

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE
LA ALEACION Pb-Ca-Sn**

**EDINSON ARIAS QUIJANO
RAFAEL ANTONIO PEÑATE ZÚÑIGA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA
BUCARAMANGA**

2009

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE
LA ALEACION Pb-Ca-Sn**

**EDINSON ARIAS QUIJANO
RAFAEL ANTONIO PEÑATE ZÚÑIGA**

*Trabajo De Grado Presentado Como Requisito Parcial Para Optar Al Título De
Ingeniero Metalúrgico*

**Director
Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA
BUCARAMANGA**

2009

A Dios por su bondad y amor que siempre me ha acompañado a lo largo de mi vida.

A mis padres Jairo y Esperanza del Pilar, que me han ayudado y brindado su apoyo siempre y a quienes les debo muchas cosas, entre otras la increíble experiencia de estar vivo para poder realizar mis sueños.

A todos aquellos que siempre estuvieron a mi lado, me apoyaron y nunca me dieron su espalda.

A los que nunca entendieron de qué se trataba todo esto, pero anhelaban ver este momento.

A todos ellos gracias.

“El conocimiento es poder”.

EDINSON ARIAS QUIJANO

Doy gracias a Dios por llenarme de bendiciones y darme las fuerzas para alcanzar esta meta.

A mis padres, Carlos y Felicia por darme la vida; educarme y apoyarme en mis decisiones.

A mis hermanos, hermanas y sobrinas que son parte fundamental en mi vida para realizar tantos sacrificios.

Para toda mi familia, apoyo moral en todas las situaciones de mi vida.

A mi esposa que estuvo día a día apoyándome en los buenos y malos momentos.

A todos mis compañeros y compañeras que también aportaron su grano de arena en este triunfo.

A todos aquellos que nunca creyeron en mí pero que hoy ven este sueño realizado.

A todos ellos gracias por estar presentes y apoyarme en este el mejor momento de mi vida.

“La suerte favorece a las mentes preparadas”.

RAFAEL ANTONIO PEÑATE ZUÑIGA

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Darío Yesid Peña B. por su paciencia y orientación durante todo el desarrollo y ejecución de nuestro proyecto.

A Baterías MAC S.A. y sus ingenieros Víctor H. Vergara y Yesid O. Portilla.

Al Grupo de Investigación en Corrosión - GIC por la capacitación, asesoría y ayuda financiera brindada.

Al profesor Custodio Vásquez, por su enseñanza y asesoría brindada, basada en su experiencia como educador.

Al profesor Hugo Estupiñan, por su apoyo y asesoría brindada, basada en su experiencia como investigador.

A Ambrosio Carrillo, por la disposición y apoyo que nos brinda.

A nuestras familias y amigos en especial a nuestros padres y hermanos, por su compañía y cariño que nos entregaron.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. <u>OBJETIVOS</u>	3
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. <u>MARCO TEÓRICO</u>	4
2.1. FUNCIONAMIENTO DE UNA BATERÍA TIPO PLOMO ACIDO	4
2.1.1. Descarga	4
2.1.2. Carga	5
2.2. FACTORES QUE AFECTAN EL FUNCIONAMIENTO DE UNA BATERÍA	5
2.2.1. Influencia de la temperatura en las baterías tipo plomo acido	6
2.2.2. Influencia del electrolito en las baterías tipo plomo- acido	8
2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	8
2.3.1. Curvas de polarización Tafel	8
2.3.2. Resistencia a la polarización	9
2.3.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	10
2.3.4. Potenciodinámica anódica	11
3. <u>METODOLOGÍA</u>	12
3.1. RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
3.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES	12
3.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES	13
3.3.1. Electrodo de trabajo	13
3.3.2. Electrolito: solución 0.5M de H ₂ SO ₄	15
3.3.3. Montaje de los Ensayos	15
3.4. AJUSTE DE EQUIPOS	16
3.4.1. Plancha de calentamiento	16
3.4.2. Potenciostato-galvanostato	17

3.4.3. Software informático	17
3.5. PRUEBAS REALIZADAS	18
3.5.1. Precatodización	18
3.5.2. Velocidad de corrosión	18
3.5.3. Caracterización de óxidos	18
3.5.4. Análisis de imágenes	19
3.6. PROCEDIMIENTO	20
4. <u>DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</u>	21
4.1. CARACTERIZACION DEL MATERIAL DE TRABAJO	21
4.2. ANÁLISIS METALOGRÁFICO	21
4.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE ALTERNA Y DIRECTA	23
4.3.1. MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	23
4.3.1.1. Calculo de la resistencia a la polarización lineal	23
4.3.1.2. Calculo de pendientes por Tafel	25
4.3.1.3. Análisis de curvas potenciodinámica anódica	29
4.3.2. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE ÓXIDOS POR IMPEDANCIA	31
4.3.2.1. Diagramas de Nyquist	31
4.3.2.2. Diagramas de Bode ángulo de fase	33
4.3.2.3. Diagramas de Bode impedancia	35
4.3.2.4. Calculo de circuitos equivalentes	36
4.3.2.5. Simulación de circuitos por Zview 2.9.	39
4.4. CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS POR SEM Y POR MICROSCOPIA ÓPTICA	40
4.4.1. Análisis de óxidos por microscopia óptica	41
4.4.2. Análisis de óxidos por medio de microscopia electrónica de barrido.	44
5. <u>CONCLUSIONES</u>	46
6. <u>RECOMENDACIONES</u>	47
7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	48
8. <u>ANEXOS</u>	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Procesos que ocurren durante la carga y descarga en la batería.	4
Figura 2. Dependencia de la vida útil de la batería con la temperatura.	7
Figura 3. Daño localizado de la rejilla negativa de una batería.	8
Figura 4. Detalle de la sección del corte y montura del electrodo de trabajo tipo 1.	14
Figura 5. Detalle de la sección del corte y montura del electrodo de trabajo tipo 2.	14
Figura 6. Curvas de la resistencia a la polarización lineal.	24
Figura 7. Comportamiento de la resistencia a la polarización lineal con el efecto de la temperatura.	25
Figura 8. Curvas Tafel	26
Figura 9. Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión.	28
Figura 10. Curvas Potenciodinámica anódica para el electrodo tipo 1.	29
Figura 11. Curvas Potenciodinámica anódica para el electrodo tipo 2.	30
Figura 12. Diagramas de Nyquist para el electrodo tipo 1.	31
Figura 13. Diagramas de Nyquist para el electrodo tipo 2.	32
Figura 14. Diagramas Bode ángulo de fase para el electrodo tipo 1.	34
Figura 15. Diagramas Bode ángulo de fase para el electrodo tipo 2.	35
Figura 16. Diagramas Bode Impedancia.	36
Figura 17. Circuito equivalente propuesto.	37
Figura 18. Esquema representativo de la doble capa de óxido.	39
Figura 19. Diagramas de Nyquist simulados para el electrodo tipo 1.	40
Figura 20. Diagramas de Nyquist simulados para el electrodo tipo 2.	40
Figura 21. Perfil En 3D del óxido a 25°C.	42
Figura 22. Perfil En 3D del óxido a 65°C.	43

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Detalles de los electrodos de trabajo para pruebas electroquímicas	13
Fotografía 2. Descripción del montaje utilizado para los ensayos electroquímicos de corriente alterna y directa.	16
Fotografía 3. Detalles de bipotenciostato utilizado para los ensayos electroquímicos.	17
Fotografía 4. Micrografía inicial de la aleación Pb-Ca-Sn, (0.23% de estaño y 0.09% de calcio).	22
Fotografía 5. Análisis de óxidos por microcopia óptica.	41
Fotografía 6 Análisis de oxido por microscopia electrónica de barrido, para muestra a expuesta 25°C.	44
Fotografía 7. Análisis de oxido por microscopia electrónica de barrido, para muestra a expuesta 65°C.	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química de la aleación Pb-Ca-Sn.	21
Tabla 2. Calculo Pendientes de Tafel.	25
Tabla 3. Velocidades de corrosión para electrodo Tipo 1.	26
Tabla 4. Velocidades de corrosión para electrodo Tipo 2.	27
Tabla 5. Cálculo de las pendientes a partir de $\log f$ vs $\log Z$.	33
Tabla 6. Valores para los circuitos equivalentes con el efecto de la temperatura para el electrodo tipo 1.	38
Tabla 7. Valores para los circuitos equivalentes con el efecto de la temperatura para el electrodo tipo 2.	38
Tabla 8. Índice de Rugosidad Promedio.	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Extrapolación de Tafel.	53
Anexo B. Diagramas de Nyquist con aumento en la región donde se presenta el doble domo electroquímico, para el electrodo tipo 1 (Rejilla).	55
Anexo C. Diagramas de Nyquist con aumento en la región donde se presenta el doble domo electroquímico, para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	55
Anexo D. Ensayo cualitativo de difracción de rayos X para muestra expuesta a 25°C.	56
Anexo E. Ensayo cualitativo de difracción de rayos X para muestra expuesta a 65°C.	57
Anexo F. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 25°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	58
Anexo G. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 35°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	59
Anexo H. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 45°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	60
Anexo I. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 55°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	61
Anexo J. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 65°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).	62

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN Pb-Ca-Sn.¹

AUTORES: ARIAS QUIJANO, Edinson y PEÑATE ZUÑIGA Rafael Antonio. ²

PALABRAS CLAVES: Baterías Tipo Plomo Acido, Influencia De La Temperatura, Velocidad De Corrosión, Análisis De Óxidos.

El fenómeno de la oxidación de las rejillas es de gran importancia en las baterías plomo-acido puesto que dicha capa pasiva es la que permite que en las placas empeladas como ánodo y cátodo se dé un buen anclaje en la interfase rejilla-MA (Material Activo), sin lo antes expuesto la batería esta propensa a un mal proceso de formación y a una alta probabilidad de desprendimiento del MA, conduciendo a fallas prematuras. La temperatura es una variable que influye de manera directa en la cinética de degradación del sistema rejilla-MA; estos cambios de temperatura son producidos por un mal diseño del habitáculo donde está ubicada la batería o debido a los fenómenos de transferencia de calor producidos por el motor del automóvil, de igual manera es función de la ubicación geográfica donde se encuentre la batería operando. Lo antes expuesto conduce a cambios de pH, mayores densidades del electrolito y una cinética de corrosión más severa. Estos cambios de composición química, pH y temperatura, favorecen la formación de mezclas de óxidos y sulfatos en la interfase rejilla-MA, estos compuestos poseen una estructura porosa y un mayor volumen, lo cual conduce a esfuerzos sobre la interfase, favoreciendo la formación de grietas con posterior propagación y desprendimiento del MA, esto influye de manera directa sobre la vida útil de la batería. Por lo tanto, en el presente trabajo se evaluó la influencia del aumento de la temperatura en la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Ca-Sn, componente primario de la rejilla negativa de una batería, mediante técnicas electroquímicas tales como LPR, curvas potenciodinámicas y Tafel, así como, la evaluación de la estabilidad electroquímica de los óxidos formados por medio de EIS. De igual manera se realizó caracterización por microscopia óptica y SEM, además de caracterizar los compuestos cristalinos, mediante DRX.

¹ Proyecto de grado.

² Facultad de Ingenierías Físico - Química, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: TEMPERATURE'S INFLUENCE ON CORROSION RATE OF LEAD-CALCIUM-TIN ALLOY.¹

AUTHORS: ARIAS QUIJANO, Edinson y PEÑATE ZUÑIGA Rafael Antonio.²

KEY WORDS: Lead Acid Batteries, Influence of Temperature, Corrosion Rate, Analysis of Oxides.

The phenomenon of oxidation of the gratings is of great importance in the lead-acid batteries since that is the passive layer that allows the plates employment as anode and cathode is given a good anchorage at the interface grid - MA (Material Assets) without foregoing the battery is prone to poor training process and a high probability of detachment of MA, leading to premature failure. The temperature is a variable that directly affects the degradation kinetics of the system grid - MA; these temperature changes are caused by improper design of the passenger compartment which houses the battery or due to heat transfer phenomena produced by the automobile engine, is likewise based on the geographical location where the battery is operating. The above leads to changes in pH, electrolyte higher densities and more severe corrosion kinetics. These changes in chemical composition, pH and temperature favor the formation of mixed oxides and sulphates at the interface grid - MA, these compounds possess a porous structure and higher volume, which leads to stresses on the interface, favoring the formation of cracks with subsequent spread and evolution, it directly affects on the life of the battery. Therefore, this study evaluated the influence of temperature increase in the rate of corrosion of the alloy Pb-Ca-Sn, the primary component of a negative grid battery by electrochemical techniques such as LPR, potentiodynamic curves and Tafel, as well as assessing the electrochemical stability of the oxides formed by means of EIS. Similarly characterization was performed by optical microscopy and SEM as well as crystalline compounds characterized by DRX.

¹ Undergraduation thesis.

² Faculty of Engineering Physics – School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los mayores problemas que existen en todas las industrias tanto para conversión de energía como para transformación de materias primas en productos terminados o semi-terminados, afectando de manera apreciable los costos, productividad y rentabilidad de los procesos.

En las últimas décadas, se ha visto un creciente interés por todos los aspectos medio ambientales, especialmente aquellos relacionados con la polución causada por el sector automotriz y de generación de energía, sumado a los botaderos de residuos sólidos y su posible lixiviación de metales pesados. Las baterías para autos no son ajenas a estas situaciones e inconvenientes donde ciertos factores y variables pueden afectar su rendimiento y durabilidad. El grado de afectación que se puede ocasionar, normalmente está asociado a daños por corrosión en las rejillas positivas y negativas de la batería, formación de capas de óxidos aislantes que limitan o disminuyen la capacidad de entregar carga, y por consiguiente, la disminución de su rendimiento, junto con el acortamiento en la vida útil proyectada de la batería y los inconvenientes ambientales que esto representa al tener muchas veces que pensarse en cambio total de la batería. Todo esto genera un costo financiero y además produce un problema por la disposición de estos dispositivos en botaderos, donde podrían sufrir lixiviación de sus contenidos por efectos medio ambientales como la lluvia ácida, o bien el gasto energético necesario y la generación de contaminantes para lograr el reciclado y reutilización de sus componentes en una nueva batería u otra aplicación.

Como quiera que se mire, la idea al generar un producto de aplicación tecnológica y utilidad al ser humano, es obtener de este su mayor rendimiento en todo momento y durabilidad, por tanto todo detrimento de estos aspectos, merece ser revisado detenidamente con el fin de evitarlos.

Con base en los diferentes aspectos descritos anteriormente, la realización del presente trabajo de grado, pretende esencialmente determinar la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión de una aleación Pb-Ca-Sn, utilizada como electrodo negativo en las baterías para automóviles, mediante técnicas electroquímicas de corriente alterna y directa.

Las técnicas electroquímicas contempladas comprenden resistencia a la polarización lineal (LPR), potenciodinámica anódica, curvas de polarización Tafel para determinar la velocidad de corrosión de esta aleación, expuesta a una solución 0.5M de H_2SO_4 utilizada en las baterías como electrolito a diferentes temperaturas, simulando condiciones ambientales y de trabajo lo más reales posibles de las baterías al interior del compartimiento del automóvil.

Los resultados de estas mediciones y determinaciones, servirán para analizar la estabilidad de los óxidos formados en la superficie de la aleación a diferentes temperaturas, de forma tal, que se pueda determinar su influencia en el deterioro del sistema y conocer el daño superficial de la aleación.

Se espera entonces que el desarrollo de este proyecto de investigación, pueda aportar una evaluación y diagnóstico de qué aspectos están influenciando verdaderamente el funcionamiento, eficiencia y durabilidad de las baterías de Pb-Ca-Sn y su susceptibilidad a la corrosión incrementada por la temperatura, de forma que se pueda contribuir enormemente al entendimiento de los conceptos y teorías que se presentan en el deterioro de estos materiales, para de esta forma poder aportar posibles recomendaciones o sugerencias fruto de la investigación, que permita minimizar o reducir inconvenientes generados en este tipo de dispositivos acumuladores de carga

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Determinar la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión de un aleación Pb-Ca-Sn, utilizando técnicas electroquímicas de corriente alterna y directa.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de la aleación expuesta a una solución 0.5M de H_2SO_4 a diferentes temperaturas, por medio de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Potenciodinámica anódica y Tafel.
- Analizar la estabilidad de los óxidos formados en la superficie de la aleación a diferentes temperaturas, por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con el fin de determinar su influencia en el deterioro del sistema.
- Determinar el tipo de daño superficial de la aleación por medio de microscopia óptica (analizador de imágenes) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

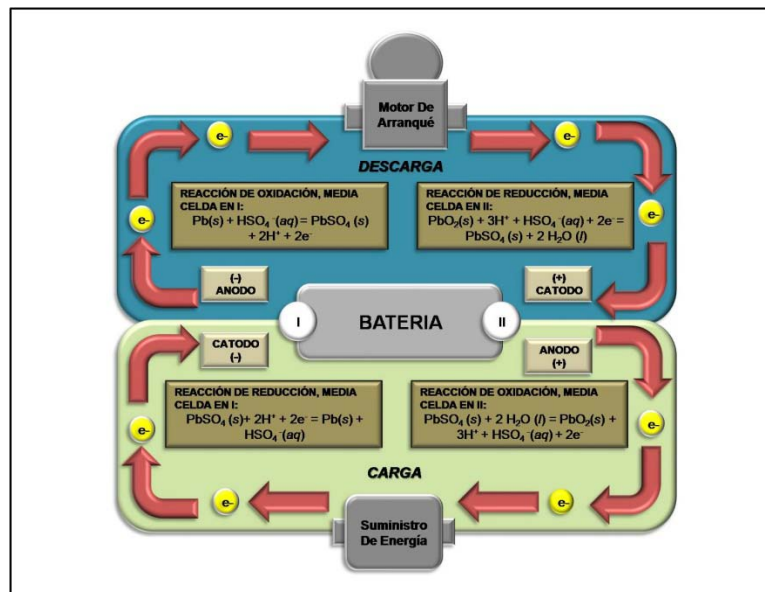
2. MARCO TEORICO

2.1. FUNCIONAMIENTO DE UNA BATERÍA TIPO PLOMO ACIDO

Las baterías están compuestas de placas positivas, placas negativas, separadores y electrolito (mezcla de ácido sulfúrico y agua). Las placas están hechas de peróxido de plomo y plomo metálico, las cuales a partir de reacciones químicas que se llevan al interior de cada celda generan energía eléctrica.

