

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.639

REQUERENTE: S.A. ACEC-UNION MINIERE, N.V., belga, com
sede em Avenue Emile Rousseau, B-6001
Marcinelle, Charleroi, Bélgica

EPÍGRAFE: "Anodo de liga de zinco e com a forma de copo
ou de placa, para pilhas electroquímicas"

INVENTORES: André Skenazi,
Ivan Alphonse J. Strauven,
Frank Gilbert G.G. Baert,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Bélgica, 20 de Outubro de 1989, sob o Nº 08901130

S.A. ACEC-UNION MINIERE, N.V.

"ÂNODO DE LIGA DE ZINCO E COM A FORMA DE COPO OU DE PLACA, PARA
PILHAS ELECTROQUÍMICAS"

A presente invenção diz respeito a um ânodo de liga de zinco e com a forma de copo ou de placa para pilhas electroquímicas e, mais particularmente, à composição da liga de zinco de que o ânodo é feito.

Uma liga de zinco conhecida para copos de pilhas contém, além do zinco e das impurezas inevitáveis, 0,2 - 0,3% de chumbo e 0,05 - 0,07% de cádmio (por zinco entende-se na presente memória descritiva zinco refinado termicamente ou electroliticamente, e por % a percentagem em peso). Esta liga conhecida tem o inconveniente de conter o elemento tóxico Cd. Além disso, tem um teor elevado em chumbo, que, se bem que muito menos tóxico que o cádmio, representa no entanto um certo perigo para o meio ambiente.

Uma outra liga de zinco conhecida para copos de pilhas contém, além do zinco e das impurezas inevitáveis, somente 0,4 - 0,8% de chumbo. Esta liga não contém evidentemente cádmio mas a sua resistência mecânica é inferior à da liga de cádmio e, além disso, o seu teor de chumbo é superior ao desta última.

O objectivo da presente invenção é proporcionar uma liga de zinco para um ânodo com a forma de copo ou de placa para pilhas electroquímicas, que não contém cádmio e pouco ou nenhum chumbo e que, por consequência, tem uma resistência mecânica e uma resistência à corrosão suficiente.

A liga de acordo com a presente invenção é isenta de cádmio e contém menos de 0,05% de Pb e

ou 0,005 - 1% de Al e 0,0005 - 0,1% de MTR, sendo MTR um metal das terras raras ou uma mistura de metais das terras raras,

ou 0,005 - 1% de Mn,

ou 0,005 - 1,5% de uma mistura de Al, de MTR e de Mn.

Os outros componentes da liga de acordo com a presente invenção são ou zinco e as impurezas inevitáveis ou zinco e as impurezas inevitáveis e pequenas quantidades de outros elementos, como, por exemplo, 0,01 - 0,02% de In e/ou 0,01 - 0,03% de Bi. As impurezas inevitáveis são as impurezas, que estão presentes no zinco ou nos elementos, que são adicionados ao zinco para a obtenção da liga. Também a expressão mencionada antes "a liga de acordo com a presente invenção é isenta de cádmio" deve compreender-se da seguinte forma: a liga de acordo com a presente invenção é isenta de cádmio a menos que ele se encontre eventual-

mente presente como impureza inevitável.

Relativamente ao teor de chumbo da liga de acordo com a presente invenção, é preciso notar que actualmente a requerente, de maneira surpreendente, descobriu, ao contrário do que pensava antes, que uma liga de zinco que contém

ou 0,005 - 1% de Al e 0,0005 - 0,1% de MTR,

ou 0,005 - 1% de Mn,

ou 0,005 - 1,5% de uma mistura de Al, de MTR e de Mn,

não deve conter 0,05% de Pb ou mais a fim de se poder utilizar sem dificuldade. Também, o teor de chumbo da liga de acordo com a presente invenção eleva-se a menos de 0,05%, pois o chumbo constitui um perigo para o meio ambiente. A liga pode, portanto, ser também isenta de chumbo, desde que, no entanto, o chumbo não se encontre presente como impureza inevitável, por exemplo no zinco.

Se não há presença de manganês, o teor de alumínio deve elevar-se pelo menos a 0,005% e o teor de MTR pelo menos a 0,0005%; caso contrário, a resistência mecânica e a resistência à corrosão serão insuficientes. No entanto, o teor de alumínio não pode ultrapassar 1%, visto que, em caso de teores superiores

a este valor, há a formação de uma estrutura bifásica que é sujeita à corrosão intergranular. O teor de MTR eleva-se, no máximo, a 0,1% pela simples razão de que a grande afinidade dos metais das terras raras pelo oxigênio torna extremamente difícil obter teores superiores. O teor de alumínio eleva-se, de preferência, a 0,01 - 0,1% e o teor de MTR a 0,001 - 0,01%.

