

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN REJILLAS
POSITIVAS UTILIZADAS PARA BATERÍAS DE CARRO.**

**EDDER ALONSO ESTRADA MORANTES
ÉDGAR ISIDRO GÁLVIZ GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN REJILLAS
POSITIVAS UTILIZADAS PARA BATERÍAS DE CARRO.**

**EDDER ALONSO ESTRADA MORANTES
ÉDGAR ISIDRO GÁLIVIZ GÓMEZ**

**Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero químico**

**DIRECTOR
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Profesor UIS**

**CO-DIRECTORA
PAOLA JULIANA REYES GARCÍA
Ing. Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

*A DIOS por levantarme cada vez que me sentía débil y guiarme en el camino de la vida.
A mi familia Blanca Morantes, Jairo Estrada, Edward y Harold por su ayuda, los retos y
sus sabios consejos, este logro también es de ellos, gracias por todo su apoyo, ustedes se lo
merecen todo, esto y más.*

*A mi negra, a ella también por sacrificar e invertir en mí, gracias por estar a mi lado y
apoyarme en esos duros momentos. Gracias Preciosa.*

A Clementina, Elsa y Alfonso, por apoyarme y confiar en mí.

A todos mis amigos por aportar de una u otra forma en mi formación como ingeniero.

Ya todos aquellos que me acogieron en esta ciudad para poder salir adelante.

EDDER

A DIOS por darme el ser
A mi madre por brindarme su ternura y comprensión
A la memoria de mi padre que siempre lo recuerdo
A mis hermanos que son mi mayor apoyo
A mi esposa mi mejor complemento
A mi prima "cuñis" que fue como la hermana que no tuve
A mis sobrinos que son la esperanza de seguir luchando
A mis familiares que siempre me han brindado una mano
A mis amigos que son alegría en mis momentos de dificultad
Muchas gracias, y por todos ustedes intentaré hacer de mí, un mejor ser humano.

GIGO

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por acogernos en su seno.

Al grupo de investigación en corrosión (G.I.C) de la Universidad Industrial de Santander estudiantes de pregrado, y de maestría por permitirnos dar el último paso para alcanzar nuestro objetivo.

A director del proyecto Darío Yesíd por su confianza y apoyo.

A nuestra co-directora Paola Juliana Reyes García, por toda su dedicación, paciencia y motivación brindada en todos los momentos compartidos.

Al ingeniero metalúrgico Custodio Vasquez por el conocimiento aportado que fue de gran ayuda.

A la empresa baterías M.C.A especialmente al ingeniero metalúrgico Yezid, por guiarnos en cada etapa del proyecto.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión en una aleación de Pb-Ca-Ag-Al, empleada en la fabricación de rejillas positivas de baterías utilizando técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de la aleación de plomo a diferentes temperaturas mediante técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización lineal y pendientes de Tafel en una solución 0,5 M de H_2SO_4 .
- Plantear un circuito equivalente que explique el comportamiento de la aleación en el medio ácido, con los resultados obtenidos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).
- Analizar cualitativamente el comportamiento de corrosión, de la rejilla de plomo, mediante las curvas potenciodinámicas anódicas.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CONCEPTOS TEORICOS.....	2
2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	4
2.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACION LINEAL.....	4
2.3 CURVAS DE POLARIZACION TAFEL.....	4
2.4 CURVAS POTENCIODINAMICAS ANÓDICAS.....	4
3. METODOLOGIA.....	5
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	6
3.2 ADECUACION DE EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	7
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACION DE PLOMO.....	7
3.4 ADECUACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO.....	8
3.5 DISEÑO Y MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	8
3.6 ENSAYOS PRELIMINARES.....	9
3.7 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	9
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	11
4.1 CALCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	11
4.2 CALCULO DE LAS PENDIENTES DE TAFEL.....	13
4.3 ANÁLISIS DE CURVAS POTENCIODINÁMICAS.....	16
4.4 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE ÓXIDOS.....	19
4.4.1 DIAGRAMAS DE BODE.....	19
4.4.2 CIRCUITOEQUIVALENTE.....	21
4.4.3 SIMULACIÓN DE CIRCUITOS POR Z.VIEW 2	23
5. CONCLUSIONES.....	25
6. BIBLIOGRAFÍA.....	26
7. ANEXOS.....	29

LISTA DE FIGURAS

	PAG
Figura 1. Esquema de la metodología empleada durante la investigación.....	6
Figura 2. Probeta de trabajo empleada en las pruebas electroquímicas	7
Figura 3. Esquema del montaje empleado en las pruebas.....	8
Figura 4. Esquemas del montaje empleado en los ensayos electroquímicos	11
Figura 5. Curvas de resistencia a la polarización lineal a las diferentes temperaturas de trabajo.....	12
Figura 6. Resistencia a la polarización lineal.....	13
Figura 7. (1) Curvas Tafel, (2) i L corrientes limite.....	14
Figura 8. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.....	16
Figura 9. Curvas potenciodinámicas anódicas de cada temperatura de trabajo.....	18
Figura 10. Diagramas de Bode ángulo de fase	19
Figura 11. Diagramas de Nyquist.....	20
Figura 12. <i>Circuito equivalente del sistema de corrosión de aleación de Pb</i>	21
Figura 13. Esquema que describe físicamente el fenómeno de doble capa electroquímica.....	22
Figura 14. Diagramas de Nyquist experimentales y extrapolados a bajas frecuencias.....	24
Figura 1B. Rejilla Positiva Baterías M.A.C.....	31
Figura 2B. Dimensiones de probeta standard.....	31
Figura 1D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 25°C, 35 °C.....	33
Figura 2D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 45°C, 55 °C.....	33
Figura 3D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 65°C.....	33
Figura 1E. Análisis de óxidos por microcopia óptica en dos puntos diferentes de la muestra preparada.....	34

Figura 2E. Perfil en 3D del óxido.....	35
Figura 1F. DRX para muestra expuesta a 25 °C.....	36
Figura 2F. DRX para muestra expuesta a 65 °C.....	37
Figura 1G Zoom para presenciar el doble domo en temperaturas de 55°C y 65 °C..	38
Figura 1H. Simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 25°C.....	39
Figura 2H. Simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 35°C.....	39
Figura 3H. Simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 45°C.....	39
Figura 4H. Simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 55°C.....	40
Figura 5H. Simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 65°C.....	40
Figura 1I. Comparación para temperatura de 25°C.....	41
Figura 2I. Comparación para temperatura de 35°C.....	42
Figura 3I. Comparación para temperatura de 45°C.....	43
Figura 4I. Comparación para temperatura de 55°C.....	44
Figura 5I. Comparación para temperatura de 65°C.....	45
Figura 1J. (a) rejilla positiva, (b) probeta standard.....	46
Figura 2J. Esquema del montaje experimental.....	48

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Condiciones de trabajo para las técnicas electroquímicas empleadas.....	10
Tabla 2. Valores hallados de Resistencia a la polarización lineal, para cada temperatura de trabajo.....	12
Tabla 3. Corriente límite de la zona catódica	13
Tabla 4. Pendientes de Tafel para cada temperatura de trabajo.....	15
Tabla 5. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel..	15
Tabla 6. Control del mecanismo de corrosión de acuerdo a la energía de activación.....	16
Tabla 7. Corrientes y potenciales de curvas potenciodinámicas anódicas.....	17
Tabla 8. Pendientes Tafel a partir de $\log Z$ vs $\log F$	21
Tabla 9. Valores del circuito equivalente, ajustados por el ZVIEW 2.9.....	23
Tabla 1A. Información de reactivos y equipos empleados en la investigación.....	29
Tabla 2A. Equipos empleados en la investigación.....	29
Tabla 1.B Formulación empleada para calcular el área de cada probeta.....	31
Tabla 1C. Parámetros empleados en las pruebas preliminares. (a) Espectroscopia de impedancia electroquímica; (b) Resistencia a la polarización lineal; (c) Curvas potenciodinámicas; (d) Extrapolación de Tafel.....	32

LISTA DE ANEXOS

	Pag
ANEXO A. INFORMACIÓN DE REACTIVOS Y EQUIPOS EMPLEADOS EN LA INVESTIGACIÓN.....	29
ANEXO B. REJILLA POSITIVA EMPLEADA EN BATERÍAS M.A.C.....	31
ANEXO C. PARÁMETROS EMPLEADOS EN PRUEBAS PRELIMINARES.....	32
ANEXO D. COMPORTAMIENTO DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS PARA CADA TEMPERATURA EMPLEADA.....	33
ANEXO E. ANÁLISIS DE ÓXIDOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	34
ANEXO F. ENSAYOS CUALITATIVOS DRX PARA MUESTRAS A 25 °C Y 65 °C..	36
ANEXO G. COMPARACIÓN DE DIAGRAMAS DE NYQUIST EXPERIMENTALES A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRABAJO.....	38
ANEXO H. SIMULACIONES OBTENIDAS A PARTIR DEL ZVIEW 2.9.....	39
ANEXO I. COMPARACIÓN ESTADÍSTICA ENTRE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST EXPERIMENTALES Y SIMULADOS CON EL PROGRAMA Z.VIEW.....	41
ANEXO J. PROTOCOLO DE TRABAJO	46

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN REJILLAS POSITIVAS UTILIZADAS PARA BATERÍAS DE CARRO*.

AUTORES: Edder Alonso Estrada Morantes, Édgar Isidro Gálviz Gómez**.

PALABRAS CLAVES: Aleación Pb-Ca-Ag-Al, Baterías Ácido-Plomo, Rejillas Positivas.

DESCRIPCIÓN.

Para la industria de las baterías de plomo es muy importante estudiar el comportamiento de la corrosión causada por la solución de ácido sulfúrico (electrolito de la batería) sobre las aleaciones empleadas en la fabricación de las rejillas positivas y negativas.

la influencia de la temperatura fue evaluada por medio de técnicas electroquímicas Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Extrapolarización de Tafel y curvas potenciodinámicas anódicas para la velocidad de corrosión de la rejilla positiva (aleación Pb-Ca-Ag-Al) de la batería, sumergida en una solución acuosa (0,5M H₂SO₄).

Las pruebas se llevaron a cabo en una cámara extractora, utilizando una celda cilíndrica de 800 cm³, a temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C. Los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, y como electrodo auxiliar se utilizaron dos barras de grafito. De esta manera se determinó la influencia de esta variable en la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Ca-Ag-Al.

Con los datos obtenidos de las pruebas y utilizando correlaciones matemáticas se determinó la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión. Por último se analizaron los productos de corrosión mediante ensayos de microscopia óptica (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX)

*Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico, modalidad trabajo de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director del proyecto: Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirectora del proyecto: Ingeniera Química Paola Juliana Reyes García.

SUMMARY

TITLE: DETERMINATION OF THE SPEED OF CORROSION IN POSITIVE GRIDS USED FOR BATTERIES OF CAR*.

AUTHORS: Edder Alonso Estrada Morantes, Édgar Isidro Gálviz Gómez**.

KEY WORDS: Alloy Pb-Ca-Ag-Al, Batteries Acid - lead, Positive Grids.

DESCRIPTION.

For the industry of lead batteries it is very important to study the behavior of the corrosion caused by the solution of sulphuric acid (electrolyte of the battery) on the alloys used in the manufacture of the positive and negative grids.

The influence of the temperature was evaluated by means of electrochemical techniques as Resistance to the Linear Polarization (RPL), Spectroscopy of Impedance Electrochemistry (EIE), Extrapolarization of Tafel and curves potenciodinámics anódic in the corrosion rate of the positive grid (alloy Pb-Ca-Ag-Al) of the battery, immersed in a aqueous solution (0,5M H₂SO₄).

The tests were carried out in an extractor camera, using a cylindrical cell of 800 cm³, to temperatures of 25°C, 35°C, 45°C, 55°C and 65°C. The potencial were measured with regard to the electrode of reference of calomel saturated, and as auxiliary electrode two graphite bars. Hereby the influence of this variable on the corrosion rate of the alloy was determined.

With the data obtained of the tests and using mathematical correlations, the influence of the temperature on the corrosion rate was determined. Finally the corrosion products were analyzed by DRX and SEM.

*Working Grade qualify for the tittle of Chemical Engineering. Research Mode

**Physical-Chemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Project Director: Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Project Co-director: Eng Paola Juliana Reyes García.

INTRODUCCIÓN

Las baterías de plomo se caracterizan por ser prácticas y económicas, sin embargo son altamente contaminantes; por lo que la industria enfrenta un gran reto para prolongar su tiempo de vida útil, la cual es afectada no sólo por su uso y desgaste, sino también por el incremento de la temperatura de trabajo.

Actualmente la optimización de la relación costos contra tiempo de vida de la batería, es el la clave para la fabricación de las rejillas; esto debe ir de la mano con el impacto ambiental que ésta genera a la hora de cumplir con su ciclo de uso, ya que el plomo es un elemento altamente contaminante.

Un incremento en la temperatura dentro de la batería aumenta considerablemente la velocidad de corrosión, por ende, el tiempo de vida media de los elementos que conforman una batería, disminuye de manera considerable. Además debe destacarse que estos elementos están expuestos a una solución de ácido sulfúrico como electrolito del sistema electroquímico.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos al determinar la velocidad de corrosión de las rejillas positivas, fabricadas a partir de una aleación de 0.07% Ca, 0.03% Ag, 0.010% Al, expuestas a una concentración de 0.5 M de H_2SO_4 , las cuales se utilizan en la fabricación de baterías.

Se analizó la influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión, en un rango desde 25°C hasta 65°C, por medio de las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), resistencia a la polarización lineal y pendientes de Tafel; para así determinar la velocidad de corrosión de la aleación expuesta a una concentración de 0.5 M de H_2SO_4 .

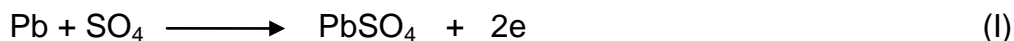
1. CONCEPTOS TEÓRICOS

Batería: Se dice de todo dispositivo capaz de transformar la energía eléctrica en energía química, conservarla y almacenarla en esta forma e igualmente, de transformarla nuevamente en energía eléctrica, cuando sea necesario

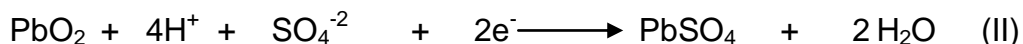
La batería o acumuladores convierten la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones que son esencialmente reversibles, es decir, pueden ser cargadas por una corriente eléctrica que pase por ellas, en dirección opuesta a la descarga. Durante este proceso, la energía eléctrica se transforma en química, que puede usarse posteriormente como energía eléctrica otra vez. Este proceso de carga o descarga se conoce como ciclo.

El tipo de acumulador más usado actualmente, dado su bajo costo, es la batería de ácido-plomo. En ella, los dos electrodos son fabricados de aleaciones de plomo y se emplea como electrolito ácido sulfúrico en solución acuosa 4,5 M. Los electrodos están recubiertos por un material activo, en el caso del negativo contiene plomo puro y en el positivo dióxido de plomo (PbO_2), su función es generar la reacción (redox) para transformar la energía potencial química almacenada en energía eléctrica ^[1]. Estos dispositivos generan corriente cuando se encuentran en circuito cerrado creando un medio para que fluyan los electrones, permitiendo que se lleven a cabo reacciones espontáneas de óxido-reducción. Se trata de un proceso de dismutación, ya que el plomo se oxida al mismo tiempo que se reduce.

