

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN
BASE PLOMO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A DIFERENTES
TEMPERATURAS, POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.**

DAYANA ANDREA SIERRA PRIETO

JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2011

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN
BASE PLOMO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A DIFERENTES
TEMPERATURAS, POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.**

DAYANA ANDREA SIERRA PRIETO

JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
metalúrgico**

Director

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Co-director

Ing. MSc. Esp. YEZID ORLANDO GARCÍA PORTILLA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

*A mi mejor amigo y mi más grande pilar en la vida, **Díos**, quien me ha sostenido en sus manos en todo momento. Por su gracia, por su amor y su infinita misericordia es que hoy me encuentro en pie culminando una etapa de mi vida, alcanzando uno de mis sueños, el ser una profesional, gracias Díos, te amo.*

*A mis padres **Abel Sierra** y **Olga Prieto**, por todo su amor y apoyo, por ser dos grandes motores en mi vida, por enseñarme a perseguir mis sueños sin descansar, por darme fuerzas cuando sentí que no podía más, por sus consejos y por su ejemplo. La mujer que soy hoy en día es por ustedes, los amo.*

*A mi tío **Carlos Sierra**, quien ha sido un segundo padre para mí, gracias papito por todo tu apoyo, por ese amor tan grande que me das, por tus palabras de aliento, por creer siempre en mí, eres un tesoro invaluable, te amo pito.*

*A mis hermanos **Diego** y **Jhon**, esto también es por ustedes, los quiero loquillos y espero que el día de mañana sean ustedes quienes se encuentren alcanzando esta meta. A mi abuelita **Amparo** y a mi tía **Yenny**, por estar a mi lado brindándome siempre su apoyo y amor, que Dios las bendiga. A mi adorada primita **Anna Sophía**, por ser la luz de la casa y robarme una sonrisa siempre, aun en los momentos de tristeza, te quiero mi chiquita.*

*A mi querido amigo y compañero **Jhon Torres**, por estar a mi lado en cada momento, por apoyarme siempre y motivarme en cada ocasión que sentía desfallecer, hoy juntos alcanzamos esta meta que un día nos trazamos, hoy esos días de estrés y tantos trasnochos dan su fruto, te quiero mucho, y gracias por cada abrazo, por cada palabra que me has dado.*

*A **Leonor Santos**, por ser como una madre para mí, por su apoyo incondicional, por su cariño y sus consejos, que Dios te bendiga mil veces más mami leo. A mi mejor amiga **Sandra Ardila**, por ser mi confidente, por todos esos momentos en los que me escuchaste, por cada risa, por cada lágrima compartida, por ser esa hermana que no tuve, te quiero sammy.*

*A mis amigos **Joel** (Mermitos), **Dianita A.** (Amore), **Lizz** (Mosis), **Jesús L.** (Feo), y los demás familiares que de una u otra manera han sido partícipes de este logro.*

Dayana Andrea Sierra P.

DEDICATORIA

A Dios por permitirme alcanzar este gran paso en mi vida, dándome la voluntad necesaria para culminar este proyecto.

A mi madre Rosa María, por brindarme su apoyo, comprensión, paciencia y por sobre todo el gran amor que me bridas todos los días, y permitirme ser la persona que soy, te amo muchísimo, eres la mejor madre del mundo. A mi padre Mayer por su ayuda, apoyo y por darme un ejemplo de lucha y voluntad para salir de todos los obstáculos que se me presentan.

A mi hermanito Giovanni (“chino”) por acompañarme en todo momento, por tener siempre un abrazo, una sonrisa, un chiste o cualquier loquera que me ha ayudado a distraerme, gracias por todas esos momentos felices que hemos compartido.

A mi abuelitos Rosa y pablo por sus palabras sabias, mi tía Yolanda Ramírez (totonó) y mis primos Jonathan y pablo por toda sus palabras de cariño, y de ánimo y por todos y cada uno de esos momentos inolvidables compartidos que alegran la vida.

A mi gran amiga y compañera de proyecto Andrea S. por la amistad que me ha brindado, por su compañía, por sus palabras de aliento, y por sobre todo el cariño que me ha demostrado. Además a toda su familia por brindarme su amistad, cariño y apoyo.

A mis grandes amigos Oscar R, Jairo P, Natha, Yuly Bueno, Andrea M. (mi André), Chehin A, Edwin B, Camilo A, Diego Monsalve, Pily (baby), Dora Lu, por su amistad incondicional y apoyo en todo este proceso.

Y a todas y cada una de las personas que aportaron un granito de arena para ayudarme a culminar este logro en mi vida.

Jhon Edisson Torres Ramírez

AGRADECIMIENTOS

Al Director de proyecto Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, por su confianza, su apoyo y guía en el desarrollo de esta investigación.

Al Co-Director Ing. MSc. Esp. Yezid Orlando García Portilla, porque sin su confianza y colaboración no se hubiese podido llevar a cabo esta investigación.

Al profesor Custodio Vásquez por su ayuda incondicional, su apoyo y guía en todo momento, pero sobre todo, por el conocimiento que nos aportó durante la carrera y el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander estudiantes de pregrado, y de maestría, por la capacitación y colaboración en el desarrollo de esta tesis.

A todos los profesores y técnicos en general, por su apoyo, paciencia, comprensión, asistencia y conocimiento aportado durante toda la carrera.

A las futuras magister Laura Quiroz y Nerly Montañés, por su ayuda, su guía y por todo el conocimiento que nos transmitieron.

A los compañeros Edwin Bohórquez, Giovanni Lozano y Diana Naranjo, por sus ideas locas, que al final nos dieron la luz para solucionar algunos obstáculos que se presentaron en el camino. A Chehin Arias, Dora Lucia, Pilar (“gordis”), Giovanni Rivera “Ayala”, y Camilo Araque, por toda la experiencia transmitida que se reflejó en conocimientos y que sirvieron de gran ayuda en el desarrollo de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	19
1.1. OBJETIVO GENERAL	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1. BATERÍA DE PLOMO.....	20
2.2. CARGA Y DESCARGA DE LAS BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO	20
2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA BATERÍA.	23
2.3.1. Temperatura.....	23
2.3.2. Concentración del electrolito.	25
2.3.3. Elementos aleantes del plomo.....	26
3. METODOLOGÍA.....	29
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	30
3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.....	30
3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO	30
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE PLOMO-ANTIMONIO	31
3.5. EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO	31