2.1.1. Descarga. Cuando una batería está descargada está teniendo lugar un cambio electroquímico del material activo en ambos electrodos. En términos sencillos el material en el electrodo negativo se oxida y se liberan electrones por lo que se convierte en más negativo (reacción anódica). Al mismo tiempo el material en el electrodo positivo se reduce y el electrodo se convierte en más positivo (reacción catódica). Los electrones viajan entre los electrodos por un circuito exterior el cual conecta el polo positivo con el negativo. ^[1]

Figura 1. Procesos que ocurren durante la carga y descarga en la batería.



Fuente: The McGraw-Hill Companies. Inc.

2.1.2. Carga. La batería puede ser cargada con un voltaje exterior de 2.2 a 2,4V. Todas las ecuaciones son reversibles, pueden ir de izquierda a derecha como de derecha a izquierda. Ver figura 1. El proceso químico en las baterías es el mismo que los que se llevan a cabo en una celda electroquímica. ^[1]

2.2. FACTORES QUE AFECTAN EL FUNCIONAMIENTO DE UNA BATERIA

Desde que las baterías fueron utilizadas por primera vez en el funcionamiento del automóvil, un hecho corriente ha sido observar averías o mal funcionamiento de los autos debido a desperfectos o daños en el funcionamiento de estos dispositivos acumuladores de carga eléctrica. Muchas veces se ha visto autos estacionados por mal funcionamiento o bajo rendimiento de sus baterías, ocasionado muchas veces por altas o bajas temperaturas, pobre contacto entre conectores debido a la formación de capas de óxidos aislantes, disminución en la capacidad de transporte de carga del electrolito, etc., con los consabidos inconvenientes que esto representa.

En las baterías para autos, pueden presentarse ciertos factores y variables que pueden afectar su rendimiento y durabilidad. El grado de afectación que se puede sufrir, normalmente está asociado a daños por corrosión en las rejillas positivas y negativas de la batería, formación de capas de óxidos aislantes que limitan o disminuyen la capacidad de entregar carga, y por consiguiente, la disminución de su rendimiento, junto con el acortamiento en la vida útil proyectada de la batería y los inconvenientes ambientales que esto representa al tener muchas veces que pensarse en cambio total de la batería, generando un problema la disposición de estos dispositivos en botaderos, donde podrían lixiviarse sus contenidos por efectos medio ambientales como la lluvia ácida o por otra parte el gasto energético y generación de contaminantes para lograr el reciclado y reutilización de sus componentes en una nueva batería u otra aplicación. ^[20]

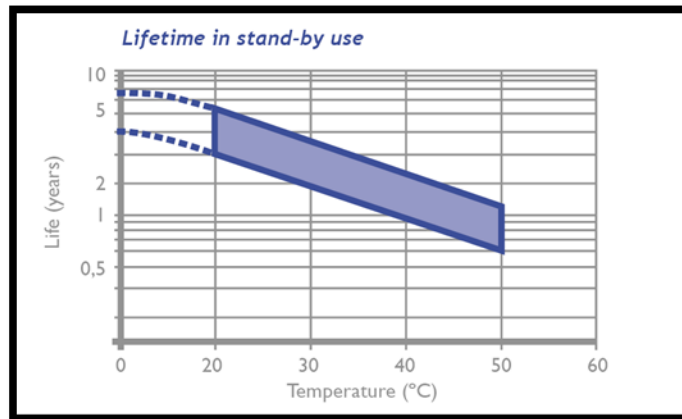
Entre los factores y variables que más influencia ejercen sobre el rendimiento y durabilidad de las baterías, se pueden encontrar por ejemplo: Tipo de aleación utilizada, tipo de batería, tipo de electrolito, concentración del electrolito, temperatura, siendo esta última una de las variables que más inconvenientes representa. Por lo tanto, la investigación realizada se centra en la susceptibilidad a la corrosión propiciada por temperatura en las baterías automotrices de plomo calcio estaño y los diferentes inconvenientes generados por ese factor en estos dispositivos, para que una vez conocidos sus resultados, los cuales serán examinados y correlacionados con las bases teóricas y distintas teorías existentes al respecto, se pueda dar a conocer las conclusiones generales y posibles recomendaciones o sugerencias de la investigación, tratando de solucionar directamente el problema planteado. ^[1]

2.2.1. Influencia de la temperatura en las baterías tipo plomo ácido. El fenómeno de oxidación, pasivación y reacción de la capa de óxido influyen fuertemente en el funcionamiento de las baterías de plomo; los cuales dependen en gran medida de la formación de la película de sulfato inicial, debido a que éste juega un papel significativo en los procesos funcionales siguientes que se llevan a cabo al interior del sistema. Por otra parte la formación de compuestos no estequiométricos tales como $PbO_x \cdot PbSO_4$ ($1 \leq x \leq 1.5$) afectan notablemente las propiedades tanto físicas como químicas de la película pasiva, induciendo la formación de una estructura más porosa y menos estable en el ambiente de la batería. ^{[2][4]}

Las baterías tipo plomo-ácido, son diseñadas normalmente para operar a 25°C, sin embargo la capacidad de la batería se incrementa por encima de esta temperatura, pero esto no significa que a mayor temperatura se obtengan mejores resultados. Ver figura 2. Si bien, la capacidad de la batería aumenta, la corrosión interna deteriora la batería, pues el proceso químico de óxido-reducción se acelera agotando así el electrolito de la reacción. En la reacción se forma sulfato de plomo que se adhiere tanto a la placa positiva como negativa y el electrolito aumenta su viscosidad. Este tipo de degradación (no reversible) se produce independientemente de la corriente que circule por la batería. Debido a esto las baterías que se han sometido a periodos

prolongados de almacenamiento a temperaturas superiores a 25°C presentan un acortamiento en su vida útil. [5]

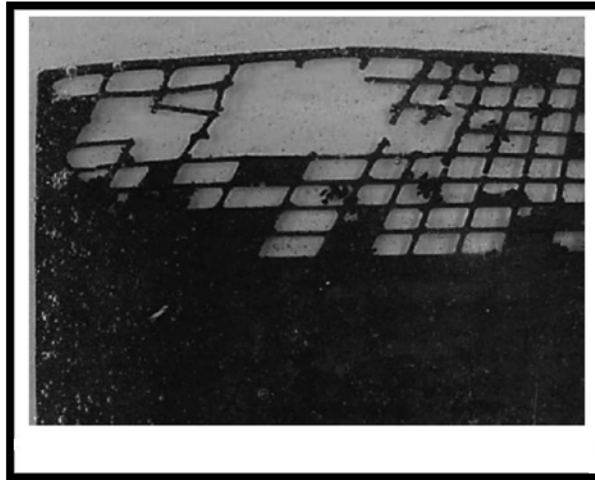
Figura 2. Dependencia de la vida útil de la batería con la temperatura.



Fuente: Efecto de la temperatura en baterías tipo plomo-ácido.

La mayoría de las baterías de plomo trabajan en una solución de H_2SO_4 , el cual es un medio agresivo, sin embargo los electrodos de plomo trabajan muy bien en este tipo de medio debido a que en pH ácidos y en presencia de iones SO_4^{-2} estos se encuentra en una zona pasiva lo que hace posible el funcionamiento de la batería; por otra parte los cambios de temperatura al que se expone una batería son muy amplios y el calor suministrado tanto por el ambiente, como por el mismo automóvil, pueden afectar los procesos al interior de la sistema, debido a que esto puede originar pérdida de H_2O y un posible cambio de pH en la solución. [6][7] Pero tal vez uno de los peores problemas es que a medida que se incrementa la temperatura en el sistema se origina una inestabilidad en la formación de los óxidos requeridos, dando lugar a la formación de compuestos no deseados dentro del sistema de la capa de óxido, originando así, un medio propicio para que los iones en la solución estable después de la formación del óxido inicial, se abran camino a través de la película pasiva y ataquen de una forma más localizada la superficie de la rejilla. Ver figura 3.

Figura 3. Daño localizado de la rejilla negativa de una batería.



Fuente: Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries.

2.2.2. Influencia del electrolito en las baterías tipo plomo ácido. El electrolito de la batería está compuesto de una disolución de ácido sulfúrico en agua con una concentración aproximada entre 0,5M y 5M de ácido. ^[8] Este es muy corrosivo. Las pérdidas de ácido originan corrosión y deposición de sulfato de cobre en los bornes de las baterías y las terminales de los cables causando una disminución en la capacidad del acumulador y acortando el tiempo de vida de esta.

2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACION DE VELOCIDADES DE CORROSION.

2.3.1. Curvas de Polarización Tafel. En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial de ± 250 mV con respecto al potencial de corrosión. El barrido se empieza en -250 mV, es decir en la zona catódica. El logaritmo de la densidad de corriente obtenida se grafica en función del barrido de potencial.

En las curvas de polarización (E Vs Log i) se obtienen unos segmentos lineales cerca al potencial de corrosión, estos segmentos son conocidos como las regiones Tafel donde se hallan las pendientes anódica y catódica, la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permiten encontrar la densidad de corriente de corrosión. [9]

2.3.2. Resistencia a la Polarización. Este método tiene la ventaja de requerir solo la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material expuesto. Consiste en aplicar mediante un potenciostato, un sobrepotencial ± 20 mV alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje. [9]

Con la resistencia a la polarización (R_p) y las pendientes de Tafel a partir de las curvas de polarización, la densidad de corriente de corrosión se puede hallar por medio de la ecuación de Stern- Geary:

$$i_{corr} = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c) / 2.303(\beta_a + \beta_c)}{R_p} \quad (1)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

β_a = Pendiente de Tafel anódica [mV].

β_c = Pendiente de Tafel catódica [mV].

R_p = Resistencia a la polarización [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$].

Esta ecuación establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir; la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

Por lo tanto, la velocidad de corrosión está dada por la siguiente ecuación de acuerdo con la norma ASTM G- 102:

$$V_{corr} = \frac{0.00327 \cdot i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (2)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy].

EW = Peso equivalente.

ρ = densidad [g/cm^3].

2.3.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Esta técnica se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, aplicando un potencial de 10 mV y un barrido de frecuencia desde 1Hz hasta 100000 Hz. Cuando la corriente atraviesa la interfaz del electrodo, ésta se divide en dos partes: una corriente generada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente. ^[3]

El método de impedancias tiene la ventaja de ser utilizado con buen resultado en medios de baja conductividad eléctrica. Las interfaces no son circuitos resistivos sencillos, sino que involucran además películas y capas con diferentes propiedades dieléctricas, difusión de especies desde o hacia la superficie, transferencia de carga, etc. Una celda electroquímica se comporta como una impedancia al aplicar un potencial eléctrico de tipo sinusoidal entre sus electrodos, luego es costumbre en los estudios por esta técnica representar el comportamiento del sistema por circuitos equivalentes. Existen los diagramas de Nyquist en donde se representa la respuesta de las resistencias en función de la impedancia y el diagrama de Bode en donde se relacionan resistencias, impedancias, frecuencias y ángulos de fase.

2.3.4. Potenciodinámica Anódica. La técnica electroquímica mencionada se aplica basando en la norma ASTM G 59- 61. Consiste en la aplicación de un potencial constante y el registro de la corriente que circula por la probeta en el tiempo. Luego se realizan curvas de polarización anódica y catódica en diferentes condiciones experimentales. Previamente a la polarización, se realizó un tratamiento potencioestático de cinco minutos al potencial inicial. De esta técnica se obtiene información de la influencia que ejerce la solución o electrolito utilizado sobre la pasividad de la aleación expuesta. Por esto, un factor para tener en cuenta es la capacidad de los metales para formar capas de óxidos en su superficie, las cuales protegen al metal del medio. Mediante la formación de dicha capa, el metal puede resistir a la corrosión a potenciales a los que, según la termodinámica, se corroería de manera acelerada. Para que la capa sea efectiva, se necesita que sea densa y no porosa, de tal manera que la superficie del metal no quede expuesta a la solución.

El rango de pasividad de un material que presenta un comportamiento activo-pasivo (en un determinado medio), se puede determinar en una curva de polarización anódica, como el rango de potenciales para los cuales el material presenta una densidad de corriente varios órdenes de magnitud inferior a la correspondiente si continuara en estado activo. ^[25]

3. METODOLOGÍA

La metodología que se presenta a continuación, se utilizó para la realización de las pruebas y ejecución del proyecto, con el fin de obtener ensayos repetitivos y resultados confiables.

3.1. RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica se llevó a cabo durante toda la investigación, ésta fue recopilada de diferentes medios: libros, revistas, páginas Web, artículos, trabajos de grado y normas, que contenían información relacionada con los siguientes temas:

- ❖ Corrosión y estabilidad de los óxidos sobre la rejilla negativa de una batería de automóvil a diferentes temperaturas.
- ❖ Funcionamiento y proceso de corrosión por picadura en una rejilla de batería.
- ❖ Monitoreo de la corrosión por técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal, Tafel y manejo e interpretación de curvas Potenciodinámica anódica.
- ❖ Estudio de estabilidad de la película pasiva y caracterización de óxidos por espectroscopia de impedancia electroquímica.
- ❖ Análisis e interpretación de imágenes por microscopia óptica y SEM.

3.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Existen diferentes variables que pueden influir en el funcionamiento de una batería de plomo, teniendo en cuenta las condiciones en que trabaja una batería; los electrodos de trabajo fueron expuestos a una solución 0.5M de H_2SO_4 a diferentes temperaturas simulando el sistema de la batería y el ambiente al que estaría expuesto y se determinó su comportamiento en relación a la velocidad corrosión mediante curvas Tafel, Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Potenciodinámica anódica, y se determinó la estabilidad de los óxidos formados mediante

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Las variables y valores que fueron utilizados durante el desarrollo de esta investigación fueron los siguientes:

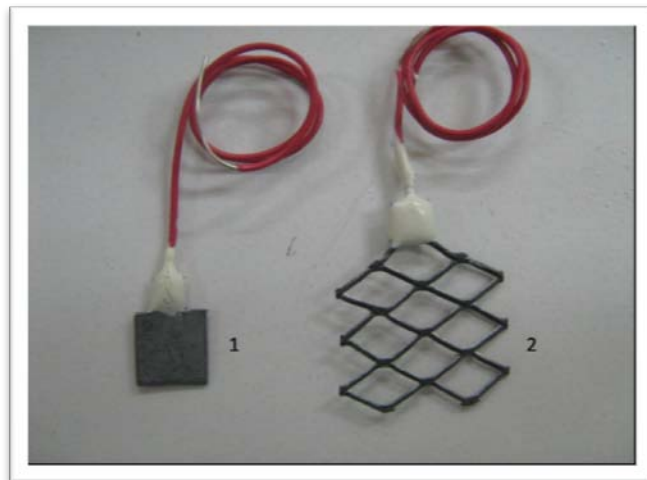
- ❖ Temperatura de la solución 0.5M de H_2SO_4 : 25°, 35°, 45°, 55°, 65° centígrados.
- ❖ Potencial aplicado: Se determinó teniendo en cuenta la técnica electroquímica utilizada. (Véase numeral 3.5 pruebas realizadas).

3.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES

En cada una de las etapas experimentales, se ejecutó un reconocimiento, calibración y adiestramiento en el uso de los equipos para asegurar una buena eficiencia de los datos obtenidos y para asegurar la confiabilidad, exactitud, reproducibilidad en cada uno de los ensayos.

3.3.1. Electrodo de trabajo.

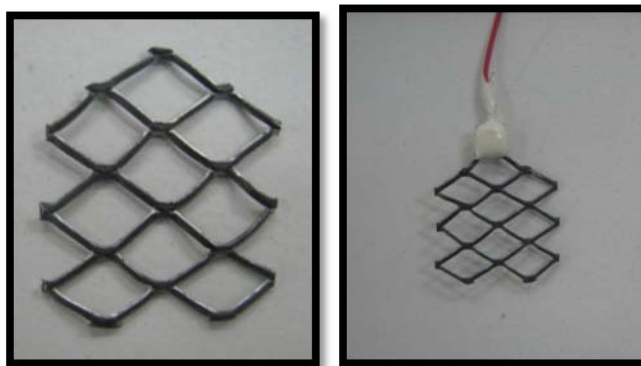
Fotografía 1. Detalles de los electrodos de trabajo para pruebas electroquímicas.



* 1. Electrodo de trabajo tipo 2. 2. Electrodo de trabajo tipo1.

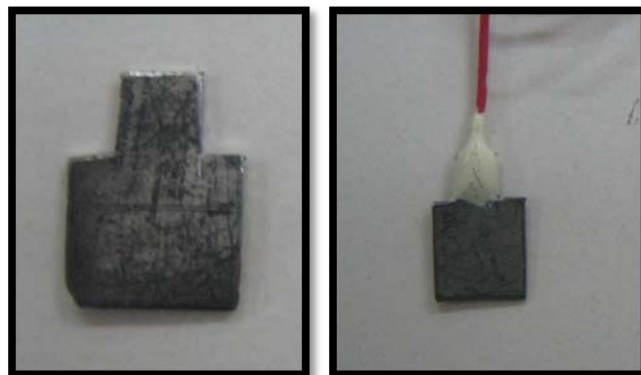
Electrodos de trabajo tipo 1 (muestra de la rejilla, aleación Pb-Ca-Sn). Se tomó una muestra de un área superficial de aproximadamente 5 cm^2 , se unió a un cable tipo filamento y dicha unión fue cubierta con resina epóxica para evitar la formación de par galvánico, y a cada electrodo se le dejó un tiempo de curado de cuarenta y ocho horas aproximadamente. Véase figura 4.

Figura 4. Detalle de la sección del corte y montura del electrodo de trabajo tipo 1.



Electrodos de trabajo tipo 2 (muestra de la banderilla, aleación Pb-Ca-Sn). Se tomó una muestra de un área superficial de aproximadamente 2.35 cm^2 , y se realizó el mismo procedimiento llevado a cabo para los electrodos tipo 1, ver figura 5.

