



Universidade do Porto

**FEUP** Faculdade de Engenharia

Licenciatura em Engenharia Metalúrgica e de Materiais



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Social Europeu



## RELATÓRIO DE ESTÁGIO



# Caracterização Microestrutural de Alguns Componentes das Baterias de Arranque

Orientador, A.A.Silva  
Eng. Fernando Azevedo

Supervisor, FEUP  
Prof. Luís Filipe Malheiros

José Henrique da Silva Pereira  
15 Julho 2005

669(047.3)  
LEMM 2005/PERj



Universidade do Porto

**FEUP** Faculdade de Engenharia

Licenciatura em Engenharia Metalúrgica e de Materiais



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Social Europeu



## RELATÓRIO DE ESTÁGIO



# Caracterização Microestrutural de Alguns Componentes das Baterias de Arranque

Orientador, A.A.Silva  
Eng. Fernando Azevedo

Supervisor, FEUP  
Prof. Luís Filipe Malheiros

José Henrique da Silva Pereira  
15 Julho 2005

669 (047.3) / LETH 2005 / PER J

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	87316
CDU	
Data	25 / 04 / 2007

## **Agradecimentos:**

A minha sincera gratidão e apreço aos Exmos. (as) Srs. (as):

Prof. Luís Filipe Malheiros, FEUP  
Eng. Fernando Azevedo, A.A.Silva  
Eng. Bruno Rodrigues, A.A.Silva  
Eng. Ricardo Marinheiro, A.A.Silva  
Pedro Reis, A.A.Silva  
Marciano Paço, A.A.Silva  
Manuel Valinhas, A.A.Silva  
Cândida Rodrigues, A.A.Silva  
Felicidade Bringuel, A.A.Silva  
Helena Reis, A.A.Silva  
Luís Dias, A.A.Silva  
António Ramos, A.A.Silva  
Alfredo Vicente, A.A.Silva  
José Domingos, A.A.Silva  
Dr. Carlos Sá, CEMUP  
Dra. Daniela, CEMUP  
Dr. Jorge Ferreira, IGM  
Dra. Sónia Eugénio, IST  
Dra. Maria Paramês, FCUL

Ao prodep III,  
O apoio financeiro prestado através da atribuição de uma bolsa de formação.

Por último, ao DEMM da FEUP e à A.A.Silva,  
Muito obrigado pela oportunidade!

*A A.A. Silva,*

A empresa A.A.Silva, detentora da marca AUTOSIL, é uma das principais empresas de fabrico de acumuladores eléctricos (chumbo ácido) em Portugal. Com sede em Paço de Arcos e agentes por toda a Península Ibérica, fabrica e revende baterias de Arranque (6V e 12V) e Industriais (tracção, estacionárias, UPS), tendo como principais preocupações a Qualidade e a Actualização Tecnológica.

Com uma produção de 600 mil baterias/ano, estas são inteiramente concebidas, fabricadas e testadas nas instalações da empresa. Os meios de produção foram sendo gradualmente modernizados, desde os tempos em que a maior parte dos recursos tinha um carácter artesanal até aos dias de hoje em que foram sendo introduzidas novas tecnologias de automação e controlo que permitiram aumentos substanciais de produtividade, garantia de conformidade dos produtos e melhores condições de trabalho.

## **Resumo:**

O presente trabalho foi desenvolvido quase na sua íntegra nas instalações fabris da A.A.Silva, no seguimento do trabalho de índole teórica levado a efeito durante o primeiro semestre, no âmbito da disciplina de Seminário.

O estágio incidu essencialmente em três componentes:

- Caracterização do envelhecimento natural e artificial de grelhas aplicado na empresa e determinação do tempo de envelhecimento mínimo que cada liga necessita para poder ser empastada;
- Caracterização dos processos de cura tribásico e tetrabásico utilizados;
- Realização e caracterização de um novo tipo de cura tribásica com uma duração inferior à actualmente utilizada.

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Materiais e tratamentos térmicos .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Composição e produção das grelhas .....	3
2.1.2. Envelhecimento das grelhas.....	3
2.1.3. Preparação da mistura PbO+Pb .....	4
2.1.4. Preparação da massa .....	4
2.1.5. Cura das placas .....	4
2.1.6. Formação das baterias .....	6
<b>2.2. Caracterização .....</b>	<b>6</b>
2.2.1. Grelhas .....	6
2.2.2. Placas .....	6
2.2.3. Ensaio Eléctricos .....	7
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>3.1. Caracterização das grelhas .....</b>	<b>8</b>
3.1.1. Microestruturas .....	8
3.1.2. Envelhecimento.....	9
<b>3.2. Caracterização das placas .....</b>	<b>13</b>
3.2.1. Cura tribásica .....	13
3.2.2. Cura tetrabásica .....	15
3.2.3. Análise de uma placa com cura tribásica ineficaz .....	16
<b>3.3. Cura tribásica experimental.....</b>	<b>18</b>
3.3.1. Parâmetros de fabrico .....	18
3.3.2. Cura tribásica .....	18
3.3.3. Formação .....	22
3.3.4. Ensaio eléctricos.....	24
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>28</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>30</b>
<b>6. ANEXOS .....</b>	<b>31</b>
<b>Anexo I: Carta de registo da temperatura e humidade da cura experimental .....</b>	<b>31</b>
<b>Anexo II: Aspectos relevantes da Norma EN 50342+A1 de Setembro de 2002.....</b>	<b>31</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos constituintes essenciais de uma bateria são as suas grelhas, as quais suportam mecanicamente a matéria activa e conduzem electricidade entre esta e os terminais da bateria.

As ligas tradicionalmente utilizadas no fabrico de baterias de chumbo-ácido alternam entre as ligas de Pb-Sb-Sn e Pb-Ca-Sn, tendo este último sistema uma crescente aplicação graças à ausência de manutenção da bateria <sup>[1]</sup>.

As ligas contendo antimónio com teores inferiores a 3,45% e ligas de cálcio até 0,10% são passíveis de serem envelhecidas à temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas, sendo este mecanismo responsável pela variação da resistência e dureza da liga ao longo do tempo. Estas ligas, após serem arrefecidas rapidamente, ficam com uma matriz sobressaturada e endurecem graças à precipitação de uma segunda fase. No entanto, ambas as ligas começam a perder propriedades ao fim de um determinado período de tempo devido ao fenómeno de sobreenvelhecimento <sup>[2]</sup>.

Nas ligas Pb-Sb-Sn pode ocorrer a precipitação de Sb, SbSn ou Sn, tudo dependendo da composição da liga. As ligas vazadas apresentam uma estrutura dendrítica com segregação na fronteira. A segregação reduz a sobressaturação da matriz e o endurecimento da liga quando o teor de antimónio é baixo ( $Sb \leq 1$ ). A adição de estanho reduz a segregação e aumenta o endurecimento <sup>[3]</sup>.

No caso das ligas do sistema Pb-Ca-Sn, o processo de endurecimento é dependente da relação mássica Sn/Ca. Numa liga com relação inferior a 9, o endurecimento ocorre rápida e descontinuamente com a formação de precipitados de  $Pb_3Ca$ . Por sua vez, as ligas com relações superiores a 9 apresentam inicialmente um período de incubação, seguido de uma rápida e contínua precipitação do composto  $(PbSn)_3Ca$  mais estável que o  $Pb_3Ca$  <sup>[4],[5]</sup>.

Comparando os dois sistemas de ligas, as ligas do sistema Pb-Sb-Sn possuem propriedades mecânicas iniciais superiores, que são superadas pelas ligas do sistema Pb-Ca-Sn ao fim de algum tempo <sup>[2]</sup>.

Outro dos componentes de elevada importância reside na estrutura e composição da matéria-activa negativa (Pb esponjoso) e positiva ( $PbO_2$ ) assim como a interface matéria-activa/grelha, que influenciam o desempenho e atributos da bateria de chumbo-ácido. Por sua vez, as propriedades da matéria-activa são influenciadas pelos seus precursores. O material base (chumbo de elevada pureza) é moído num moinho de bolas e parcialmente oxidado a  $PbO$ , obtendo-se assim uma mistura de finas partículas de 70% $PbO$ /30% $Pb$  <sup>[1]</sup>.



À mistura PbO/Pb são posteriormente adicionadas quantidades pré-determinadas de água, ácido sulfúrico e aditivos num misturador mecânico, convertendo-se o PbO em sulfatos de chumbo básicos <sup>[6]</sup>, a saber:

- monobásico,  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$  (1BS);
- tribásico,  $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3BS);
- tetrabásico,  $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (4BS).

Durante a mistura a temperatura da pasta torna-se crítica em termos de desenvolvimento da morfologia e da composição do material activo requerido. Picos de temperatura inferiores a 65°C resultam na formação preferencial de 3BS enquanto que, para temperaturas superiores a 80°C, predomina a formação de 4BS. Para picos entre 65 e 80°C, ocorre a formação simultânea de 3BS e de 4BS <sup>[6]</sup>.

A etapa seguinte consiste no processo de cura, que permite tornar a pasta numa massa coesa e porosa, e ajudar a criar uma ligação entre a pasta e a grelha. Podem ser usados diversos processos de cura para os óxidos de chumbo, dependendo da formulação da pasta e do uso pretendido para a bateria <sup>[1]</sup>.

Tal como na f mistura PbO/Pb +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , uma massa 3BS pode ser convertida numa 4BS se a cura for realizada a temperaturas superiores a 80°C. Numa cura tribásica (cura 3BS) a temperatura deve ser inferior a 60°C. Durante o processo de cura ocorre a oxidação do chumbo residual, formação da camada de corrosão na interface grelha/massa assim como o crescimento dos sulfatos de chumbo básicos. Nestas reacções intervêm moléculas de água, razão pela qual em ambos os tipos de cura (tribásica e tetrabásica) a humidade relativa deva-se situar perto dos 100%, para compensar p consumo de água da massa <sup>[7]</sup>.

Após a etapa de cura, as baterias são montadas com 6 elementos de n placas positivas com separador alternadas com n-1 placas negativas, preenchidas com uma solução de ácido sulfúrico e carregadas electricamente formando a matéria activa negativa (Pb com uma estrutura esponjosa) e positiva ( $\text{PbO}_2$ ) <sup>[1]</sup>.

São possíveis a realização de vários ensaios eléctricos e de acordo com diversas normas (DIN, IEC, EN). Os testes mais usuais são os ensaios de descarga rápida, capacidade e ciclos.

## 2. DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

### 2.1. Materiais e tratamentos térmicos

#### 2.1.1. Composição e produção das grelhas

Foram analisadas as três ligas de chumbo actualmente utilizadas com a seguinte designação industrial e elementos de liga:

Tabela 1 – Designação e elementos de liga do sistema de ligas analisadas.

Designação	Elemento de liga principal	2º elemento de liga	$r = \frac{\text{Sn}}{\text{Ca}}$	Outros
LGA	Sb	Sn	-	As; Se; Cu
LGC	Ca	Sn	3	Al
LGC2	Ca	Sn	8	Al

As grelhas contendo antimónio foram obtidas por vazamento por gravidade numa máquina *Winkel*. A liga foi aquecida entre 454 e 482°C e vazada a uma temperatura compreendida entre 482 e 538°C em coquilhas metálicas mantidas a 160°C.

As grelhas contendo cálcio foram vazadas igualmente por gravidade numa máquina *Wirtz modelo 40C*. As duas ligas de cálcio foram fundidas num cadinho entre 482 e 510°C e vazadas entre 482 e 538°C em coquilhas metálicas mantidas a 180°C.

As coquilhas foram previamente pulverizadas com uma suspensão de cortiça. As grelhas foram arrefecidas ao ar após vazamento.

#### 2.1.2. Envelhecimento das grelhas

Os três sistemas de grelhas foram envelhecidos em conjunto segundo as mesmas condições experimentais. Foram realizados dois tipos de envelhecimento: natural (grelha G56B) e artificial (grelha G58B).

O envelhecimento natural foi realizado na sala destinada ao armazenamento de grelhas, à temperatura e humidade ambientes. A amostragem utilizada iniciou-se ao fim de meio-dia, prosseguindo com um factor geométrico igual a 2 até uma duração máxima de 128 dias.

O envelhecimento artificial foi realizado numa estufa *Aralab modelo Fitoclima 3000edtu*. Esta operou à temperatura de 90°C e humidade relativa de 99%. A primeira amostra foi retirada passados 4 min e a última ao fim de 512 min, recorrendo a uma progressão geométrica de factor 2.

As amostras foram imediatamente arrefecidas e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 0°C até posterior caracterização.

### 2.1.3. Preparação da mistura PbO+Pb

A produção da mistura PbO + Pb foi realizada num moinho de bolas “*Shimadzu*” da *Sovema modelo T14*. Cilindros pré-fundidos a partir de lingotes de chumbo puro eram reduzidas a finas partículas e oxidados entre 117 e 125°C. A carga do moinho era de 5100 ± 20kg com controlo automático da carga e insuflação de ar a 1atm e temperatura ambiente. O tempo de permanência das partículas de óxido era controlado por um parafuso sem-fim que as seleccionava em função da sua dimensão, com uma depressão de 65-72 mbar. As partículas eram posteriormente filtradas em filtros de mangas e armazenadas em silos.

### 2.1.4. Preparação da massa

Introduziram-se quantidades previamente definidas de água desmineralizada (mais expansores no caso da massa negativa) e de óxido num misturador *Urânio* da *Sovema*. Ao fim de 3 a 5 min de mistura, adicionou-se fibra de poliéster e o restante óxido. Misturou-se novamente durante 1 a 2 min e introduziu-se o ácido sulfúrico. A temperatura máxima atingida durante a preparação da massa situou-se entre os 52 e os 60°C.