3.6.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	32
3.7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	34
3.7.1.	Pruebas preliminares.....	35
3.8.	INFORME FINAL	36
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
4.1.	ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	37
4.2.	EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	38
4.3.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).	43
4.3.1.	Diagrama de bode: Ángulo de fase y $ Z $	43
4.3.3.	Diagrama de Nyquist.	45
4.3.4.	Circuito equivalente.	46
4.3.5.	Simulación de los circuitos por ZVIEW 3.1C	49
4.4.	VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	50
4.5.	ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE EN SEM	52
4.6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	53
5.	CONCLUSIONES.....	58
6.	RECOMENDACIONES	60
7.	BIBLIOGRAFÍA	61
8.	ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes de una batería.	20
Figura 2. Reacciones de carga y descarga de la batería.....	22
Figura 3. a) Efecto de la temperatura en la capacidad de la batería. b) Tiempo de vida útil de la batería en función de la temperatura.....	24
Figura 4. Esquema de la metodología.	29
Figura 5. Probeta de trabajo para ensayos electroquímicos.....	30
Figura 6. Montaje para realizar ensayos electroquímicos.....	32
Figura 7. Microestructura de la aleación, 10x, Microscopio óptico olympus	37
Figura 8. Diagrama de fase Plomo-Antimonio	38
Figura 9. Curvas de Tafel para cada temperatura y tiempos de exposición.	39
Figura 10. Curva potenciodinámica a 65°C para 5 días de exposición.....	41
Figura 11. Diagrama de bode: Impedancia.....	44
Figura 12. Diagrama de bode: Ángulo de fase.	44
Figura 13. Diagrama de Nyquist para cada temperatura y tiempo de exposición. .	46
Figura 14. Circuito equivalente para sistema plomo-ácido.	46
Figura 15. Circuito simulado para la aleación Pb-Sb.	48
Figura 16. Diagrama de Nyquist simulado en Zview 2.8.....	49
Figura 17. Voltametría cíclica a 25°C.....	50
Figura 18. Voltametría cíclica a 65°C.....	51
Figura 19. SEM a 25°C y 5 días de exposición.....	52
Figura 20. SEM a 65°C y 5 días de exposición.....	53
Figura 21. Diagrama de Pareto.....	54
Figura 22. Diagrama de efectos principales.....	55
Figura 23. Diagrama de efectos de interacción.....	57
Figura A- 1 Celda plana.	66
Figura A- 2 Electrodo Auxiliar grafito	66
Figura A- 3 Potenciostato Gamry 600.....	66

Figura A- 4 Calibrador Digital Fowler.....	66
Figura A- 5 Plancha calentamiento Schott SRL.....	67
Figura A- 6 Multímetro digital EXTECH 380282.....	67
Figura A- 7 Electrodo de referencia calomel (SCE).	67
Figura A- 8 Microscopio Óptico. (Olympus).	67
Figura A- 9 Baño termostático Haake-N6.	68
Figura A- 10 Cámara extractora de gases.	68
Figura B- 1. Cálculo de pendiente catódica 25°C, 5 Días.	69
Figura B- 2. Pendiente Anódica y catódica, 25°C, 5 Día.....	70
Figura C- 1. 1 día, 25°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.	71
Figura C- 2. 5 días, 25°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.	72
Figura C- 3. 1 día, 65°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.	73
Figura C- 4. 5 días, 65°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.	74
Figura D- 1. a) Imagen de presencia de precipitado de Sb. b) EDX de Sb precipitado.....	75
Figura D- 2. a) Imagen de PbSO ₄ . b) EDX de PbSO ₄	76
Figura D- 3. a) Imagen de Solución sólida de Sb en Pb. b) EDX de Solución sólida de Sb en Pb.....	77
Figura D- 4 a) Imagen de la presencia de PbO ₂ . b) EDX de PbO ₂	78
Figura D- 5 a) Imagen de la presencia de PbSO ₄ . b) EDX de PbSO ₄	79
Figura D- 6 a) Imagen de la presencia de PbO ₂ . b) EDX de PbO ₂	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la aleación de trabajo.	31
Tabla 2. Variables utilizadas.	32
Tabla 3. Modelo estadístico de pruebas experimentales.	33
Tabla 5. Orden de las pruebas experimentales.	34
Tabla 4. Diseño de experimentos.	34
Tabla 6. Condiciones de trabajo	35
Tabla 7. Datos obtenidos de la técnica extrapolación de Tafel.	40
Tabla 8. Valores para los circuitos equivalentes para cada temperatura y tiempo de inmersión trabajados.	47
Tabla 9. Análisis de varianza para velocidad de corrosión (ANOVA)	54
Tabla 10. Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión.	56
Tabla 11. Diagrama de efectos de interacción.	57
Tabla A- 1. Información de reactivos	66
Tabla B- 1. Densidad de corriente catódica.	69
Tabla B- 2. Densidad de corriente anódica.	70

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Información equipos y reactivos usados en el proyecto.....	66
ANEXO B. Extrapolación de Tafel	69
ANEXO C. Simulación de circuitos de EIE	71
ANEXO D. Datos para el análisis de SEM.....	75

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE PLOMO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A DIFERENTES TEMPERATURAS, POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.*

AUTORES: SIERRA PRIETO, Dayana Andrea y TORRES RAMIREZ, Jhon Edison**

PALABRAS CLAVES: Baterías Tipo Plomo-ácido, Velocidad de Corrosión, Temperatura, técnicas electroquímicas.

Las baterías de automóviles no solo son afectadas por el uso y desgaste, sino también por otros factores como la concentración del electrolito, la pérdida de agua y la temperatura a la que puede estar expuestas, siendo este último el factor de mayor influencia permitiendo así un incremento en la velocidad de corrosión en las aleaciones de plomo (componentes de la batería) afectando a su vez el tiempo de servicio. Por consiguiente, para la industria de las baterías de automóviles tipo plomo-ácido, es muy importante estudiar el efecto de la temperatura en el funcionamiento de las placas negativa y positiva, durante el proceso de carga y descarga que se llevan a cabo en las baterías durante su vida útil, y además, al estar expuesta a un electrolito de ácido sulfúrico.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo de grado se estudió la influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión sobre la aleación plomo-antimonio, a través de las técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), extrapolación de Tafel, curva potenciodinámica y voltametría cíclica. Las pruebas se realizaron a uno y cinco días de exposición en ácido sulfúrico 0.5 M, a temperaturas de 25 y 65°C en una celda plana con intercambiadores de calor para controlar la temperatura en el equipo GAMRY 600. Los potenciales fueron medidos respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, y se utilizó como electrodo auxiliar una barra de grafito. Por último, se realizó un análisis de los productos de corrosión formados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).

* Trabajo de grado.

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, grupo de investigaciones en corrosión. Director PhD. D Darío Yesid Peña Ballesteros.
Codirector Ing. MSc. Esp. Yezid Orlando García Portilla.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE CORROSION RATE OF A LEAD-BASED ALLOY IN SULFURIC ACID SOLUTION AT DIFFERENT TEMPERATURES BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.*

AUTHORS: SIERRA PRIETO, Dayana Andrea and TORRES RAMIREZ, Jhon Edison**

KEYWORDS: lead-acid batteries, corrosion rate, temperature and electrochemical techniques.

Car batteries are not only affected by the use and wear but also by other factors such as electrolyte concentration, water loss and temperature that can be exposed, the latter being the most influential factor causing an increase in the corrosion rate of lead alloys (battery components), and affecting their service time. Therefore, for the industry of automobile batteries lead-acid type is very important to study the effect of temperature on the functioning of positive and negative grids during charging and discharging, which are carried out on batteries lifetime to be exposed to the sulfuric acid electrolyte.

