

## **A influência da microestrutura da liga Pb-0,85%Sb em seu comportamento eletroquímico**

OSORIO, W.R.<sup>1</sup>; ROSA, D.M.<sup>1</sup>; GARCIA, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
CEP: 13083 – 970, C.P.: 6122 - Campinas – S.P., Brasil

e-mails: [wislei@fem.unicamp.br](mailto:wislei@fem.unicamp.br), [danielro@fem.unicamp.br](mailto:danielro@fem.unicamp.br), [amauri@fem.unicamp.br](mailto:amauri@fem.unicamp.br)

---

### **RESUMO**

O presente trabalho analisa os efeitos da taxa de resfriamento no crescimento celular da liga Pb-0,85%Sb e avalia a influência do tamanho das células e perfil de macrosegregação na resistência à corrosão. No sentido de se obter amostras brutas de solidificação foi utilizado um dispositivo de solidificação unidirecional refrigerado à água. Esse tipo de dispositivo, em função da ampla faixa de taxas de resfriamento que possibilita alcançar, permitiu a formação de microestruturas celulares com diferente grau de refino. Os aspectos microestruturais resultantes foram caracterizados por microscopia ótica e eletrônica. Amostras com diferentes aspectos microestruturais foram submetidas a testes de espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à temperatura de 25°C e também analisadas pela técnica de extrapolação de Tafel para avaliação da resistência à corrosão. Os resultados mostraram que a densidade de corrente corrosão diminui com o aumento dos espaçamentos celulares. Esses resultados podem ser utilizados na programação prévia da microestrutura como uma forma de produzir componentes fundidos de ligas Pb-Sb, como placas de baterias, com melhor resistência à corrosão.

**Palavras chaves:** liga Pb-Sb, solidificação direcional, microestrutura celular, comportamento eletroquímico.

---

## **Microstructural influence of Pb-0.85wt%Sb casting alloy on its electrochemical behavior**

### **ABSTRACT**

The aim of this study was to examine the effect of cooling rate on the cellular growth of a Pb-0.85wt%Sb alloy and to evaluate the influences of cell size and of the corresponding macrosegregation profile on the resultant corrosion behavior. In order to obtain the as-cast samples a water-cooled unidirectional solidification system was used. Such experimental set-up has permitted the development of a clear cellular structural array even for relative high cooling rates and has allowed a wide range of solidification conditions to be analyzed. Microstructural aspects along the casting were characterized by optical microscopy and SEM techniques. The electrochemical impedance spectroscopy technique and potentiodynamic curves (Tafel extrapolation) were used to analyze the corrosion resistance of samples collected along the casting length and immersed in a 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C. It was found that the corrosion current density decreases with increasing cell spacing and that the pre-programming of microstructure cell size can be used as an alternative way to produce as-cast components of Pb-Sb alloys, such as battery grids, with better corrosion resistance.

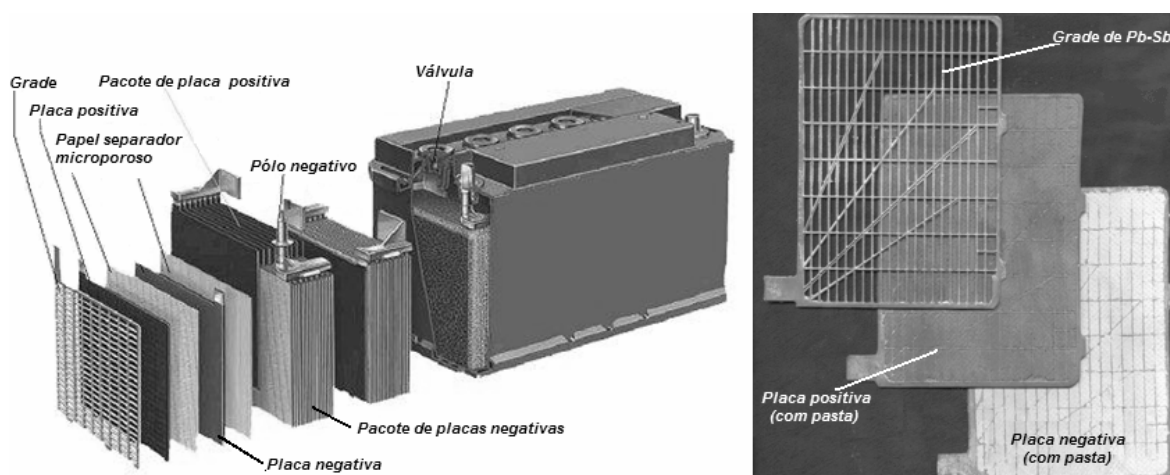
**Keywords:** Pb-Sb alloy, directional solidification, cellular microstructures, electrochemical behavior.

---

## **1 INTRODUÇÃO**

Características estruturais e mecânicas são pontos de atenção na produção de grades de baterias. Além disso, preocupações ambientais também tem sido foco de atenções, uma vez que existem elementos que dificultam o processo de reciclagem das baterias. As ligas Pb-Sb têm ampla aplicação na construção de grades e placas positivas e negativas para baterias ácido-chumbo. Estas ligas agregarem razoáveis

propriedades mecânicas e resistência eletrônica nas reações de carga e descarga quando em uso [1-5]. Na Fig. 1 exibe-se uma representação esquemática de uma bateria ácido-chumbo com as grades fabricadas em Pb-Sb.



**Figura 1:** Representação esquemática de uma bateria ácido-chumbo evidenciando a grade e as placas positivas e negativas fabricadas em Pb-Sb.