Figura 5. Detalle de la sección del corte y montura del electrodo de trabajo tipo 2.



3.3.2. Electrolito: Solución 0.5M de H₂SO₄.

Para cada litro de solución 0.5M de H₂SO₄ se usaron 26.34 ml de H₂SO₄ con un porcentaje en peso de aproximadamente 98% y con densidad de 1.86 g/ml. Para cada ensayo electroquímico se utilizaron aproximadamente 800ml de esta solución y para la termocupla se usaron 80 ml de agua destilada.

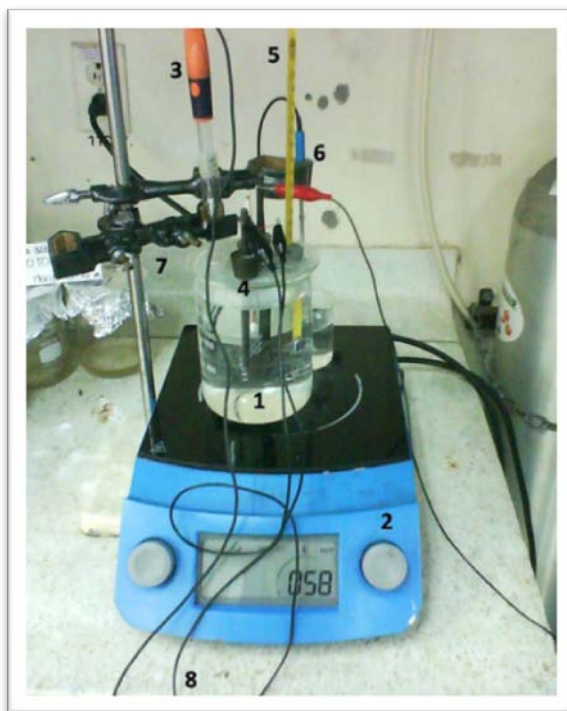
Justificación: Se sabe que las baterías con aplicaciones en automóviles tienen concentraciones en un rango de 0,4 hasta 5M de H₂SO₄, se ha tenido tres razones principales de usar la solución en este rango (0,5M):

1. La solución 0,5M ha presentado una pequeña resistencia del electrolito comparado con la solución de mayor concentración.
2. Se ha tenido también una mejor conducción eléctrica que aquella a 4,5M.
3. Según los estudios los fenómenos de corrosión que se desarrollan en solución 0,5M, es seguro que también se desarrollan en solución 4,5M. Se supone que en una solución de 4.5M estos mismos fenómenos son de mayor intensidad. Pero además, en esta solución de mayor concentración, en algunas situaciones no es posible hacer una evaluación precisa de los fenómenos debido a la cinética de las reacciones. ^[8]

3.3.3. Montaje de los Ensayos.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio, utilizando como electrodo de referencia Calomel y dos electrodos de grafito como auxiliares. Para mantener la temperatura de ensayo se utilizó una plancha de calentamiento controlada con una termocupla, con una precisión de ±1°C. Ver fotografía 2.

Fotografía 2. Descripción del montaje utilizado para los ensayos electroquímicos de corriente alterna y directa.



* 1. Celda electroquímica. 2. Plancha de calentamiento (SCHOTT). 3. Electrodo de referencia (Calomel saturado). 4. Electrodo Auxiliares de grafito. 5. Termómetro de control. 6. Termocupla. 7. Soporte Universal y Pinzas. 8. Cables de conexión al bipotenciostato

3.4. AJUSTE DE EQUIPOS

3.4.1. Plancha de calentamiento.

Para mantener la temperatura requerida para cada ensayo se utilizó una plancha de calentamiento marca SCHOTT controlada por medio de una termocupla de una precisión $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Ver fotografía 2.

3.4.2. Potenciostato-Galvanostato.

Bipotenciostato ACM Gill AC Bi-Stat con doble canal de salida, guiado por computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-107.

Fotografía 3. Detalles de bipotenciostato utilizado para los ensayos electroquímicos.



* 1. Bipotenciostato ACM versión 5.0. 2. Computadora 3. Canales de salida para la celda.

3.4.3. Software informático.

Fue necesario emplear dos software propiedad del grupo GIC, el primero corresponde al utilizado por el bipotenciostato ACM versión 5.0, y el segundo cuyo nombre es ZVIEW 2.9 y permitió llevar a cabo las simulaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.5. PRUEBAS REALIZADAS

3.5.1. Precatodización. Antes de cada ensayo electroquímico se aplicó un potencial de -1,2 V durante 5 min sobre el electrodo de trabajo, con el objetivo de eliminar cualquier óxido formado durante el pre-tratamiento. ^[3]

3.5.2. Velocidad de Corrosión. Se llevaron a cabo tres técnicas electroquímicas diferentes para medir velocidad de corrosión, a temperaturas de 25°, 35°, 45°, 55°, y 65°C utilizando cada uno de los dos diferentes tipos de electrodos de trabajo.

Tafel: El ensayo se realizó basado en la norma ASTM G3-89 del 2004. Para esta técnica se manejó una velocidad de barrido de 7,5 mV/min desde un potencial de -250 mV a 250 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

Resistencia a la Polarización Lineal: Esta técnica se aplicó basada en la norma ASTM G5-94 del 2004. Para este ensayo se manejo una velocidad de barrido de 10 mV/min desde un potencial de -20 mV a 20 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

Potenciodinámica Anódica: Para la prueba se manejo una velocidad de barrido de 7,5 mV/min desde un potencial de -50 mV a 800 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

3.5.3. Caracterización de Óxidos. Para esta etapa se utilizo la técnica electroquímica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), utilizando cada uno de los electrodos de trabajo y a las cinco temperaturas mencionadas.

Espectroscopia de impedancia electroquímica: Se realizó con base a la norma ASTM G3-99 y siguiendo algunos artículos referentes al tema, para esta técnica se manejo una amplitud de potencial de 10mV con una frecuencia de barrido de 100.000 Hz a 1 Hz y con un tiempo de estabilización de 300 segundos.

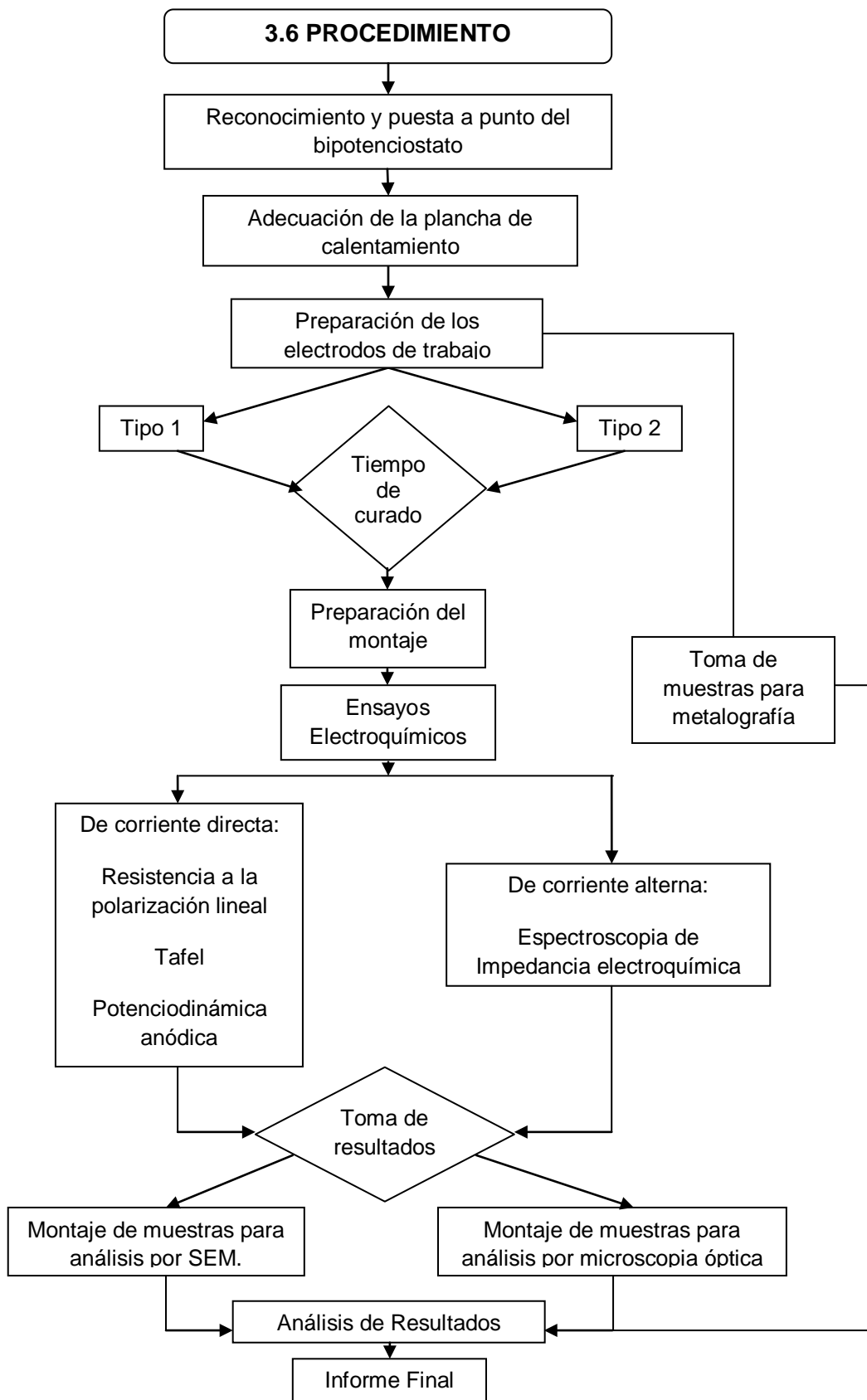
3.5.4. Análisis de Imágenes. El análisis de imágenes se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica. Con el fin de determinar los cambios superficiales de los materiales utilizados.

Metalografía: Esta se llevó a cabo basados en la norma ASTM E3-01 del 2007 y en investigaciones anteriormente realizadas para este tipo de aleaciones, se montó una muestra de la rejilla y de la banderilla de la aleación en baquelita y se siguió este procedimiento: ^[10]

- Papel Lija: se utilizaron papel lija número 350, 400, 600 y 1200 con un tiempo de duración entre papel de 5 minutos.
- Paños: se usaron dos paños para metales no ferrosos y como abrasivo se utilizó alúmina 0.5 μ , con un tiempo entre paños de 5 minutos.
- Ataque: La muestra fue atacada con HCL 5% en peso con un tiempo de contacto de 8 segundos.

Análisis por SEM: Para esto se montaron dos muestras trabajadas en los ensayos electroquímicos en resina epóxica, la primera una muestra ensayada a 25°C y la segunda una muestra expuesta a una temperatura de 65°C al final las dos muestras fueron cortadas transversalmente y embaladas para su análisis.

En el siguiente numeral, se describe en un diagrama de flujo el procedimiento utilizado durante los ensayos experimentales.



4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

El análisis se realizó por la técnica ARL (Análisis de Chispa). Se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los datos obtenidos. Los datos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la aleación Pb-Ca-Sn.

ALEACIÓN Pb-Ca-Sn (NEGATIVA EXPANDIDO).			
PLOMO-CALCIO-ESTAÑO.			
Aleante.		%P/P	Tolerancia.
1	Aluminio	0,015	±0.005%
2	Antimonio	0,0003	máximo
3	Bismuto	0,012	máximo
4	Calcio	0,09	±0.010%
5	Estaño	0,23	±0.05%
6	Plata	0,01	máximo
7	Plomo	99,6427	mínimo

Densidad de la aleación: 11,339 (g/cm³).

Fuente: Baterías Mac Inv. & Desarrollo.

4.2. ANÁLISIS METALOGRAFICO

La fotografía 4 muestra la micrografía de la aleación Pb–Ca–Sn (0.23% de estaño y 0.09% de calcio), tal y como viene de la fabrica. Esta es utilizada para fabricar el componente principal de la rejilla negativa de la batería. Presenta una matriz de plomo con granos de estaño (Granos Blancos y definidos) y precipitados de calcio,

además de precipitados de Pb-Ca-Sn (Puntos Oscuros). ^[10] Se puede observar que los granos de estaño son de mayor tamaño en la banderilla, que en la rejilla.

Fotografía 4. Micrografía inicial de la aleación Pb-Ca-Sn, (0.23% de estaño y 0.09% de calcio): (a) Banderilla (Electrodo tipo 2) (b) Rejilla (Electrodo Tipo 1).



Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de investigación en corrosión GIC, Microscopio Óptico Olympus.

Las micrografías fueron tomadas de la sección transversal de la probeta a 50x, las cuales fueron tratadas según lo visto en la metodología (ver sección 3.5.4.).

El calcio se adiciona para agregar las propiedades mecánicas, sin embargo; si se presentan precipitados de Pb_3Ca esto puede aumentar el sobrepotencial de evolución de hidrógeno, y disminuir la capacidad de la aleación a pasivarse.

Los granos de estaño, agregan un efecto combinado, que aumentan el tiempo de vida de la aleación y prolongan el tiempo de carga, sin embargo aumentan el ataque de la corrosión en los bordes de grano, además pueden precipitar compuestos tales como el Pb_3Sn , que retardan la formación del PbO_2 . ^{[11][12]}

4.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE ALTERNA Y DIRECTA

Los datos mostrados en esta etapa se refieren a la influencia de la temperatura en las medidas de velocidad de corrosión para los dos tipos de electrodos expuestos por los métodos de resistencia a la polarización lineal, extrapolación de Tafel y un análisis de las curvas potenciodinámicas anódicas obtenidas en los ensayos experimentales, además de un análisis de impedancias, llevado a cabo por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se observa una variación en las pendientes con el efecto de la temperatura y estos resultados son concordantes con las curvas de Tafel mostradas en la figura 8, donde se puede observar un desplazamiento hacia la derecha a medida que se incrementa la temperatura, además de una variación en los potenciales de corrosión.

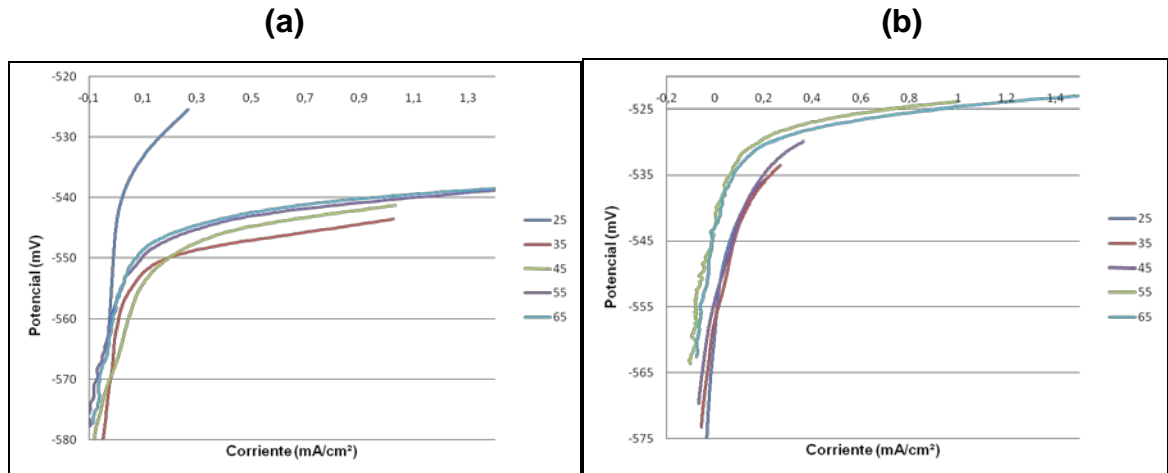
Los diagramas de Nyquist (Figuras 12 y 13) muestran la presencia de dos semicírculos, uno capacitivo a altas frecuencias y otro resistivo a bajas frecuencias, el semicírculo capacitivo muestra la influencia de la temperatura en las propiedades dieléctricas de la doble capa electroquímica, la cual disminuye a medida que aumenta la temperatura, esto tiene concordancia con los diagramas de bode ángulo de fase (Figuras 14 y 15) y bode impedancia (Figura 16) en los que se observa una disminución en las pendientes de las curvas. Esta parte será explicada con más detalle en la sección 4.3.2 y se hará un análisis detallado de un posible circuito modelo que describirá los fenómenos electroquímicos de la doble capa.

4.3.1. MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

4.3.1.1. Cálculo de la Resistencia a la polarización lineal. La figura 6 muestra los resultados de la técnica de resistencia a la polarización lineal para cada uno de los electrodos de trabajo, se puede observar que las pendientes disminuyen al

aumentar la temperatura, lo que significa que se observa un aumento en la velocidad de corrosión al modificar la temperatura del electrolito. Los valores de R_p fueron realizados según lo propuesto por la norma ASTM G-59.

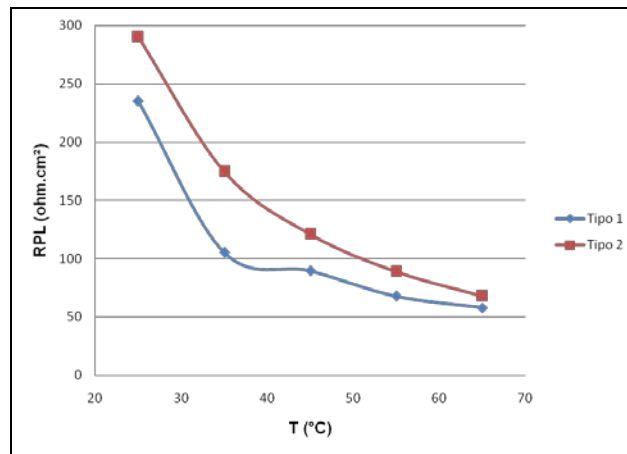
Figura 6. Curvas de la resistencia a la polarización lineal: (a) electrodo tipo 1. (b) electrodo tipo 2.



Fuente: Los Autores.