According to the above, in this research work the influence of temperature on the corrosion rate of lead-antimony alloy was studied by electrochemical techniques: electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel extrapolation, curve potentiodynamic and cyclic voltammetry. The tests were performed for exposure times of one and five days at temperatures of 25 and 65 ° C in sulfuric acid 0.5 M in a flat cell with heat exchangers to control the temperature in the machine GAMRY 600. The potentials were measured regard to the calomel reference electrode saturated and a graphite bar was need as auxiliary electrode. Finally, the corrosion products formed were examined by test of scanning electron microscopy (SEM).

* Research work.

**Faculty of Physical chemistryEngineering. School of Metallurgical Engineering. Group of corrosion research. Director: PhD Dario Yesid Peña Ballesteros. Codirector Ing. MSc. Esp. Yezid Orlando García Portilla.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso de baterías de plomo-ácido como baterías de arranque en el sector automotriz ha aumentado debido al alto porcentaje de automotores que lo emplean como resultado de la facilidad con la que se pueden conseguir, y a su precio relativamente bajo, ya que los componentes como el plomo y sus derivados, y el electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que presentan este tipo de baterías, son de bajo costo.

Sin embargo, así como estas baterías tienen un gran beneficio al usar este tipo de aleación para su producción, presentan la gran desventaja que implican un riesgo tanto para las personas como para el medio ambiente.

Para poder disminuir algunos de los efectos negativos del plomo en las baterías, se ha pretendido buscar alternativas eficientes que ayuden con este objetivo. La alternativa sería mejorar el tiempo de servicio de este tipo de baterías, y es aquí donde la buena selección desde el punto de vista del material y el mismo proceso de manufactura, definen la vida útil de la batería.

Con base en lo antes mencionado, lo que se busca en este trabajo de grado es evaluar la influencia de la temperatura en una aleación base plomo, con el fin de determinar su comportamiento. Este análisis se llevará a cabo mediante técnicas electroquímicas, como espectroscopía de impedancia electroquímica, extrapolación de Tafel, voltametría cíclica, a diferentes temperaturas de trabajo.

Los resultados demostrarán el efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión y los productos de corrosión formados para esta aleación, al estar expuesta en ácido sulfúrico a los tiempos de 1 y 5 días.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas, por medio de técnicas electroquímicas.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

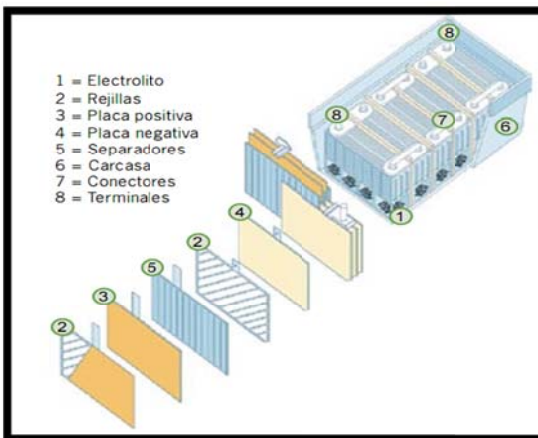
- Determinar la velocidad de corrosión en una aleación base plomo, en una solución de H_2SO_4 , a temperaturas de 25 y 65°C, por medio de extrapolación de Tafel, voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).
- Determinar el tipo de daño superficial de la aleación de plomo expuesta al electrolito.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. BATERÍA DE PLOMO.

Una batería o acumulador eléctrico es un dispositivo electroquímico que permite almacenar energía en forma química mediante el proceso de carga, y liberarla como energía eléctrica, durante la descarga, mediante reacciones químicas reversibles cuando se conecta con un circuito de consumo externo. Todas las baterías son similares en su construcción y están formadas por un número de celdas compuestas de electrodos positivos y negativos, separadores, electrolito, etc. (ver figura 1). El tamaño, el diseño interno y los materiales utilizados controlan la cantidad de energía disponible de la celda. El tipo de batería más usado es la batería de Plomo-ácido, debido a su bajo costo [1].

Figura 1. Componentes de una batería.

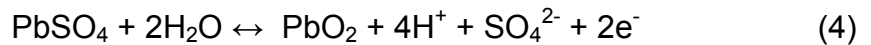
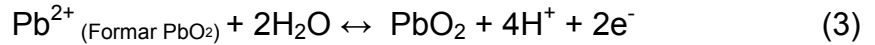


Fuente: Guía técnica sobre manejo de baterías de plomo ácido usadas, Proyecto COAMA/GTZ.

2.2. CARGA Y DESCARGA DE LAS BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO

Los mecanismos de carga y descarga propuestos por M. Hejabi et al. [2-5] de los electrodos positivos y negativos en solución de ácido sulfúrico son muy

importantes para la mejora de la batería de plomo ácido. Las reacciones de la descarga total de la batería de plomo que se dan son:

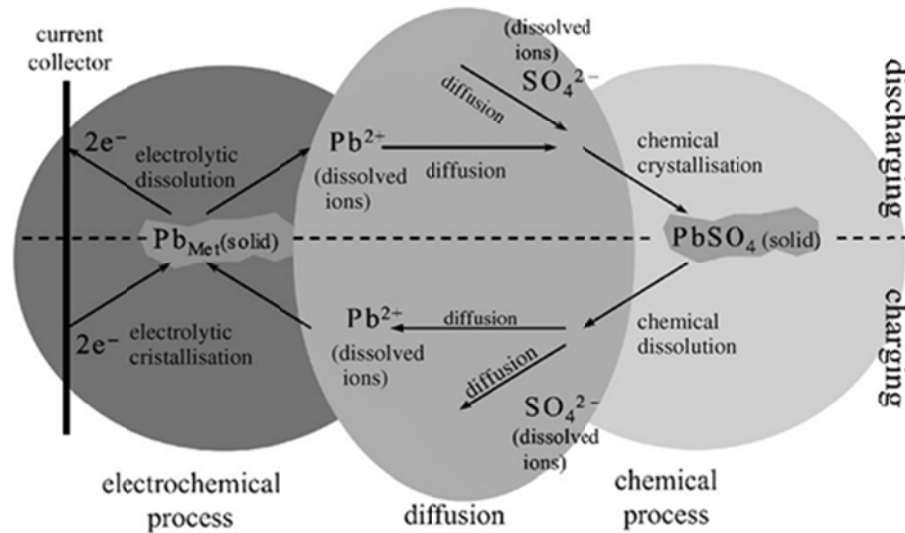


En el primer paso, PbSO_4 disuelto y los iones de plomo (Pb^{2+}) se forman en la solución de electrolito cerca del electrodo. En la segunda etapa, tiene lugar la absorción y difusión de los iones de plomo en la capa de PbSO_4 . Por último, los iones absorbidos se convierten en dióxido de plomo durante la reacción de transferencia de carga.

M. Thele et al. [6] determinaron el proceso global que se lleva a cabo en la batería de plomo-ácido en tres reacciones diferentes (Ver figura 2):

1. *Proceso electroquímico:* La velocidad de este proceso depende sólo de la corriente. Durante la descarga, cada par de electrones se transfieren desde o hacia una disolución de iones de Pb^{2+} que son liberados en el electrolito.
2. *Proceso de difusión:* La carga eléctrica de cada uno de iones Pb^{2+} se compensan por aniones como SO_4^- o HSO_4^- .
3. *Proceso químico:* Las moléculas de PbSO_4 se someten a un proceso de cristalización y forman cristales de PbSO_4 .