### 2.1.5. Cura das placas

Foram analisadas dois tipos de cura: tribásica nas massas positiva e negativa (grelhas LGA), e tetrabásica na massa positiva (grelha LGC2). O tipo de grelha utilizado em todas as placas foi o G58B

A cura tribásica foi efectuada numa estufa *OSI* da *Oven Systems*. A cura tetrabásica foi efectuada na estufa *Aralab modelo Fitoclima 3000edtu* (conversão dos cristais de 3BS em 4BS) e após término desta reencaminhada para a estufa *OSI* para completar a cura (crescimento dos cristais 4BS) como mostra a Fig. 1.

O valor pré-estabelecido da temperatura durante a primeira etapa de cura da estufa *OSI* (20°C) serve somente como controlador do valor da temperatura máxima. De facto, a temperatura real durante este passo era influenciada pelo calor libertado pelas reacções exotérmicas do processo de cura (ver Anexo I).

As massas não tiveram todas o mesmo tempo de cura, sendo introduzidas na estufa à medida que o estrado onde se encontravam era acabado. O tempo de cura efectiva de cada massa é apresentado na Tabela 2.

Foi também realizada uma cura experimental tribásica (grelha LGA do tipo G56A) com aproximadamente menos 15% de placas por estrado, em 2 massas positivas P1 e P2, e 2 massas negativas N1 e N2, segundo o programa da Fig. 2. Para avaliação da eficiência do programa de cura foram montadas 9 baterias com 6 elementos de 8 placas positivas alternadas com 7 placas negativas de acordo com as massas da Fig. 2.

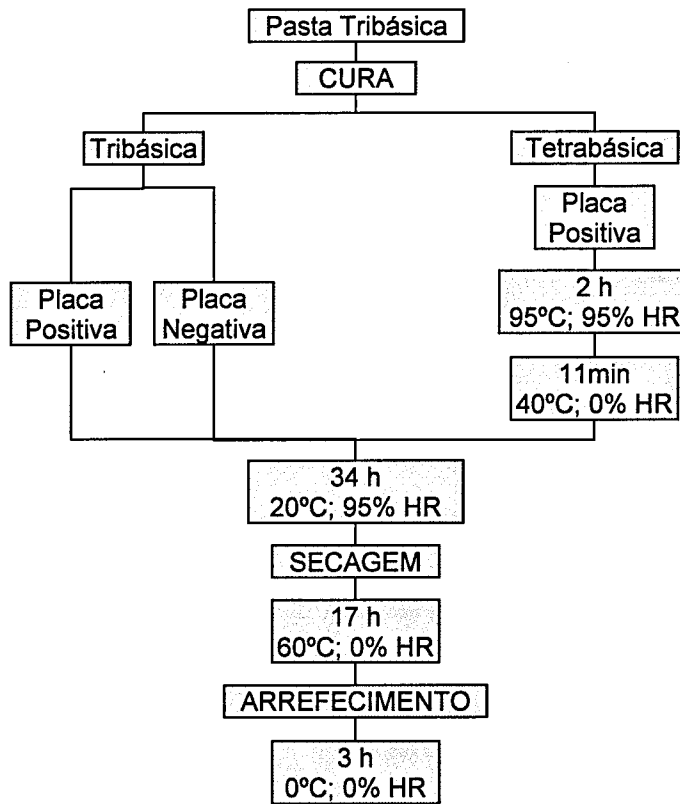


Figura 1 – Diagrama dos programas de cura 3BS e 4BS.

Tabela 2 – Tempo de cura aplicado em cada tipo de massa.

Massa	Tribásica positiva	Tribásica negativa	Tetrabásica positiva	N1	N2	P1	P2
Duração (hh:mm)	14:55	31:30	16:10	18:45	14:52	14:01	12:00

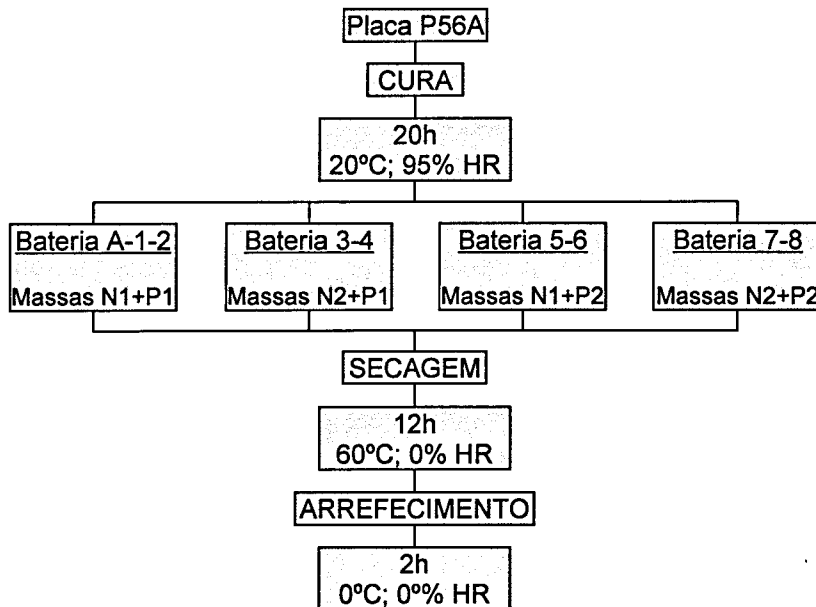


Figura 2 – Diagrama do programa de cura 3BS experimental.

### 2.1.6. Formação das baterias

A carga inicial das 9 baterias experimentais foi realizada num equipamento de carga CAF 25 durante 28h23min num total de 304Ah. Esta foi realizada em três etapas: 9h42min a 10,2A; 13h40min a 13,2A e 5h a 4,8A.

## 2.2. Caracterização

### 2.2.1. Grelhas

Os ensaios de dureza das diferentes grelhas foram efectuados num durímetro microvickers *Shimadzu modelo M* através da aplicação de uma força de ensaio de 1Kgf durante 30 segundos. Os parâmetros foram escolhidos de acordo com a norma EN ISO 6507. Para a medição das diagonais utilizou-se um microscópio *Carl Zeiss modelo Axiotech 100HD* com uma ocular graduada na ampliação de 200x. A dureza de cada grelha foi obtida a partir da média de 8 indentações sobre 4 amostras. As amostras foram previamente desbastadas e polidas em lixas de SiC até 4000 mesh.

Após a medição da dureza, algumas amostras foram preparadas para observação ao microscópio óptico, pelo foram polidas numa suspensão de alumina em panos de 1 $\mu$ m, seguindo-se uma sequência de ataques com os reagentes indicados na Tabela 3 em conjunto com polimento. A observação das microestruturas foi efectuada num microscópio óptico *Carl Zeiss modelo Axioplan* e registada através do software *PAQI*.

Tabela 3 – Reagentes de ataque utilizados na metalografia das grelhas de chumbo

Liga	Composição
LGA	10 partes CH <sub>3</sub> COOH (glacial) 1 parte H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)
LGC LGC2	3 partes CH <sub>3</sub> COOH (glacial) 1 parte H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)

### 2.2.2. Placas

Foi retirada uma amostra das massas tribásica positiva e negativa e de uma tetrabásica positiva. Para a identificação das fases presentes em cada amostra utilizou-se um difractómetro de raios-X *Siemens Kristalloflex* com radiação CuK $\alpha$ . Com recurso a um programa específico para baterias, foi quantificada de forma aproximada as principais fases presentes nas pastas através da interpretação dos picos do respectivo difractograma. O Pb livre presente nas pastas foi também quantificado por precipitação com uma solução de NaOH e manitol e hidrazina diclorídica.

Para caracterizar a estrutura das diversas massas foram analisadas amostras das mesmas massas usadas em XRD num microscópio electrónico de varrimento *JEOL JSM-6301F* com tensão de aceleração de 15kV.

As fotomicrografias foram realizadas sobre a superfície de fractura de 2 alvéolos de cada massa, as quais foram previamente recobertas com Ouro num equipamento *JEOL JFC 1100*.

Foi efectuado o mesmo procedimento de caracterização em SEM e XRD nas massas curadas N1, N2, P1 e P2 assim como nas massas formadas N1 e P1 da bateria A.

Foi ainda observado em SEM a estrutura e morfologia das massas N2 e P1 da bateria 3 e N1 e P2 da bateria 6 após a realização dos ensaios eléctricos.

### 2.2.3. Ensaios Eléctricos

Nas baterias 1 a 8 foi efectuado um ensaio de descarga rápida sem preparação seguido de 3 sequências de ensaios de capacidade  $C_{20}$  alternados com ensaios de descarga rápida segundo a norma EN 50342+A1 de Setembro de 2002 (ver Anexo II).

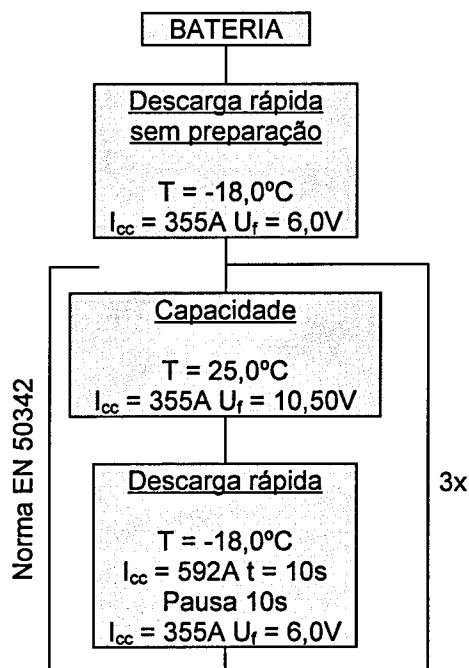


Figura 3 – Diagrama dos ensaios eléctricos realizados

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização das grelhas

##### 3.1.1. Microestruturas

As microestruturas das grelhas LGA, LGC e LGC2 no estado bruto de vazamento estão apresentadas nas Figs. 4 e 5.

Foram também analisadas amostras de grelhas ao fim de 64 dias de envelhecimento à temperatura e humidade ambiente, mas estas não evidenciavam diferenças microestruturais relevantes, razão pela qual não são apresentadas.

A liga Pb-Sb-Sn apresenta uma estrutura dendrítica tendo sido detectado uma segregação de antimónio nas interfaces. É possível observar que as microestruturas da zona da patilha, armadura e filete, as quais sofreram leis de arrefecimento diferentes, não apresentam diferenças microestruturais significativas.



Figura 4 – Microestruturas relativas ao estado bruto de vazamento da grelha LGA: (a) patilha; (b) armadura; (c) filete

Em relação às ligas Pb-Ca-Sn (LGC e LGC2) também as diferentes zonas da grelha apresentam microestruturas semelhantes. No entanto, foi possível evidenciar as fronteiras de grão destas ligas (Figs. 5 e 6).

As ligas contendo cálcio são constituídas por grãos grosseiros que variam desde 30 $\mu$ m até 350 $\mu$ m de diâmetro no caso de LGC, e desde 40 $\mu$ m a 400 $\mu$ m de diâmetro para as ligas de LGC2.

Dado a relação mássica  $r = \text{Sn}/\text{Ca}$  na liga LGC2 ( $r = 8$ ) ser muito superior à da Liga LGC ( $r = 3$ ) seria de esperar diferenças de tamanho de grão mais significativas. No entanto, em ambas as ligas o grão é bastante grosseiro o que pode conduzir a graves problemas de corrosão por penetração.

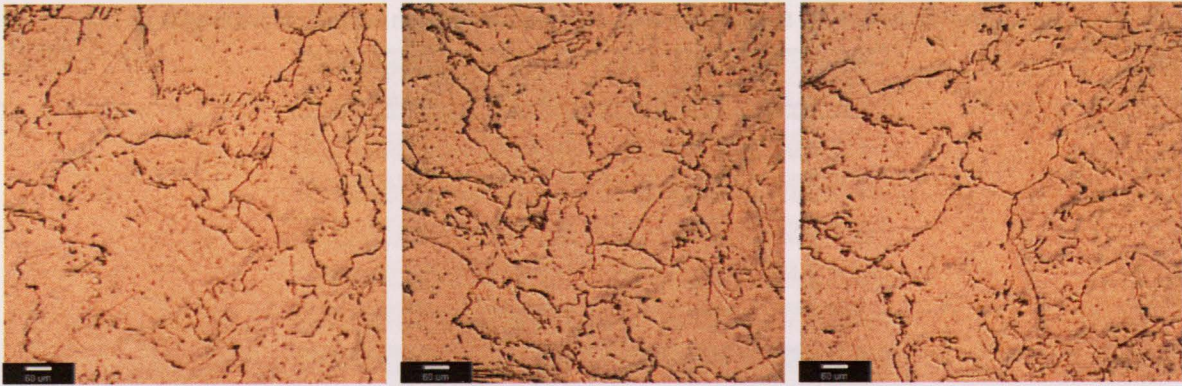


Figura 5 – Microestruturas relativas ao estado bruto de vazamento da grelha LGC: (a) patilha; (b) armadura; (c) filete

Comparando ainda as ligas LGC e LGC2, observa-se que, nesta última, as fronteiras de grão são mais regulares que as da primeira que apresenta grãos com fronteiras “dentadas” típicas de ligas com baixa relação mássica Sn/Ca.