Em literatura especializada reportou-se que a adição de Sb nas ligas Pb-Sb afeta a microestrutura, propriedade mecânica e o comportamento eletroquímico do eletrodo. A faixa de Antimônio (Sb) utilizada é até de 3% em peso [4,6]. Dentre as morfologias de solidificação, o crescimento celular/dendrítico é um dos mais complexos processos de crescimento de interfaces. Espaçamentos dendríticos e celulares são importantes parâmetros que exercem significativa influência nas propriedades de componentes fundidos e na microsegregação entre as ramificações celulares ou dendríticas. Sabe-se que o crescimento regular de células é favorecido por baixas taxas de crescimento e baixo nível de conteúdo de soluto (Sb) na solidificação das ligas [7]. Alguns estudos caracterizam o crescimento celular e dendrítico de ligas Chumbo com baixo teor de Antimônio [8-11]. Recentemente Rosa e colaboradores [12] têm correlacionado variáveis térmicas de solidificação com o crescimento celular de ligas diluídas do sistema Pb-Sb em condições de solidificação unidirecional e regime transitório de fluxo de calor. Sabe-se que tanto a formação macroestrutural, quanto a microestrutural das morfologias na condição de fundido afetam as propriedades mecânicas e resistência à corrosão [13-17]. Reportou-se recentemente que macroestrutura de metais puros [18] e microestruturas de ligas binárias de alumínio na condição de fundido apresentam efeitos sobre a resistência à corrosão [19-21]. Concluiu-se assim que a resistência à corrosão depende fortemente da taxa de resfriamento imposta no processo de solidificação, que afeta a distribuição de soluto e a formação dos espaçamentos dendríticos. Depende também do comportamento eletroquímico anódico ou catódico dos elementos que ora são solutos, ora solventes. Isto é, ora um elemento está na matriz dendrítica, ora está no interdendrítico [19-21].

Rezaei e Damiri [4] concluíram recentemente que o controle da taxa de resfriamento é muito importante no processo de fundição das grades das baterias para a obtenção de melhor comportamento eletroquímico. Eles observaram que baixas taxas de resfriamento na fundição de ligas Pb-Sb proporcionam forte segregação de antimônio (Sb) para o interior do fundido, sendo que a superfície fica empobrecida desse elemento.

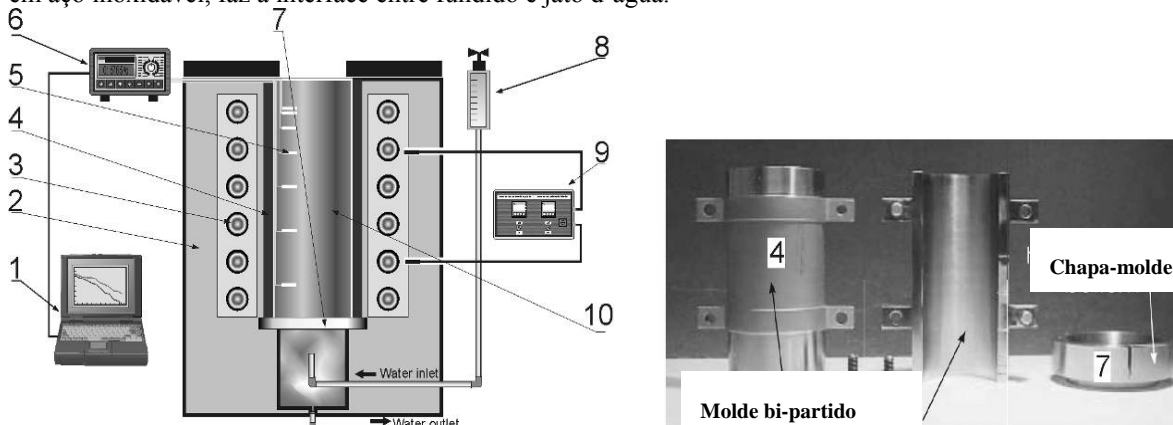
O objetivo deste estudo é examinar o efeito da taxa de resfriamento no crescimento celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sb, trata-se da liga Pb-0,85Sb. Por conseqüência, influências dos tamanhos das células formadas e macrosegregação sobre a resistência à corrosão são analisadas e discutidas. Para esse propósito, a liga em estudo foi solidificada unidirecionalmente em um sistema de refrigeração à água de baixo para cima, proporcionando uma solidificação em regime transiente. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização Tafel foram realizados em amostras com diferentes tamanhos das células em solução 0,5M de  $H_2SO_4$  a 25°C.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga Pb-0,85Sb foi preparada a partir de metais comercialmente puros: Sb (99,4%) e Pb (99,87%). Os maiores níveis de elementos diferentes de Pb e Sb na liga são: Fe (0,10%), Si (0,09%), Cu (0,03%), dentre outros em concentrações não representativas (menor que 50ppm).

Na Fig.2 exibe-se o aparato de solidificação que propicia que o fluxo de calor seja vertical e extraído pela base (chapa-molde) por contato com jato d'água (fluxo 25L/min.). A cavidade que acondiciona o metal líquido (molde bi-partido) foi confeccionada em aço inoxidável (SAE 304L) com dimensões: diâmetro de

50mm, espessura de 3mm e altura de 110mm. As paredes dessa cavidade foram envolvidas por resistências elétricas e material isolante para evitar a perda de calor radial. A chapa-molde de 3 mm de espessura, também em aço inoxidável, faz a interface entre fundido e jato d'água.



**Figura 2:** Representação esquemática do sistema de solidificação vertical de baixo para cima refrigerado à água: 1) computador e software de aquisição; 2) material isolante; 3) resistências elétricas; 4) molde bi-partido; 5) termopares; 6) registrador de temperatura; 7) chapa-molde; 8) rotâmetro d'água; 9) controlador de temperatura; 10) fundido.