Figura 2. Reacciones de carga y descarga de la batería.



Fuente: *Impedance-based overcharging and gassing model for VRLA-AGM batteries.*

Durante la carga, el proceso se invierte proporcional a la corriente de carga, el proceso electroquímico consume un flujo de iones Pb^{2+} . El proceso de difusión de estos iones se encuentra en el sitio de la reacción. Debido al agotamiento de la concentración de iones Pb^{2+} , los cristales $PbSO_4$ se disuelven.

En el proceso de descarga, los iones Pb^{2+} se producirán por la reacción electroquímica, y la concentración de estos iones, aumentará debido al proceso de cristalización limitada del $PbSO_4$. Sin embargo, como resultado del comportamiento logarítmico, el sobrevoltaje se realizará significativamente más lento durante la descarga comparada con el proceso de carga de la batería. El único impacto significativo de la concentración de iones Pb^{2+} durante la descarga se puede observar porque el proceso químico se suprime en el comienzo de un proceso de descarga, si no hay cristales de sulfatos ya presentes.

2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA BATERÍA.

Las baterías de plomo-ácido pueden estar afectadas por diferentes factores como la corrosión (que se da en las rejillas, uniones, separadores, conectores, entre otros componentes de la batería), la degradación del material activo positivo, la pérdida de la adhesión a la rejilla, la formación de sulfato de plomo, pérdida de agua, temperatura, entre otros.

2.3.1. Temperatura.

La temperatura tiene un efecto significativo en el desempeño de la batería, ya que la corrosión en las rejillas y la pérdida de agua debido a la evaporación o evolución de hidrógeno en la rejilla negativa (en la descarga), aumenta con el aumento de la temperatura [7].

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (5), la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura, así todas las reacciones químicas deseadas o no que ocurren en la batería, se llevarán a cabo de forma más rápida con el aumento de la temperatura.

$$I = k e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

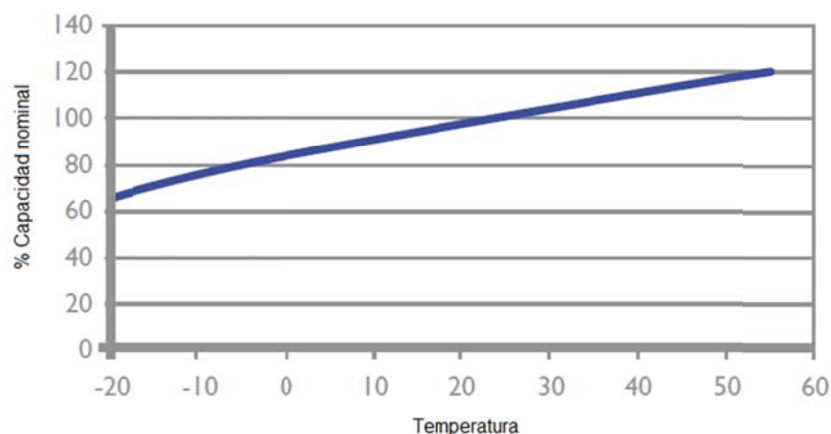
Algunas de las consecuencias producidas por el efecto de la temperatura en las baterías ácido-plomo son:

- Las reacciones no deseadas que ocurren en las baterías y que están en función de la temperatura, como la reacción de corrosión de la aleación de plomo en las placas positivas, que conllevan al deterioro de estas placas.

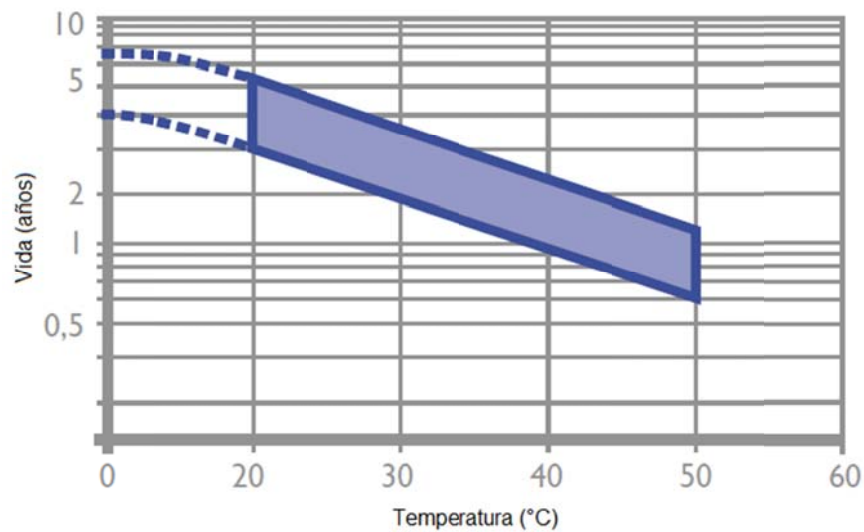
- La gasificación debido a la descomposición del electrolito, como resultado de que todas las baterías plomo-ácido pierden un poco de agua por electrólisis en el proceso de carga a elevadas temperaturas. Para las aleaciones de plomo-antimonio usadas en la fabricación de rejillas, este problema de pérdida de agua es más grande que en otras aleaciones, debido a que el antimonio se oxida y se difunde en el electrolito. Si los iones del antimonio llegan al electrodo negativo (placa negativa) se disminuye el sobrevoltaje de hidrógeno, y de esta manera la generación de hidrógeno se facilita significativamente a bajas tensiones de carga [8,9].

Las baterías de plomo normalmente están diseñadas para trabajar a temperatura de 25°C, variando así la capacidad de la batería en función de la temperatura. En la figura 3-a se puede apreciar el incremento progresivo de la capacidad de la batería con el aumento de la temperatura. Sin embargo, trabajar a temperaturas elevadas trae como consecuencia el aumento de la corrosión interna de la batería, pues el proceso de óxido-reducción se acelera, disminuyendo la vida útil de la batería (ver figura 3-b) [10].

Figura 3. a) Efecto de la temperatura en la capacidad de la batería. b) Tiempo de vida útil de la batería en función de la temperatura.



a)



b)

Fuente: Energez, Energía confiable. Efecto de la temperatura en baterías tipo plomo-ácido

2.3.2. Concentración del electrolito.

El deterioro de una batería también depende de la concentración de ácido y las variaciones de concentración, por ejemplo debido a la estratificación del ácido. En general, prevalecen bajas concentraciones de ácido en el estado de descarga, que son perjudiciales para las rejillas. Por otra parte, a concentraciones muy elevadas de ácido, la vida de servicio también disminuye, en particular debido al aumento de las tasas de autodescarga, como resultado de la evolución de gas y del peligroso aumento de sulfatación del material activo [7].

