



## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE ANÁLISES DE LIGAS DE CHUMBO, AUXILIANDO NO DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BATERIAS DA PIONEIRO INDUSTRIAL.

## DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF LEAD ALLOY ANALYSIS TECHNIQUES, AIDING IN THE DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL BATTERY PRODUCTION PROCESSES.

**Autores:** Lucas Serena, Mario Wolfart Junior, Hantony Matheus Zimmermann, Marcos Humberto Meneguzzi.

**Identificação autores:** Discente do Ensino médio Integrado ao Técnico em mecânica ofertado pelo IFC – Campus Luzerna, Docente orientador do IFC – Campus Luzerna, Aluno do Bacharelado em Engenharia Mecânica no IFC – Campus Luzerna.

### RESUMO

Pesquisas acadêmicas associadas a metalurgia do chumbo em ligas utilizadas em baterias são escassas. O estudo proposto tem como desafio tecnológico o conhecimento e aperfeiçoamento de técnicas de análise das ligas de chumbo para determinar suas propriedades mecânicas e metalúrgicas. A Pioneiro Industrial é uma empresa do APL, que investe em pesquisas envolvendo ligas de chumbo intentando aprimorar a vida útil das suas baterias acarretando em uma maior sustentabilidade e eficiência. Foram analisadas duas ligas com diferentes teores de estanho, o material com maior percentual apresentou resultados consideráveis de morfologia e resistência mecânica, aprimorando assim, as características de seus produtos.

**Palavras-chave:** Grades de Bateria; técnicas de análise; estanho.

### ABSTRACT

Academic research associated with lead metallurgy in alloys used in batteries is scarce. The proposed study has as technological challenge the knowledge and improvement of lead alloy analysis techniques to determine their mechanical and metallurgical properties. Pioneiro Industrial is an APL company that invests in research involving lead alloys to improve the life of its batteries leading to greater sustainability and efficiency. Two alloys with different tin contents were analyzed, the material with higher percentage showed considerable results of morphology and mechanical resistance, thus improving the characteristics of their products.

**Keywords:** Battery Grids; analysis techniques; tin.

### INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Bem como o alumínio, cobre, zinco e estanho, o chumbo também pertence ao grupo de metais comumente usados na indústria. O escopo de sua aplicação ainda é limitado, principalmente devido à sua influência perigosa sobre pessoas e animais, pois este material se acumula nos organismos vivos. Atualmente, a produção mundial de chumbo é de 10,6 milhões de toneladas por ano (WESOLOWSKI, J. et al, 2016). Cerca de 75% do chumbo e de suas ligas são utilizados em baterias, sua crescente aplicação é consequência do desenvolvimento da indústria automotiva, pela falta de

soluções competitivas em termos de fontes de energia química e pela diminuição do nível de aplicação de chumbo em outras divisões industriais. Para se obter um melhor rendimento da bateria, o chumbo vem sendo cada vez mais estudado e para isso é realizado uma série de ensaios, visando obter a morfologia e as propriedades mecânicas de cada liga relacionando-as a durabilidade e eficiência da bateria (ASM International, 2004; WESOLOWSKI, J. et al, 2016).

Neste sentido, a utilização de ligas de chumbo contendo elementos como o cálcio e estanho tem se tornado cada vez mais frequente para a confecção de grades de baterias automotivas (LAKSHMI, 1998; ROSSI, 2008). Visando um aumento na vida útil de seus produtos, fabricantes de bateria têm focado na modificação da grade, dando ênfase na composição química, a fim obter propriedades mecânicas, metalúrgicas e eletroquímicas superiores, intervindo em uma maior vida útil da bateria. (PEIXOTO, 2009; PRENGAMAN, 2001)

Para a aferição da influência do percentual de cada elemento é imprescindível a aplicação de corretas técnicas de análise das ligas de chumbo, buscando resultados assertivos de forma eficiente.