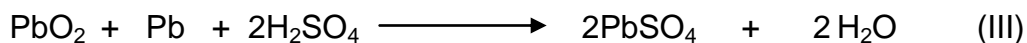
Reacción de oxidación.



Reacción de reducción.



Reacción global.



El plomo elemental (Pb) que se encuentra como material activo de la rejilla negativa es oxidado a Pb^{+2} formando sulfato de plomo (PbSO_4) como lo describe la reacción de oxidación, los electrones cedidos se transportan a la placa positiva donde está el dióxido de plomo (PbO_2), el cual su metal es reducido de Pb^{+4} a Pb^{+2} obteniéndose sulfato de plomo (PbSO_4) como se observa en la reacción de reducción ^[23].

Las rejillas positivas cumplen el papel más importante del arreglo, rejillas, material activo y electrolito, la industria ha mantenido su atención en ellas para darle características de mayor resistencia a la cinética de corrosión, y al mismo tiempo utilizando aleantes que ayuden a soportar los cambios generados por el aumento de la temperatura, que incide directamente en las velocidades de corrosión, por lo cual se han estudiado diferentes tipos de aleaciones para analizar su comportamiento a temperaturas altas.

2.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión que utiliza corriente alterna, el cual se basa en el uso de un pequeño voltaje que se aplica a un electrodo (metal en solución) y obteniendo como respuesta la corriente a distintas frecuencias.

En el caso de las investigaciones que utilizan la técnica de EIE, los cuatros elementos obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes como resistencias (R), capacitancias (C), e inductancias (L), combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medios ^[13].

2.2 Resistencia a la Polarización Lineal

Se define como la resistencia del espécimen a la oxidación durante una aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión se puede calcular con esta técnica ya que es directamente relacionada con R_p .

Experimentalmente se ha comprobado que existe un comportamiento lineal entre la respuesta de corriente y pequeños potenciales aplicados cercanos al de corrosión (E_{corr}), se calcula la pendiente de la recta E (potencial) Vs i (corriente) y se determina la resistencia a la polarización. Con este dato y las pendientes de Tafel se puede determinar la velocidad de corrosión ^[19].

2.3 Curvas de polarización Tafel.

El potencial que se aplica es de ± 250 mV respecto al potencial de corrosión, con la gráfica de E vs. Log i, se calculan las pendientes de Tafel (anódica y catódica), con las cuales se puede calcular la velocidad de corrosión de un material ya que está relacionada con la corriente de corrosión ^[18].

2.4 Curvas Potenciodinámicas anódicas.

Con este método electroquímico no se puede correlacionar datos para determinar el valor de la velocidad de corrosión del material, pero si proporciona una gráfica de (E Vs log i) donde se puede extraer información sobre el estado en que se encuentra el metal: zona activa, zona pasiva o presencia de corrosión por picadura. El intervalo de voltaje utilizado en esta prueba es de -50 a 1200 mV, con un barrido de 7.5 mV /s ^[18].

3. METODOLOGÍA

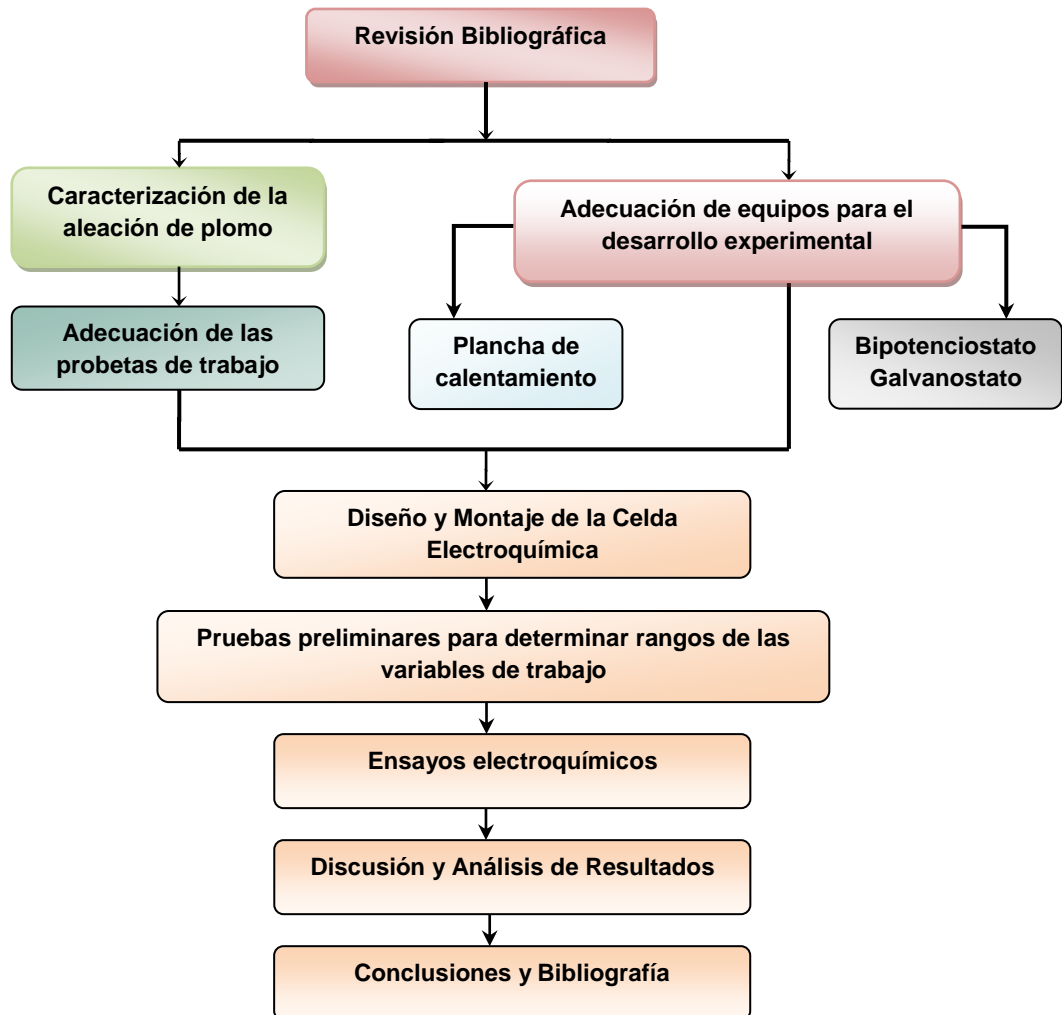
La metodología experimental llevada a cabo se enfocó en determinar las velocidades de corrosión para una aleación 98.99% Pb, 0.07% Ca, 0.03% Ag, 0.01% Al, empleada en la fabricación de rejillas positivas para baterías de autos, y observar su comportamiento con el incremento de la temperatura de trabajo desde 25 °C hasta 65 °C.

Para determinar las velocidades de corrosión se empleó un potenciostato ACM (Gill AC BIT STAT), el cual está conectado a un arreglo de electrodos ubicados en una celda cilíndrica de 800 ml de capacidad. El electrodo de trabajo fue una muestra de la rejilla de aleación de plomo con un área aproximada de 4,5 cm²; como referencia se empleó un electrodo calomel saturado (SCE) y de contra electrodo se emplearon dos barras de grafito. El electrolito empleado fue una solución 0.5 M de H₂SO₄.

Se experimentó con cuatro técnicas electroquímicas: Resistencia a la Polarización lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Pendientes de Tafel; y Curvas potenciodinámicas, cada una realizada a 5 diferentes temperaturas.

A continuación se describen con detalle las etapas para el desarrollo de la investigación. Los resultados obtenidos mostraron un incremento en la velocidad de corrosión en cada método empleado, debido al incremento de la temperatura del electrolito. En la figura 1 se presenta un esquema de la metodología desarrollada durante la investigación.

Figura 1. Esquema de la metodología empleada durante la investigación



3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una búsqueda de referencias bibliográficas referentes a investigaciones hechas sobre la corrosión en distintas aleaciones de plomo, el uso de las técnicas electroquímicas empleadas para determinar velocidades de corrosión, los parámetros definidos en cada método, las condiciones de trabajo a las cuales se llevaron a cabo los ensayos y los factores que más afectaron su medición. La consulta se realizó en diversas fuentes como: libros, recursos electrónicos, normas internacionales, bases de datos y revistas científicas; además de consultas directas a diferentes investigadores.

3.2 ADECUACIÓN DE EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.

Los materiales empleados en el desarrollo experimental como electrodos de referencia y auxiliares, celda e instrumentos; fueron facilitados por el Grupo de Investigación en Corrosión (G.I.C) de la Universidad Industrial de Santander. Los equipos y reactivos empleados para esta investigación se enuncian en las tablas 1 A y 2 A del Anexo A.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE PLOMO

La aleación de estudio fue donada por Baterías M.A.C. La aleación presentó forma de rejilla con dimensiones 12 cm de alto por 14,5 cm de ancho, de las cuales se cortaron muestras más pequeñas de forma rómbica con dimensiones 2x2,5 cm aproximadamente (ver figura 2).

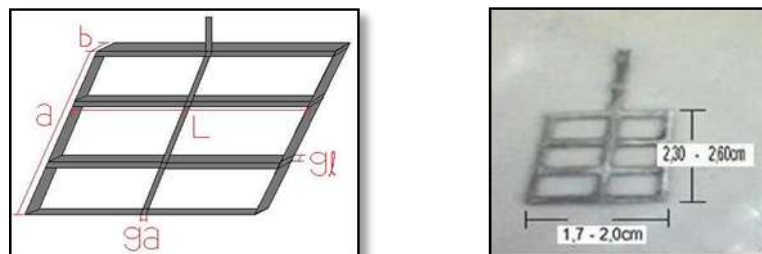
Consistió en unas 10 a 15 rejillas de las cuales se escogió una sección de la rejilla positiva, (ver Figura 1.B Anexo B), manteniendo la proporción para cada probeta en cada prueba, ya que el área no era uniforme debido a la estructura de la rejilla. Se definió una expresión matemática para hallar el área de cada muestra, esta puede observarse en la ecuación 1.

Ecuación 1

$$A_{\text{activa}} = 2\{3ag_a + 4g_l(L - 3g_a) + 4b(L - 3g_a) + 3b(a - 4g_l)\}$$

Fuente los autores

Figura 2. Probeta de trabajo empleada en las pruebas electroquímicas



Fuente los autores

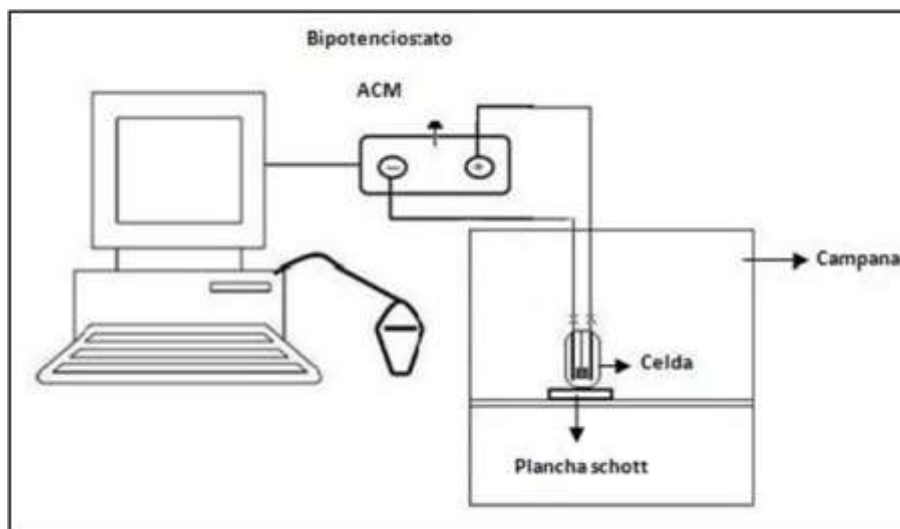
3.4 ADECUACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO

El área representativa de las probetas fue definida en la Figura 2.B del Anexo B. Debido a irregularidades del material, las dimensiones de las probetas variaron entre 3 a 5 cm². Todas las muestras fueron desbastadas mecánicamente con papel abrasivo de SiC, hasta número 600. Se desengrasaron con acetona en baño ultrasónico y se lavaron con agua destilada.

3.5 DISEÑO Y MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Se empleó para las pruebas, una celda cilíndrica de vidrio de 15 cm de altura y 12 cm de diámetro con 800 ml de capacidad, la cual estaba conectada al BI STAT ACM (ver figura 3). Se colocaron tres electrodos, ubicando el electrodo de trabajo entre 2 auxiliares (grafito) encargados de cerrar el circuito, y frente a ellos se ubicó el de referencia (calomel), el cual al mismo tiempo se introdujo en un lugin con KCl 3 M, y puente salino de agar agar. Se usó una tapa polimérica con 5 entradas, una por electrodo y el termómetro:

Figura. 3 Esquema del montaje empleado en las pruebas.



Fuente los autores

El electrolito a emplear requiere una concentración de 4.5 M de H_2SO_4 ^[1], pero de acuerdo a otros estudios previos consultados durante la revisión bibliográfica ^[20], la concentración de la solución de trabajo se disminuyó a 0.5 M. La preparación del electrolito se llevo a cabo con 14 ml de volumen de H_2SO_4 concentrado (96%) marca MERCK, y se diluyó hasta 500 ml con agua destilada en un balón aforado. El volumen empleado en cada prueba osciló entre 200-400 ml de solución de 0.5 M de H_2SO_4 . La celda se ubicó sobre una plancha de calentamiento con termocupla SCHOTT, con lo que se aseguró una temperatura constante. Todo el sistema se trabajó en el interior de una cámara extractora de gases cumpliendo con las normas de seguridad correspondientes.

3.6 ENSAYOS PRELIMINARES PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Estos ensayos se llevaron a cabo para definir los parámetros adecuados de las correspondientes técnicas electroquímicas a realizar. Las pruebas se llevaron a cabo en la celda descrita anteriormente variando cada parámetro (ver Tabla 1.C anexo C) y así poder deducir su incidencia en el resultado de las propiedades a calcular.

Las pruebas preliminares se realizaron a rejillas similares, donde se variaron los parámetros recomendados por las normas estándar correspondientes para cada prueba: E.I.E ^[17], resistencia a la polarización lineal ^[18], pendientes de Tafel ^[18], y curvas potenciodinámicas ^[18].

Posteriormente debido al tiempo de duración de las pruebas y a los resultados obtenidos de los múltiples ensayos realizados, se definieron los mejores parámetros para llevar a cabo los ensayos electroquímicos.

3.7 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Para la evaluación electroquímica de la rejilla de plomo, se empleó una solución de 0.5 M de H_2SO_4 , recomendada por estudios previos. La Tabla 1 resume las condiciones empleadas para la caracterización electroquímica de las técnicas.