Muchos autores han estudiado la cinética y mecanismos de oxidación anódica del Pb a PbSO_4 a diferentes concentraciones de electrolito, y se ha encontrado que a bajas concentraciones de H_2SO_4 , los cristales formados de PbSO_4 son más grandes y difíciles de reducir. También se presenta una velocidad de oxidación máxima del PbSO_4 a una concentración de ácido sulfúrico de 0.5M. Además, también algunos autores consideran la solubilidad del PbSO_4 , que depende de la concentración del ácido pudiendo ser éste un parámetro limitante en la reducción

del sulfato de plomo en la placa negativa. De igual forma, se estableció que la concentración del electrolito afecta la velocidad de la reacción del electrodo de plomo, como la evolución de hidrógeno y el autodescarga [11].

2.3.3. Elementos aleantes del plomo

El método más efectivo para producir rejillas de alta resistencia, es reducir el contenido de impurezas, y manejar una composición de la aleación lo más cercana al plomo puro, debido a que las rejillas usadas de plomo puro tienen una vida extremadamente larga, pero es necesario agregar elementos aleantes para los procesos de manufactura de las rejillas, ya que en estos procesos se requieren mejores propiedades que las del plomo puro [12].

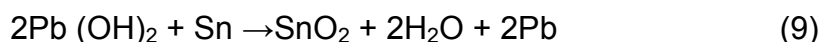
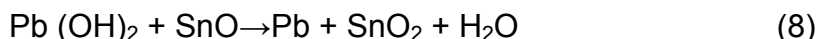
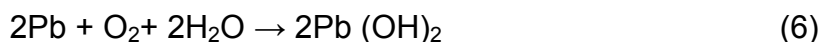
Para mejorar la eficiencia y durabilidad de las baterías, se han realizado investigaciones sobre algunos elementos aleantes adicionales en la fabricación de las rejillas a base de plomo. P.C. Frost [13] realizó una recopilación de información sobre investigaciones, en la cual relaciona los elementos aleantes más influyentes en el diseño de estas baterías, con las características que estos elementos le confieren a la nueva aleación. Entre estos elementos se tiene:

- *Plata*: Este elemento en rangos entre 0.01 y 0.25% en peso mejora las propiedades mecánicas, particularmente a elevadas temperaturas, lo cual podría reducir la velocidad de corrosión.
- *Bismuto*: El bismuto en rangos entre 0.006 y 0.86% en peso, en una aleación con 1.5% de antimonio, disminuye la velocidad de corrosión con el aumento de bismuto.
- *Arsénico*: Pequeñas cantidades de arsénico son beneficiosas e incluso esenciales, para endurecer las aleaciones de plomo y antimonio.
- *Selenio*: Este elemento en pequeñas cantidades sirve como agente de refinado del grano.
- *Calcio*: E. Rocca et al. [14] observó el efecto de la adición de calcio en las aleaciones de plomo para componentes de la batería, y determinó que la

adición de calcio disminuye drásticamente el sobrepotencial de la evolución de O₂. Por otro parte R. David Prengaman [10] determinó que cantidades de calcio entre 0.06 y 0.07% en aleaciones Pb-Ca-Sn, donde el estaño se encuentra en un rango de 1±1.2% o más, confiere dureza a la aleación y se producen estructuras estables, aumentando significativamente las propiedades mecánicas y haciendo el material más fácil de manejar.

- *Estaño*: Adiciones de estaño confieren una mejora en la estabilidad estructural y resistencia a la corrosión. Además, E. Rocca et al. [14] encontró que el estaño permite la reducción del consumo de metal a condiciones de sobrecarga, por una disminución de la evolución de O₂, e inhibe el crecimiento del PbO responsable del aumento de la resistencia de la batería en condiciones de descarga.

Según R. David [12], el estaño afecta la oxidación de las rejillas debido a las siguientes reacciones:



El estaño interdendrítico y en el límite de grano, reduce drásticamente la velocidad de oxidación de las rejillas de plomo, debido a la reducción de Pb(OH)₂ y a la producción de SnO₂. Sin embargo, el alto contenido de estaño puede reducir significativamente la reactividad de la superficie del plomo.

- *Antimonio*: E. Rocca, J. Steinmetz [15] investigaron el efecto del antimonio en las aleaciones usadas en las baterías, para aleaciones con un contenido de antimonio bajo (0.75% Peso Sb). El fenómeno de pasivación se debe a la formación de un PbO en ácido sulfúrico, actuando como una barrera eléctrica en la superficie de la rejilla, y creciendo a través de un proceso de difusión de estado

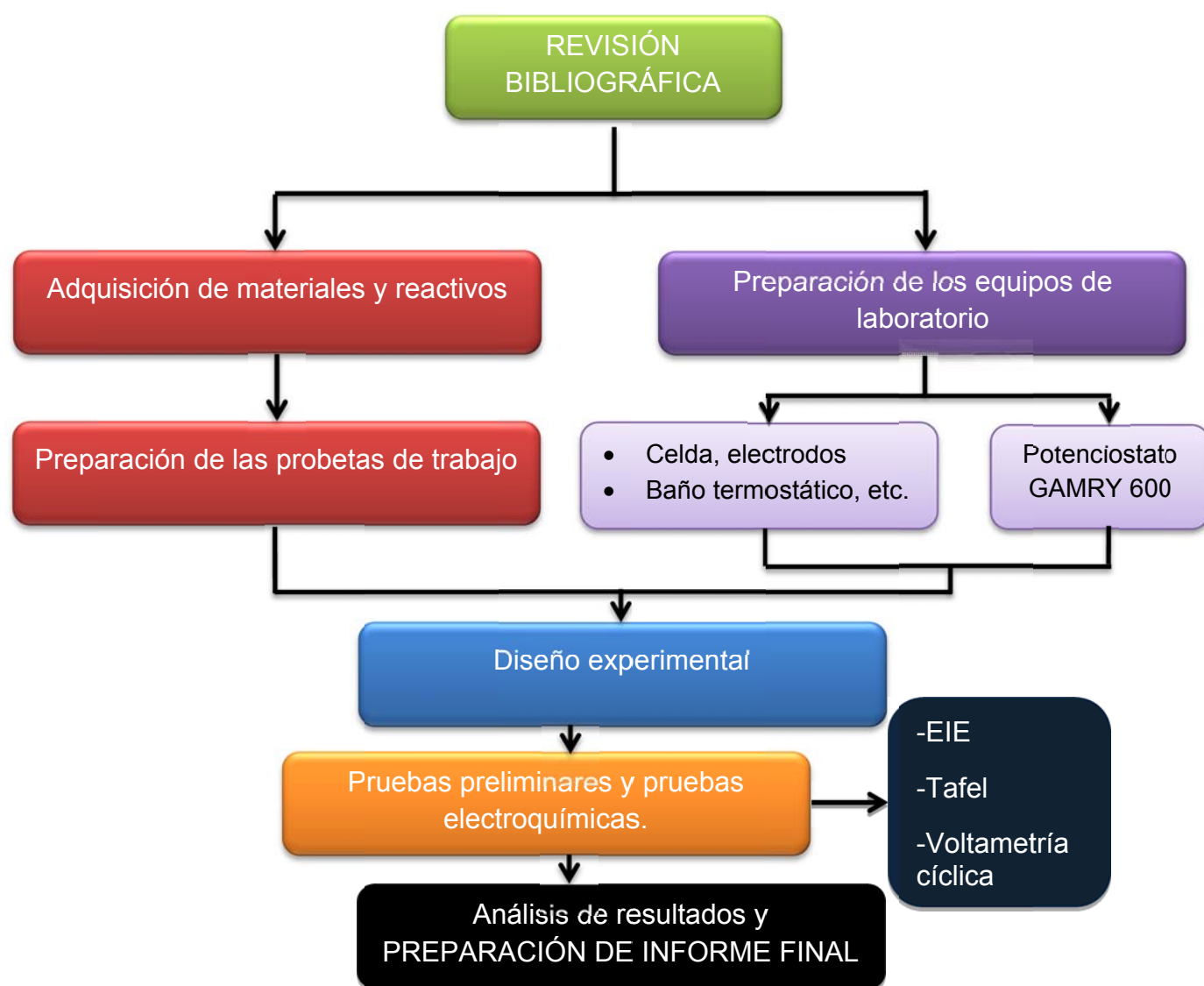
sólido de O_2 . En los niveles más altos de antimonio, las dos fases presentes en las aleaciones (matriz Pb, Sb precipitado), promueven la formación de una capa muy delgada de óxido rico en Sb, que inhibe el crecimiento del PbO. La disminución del contenido de antimonio podría conducir a una reducción en el consumo de agua, y por tanto, a una disminución de la frecuencia en el mantenimiento de las baterías.