## **METODOLOGIA**

As ligas de chumbo-cálcio-estanho com diferentes percentuais de estanho foram retiradas do processo produtivo da empresa Baterias Pioneiro. As ligas foram fundidas e laminadas através do processo de laminação contínua strip-casting. Alumínio foi adicionado para manter o teor de cálcio da liga constante, reagindo com o oxigênio dissolvido no banho e favorecendo a formação de alumina ( $Al_2O_3$ ) que constitui a escória de banho por conta de sua menor densidade. As fitas foram resfriadas em água e passadas em rolos laminadores até atingirem 0,8 mm de espessura.

### **2.1. Análise de microestrutura**

Devido a maleabilidade do chumbo, o ensaio metalográfico demanda de um extremo cuidado de preparação para obter uma superfície adequada para a realização das micrografias. Após leituras em bibliografias e normas, caracterizou-se um método de preparação das amostras, iniciando através do lixamento utilizando papel abrasivo impregnado com carbetto de silício com granulometria de 320 $\mu$ m, 400  $\mu$ m e 600  $\mu$ m, seguido de polimento mecânico utilizando 0,05  $\mu$ m de alumina, finalizando o processo com polimento químico, através da imersão das amostras em solução de 75 ml de ácido acético e 25 ml de peróxido de hidrogênio. Para a revelação da microestrutura, empregou-se o reagente contendo 9 ml de molibdato de amônio, 15 g de ácido cítrico e 80 ml de água destilada. A captura das imagens foi realizada em um microscópio óptico com lente objetiva de 40X.

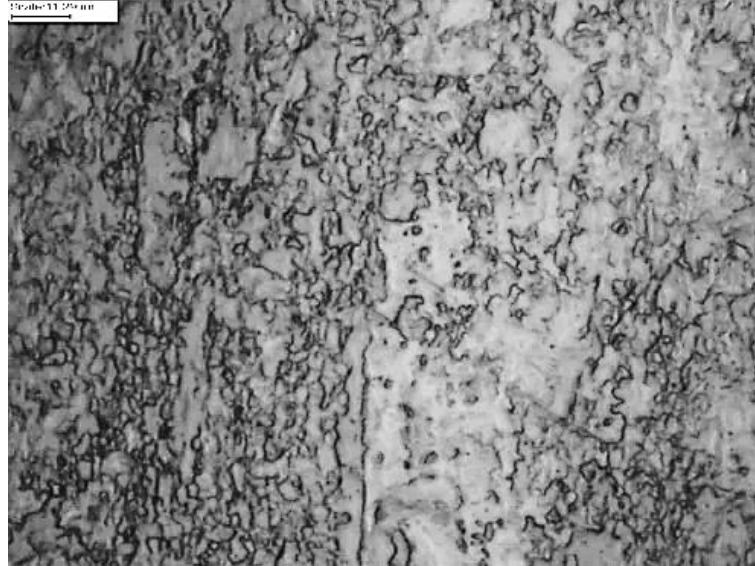
### **2.3 Análise de Dureza**

Foram realizados ensaios de microdureza durante um período de 80 dias, buscando observar o comportamento mecânico das duas ligas. As amostras foram montadas em resinas de embutimento à frio, lixadas e polidas, conforme procedimento padrão da norma ASTM E-384. O ensaio sucedeu-se em um microdurometro Vickers, utilizando uma carga de indentação de 0,098N. Para cada amostra foi realizada a média aritmética de 5 medições.

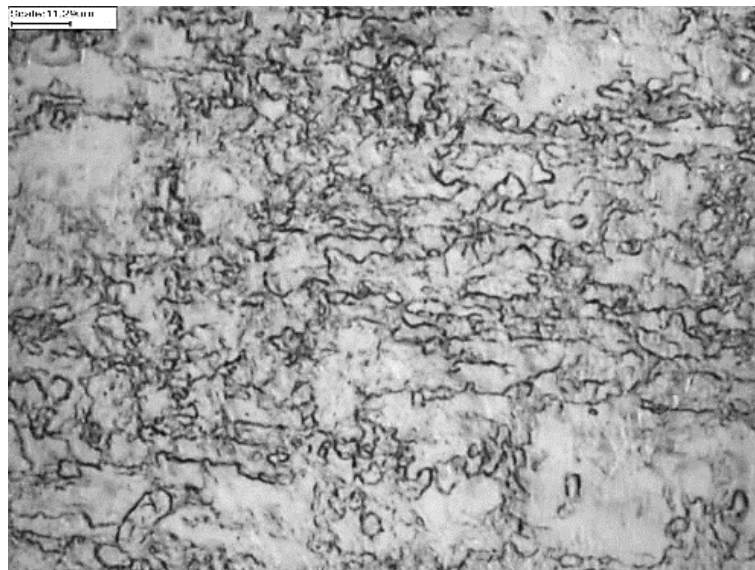
## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3.1 Análise de Microestrutura