A liga foi fundida na cavidade e sua temperatura controlada até que as resistências fossem desligadas no mesmo tempo em que o jato d'água foi acionado. Seis termopares (tipo J) nas posições de 5, 10, 15, 30, 50 e 70 mm a partir da interface chapa-molde auxiliaram no registro térmico da solidificação da liga em estudo. Os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente, devidamente lixados e atacados para observação da macroestrutura obtida. Amostras nas seções transversais foram obtidas para observação microscópica, por solução de ácido acético glacial (37 mL) e água oxigenada (15 mL). As medidas dos espaçamentos celulares foram realizadas em microscópio óptico (Neophot 32) e software Leica Quantimet 500 MC. O método do triângulo foi utilizado para as medidas dos espaçamentos celulares [6]. Os perfis de macrosegregação foram determinados por técnica de raios-x por energia dispersiva em microscópio eletrônico de varredura (JMS T20, Jeol Co., Japão).

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados em células de corrosão, em vidro Pyrex, contendo 500mL de ácido sulfúrico a uma concentração de 0.5 mol/L (pH 0,88), em temperatura média de 25°C. Um potenciostato (EG & G Princeton Applied Research, 273A) acoplado a um analisador de frequência (Solartron 1255) foi utilizado nos ensaios de EIE. Uma lâmina de platina (60x10x0,1mm) e eletrodo de calomelano (ECS) foram utilizados como contra-eletródo e eletrodo de referência, respectivamente. Os eletrodos de trabalho consistem em amostras da liga Pb-0,85%Sb com diferentes morfologias celulares, as quais foram expostas ao eletrólito por uma máscara de 1cm<sup>2</sup> circular que faz a interação amostra/eletrólito. Uma amplitude de 10mV foi utilizada em potencial de circuito aberto (o.c.) com faixa de frequência entre 100mHz e 100kHz. As amostras para os ensaios foram lixadas até 600granas e lavadas em água destilada. Para estabilização do potencial, as amostras foram posicionadas na célula de corrosão com o eletrólito e depois de 20 minutos iniciaram-se as medições.

Os ensaios de polarização por extrapolação Tafel foram realizados no mesmo potenciostato utilizando o mesmo conjunto da célula de corrosão, na mesma posição da amostra e imediatamente após o ensaio de EIE. Esses ensaios de polarização utilizaram uma taxa de varredura de 0,2mV/s em circuito aberto com faixa entre -250mV (SCE) e +250mV (SCE). Densidade de corrente e potencial de corrosão foram estimados pelo método de extrapolação Tafel [22].

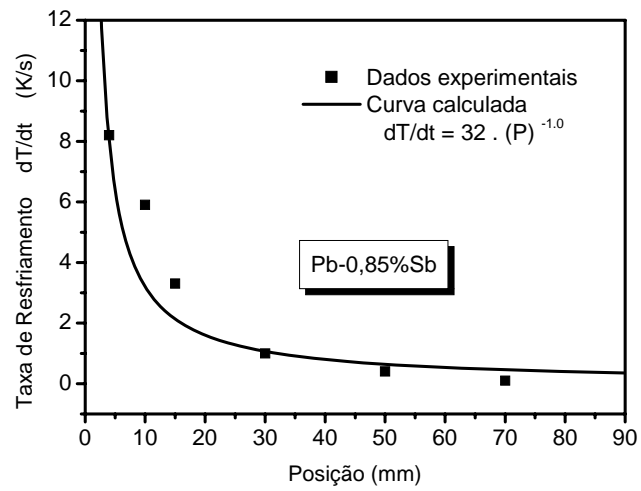
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Análise Macro e Microestrutural

A partir das análises térmicas realizadas, as taxas de resfriamento ao longo do lingote são exibidas na Fig. 3. Nesta observa-se uma considerável faixa de taxa de resfriamento como consequência da alta eficiência de extração de calor nos estágios iniciais de solidificação.

Na Fig. 4 apresenta-se a macroestrutura da liga Pb-0,85%Sb, onde se observa o crescimento colunar proporcionado pelo sistema de solidificação unidirecional utilizado. Por sua vez, típicas microestruturas nas seções transversais e longitudinais são mostradas na Fig. 5. A microestrutura final consiste de um arranjo

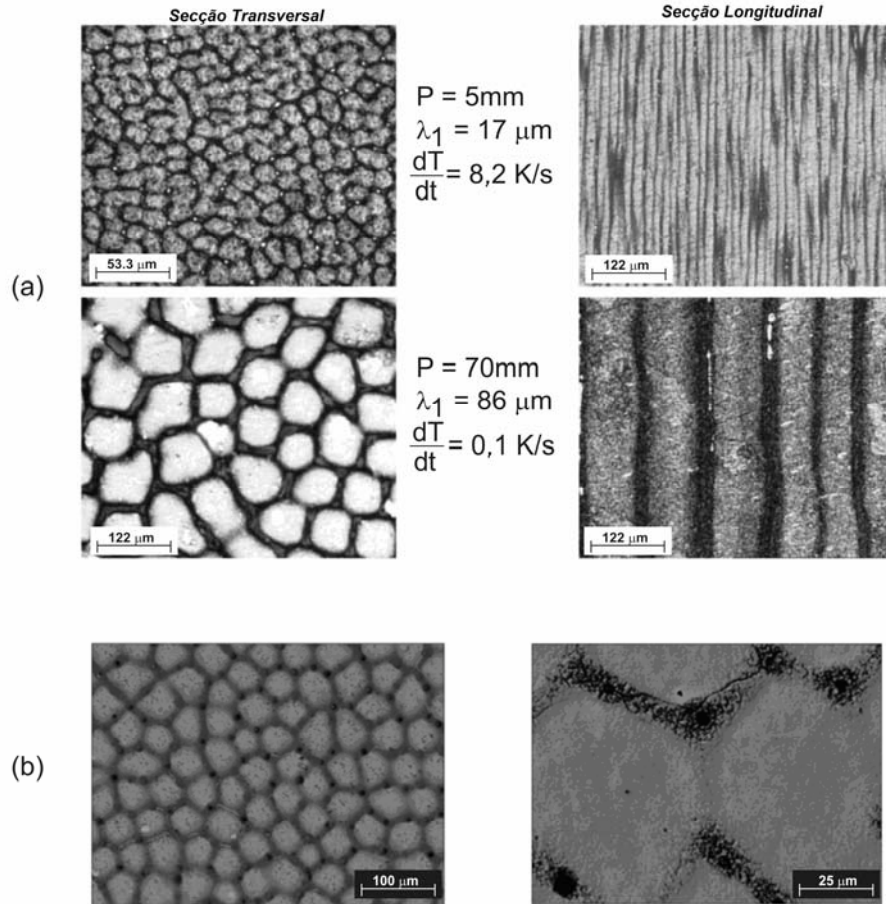
celular com a matriz rica em Pb, regiões claras, (fase  $\alpha$ : solução sólida de Sb em Pb) e com uma mistura intercelular rica em Sb (fase  $\beta$ , solução sólida de Pb em Sb) representada pelas regiões escuras.