Qingjiang Sun et. al [16], analizaron que el Sb en las aleaciones de Pb-Sb se disuelve en ácido sulfúrico y genera microporos en la capa de pasivación de sulfato de plomo en la polarización anódica. Los microporos son útiles para la disolución de iones a través de la capa pasiva, y hacen que el área del electrodo aumente de manera que el sulfato y el óxido de plomo, se formen en la rejilla de la aleación.

3. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este proyecto, fue necesario diseñar un procedimiento que permita alcanzar los objetivos planteados para una aleación de plomo-antimonio usada en las baterías de automóviles, a temperaturas de 25 y 65°C, y a una concentración constante del electrolito (0.5 M). Los pasos que se realizaron son los expuestos en la figura 4.

Figura 4. Esquema de la metodología.



Fuente: los autores

Este procedimiento se describe a continuación:

3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta etapa del proyecto se hizo una revisión bibliográfica en libros, páginas web, normas y otras publicaciones como revistas (nacionales e internacionales) y base de datos referente al tema de investigación, sobre este tipo de aleaciones para este campo de desempeño, condiciones de trabajo en las cuales se han estudiado aleaciones Pb-Sb, técnicas electroquímicas, etc.

3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS

Se adquirieron los reactivos necesarios para llevar a cabo la metodología expuesta. Además, la aleación Pb-Sb fue suministrada por la empresa *Baterías MAC S.A.*

3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO

Se cortaron 24 probetas de la aleación de plomo-antimonio (ver figura 5), usadas para las rejillas de las baterías de automóviles. Las dimensiones de la probeta fueron 30 mm de diámetro por 3 mm de espesor.

Figura 5. Probeta de trabajo para ensayos electroquímicos.



Fuente: los autores

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE PLOMO-ANTIMONIO

El reactivo usado para el ataque de las probetas y recomendado para las aleaciones de plomo puro, plomo-antimonio y plomo-calcio, es una solución de 25ml de ácido acético glacial y 25 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 30%), con una duración de ataque de aproximadamente 5 segundos, y una inmersión en ácido nítrico (HNO_3 al 75%) para detener el ataque, y posteriormente un lavado con agua [18].

Tabla 1. Composición de la aleación de trabajo.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
PLOMO	96.37
ANTIMONIO	3.38
ESTAÑO	0.25

Fuente: Baterías MAC

La preparación metalográfica se realizó a partir de la norma ASTM E-3.

3.5. EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un Potenciostático GAMRY 600, conectado a unos electrodos en una celda de aproximadamente 1000 ml de volumen. El electrodo de trabajo fue una muestra de la aleación de plomo-antimonio, y se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un contra electrodo (electrodo auxiliar) de barra de grafito. El electrolito usado fue una solución de 0.5 M de H_2SO_4 .

Los instrumentos usados en el laboratorio como el electrodo de referencia, el contra electrodo, la celda y demás equipos (Ver anexo A), fueron prestados por el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander.

El montaje empleado para llevar a cabo los ensayos electroquímicos se puede observar en la figura 6.



Fuente: los autores

3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se tuvieron en cuenta los parámetros: Temperatura del sistema, concentración del electrolito, tiempo de exposición, donde la concentración del electrolito se mantuvo constante siendo este de 0,5M. En la tabla 2, se muestran las variables que se utilizaron para realizar el diseño de experimentos (ver tabla 3).

Tabla 2. Variables utilizadas.

Variable	Niveles
Tiempo	Variable
Temperatura	Variable

Fuente: Los autores

Tabla 4. Diseño de experimentos.

	BLOCK	Temperatura	Tiempo	Velocidad de
		°C	Dias	MPY
1	1	-1.0	1.0	
2	1	1.0	1.0	
3	1	1.0	-1.0	
4	1	-1.0	-1.0	
5	2	-1.0	1.0	
6	2	1.0	1.0	
7	2	1.0	-1.0	
8	2	-1.0	-1.0	

Fuente: Los autores.

Tabla 5. Orden de las pruebas experimentales.

NÚMERO DE PRUEBAS	BLOCK	TIEMPO (DÍAS)	TEMPERATURA (°C)
1	1	1	65
2	1	5	25
3	1	1	25
4	1	5	65
5	2	1	65
6	2	5	25
7	2	1	25
8	2	5	65

Fuente: los autores

3.7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el acondicionamiento de las probetas para la realización del montaje de inmersión y las pruebas electroquímicas, se tuvo en cuenta la norma ASTM G1-90:

- Desbastado de las probetas con papel de carburo de silicio en el siguiente orden: N^o 80, 120, 240, 320, 400 y 600.
- Secado con aire caliente, y luego se guardan en un desecador.

Se realizó el montaje de las probetas, que consistió: para 25°C la inmersión de las probetas en ácido sulfúrico (0,5 M), en un vaso precipitado de 500ml (4 probetas en cada vaso) con un volumen de ácido constante, un posterior sellado y por último fueron dejados en tiempos de exposición de 1 y 5 días. Para 65°C las probetas se sumergieron en un recipiente con tapa de aproximadamente 500ml de volumen de ácido sulfúrico, se sellaron y posteriormente se introdujeron en un baño termostático Haake-N6 (ver anexo A) el cual ya se encontraba a la temperatura de trabajo con el fin de exponer esta aleación a tiempos indicados en el diseño experimental en el electrolito a esta temperatura, para la realización de cada una de las pruebas electroquímicas.

3.7.1. Pruebas preliminares

Con el objetivo de obtener unos resultados confiables, se realizaron unas pruebas preliminares con el fin de determinar los parámetros más adecuados para la realización de las técnicas electroquímicas. En la tabla 6 se pueden ver los parámetros usados para cada uno de los ensayos.