Los cálculos de resistencia a la polarización con respecto a la temperatura muestran un decaimiento progresivo entre 25° y 40°C, por otra parte, se puede observar una disminución en la velocidad de corrosión en un rango de temperatura entre 40° y 50°C, después de este rango se continúa con una tendencia de disminución exponencial, se supone un posible cambio en el control cinético del sistema. Ver figura 7. Además están relacionadas con la tendencia observada en las curvas Tafel (figura 8), en las cuales muestran una tendencia a una pendiente catódica mayor que la pendiente anódica. Ver numeral 4.3.1.2.

Figura 7. Comportamiento de la resistencia a la polarización lineal con el efecto de la temperatura.



Fuente: Los Autores.

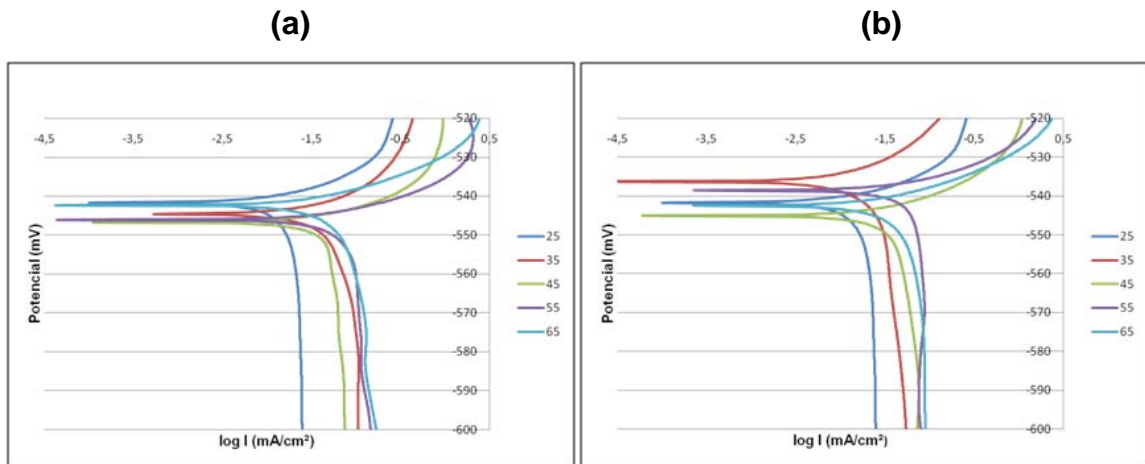
4.3.1.2. Cálculo de pendientes por Tafel. En la figura 8, se muestran las curvas Tafel obtenidas para los dos electrodos expuestos, se puede observar que tanto para el electrodo tipo 1 como para el tipo 2, existe una predisposición al aumento de las velocidades de corrosión, así como una tendencia a una pendiente catódica paralela con respecto a la corriente de corrosión lo que indica la formación de una corriente límite y una pendiente anódica paralela con respecto al potencial de corrosión. Ver tabla 2. El procedimiento para la extrapolación de las pendientes de Tafel se muestra en el anexo A.

Tabla 2. Cálculo de las Pendientes de Tafel.

Temperatura (°C)	Tipo 1		Tipo 2	
	β_c (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	β_a (mV)
25	161,3	17,68	179	9,789
35	89,44	19,1	194,8	23,94
45	148,5	9,711	124,2	10,67
55	327,6	10,13	228,7	9,908
65	85,33	11,02	112	11,47

Fuente: Los Autores.

Figura 8. Curvas Tafel: (a) electrodo tipo 1. (b) electrodo tipo 2.



Fuente: Los Autores.

Esto se debe posiblemente a una cinética rápida de evolución de varias reacciones anódicas, ya que el plomo no es el único componente aleante presente en la aleación, además se deduce la formación de una corriente límite debido a un posible control por difusión^[8], lo que coincide con lo mostrado en la figura 9, donde se muestra el cambio de control cinético en el sistema debido a la influencia de la temperatura y se puede observar que hay un cambio en la pendiente de la curva para los dos tipos de electrodos siendo más marcado en el electrodo tipo 2.

Tabla 3. Velocidades de corrosión para electrodo Tipo 1.

Temperatura (°C)	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm por año)
25	235	29,4408	0,8747
35	105,2	64,9629	1,9301
45	89,57	44,1872	1,3128
55	67,85	62,8839	1,8683
65	57,94	73,1407	2,1731

Fuente: Los Autores.

Tabla 4. Velocidades de corrosión para electrodo Tipo 2.

Temperatura (°C)	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm por año)
25	290	15,1973	0,4515
35	174,6	53,0208	1,5753
45	121,1	35,2316	1,0467
55	88,85	46,4104	1,3789
65	67,85	66,5849	1,9783

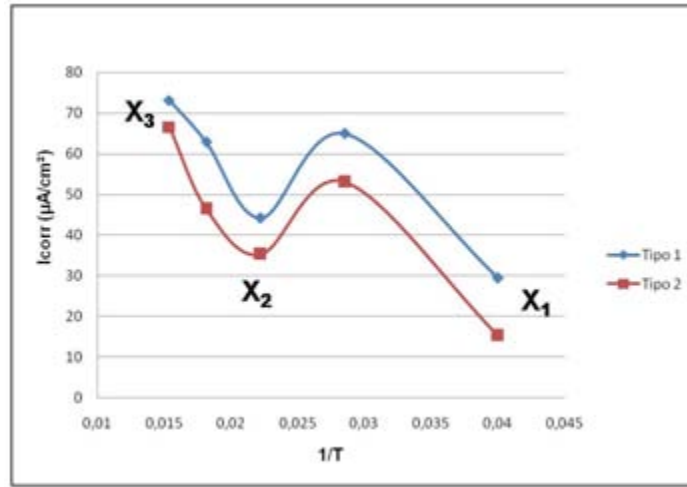
Fuente: Los Autores.

Por otra parte, se puede corroborar que existe una disminución en la velocidad de corrosión en el rango de temperaturas de 40 a 50°C al calcular los datos de velocidad de corrosión. Los valores de R_p y de velocidad de corrosión calculados para los dos electrodos de trabajo se muestran en la tabla 3 y 4. Para los cálculos de estos valores se utilizó la norma ASTM G 59 y G102.

“En el caso que se lleven a cabo reacciones múltiples, puede existir un cambio en la energía del sistema, lo que indica un cambio en el mecanismo que controla la reacción”.^[13] Donde Arrhenius compara la influencia que tiene la temperatura en la energía del sistema, y como se modifica la reacción, dependiendo del mecanismo que la controla.

Se puede observar en la figura 9, que tanto para el electrodo tipo 1 como para el electrodo tipo 2 existen dos cambios en el control del sistema, del punto X₁ a X₂, predomina un control cinético en dos etapas, hay un aumento en la velocidad de corrosión hasta aproximadamente 35°C, después de esta temperatura la corriente de corrosión disminuye; debido a que la gráfica se presenta en forma inversa, se deduce que las reacciones que ocurren durante este intervalo se encuentran en serie.

Figura 9. Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión.

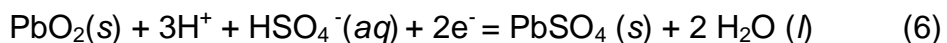
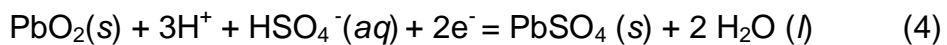
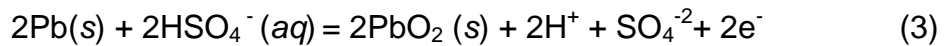


Fuente: Los Autores.

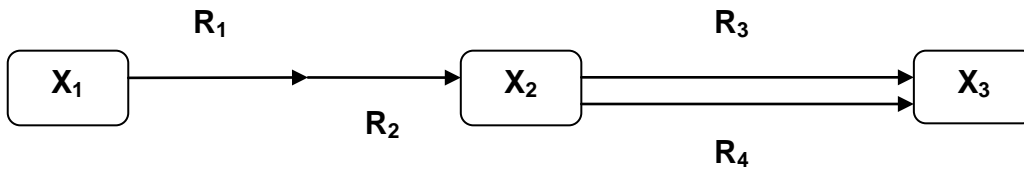
Por otro lado, del punto X_2 a X_3 predomina un aumento progresivo de la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, por lo que se propone una sola etapa y que las reacciones que ocurren en este intervalo se encuentran en paralelo.^[14]

Esto tiene concordancia con lo observado anteriormente en las curvas Tafel, donde se observa un cambio en la cinética del sistema debido a un posible control por difusión. Además de una posible explicación al cambio de velocidad de corrosión en el rango de temperaturas entre 40° y 50°C.

Se proponen las siguientes reacciones:^{[1][15]}



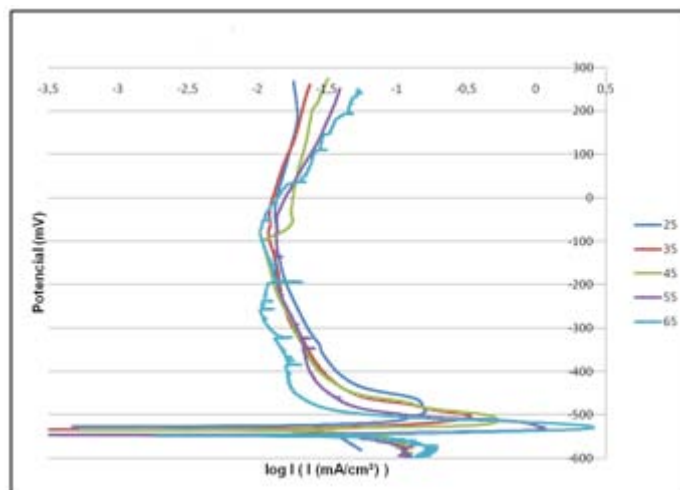
Modelo para el electrodo Tipo 1:



En lo anterior se propone un modelo simple para las reacciones del constituyente principal de la aleación, sin embargo pueden existir reacciones secundarias y es posible encontrar óxidos de calcio y estaño presentes en la película de óxido.

4.3.1.3. Análisis de curvas potenciodinámica anódica. En esta sección se analizaran la curvas potenciodinámicas anódicas obtenidas para los dos tipos de electrodos expuestos, y se discutirá acerca de los posibles compuestos y fenómenos que ocurren a medida que la película pasiva se genera. En la figura 10 se puede observar una tendencia marcada que, a medida que se aumenta la temperatura, la corriente que indica el estado activo del material (corriente crítica), se desplaza hacia la izquierda comenzando a 25°C en un valor de 0.17783 mA/cm² y alcanzando valores de aproximadamente 2.8183 mA/cm².

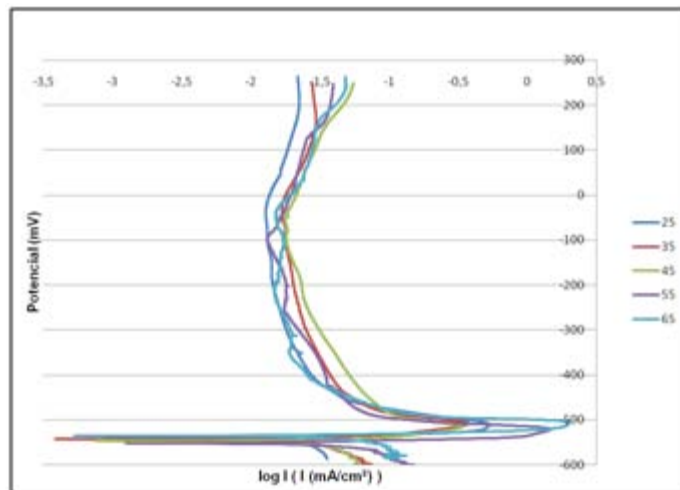
Figura 10. Curvas Potenciodinámica anódica para el electrodo tipo 1.



Fuente: Los Autores.

Por otra parte, se puede decir que a medida que la temperatura del sistema aumenta, la corriente de pasivación es menor entre el rango de potenciales de -400 a -50 mV, es decir los óxidos formados en este punto son más estables termodinámicamente, después de este punto la tendencia se modifica y coincide con la teoría; lo que indica, que los óxidos formados inicialmente en la película pasiva tienden a degradarse, por lo cual, la corriente de pasivación se incrementa con el efecto de la temperatura.

Figura 11. Curvas Potenciodinámica anódica para el electrodo tipo 2.



Fuente: Los Autores.

Una posible explicación a este fenómeno viene dado por la pérdida de las propiedades dieléctricas de la doble capa de óxido formada; que se puede observar en los resultados de impedancia (ver sección 4.3.2), los cuales indican que a medida que aumenta la temperatura, la primera capa pasa de ser capacitiva a resistiva (barrera física), y lo contrario sucede con la segunda capa que pasa de ser resistiva a ser capacitiva (película porosa); este significado puede estar dado por la actividad de los elementos presentes en la aleación, los cuales pueden ser más estables en ciertos valores de potencial. Se propone que en un rango de potenciales por debajo de -50 mV, hay presencia de óxidos que son más estables a temperaturas mayores, sin embargo, por encima de este potencial dichos compuestos tienden a ser menos

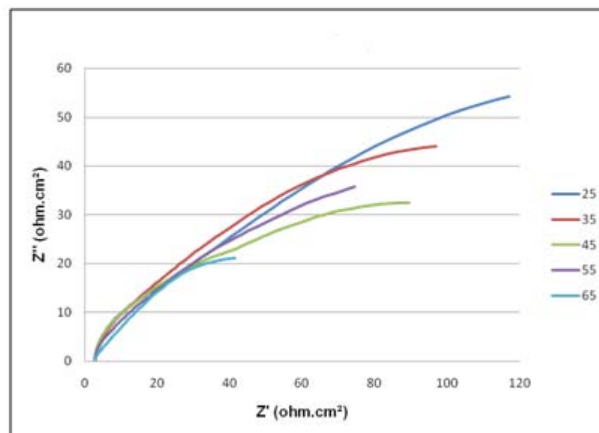
estables, es decir la película de óxido se degrada perdiendo sus propiedades protectoras.^{[1][2]} Las curvas potenciodinámicas para el electrodo tipo 2 (Ver figura 11), muestran una tendencia similar a los fenómenos descritos anteriormente para el electrodo tipo 1. Por otra parte se puede observar que las curvas a 65°C para ambos casos muestran la presencia de ruido metaestable lo que indica una posible susceptibilidad al picado observándose con mayor intensidad para el electrodo tipo 1.

4.3.2. ANALISIS DE ESTABILIDAD DE ÓXIDOS POR EIS.

En esta etapa se analizaron los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se generaron tres tipos de gráficas a partir de los datos obtenidos experimentalmente, en los cuales se observaron los diferentes fenómenos que ocurren en la doble capa electroquímica. Partiendo de lo anterior se propuso un posible modelo que describe la capa de óxido formada.

4.3.2.1. Diagramas de Nyquist.

Figura 12. Diagramas de Nyquist para el electrodo tipo 1.

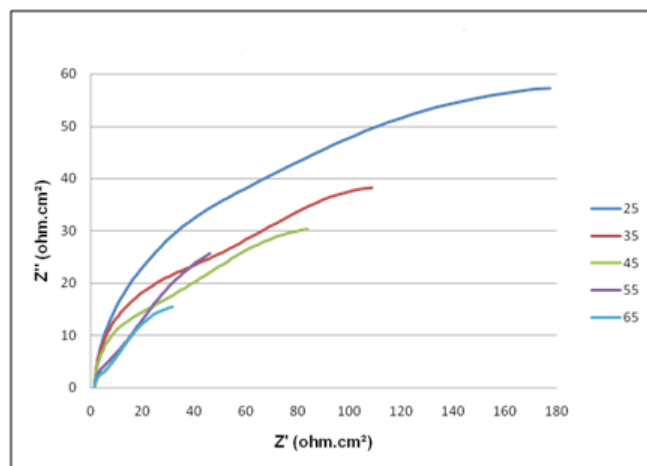


Fuente: Los Autores.

Los diagramas de Nyquist obtenidos para el electrodo tipo 1 muestran la presencia de un doble domo (Ver anexo B y C), los cuales no se comportan como círculos ideales; lo que indica que las capas de óxidos formadas no son completamente homogéneas, además demuestra que, a medida que se incrementa la temperatura del electrolito, el doble domo disminuye su tamaño. Relacionando este comportamiento con la figura 14, se puede decir que el primer domo a altas frecuencias pasa de ser resistivo a capacitivo, por lo tanto la primera capa metal-solución pasa de ser una barrera física que impide el paso de electrones protegiendo el material, a una capa más porosa permitiendo el intercambio de carga con la segunda película de óxido. Por otra parte el segundo semicírculo, el cual representa la interface metal-doble capa, pierde sus propiedades dieléctricas y se transforma en una capa más resistiva pero con pocas características protectoras.

En la figura 13 se observa que para el electrodo tipo 2, el efecto del doble domo es más notorio y a medida que la temperatura se incrementa, se presenta una menor prolongación. Además se muestra una tendencia similar a lo descrito para el electrodo tipo 1, pero para este sistema se obtienen semicírculos con mayor longitud y tendencia a un círculo perfecto, lo cual indica que la película de óxido para la rejilla tiende a ser más capacitiva.

Figura 13. Diagramas de Nyquist para el electrodo tipo 2.



Fuente: Los Autores.

Por otra parte, debido a que el ensayo de impedancia no fue posible trabajarlo a más bajas frecuencias por lo que no se logró mostrar el comportamiento Warburg, que es mostrado en las curvas Tafel anteriormente vistas (control por difusión). Por lo que fue necesario graficar $\log f$ vs $\log Z$, para calcular la pendiente de los dos semicírculos.

Teóricamente se afirma que para que en un sistema ocurra difusión, es necesario que la pendiente del segundo domo sea igual a 0.5 o que el ángulo de fase sea igual 45° en condiciones ideales, sin embargo como se trata de semicírculos este valor está influenciado por el efecto de los elementos de fase constante involucrados en el circuito.^[16]

Tabla 5. Cálculo de las pendientes a partir de $\log f$ vs $\log Z$.