**Figura 3:** Taxas de resfriamento como função da posição (distância) da chapa-molde.

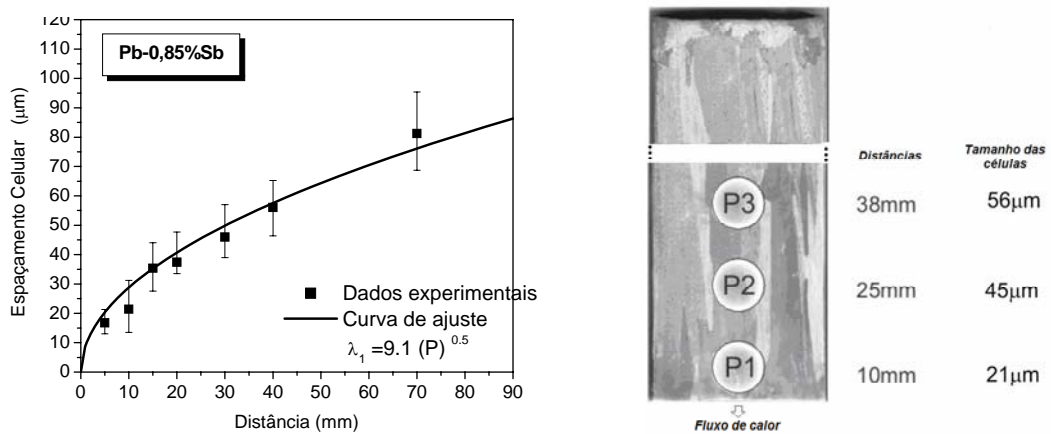


**Figura 4:** Lingote da liga Pb-0,85%Sb exibindo macroestrutura com grãos colunares.



**Figura 5:** Microestruturas típicas da liga Pb-0,85%Sb: (a) Micrografias ópticas nas distâncias de 5 e 70mm da chapa-molde; (b) micrografias em MEV na distância de 30mm (secção transversal).

Na Fig. 6 observa-se a evolução de pontos experimentais e curva exponencial de ajuste do crescimento celular como função da distância da chapa-molde, conforme é mostrado na Fig. 6(b).



**Figura 6:** (a) Espaçamento celular como função da distância da chapa-molde; (b) três posições onde foram retiradas amostras para os ensaios de corrosão.

Das Fig. 3 a 6 permite-se afirmar que o aparato experimental utilizado para a solidificação unidirecional dos lingotes da liga Pb-0,85%Sb proporciona altos valores de taxa de resfriamento próximo à chapa-molde e decai ao longo do lingote (até o topo) devido ao acréscimo da resistência térmica gerada pela

porção solidificada da liga. O reflexo disso acarreta células finas próximas à chapa-molde, de onde se extrai o calor mais eficientemente e células grosseiras quando mais distante desta chapa-molde.

### 3.2 Análise Qualitativa dos Diagramas de EIE

Nas Fig. 7(a) e (b) exibem-se resultados experimentais de EIE em diagramas *Bode* e *Bode-Phase* de amostras coletadas de três diferentes distâncias da chapa-molde para a liga Pb-0,85%Sb. Claramente observa-se que tanto módulo de impedância e ângulo de fase como função da frequência, aumentam com o aumento da distância da chapa-molde para as três posições estudadas (P1, P2 e P3). Assim, pode-se dizer que o módulo de impedância e o ângulo de fase aumentam com o aumento dos espaçamentos celulares (menores taxas de resfriamento), permitindo prever que a formação de células grosseiras apresenta um comportamento eletroquímico mais nobre que àquelas mais finas. Na Fig. 8 exibe-se o perfil de macrosegregação de antimônio. Sabe-se que o antimônio apresenta um potencial, em circuito aberto, mais nobre que o chumbo (Pb: -553mV e Sb: -345mV, vs. SCE) [2].