Tabla 6. Condiciones de trabajo

TÉCNICA	PARÁMETROS
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	Frecuencia inicial: 100000 Hz Frecuencia final: 0.05 Hz Amplitud: 10 mV
Extrapolación de Tafel	Potencial inicial: -250 mV Potencial final: 250 mV Vel. Escaneo: 0.125mV/s ciclos: 0.5
Voltametría cíclica	Inicial E(v): 1.6 V Final E(v):-0,8 V Ciclos: 5

Fuente: los autores

3.8. INFORME FINAL

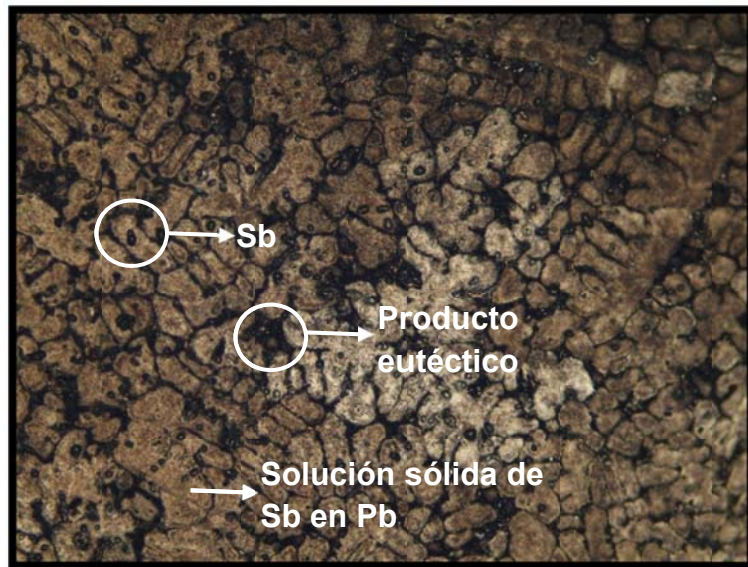
Se reunieron los datos obtenidos durante todo el transcurso del proyecto y se realizaron los respectivos análisis de resultados y se llevó a cabo la elaboración del informe final.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS METALGRÁFICO.

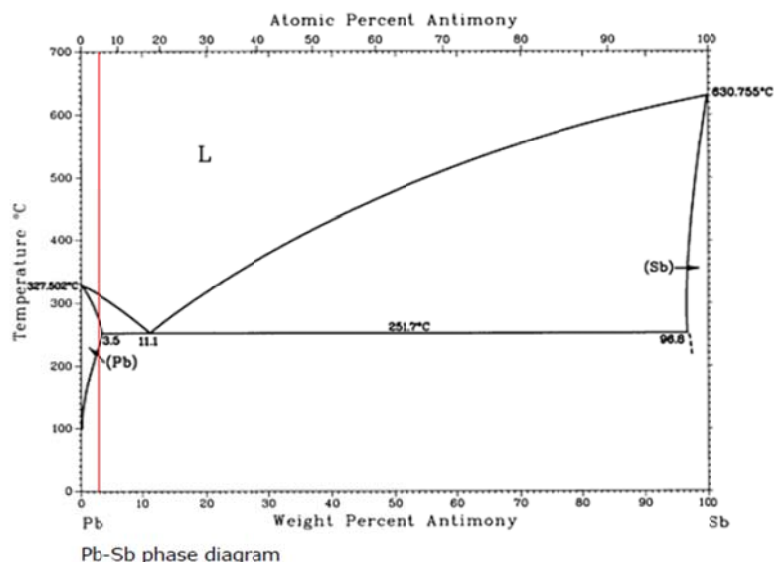
La figura 7 muestra la micrografía de la aleación Pb-Sb, suministrada por Baterías MAC, que es componente de las rejillas en las baterías de automóviles tipo plomo-ácido. En esta micrografía se puede observar una solución sólida de antimonio en plomo con un crecimiento dendrítico de los granos, debido a un enfriamiento lo suficientemente lento, que permite la formación de un producto eutéctico en el límite de grano como resultado del líquido remanente que queda en esta zona, debido a un sub-enfriamiento de la aleación que permite que este líquido alcance la composición del punto eutéctico (ver figura 8). Además, se puede observar precipitados de antimonio, dado a la poca solubilidad que este elemento presenta en el plomo.

Figura 7. Microestructura de la aleación, 10x, Microscopio óptico olympus



Fuente: los autores

Figura 8. Diagrama de fase Plomo-Antimonio

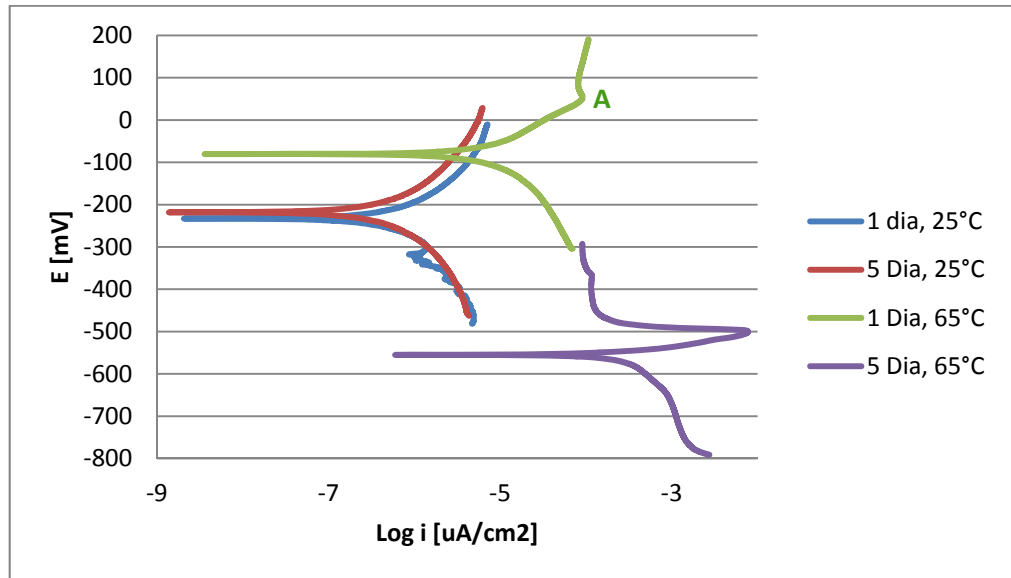


Fuente: ASM Metals Handbook, Vol 03 - Alloy Phase Diagrams.

4.2. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

En la figura 9 se puede observar las curvas de Tafel a las temperaturas de 25 y 65°C, para 1 y 5 días de exposición de las probetas en ácido sulfúrico. En la zona de reducción se observa que no hay una tendencia lineal de los valores de densidad de corriente a formar una línea vertical paralela al eje del potencial (corriente límite de corrosión), es decir; que no hay un control por difusión de la evolución de oxígeno o hidrógeno, además los valores de las pendientes anódicas y catódicas no coinciden (Tabla 7), por lo cual también se descarta control mixto. De acuerdo a lo anterior, se puede decir que el control del proceso está dado por la reacción química.