No caso de ausência de Al e de MTR, o teor de manganês deve elevar-se pelo menos a 0,005%; caso contrário, a resistência mecânica e a resistência à corrosão serão de novo insuficientes. O teor de manganês não pode ultrapassar 1%, visto que, no caso de teores mais elevados de manganês, se formam compostos intermetálicos Zn-Mn que podem originar fissuras quando se efectua a laminagem da liga. O teor de manganês eleva-se, de preferência, a 0,01 - 0,1%.

No caso da presença simultânea de alumínio, de MTR e de manganês, o seu teor total deve elevar-se, pelo menos, a 0,005% para garantir a resistência mecânica e a resistência à corrosão suficientes. O seu teor total não pode ultrapassar 1,5% para evitar problemas de fissuração quando se efectua a laminagem e/ou de corrosão intergranular. A relação atômica Al : Mn eleva-se, de preferência, a 0,3 - 10 e a relação atômica Al/MTR a 30 - 200. O teor total de Al, de MTR e de Mn eleva-se, de preferência, a 0,01 - 0,1%.

O MTR pode ser um metal qualquer das terras raras como, por exemplo, La ou Ce, ou qualquer mistura de metais de terras raras como, por exemplo, uma mistura de La e de Ce. Por razões de ordem económica, MTR é, de preferência, uma mistura de metais, uma liga com cerca de 45% de Ce, 45% de La e 10% de outros metais de terras raras.

Exemplo 1

A descrição seguinte de um ensaio comparativo demonstra que uma liga de zinco com 0,05% de Mn não deve conter 0,05% de pb ou mais a fim de poder ser trabalhada sem dificuldade.

Partindo de zinco refinado termicamente (1), prepararam-se nove ligas cuja composição é a seguinte:

- 2) Zn - 0% de Pb - 0,05% de Mn
- 3) Zn - 0,05% de Pb - 0% de Mn
- 4) Zn - 0,05% de Pb - 0,05% de Mn
- 5) Zn - 0,10% de Pb - 0% de Mn
- 6) Zn - 0,10% de Pb - 0,05% de Mn
- 7) Zn - 0,15% de Pb - 0% de Mn
- 8) Zn - 0,15% de Pb - 0,05% de Mn
- 9) Zn - 0,20% de Pb - 0% de Mn e
- 10) Zn - 0,20% de Pb - 0,05% de Mn.

O zinco refinado termicamente (1) e as nove ligas (2) - (10) foram transformados em copos procedendo de acordo com uma maneira de proceder tradicional numa instalação industrial: o produto vazado foi laminado com obtenção de bandas a partir das quais foram puncionadas pastilhas de forma hexagonal; e as pastilhas foram submetidas a extrusão de maneira a obterem-se copos.

Determinou-se a resistência à tracção (em MPa) sobre amostras cortadas da parede do copo segundo a direcção da extrusão; a velocidade de tracção foi igual a 1 cm/minuto.

Igualmente sobre amostras cortadas da parede do copo segundo a direcção da extrusão, determinou-se o índice de dobra-gem, que é igual ao número de golpes até à rutura com uma carga de 7 MPa e um golpe por segundo.

Os resultados destas determinações estão reunidos no Quadro 1 seguinte.

Quadro 1

Composição	Resistência à tracção MPa	Alongamento %	Índice de dobragem
(1)	123	20	10
(2)	177	38	12
(3)	130	19	7
(4)	177	39	16
(5)	131	17	10
(6)	180	37	15
(7)	140	28	12
(8)	185	35	15
(9)	148	34	14
(10)	172	34	16

Destes resultados, conclui-se que a resistência à tracção, o alongamento e o índice de dobragem e, portanto, igualmente a maquinabilidade são muito ligeiramente influenciados ou não são influenciados pela diminuição do teor de chumbo relativamente à liga com manganês. O mesmo não acontece com as ligas binárias de Zn - Pb, nas quais se observou uma resistência diminuída.

Exemplo 2

Este Exemplo mostra que a resistência mecânica e a resistência à corrosão de um ânodo para pilhas electroquímicas de acordo com a presente invenção são substancialmente equivalentes

às de um ânodo feito de uma liga de zinco conhecida contendo cádmio e mais de 0,05% de chumbo.

Partindo de zinco refinado termicamente, prepararam-se duas ligas cuja composição é a seguinte:

11) Zn - 0,025% de Pb - 0,05% de Mn

12) Zn - 0,025% de Pb - 0,06% de Cd.

Da mesma maneira que se descreveu no Exemplo 1, estas ligas foram transformadas em copos e a sua resistência à tracção foi determinada. Os resultados estão resumidos no Quadro 2.

Quadro 2

Composição	Resistência à tracção MPa	Alongamento %
(11)	185,6	39,2
(12)	179,4	37,1

Para determinar a resistência à corrosão, utilizou-se um electrólito industrial de ZnCl_2 .