Tabla 1. Condiciones de trabajo para las técnicas electroquímicas empleadas

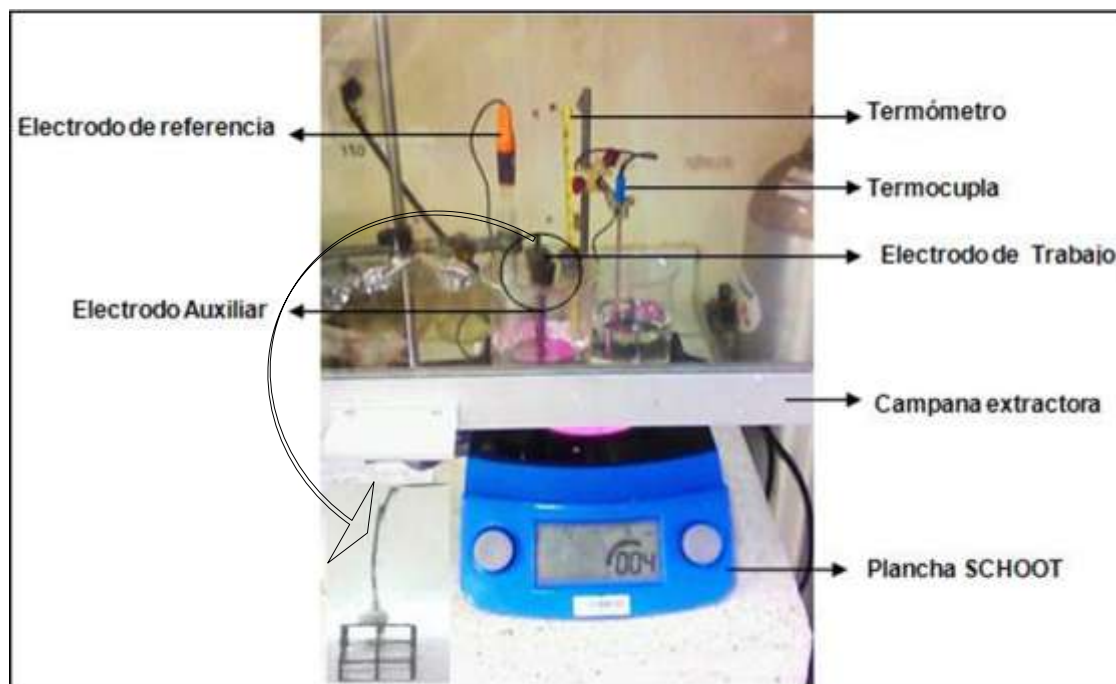
TÉCNICA	PARÁMETROS
Espectroscopia de impedancia electroquímica (E.I.E)	Frecuencia inicial : 30E+3 Hz Frecuencia final : 0,1 Hz Amplitud : 10 mV
Resistencia a la polarización lineal (RpL)	Start potencial: -25 mV Stop potencial : 25 mV Sweet rate : 10 mV/min
Extrapolación de Tafel	Start potencial: -250 mV Reverse potencial : 250 mV Sweet rate : 7,5 mV/min Cycles : 0,5
Curvas de polarización Potenciodinámicas	Start potencial: -50 mV Reverse potencial :1200 mV Sweet rate : 7,5 mV/min Cycles : 0,5

Fuente los autores

Antes de llevar cabo los ensayos, se determinó el área de la probeta de trabajo con el calibrador digital FOWLER, luego se limpiaron en baño ultrasónico en *ELMA LC30H*, lavado con agua destilada, y secado con aire caliente, para eliminar las impurezas y posible grasa, hecho esto se montaba en la celda y se realizaban las pruebas correspondientes.

Realizadas las pruebas preliminares, y sujetos a las normas ASTM anotadas anteriormente para las pruebas, se definieron los parámetros para la realización de las pruebas. La temperatura a la cual se desarrollaron los ensayos se mantenía constante con la plancha SCHOTT SLR, dentro de la campana extractora. La figura 4 muestra el esquema del montaje.

Figura 4. Esquemas del montaje empleado en los ensayos electroquímicos



Fuente los autores

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

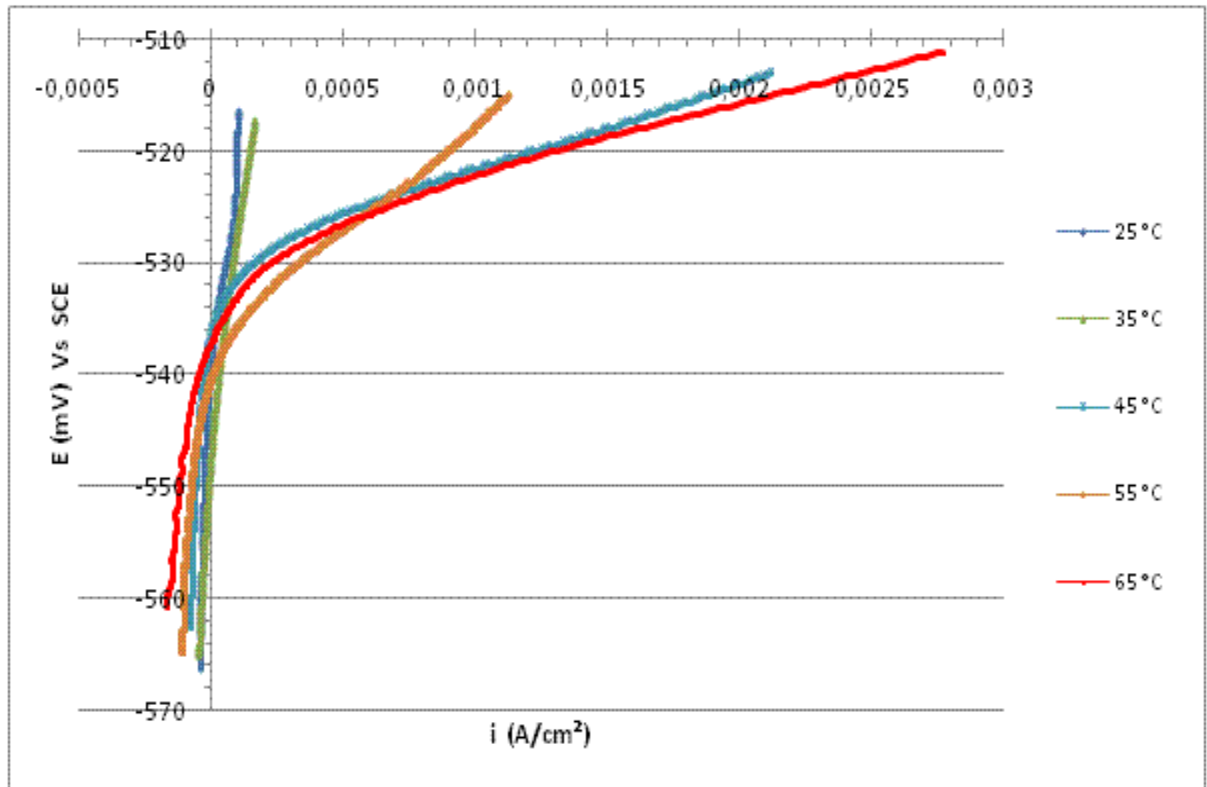
4.1 Cálculo de la Resistencia a la Polarización lineal.

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia a la polarización lineal a las temperaturas de trabajo, se observa que a medida que la temperatura de trabajo se incrementa, la resistencia a la polarización medida del sistema disminuye, implicando que su velocidad de corrosión aumenta (ver tabla 2). Los valores medidos de R_p , se llevaron a cabo según la norma ASTM G 59.

Al aumentar la temperatura de trabajo hasta un valor de 35°C , se observa un comportamiento lineal en la disminución de la resistencia a la polarización lineal, (ver figura 6) a partir de este valor hasta la temperatura final de evaluación 65°C se observa una disminución con un comportamiento exponencial, esto implica que para las temperaturas elevadas la disminución en la resistencia a la polarización lineal es

menor, ya que ésta alcanza valores pequeños que al extrapolar linealmente, dicho valor sería negativo, el cual no se puede interpretar físicamente.

Figura 5. Curvas de resistencia a la polarización lineal a las diferentes temperaturas de trabajo



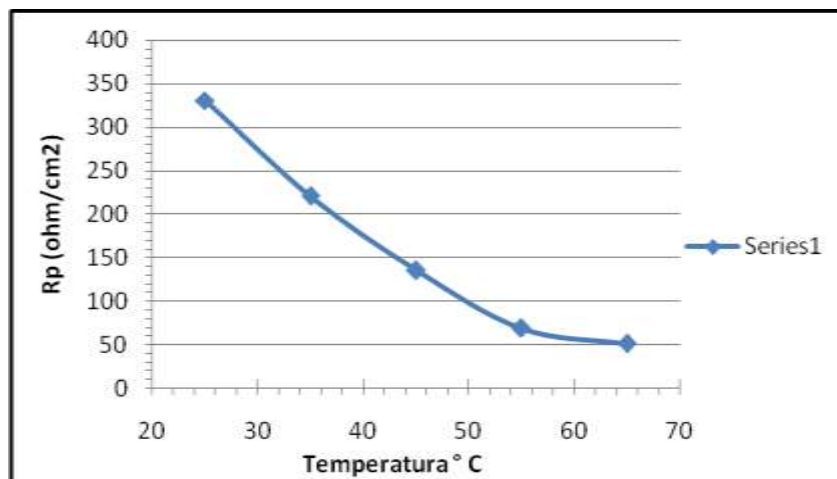
Fuente los autores

Tabla 2. Valores hallados de Resistencia a la polarización lineal, para cada temperatura de trabajo.

Temperatura (°C)	Rp (ohm/ cm²)
25	330,4
35	220,9
45	135,5
55	68,47
65	50,94

Fuente los autores

Figura 6. Resistencia a la polarización lineal.



Fuente los autores

4.2 Cálculo de las Pendientes de Tafel

En la figura 7, se puede observar la tendencia de las curvas Tafel a las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa un comportamiento lineal en la zona de reducción debido a la tendencia de los valores a formar una línea vertical paralela al eje del potencial. Este efecto es llamado corriente límite ^{[5][8]}, este fenómeno se atribuye a la presencia de un control por difusión de la evolución de oxígeno e hidrógeno, esta corriente limite aumenta respectivamente al incrementar la temperatura de prueba, ya que la zona catódica se desplaza hacia la derecha como se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Corriente límite de la zona catódica

Temperatura (°C)	i_L ($\mu A/cm^2$)
25	34
35	39,5
45	43,7
55	84,3
65	86,4

Fuente autores

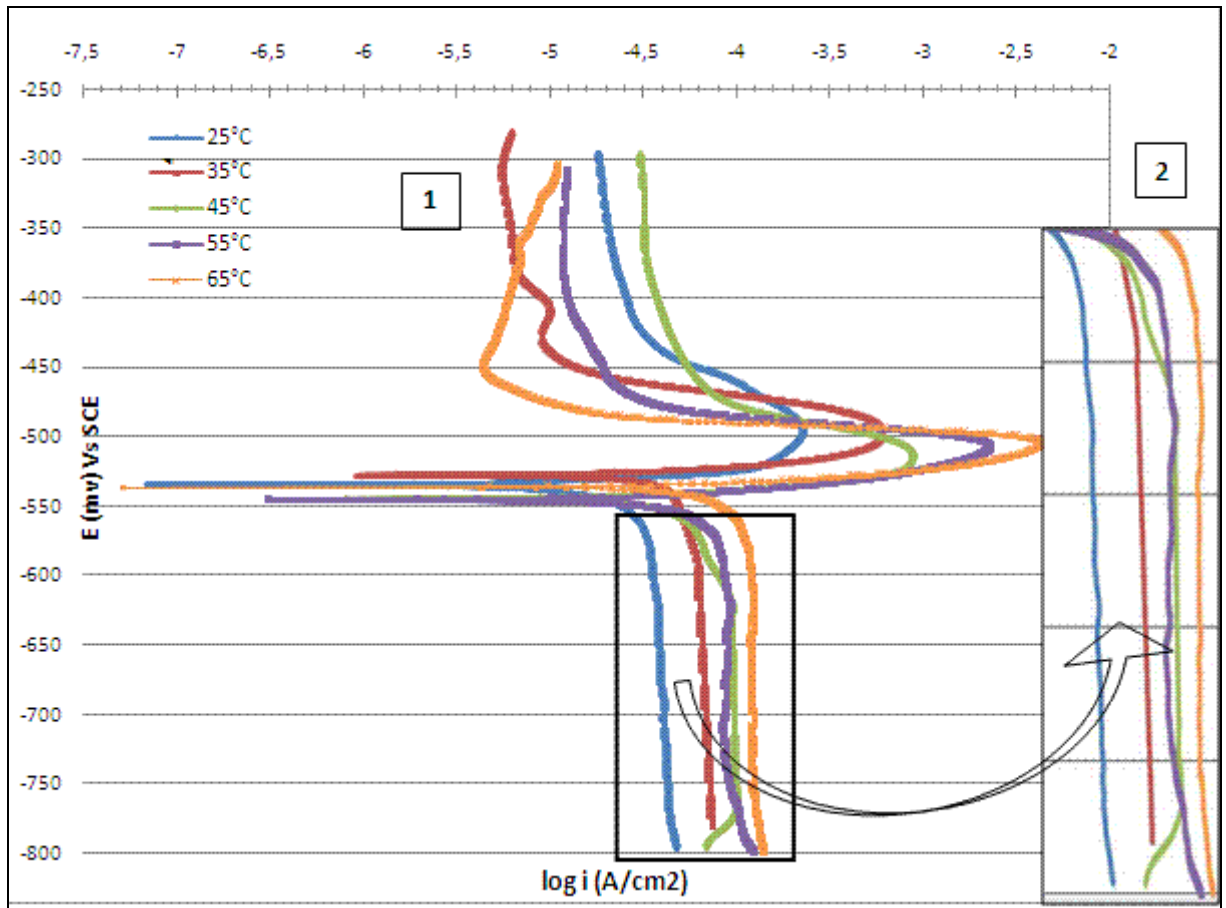
Ecuación 2

$$\frac{1}{i_{total}} = \frac{1}{i_{ac}} + \frac{1}{i_L}$$

Fuente [15].

De acuerdo a la bibliografía consultada [11], la ecuación 2, describe el control de un sistema mixto en donde i_{ac} , es la corriente de control por activación, mientras que i_L , es la corriente límite. De manera que a valores pequeños de i_L , éste aportará a la i_{total} , la mayor parte del control debido a que el control por activación es más rápido y matemáticamente se obtendrá un valor más pequeño.

Figura 7. (1) Curvas Tafel, (2) i_L corrientes limite



Fuente autores

Los valores correspondientes a las pendientes de Tafel (ver tabla 4), son similares a pesar de las diferentes condiciones de temperatura, esto debido a que el estudio se llevó a cabo a potenciales entre -540 mV y -550 mV, cercanos al potencial de estabilización ^[1]; ya que en estos rangos se facilita el estudio de las pendientes de Tafel para este tipo de material. Los cálculos de las pendientes y constantes de la ecuación de Stern Geary para calcular i_{corr} se realizaron bajo las normas ASTM G5 y G 102.