	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C	
	η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2
Tipo 1	-0,525	-0,336	-0,477	-0,348	-0,504	-0,295	-0,413	-0,364	-0,274	-0,382
Tipo 2	-0,647	-0,314	-0,598	-0,278	-0,610	-0,286	-0,477	-0,333	-0,413	-0,313

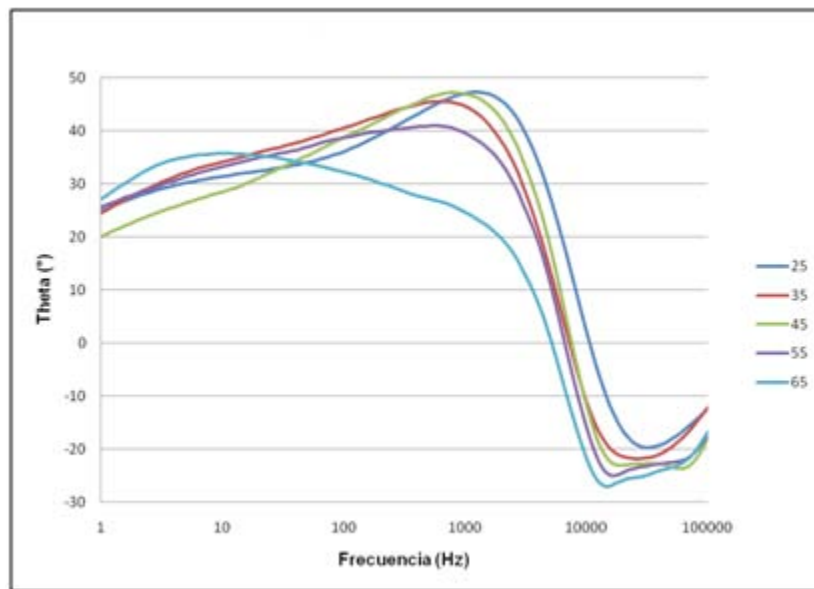
Fuente: Los Autores.

El factor η_2 representa la pendiente del semicírculo a bajas frecuencias, se puede decir que a la frecuencia a la cual se trabajo no alcanza a los valores en los cuales se evidencia la presencia de difusión en el sistema por lo que los valores obtenidos no alcanzan el valor de 0.5, para lo cual se propone un circuito similar al de un material con recubrimiento poroso. Ver sección 4.3.2.4.

4.3.2.2. Diagramas de Bode ángulo de fase. Continuando con el análisis de impedancias, se puede decir que el comportamiento para los diagramas de bode corrobora lo antes mencionado en los diagramas de Nyquist, los diagramas de Bode

ángulo de fase para el electrodo tipo 1 (ver figura 14), muestran que el ángulo máximo que se encuentra a altas frecuencias, disminuye de un valor de aproximadamente 48° a un valor de 30° a medida que la temperatura se incrementa, lo cual indica que la capa metal solución tiene cambios en su estructura, generándose así una capa menos densa.

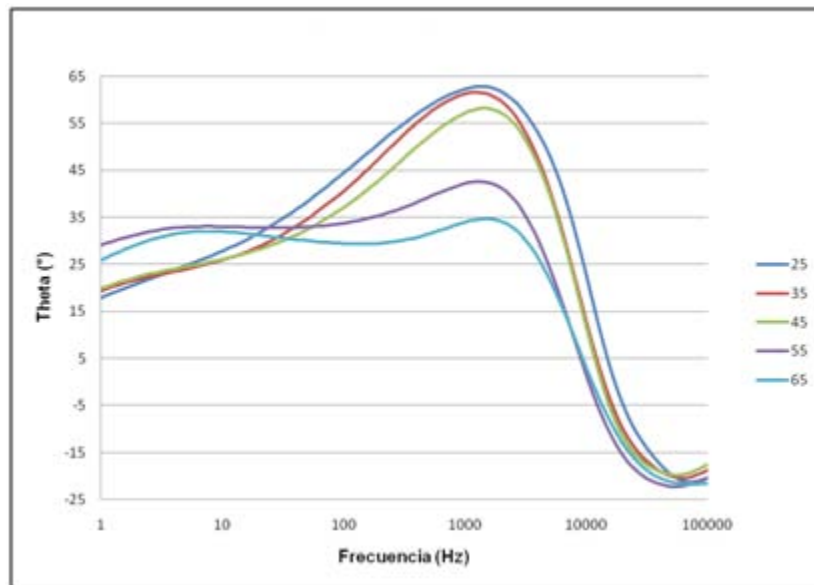
Figura 14. Diagramas de Bode ángulo de fase para el electrodo tipo 1.



Fuente: Los Autores.

Además se observan que el ángulo mínimo el cual se encuentra a bajas frecuencias tiende a aumentar para las temperaturas de 55° y 65°C , posiblemente porque la capa primaria de óxido es menos estable y el sistema solo depende de la doble capa porosa o la capacitiva, es decir; solo ocurre intercambio iónico entre el metal solución sin una barrera física que lo impida.

Figura 15. Diagramas de Bode ángulo de fase para el electrodo tipo 2.

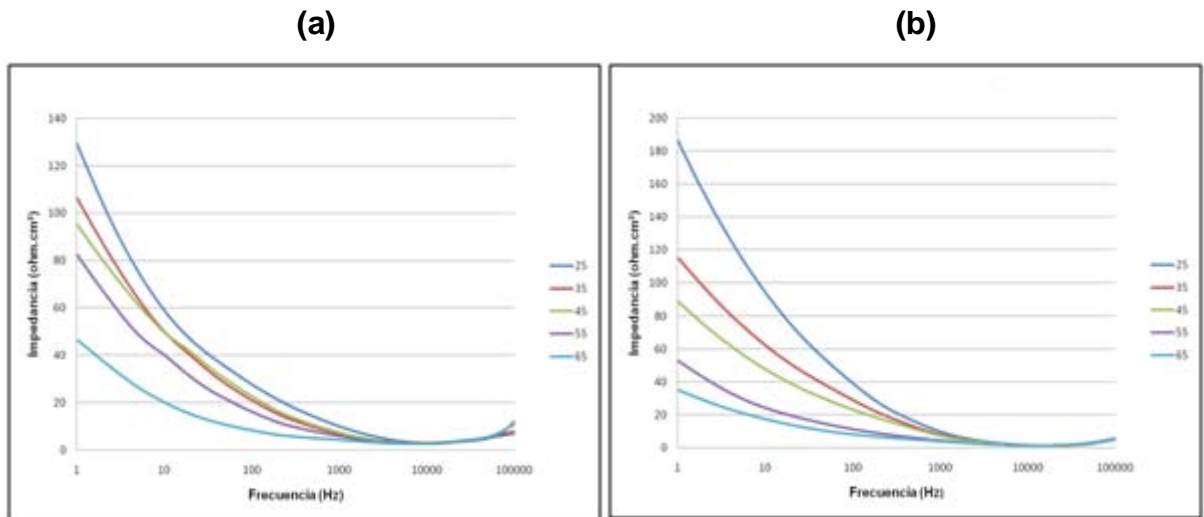


Fuente: Los Autores.

De manera similar ocurren los fenómenos para el electrodo tipo 2, resaltando que el valor del ángulo máximo es aproximadamente 63° a una temperatura de 25°C y decayendo a un valor mínimo a bajas frecuencias de 17° lo que indica que la primera capa es menos estable para este sistema, a mayor ángulo de fase menos protectora es la película pasiva, sin embargo se puede observar que para las temperaturas de 55° y 65°C este fenómeno no es tan notable. [8]

4.3.2.3. Diagramas de Bode impedancia. Finalizando, los diagramas de Bode impedancia confirman la formación de una capa de óxido más porosa a medida que se aumenta la temperatura, se puede observar que para los dos tipos de electrodos el sistema pasa de ser capacitivo a resistivo para la capa que se encuentra a bajas frecuencias, y de manera inversa para la capa a altas frecuencias, esto queda demostrado en el cambio de comportamiento en los valores de impedancia, donde se muestra que las curvas tienden a una pendiente menor. Ver figuras 16.

Figura 16. Diagramas de Bode Impedancia: (a) electrodo tipo 1 (b) electrodo tipo 2.



Fuente: Los Autores.

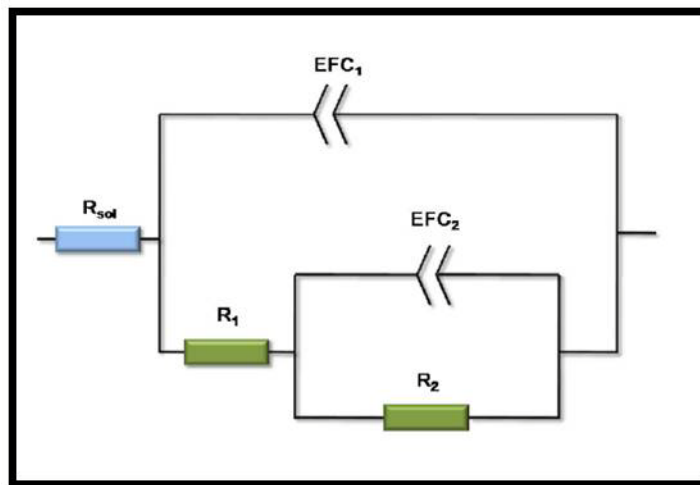
4.3.2.4. Cálculo de circuitos equivalentes. Para esta sección se propuso un circuito equivalente (ver figura 17), que describiera las propiedades de la doble capa electroquímica antes analizada, basándose en lo expuesto en la teoría y en concordancia con lo encontrado experimentalmente. ^{[16][17]}

Los valores para cada uno de los elementos constituyentes del circuito modelo se calcularon a partir de los datos experimentales y luego fueron simuladas por medio del software Zview 2.9, con el objeto de ajustar y corroborar que tan exactos eran los datos experimentales en comparación con los ideales. Ver figuras 19 y 20. De acuerdo con los fenómenos electroquímicos observados en los ensayos de impedancia se describe el circuito de la siguiente manera:

- R_{sol} = Resistencia del electrolito.
- R_1 = Resistencia de la primera capa (metal- solución).

- **EFC₁**= Representa una resistencia y capacitancia interna de la primera capa, pero debido a que el valor de η se aproxima a 0.4, se puede considerar como un medio resistivo.
- **R₂**= Resistencia de la doble capa electroquímica y es donde se lleva a cabo el intercambio iónico.
- **EFC₂**= Representa una resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica y por lo que el valor de η tiende a 0.6, se puede considerar como un medio capacitivo.

Figura 17. Circuito equivalente propuesto.



Fuente: Autores.

Las tablas 6 y 7 especifican los valores calculados para cada uno de los electrodos de trabajo, donde se pueden observar las propiedades dieléctricas de la capa interna y la doble capa, se puede decir que tanto R_1 como R_2 disminuyen su valor con el aumento de la temperatura, lo que indica que la película pasiva pasa a ser menos protectora lo que está relacionado con el fenómeno donde el sistema tiende a mostrarse más capacitivo para la doble capa electroquímica.

Tabla 6. Valores para los circuitos equivalentes con el efecto de la temperatura para el electrodo tipo 1.

T (°C)	Tipo 1				
	25	35	45	55	65
Rsol (ohm.cm²)	2,5977	2,7963	2,7333	2,798	2,7274
EFC₁ (F)	7,652x10 ⁻⁵	1,465x10 ⁻⁴	7,311x10 ⁻⁵	1,190x10 ⁻⁴	6,738x10 ⁻⁴
Fase 1	0,8356	0,7954	0,8154	0,8736	0,6042
R₁ (ohm.cm²)	30,21	28,32	24,1	17,27	10,44
EFC₂ (F)	2,183x10 ⁻³	2,325x10 ⁻³	2,792x10 ⁻³	3,373x10 ⁻³	4,781x10 ⁻⁴
Fase 2	0,5134	0,4334	0,4231	0,4732	0,3476
R₂ (ohm.cm²)	280,1	222,1	209,2	196,2	87,85

Fuente: Autores.

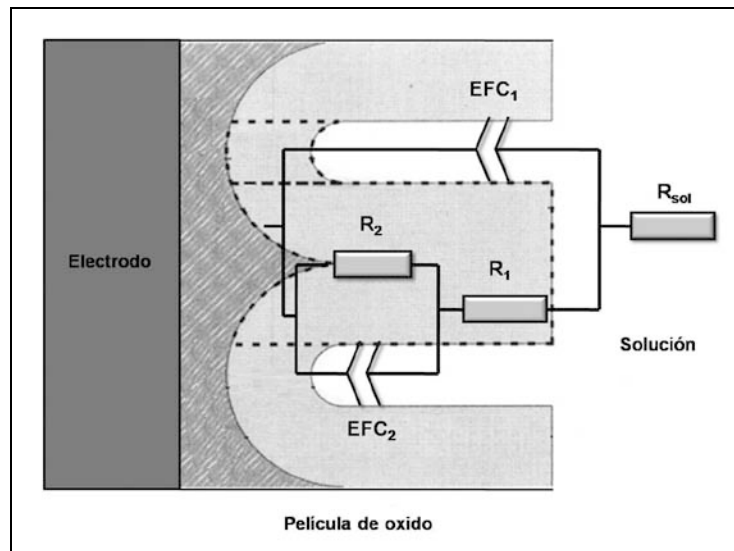
Tabla 7. Valores para los circuitos equivalentes con el efecto de la temperatura para el electrodo tipo 2.

T (°C)	Tipo 2				
	25	35	45	55	65
Rsol (ohm.cm²)	1,3792	1,3912	1,3407	1,3422	1,3217
EFC₁ (F)	4,873x10 ⁻⁵	4,607x10 ⁻⁵	5,959x10 ⁻⁵	8,189x10 ⁻⁵	6,303x10 ⁻⁵
Fase 1	0,68815	0,8176	0,7861	0,8997	0,89765
R₁ (ohm.cm²)	52,83	35,12	28,27	8,731	5,54
EFC₂ (F)	1,491x10 ⁻³	2,817x10 ⁻³	3,071x10 ⁻³	5,075x10 ⁻³	5,803x10 ⁻³
Fase 2	0,31525	0,41561	0,4337	0,578	0,6534
R₂ (ohm.cm²)	432,8	269,2	184,2	117,9	54,15

Fuente: Autores.

La figura 18 representa las características dieléctricas de la capa primaria y la doble capa electroquímica, presentes en la película pasiva y la cual se ve afectada por la influencia que ejerce la temperatura en el sistema a medida que se incrementa.

Figura 18. Esquema representativo de la doble capa de óxido.



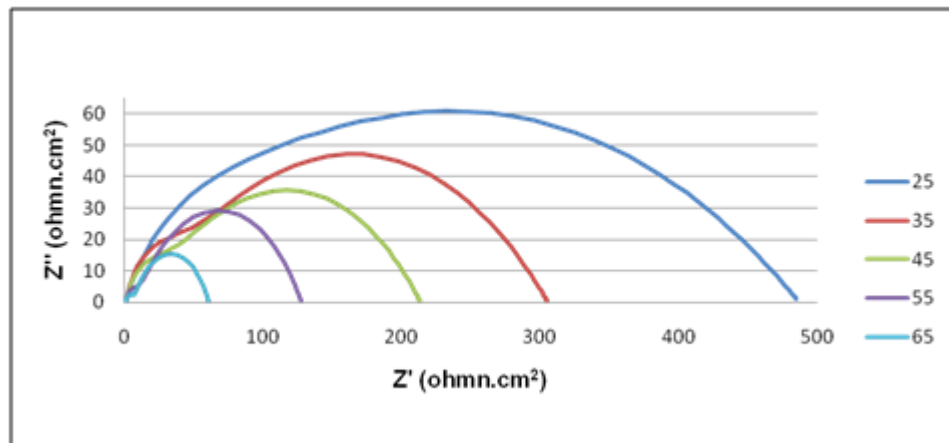
Fuente: Los Autores.

4.3.2.5. Simulación de circuitos por ZVIEW 2.9. Después de adaptar el sistema a un circuito equivalente y con los datos obtenidos experimentalmente, el siguiente paso fue ajustar los datos con ayuda del Zview 2.9, el cual permitió simular valores de frecuencia en un rango de 5×10^{-8} Hz a 1×10^{10} Hz, lo que hizo posible completar el las curvas y además facilitó el análisis, de que tan cerca se adaptaban los datos experimentales en comparación con los datos obtenidos en la simulación. Ver figura 19 y 20.

De esta manera, se comprobó que el circuito propuesto describía de manera bastante cercana a lo obtenido experimentalmente, además de comparar estadísticamente los dos casos para determinar un porcentaje de error.

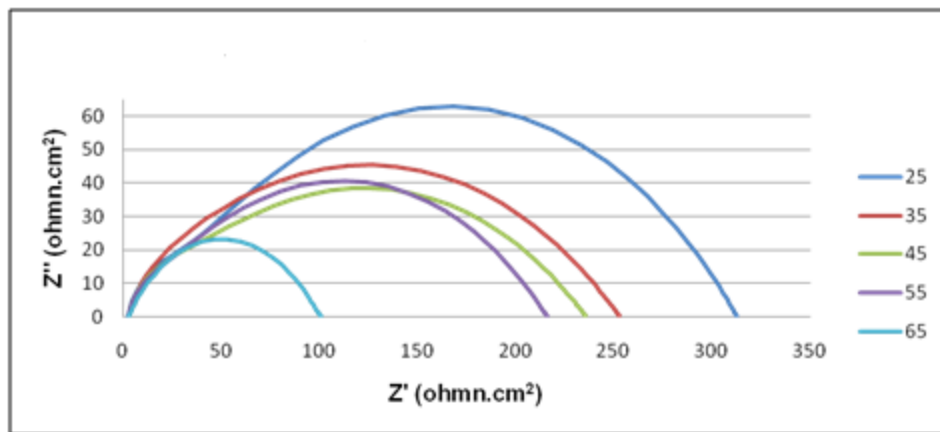
Luego de realizar el cálculo estadístico para el rango de datos que era posible comparar, y corroborando que los valores de desviación eran aceptables, se trazaron gráficas simuladas para cada uno de los sistemas a las temperaturas expuestas. Ver anexos F al J.

Figura 19. Diagramas de Nyquist simulados en el Zview para el electrodo tipo 1.



Fuente: Software Zview 2.9.

Figura 20. Diagramas de Nyquist simulados en el Zview para el electrodo tipo 2.



