fossem submetidas a estas possíveis causas de falha:

- As amostras processadas foram menores (4,00 x 2,58 mm), garantindo que não fossem danificadas na laminação;
- O ensaio das duplicatas foi realizado em eletrólito limpo, não contaminado pelas amostras anteriores.

As amostras da segunda rodada, no entanto, eram amostras já envelhecidas, portanto os resultados poderiam não ser diretamente relacionáveis com os da primeira rodada, o que foi confirmado pelos resultados obtidos, apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 48, 49 e 50. As medidas para evitar a incongruência dos resultados entre os testes e as duplicatas apresentaram efeito: em todas as condições foram observadas baixa dispersão e variação entre os resultados, que apresentaram a linearidade característica das curvas de corrosão clássicas deste modo de ensaio.

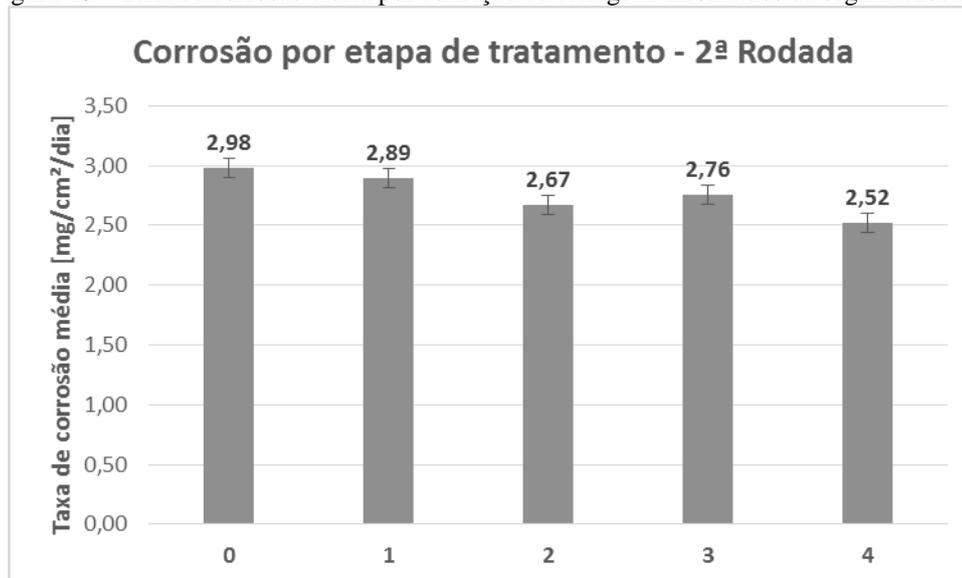
Entretanto, como apresentado nas Figuras 48 e 50, o efeito do incremento na resistência à corrosão foi atenuado, embora a comparabilidade entre as condições manteve-se inalterada, atingindo resultados coerentes com o observado por PINTO (2004). Os efeitos da instabilidade microestrutural da liga à temperatura ambiente - uma possível combinação de sua baixíssima temperatura de recristalização e fenômeno de recuperação espontâneo com a precipitação de partículas e consecutivo superenvelhecimento - já havia sido conjecturado em outras obras como um atenuador dos contornos CSL. No que diz respeito à resistência à corrosão, estas ocorrências foram observadas nos resultados da segunda rodada. Entretanto, tais fenômenos ainda são apenas suposições, sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre os efeitos da recristalização à temperatura ambiente e da precipitação de partículas sobre o perfil de distribuição de contornos especiais.

Tabela 8 – Compilado dos dados da segunda rodada dos ensaios de corrosão.