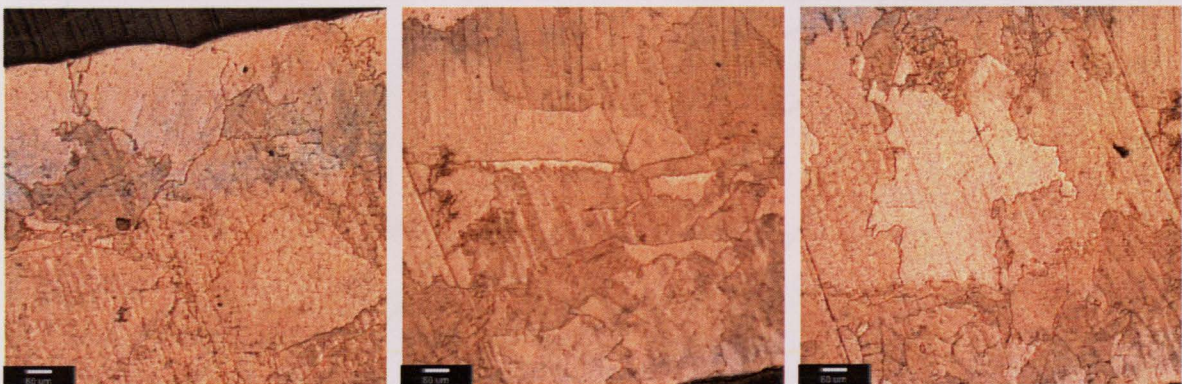


Figura 6 – Microestruturas relativas ao estado bruto de vazamento da grelha LGC2: (a) patilha; (b) armadura; (c) filete

### 3.1.2. Envelhecimento

As curvas relativas ao envelhecimento natural e artificial das ligas LGA, LGC e LGC2 são apresentadas nas Figs. 7 e 8. É possível constatar que a dureza das grelhas no estado bruto de vazamento varia consoante o tipo de liga.

A liga LGA possui uma dureza inicial intermédia (12HV), atingindo o pico de dureza mais baixo de todas as ligas (18HV no envelhecimento natural e 19HV no artificial).

Nesta liga, embora no envelhecimento artificial não se tenha atingido um patamar de dureza não é de esperar que esta continue a endurecer, visto não se ter ultrapassado, nesta liga e noutras de composição química e condições de envelhecimento semelhantes o valor 19HV para a dureza máxima.



Tabela 4 – Dureza média das grelhas envelhecidas à temperatura ambiente.

Tempo (dias)	HV 1/30		
	LGA	LGC	LGC2
0,1	12 ± 0,4	13 ± 0,4	10 ± 0,3
0,5	13 ± 0,8	14 ± 0,9	11 ± 0,6
1	14 ± 0,5	15 ± 0,8	12 ± 0,6
2	15 ± 0,5	16 ± 0,9	14 ± 0,6
4	15 ± 0,5	17 ± 1,0	17 ± 0,6
8	16 ± 0,6	17 ± 0,9	19 ± 0,6
16	17 ± 0,6	17 ± 0,6	20 ± 1,1
32	18 ± 0,6	18 ± 0,6	20 ± 0,8
64	18 ± 0,5	19 ± 0,8	21 ± 0,5
128	18 ± 0,5	19 ± 0,4	21 ± 1,0

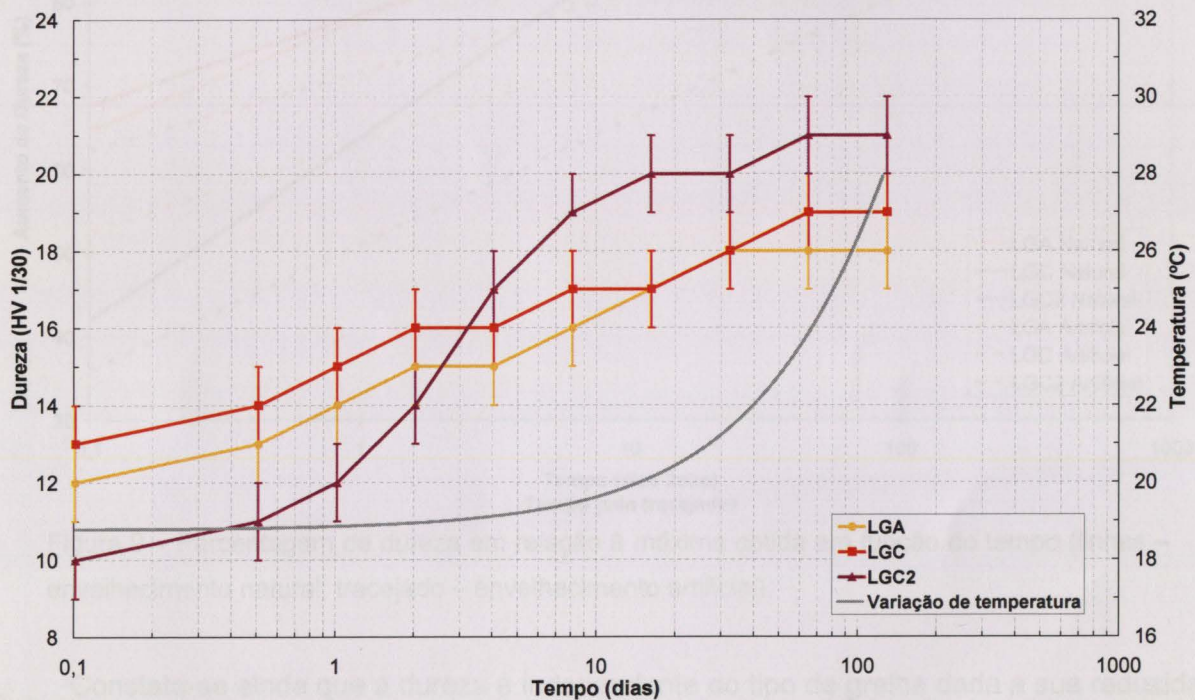


Figura 7 – Gráfico representativo da variação da dureza em função do tempo das grelhas envelhecidas à temperatura ambiente.

Em relação às duas ligas contendo cálcio, verifica-se que a liga LGC possui a dureza inicial mais elevada (13HV) ligeiramente superior à da liga de LGA, e a liga LGC2 apresenta uma dureza no estado bruto de vazamento muito baixa (10HV), facto que torna as grelhas desta liga demasiado macias, dificultando as operações de manuseamento subsequentes.

Constata-se então que o aumento cerca de 3 vezes do teor de Sn na liga LGC2 ( $r = 8$ ) em relação à liga LGC ( $r = 3$ ) provoca um endurecimento superior, muito embora com uma cinética inicial mais lenta. Este facto era esperado dado o endurecimento destas ligas ser determinado pela relação  $r = \text{Sn}/\text{Ca}$  da liga. No caso de LGC observa-se um endurecimento

aproximadamente 5,5 dias para atingir o mesmo nível de dureza. No entanto 80% da dureza máxima correspondem a aproximadamente 15HV para as ligas LGA e LGC e 17HV para a liga LGC2.

No caso de as grelhas serem envelhecidas artificialmente, considerando novamente como referência 80% de dureza máxima, a liga LGC demora menos tempo a atingir esse nível de dureza (8min para 16HV) enquanto que a liga LGA demora cerca de 40min para uma dureza perto de 15HV. A liga LGC2 continua a ser a mais lenta a endurecer (80min  $\approx$ 17HV) no entanto, é a que permite atingir valores de dureza mais elevados.

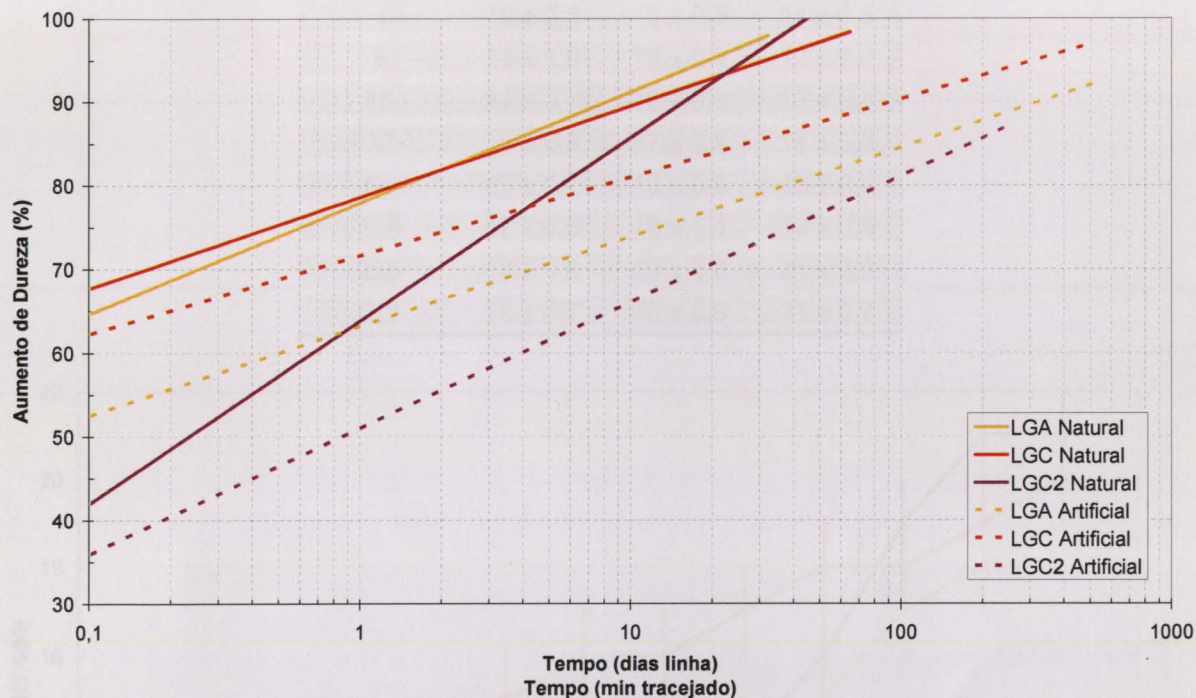


Figura 9 – Percentagem de dureza em relação à máxima obtida em função do tempo (linhas – envelhecimento natural; tracejado – envelhecimento artificial).

Constata-se ainda que a dureza é independente do tipo de grelha dada a sua reduzida espessura. No envelhecimento natural, foi utilizada a grelha G56B com uma espessura de  $\approx$ 1,35mm, e no artificial, a grelha G58B de espessura próxima de 1,30mm, as quais possuíam durezas iniciais iguais. Foi também analisada a grelha G7 com uma espessura de  $\approx$ 1,90mm envelhecida naturalmente durante 32 dias segundo as mesmas condições que a grelha G56B tendo-se obtido valores de durezas similares.

De referir que, durante o envelhecimento natural, as grelhas não sofreram sempre as mesmas condições pois tais encontravam-se no armazém de grelhas envelhecendo à temperatura a que se encontrava a sala. A variação da temperatura na Fig. 7 representa um ajuste da temperatura medida por volta das 16h com 2 a 3 dias de intervalo ao longo do envelhecimento. Não foi registada a temperatura durante a noite de forma contínua, no

similar ao das ligas Pb-Ca com a formação de precipitados de  $Pb_3Ca$  e segundo uma cinética mais rápida. Em relação à liga LGC2 verificou-se um período de incubação inicial seguido de uma rápida formação de precipitados  $(PbSn)_3Ca$  que sendo mais estáveis que os de  $Pb_3Ca$ , promovem um endurecimento superior.

Tabela 5 – Dureza média das grelhas envelhecidas à temperatura de 90°C e 99% de humidade.

Tempo (min)	HV 1/30		
	LGA	LGC	LGC2
0,1	12 ± 0,4	13 ± 0,4	10 ± 0,3
4	12 ± 0,5	15 ± 0,5	11 ± 0,5
8	13 ± 1,0	16 ± 0,9	12 ± 0,4
16	13 ± 0,7	16 ± 0,6	13 ± 0,5
32	14 ± 0,3	17 ± 0,8	14 ± 0,8
64	15 ± 0,7	18 ± 0,9	16 ± 0,4
128	17 ± 0,6	18 ± 1,4	19 ± 0,5
256	18 ± 0,8	19 ± 0,5	21 ± 0,9
512	19 ± 0,7	20 ± 0,6	21 ± 0,7

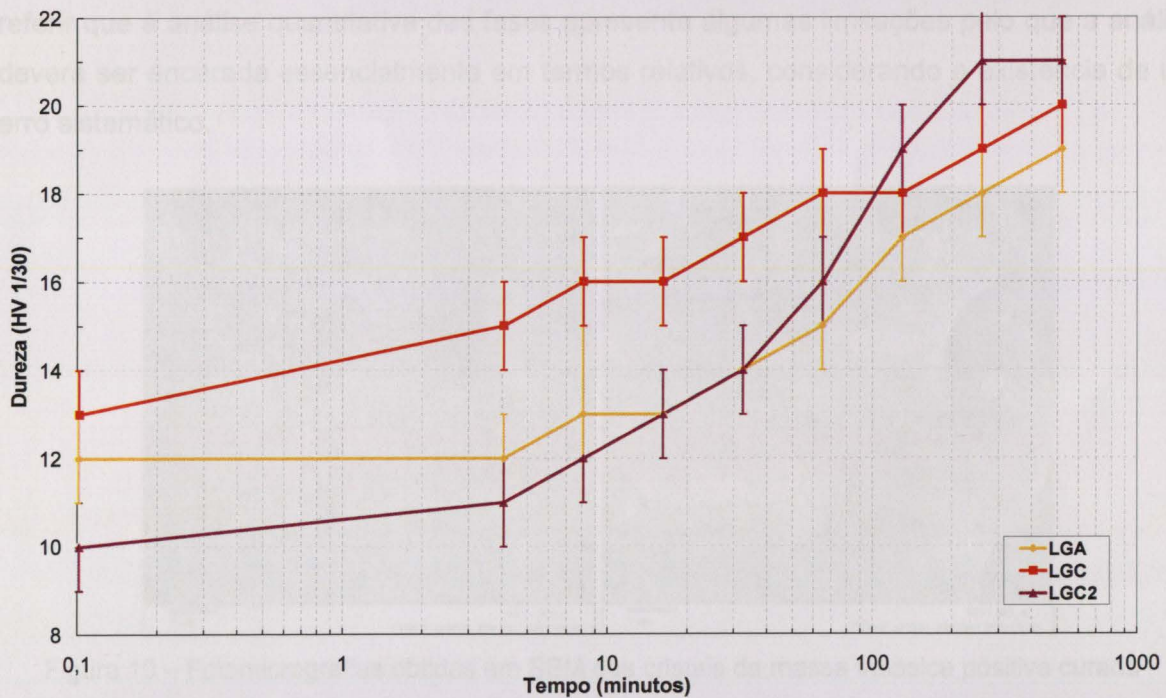


Figura 8 – Gráfico representativo da variação da dureza em função do tempo das grelhas envelhecidas à temperatura de 90°C e 99% de humidade.