Fuente: Software Zview 2.9.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS POR SEM Y POR MICROSCOPIA ÓPTICA

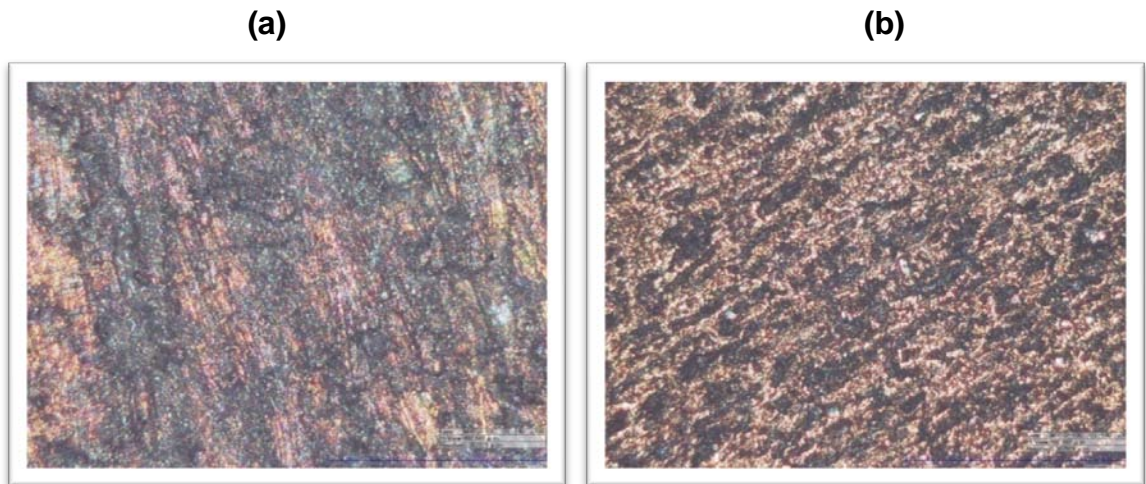
A continuación se muestra el análisis para la caracterización de óxidos realizada por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, para esto se utilizaron dos probetas expuestas a dos temperaturas; la primera a 25°C y la segunda a una

temperatura de 65°C, las cuales fueron utilizadas durante los ensayos electroquímicos. Las dos muestras fueron montadas en resina epóxica y posteriormente cortadas y pulidas para su observación.

4.4.1. Análisis de Óxidos por microscopia óptica

La fotografía 5 fue tomada de la sección transversal de las probetas a 700x, con ayuda del microscopio óptico bifocal HYROX KH 7770 y un equipo analizador de imágenes.

Fotografía 5. Análisis de óxidos por microscopia óptica: (a) muestra expuesta a 25°C. (b) muestra expuesta a 65°C.



Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de Biomateriales, Microscopio óptico HYROX KH 7770.

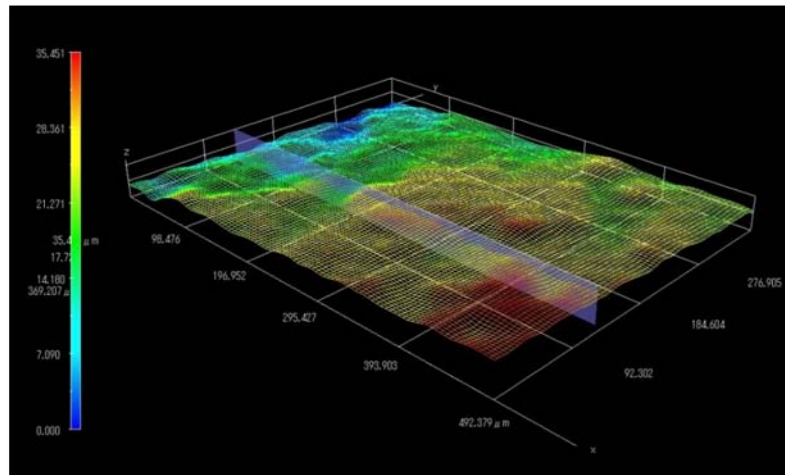
En la fotografía 5, se observa la caracterización del óxido formado para la aleación Pb-Ca-Sn expuesta a 25°C, se puede decir que a esta temperatura se observa una corrosión uniforme y una capa densa (capa pasiva) debido a su índice de rugosidad promedio (Ver tabla 8), lo que coincide con el perfil en 3D. Ver figura 21.

Tabla 8. Índice de rugosidad promedio.

	Índice de Rugosidad a 25°C (µm)	Índice de Rugosidad a 65°C (µm)
Punto 1	13,7221	7,9713
Punto 2	14,4532	11,9192
Punto 3	24,158	12,3023
Promedio	17,4444	10,7309

Fuente: Los Autores.

Figura 21. Perfil en 3D del óxido a 25°C.

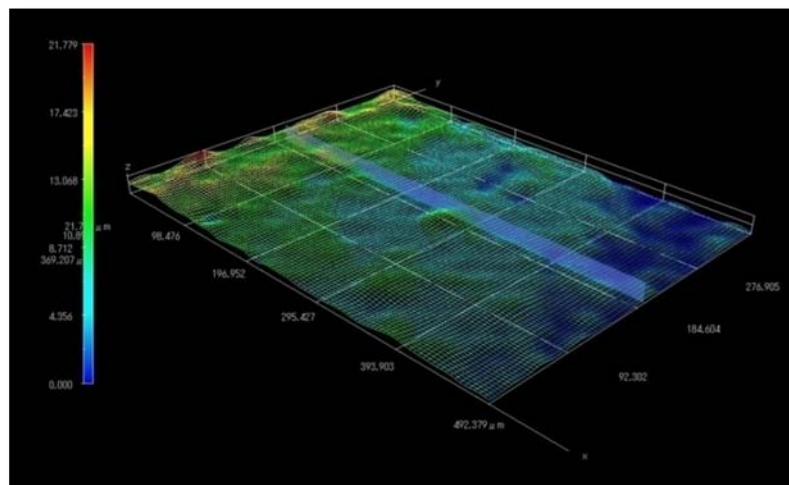


Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de Biomateriales, Microscopio óptico HYROX KH 7770.

Las tonalidades café claro y rojo corresponden a la superficie de color verde y amarilla mostrada en el perfil, por su color y textura no homogénea se deduce que es PbSO_4 ,^[2] debido a que teóricamente el sulfato se encuentra en la superficie porque se genera posteriormente como resultado de la reacción del PbO_2 con los iones en solución, aunque se podría proponer que además del sulfato pueden encontrarse óxidos como PbO . Además las tonalidades más oscuras corresponden posiblemente PbO_2 , el cual se observa como una capa más uniforme y se muestra de color verde.

Los perfiles en 3D de los óxidos formados para cada una de las temperaturas mencionadas, fue reconstruida tomando tres puntos focales por probeta. La caracterización física para el óxido formado en la probeta expuesta a 65°C (fotografía 6 (b)) muestra una estructura más porosa y delgada, lo que coincide con la reconstrucción en 3D (Ver figura 22), además se puede observar que en su totalidad predomina el color café claro y el rojizo el cual es típico de la Anglesita (PbSO_4).

Figura 22. Perfil en 3D del óxido a 65°C.



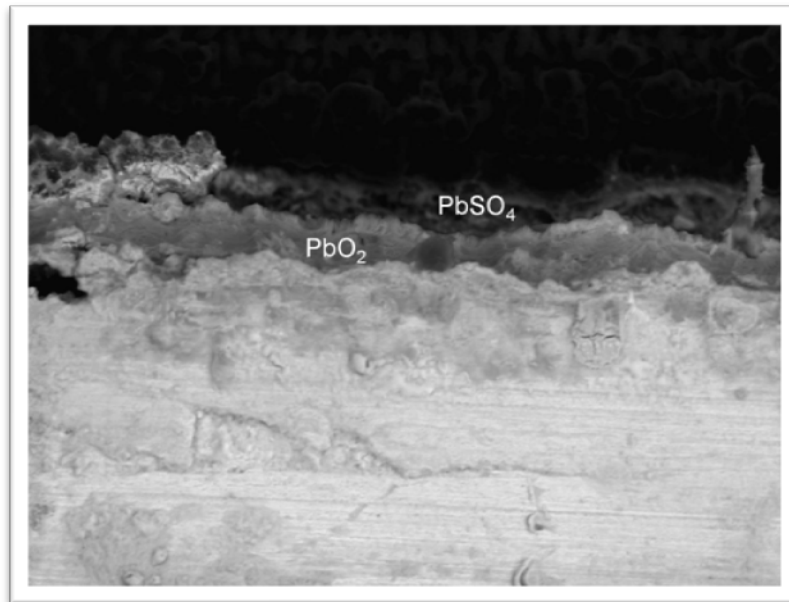
Fuente: Universidad Industrial de Santander, Grupo de Biomateriales, Microscopio óptico HYROX KH 7770.

Por otra parte, se encontró que alrededor de los granos de estaño había mayor desgaste, lo que se corroboró luego al encontrar casiterita (SnO_2) en el ensayo cualitativo por difracción de rayos X. (Ver Anexo E), esto puede estar relacionado con la predisposición de las curvas potenciodinámicas (gráficas 10 y 11) a presentar ruido metaestable a temperaturas mayores, es decir una mayor tendencia a una corrosión localizada a medida que la temperatura del sistema aumenta. ^[11]

4.4.2. Análisis de óxidos por medio de microscopia Electrónica de Barrido

La fotografía 6, fue obtenida a partir del corte transversal de la probeta expuesta a 25°C en solución 0.5M de H₂SO₄ a 20 μm, con ayuda de un microscopio electrónico de barrido. En esta se observa la presencia de dos capas, lo cual coincide fielmente con la reconstrucción en 3D. Ver figura 21.

Fotografía 6. Análisis de oxido por microscopia electrónica de barrido, para muestra a expuesta 25°C.

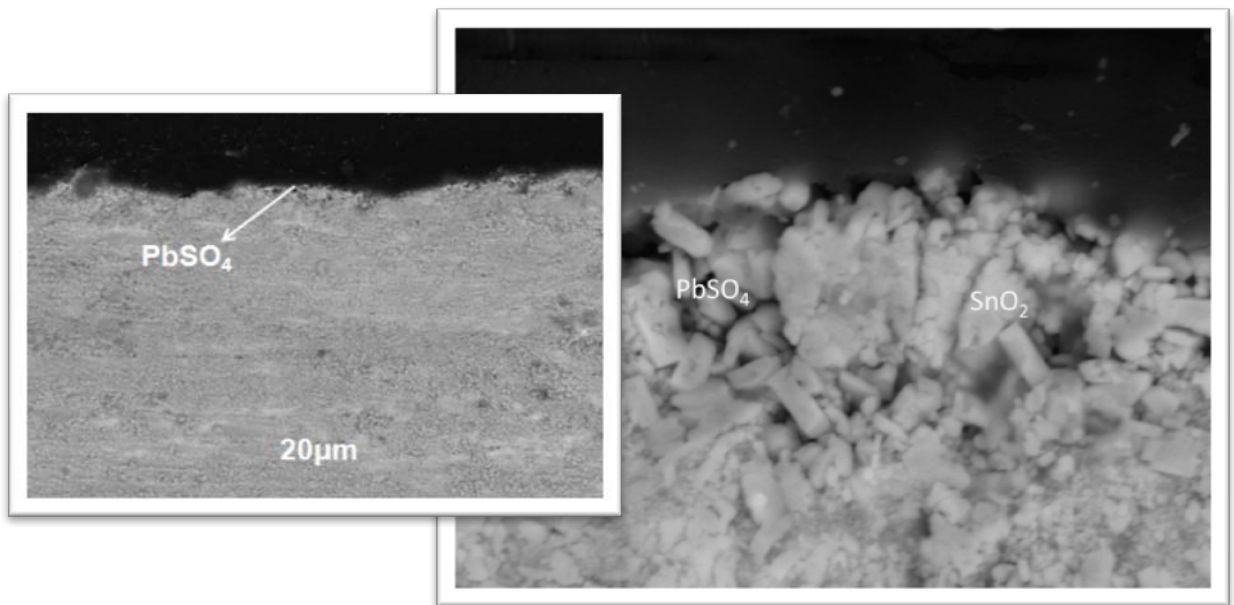


Fuente: Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, Ciencia de las Superficies, Microscopia Electrónica de Barrido.

Se puede decir que la capa superficial es una capa poco compacta y de una estructura muy porosa, posiblemente corresponde al sulfato de plomo (Anglesita), lo cual fue corroborado posteriormente con un ensayo DRX, para dicha muestra (ver anexo D), el cual mostró la presencia de dicho compuesto, además de estar relacionado con el hecho de que teóricamente el PbSO₄ es encontrado en la superficie. ^[2]

Por otra parte, se puede afirmar que la segunda capa corresponde al PbO_2 , la cual muestra una apariencia más compacta. Se puede afirmar que a esta temperatura la capa pasiva tiende a ser más protectora, debido a la formación de una doble capa que bloquea la superficie.

Fotografía 7. Análisis de óxido por microscopia electrónica de barrido, para muestra a expuesta 65°C .



Fuente: Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, Ciencia de las Superficies, Microscopia Electrónica de Barrido

Sin embargo, es notable que a medida que se incrementa la temperatura esta capa se degrada tendiendo a ser más delgada, como se muestra en la fotografía 8; la cual fue tomada al corte transversal de la probeta expuesta a 65°C a $2\mu\text{m}$. Debido a que a $20\mu\text{m}$ el objetivo era demasiado pequeño. Se puede observar la presencia de sulfato de plomo y algunos compuestos de estaño y calcio. (Ver anexo E).

5. CONCLUSIONES

- Los valores de velocidad de corrosión obtenidos para los dos tipos de electrodos, confirma el efecto de la temperatura sobre el sistema, el cual muestra una tendencia al aumento de la corrosión con el incremento de la temperatura.
- Se afirma, según los datos obtenidos para los ensayos de impedancia que, la temperatura influye significativamente en el comportamiento de la doble capa electroquímica, encontrando que a valores de temperaturas mayores la capa de óxido es menos protectora y estable, teniendo mayores consecuencias a una temperatura de 65°C.
- Se puede decir que, a temperaturas mayores de 55°C, para ambos tipos de electrodos el ataque es más localizado preferencialmente en los granos de Sn, siendo mas notable para el electrodo tipo 1, lo cual fue corroborado experimentalmente al encontrar SnO₂ a dichas temperaturas; lo que coincide con lo expuesto teóricamente.
- En el intervalo de temperaturas entre 45° a 55°C, existe una temperatura de transición en la cual el óxido formado en la superficie, adquiere sus máximas propiedades protectoras, por lo que se muestra una disminución en la velocidad de corrosión o una cinética más lenta de las reacciones que ocurren en el sistema para este rango de temperatura.
- Si bien las rejillas negativas en una batería evidencian menor corrosión en comparación a otros componentes en la batería, debido a que trabajan como cátodos, este trabajo muestra el cuidado que se debe tener en el proceso de fabricación de éstas, para darles un buen uso y aplicación a estos dispositivos.

6. RECOMENDACIONES

Para próximos proyectos referentes a este tipo de investigaciones se recomienda

- Controlar la temperatura interna de la celda en un mismo conjunto y no por sistemas separados, es decir; que al interior de la celda electroquímica se pueda sumergir la termocupla en contacto con el electrolito, lo cual facilitará un mejor control de la temperatura.
- Se debería simular el conjunto de la batería; exponiendo tanto el electrodo negativo como el electrodo positivo, además de agregar el material activo sobre cada una de las dos rejillas, con el fin de obtener datos más precisos en relación al funcionamiento de estos dispositivos

7. BIBLIOGRAFIA

1. RUETSCHI, Paul. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. Grandevent, Switzerland. Science Direct, Journal of Power Sources 127 (2004) 33–44.
2. G. Bourguignon, A. Maitre, E. Rocca. Corrosion management of Pb-Ca-Sn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. Science Direct, Journal of Power Sources, 161 (2006) 666–675.
3. SHERVEDANI, Reza K. ISFAHANI, Asghar Z. Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb–Ca–Sn–Li grid alloy in H₂SO₄ solution. Science Direct, Journal of Power Sources, 164 (2007) 890–895.
4. S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, M. Skyllas - kazacos, Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviors of Pb-Ca-Sn Al grid alloys. Part II: A.c. impedance and scanning electron microscopy studies. Science Direct, Journal of Power Sources, 177-183, 1999.
5. ENERGEX, Energía Confiable. Efecto de temperatura en baterías tipo plomo-ácido, 2002. www.energex.com.co/pdf/temperaturabaterias.pdf.
6. B. Monahov, D. Pavlov, A. Kirchev, S. Vasilev. Influence of pH of the H₂SO₄ solution on the phase composition of the PbO₂ active mass and of the PbO₂ anodic layer formed during cycling of lead electrodes. Science Direct, Journal of Power Sources, 113 (2003) 281–292.
7. C.V. D'Alkaine, P. Mengarda. Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates. Science Direct, Journal of Power Sources (2009).

8. WISLEI R. Osórioa, AOKIB, Claudia S.C. GARCIA, Amauri. Hot corrosion resistance of a Pb–Sb alloy for lead acid battery grids. Science Direct, Journal of Power Sources, 11022 (2008).
9. DENNY, A. Jones. Principles and prevention of corrosion. Second edition, New York, Prentice Hall, 1996.
10. R.J. Ball, R. Evans. Characterization of defects observed within the positive grid corrosion layer of the valve regulated lead acid battery. Science Direct, Journal of Power Sources, 103 (2002) 207-212.
11. Dragan Slavkov, Bala S. Haran. Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes, Science Direct, Journal of Power Sources, 112 (2002) 199–208.
12. G. Bourguignon, A. Maitre, E. Rocca. Electrochemical study in sulphuric acid of the hardening L1₂ phases of Pb-Ca-Sn Alloys. Science Direct, Journal of Power Sources, 113 (2003) 301–307.
13. *LEVENSPIEL*, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Reverté, Tercera Edición, 1996.
14. Barbara Szczeńniak, Maria Cyrankowska. Corrosion kinetics of battery zinc alloys in electrolyte solutions. Science Direct, Journal of Power Sources, 75 (1998) 130–138.
15. H.Y. Chen, W.S. Li. Study of passivation at the positive active material grid interfaces in lead–acid batteries. Science Direct, Journal of Power Sources, 88 2000.78–82.
16. S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, M. Skyllas - kazacos, Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviors of Pb-Ca-Sn Al grid alloys. Science Direct, Journal of Power Sources, 177-183, 1999.