TABLA 4. Pendientes de Tafel para cada temperatura de trabajo

Temperatura	Bc (mV)	Ba (mV)
25	13,523	6,5951
35	19,585	7,6491
45	17,665	7,0466
55	13,96	6,9433
65	17,515	5,5902

Fuente autores

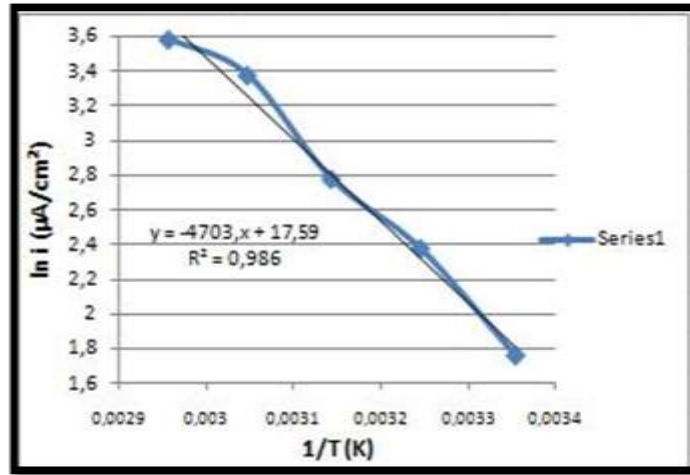
En la tabla 5 se observa un incremento de las corrientes de corrosión al aumentar la temperatura, siendo más notorio en el intervalo de 45° a 55°C. En la figura 8 se observa la relación del inverso de temperatura con la i de corrosión, de la cual se puede deducir el valor de la energía de activación para observar que mecanismo controla el proceso de corrosión, tomando la pendiente de la figura 8 y multiplicando por 1000 para obtener las unidades en Kcal y por $R = 1,98 \text{ Kcal/mol} \cdot \text{K}$; se obtiene la energía de activación $E_a = 9,31 \text{ Kcal/mol}$. De la tabla 6 se deduce que el mecanismo que está controlando el sistema de corrosión, dando como resultado un control mixto ^[2].

TABLA 5. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel

Muestras	Rp (ohm*cm ²)	i corr (μA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mpy)
25	330,4	5,82	6,80
35	220,9	10,81	12,64
45	135,5	16,14	18,87
55	68,47	29,41	34,38
65	50,94	36,12	42,23

Fuente los autores

Figura 8. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.



Fuente autores

Tabla 6. Control del mecanismo de corrosión de acuerdo a la energía de activación.

Energía de Activación KCal/mol	Control
1 – 5	Transferencia de masa
5 – 10	Mixto
> 10	Reacción Química

Fuente [2]

4.3 Análisis de las curvas potenciodinámicas anódicas.

En el figura 9 se presentan los resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas anódicas, del cual se analizó la información acerca de las corrientes de pasivación corrosión y picado (ver tabla 6). El análisis de esta información se llevó a cabo bajo las normas ASTM G 5 y G 102.

De forma general, el plomo es un material el cual se polariza con facilidad en un medio ácido-agresivo, lo que acelera su corrosión; pero debido a las características de este material, se presenta rápidamente la formación de óxidos y sulfatos de plomo que actúan como protectores ocasionando una rápida aparición de la zona de

pasivación del material, lo que se refleja en una acelerada disminución de la corriente para bajos cambios en el potencial aplicado a la celda ^[23].

En la tabla 7, los primeros valores que se pueden observar son los potenciales y corrientes de génesis de pasivación; nótese que los valores de los potenciales son muy similares, esto implica una particularidad del material ya que el inicio de la pasivación se da en puntos similares. Se observa un incremento para las corrientes génesis de pasivación al aumentar la temperatura, reflejado gráficamente en un traslado de la nariz de pasivación hacia la derecha e incremento del tiempo para la formación de la misma (ver figura 9), siendo más notable entre 25° C y 35° C, por esta razón la formación de las capas de óxidos y sulfatos protectoras serán menos estables a temperaturas más altas, ya que la cinética de formación de óxidos y sulfatos se altera o desestabiliza con el incremento de la temperatura.

Tabla 7. Corrientes y potenciales de curvas potenciodinámicas anódicas

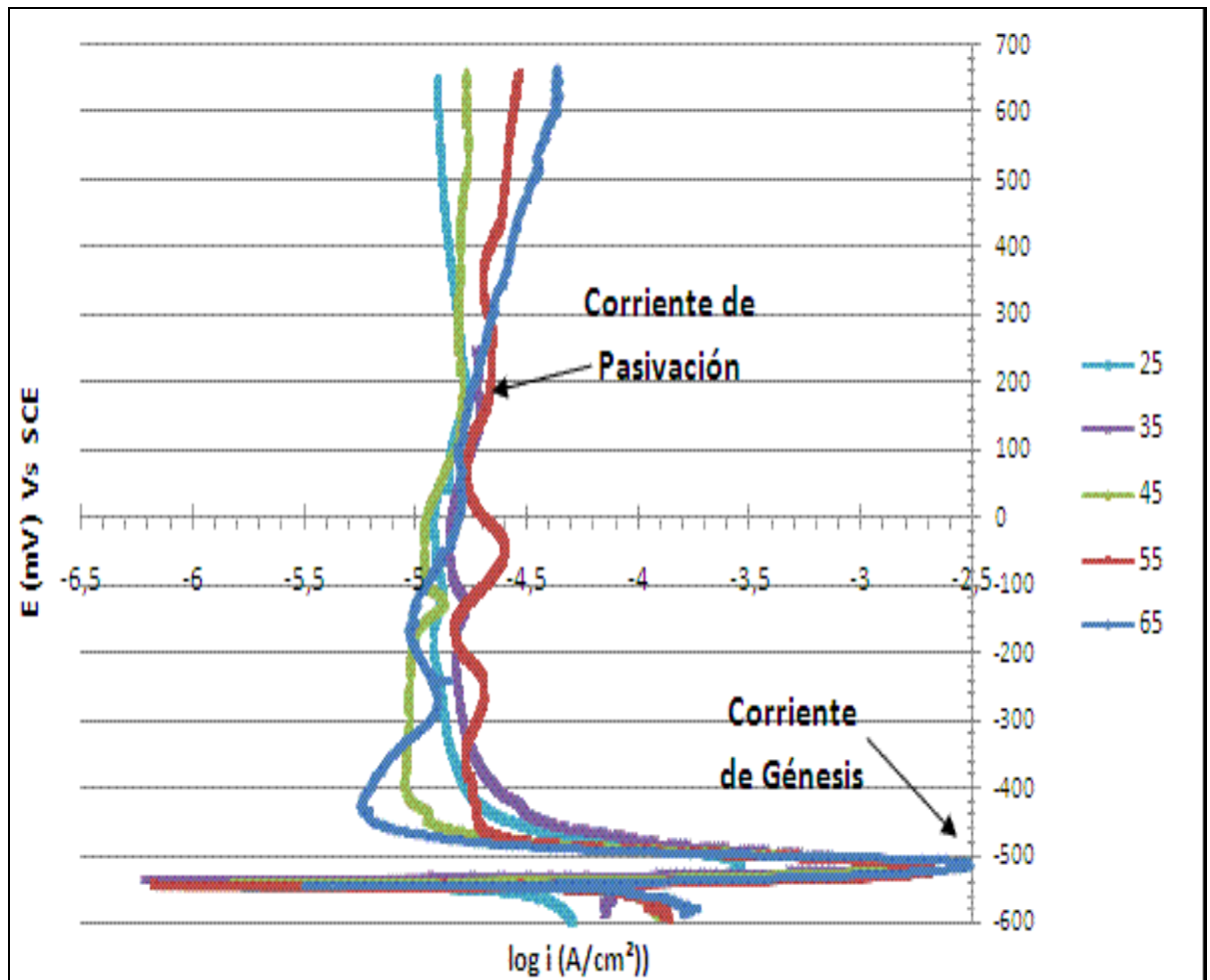
Temperatura	i génesis pasivación (mA/cm ²)	E génesis pasivación (mV) Vs SCE	i pasivación (mA/cm ²)	E pasivación (mV) Vs SCE	i picado (mA/cm ²)	E picado (mV) Vs SCE
25	0,292	-523,50	0,0133	500,47		
35	1,269	-514,47	0,0193	200,29		
45	1,687	-514,11	0,0166	500,37		
55	2,073	-523,64	0,0201	-0,207	0,0219	400,42
65	3,089	-513,17	0,0064	-400,42	0,0096	-189,95

Fuente los autores

Los valores de potencial de pasivación para algunas temperaturas varían considerablemente debido al comportamiento de cada curva, puesto que la linealidad (*mínima variación de corriente con el potencial*) de pasividad no es igual en todos los casos. Se observa un breve incremento de la corriente al aumentar la temperatura, excepto a 65° C, en donde el valor del potencial de pasivación es el más pequeño, esto se debe a la temperatura de trabajo, ya que el rango de pasividad que se observó es muy pequeño respecto a los demás, debido a los cambios significativos en la corriente, al aumentar el potencial. Lo ideal, para asegurar una zona de pasividad, es presenciar los cambios mínimos de la corriente, mientras se aumenta el potencial, siendo éste el caso contrario.

Para 55°C y 65°C, los valores de corrientes de picado se tomaron a diferentes potenciales, los cuales se definieron visualmente cuando se observaron cambios

Figura 9. Curvas potenciodinámicas anódicas de cada temperatura de trabajo.



Fuente autores

considerables en la corriente al aumentar el potencial. Para 55°C, (ver figura 4D anexo D) solo a partir de 400 mV se logra observar una inclinación de la línea de pasividad hacia la derecha. En contraste, a 65°C (ver figura 5D anexo D) se presentó un comportamiento interesante, ya que la corriente no logra mantenerse estable en la zona de pasivación, sino por el contrario ésta se inclina hacia la derecha y presenta una pequeña área en la cual intenta repasivarse (-250mV , 200mV) (ver figura 5D anexo D); luego de este intervalo continúa la inclinación hacia el eje del potencial, de

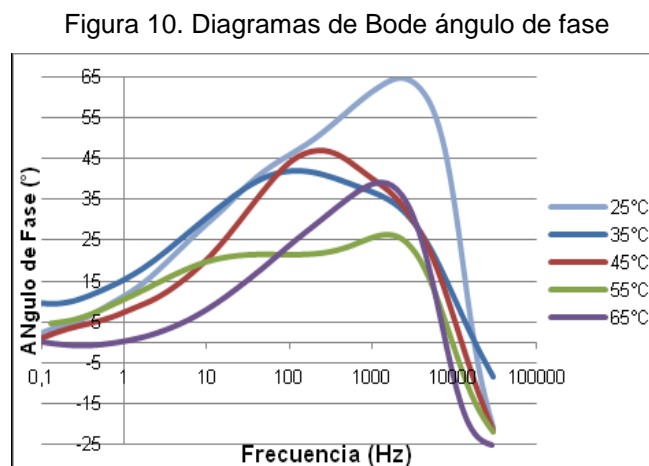
lo cual se concluyó que a ese valor se puede calcular la corriente de picado de la probeta.

4.4 Análisis de estabilidad de los óxidos por EIE.

Mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se analizaron los productos de corrosión, los cuales permiten observar diferentes fenómenos que suceden en la doble capa electroquímica.

4.4.1 Diagramas de Bode: ángulo de fase.

La figura 10 presenta las gráficas del ángulo de fase elaboradas a partir de los valores experimentales que muestran dos constantes de tiempo, donde la pendiente de la función cambia, debido a la presencia de una capa sólida (PbO_2) y otra porosa (PbSO_4). Se observa una relación inversa entre la temperatura y el ángulo de bode (ver figura 10), esto se refleja en la inestabilidad de la doble capa, ya que se está incrementado la energía de la partículas, y los compuestos de plomo son menos estables a temperaturas altas como se observa en los DRX de 25°C y 65°C (ver anexo E).



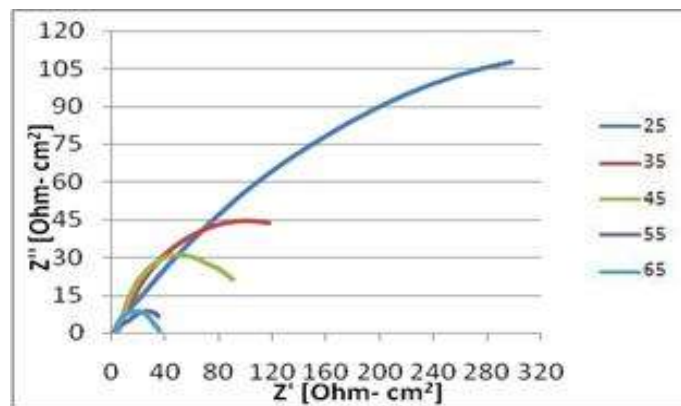
Fuente los autores

El estudio de los diagramas de Nyquist permite confirmar lo antes mencionado como se observa en la figura 11, ya que la tendencia de los domos es de cerrarse hacia valores más pequeños a medida que se incrementa la temperatura de trabajo,

obteniendo así menores valores para R_p (resistencia a la polarización) y Cdl (capacitancia de la doble capa).

De la figura 11, se puede decir que se presentan dos domos, (ver anexo F) donde el primero aparece a frecuencia altas, que corresponde a la capa porosa de sulfato de plomo, y el segundo domo más pronunciado a frecuencia bajas, corresponde a la capa formada por los óxidos de plomo que se encuentra en la interfaz metal-capacitorosa [20].

Figura 11. Diagramas de Nyquist.



Fuente los autores

El análisis de la figura 12 muestra los siguientes aspectos: una interfaz del electrolito con la barrera permeable de $PbSO_4$ (altas frecuencias), creando una resistencia a la transferencia de iones y una capacitancia debido a la adsorción que generan los poros del sulfato. La resistencia a la corrosión de la aleación disminuye puesto que el $PbSO_4$, es relativamente soluble en ácido sulfúrico, mientras a bajas temperatura, la barrera de $PbSO_4$ presenta mejor resistencia a la corrosión debido a que los poros son más pequeños y estables porque la solubilidad es menor. [20]

El segundo domo representa otra capa de óxido entre el metal y la barrera porosa ($PbSO_4$), la cual está conformada por PbO_2 , con mayor resistencia a baja temperaturas como se sabe, ya que los óxidos que la conforman son más estables.

Debido al comportamiento de los Nyquist, no se observó la presencia de una resistencia de Warburg, por ende no se puede evidenciar si existe un control por difusión, pero basados en los resultados obtenidos en el estudio de las pendientes de

Tafel (ver figura 7), se dedujo un control por difusión en la zona de reducción por evolución de oxígeno.

Tabla 8. Pendientes Tafel a partir de log Z vs log F

Temperatura	25°	35°	45°	55°	65°
Pendiente	-0,401	-0,384	-0,332	-0,201	-0,260

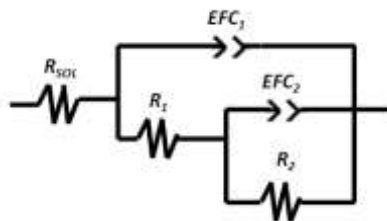
Fuente. [15]

Además a las frecuencias a las cuales se trabajó no se alcanzan valores en los cuales se evidencia la presencia de difusión en el sistema, ya que los valores de las pendientes reflejan que a frecuencias bajas predomina el control por los procesos de corrosión. [11]

4.4.2 Circuito Equivalente

De acuerdo a lo estudiado en la sección 4.4.1, se propone un circuito equivalente (ver figura 12), que describe las propiedades de la doble capa electroquímica. De acuerdo a lo expuesto en la teoría, en concordancia con lo encontrado experimentalmente y los resultados del DRX, se plantea el siguiente circuito equivalente:

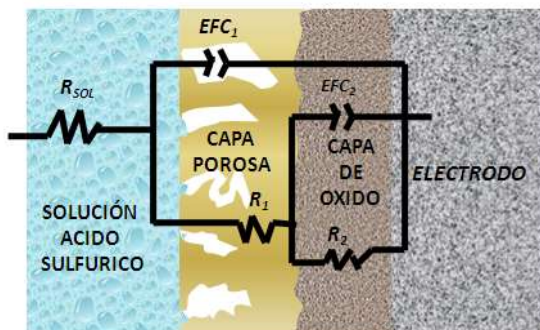
Figura 12. Circuito equivalente del sistema de corrosión de aleación de Pb



Fuente autores

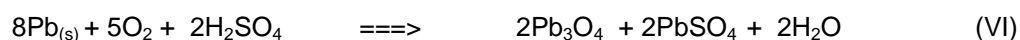
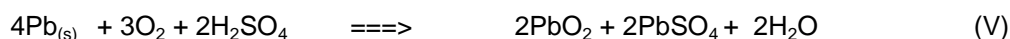
El circuito equivalente sugerido en este estudio, es un modelo donde R_{s01} es la resistencia del electrolito, R_1 y EFC_1 son la resistencia y el elemento de fase constante de la capa porosa de $PbSO_4$, R_2 y EFC_2 la resistencia y el elemento de fase constante de la capa protectora de óxido. [1]

Figura 13. Esquema que describe físicamente el fenómeno de doble capa electroquímica



Fuente los autores.