Analisando a Fig. 9 que representa o aumento de dureza que cada liga atingiu ao longo do tempo em relação à dureza máxima obtida, verifica-se que a variação do envelhecimento difere das condições deste para a mesma liga.

No envelhecimento natural verifica-se que as ligas LGA e LGC demoram cerca de 1,5 dias a atingir 80% da sua dureza máxima enquanto que a liga LGC2 necessita de

entanto devido à próxima localização das estufas a temperatura nunca era muito inferior à medida durante o dia. Foi medida ocasionalmente a temperatura mínima atingida numa noite e esta registou menos 5°C que durante a medição do dia seguinte.

### 3.2. Caracterização das placas

#### 3.2.1. Cura tribásica

Analisando os difractogramas das massas tribásica positiva e negativa (Fig. 12) é possível identificar a presença de três fases:  $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3BS),  $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (4BS) e  $\alpha\text{-PbO}$ . Estes revelaram ainda que a massa positiva apresenta picos de 3BS e de  $\alpha\text{-PbO}$  de maior e menor intensidade respectivamente que a massa negativa, o que seria de esperar uma vez que a formulação da massa positiva possui maior quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que a negativa. Este facto foi confirmado quer pela quantificação das fases (Fig. 13) quer pela observação das fotomicrografias (Fig. 10 e 11). De facto foi quantificado mais 6% de 3BS e menos 9% de  $\alpha\text{-PbO}$  na massa positiva do que na negativa. No entanto deve-se referir que a análise quantitativa das fases apresenta algumas limitações pelo que a análise deverá ser encarada essencialmente em termos relativos, considerando a existência de um erro sistemático.

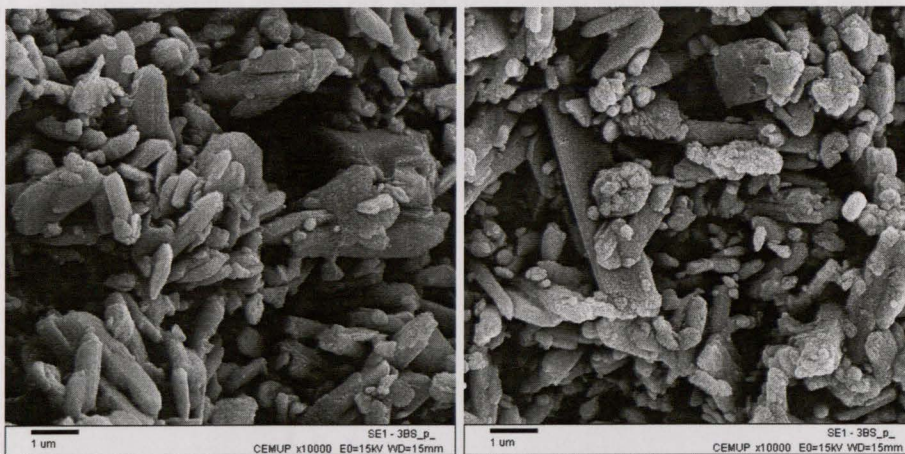


Figura 10 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais da massa tribásica positiva curada

Embora a cura tenha sido realizada a uma temperatura inferior a 65°C (para inibir a formação de 4BS) é possível observar em ambas as pastas a existência de 5 picos de baixa intensidade característicos de 4BS com uma percentagem de 9% na positiva e 4% na negativa. Deste modo recorrendo à observação das fotomicrografias deduz-se os cristais de maiores dimensões são de 4BS.

Analisando a Tabela 6, constata-se que os cristais 3BS da massa tribásica positiva têm um comprimento médio de  $1,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$ , sendo uma décima superior ao da massa negativa ( $0,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$ ). Tendo em conta a Fig. 16 verifica-se que a probabilidade de os cristais de ambas as massas possuírem um comprimento entre  $0,7$  e  $1,2 \mu\text{m}$  é superior a 60%, caindo para 10% a probabilidade de os comprimentos serem superiores a  $2 \mu\text{m}$ . Com base neste facto e na visualização das fotomicrografias deduz-se que a cura das massas tribásicas positiva e negativa não produz diferenças relevantes entre si, obtendo-se cristais 3BS de reduzida dimensão com alguns cristais 4BS de dimensão bastante superior espalhados pela massa.

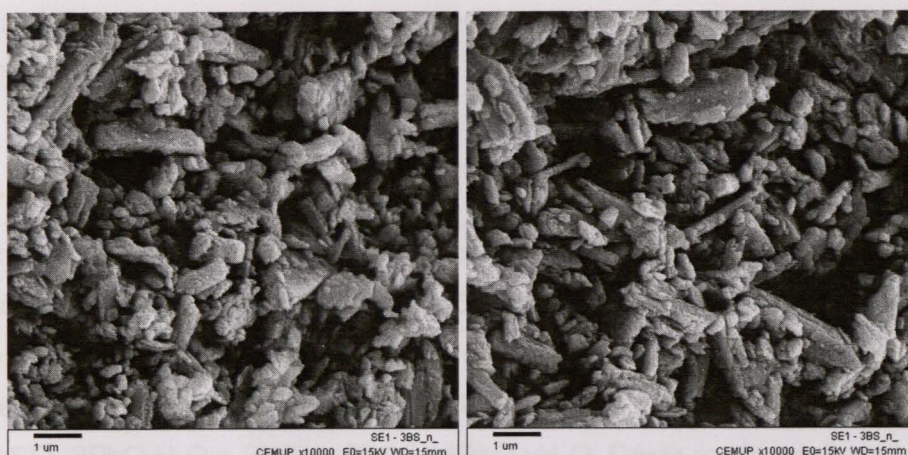


Figura 11 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais da massa tribásica negativa curada

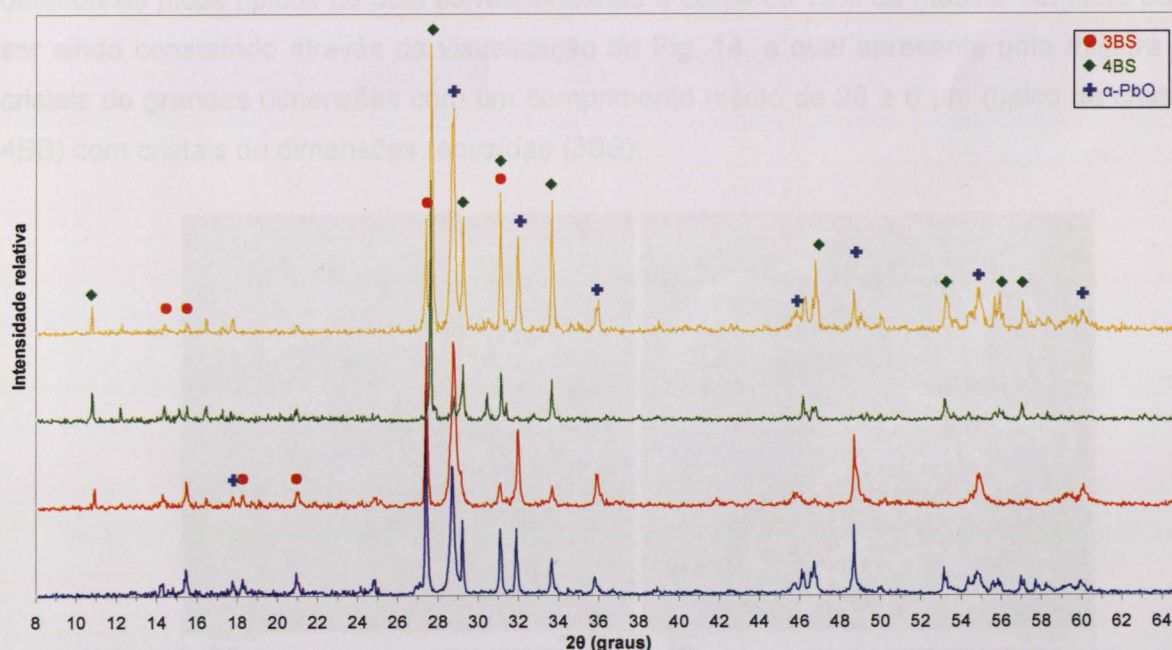


Figura 12 – Difractograma das massas curadas: tribásica positiva (azul), negativa (vermelho) e de forma ineficaz (verde) e tetrabásica positiva (amarelo)

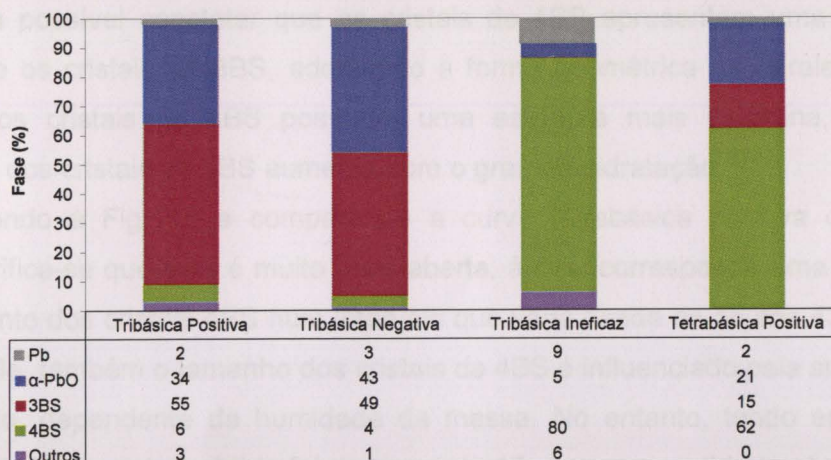


Figura 13 – Composição aproximada das massas curadas tribásicas positiva, negativa e de forma ineficaz e tetrabásica positiva.

### 3.2.2. Cura tetrabásica

A principal diferença entre este tipo de cura e a tribásica reside na temperatura à qual a cura é conduzida (cerca de 2h a 95°C e 95%HR, seguida do processo de cura tribásica normal) permitindo desta forma gerar cristais de dimensões elevadas através da conversão dos cristais de 3BS (formados durante a mistura de PbO com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em 4BS segundo a reacção  $PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O + PbO \rightarrow PbSO_4 \cdot 4PbO \cdot xH_2O$ . Deste modo analisando as Figs. 12 e 13 verifica-se que a conversão dos cristais 3BS em 4BS não é 100% eficaz pois ainda são detectáveis picos típicos de 3BS correspondendo a cerca de 15% da massa. Tal facto pode ser ainda constatado através da visualização da Fig. 14, a qual apresenta uma mistura de cristais de grandes dimensões com um comprimento médio de  $26 \pm 6 \mu m$  (típico de cristais 4BS) com cristais de dimensões reduzidas (3BS).

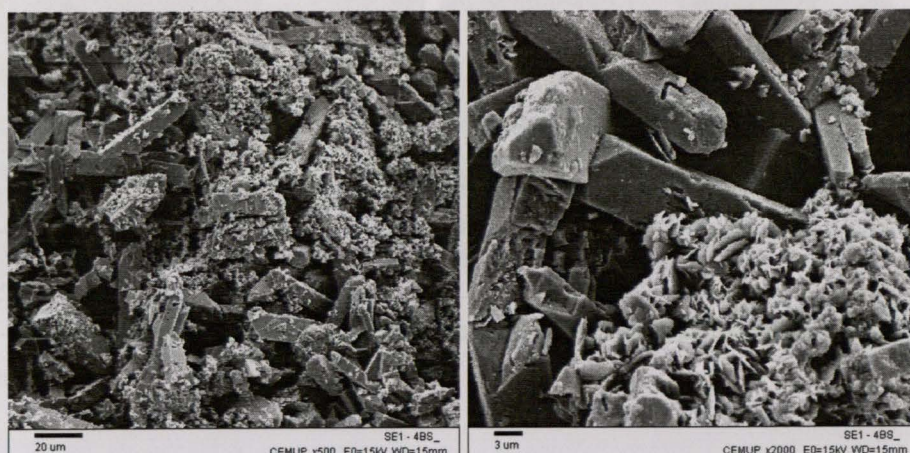


Figura 14 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais da massa tetrabásica positiva curada

É ainda possível constatar que os cristais de 4BS apresentam uma estrutura mais rectilínea que os cristais de 3BS, adquirindo a forma geométrica de paralelepípedos. Isto indicia que os cristais de 4BS possuem uma estrutura mais cristalina, sendo que a cristalinidade dos cristais de 4BS aumenta com o grau de hidratação [7].

Recorrendo à Fig. 16 e comparando a curva tetrabásica positiva com as curvas tribásicas verifica-se que esta é muito mais aberta, à qual corresponde uma maior variação do comprimento dos cristais 4BS num intervalo que varia desde os 15 aos 43  $\mu\text{m}$ . Tal como a cristalinidade, também o tamanho dos cristais de 4BS é influenciado pela sua hidratação [7] e deste modo, dependente da humidade da massa. No entanto, tendo em conta que o menor tamanho dos cristais obtido foi de cerca de 15  $\mu\text{m}$  e a quantidade ainda existente da fase 3BS (15%), leva a crer que a principal razão da dispersão de comprimento assim como o teor de 3BS presente, não tenha sido a humidade mas sim o tempo de cura tetrabásica.

### 3.2.3. Análise de uma placa com cura tribásica ineficaz

Na placa cuja cura foi ineficaz era possível distinguir claramente duas zonas: uma zona central com cor preta/cinzeno-escuro; e uma zona externa que apresentava a cor normal da cura realizada.

Após uma análise inicial do teor de chumbo livre das duas zonas verificou-se que a zona central da placa possuía um teor demasiado elevado e inaceitável (cerca de 8,6%) enquanto a zona externa apresentava valores de Pb livre normais.