17. M. Metikoš-Huković, R. Babić a, S. Brinić, EIS-in situ characterization of anodic films on antimony and lead–antimony alloys. Science Direct, Journal of Power Sources, 157 (2006) 563–570.
18. J.Z. Liang a, H.Y. Chena, M.C. Tang b, Y.M. Wu, G.M. Xiao, H.W. Zhoub, W.S. Li a, X. Jiang. Properties and application of lead–calcium–tin–aluminum–bismuth alloys for positive grids. Science Direct, Journal of Power Sources 158 (2006) 908–913.
19. GASKELL, David R. Introduction to metallurgical thermodynamics, fourth Edition, Washington, Taylor & Francis, 1999.
20. SIEGMUND, Andreas. PRENGAMAN, R. David. Grid alloys for automobile batteries in the new millennium. JOM, ABI/INFORM Trade & Industry, 2001; pg. 38.
21. “MANEJO AMBIENTALMENTE RACIONAL DE BATERÍAS USADAS ÁCIDAS DE PLOMO EN CENTRO AMÉRICA Y EL CARIBE” Ministerio Del Medio Ambiente, Centro Nacional De Producción Más Limpia, 2002.
22. M. Metikoš-Huković , R. Babić a, S. Brinić, EIS-in situ characterization of anodic films on antimony and lead–antimony alloys. Science Direct, Journal of Power Sources, 157 (2006) 563–570.
23. Rudolf K. Potucek, Richard G. Rateick, Jr., and Viola I. Birssa, Impedance Characterization of Anodic Barrier Al Oxide Film Beneath Porous Oxide Layer, Journal of The Electrochemical Society, 153 8 B304-B310 (2006).
24. Viatcheslav Freger, Diffusion Impedance and equivalent circuit Of Multilayer Film. Science Direct, Journal of Power Sources, 7 (2005) 957–961.
25. OTAROLA, Amaury. Efecto de los tratamientos térmicos en la resistencia a la corrosión de un acero súperduplex, Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la E.T.S.E.I.B, 2006.

26. Norma ASTM G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2009.
27. Norma ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2009.
28. Norma ASTM G59 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2009.
29. Norma ASTM G102 - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2009.
30. Elod Gyenge, Joey Jung, Basanta Mahato. Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead–acid batteries: opportunities and challenges. Science Direct, Journal of Power Sources, 113 (2003) 388–395.
31. R. Miraglio a, L. Albert b. Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys of lead/acid battery positive electrodes. Science Direct, Journal of Power Sources, 53 (1995) 53-61.
32. R. David Prengaman. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. Science Direct, Journal of Power Sources, 95 (2001) 224-233
33. M. Hejabi, A. Oweisi. Modeling of kinetic behavior of the lead dioxide electrode in a lead–acid battery by means of electrochemical impedance spectroscopy. Science Direct, Journal of Power Sources, (2005).
34. E. Rocca*, J. Steinmetz. Mechanism of passivation of Pb (Ca)-Sn alloys in sulfuric acid: role of tin. Science Direct, Journal of Power Sources, (1999) 461-4618.

35. G. Petkova, D. Pavlov. Influence of charge mode on the capacity and cycle life of lead – acid batteries negatives plates. Science Direct, Journal of Power Sources (2003).
36. I. Paleska, R. Pruszkowska-Drachal. Electrochemical behavior of lead alloys in sulfuric and phosphoric acid solutions, Science Direct, Journal of Power Sources, 113 (2003) 308–31.

8. ANEXOS

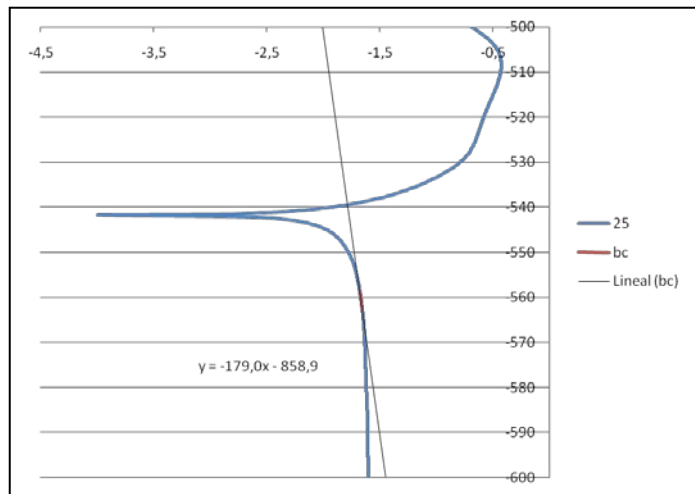
Anexo A. Extrapolación de Tafel.

En este anexo se muestra el método utilizado para el cálculo de las pendientes catódica y anódica, para el electrodo tipo 2 expuesto a 25°C, según la norma ASTM G-102.

La región de la curva donde se hallaron las pendientes corresponde ± 50 mV desde el potencial de corrosión, para calcular la pendiente catódica se utilizó regresión lineal para 5 puntos que estuvieran sobre la parte lineal de la curva catódica, dentro de dicho rango. [29]

E_c (mV)	i_c (mA/cm ²)
-562,67	-1,65491066
-561,7	-1,65968877
-560,72	-1,66491336
-559,75	-1,67056958
-558,77	-1,67663857

$$Y = -179.0X - 858.9$$



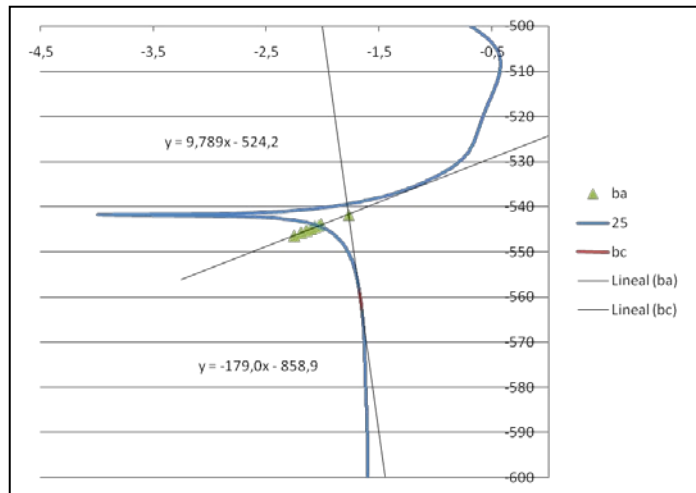
Después se tomaron 5 puntos de i_{app} , por encima de la parte lineal de la curva de polarización catódica y por debajo del potencial de corrosión. Se calculó un valor de i_c para cada valor de potencial aplicado. [9]

i_{app} (mA/cm ²)	E_{app} (mV)	I_c (mA/cm ²)
-1,83086951	-547,93	-1,73703509
-1,84740592	-547,43	-1,73982859
-1,86585159	-546,94	-1,74256622
-1,88664501	-546,44	-1,74535972
-1,91046932	-545,95	-1,74809735

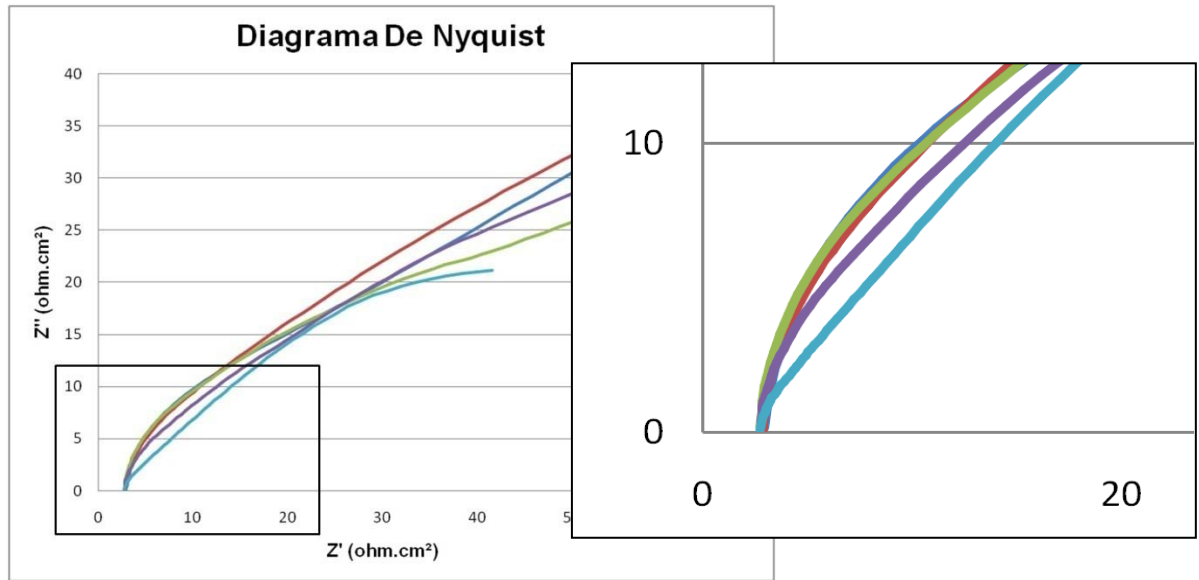
Utilizando los valores de i_{app} y i_c , se calcularon los valores de i_a , los cuales se utilizaron en una regresión lineal para calcular el valor de la pendiente anódica.

E_a (mV)	I_a (mA/cm ²)
-541,74	-1,77161862
-543,870388	-2,01397661
-544,14339	-2,0393485
-544,458498	-2,06863368
-544,827096	-2,10288997

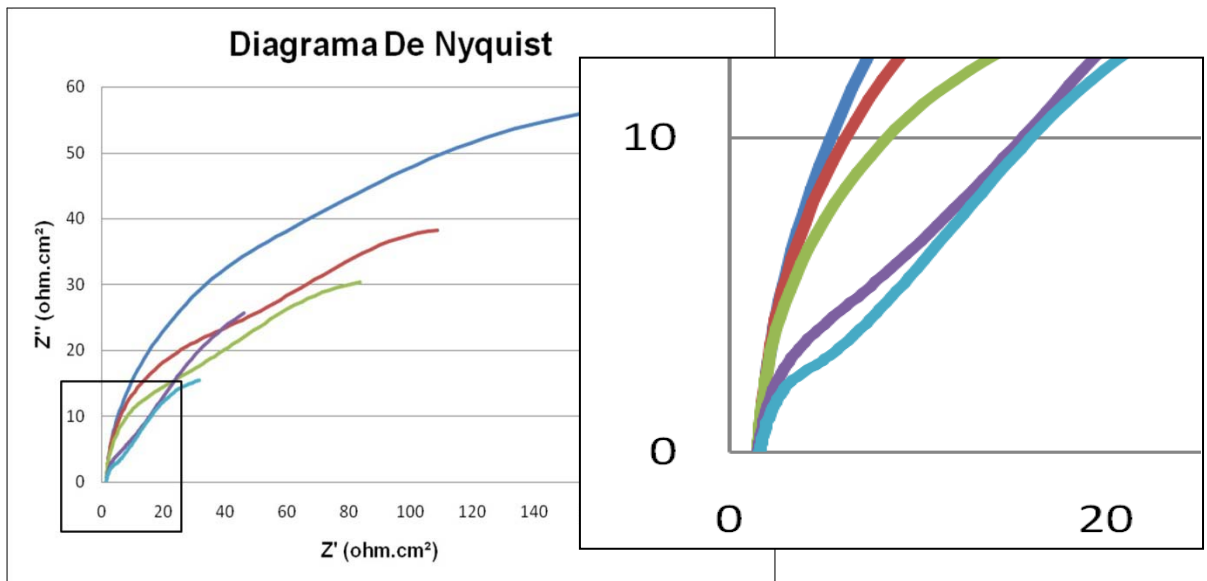
$$Y = 9.789X - 524.2$$



Anexo B. Diagramas de Nyquist con aumento en la región donde se presenta el doble domo electroquímico, para el electrodo tipo 1 (Rejilla).



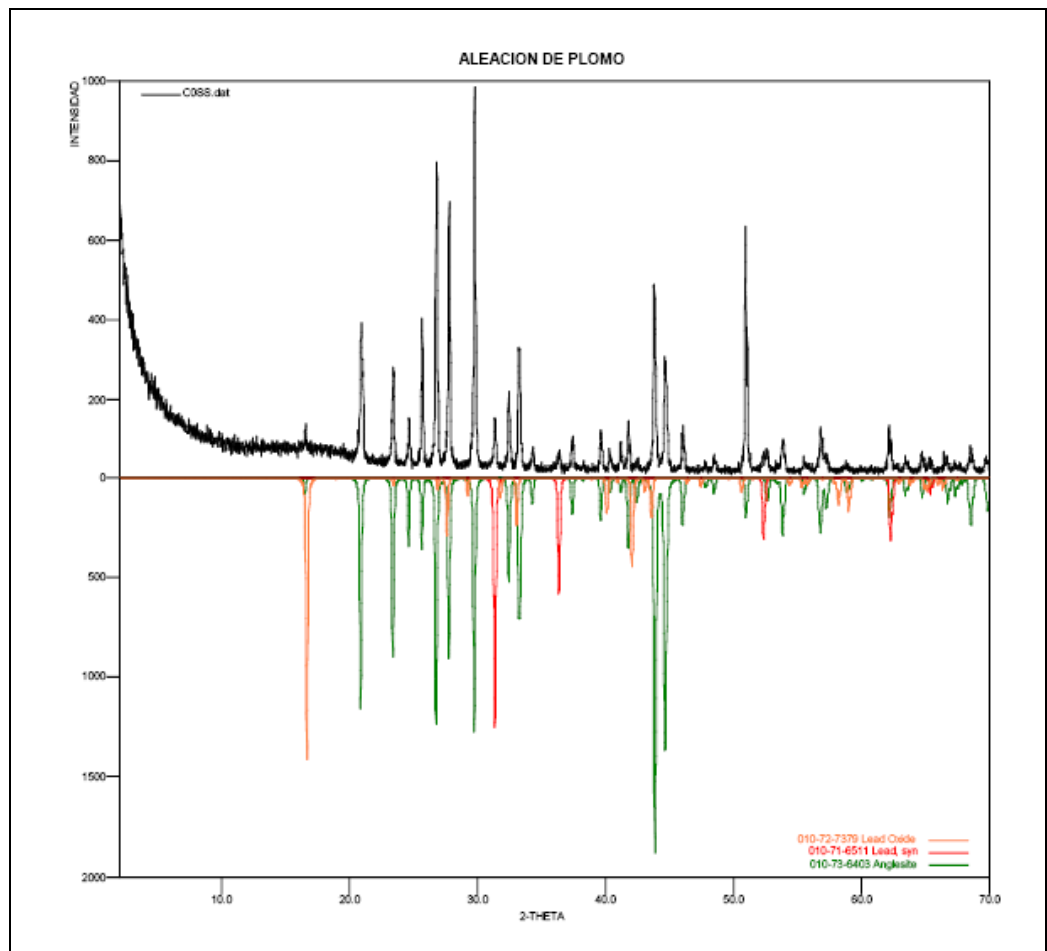
Anexo C. Diagramas de Nyquist con aumento en la región donde se presenta el doble domo electroquímico, para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



Anexo D. Ensayo cualitativo de difracción de rayos X para muestra expuesta a 25°C.