2ª Rodada					
Turno	Idade das amostras	Condição de ciclagem	Área superficial [cm ²]	Corrente contínua [mA]	Taxa de corrosão [mg/cm ² /h]
Teste	12 semanas	1	21,59	129,54	0,1235
		2	21,59	129,54	0,1069
		3	21,40	128,40	0,1176
		4	21,40	128,40	0,1007
Duplicata	12 semanas	1	21,59	129,54	0,1106
		2	21,59	129,54	0,1075
		3	21,40	128,40	0,1077
		4	21,40	128,40	0,1063

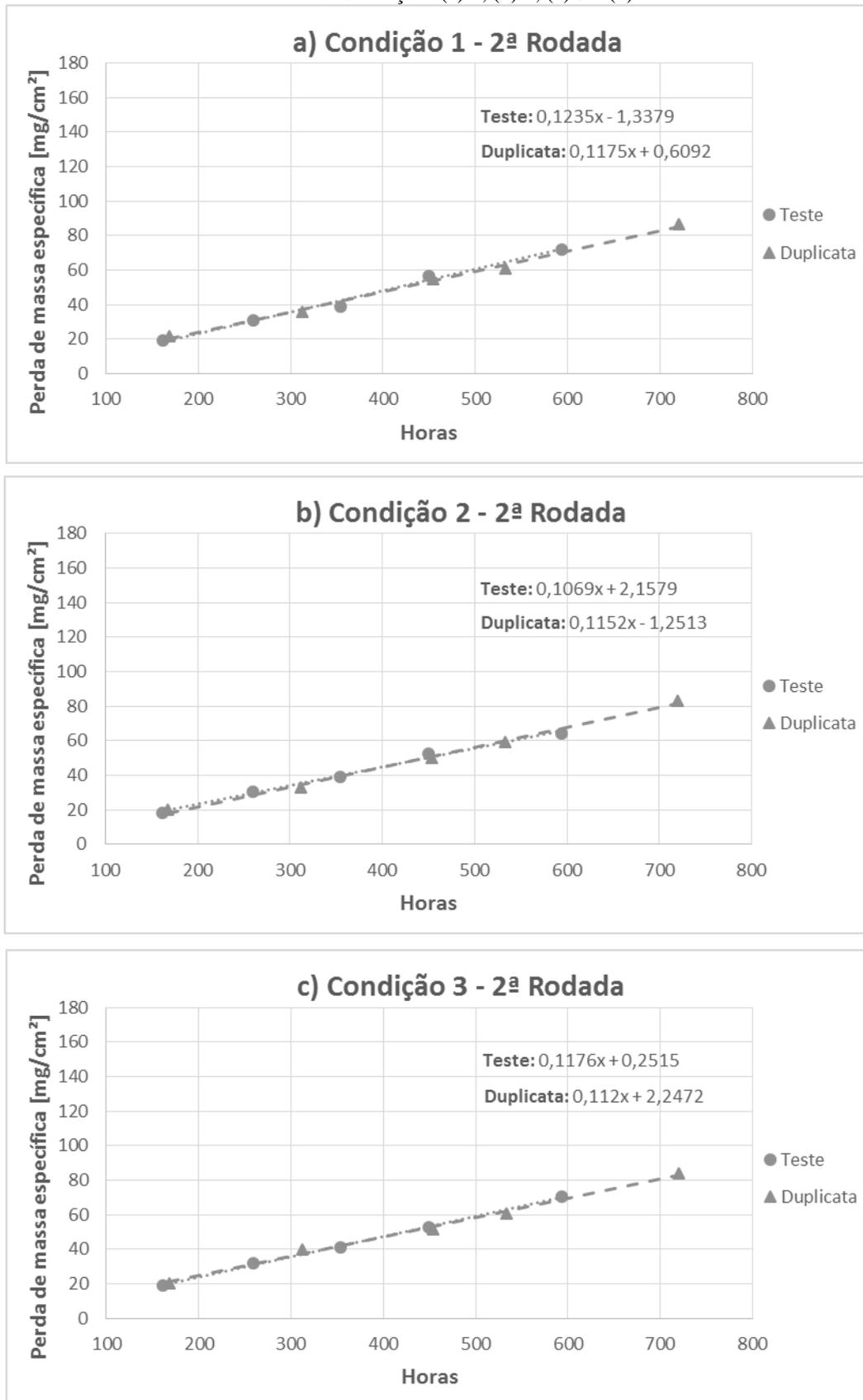
Fonte: O Autor (2019).

Figura 48 – Taxa de corrosão diária por condição de ciclagem. Resultados da segunda rodada.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 49 – Curvas de corrosão em diferentes condições de processamento. Ensaio a doze semanas da fabricação das amostras. Condições (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.