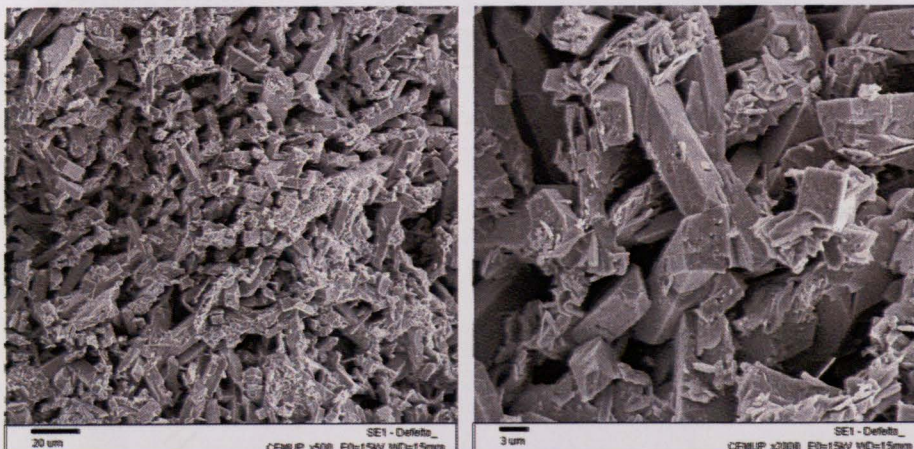


Figura 15 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais da massa tribásica positiva curada de forma ineficaz.

A difracção de raios-x assim como as fotomicrografias SEM da zona central da placa identificam maioritariamente a fase 4BS (cerca de 80%), com cristais de grandes dimensões. Uma explicação para o sucedido poderá assentar numa excessiva compactação

das placas no estrado aliada ao facto de esta placa ter sido curada na estufa OSI 1 onde a cura ocorre a temperaturas superiores às registadas nas outras estufas. Estes factores geraram um sobreaquecimento da zona central da placa, propiciando condições para a realização de uma cura tetrabásica como se pode observar pelo tamanho dos cristais (Fig. 15) e pela composição da pasta (Fig. 13).

Comparando a estrutura e dimensão dos cristais da massa tetrabásica com os da cura ineficaz verifica-se que estes apresentam um comprimento médio ( $16 \pm 6 \mu\text{m}$ ) inferior aos da cura tetrabásica ( $26 \pm 6 \mu\text{m}$ ). O menor tamanho dos cristais aliado ao facto de o pico de maior intensidade relativa de 4BS ( $2\theta = 27,577$ ) ser inferior na pasta defeituosa (menos cristalina) indicia um teor de hidratação dos cristais inferior aos da cura tetrabásica. Deste modo, deduz-se que não houve somente um sobreaquecimento, assim como um défice de humidade na zona central da placa defeituosa.

Por outro lado, é sabido que o teor de humidade presente nas placas deve ser cerca de 10% [7] para que se assista a uma correcta oxidação do chumbo livre assim como à formação e crescimento da interface grelha/pasta (camada de corrosão). Partindo do princípio que tal não aconteceu, esta pode ter sido uma razão para a incompleta oxidação do Pb livre presente na pasta (8,6% precipitação; 9% XRD).

Tabela 6 – Dimensão média dos cristais das massas curadas

Massa	Fase	Comprimento médio ( $\mu\text{m}$ )
Tribásica positiva	3BS	$1,0 \pm 0,6$
Tribásica negativa	3BS	$0,9 \pm 0,6$
Tribásica defeito	4BS	$16 \pm 6$
Tetrabásica positiva	4BS	$26 \pm 6$

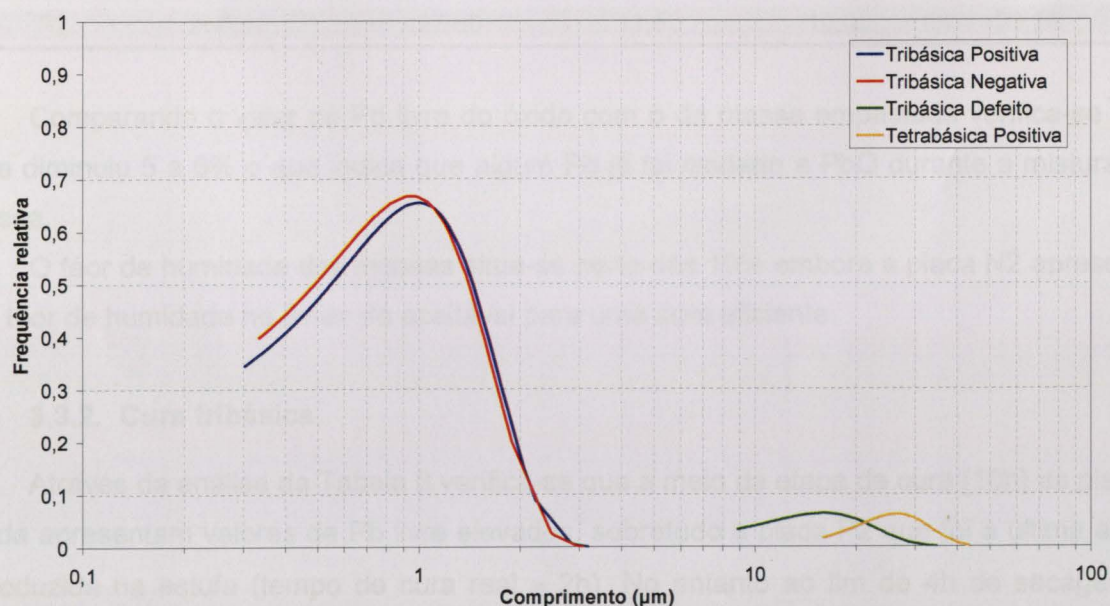


Figura 16 – Densidade de probabilidade do comprimento dos cristais das massas curadas.



Um acontecimento estranho é o observado na composição da massa da Fig. 13. O facto de o teor de  $\alpha$ -PbO ser praticamente residual (5%) leva a crer que algo de anormal ocorreu durante a adição de  $H_2SO_4$ . Possivelmente a massa não foi homoganeamente misturada gerando gradientes de concentração do ácido e a massa aplicada na placa ser composta quantidades anormais de sulfatos.

### 3.3. Cura tribásica experimental

#### 3.3.1. Parâmetros de fabrico

A reactividade do óxido ou também denominada absorção ao  $H_2SO_4$  é um parâmetro de controlo da área superficial das partículas de óxidos e deste modo da dimensão das partículas. No caso de óxidos obtidos num moinho de bolas, os valores típicos de reactividade situam-se perto dos 240 mg de  $H_2SO_4$  absorvidos por grama de PbO. Como é apresentado na Tabela 7, os valores de absorção são um pouco superiores ao mínimo admissível. A percentagem de Pb livre também se encontra dentro do admitido já que se situam entre 25 a 35%.

Tabela 7 – Valores de absorção e percentagem de Pb livre no óxido, humidade da massa após mistura com  $H_2SO_4$  e percentagem de humidade e Pb livre das placas após empastamento.

Massa	Óxido		Massa		P.E.H.	
	Absorção (mg $H_2SO_4$ /gPbO)	Pb livre (%)	Humidade (%)	Humidade (%)	Pb livre (%)	
N1	254,00	27,50	10,40	9,00	22,34	
N2	252,40	29,30	10,50	8,00	21,45	
P1	254,80	28,20	11,30	10,00	23,47	
P2	256,40	27,60	11,50	10,05	22,26	

Comparando o valor de Pb livre do óxido com o da massa empastada verifica-se que este diminuiu 5 a 6% o que indica que algum Pb já foi oxidado a PbO durante a mistura da massa.

O teor de humidade das massas situa-se perto dos 10% embora a placa N2 apresente um teor de humidade no limiar do aceitável para uma cura eficiente.

#### 3.3.2. Cura tribásica

Através da análise da Tabela 8 verifica-se que a meio da etapa de cura (10h) as placas ainda apresentam valores de Pb livre elevados, sobretudo a placa P2 que foi a última a ser introduzida na estufa (tempo de cura real  $\approx$  2h). No entanto ao fim de 4h de secagem a humidade das placas negativas (N1 e N2) já se encontra dentro dos valores estipulados

(<1,5%) assim como a % de Pb livre em todas as placas (0 a 5% nas positivas e 1 a 7% nas negativas) embora os teores das placas positivas estejam no limite do aceitável.

No fim do programa de cura todas as placas apresentam valores de percentagem de humidade e de Pb livre dentro dos requisitos estipulados.

Tabela 8 – Valores de humidade e percentagem Pb livre em diferentes etapas de cura.

Placa	10h Cura		4h Secagem		Fim programa	
	Humidade (%)	Pb livre (%)	Humidade (%)	Pb livre (%)	Humidade (%)	Pb livre (%)
N1	7,40	15,65	0,20	4,91	0,18	4,41
	9,03	14,32	0,10	4,35	0,11	4,00
N2	6,61	16,27	0,21	4,51	0,20	3,91
	5,80	11,20	0,18	5,51	0,18	4,26
P1	4,30	16,84	4,07	4,60	0,38	3,31
	5,70	16,55	1,22	4,29	0,67	3,07
P2	8,80	19,10	3,40	4,96	1,30	3,03
	5,20	17,25	2,10	4,94	1,33	3,53

Analisando os difractogramas obtidos (Fig. 17) é observável, tal como na caracterização de placas, diferenças entre os picos de maior intensidade relativa de 3BS ( $2\theta = 27,335^\circ$ ) e  $\alpha$ -PbO ( $2\theta = 28,634^\circ$ ). Nas massas positivas, os picos de 3BS são maiores e os de  $\alpha$ -PbO menores do que nas massas negativas. Tal como já referido, tal é influenciado pela quantidade  $H_2SO_4$  adicionado em cada massa. É ainda observável a existência de um novo pico de 3BS de  $2\theta = 9,026^\circ$  ( $2^\circ$  padrão de maior intensidade relativa), o qual era imperceptível no difractograma da Fig. 12.

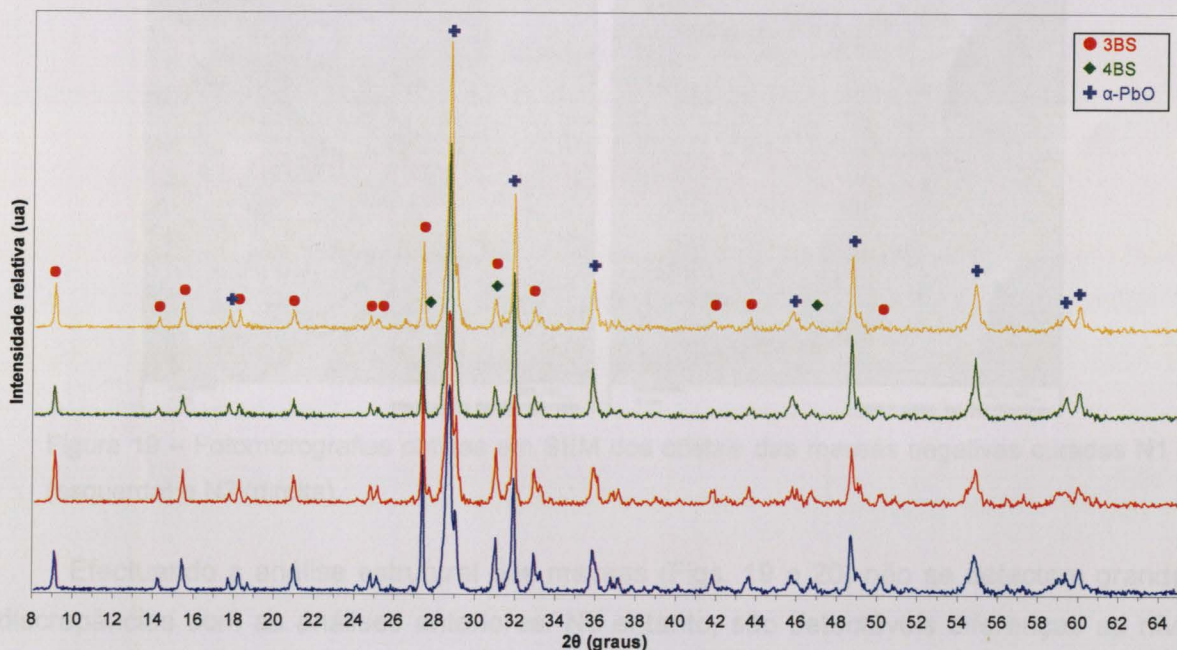


Figura 17 – Difractograma da massa das placas curadas P1 (azul), P2 (vermelho), N1 (verde) e N2 (amarelo)

Comparando a composição das diferentes massas em termos da percentagem de cada fase (Fig. 18) constata-se que estas estão de acordo com as obtidas na Fig. 13 com excepção da ausência da fase de 4BS. Mais uma vez a cura apenas influencia as fases Pb e  $\alpha$ -PbO dado que durante esta o Pb é oxidado.