Resultados

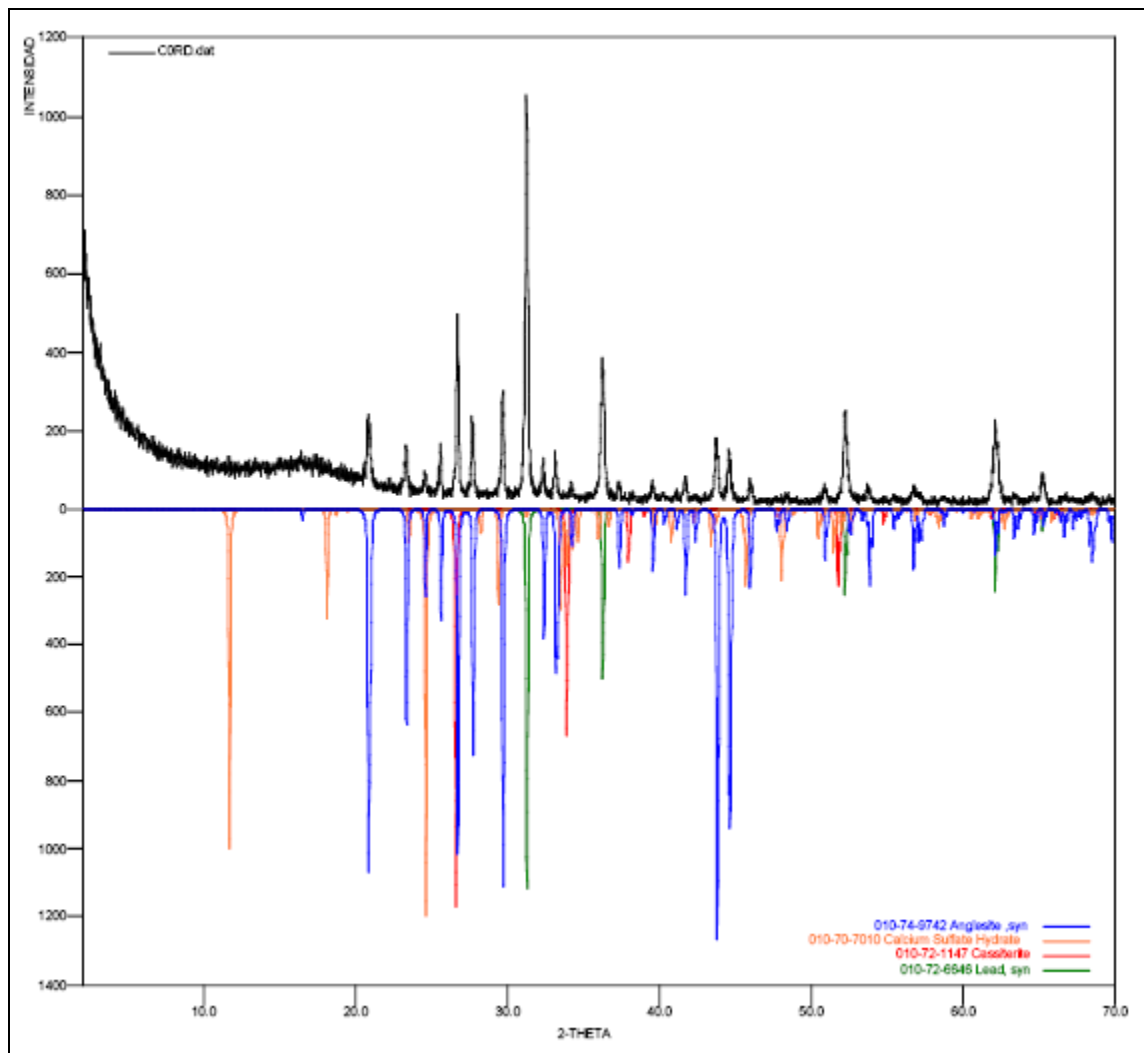
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	010-73-6403	Anglesita
	Pb O ₂	010-72-7379	Oxido de Plomo
	Pb	010-71-6511	Plomo



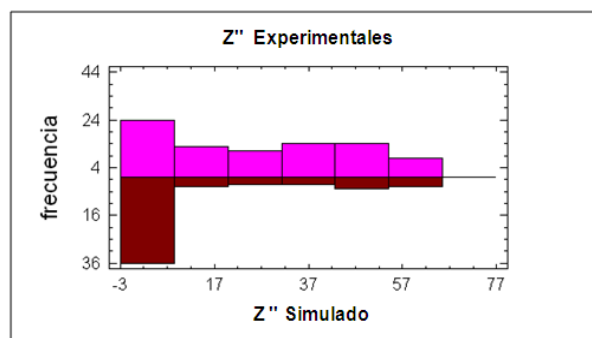
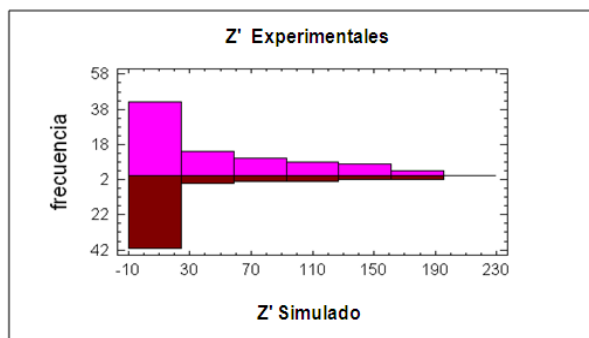
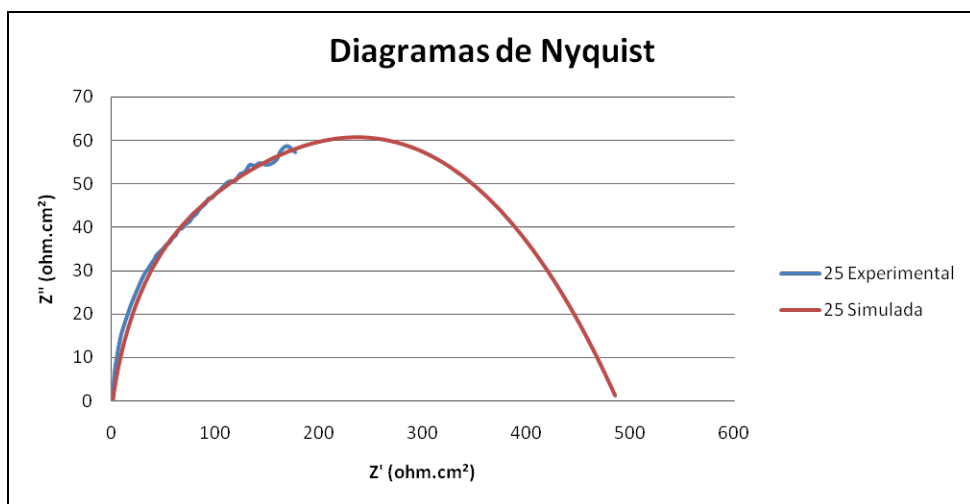
Anexo E. Ensayo cualitativo de difracción de rayos X para muestra expuesta a 65°C.

Resultados

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	010-74-9742	Anglesita
	Sn O ₂	010-72-1147	Cassiterita
	Ca (SO ₄) (H ₂ O) ₂	010-70-7010	Yeso
	Pb	010-72-6646	Plomo



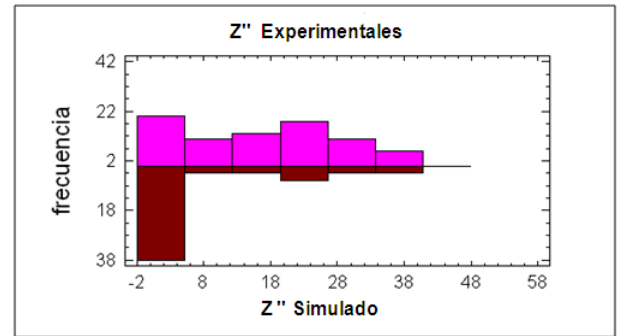
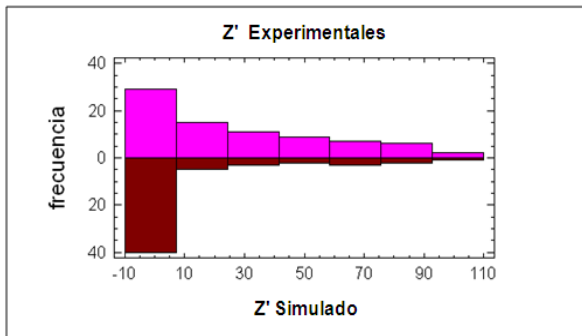
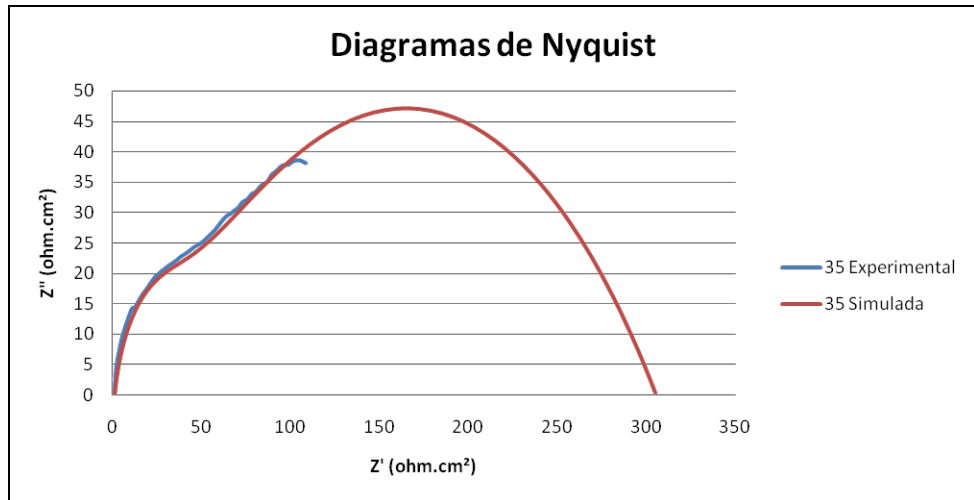
Anexo F. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 25°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	47,2453	27,9878
Varianza	2714,13	2397,96
Desviación típica	52,0973	48,9689
Error estándar	5,68428	6,60297
Rango	175,898	183,741

	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	26,075	13,8123
Varianza	372,062	405,514
Desviación típica	19,2889	20,1374
Error estándar	2,10459	2,71532
Rango	57,1594	59,3163

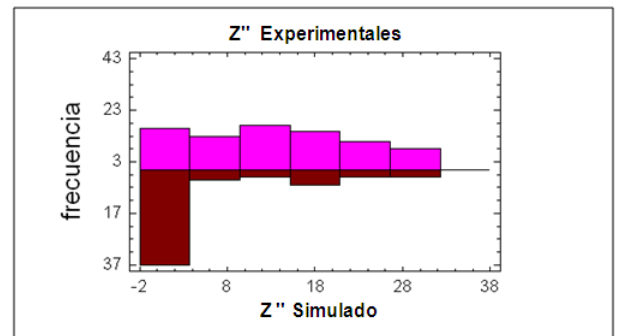
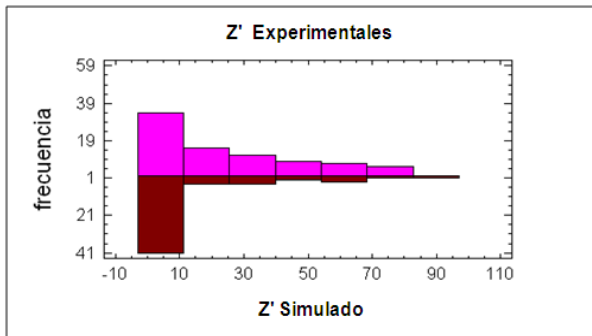
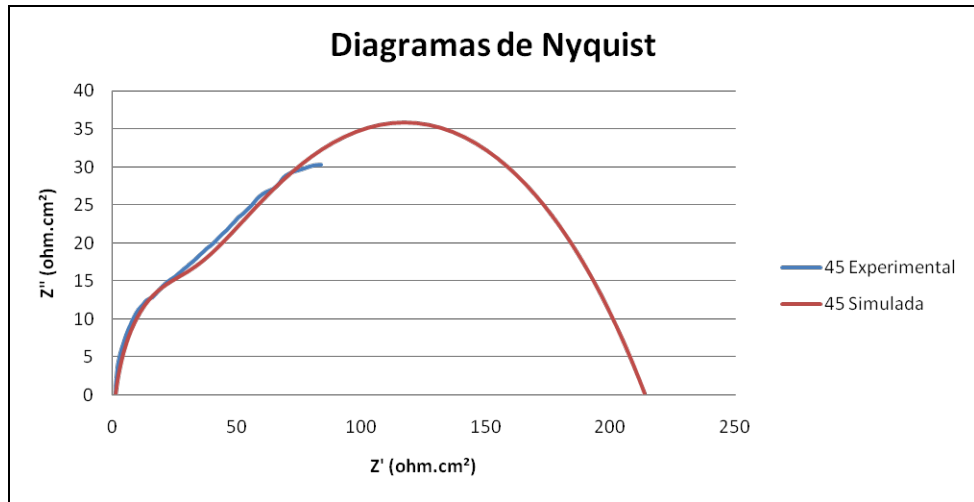
Anexo G. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 35°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	28,4791	14,5729
Varianza	826,569	666,96
Desviación típica	28,7501	25,8256
Error estándar	3,23464	3,45109
Rango	94,6455	99,579

	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	16,4792	7,58131
Varianza	129,981	141,003
Desviación típica	11,4009	11,8745
Error estándar	1,2827	1,5868
Rango	37,0208	1,37381

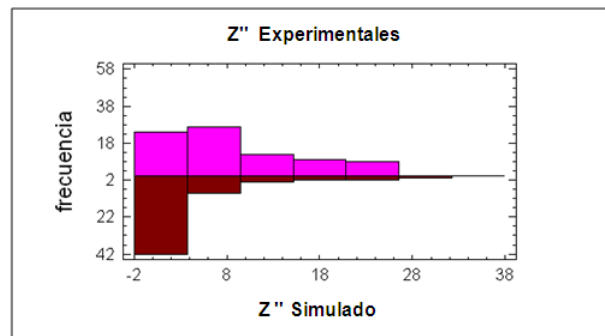
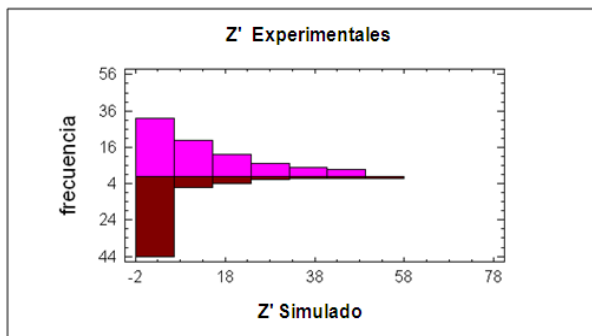
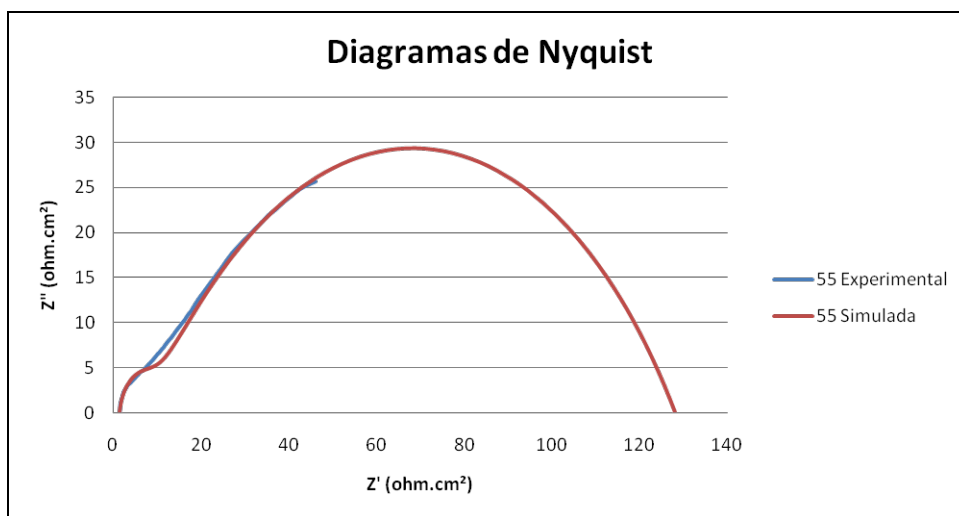
Anexo H. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 45°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	24,2457	12,7043
Varianza	529,908	452,391
Desviación típica	23,0197	21,2695
Error estándar	2,57368	2,84225
Rango	77,1881	81,444

	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	13,4761	6,15428
Varianza	79,3495	86,0576
Desviación típica	8,90784	9,27672
Error estándar	0,995926	1,23965
Rango	29,7477	30,8999

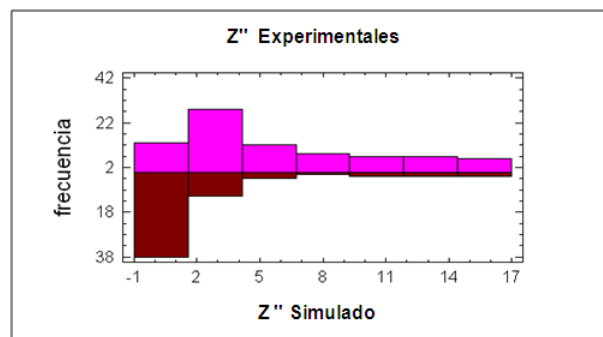
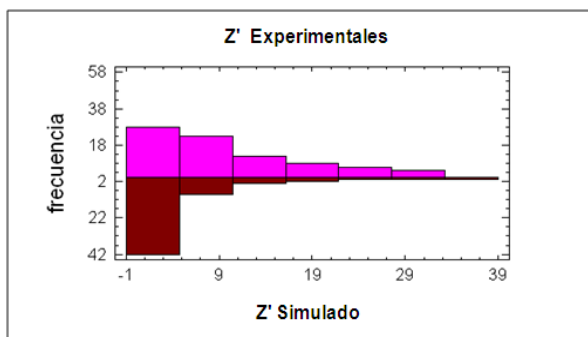
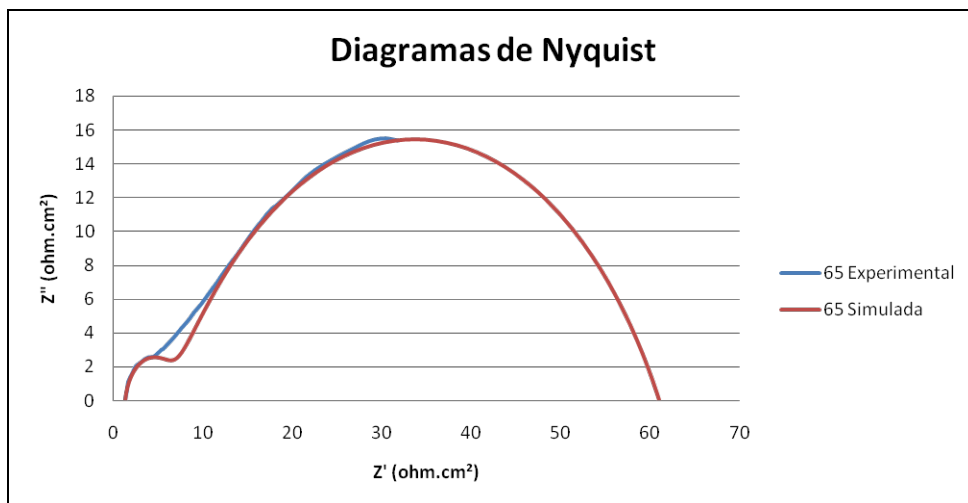
Anexo I. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 55°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	13,7088	6,77609
Varianza	151,479	119,67
Desviación típica	12,3077	10,9394
Error estándar	1,37604	1,42418
Rango	44,5938	48,818

	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	8,78611	3,64253
Varianza	53,0112	44,2028
Desviación típica	7,28088	6,64852
Error estándar	0,814027	0,865564
Rango	25,6584	27,1

Anexo J. Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados a 65°C para el electrodo tipo 2 (Banderilla).



	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	10,1341	5,06955
Varianza	69,0205	51,7648
Desviación típica	8,30786	7,19478
Error estándar	0,923095	0,93668
Rango	30,1698	32,431

	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	5,84111	2,29756
Varianza	21,653	16,6258
Desviación típica	4,65328	4,07747
Error estándar	0,517031	0,530841
Rango	15,3885	15,5