Ambas as amostras foram armazenadas em temperatura ambiente por um período de uma semana, a microestrutura de cada fita é apresentada nas figuras 1 e 2.



*Figura 1 - Microestrutura da liga 2, grãos menores com contornos mais serrilhados.*



*Figura 2 - Microestrutura da liga 1, grãos maiores com contornos mais regulares.*

As fotomicrografias de ambas as ligas apresentam grãos puros de chumbo, fornecendo um aspecto claro a microestrutura. O estanho é segregado no contorno dos grãos, favorecendo divergentes precipitações de acordo com seu percentual, à medida que o teor de estanho aumenta, a solubilidade do cálcio diminui, havendo então uma tendência de formação de precipitados, contendo uma pequena quantidade de estanho, precipitados  $Pb_3Ca$  são gerados, conforme aumenta o teor de estanho,  $Pb_3Ca$  é transformado para  $Sn_3Ca$  e  $(PbSn)_3Ca$  que endurecem a matriz de chumbo.

### 3.3 Análise de Dureza

A análise de dureza foi realizada por um período de 80 dias. Os resultados

foram comparados e um gráfico (figura 3) foi plotado para avaliar o comportamento mecânico.

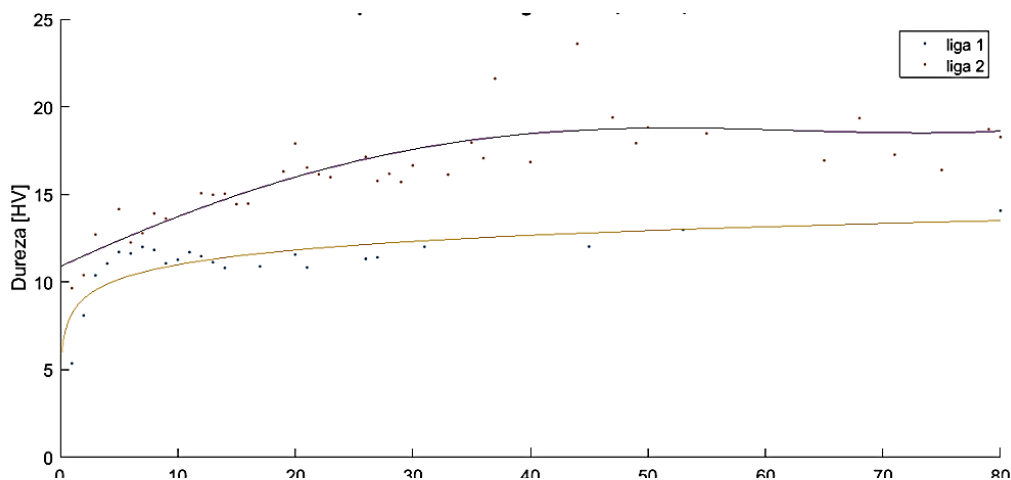


Figura 3 - Comparativo do comportamento da dureza das ligas 1 e 2.

Na liga com menor percentual de estanho (liga 2), a dureza no mesmo dia da fundição foi equivalente a 5 HV<sub>0,01</sub> tendo um crescimento rápido até uma semana após a fundição, exibindo uma dureza de 12 HV<sub>0,01</sub>. Após esse período, a dureza se manteve constante até 80 dias após a fabricação da fita atingindo 13 HV<sub>0,01</sub>, em média.