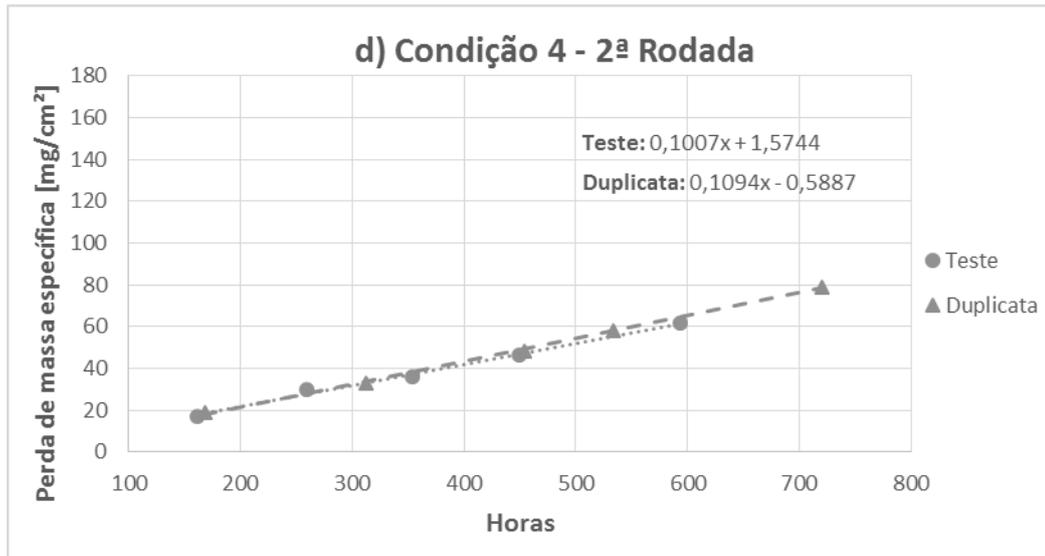
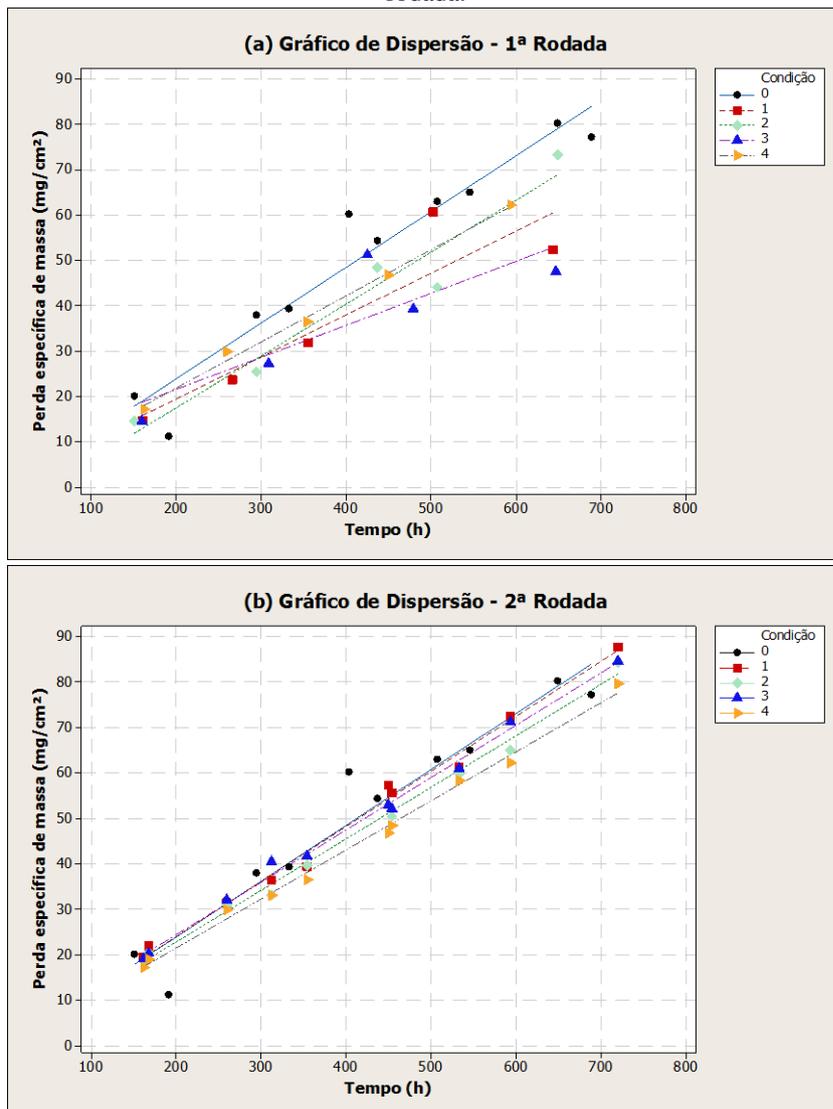