La representación de la figura 13 fue elaborada a partir de los resultados de DRX y estudios previos, ^{[11][20]} a continuación se describe las reacciones electroquímicas que ocurren en la doble capa.



Las ecuaciones químicas (IV), (V) y (VI) muestran que en el medio ácido, el oxígeno es reducido para producir la capa pasivante, la composición dependerá de la temperatura, pues al incrementarla, la solubilidad del oxígeno disminuirá en la solución ácida. Además este aumento de temperatura incrementa la energía de las partículas lo que implica que las moléculas de oxígeno lleguen en menor cantidad a un determinado punto del electrodo de trabajo. Esto se observó en los resultados del DRX. A 65°C se forman en la superficie del material, la anglesita (PbSO_4), litargirio (PbO) y plomo (Pb), mientras que a 25°C se forma una barrera de mayor composición de óxidos, anglesita (PbSO_4), litargirio (PbO), dióxido de plomo (Pb_2O), tetra óxido de triplomo (Pb_3O_4) y plomo (Pb). (Ver anexo F). La explicación para la formación de la capa externa se explica mediante la siguiente ecuación química:



Mientras en las ecuaciones (IV), (V) y (VI) es necesaria la oxidación del plomo para formar la capa de óxido, en la ecuación (VII), se reduce el PbO_2 para formar la capa del sulfato.

4.4.3 Simulación de circuitos por ZVIEW 2.9.

Entendiendo los fenómenos que ocurren en la doble capa y seleccionado el circuito equivalente, se utilizó el programa ZVIEW 2.9 (Scribner Associates Inc.) mediante el cual fueron ajustados los datos obtenidos, deduciéndose los valores de las propiedades eléctricas de las capas de productos de corrosión formados durante la experimentación. Realizado el ajuste a cada temperatura de trabajo, se obtuvieron los siguientes valores para los elementos del circuito equivalente:

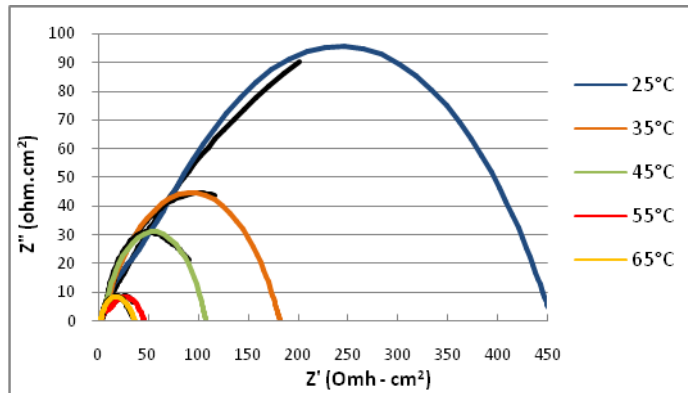
Tabla 9. Valores del circuito equivalente, ajustados por el ZVIEW 2.9

Elemento	Temperatura				
	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
$R_{sol} (\Omega \cdot cm^2)$	3,393	3,25	3,192	2,98	2,76
$R_1 (\Omega \cdot cm^2)$	32	26	15	8	3
$EFC_1 (F/ cm^2)$	5,32E-06	0,000754	0,000307	0,000147	2,6487E-6
n_1	0,98	0,587	0,66	0,7376	0,9
$R_2 (\Omega \cdot cm^2)$	532,4	153	89,69	36,61	30,36
$EFC_2 (F/ cm^2)$	0,0002762	1,34E-06	1,62E-05	0,005089	0,0012607
n_2	0,55563	0,9	0,8617	0,51345	0,48401
X^2	0,07522	0,00124	0,002312	0,0079	0,00228

Fuente los autores

Los datos obtenidos muestran que el sistema pierde su carácter resistivo a medida que aumenta la temperatura, creciendo a su vez el daño del material expuesto a este medio (ver anexo G). La figura 14 muestra la superposición de los diagramas de Nyquist experimentales (negro) y simulados (color) a bajas frecuencias, ver figura 14.

Figura 14. Diagramas de Nyquist experimentales y extrapolados a bajas frecuencias.



Fuente los autores

Se observa que al cerrarse el domo del espectro mediante la simulación, no presenta un comportamiento que interprete el control por difusión, el cual sí puede apreciarse a bajas frecuencias. Los valores de frecuencia empleados no fueron suficientemente pequeños para lograr interpretar un control de la corrosión por transferencia de masa en los diagramas de Nyquist. Mientras en los resultados obtenidos en los análisis de las curvas de Tafel se observa claramente este control, al presentarse corrientes límite en la zona catódica. Finalmente se concluyó que el mecanismo de corrosión posee un control mixto.

CONCLUSIONES

- Hubo un incremento en el tiempo de pasivación con la técnica de Tafel y polarización potenciodinámica anódica al aumentar la temperatura, prolongando el cierre de la intersección de la zona final de activación y el inicio de la zona de pasivación. Para las temperaturas de 55°C y 65°C se observó un indicio de corriente de picado, ya que en las gráficas de polarización de Tafel y curvas potenciodinámicas, la pendiente disminuye a medida que se trabaja a mayores voltajes.
- Los resultados obtenidos de la técnica de EIE indican, que a altas temperaturas y bajas frecuencias, el sistema pierde drásticamente su propiedad capacitiva; esto se ve reflejado en el cierre del domo del Nyquist.
- Hay un comportamiento lineal en las velocidades de corrosión en el intervalo de temperatura de 25°C- 45°C, y un comportamiento no lineal en las velocidades de corrosión en el rango de 45°C – 65°C, debido que a temperaturas altas los óxidos de protección tienden a desestabilizarse.
- Con el tipo de aleación estudiado se obtuvo interesantes resultados respecto a la resistencia del material a la corrosión por picado. No se observan cambios significativos en los resultados potenciodinámicos, de lo cual se concluye que al aplicar grandes valores de voltaje la respuesta del material es positiva y no presentó picado.

6. BIBLIOGRAFIA

1. BATERIAS M.A.C Inv. & Desarrollo. Generalidades de la batería de plomo, cuidados y funcionamiento. www.mac.com.co
2. Cáceres Jiménez Andrea de los Ángeles, Carmago Hernández Nelson Adolfo. Corrosión a altas temperaturas de un acero 2.25Cr – 1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 - NaCl. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. (2004)
3. C.V. D'Alkaine, P. Mengarda. P.R. Impinnisi. Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates. Science Direct, Journal of Power Sources (2008).
4. Cottis Robert, Turgoose Stephen. Electrochemical impedance and noise, B.C Syrett, series editor. 2006.
5. Denny, A. Jones. Principles and prevention of corrosion. Second edition, New York, Prentice Hall, 1996.
6. 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.
7. Furukawa J, Nehyo Y, Shiga S. Development of new positive-grid alloy and its application to long-life batteries for automotive industry. Science Direct, Journal of Power Sources 133 (2004) 25-31.
8. G. Bourguignon, A. Maitre, E. Rocca. Corrosión 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.
9. H.Y Chen, S. Li, A.J Li, D. Shu, W.S Li, C.L Dou, Q. Lead-samarium alloys for positive grids of valve-regulated lead-acid batteries. Science Direct, Journal of Power Sources, 168 (2007) 79-89.
10. J.Z. Liang, H.Y. Chen, M.C. Tang, Y.M. Wu. Properties and application of lead-calcium-tin-aluminium-bismuth alloys for positive grids. Science Direct, Journal of Power Sources 158 (2006) 908-913.
11. Kelly Robert, Scully John. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Marcel Dekker, Inc. New York. Basel. 2002.

12. Manders J, Bui N, Navarette J, Nelson R. Lead/acid battery design and operation. *Journal of Power Sources* 73 (1998) 152-161.
13. Mendoza Juan, Romero Rubén, Genesca Joan. Espectroscopia de impedancia eletroquímica en corrosión. Notas . instituto mejicano del petróleo, facultad de quimica, UNAM.
14. Norma ASTM E407 - Standard Practice for Microetching Metals and alloys
15. Norma ASTM G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosión Test Specimens, 2009.
16. Norma ASTM G102 - Standard Practice for Calculation of Corrosión Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2009.
17. Norma ASTM G106 – Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, 2004.
18. Norma ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 2009.
19. Norma ASTM G59 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2009.
20. Osório Wislei, Aoki Claudia, García Amauri. Hot Corrosión resistance of Pb-Sb alloy for the lead acid battery grids. *Science Direct, Journal of Power Sources* 185 (2008) 1471-1477.
21. R. Miraglio a, L. Albert b. Passivation and corrosión phenomena on lead-calcium-tin alloys of lead/acid battery positive electrodes. *Science Direct, Journal of Power Sources*, 53 (1995) 53-61.
22. Rocca E, Bourguignon G, Steinmetz J. Corrosión management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. *Science Direct, Journal of Power Sources* 161 (2006) 666-675.
23. RUETSCHI, Paul. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. Grandevent, Switzerland. *Science Direct, Journal of Power Sources* 127 (2004) 33–44.
24. Sherverdani R, Isfahani A. Electrochemical investigation of the anodic corrosión of Pb-Ca-Sn-Li grid alloy in H₂SO₄ solution. *Science Direct, Journal of Power Sources* 164(2007) 890-895.

25. Slavkov D, Haran B, Popov B, Fleming F. Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries. *Journal of Power Sources* (2002) 199-208.
26. Tizpar A, Ghasemi Z. Influence of silver on the anodic corrosion and gas evolution of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in lead acid batteries. *Science Direct, Applied Surface Science* 252 (2006) 7801-7808.
27. Zhong S, Wang J, Liu H, Dou S, Kazacos M. Influence of alloying with bismuth on electrochemical behaviour of lead-calcium-tin- grid alloys. *Journal of Power Sources* 66(1997) 107-113.

7. ANEXOS






Anexo A. Información de reactivos y equipos empleados en la investigación.

Tabla 1.A Información de reactivos

REACTIVO	EMPRESA	DENSIDAD (g/cm ³)	TIPO
Acido sulfúrico	MERCK	1.85	Corrosivo
Acetona	MERCK	0.79	Inflamable
Agar agar	MERCK	- - - - -	Neutro
KCl	MERCK	1.38	Toxico

Fuente Reactivos laboratorio G.I.C

Tabla 2.A Equipos empleados en la investigación.

Nombre	MARCA	Función	Equipo
Motor Tool	PROXXON, D-54518 NIERSBACH MICROMOT 50/E	Pulir las impurezas en la superficies de las probetas	
Resina Epóxica	ESPAN EPOXIC	Aislar la soldadura Pb – Estaño	
Cautín tipo lápiz	OTTO 30W	Fundir el estaño para soldar a la probeta	
Multímetro digital	PROTEK 506	Medir la continuidad de la corriente en electrodos	
Calibrador digital	FOWLER	Calcular el área de la rejilla, probeta.	

Baño ultrasónico	ELMA LC30H	Llevar a cabo limpieza en las probetas	
Plancha de calentamiento	SCHOTT SLR	Transferir energía en forma de calor por una resistencia.	
Termocupla	SCHOTT INSTRUMENTS GMBH POSTFACH 24 43 D – 55014 MAINZ	Mantener la temperatura estable en la plancha schott	
Termómetro	DE MERCURIO	Medir la temperatura	
Bipotenciostato ACM	GILL AC BIT STAT	Ejecutar las pruebas electroquímicas	
Electrodo Calomel	SCHOTT	Electrodo de referencia para realizar las pruebas	
Soplador	MASTER HEAR GUN HG-201 A	Secar los electrodos de trabajo	

Anexo B. Rejilla positiva empleada en baterías M.A.C

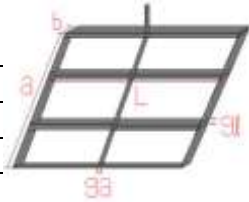
Figura 1.B Rejilla Positiva Baterías M.A.C



Fuente: Baterías Mac Inv. & Desarrollo.

Tabla 1.B Formulación empleada para calcular el área de cada probeta.

Área de probeta									
l1	1,85	l	1,8315	$3*a*ga$	0,73542				
l2	1,813								
a1	1,792	a	1,8025	$l*b$	0,103937625				
a2	1,813								
b1	0,042	b	0,05675	$a*b$	0,102291875	$2*\sum Ai$	3,885428	Fig. 2.B	
b2	0,055			$2*(a-4*gl)*b$	0,15657325				
b3	0,064								Área Activa
b4	0,066								3,80542825
ga1	0,127	ga	0,136	$4*(l-3*ga)*gl$	0,6021405	fac de corre	0,08		
ga2	0,153								
ga3	0,128								
gl1	0,089	gl	0,10575	$3*(l-3*ga)*b$	0,242350875				
gl2	0,105								
gl3	0,096								
gl4	0,133								



Fuente los autores

Anexo C. Parámetros empleados en pruebas preliminares

Tabla 1.C Parámetros empleados en las pruebas preliminares. (a) Espectroscopia de impedancia electroquímica; (b) Resistencia a la polarización lineal; (c) Curvas potenciodinámicas; (d) Extrapolación de Tafel.

a)

EIE	
Frecuencia (Hz)	Amplitud (mV)
30E+3 – 1	25
30 E+3 – 0,1	20
30 E+3 – 0,01	10
30 E+3 – 0,001	5

b)

RPL	
Sweep rate (mV/min)	Start/Stop potencial (mV)
30	-30 / 30
20	-20 / 20
10	-25 / 25

c)

POTENCIODINÁMICAS		
Sweep rate (mV/min)	Start/Reverse potencial (mV)	Cycles
20	-50 / 800	1
10	-150 / 800	0,5
7,5	-200 / 800	0,5

d)

TAFEL		
Sweep rate (mV/min)	Start/Reverse potencial (mV)	Cycles
20	-200 / 200	0,5
10	-150 / 150	0,5
7,5	-250 / 250	0,5

Fuente los autores

Anexo D. Comportamiento de las curvas potenciodinámicas para cada temperatura empleada.

Figura 1D, 2D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 25°C, 35 °C.