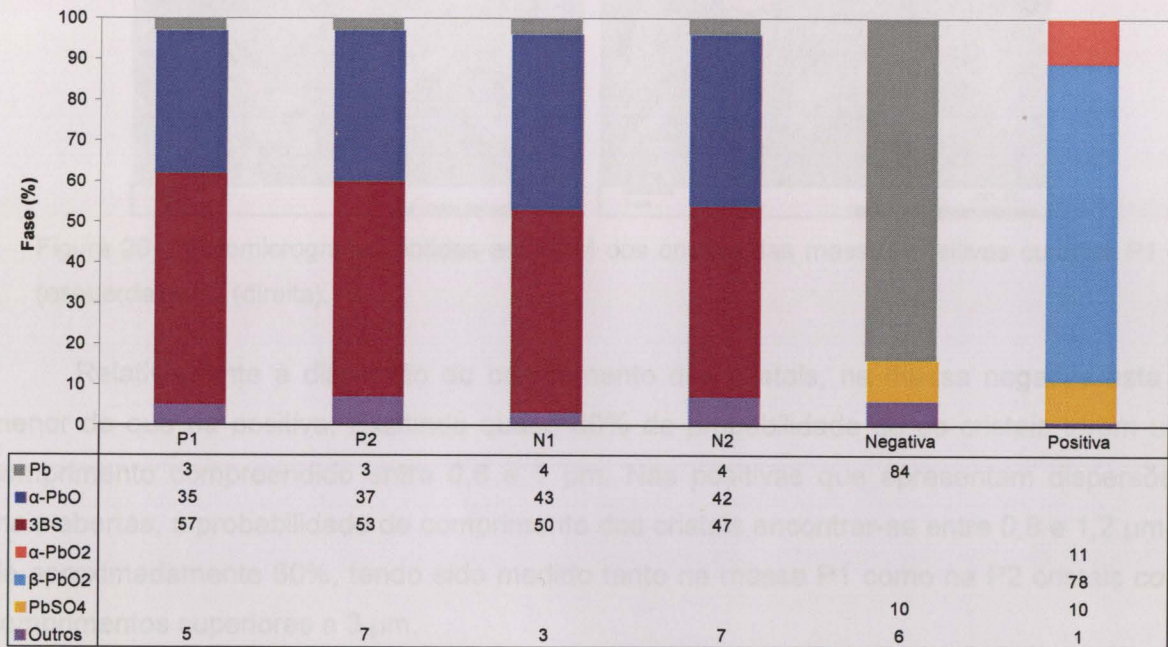


Figura 18 – Composição aproximada das massas curadas P1, P2, N1 e N2 e da matéria activa negativa (N1) e positiva (P1).

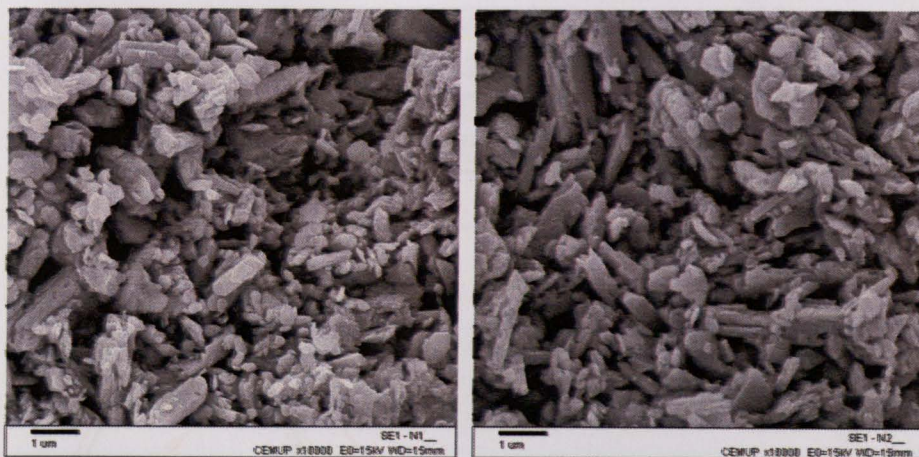


Figura 19 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais das massas negativas curadas N1 (esquerda) e N2 (direita).

Efectuando a análise estrutural das massas (Figs. 19 e 20) não se detectam grandes discrepâncias com as análises anteriores. No entanto, são detectáveis diferenças ao nível do comprimento dos cristais de 3BS. Nas massas negativas N1 e N2 os cristais 3BS têm um comprimento médio de  $0,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , enquanto que nas positivas  $1,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$  (P1) e  $1,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$  (P2), ambos similares aos da Tabela 6.



Figura 20 – Fotomicrografias obtidas em SEM dos cristais das massas positivas curadas P1 (esquerda) e P2 (direita).

Relativamente à dispersão do comprimento dos cristais, na massa negativa esta é menor do que na positiva. Existindo quase 80% da probabilidade de os cristais terem um comprimento compreendido entre 0,6 e 1 µm. Nas positivas que apresentam dispersões mais abertas, a probabilidade de comprimento dos cristais encontrar-se entre 0,8 e 1,2 µm é de aproximadamente 60%, tendo sido medido tanto na massa P1 como na P2 cristais com comprimentos superiores a 3 µm.

Tabela 9 – Dimensão média dos cristais das massas experimentais curadas

Massa	Fase	Comprimento médio (µm)
N1	3BS	0,8 ± 0,5
N2	3BS	0,8 ± 0,5
P1	3BS	1,1 ± 0,6
P2	3BS	1,0 ± 0,6

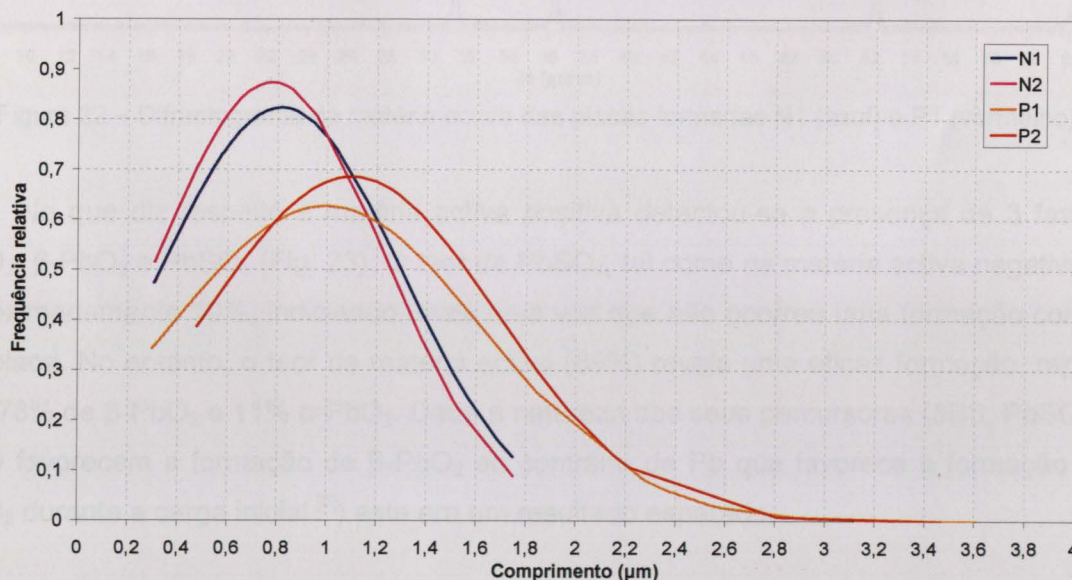


Figura 21 – Densidade de probabilidade do comprimento dos cristais das placas N1, N2, P1 e P2 curadas.

### 3.3.3. Formação

Após a formação das baterias, foram caracterizadas as matérias activas positiva e negativa das placas P1 e N1, respectivamente.

A matéria activa negativa é constituída por chumbo com uma estrutura esponjosa. A quantificação das fases detectou que 84% da matéria activa é constituída por esta fase. Embora não tenha sido identificado nenhum pico de intensidade relevante característico de  $\text{PbSO}_4$  (Fig. 22), esta fase foi quantificada em cerca de 10%, assim como também é possível observar a presença de cristais de sulfato de chumbo na matéria activa negativa na Fig. 23 (cristal grande). Esta figura revela ainda que a estrutura da matéria activa é composta por cristais de Pb de reduzida dimensão (aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro) numa estrutura bastante porosa aparentando a ocorrência de coalescência de alguns cristais de Pb.

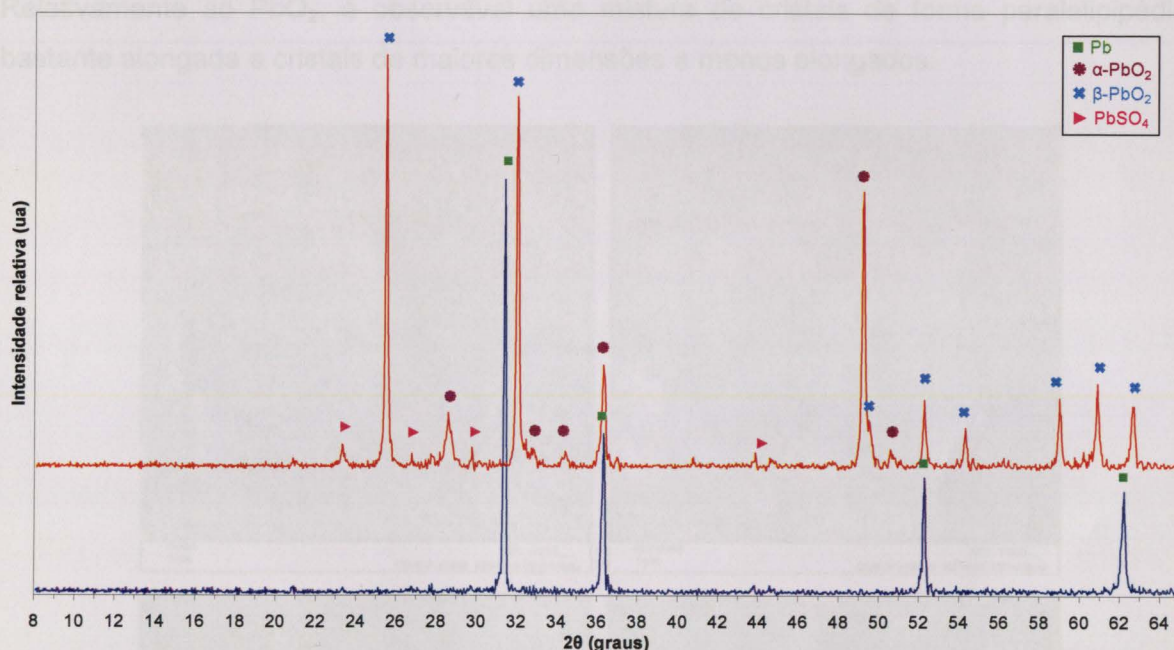


Figura 22 – Difractograma da matéria activa das placas formadas N1 (azul) e P1 (vermelho)

No que diz respeito à matéria activa positiva detectou-se a presença de 3 fases:  $\alpha\text{-PbO}_2$ ,  $\beta\text{-PbO}_2$  e  $\text{PbSO}_4$  (Fig. 23). O teor de  $\text{PbSO}_4$ , tal como na matéria activa negativa é de aproximadamente 10%, indiciando, mais uma vez que não ocorreu uma formação completa da placa. No entanto, o teor de matéria activa (89%) revela uma eficaz formação, repartida por 78% de  $\beta\text{-PbO}_2$  e 11%  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Dada a natureza dos seus precursores (3BS,  $\text{PbSO}_4$  e  $\alpha\text{-PbO}$  favorecem a formação de  $\beta\text{-PbO}_2$  ao contrário de Pb que favorece a formação de  $\alpha\text{-PbO}_2$  durante a carga inicial <sup>[8]</sup>) este era um resultado esperado.

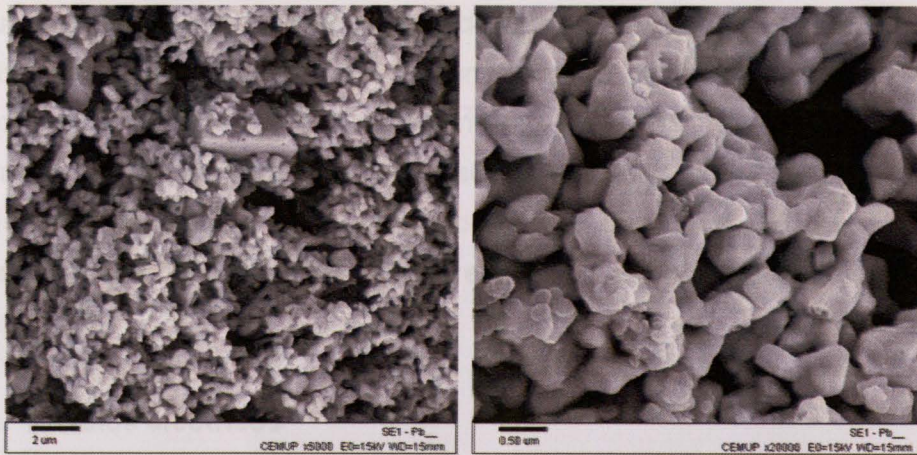


Figura 23 – Fotomicrografias obtidas em SEM da matéria activa negativa (N1).

Também através da análise microscópica é possível identificar as três fases presentes (Fig. 24). Os cristais de  $\text{PbSO}_4$  são facilmente identificáveis pela sua dimensão. Relativamente ao  $\text{PbO}_2$ , é observável uma mistura de cristais de forma paralelepípedica bastante alongada e cristais de maiores dimensões e menos alongados.

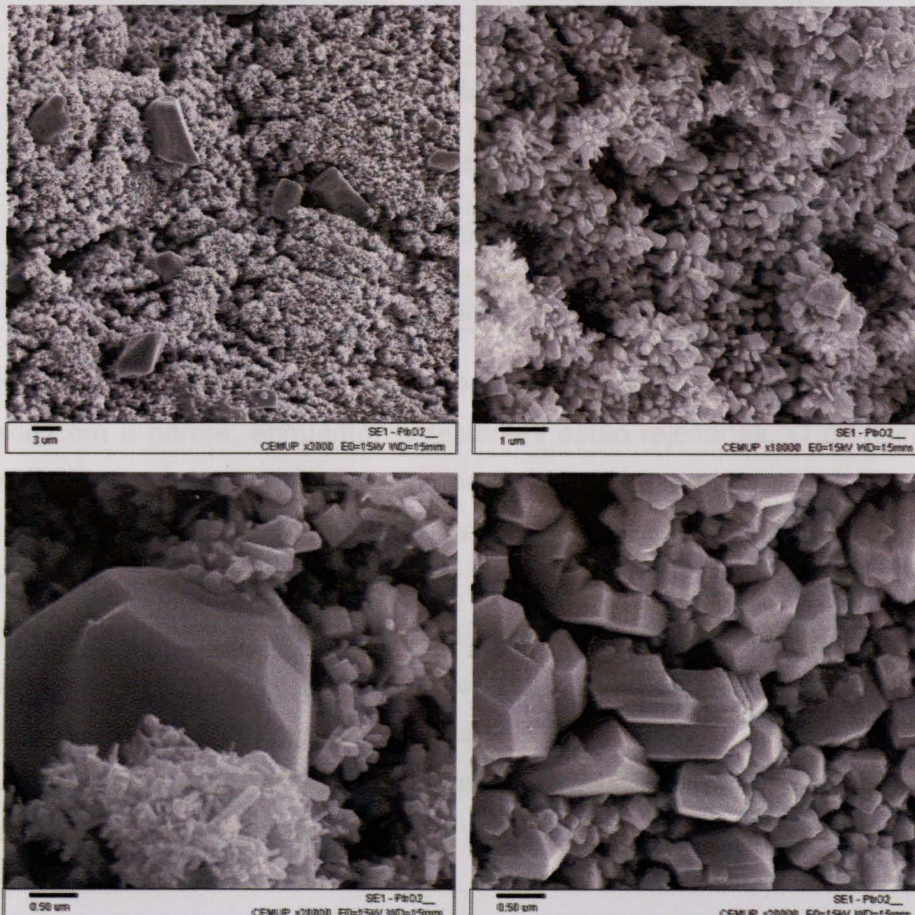


Figura 24 – Fotomicrografias obtidas em SEM da matéria activa positiva (P1).