Figura 50 – Gráficos de dispersão da perda específica de massa pelo tempo em ensaio: (a) Primeira e (b) segunda rodada.



5 CONCLUSÕES

O uso de métodos da Engenharia de Contorno de Grãos para modificação de propriedades macroscópicas de ligas de chumbo a partir do controle da manipulação da distribuição de contornos CSL já constitui-se como uma possibilidade real. Sua aplicabilidade à fabricação de eletrodos de chumbo para baterias chumbo-ácido, entretanto, constitui uma série de novos desafios técnicos. Do estudo realizado, relatam-se os principais resultados:

- Dentre as 4 condições de tratamento térmico testadas, as amostras submetidas a recozimento a 250 °C por 20 minutos apresentaram a menor taxa de corrosão em teste de corrosão à corrente constante. Este tempo pode ser significativamente reduzido pela elevação da temperatura de recozimento;
- Os resultados dos ensaios de corrosão demonstram que a aplicação em série do tratamento termomecânico afeta significativamente as propriedades de corrosão da liga PCS, que alcançou taxas de corrosão até 42,9% menores em relação à liga ordinária;
- Observou-se redução significativa da taxa de corrosão (25,5%) já na primeira etapa do tratamento termomecânico (condição 1), justamente a condição mais adequada para produção contínua de larga escala;
- A condição de duplo tratamento (2) apresentou um aumento na taxa de corrosão em relação à condição anterior (1). O tratamento termomecânico duplo pode ser uma condição de processamento indesejada para a aplicação proposta;
- Devido a problemas nos ensaios de corrosão das duplicatas durante a primeira rodada dos ensaios de corrosão por etapa de tratamento, é necessário realizar novos ensaios para validar os resultados obtidos;
- As amostras da segunda rodada dos ensaios de corrosão, com 12 semanas de fabricação no início do ensaio, apresentaram resultados que podem implicar negativamente a idade da amostra à efetividade do tratamento de proliferação de contornos especiais;
- A instabilidade microestrutural da liga PCS à temperatura ambiente mostrou-se um possível e severo complicador, possivelmente suprimindo o tratamento das amostras e dificultando a manutenção da alta frequência de contornos especiais, atenuando os efeitos do tratamento sobre a resistência à corrosão e prejudicando a consistência dos resultados;

6 TRABALHOS FUTUROS

Embasado nos resultados e conclusões obtidos neste estudo, sugere-se as seguintes contribuições para trabalhos futuros:

- Realizar tratamentos para proliferação de contornos especiais em uma quantidade significativa de fita, o bastante para manufaturar grades em um processo de expansão. Em seguida, avaliar os possíveis efeitos colaterais do tratamento no processo de expansão de grades, assim como os possíveis efeitos do processo de expansão de grades nas propriedades de resistência à corrosão desenvolvida pelos tratamentos;
- Montar baterias a partir de grades com tratamento de contorno de grãos: avaliar seu desempenho em testes clássicos de performance e capacidade inicial, ciclagem e vida útil, corrosão e sobrecarga, retenção e aceitação de carga, entre outros;
- Aplicar e avaliar outros parâmetros de tratamento termomecânico, a fim de otimizar os parâmetros especificamente para esta aplicação. Nesta avaliação é possível considerar pontos como as propriedades mecânicas do material, o tamanho médio dos grãos, e a fração de contornos CSL após diferentes condições de tratamentos térmicos e laminação (frequência de passes e redução por passe), através de técnicas de análise mecânica, de microscopia, e de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD);
- Realizar ensaios de corrosão de voltametria cíclica para as condições da primeira rodada, particularmente da condição de primeiro ciclo (0.75);
- Analisar de maneira mais profunda os mecanismos por trás da instabilidade microestrutural da liga PCS (recristalização à temperatura ambiente e precipitação de partículas de cálcio): investigando como eles influem e relacionam-se à frequência de contornos especiais pós-tratamento, e a existência de possíveis métodos ou medidas para estabilização microestrutural de ligas de chumbo à temperatura ambiente;
- Avaliar a temperatura de recristalização para ligas Pb-Ca-Sn utilizadas na fabricação de eletrodos positivos de baterias chumbo-ácido, e os efeitos da etapa de recuperação ao longo do tempo em amostras já tratadas;
- Avaliar os efeitos dos métodos de proliferação de contornos especiais em uma liga Pb-Sn, sem cálcio, um material sem um mecanismo de endurecimento por precipitação tão proeminente e cujo modo de corrosão não é intergranular, mas uniforme;

REFERÊNCIAS

ADVANCED LEAD ACID BATTERY CONSORTIUM. **An overview of the 2016-2018 ALABC Program Proposal**. London: ALABC, 2015.

BALLUFFI, R. W. Grain Boundary Structure and Segregation. **Interfacial Segregation**, ASM, Metals Park, pp. 193-237, 1979.

BALLUFFI, R. W.; BROKMAN, A.; KING, A. H. CSL/DSC Lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects. **Acta Metallurgica**, 30 (8), pp. 1453–1470, 1982.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods and applications**. 2. Ed. New York: Wiley-Interscience, 2000.

BERNDT, D.; TEUTSCH, U. Float charging of VRLA batteries: A balancing act between secondary reactions. **Journal of Electrochemical Society**, vol. 143, 1996.

BIO-LOGIC SCIENCE INSTRUMENTS. **VSP potentiostat system**. Disponível em: <https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/vsp-modular-5-channels-potentiostatgalvanostat/>. Acesso em: 17/07/2019.

BRANDON, D. G. The structure of high-angle grain boundaries. **Acta Metallurgica**, 14 (11), pp. 1479–1484, 1966.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University Press, 2005. (Oxford Science Publications).

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. 3. Ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. Ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

FULLMAN, R. L.; FISHER, J. C. Formation of Annealing Twins during Grain Growth. **Journal of Applied Physics**, 22 (11), pp. 1350–1355, 1951.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GURUSWAMY, Sivaraman. **Engineering properties and applications of lead alloys**. New York: Marcel Dekker, 2000.

HARING, H. E.; THOMAS, U. B. The Electrochemical Behavior of Lead, Lead-Antimony and Lead-Calcium Alloys in Storage Cells. **Transactions of the Electrochemical Society**, 68 (1), 293, 1935.