Num primeiro ensaio, mergulharam-se cinco copos de cada liga durante catorze dias no electrólito que se manteve a 45°C.

Num segundo ensaio, mergulharam-se igualmente cinco copos de cada liga durante sessenta e cinco dias num electrólito que se mantém agora à temperatura ambiente.

Depois da imersão, examinaram-se os copos por microscopia. Verificou-se que as ligas (11) e (12) são absolutamente equivalentes no que diz respeito à sua resistência à corrosão por picagem.

As ligas (2) e (11) são ligas de acordo com a presente invenção. Outros exemplos típicos de ligas de acordo com a presente invenção têm as seguintes composições:

Zn - 0,025% Pb - 0,05% Mn

Zn - 0,01% Al - 0,001% MTR

Zn - 0,1% Al - 0,01% MTR

Zn - 0,015% Pb - 0,05% Al - 0,005% MTR

Zn - 0,025% Pb - 0,02% Al - 0,002% MTR

Zn - 0,035% Pb - 0,1% Al - 0,005% MTR

Zn - 0,01% Mn

Zn - 0,1% Mn

Zn - 0,015% Pb - 0,01% Mn

Zn - 0,025% Pb - 0,01% Mn

Zn - 0,035% Pb - 0,01% Mn

Zn - 0,015% Pb - 0,1% Mn

Zn - 0,025% Pb - 0,1% Mn

Zn - 0,035% Pb - 0,1% Mn

Zn - 0,015% Pb - 0,05% Mn

Zn - 0,035% Pb - 0,05% Mn

Zn - 0,01% Mn - 0,01% Al - 0,001% MTR

Zn - 0,1% Mn - 0,1% Al - 0,01% MTR

Zn - 0,015% Pb - 0,1% Mn - 0,1% Al - 0,01% MTR

Zn - 0,025% Pb - 0,01% Mn - 0,01% Al - 0,001% MTR

Zn - 0,035% Pb - 0,1% Mn - 0,1% Al - 0,01% MTR

Quando se preparam estas ligas, parte-se de zinco refinado termicamente ou electroliticamente e para introduzir o MTR deve utilizar-se uma liga-mãe à base de alumínio contendo 4% de La e 4% de Ce.

REIVINDICAÇÕES

1.- Ânodo de liga de zinco e com a forma de copo ou de placa para pilhas electroquímicas, caracterizado pelo facto de a liga ser isenta de cádmio e conter menos de 0,05 % de Pb e ou 0,005 - 1 % de Al e 0,0005 - 1 % de MTR, sendo MTR um metal das terras raras ou uma mistura de metais das terras raras, ou 0,005 - 1 % de Mn, ou 0,005 - 1,5 % de uma mistura de Al, de MTR e de Mn.

2.- Ânodo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os outros componentes da liga serem o zinco e as impurezas inevitáveis.

3.- Ânodo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de conter 0,01 - 0,1 % de Al e 0,001 - 0,01 % de MTR e ser isento de Mn.

4.- Ânodo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de conter 0,01 - 0,1 % de Mn e ser isento de Al e de MTR.

5.- Ânodo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de conter Al, MTR e Mn e a relação atômica Al:Mn estar compreendida entre 0,3 e 10 e a relação atômica Al:MTR estar compreendida entre 30 e 200.

6.- Ânodo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 5, caracterizado pelo facto de o teor total de Al, MTR e Mn estar compreendido entre 0,01 e 0,1 %.

7.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, 5 e 6, caracterizado pelo facto de o MTR ser uma mistura de terras raras.

8.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de conter pelo menos 0,035 % de Pb.

9.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de conter até 0,035 % de Pb.

10.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7 e 9, caracterizado pelo facto de conter pelo menos 0,025% de Pb.

11.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7 e 9, caracterizado pelo facto de conter até 0,025 % de Pb.

12.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, 9 e 11, caracterizado pelo facto de conter pelo menos 0,015 % de Pb.

13.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, 9 e 11, caracterizado pelo facto de conter até 0,015 % de Pb.

14.- Ânodo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, 9, 11 e 13, caracterizado pelo facto de ser isento de chumbo.

Lisboa, 19 de Outubro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"ÂNODO DE LIGA DE ZINCO E COM A FORMA DE COPO OU DE PLACA, PARA
PILHAS ELECTROQUÍMICAS"

O ânodo é feito de uma liga de zinco que é isenta de cádmio e que contém menos de 0,05 % de Pb e ou 0,005 - 1 % de Al e 0,0005 - 0,1 % de MTR, sendo MTR um metal das terras raras ou uma mistura de metais das terras raras, ou 0,005 - 1 % de Mn, ou 0,005 - 1,5 % de uma mistura de Al, de MTR e de Mn.

Uma tal liga tem uma resistência mecânica e uma resistência à corrosão suficientes.

Lisboa, 19 de Outubro de 1990
O Agente Oficial de Propriedade Industrial