A liga contendo maior quantidade de estanho apresentou dureza inicial de 10 HV<sub>0,01</sub> e subiu lentamente até 40 dias após a fundição atingindo 17 HV<sub>0,01</sub>. Após esse período as três amostras da liga 2 apresentaram comportamentos semelhantes, alcançando 18 HV<sub>0,01</sub>, em média, no último dia de análise.

Reações de precipitação descontínua caracterizam o aumento gradual da dureza em ligas de chumbo. Em quantidades inferiores de estanho, a tendência é de formação de precipitados Pb<sub>3</sub>Ca. Conforme aumenta o teor de estanho Pb<sub>3</sub>Ca é transformado para Sn<sub>3</sub>Ca e (PbSn)<sub>3</sub>Ca que endurecem a matriz de chumbo. O aprimoramento na dureza em comparação a ligas binárias é explicada pelo fato do composto Sn<sub>3</sub>Ca ser mais estável que Pb<sub>3</sub>Ca.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através de pesquisas na bibliografia corrente, tornou-se possível a caracterização de técnicas para análises de ligas de chumbo, favorecendo o estudo e a melhora nas propriedades morfológicas, mecânicas das grades de baterias, e outrossim, aprimorando sua vida útil.

As técnicas utilizadas na análise do material mostraram-se eficazes, possibilitando a caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cada liga, e da influência do teor de cada elemento de uma maneira assertiva e eficiente, propiciando um aprimoramento nos produtos confeccionados pela empresa.

Desta forma, as análises de dureza e metalografia apresentaram que as características das ligas são fortemente influenciadas pelo percentual de estanho.

A liga 1, com maior percentual de estanho, apresentou grãos maiores e bem definidos, além de mostrar resultados superiores de dureza com um envelhecimento natural lento a partir do dia da fundição.

A liga com quantidades inferiores de estanho apresentou grãos menores e contornos serrilhados, com resultados inferiores de dureza, apresentando um rápido envelhecimento natural na primeira semana e mantendo-se constante no período

restante.

## REFERÊNCIAS

ASM INTERNATIONAL (United States Of America). **ASM Handbook: Metallography and Microstructures**. 9. ed. Ohio: Asm International, 2004. 21 v.

BUI, Nam et al. The tin effect in lead-calcium alloys. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 67, n. 1-2, p.61-67, jul. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(97\)02497-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(97)02497-x).

DE OLIVEIRA, Claudeir S.; LIMA, Emmanuel P.R.; DE SANTANA, José R.S., 14., 2000, São Pedro. **Efeito do teor de cálcio no comportamento à corrosão da liga pb-ca-sn-al-ag para grades positivas de bateria automotivas**. São Pedro: [s.n], 2000. 12 p.

LAKSHMI, C.s.; MANDERS, J.e.; RICE, D.m.. Structure and properties of lead–calcium–tin alloys for battery grids. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.23-29, maio 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(98\)00018-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(98)00018-4).

MAY, Geoffrey J.; DAVIDSON, Alistair; MONAHOV, Boris. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal Of Energy Storage**, [s.l.], v. 15, p.145-157, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.

PEIXOTO, Leandro C.; OSÓRIO, Wislei R.; GARCIA, Amauri. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb–1wt%Sn alloy for lead-acid battery components. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 192, n. 2, p.724-729, 15 jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.081>.

PRENGAMAN, R.david. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 95, n. 1-2, p.224-233, mar. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(00\)00620-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(00)00620-0).

PRENGAMAN, R. David. The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 67, n. 1-2, p.267-278, jul. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(97\)02512-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(97)02512-3).

ROCCA, E.; BOURGUIGNON, G.; STEINMETZ, J.. Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 161, n. 1, p.666-675, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.140>.

ROSSI, F. et al. Influence of the cooling rate on the ageing of lead–calcium alloys. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 188, n. 1, p.296-300, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.049>.

WESOŁOWSKI, J. et al. Microstructure and properties of Pb-Ca grade alloys for starting battery grids. **Metalurgija**, [s.l.], v. 55, n. 1, p.29-32, 2016