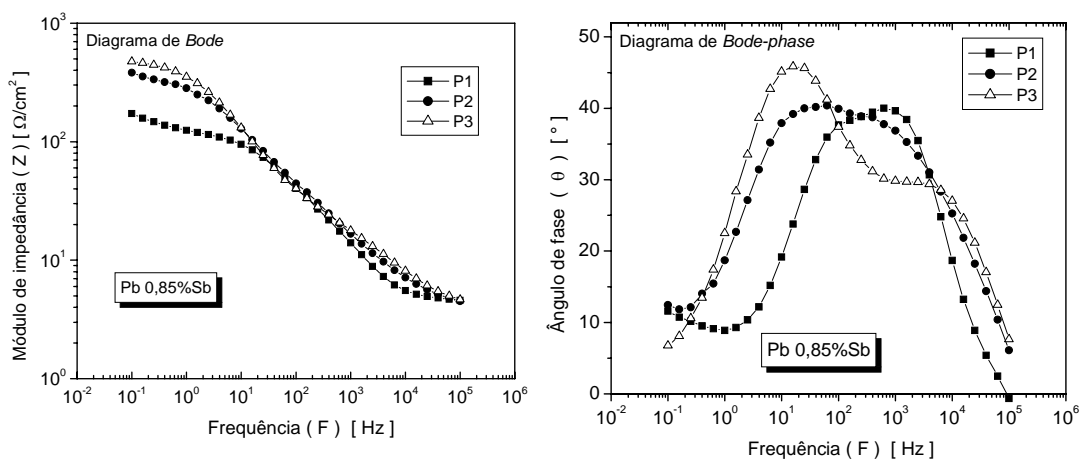
Da análise qualitativa nos diagramas de EIE, permite-se prever que a liga em estudo apresenta comportamento frente ao fenômeno corrosivo bastante similar àquele apresentado para metais puros, onde estrutura de grãos mais grosseiros apresenta melhor resistência à corrosão. Neste caso, contornos de grãos são regiões de ação preferencial de corrosão devido às tensões residuais causadas pela deformação dos contornos dos grãos na solidificação [19,23]. Na Fig. 8 observa-se que a posição P1 tem um pouco menos de Sb que as outras posições. Diante disso, as condições metalúrgicas aparentam ter forte influência sobre a cinética de corrosão. Verifica-se que a posição P1 pode exibir apenas um pico de constante de tempo, uma vez que as outras posições podem apresentar duas constantes de tempo: uma em altas frequências (em torno de  $10^3$  Hz) correlacionada à dissolução da matriz rica em Pb e outra em baixas frequências (em torno de 10 Hz) que propõe-se estar correlacionada à corrosão das regiões intercelulares (rica em Sb).

### 3.3 Análise de EIE por Circuito Equivalente

Por intermédio da técnica de análise de circuito equivalente, utilizando-se o software Zview<sup>®</sup>, versão 2.1b, foi possível a quantificação dos resultados experimentais de EIE apresentados anteriormente. O circuito equivalente proposto, mostrado na Fig. 9, assemelha-se a circuitos reportados em literatura [24-30].

A interpretação física de cada um dos elementos do circuito é:  $Z_{CPE(1)}$  que denota a capacitância da dupla camada,  $R_{el}$  a resistência do eletrólito que no diagrama Bode apresenta-se em altas frequências (maior que 1kHz),  $R_1$  a resistência à transferência de carga,  $Z_{CPE(2)}$  e  $R_2$  representam a capacitância e resistência de elementos intermediários como camada de óxido, hidretos e sulfetos [24-30].

A incerteza entre os pontos experimentais e simulados pelo programa Zview<sup>®</sup> é avaliada pelo parâmetro chi-quadrado ( $\chi^2$ ) que se mostra na ordem de  $10^{-3}$ , o que representa uma variação em até 10% do valor obtido pelo programa. Os parâmetros de impedância são apresentados na Tabela 1.



**Figura 7:** Diagramas de EIE em: (a) Bode e (b) Bode-Phase.

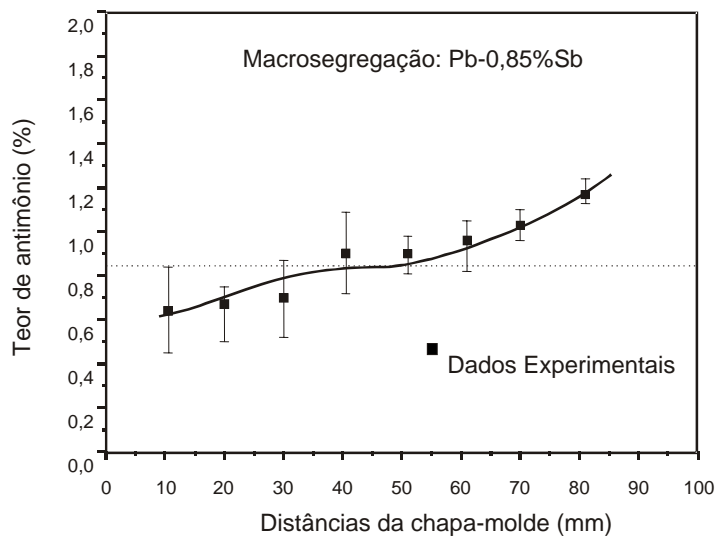


Figura 8: Perfil de macrosegregação ao longo do lingote.