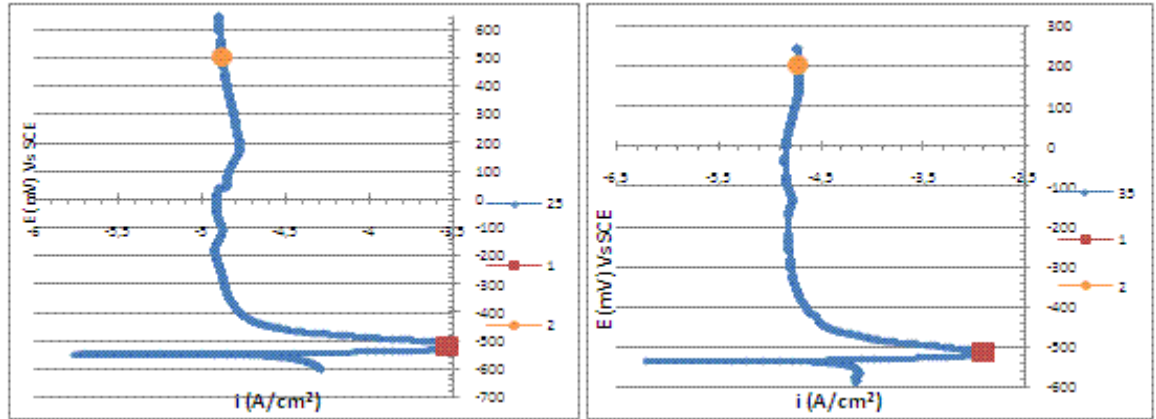


Figura 3D, 4D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 45°C, 55 °C.

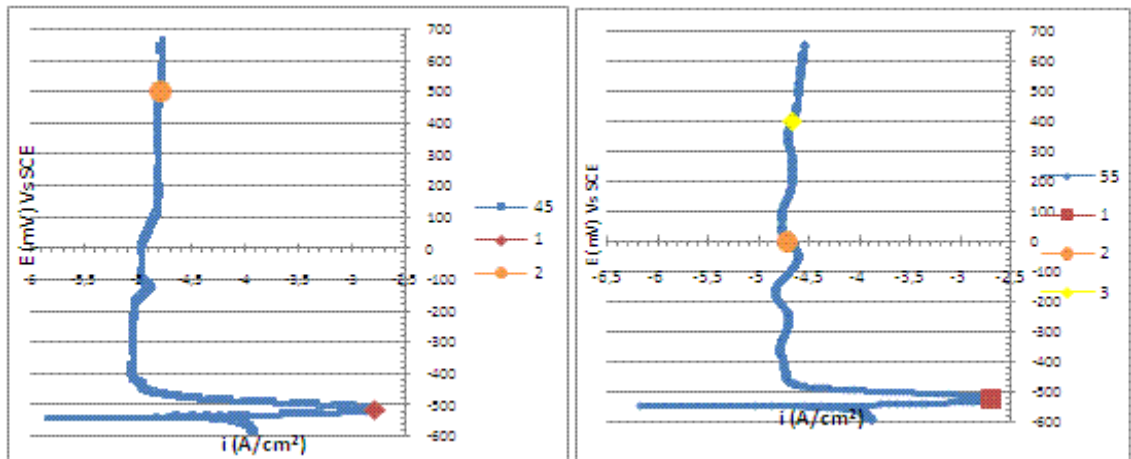
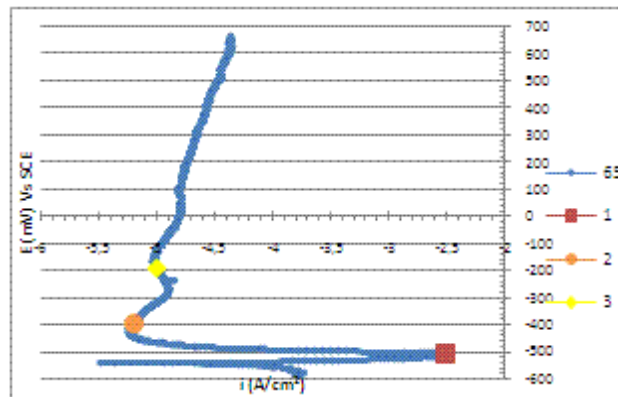


Figura 5D. Ubicación de corrientes de curvas potenciodinámicas 65°C.



Fuente: los autores

ANEXO E. Análisis de Óxidos por Microscopia óptica

Las probetas fueron empotradas en resina de baquelita. Posteriormente fueron desbastadas con papel de SiC hasta número 1200. Se pulieron con paños verde y blanco con microsílíce de 0.5 y 0.005 micras, hasta lograr brillo espejo.

- Ataque químico con una relación 1:9 de HCl con agua, durante 15-20 segundos o en solución concentrada de HCl.
- Pasado este tiempo se limpió con alcohol y algodón para luego ser observadas bajo el microscopio Hyrox.

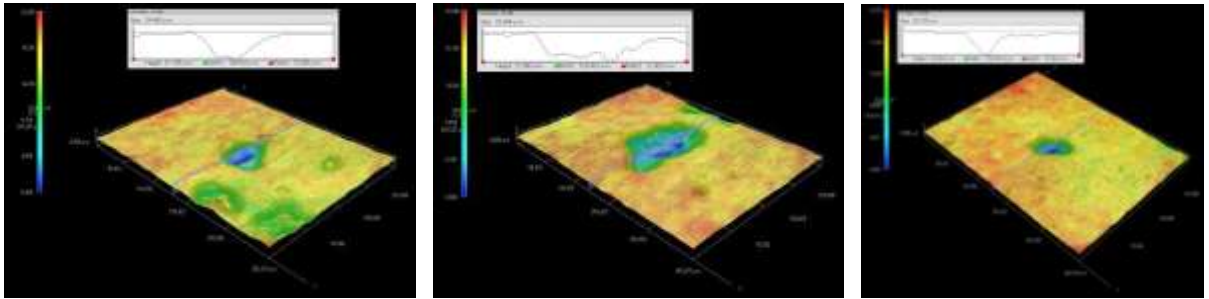
La figura 1.E fue tomada de la sección transversal de las probetas a 35x, con ayuda del microscopio óptico cofocal HYROX KH 7770 y un equipo analizador de imágenes. Se observa la corrosión uniforme de la superficie a una temperatura media.

Figura 1 E. Análisis de óxidos por microscopia óptica en dos puntos diferentes de la muestra preparada.



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

Figura 2 E. Perfil en 3D del óxido



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

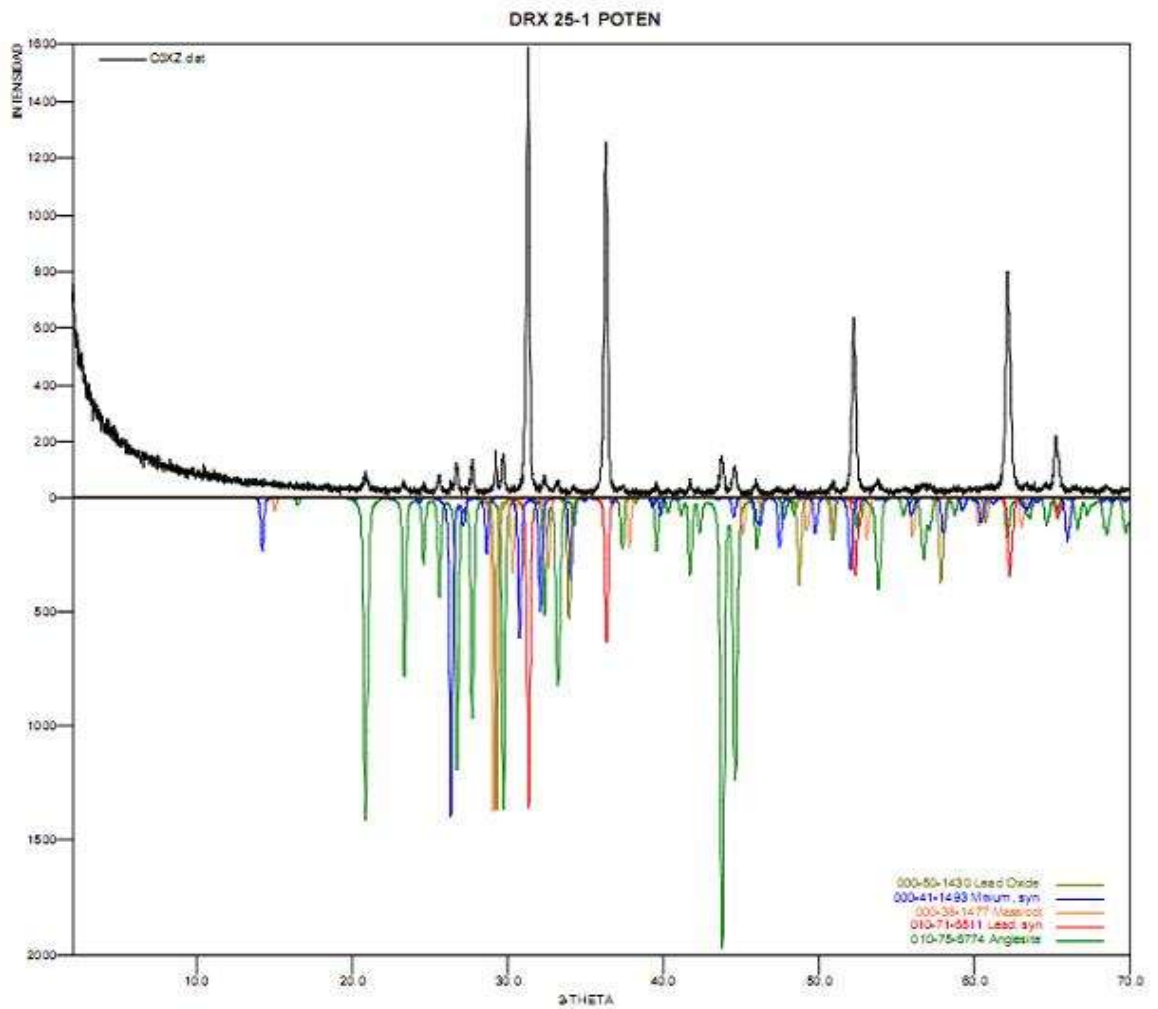
Los tonos café y rojizo (ver figura E.1) corresponden a la superficie de color verde y amarilla mostrada en el perfil 3D (ver figura E.2), por su color y textura no homogénea se especula que es $\text{PbSO}_4^{[4]}$ (ver DRX anexo F), pues se espera que el sulfato se encuentre en la superficie, se podría decir que pueden existir óxidos. Los tonos más oscuras posiblemente sean PbO_2 , el cual se observa como una capa más uniforme y se muestra de color verde ya que están en menor proporción gráfica y llenando algunos huecos de las probetas dejados en la colada del material por efecto de gases.

ANEXO F. Ensayos cualitativos DRX para muestras a 25 °C y 65 °C

Tabla.1 F- Ensayo cualitativo de DRX, para muestra expuesta a 25°C.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	010-75-6774	Anglesita
	Pb ₂ O ₄	000-41-1493	Oxido de Plomo
	Pb O ₂	000-50-1430	Oxido de Plomo
	Pb O	000-38-1477	Massicot
	Pb	010-71-6511	Plomo

Figura 1F. DRX para muestra expuesta a 25 °C.

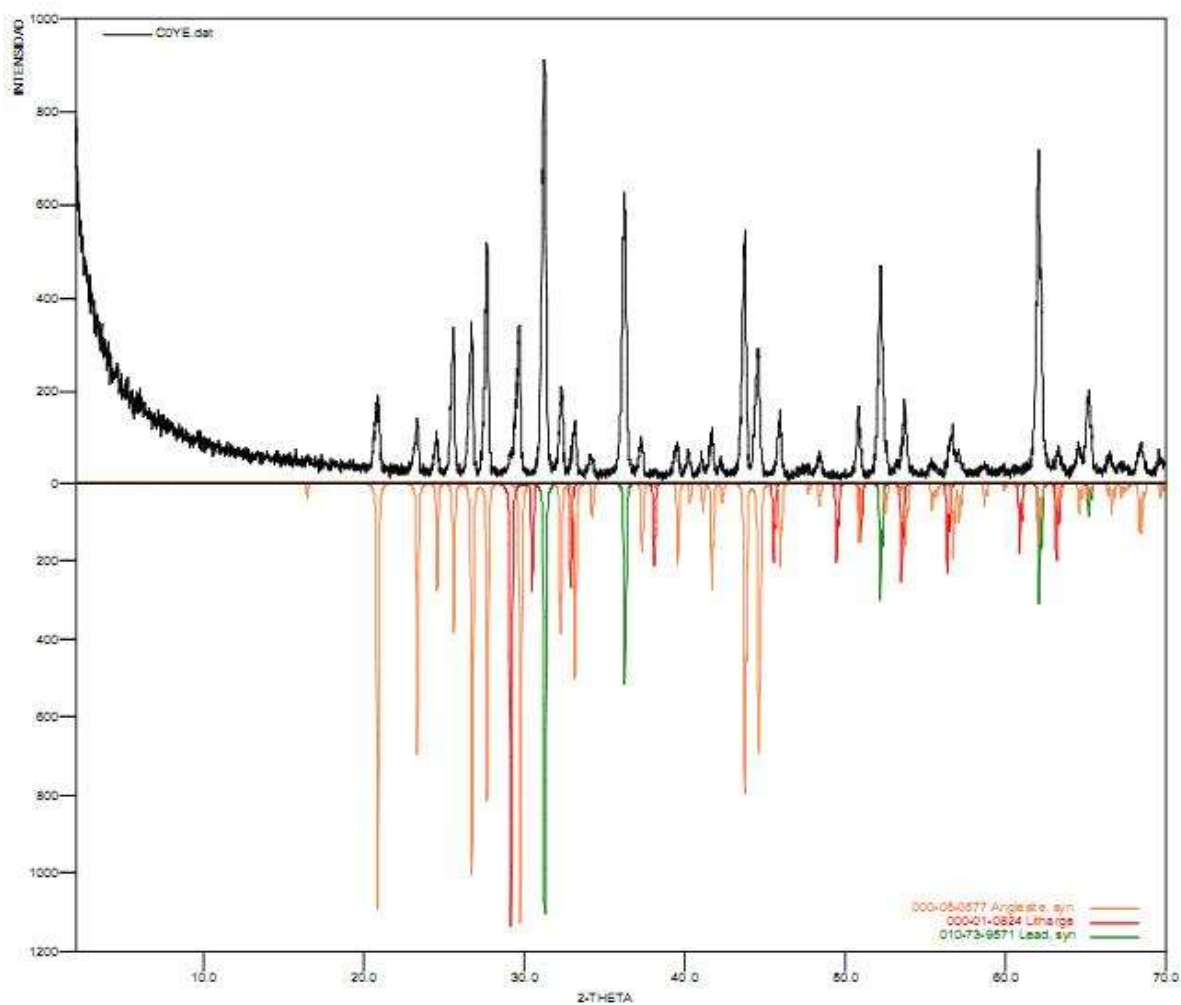


Fuente: Universidad Industrial de Santander, escuela de química Fuente laboratorio de difracción de rayos-x.