Segundo [8] a fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é constituída por cristais de dimensões superiores a  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. A observação em SEM revelou zonas onde predominava os cristais alongados, outras onde coexistia uma mistura dos dois cristais, e zonas de maior extensão onde preponderavam os cristais de maiores dimensões e arredondados. Considerando que estes últimos cristais se encontram em maior proporção na matéria activa e possuem maiores dimensões admite-se que a fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> corresponde a estes cristais e a fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> aos cristais alongados.

### 3.3.4. Ensaio eléctricos

Os resultados dos ensaios eléctricos efectuados nas baterias são apresentados na Tabela 10 e Figs. 25 a 28. Por corrupção de dados, não estão disponíveis os valores dos ensaios da 2ª capacidade e descarga rápida.

Tabela 10 – Valores de capacidade e descarga rápida das baterias segundo a norma EN 50342.

Bateria	1ª	1ª Descarga rápida		3ª	3ª Descarga rápida	
	Capacidade	V <sub>10s</sub> (V)	t <sub>6V</sub> (s)	Capacidade	V <sub>10s</sub> (V)	t <sub>6V</sub> (s)
1	70,0	7,92	147	63,8	7,94	133
2	70,9	8,03	150	68,1	7,83	135
3	70,6	7,94	162	66,2	7,85	154
4	71,4	7,65	166	66,6	7,92	156
5	74,6	7,83	132	73,2	7,82	131
6	75,6	7,94	152	74,6	7,82	134
7	74,7	7,71	167	72,3	7,86	153
8	74,6	7,99	168	72,3	7,80	152

No que respeita ao ensaio de capacidade apenas as baterias 5, 6, 7 e 8 estão em conformidade com a norma, enquanto as restantes estão rejeitadas. O primeiro ensaio foi claramente o que produziu melhores resultados de capacidade das baterias.

É de realçar que todas as baterias em conformidade possuem a placa positiva P2 enquanto as outras a placa P1.

Analisando os valores de capacidade da Fig. 25 com a densidade do electrólito após o a realização do ensaio (Fig. 26), constata-se que, com excepção da bateria 7, todas as outras baterias possuem uma densidade do electrólito superior no 3º ensaio, o que indica uma menor utilização da matéria activa e, conseqüentemente, um abaixamento da capacidade, o que na realidade acontece do 1º para o 3º ensaio de capacidade.

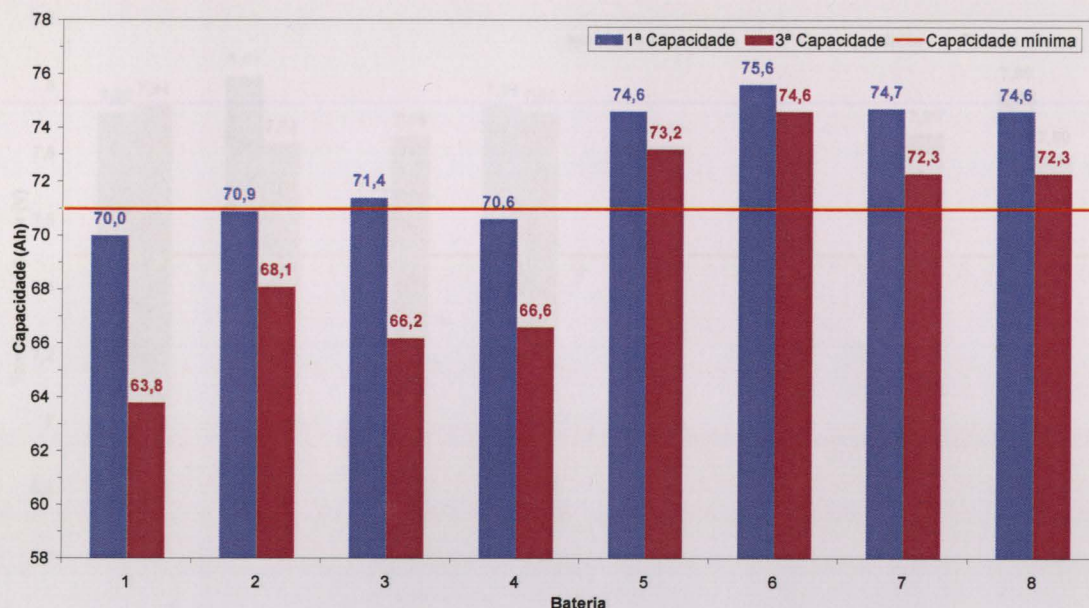


Figura 25 – Capacidade das baterias segundo a norma EN 50342.

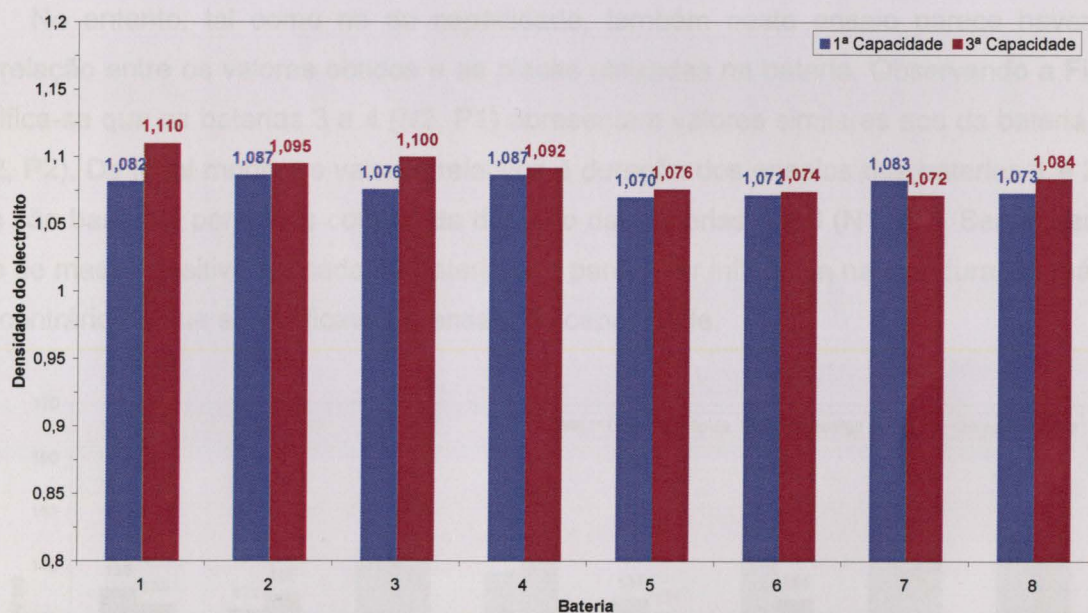


Figura 26 – Densidade do electrólito após o ensaio de capacidade segundo a norma EN 50342.

Relativamente ao ensaio de descarga rápida que simula o poder de arranque a frio de uma bateria, todas as baterias estão em conformidade com os valores mínimos exigidos pela norma EN, tanto em termos da duração da descarga como da tensão obtida ao fim de 10 segundos de descarga (Figs. 27 e 28).



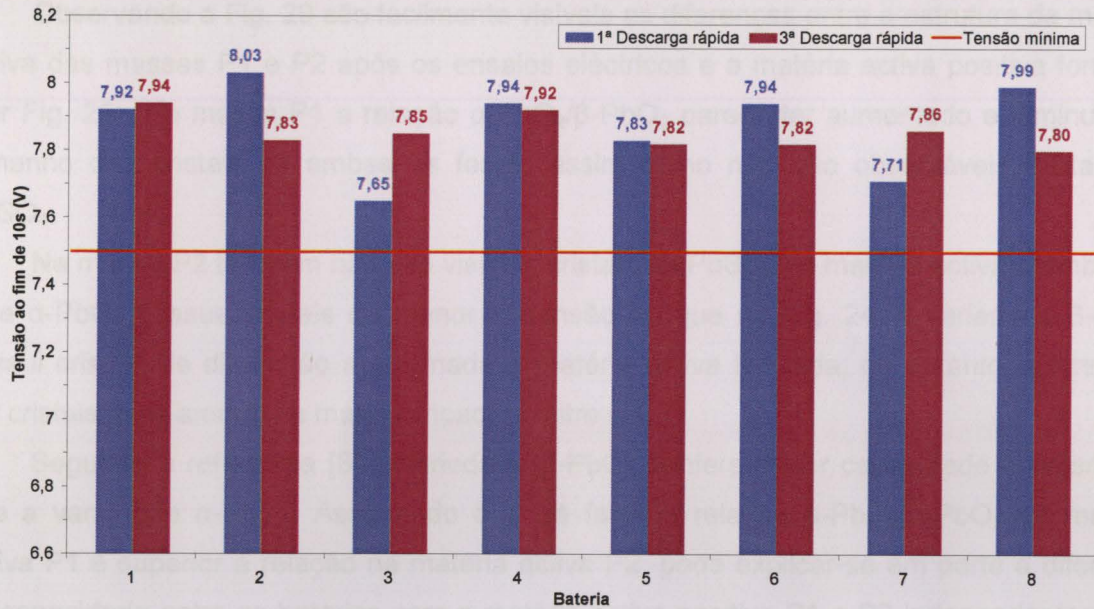


Figura 27 – Tensão das baterias ao fim de 10s do ensaio de descarga rápida segundo a norma EN 50342.

No entanto, tal como no da capacidade, também neste ensaio parece haver uma correlação entre os valores obtidos e as placas utilizadas na bateria. Observando a Fig. 28, verifica-se que as baterias 3 e 4 (N2, P1) apresentam valores similares aos da bateria 7 e 8 (N2, P2). De igual modo, os valores relativos à duração dos ensaios das baterias 1 e 2 (N1, P1) são bastante parecidos com os da duração das baterias 5 e 6 (N1, P2). Sendo assim, o tipo de massa positiva aplicada na bateria não parece ter influência na sua duração máxima, ao contrário do que se verificava no ensaio de capacidade.

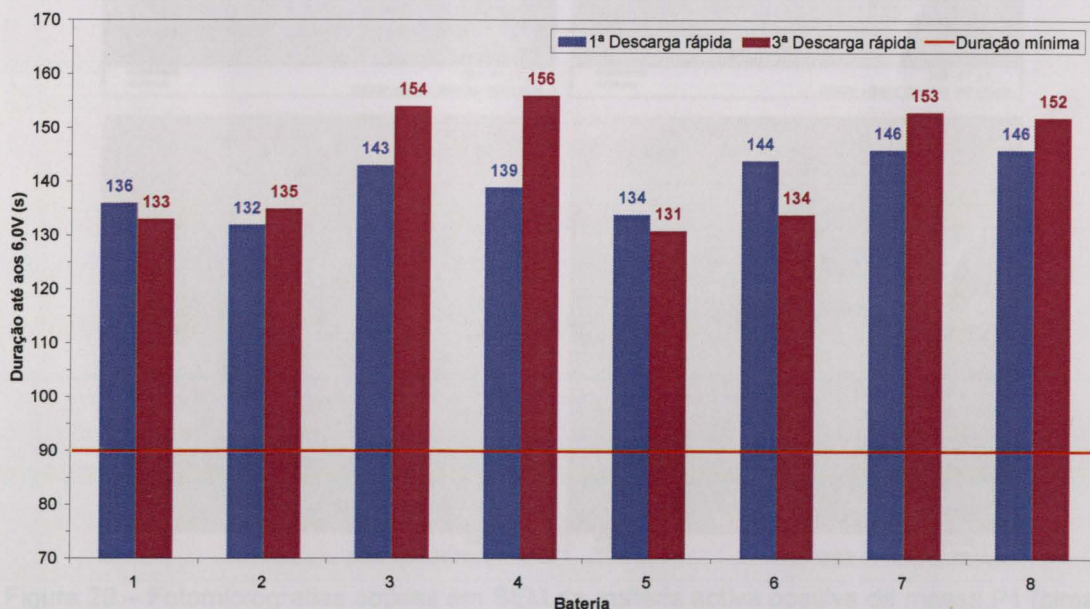


Figura 28 – Duração do ensaio de descarga rápida até atingir 6,0V segundo a norma EN 50342.

Observando a Fig. 29 são facilmente visíveis as diferenças entre a estrutura da matéria activa das massas P1 e P2 após os ensaios eléctricos e a matéria activa positiva formada (ver Fig. 25). Na massa P1 a relação  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> parece ter aumentado e diminuído o tamanho dos cristais de ambas as fases, assim como não são observáveis cristais de PbSO<sub>4</sub>.

Na massa P2 também não são visíveis cristais de PbSO<sub>4</sub> na matéria activa e embora a fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> possua cristais de menor dimensão do que na Fig. 24, a variedade  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> possui cristais de dimensão aproximada à matéria activa formada; no entanto, aparentam ser cristais mais amorfos e mais compactos entre si.