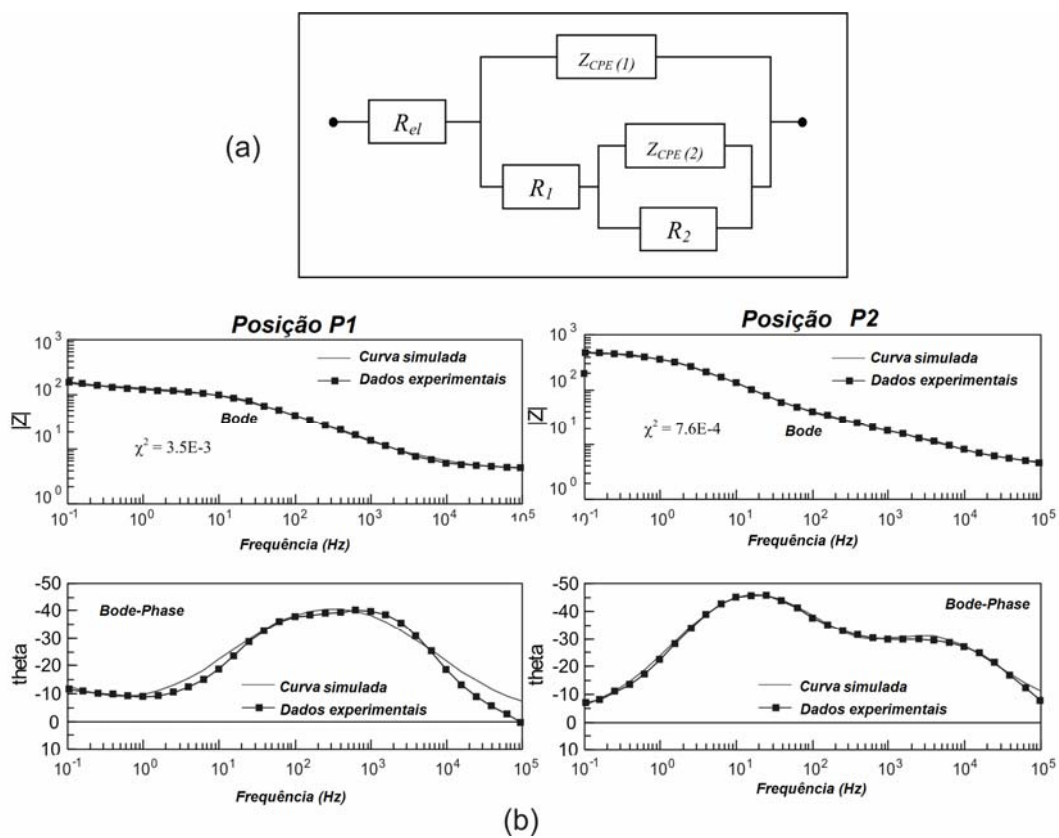


Figura 9: (a) Circuito equivalente simulado pelo ZView e (b) curvas experimentais e simuladas par a liga Pb-0,85%Sb em solução 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 25° C.

**Tabela 1:** Parâmetros de impedância para a ligas Pb-0,85%Sb em 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Parâmetros	P1	P2	P3
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^{-2})$	3,98	4,20	4,18
$Z_{CPE(1)} (10^6/\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2})$	426,53 ( $\pm 32.3$ )	135,69 ( $\pm 5.3$ )	117,39 ( $\pm 4.3$ )
$Z_{CPE(2)} (10^3/\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2})$	33,00 ( $\pm 5.3$ )	0,48 ( $\pm 0.36$ )	0,27 ( $\pm 0.18$ )
$n_1$	0,61	0,68	0,67
$n_2$	0,82	0,56	0,73
$R_1 (\Omega \text{ cm}^{-2})$	139	25,5	26,4
$R_2 (\Omega \text{ cm}^{-2})$	120	388	467

Os valores de  $R_1$  e  $R_2$  para a posição P1 são muito próximos e podem caracterizar apenas um pico de constante de tempo, observado na Fig. 7(b) e 9(b). Em contraste, para as outras posições os valores de  $R_2$  são maiores que  $R_1$ , sugerindo que esta última resistência é aquela que tem maior representatividade no aspecto de proteção para a liga. Na literatura, Assis e seus colaboradores trabalhando com ligas Ti-Al [26] têm observado efeito similar. Os parâmetros de impedância mostrados na Tabela 1 confirmam as discussões feitas para a Fig. 6. Assim, a posição P1 tem um comportamento eletroquímico diferente devido aos menores espaçamentos celulares associados ao menor teor de Sb.

Na Fig. 10 são exibidas as curvas de polarização nas 3 posições em que foram realizados os ensaios de EIE. Os resultados permitem reforçar a tendência de resistência à corrosão apresentadas nos diagramas de EIE e análise de circuito equivalente. A densidade de corrente de corrosão na posição P1 é maior que naquela nas outras posições, como mostrado na Fig. 10. Pode-se dizer que a resistência à corrosão aumenta com o aumento da distância da chapa-molde. Observa-se um efeito inverso da densidade de corrente de passivação ( $I_{pp}$ ), ou seja, aumenta com o aumento da distância da chapa-molde. Esse fenômeno de passivação de ligas de chumbo em ácido sulfúrico é esperado, porém estudos sistêmicos devem ser realizados para discussões detalhadas da formação da camada de passivação. De modo geral, observa-se que no potencial de -500mV as curvas em seus trechos anódicos apresentam-se em formato “S”, característico da formação de filmes [26]. Observa-se também que a partir de -450mV existe um indicativo de quebra do filme de óxido para posterior formação de filme mais estável próximo ao potencial de -330mV, particularmente para as posições P2 e P3. Na posição P3 tem-se um maior valor de  $I_{pp}$  o que pode representar um filme mais defectivo em relação às outras posições, o que pode ser atribuído às células mais grosseiras. Isso ocorrendo nas grades pode facilitar no processo de aderência do composto de óxido de chumbo para formação das placas empastadas.

Contudo, os resultados experimentais de EIE, polarização Tafel e análise e circuito equivalente mostram que células grosseiras melhoram a resistência à corrosão da liga Pb-0,85%Sb principalmente devido à redução dos contornos celulares. Isto proporciona a melhor proteção galvânica comparado com posições iniciais. Na Fig. 11 exibe-se uma representação esquemática de estruturas celulares refinadas e grosseiras enfatizando o mecanismo proposto de corrosão. Uma estrutura mais refinada é caracterizada por vários contornos. Neste sentido, menores células induzem à uma ação corrosiva mais extensa, sendo mais susceptível à degradação galvânica. Por outro lado, células grosseiras exibem um menor número de contornos e possíveis áreas menos atacadas no interior das células.

A densidade de corrente de corrosão para a posição P1 é em torno de  $33\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e corresponde a valores de taxa de resfriamento e espaçamento celular de em torno de  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$  e  $21\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente. Por outro lado, uma taxa de  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  está relacionada com uma taxa de resfriamento e espaçamento celular de  $0,4\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$  e  $75\mu\text{m}$ , respectivamente. Com esses resultados é possível a programação e controle das variáveis de solidificação para obtenção de estruturas “mais adequadas” à fabricação de componentes para compor as grades e placas das baterias ácido-chumbo. Nesse intuito, a pre-programação da microestrutura celular pode ser bastante útil na produção de componentes, melhorando seu comportamento eletroquímico.