Tabla 2 F. Ensayo cualitativo de DRX, para muestra expuesta a 65°C.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb SO ₄	000-05-0577	Anglesita
	Pb O	000-01-0824	Litargirio
	Pb	010-73-9571	Plomo

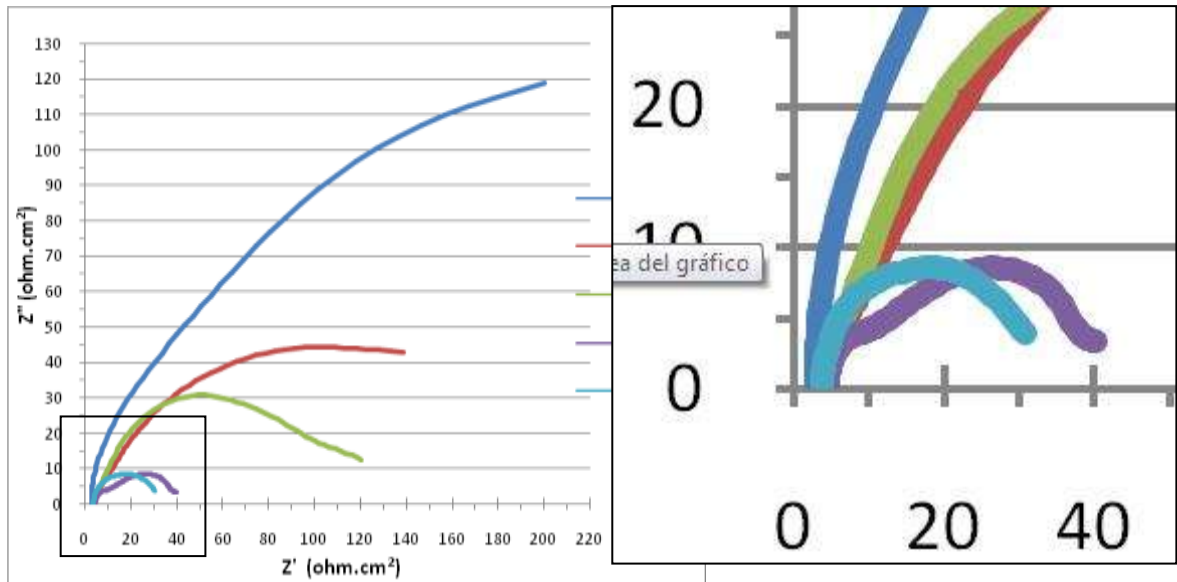
Figura 2 F DRX para muestra expuesta a 65 °C.



Fuente: Universidad Industrial de Santander, escuela de química Fuente laboratorio de difracción de rayos-x

ANEXO G. Comparación de diagramas de Nyquist experimentales a las diferentes temperaturas de trabajo.

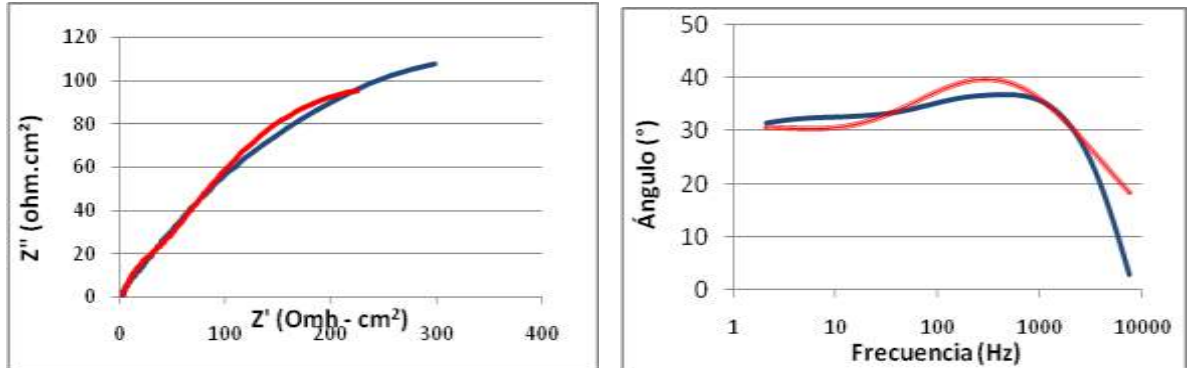
Figura 1 G Zoom para presenciar el doble domo en temperaturas de 55°C y 65 °C



Fuente los autores

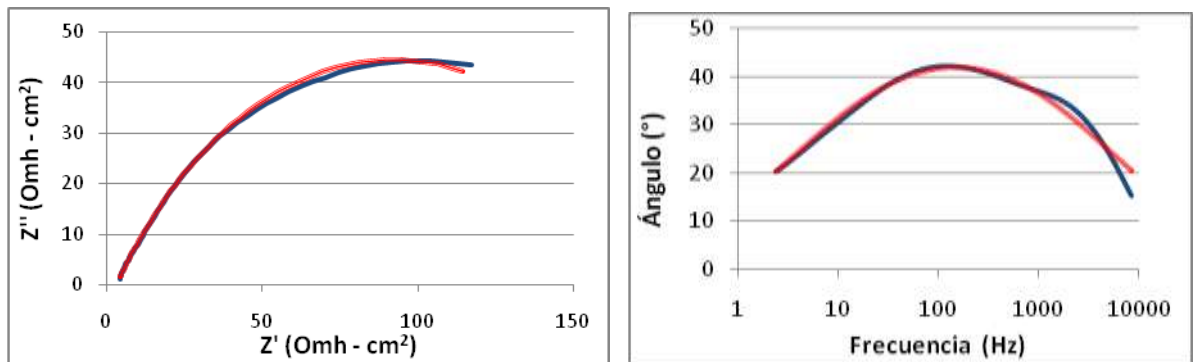
ANEXO H. Simulaciones obtenidas a partir del ZVIEW 2.9

Figura 1 H simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 25°C



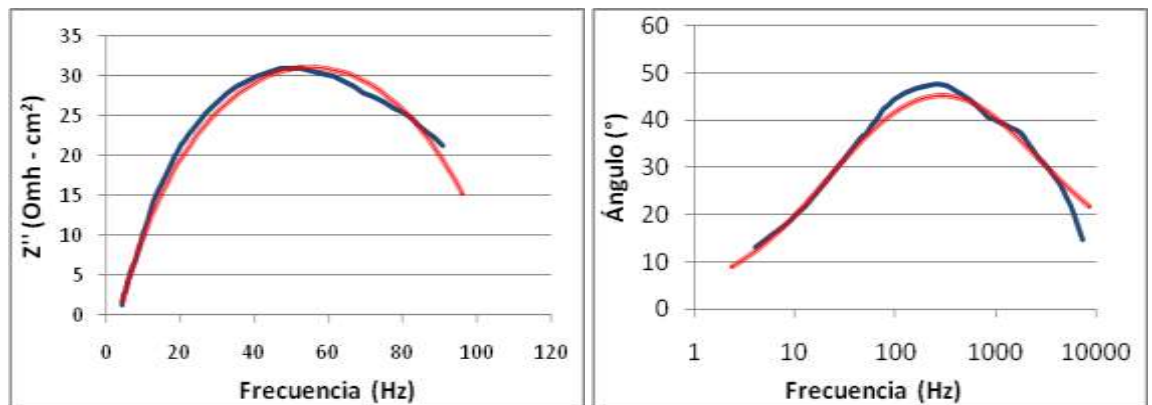
Fuente los autores

Figura 2 H simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 35°C



Fuente los autores

Figura 3 H simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 45°C



Fuente los autores

Figura 4 H simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 55°C

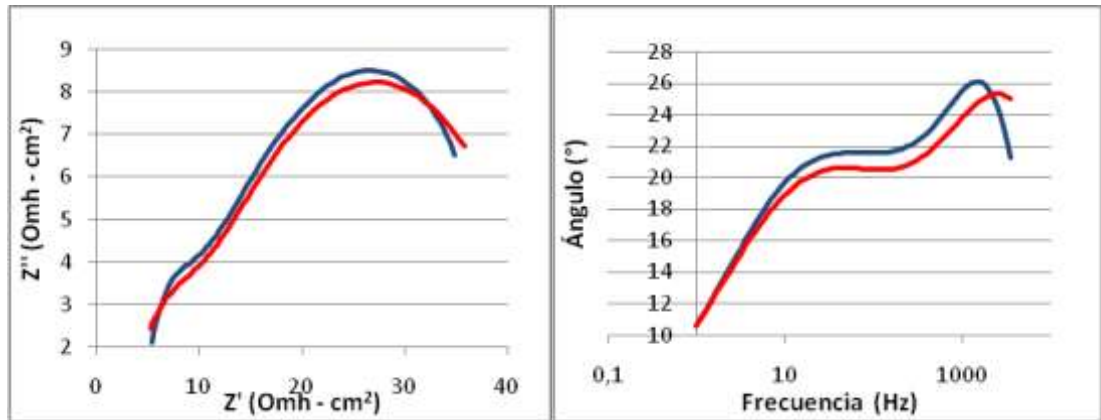
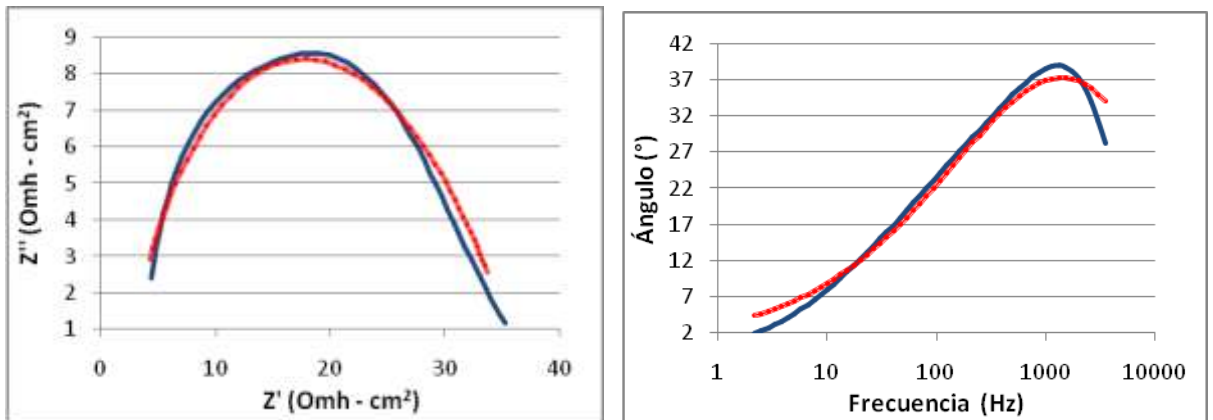


Figura 5 H simulación de Nyquist, y ángulo de fase a 65°C

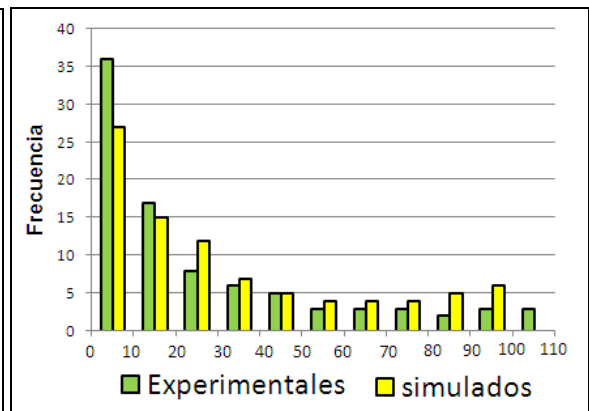
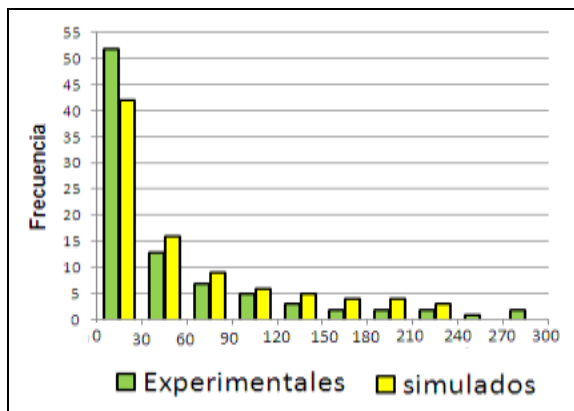
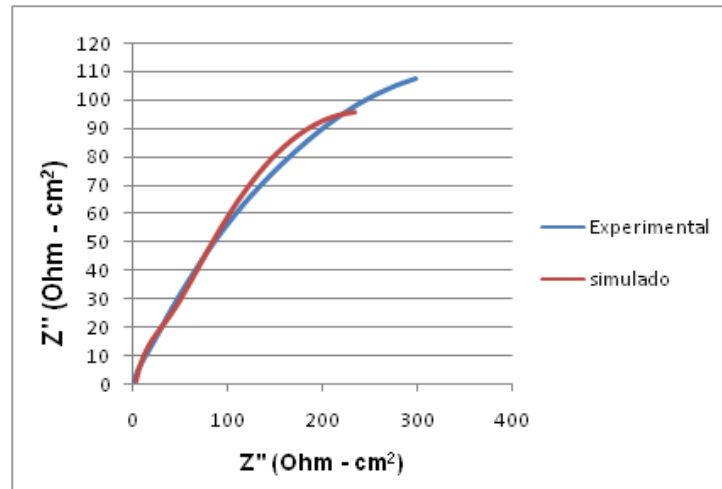


Fuente los autores

En las graficas 1 H a 5 H las líneas de color azul representan los valores experimentales y las líneas de color rojo los valores obtenidos por el ajuste con el programa ZVIEW.

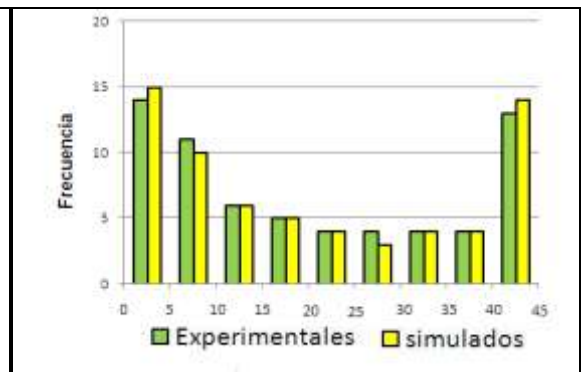
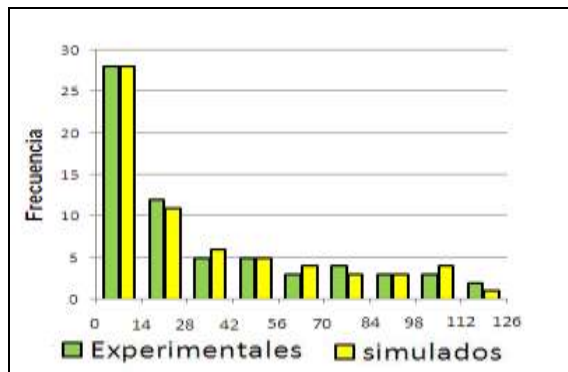
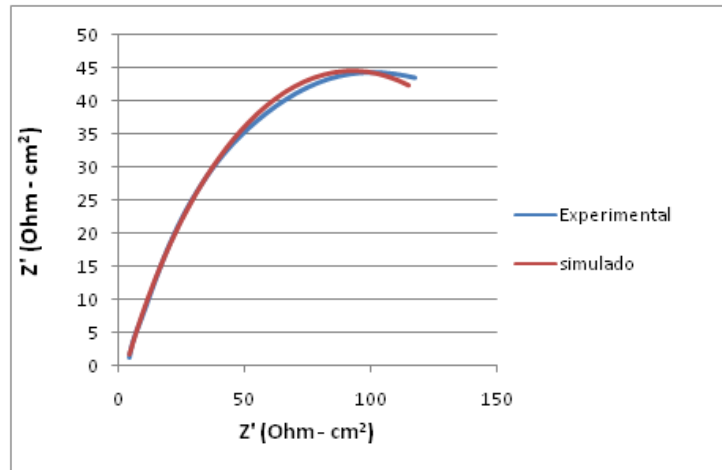
ANEXO I Comparación estadística entre los diagramas de Nyquist experimentales y simulados con el programa Z.VIEW.