Segundo a referência [8] a variedade  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> confere maior capacidade à bateria do que a variedade  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Assumindo que de facto a relação  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> na matéria activa P1 é superior à relação na matéria activa P2, pode explicar-se em parte a diferença de capacidade entre as baterias com a matéria activa positiva P1 e P2 independentemente do tipo de matéria activa negativa que a bateria possui.

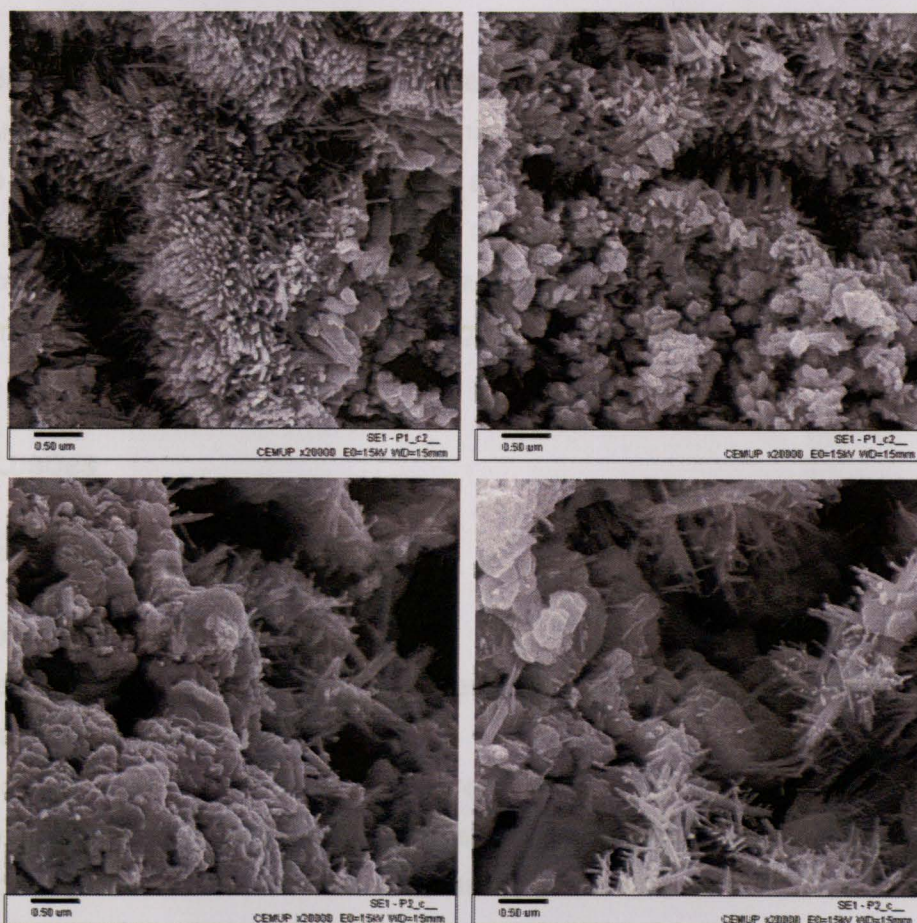


Figura 29 – Fotomicrografias obtidas em SEM da matéria activa positiva da massa P1 (cima) e P2 (baixo).

Relativamente à estrutura da matéria activa negativa das placas após os ensaios eléctricos (Fig. 30), é visível um aumento do tamanho dos cristais de Pb em relação à matéria activa formada (Fig. 23).

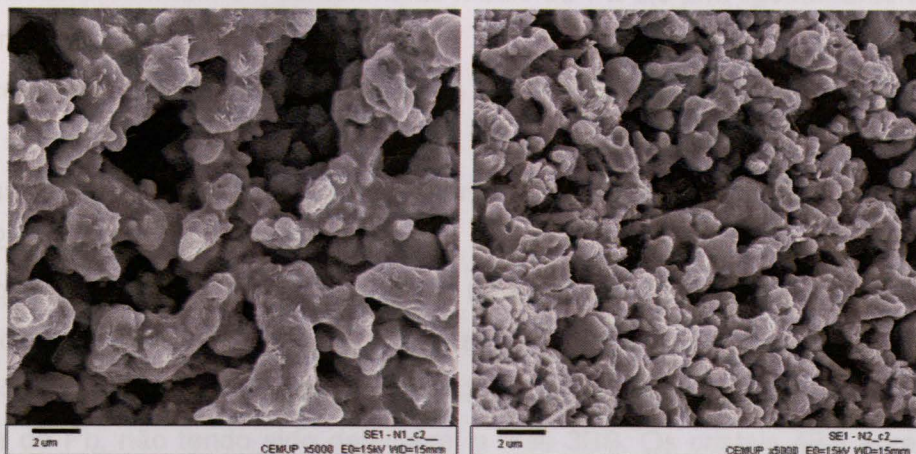


Figura 30 – Fotomicrografias obtidas em SEM da matéria activa negativa da massa N1 (esquerda) e N2 (direita).

Aliado à maior dimensão dos cristais de Pb (cerca do dobro), junta-se ainda o facto duma aparente coalescência dos cristais, diminuindo a porosidade e a área superficial dos cristais, e consequentemente, dificultando a conversão do Pb em  $\text{PbSO}_4$  durante a descarga. Este facto aparenta ser mais crítico na matéria activa N1 do que na N2, o que leva a interpretar que as diferenças da duração da descarga das baterias com placas negativas N2 e N1 provêm em parte do tipo de placa negativa utilizada.

#### 4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que relativamente à:

##### a) Caracterização de grelhas

A grelha do sistema Pb-Sb-Sn (LGA) apresenta uma estrutura dendrítica observando-se segregação de antimónio para a interface.

A liga LGC2 é a que possui uma dureza inicial mais baixa, no entanto, após um período de incubação endurece rapidamente e é a que apresenta uma dureza mais elevada;

As ligas LGC e LGA apresentam curvas de envelhecimento similares, no entanto, a primeira apresenta valores de dureza inicial e final ligeiramente superiores.

As grelhas LGC e LGA demoram menos tempo que as LGC2 a atingir um valor de dureza aceitável para poderem ser empastadas, tanto no envelhecimento natural como no artificial.

### b) Caracterização de placas

Na cura tribásica, tanto a massa positiva como a negativa, são constituídas essencialmente por 3BS e  $\alpha$ -PbO. Os cristais de sulfato de chumbo tribásico (3BS) da massa positiva apresentam um comprimento médio de  $1 \pm 0,6 \mu\text{m}$ , ligeiramente superior aos da massa negativa ( $0,9 \pm 6 \mu\text{m}$ ).

Na cura tetrabásica, a fase maioritária é 4BS (sulfato de chumbo tetrabásico), no entanto, a conversão não foi total, pois ainda é detectável a fase 3BS. Os cristais 4BS são de dimensão muito superior à dos seus precursores (3BS), possuindo um comprimento médio de  $26 \pm 6 \mu\text{m}$ .

No que respeita à placa cuja cura tribásica foi ineficaz, a ocorrência de um sobreaquecimento na zona central da placa levou a que se estabelecessem condições de cura tetrabásica. A massa é composta por cristais 4BS com quantidades residuais de  $\alpha$ -PbO e anormais de Pb, não tendo sido detectável a fase 3BS. Os cristais 4BS apresentam um comprimento médio de  $16 \pm 6 \mu\text{m}$  inferior aos dos cristais 4BS da cura tetrabásica.

### c) Cura tribásica experimental

As massas positivas e negativas apresentam, após cura, uma composição similar à das massas curadas actualmente.

O comprimento dos cristais de 3BS é também similar em ambas as massas positiva e negativa, embora ligeiramente inferior ao registado na cura tribásica actualmente utilizada.

A formação das placas embora não completa, foi efectiva (84% Pb na massa negativa, e 78%  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e 11%  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> na massa positiva), tendo sido quantificado 10% de PbSO<sub>4</sub>.

Apenas metade das baterias ensaiadas (5, 6, 7 e 8) preenchem os requisitos mínimos da norma no que respeita ao ensaio de capacidade. Este facto pode ser explicado, em parte, pelo facto da relação  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> da matéria activa P1 ser superior à da P2.

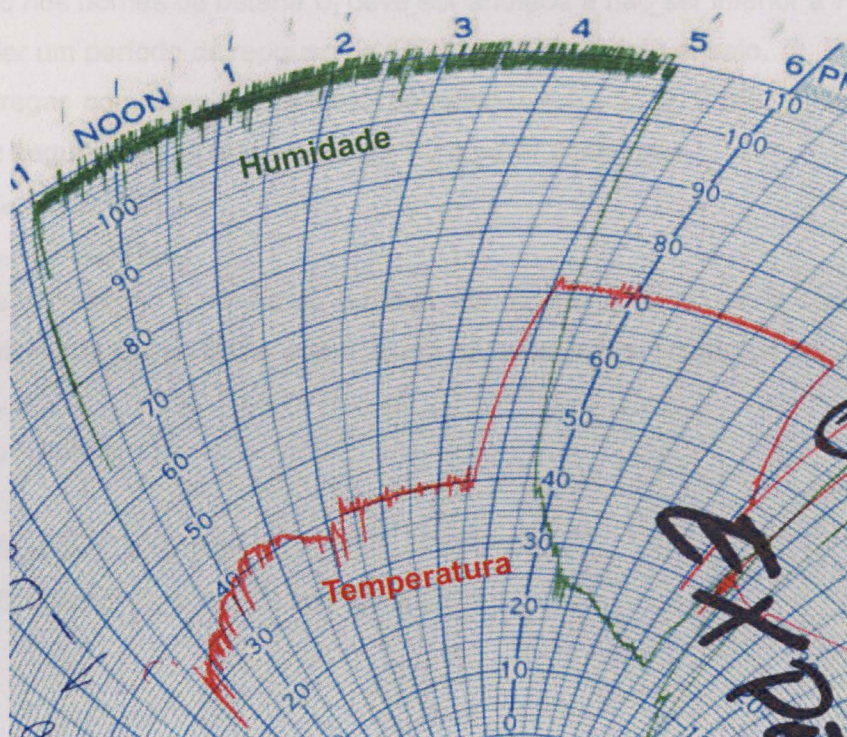
Todas as baterias estão em conformidade com a norma no que respeita ao ensaio de descarga rápida; no entanto, o tamanho dos cristais de Pb da matéria activa N1 é superior ao da N2, o que pode explicar o facto da duração da descarga das baterias com placas negativas N2 ser superior à duração das baterias com placas N1.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. LINDEN, T.B. REDDY, *Handbook of Batteries – 3rd ed.*, McGraw-Hill, 2002, p. 1.3-1.5, 23.3-23.9, 23.16-23.34
- [2] W. HOFMANN, *Lead and Lead Alloys*, Springer-Verlag Berlin, 1970, p. 48, 344
- [3] J.P. HILGER, *Hardening process in ternary lead-antimony-tin alloys for battery grids*, *Journal of Power Sources* 53, 1995, p. 45-48
- [4] Y. CARTIGNY, et al., *Thermodynamic assessment on the Pb–Ca–Sn ternary system*, *Intermetallics* 11, 2003, p. 1205-1206
- [5] D.A.J. RAND et al., *Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries*, *Journal of Power Sources* 107, 2002, p. 291-295
- [6] W.R. KITCHENS, R.C. OSTEN, D.W.H. LAMBERT, *Advances in manufacturing systems for the production of pastes for lead/acid battery plates*, *Journal of Power Sources* 114, 2003, p. 263-264
- [7] D. PAVLOV et al., *Influence of paste composition and curing program used for the production of positive plates with PbSnCa grids on the performance of lead acid batteries*, *Journal of Power Sources* 114, 2003, p. 137-138
- [8] H. BODE, *Lead-acid Batteries*, Wiley-Interscience Publication, 1977, p. 245 a 278.

## 6. ANEXOS

### Anexo I: Carta de registo da temperatura e humidade da cura experimental



### Anexo II: Aspectos relevantes da Norma EN 50342+A1 de Setembro de 2002

#### Sequência dos ensaios

1. Capacidade  $C_e$  ou  $C_{r,e}$
2. Descarga rápida
3. Capacidade  $C_e$  ou  $C_{r,e}$
4. Descarga rápida
5. Capacidade  $C_e$  ou  $C_{r,e}$
6. Descarga rápida

#### Capacidade

$$T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$$

Descarregar a bateria com uma corrente constante  $I_n \pm 2\%$  do valor nominal até  $U$  nos bornes igualar  $10,50 \pm 0,05\text{V}$ . Anotar duração da descarga.

$$C_e = t \times I_n \text{ (Ah)}$$

Descarga rápida

$$T = -18 \pm 1^\circ\text{C}$$

Descarregar a bateria com uma intensidade de corrente constante  $I_{cc} \pm 0,5\%$  durante 10s. A tensão nos bornes da bateria  $U_f$  deve ser anotada e não ser inferior a 7,50V

Aguardar um período de repouso de  $10 \pm 1\text{s}$  até o próximo ensaio.

Descarregar com uma intensidade constante =  $0,6 I_{cc} \pm 0,5\%$ . Anotar duração de descarga em segundos ( $t'_{6V}$ ) quando atingir 6V e parar descarga.

$$C'_{cc} = t'_{6V}/3600 \times 0,6 I_{cc}$$

$$C_{cc} = C'_{cc} + 10/3600 \times I_{cc}$$

$t_{6V}$  é definido como o tempo de duração da descarga da segunda etapa ( $t'_{6V}$ ) mais a duração equivalente da primeira etapa como se esta fosse efectuada com uma corrente igual a  $0,6I_{cc}$ .

$$t_{6V} = t'_{6V} + 10/0,6 = t'_{6V} + 17$$

Especificação 1:  $t_{6V} \geq 90\text{s}$

Especificação 2:  $C_{cc} \geq 0,2 C_n$  ou  $\geq 0,12 C_{r,n}$



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000087316