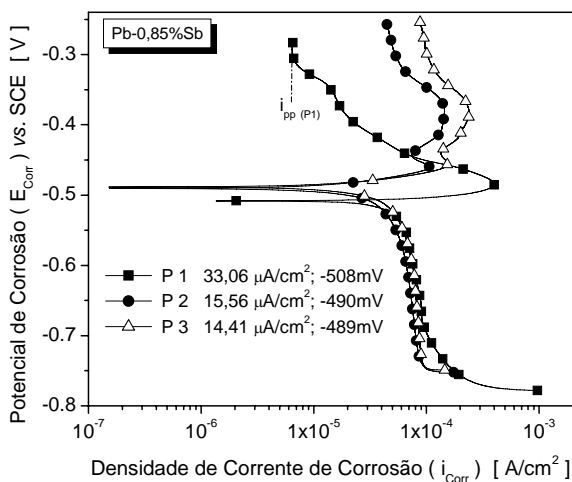


Figura 10: Curvas de polarização potenciodinâmicas da liga Pb-0,85%Sb em 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 25°C.

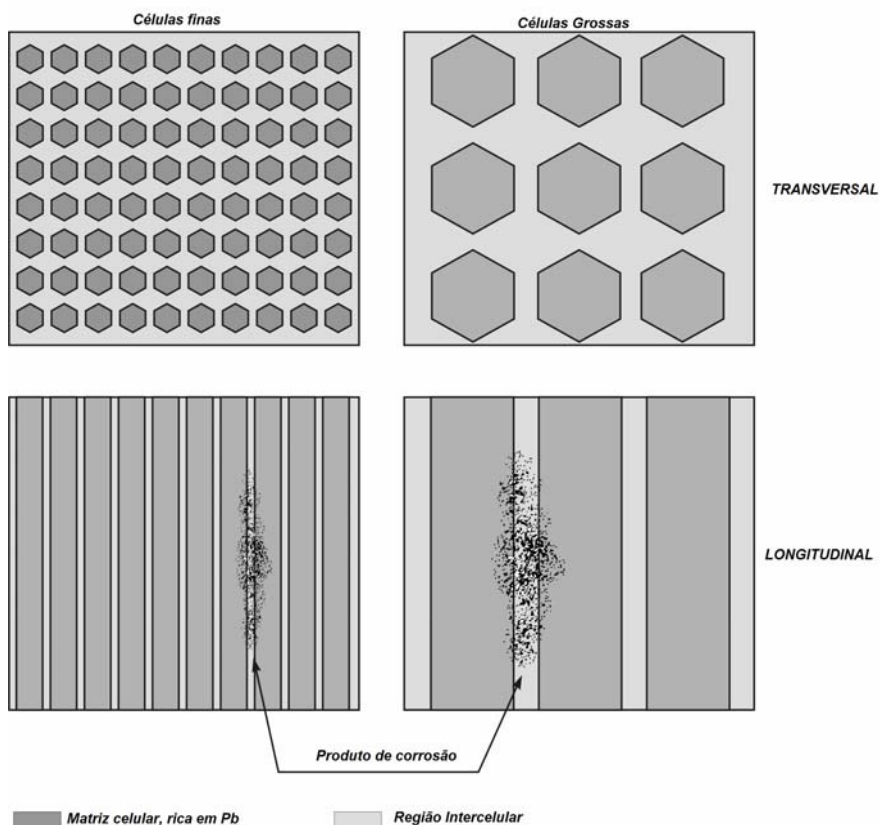


Figura 11: Representação esquemática das morfologias de células finas e grosseiras.

#### 4 CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais apresentados, as seguintes conclusões podem ser tomadas:

1. Os diagramas de EIE, as curvas de polarização e análise de dados experimentais e simulados (Zview®) por técnica de circuito equivalente mostraram que as

estruturas celulares mais grosseiras propiciam melhoras na resistência à corrosão para a liga Pb-0,85%Sb. Tal melhoria nesse comportamento eletroquímico está associada com a redução dos contornos celulares, quando comparados com estruturas celulares mais refinadas. Isto se levando em conta que os contornos celulares são regiões de maior susceptibilidade corrosiva devido à deformação localizada entre contornos das células e à possível formação de um micro pargalvânico entre as fases de Sb e Pb, acelerando a corrosão das fases de Pb e por conseqüência expressivo efeito corrosivo nesta região intercelular. Além disso, observou-se pelos valores de corrente de passivação que a posição P3, com células mais grosseiras, pode ter seu processo de empastagem facilitado em relação às outras posições.