- HOLLENKAMP, A. F. Premature capacity loss in lead/acid batteries: a discussion of the antimony-free effect and related phenomena. **Journal of Power Sources**, 36 (4), pp. 567–585, 1991.
- HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction to dislocations**. 5. Ed. Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2011.
- KARDEN, Eckhard. Development trends for future automobiles and their demand on the battery. *In*: GARCHE, J. et al. **Lead-Acid Batteries for Future Automobiles**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2017. cap. 1, p. 3-24.
- KIM, S. H. et al. Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum. **Scripta Materialia**, 44 (5), pp. 835–839, 2001.
- KOOISTRA, G. W.; WADLEY, H. N. G. Lattice truss structures from expanded metal sheet. **Materials & Design**, 28 (2), pp. 507–514, 2007.
- LAKSHMI, C. S. et al. Structure and properties of lead–calcium–tin alloys for battery grids. **Journal of Power Sources**, 73 (1), pp. 23–29, 1998.
- LEE, D. S.; RYOO, H. S.; HWANG, S. K. A grain boundary engineering approach to promote special boundaries in Pb-base alloy. **Materials Science and Engineering: A** 354 (1-2), pp. 106–111, 2003.
- LEHOCKEY, E. M. et al. On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion. **Scripta Materialia**, 36 (10), pp. 1211-1218, 1997.
- LEHOCKEY, E. M. et al. Mitigating Intergranular Attack and Growth in Lead-Acid Battery Electrodes for Extended Cycle and Operating Life. **Metall and Mat Trans**, A 29, pp. 387-396, 1998.
- LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3. Ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- LINGANE, P. J.; PETERS, D. G. Chronopotentiometry. **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 1 (4), pp. 587–634, 1971.
- MAY, G. J. et al. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal of Energy Storage**, 15, pp. 145–157, 2018.
- MAZILOVA, T. I. et al. Mechanical recrystallization of ultra-strength tungsten nanoneedles. **Philosophical Magazine Letters**, 91 (4), pp. 304–312, 2011.
- MEHL, R. F. Recrystallization. **Metals Handbook**, pp. 259-268, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1948.
- MELLO, A. G. B. **Influência da deformação plástica na corrosão de aço carbono, aço inoxidável e cobre em sistemas de resfriamento**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PALUMBO, Gino. **Lead and lead alloys with enhanced creep and/or intergranular corrosion resistance, especially for lead-acid batteries and electrodes therefor.**

Depositante: Gino Palumbo. Procurador: Integran Technologies Inc. US Patent 6.342.110. Concessão: 29 jan. 2002.

PALUMBO, G.; AUST, K. T. Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel. **Acta Metallurgica et Materialia**, 38 (11), pp. 2343–2352, 1990.

PALUMBO et al. Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance. **Scripta Metallurgica et Materialia**, 25, pp. 1775-1780, 1991.

PAVLOV, Detchko. **Lead-acid batteries: science and technology: a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product.** 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.

PINTO, A. L. **Engenharia de contorno de grão em ligas metálicas CFC.** 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro: IME, 2004.

PRENGAMAN, R. D. Current-collectors for lead-acid batteries. *In*: GARCHE, J. et al. **Lead-Acid Batteries for Future Automobiles.** Amsterdam: Elsevier Science & Technology, 2017. cap. 9, p. 269-299.

QUEIROZ, M. B. de. **Estudo comparativo da corrosão em grades utilizadas em baterias de chumbo-ácido, formadas em processos de fundição e laminação.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande: UFCG, 2014.

RALPH, B. A Practical Approach to the Theoretical Structure of Grain Boundaries. **J. Phys. Colloques**, 36 (C4), pp. C4 71-79, 1975.

READ, W. T.; SHOCKLEY, W. Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries. **Physical Review**, 78 (3), pp. 275-289, 1950.

READ, W. T. **Dislocations in Crystals.** New York: McGraw-Hill, 1953.

ROSENHAIN, W.; EWEN, D. Amorphous Cement Theory. **Journal of the Institute of Metals**, 8, 1912.

SHIMADA, M. et al. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering. **Acta Materialia**, 50, pp. 2331-2341, 2002.

SUTTON, A. P.; BALLUFFI, R. W. On geometric criteria for low interfacial energy. **Acta metall.** Vol. 35 (9), pp. 2177-2201, 1987.

TOCHIGI, E. et al. Dislocation Structures in Low-Angle Grain Boundaries of α -Al₂O₃. **Crystals**, 8 (3), pp. 133, 2018.

WANG, W.; GUO, H. Effects of thermo-mechanical iterations on the grain boundary character distribution of Pb–Ca–Sn–Al alloy. **Materials Science and Engineering, A**, 445-446, pp. 155–162, 2007.

WATANABE, Tadao. An approach to grain boundary design of strong and ductile polycrystals. **Res Mech**, 11, pp. 47-84, 1984.

WATANABE, Tadao. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. **Journal of Materials Science**, 46 (12), pp. 4095–4115, 2011.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YANG, Y. et al. Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 91, pp. 109–125, 2018.

ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry**. 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.