- 1.I Comparación para temperatura de 25°C



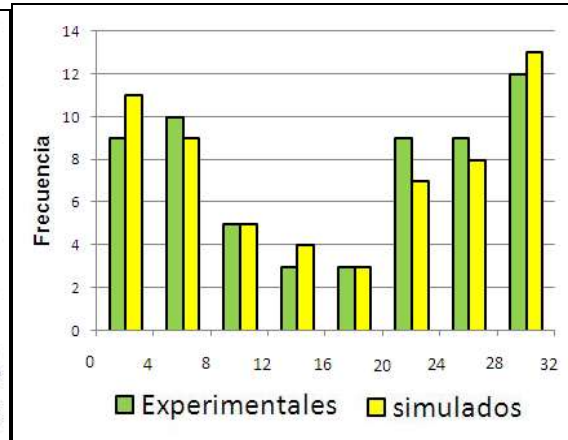
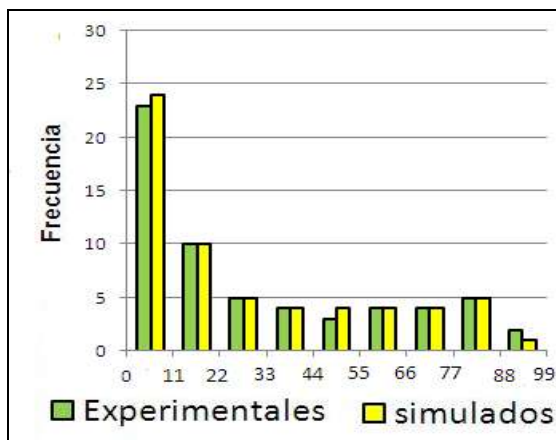
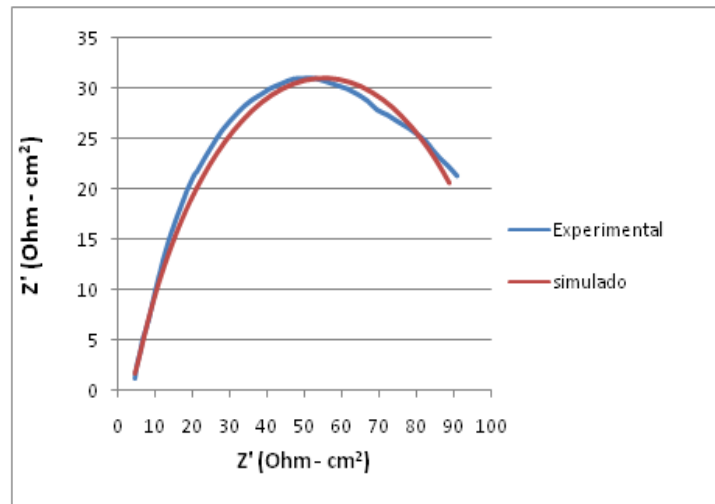
	Z' Experimentales	Z' Simulado	Z'' Experimentales	Z'' Simulado
Media	51,550	58,931	26,749	32,438
Varianza	4715,25	3950,3491	859,399	892,304
Desviación típica	68,667	62,851	29,3155152	29,871
Rango	300	235	108	96
Error típico	13,529		5,497	

- 2.I Comparación para temperatura de 35°C



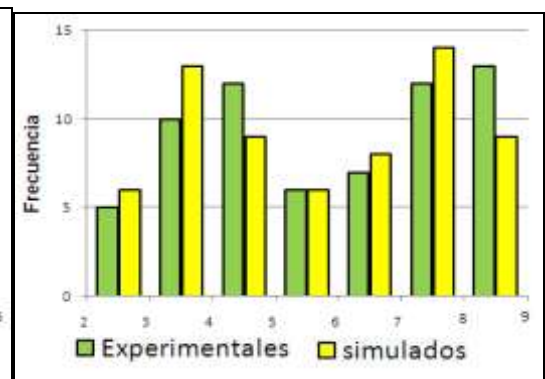
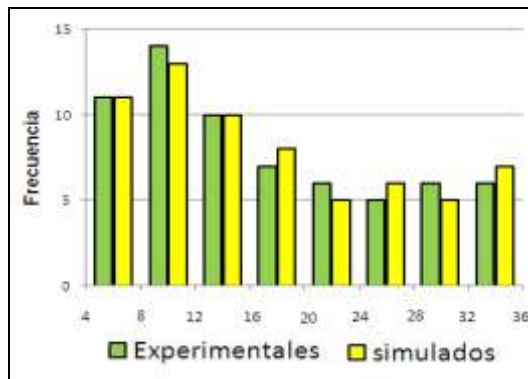
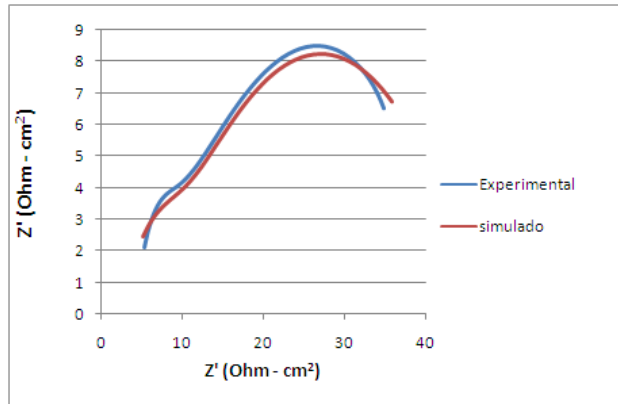
	Z' Experimentales	Z'' Simulado	Z' Experimentales	Z'' Simulado
Media	33,64222154	33,50739231	20,39204462	20,58726462
Varianza	1112,598117	1075,193667	242,2856261	250,5893992
Desviación típica	33,35563096	32,79014588	15,56552685	15,83001577
Rango	118	115	108	96
Error típico	0,621114369		0,446805596	

- 3.I Comparación para temperatura de 45°C



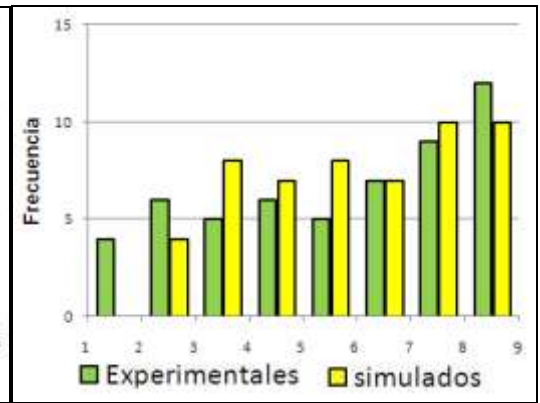
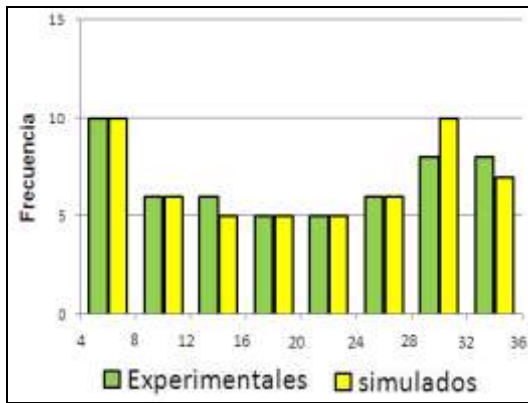
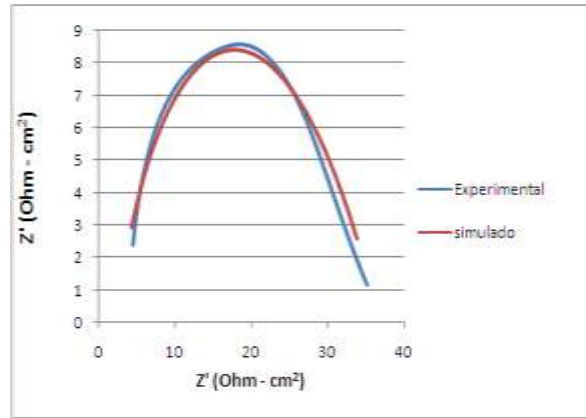
	Z' Experimentales	Z' Simulado	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	31,22269167	30,28349167	17,116765	16,525735
Varianza	794,6226159	769,1362959	111,1256789	113,232997
Desviación típica	28,18905135	27,73330662	10,54161652	10,64109943
Rango	91	22	89	21
Error típico	0,678441628		1,121222637	

- 4.1 Comparación para temperatura de 55°C



	Z' Experimentales	Z' Simulado	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	17,28563538	17,42042462	5,829501538	5,646683077
Varianza	83,69022827	86,29972277	3,900617418	3,7938868
Desviación típica	9,148236347	9,289764409	1,974998081	1,947790235
Rango	35	36	9	9
Error típico	0,145962231		0,140135661	

- 5.I Comparación para temperatura de 65°C



	Z' Experimentales	Z' Simulado	Z' Experimentales	Z' Simulado
Media	19,79	19,85378148	5,740190741	5,86227963
Varianza	103,9326844	102,3966298	5,400794297	3,602956077
Desviación típica	10,19473808	10,11912199	2,323960907	1,898145431
Rango	36	34	9	9
Error típico	0,474132296		0,296018825	

ANEXO J. Protocolo de trabajo

Los pasos llevados a cabo en las pruebas, quedan estipulados en el siguiente protocolo, indicando el orden adecuado a seguir para el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

I. Corte y adaptación de probetas

Obtenidas las rejillas positivas figura I.1.a, se realiza un corte en forma transversal con tijera, se define la probeta standard figura I.1.b. Se despunta la probeta standard, después empalma con cable de cobre con recubrimiento plástico, pruebe conductividad con el multímetro y aisle la conexión con resina epoxi, deje reposar y secar durante 24 horas o menos.

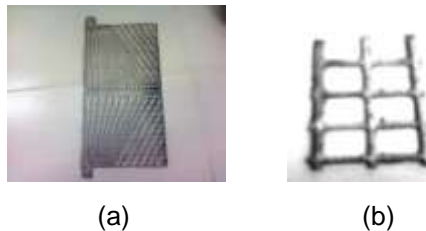


Figura 1.J (a) rejilla positiva, (b) probeta standard

II. Preparación y calentamiento del electrolito.

Tomar 14 ml de volumen de H_2SO_4 concentrado (96%), diluirlos en un balón de 500 ml hasta el aforo, con agua destilada para obtener una concentración de 0.5 M, este proceso llevarlo a cabo dentro de una cámara extractora con guantes de nitrilo, gafas de seguridad y mascarilla. Repetir este proceso hasta llenar el recipiente de almacenaje, tapar y guardar. Ajustar la plancha de calentamiento con la termocupla y su pinza de soporte, introducirla en un vaso con agua destilada, adecuar la celda en el área de calentamiento luego agregar 400 a 500 ml de sln 0.5 M de H_2SO_4 a la celda, y girar la perilla de temperatura hasta el valor deseado para la prueba. Introducir un termómetro en la celda para verificar la temperatura en la solución de trabajo.

III. Desbaste, limpieza y ajuste de probetas.

Usar papel abrasivo 320, y 400, lijar la probeta por toda el área a exponer. En seguida usar el motortool para pulir las áreas de difícil acceso, por último usar lija 600. Sumergir la probeta en baño ultrasonico con acetona por 15 minutos, lavar con abundante agua destilada. A continuación medir el área del electrodo de trabajo con calibrador, inmediatamente lavar con acetona y abundante agua destilada.

IV. Continuidad de electrodos, y parámetros de pruebas.

Tomar un multimetro e inspeccionar la conductividad de los 2 electrodos auxiliares, de los cables de conexión celda-acm y el electrodo de trabajo. Definir el orden de las pruebas y parámetros de cada una de las probetas, chequeando velocidades de barrido, frecuencias, potenciales y temperatura según el caso.

V. Ejecución de las pruebas electroquímicas.

Llevar a cabo el montaje como se ve en la figura H.2 teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- a. Electrodo auxiliar : (2) de grafito
- b. Electrodo de referencia : CALOMEL
- c. Solución en el lugin 3 M de KCl.
- d. Distancia entre electrodos 3 cm
- e. Asegurar la altura del electrolito, superir a la probeta unos 1.5 – 2 cm
- f. Temperatura de trabajo +/- 1°C, de T de trabajo.

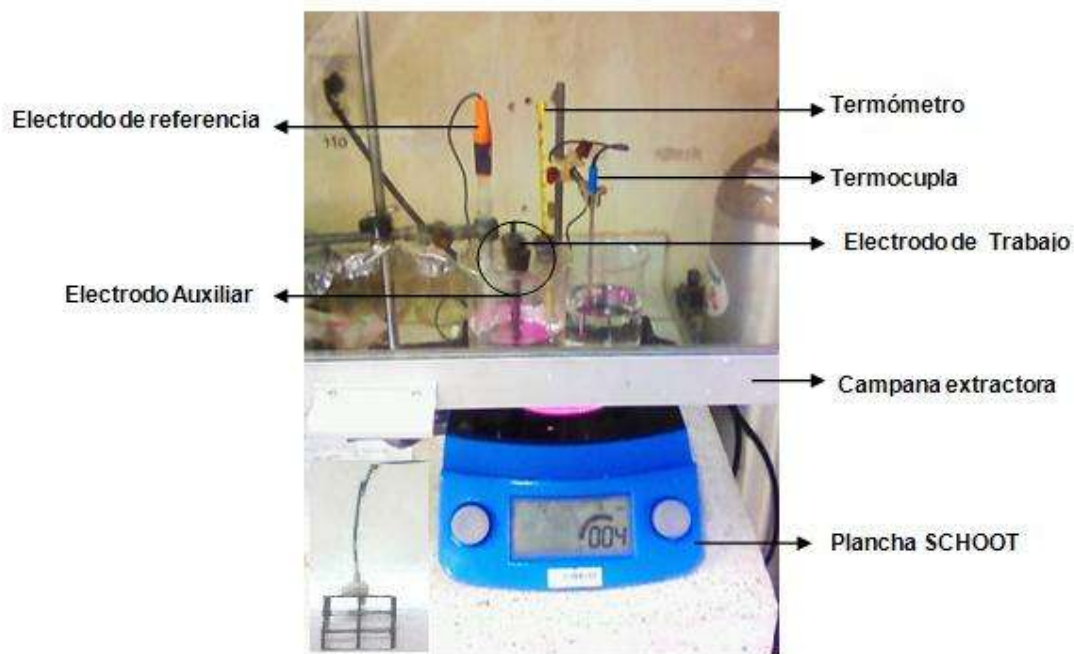


Figura 2 J Esquema del montaje experimental

Eliminar la estática del cuerpo tocando un conductor, realizar las pruebas, al terminar desconectar el cableado, retirar los electrodos con cuidado y envasar la solución en un recipiente de vidrio marcado con la concentración de la solución.