2. Atenções no controle das microestruturas de ligas de Pb-Sb fundidas para a fabricação de grades e placas de baterias (acumuladores elétricos) ácido-chumbo devem ser tomadas, uma vez que as variáveis do processo de solidificação permitem controlar a taxa de resfriamento e melhores resultados do comportamento eletroquímico dessas ligas podem ser obtidos. Assim, uma liga diluída como é caso da liga Pb-0,85%Sb, menores taxas de resfriamento propiciam melhor resistência à corrosão devido à microestrutura resultante.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela FAPESP (Fundação de Pesquisa Científica do Estado de São Paulo, Brasil), FAEPEX-UNICAMP e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] PRENGAMAN, R. D., “New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 67, pp 267-278, 1997.
- [2] HIRASAWA, T., SASAKI, K., TAGUCHI, M., KANEKO, H., “Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions”, *Journal of Power Sources*, v. 85, pp 44-48, 2000.
- [3] AL-GANAINY, G.S., MOSTAFA, M.T, EL-SALAM, F., “Quenching media and temperature dependence of structural and stress-strain characteristics of deformed Pb-2 at% Sb alloy during transformation”, *Physica B*, v. 348, pp 242-248, 2004.
- [4] REZAEI, B., DAMIRI, S., “Effect of solidification temperature of lead alloy grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 9, pp 590-594, 2005
- [5] SHIOTA, M., KAMEDA, T., MATSUI, K., HIRAI, N., TANAKA, T., “Electrochemical properties of lead dioxides formed on various lead alloy substrates”, *Journal of Power Sources*, v. 144, pp 358-364, 2005.
- [6] PRENGAMAN, R. D., "Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing", *Journal of Power Sources*, v. 95, pp. 224-233, 2001.
- [7] ROCHA, O.L., SIQUEIRA, C.A., GARCIA, A., "Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 361, pp. 111-118, 2003.
- [8] YU, L., DING, G.L., REYE, J., OJHA, S.N., TEWARI, S.N., “Cellular/dendritic array tip morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt pct Sb alloy”, *Metallurgical Materials Transactions A*, v. 30A, pp 2463-2471, 1999.
- [9] O’DELL, S.P., DING, G.L., TEWARI, S.N., “Cell/dendrite distribution in directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys”, *Metallurgical Materials Transactions A*, v.30A, pp. 2159-2165, 1999.

- [10] HUI, J., TIWARI, R., WU, X., TEWARI, S.N., TRIVEDI, R., “Primary dendrite distribution and disorder during directional solidification of Pb-Sb alloys”, *Metallurgical Materials Transactions A*, v.33A, pp. 3499-3510, 2002
- [11] CHEN, J., TEWARI, S.N., MAGADI, G., DE GROH, III H.C., “Effect of crucible diameter reduction on the convection, macrosegregation, and dendritic morphology during directional solidification of Pb-2.2 wt pct Sb alloy”, *Metallurgical Materials Transactions A*, v. 34A, pp. 2985-2990, 2003.
- [12] ROSA, D.M., SPINELLI, J.E., FERREIRA, I.L., GARCIA, A., “Cellular growth during transient directional solidification of Pb-Sb alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 422, pp. 227-238, 2006.
- [13] GOULART, P.R., SPINELLI, J.E., OSÓRIO, W.R., GARCIA, A., “Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings”, *Materials Science and Engineering A*, v. 421, pp. 245-253, 2006.
- [14] WATKINS, K.G., MCMAHON, M.A., STEEN, W.M., “Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminium alloys: a review”, *Materials Science Engineering A*, v. 231A, pp. 55-61, 1997.
- [15] GARCIA, I., DE DAMBORENEA, J. J., “Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of Ti and Ti6Al4V”, *Corrosion Science*, v. 40, pp. 1411-1419, 1998.
- [16] SONG, G., ATRENS, A., DAREUSCH, M., “Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D”, *Corrosion Science*, v. 41, pp. 249-273, 1999.
- [17] SONG, G., BOWLES, A.L. , STJOHN, D.H., “Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D”, *Materials Science Engineering A*, v. 366A, pp. 74-86, 2004.
- [18] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., “The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings”, *Materials Science Engineering A*, v. 402, pp. 22-32, 2005.
- [19] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., “The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys”, *Journal of Alloys Compounds*, v. 397, pp. 179-191, 2005.
- [20] OSÓRIO, W.R., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., “Dendritic solidification microstructure affecting mechanical and corrosion properties of a Zn4Al alloy”, *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 17, pp. 4493-4499, 2005.
- [21] OSÓRIO, W.R., SPINELLI, J.E., CHEUNG, N., GARCIA, A., "Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn alloys”, *Materials Science and Engineering A*, v. 420, pp. 179-186, 2006.
- [22] STERN, M., GEARY, A.L. “Electrochemical Polarization .1. A Theoretical Analysis of The Shape Of Polarization Curves”, *Journal of Electrochemica Society*, v. 4, pp. 56-63, 1957.
- [23] OSÓRIO, W.R., SIQUEIRA, C.A., FREIRE, C.M.A., GARCIA, A., “Effects of the longitudinal and transversal structural grain morphologies upon the corrosion resistance of zinc and aluminium specimens”, *Revista Metalurgia Madrid*, v. Extr., pp. 176-180, 2005.
- [24] MANSFELD, F., KENDIG M.W., “Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Journal of Electrochemica Society*, v. 135, pp. 828-835, 1988.
- [25] PAN, J., THIERRY, D., LEYGRAF, C., “Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application”, *Electrochimica Acta*, v. 41, pp. 1143-1153, 1996.
- [26] DE ASSIS, S. L., WOLYNEC, S., COSTA, I., “Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques”, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 1815-1819, 2006.

- [27] PAVLOV, D., BOJINOV, M., LAITINEN, T., SUNDHOLM, G., “Electrochemical-Behavior Of The Antimony Electrode In Sulfuric-Acid-Solutions .2. Formation And Properties Of The Primary Anodic Layer”, *Electrochimica Acta*, v. 36, pp. 2087-2092, 1991.
- [28] PAVLOV, D., BOJINOV, M., LAITINEN, T., SUNDHOLM, G., “Electrochemical-Behavior Of The Antimony Electrode In Sulfuric-Acid-Solutions .1. Corrosion Processes And Anodic-Dissolution Of Antimony”, *Electrochimica Acta*, v. 36, pp. 2081-2086, 1991.
- [29] KLISKIC, M., RADOSEVIC, J., GUDIC, S., SMITH, M., “Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution”, *Electrochimica Acta*, v. 43, pp. 3241-3255, 1998.
- [30] GUDIC, S., RADOSEVIC, J., KLISKIC, M., “Study of passivation of Al and Al-Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 3009-3016, 2002.