Figura 9. Curvas de Tafel para cada temperatura y tiempos de exposición.



Fuente: los autores

Por otro lado, se observa que a 25°C se presentan los valores de densidad de corriente más pequeños, lo cual indica que para esta temperatura la superficie del material probablemente se encuentra protegida por una capa pasiva que posee buena resistencia a la corrosión, y por consiguiente, se tienen los valores más bajos de velocidad de corrosión a estas condiciones como se puede observar en la tabla 7. De igual forma se puede ver que a un mayor tiempo de exposición al electrolito de ácido sulfúrico (5 días), el potencial se hace más positivo (Termodinámicamente más estable) y la densidad de corriente disminuye, con un pequeño desplazamiento de la curva hacia arriba y a la izquierda, lo cual indica que la velocidad de corrosión disminuye. Esta disminución se atribuye al aumento de la resistencia a la corrosión de la capa de óxido formada.

Tabla 7. Datos obtenidos de la técnica extrapolación de Tafel.

Temperatura	Tiempo [Día]	I _{corr} [$\mu\text{A}/\text{Cm}^2$]	β_c	β_a	Mpy [mm/yr]
25°C	1	0.4968	-109.21	35.759	0.01411
	1 (Rep.)	0.4180	-111.49	55.657	0.01187
	5	0.3584	-132.20	67.584	0.01018
	5 (Rep.)	0.3007	-126.71	54.308	0.00854
65°C	1	6.0226	-124.62	13.980	0.17108
	1 (Rep.)	4.5303	-118.32	11.783	0.1286
	5	281.1456	-181.96	6.3833	7.9866
	5 (Rep.)	273.8188	-167.48	8.4031	7.7784

Fuente: los autores

Dónde:

β_a : Pendiente de la reacción anódica de Tafel

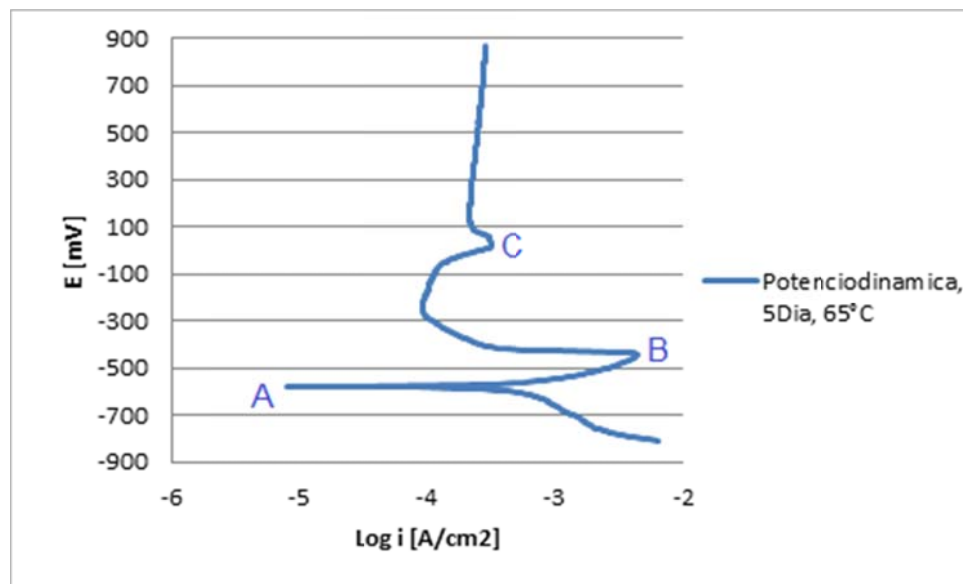
β_c : Pendiente de la reacción catódica de Tafel

Respecto a las curvas obtenidas para 65°C, se observa en general, un aumento en la densidad de corriente el cual hace referencia a un incremento de la cinética de reacción, es decir; un aumento en la velocidad de corrosión. Sin embargo, para un día de exposición de la probeta, se observa un aumento en el potencial de corrosión el cual se le atribuye a la formación de una capa de óxido termodinámicamente más estable en comparación a lo observado para 25°C, y además, se puede ver que a partir del punto A, se presenta una ligera disminución de la densidad de corriente, y luego una tendencia casi lineal, lo cual indica que el sistema trató de pasivarse muy levemente. Por otra parte, a cinco días de exposición del material, la curva se desplaza hacia abajo y hacia la derecha, lo que implica una alta velocidad de corrosión, y por lo tanto una caída en el valor de la resistencia de la capa de óxido formada en la superficie. Este cambio en la resistencia a la corrosión, puede ser el resultado de un agrietamiento en la capa

de óxido, como consecuencia de los esfuerzos residuales dentro de la película al aumentar su espesor o a la disolución de antimonio.

Con el fin de analizar el comportamiento de la curva de Tafel a 65°C para 5 días de inmersión de la probeta (figura 9), se realizó el ensayo de curva potenciodinámica donde se muestra la zona de pasivación, y cuyos resultados se presentan en la figura 10.

Figura 10. Curva potenciodinámica a 65°C para 5 días de exposición



Fuente: los autores

A partir de los resultados obtenidos en la curva potenciodinámica, se observa que el punto "A" se encuentra en un potencial de aproximadamente -577 mV (SCE), valor que de acuerdo a la bibliografía se encuentra en el rango donde tiene lugar la oxidación del Pb formando Pb^{2+} [29].

El comportamiento de la curva entre los potenciales de -570 y -485 mV (SCE) aproximadamente, indica los mecanismos de formación y disolución de las

partículas de PbSO_4 (punto B). Cabe resaltar que la solubilidad del sulfato de plomo en ácido sulfúrico 0,5 M es relativamente alta, y sólo cantidades pequeñas de cristales PbSO_4 se forman y disuelven. Algunos cristales de PbSO_4 se forman en la superficie del electrodo que después de una polarización prolongada, dan lugar a una membrana semipermeable, que a su vez, pasiva la superficie del electrodo. Además, por efectos de la temperatura, la morfología de la capa de sulfato de plomo cambia siendo más porosa, y de esta forma permite el intercambio de iones entre la superficie del material y el electrolito, aumentando así la densidad de corriente [29].

En el punto “C”, el cual se encuentra en un rango de potenciales entre 106 y 130 mV (SCE) ocurre la reacción de formación del dióxido de plomo (PbO_2), siendo éste un producto de corrosión que, de acuerdo a la bibliografía, es una capa adherente y compacta más resistente a la corrosión, evidenciando así, poca variación de la densidad de corriente una vez formada esta película [29].

En la tabla 7 se muestran los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidos de las curvas experimentales de Tafel, a cada una de las temperaturas y cada uno de los tiempos de inmersión de las probetas. El cálculo de estos valores se llevó a cabo bajo la norma ASTM G-102 (ver Anexo B). A partir de estos cálculos se determinó la velocidad de corrosión, según la siguiente ecuación:

$$CR = K_1 x \left(\frac{i_{corr}}{\rho} \right) x EW \quad (10)$$

Dónde:

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

K_1 : 3.27×10^{-3} , mm g / μA Cm yr

EW: Peso equivalente 98.600465

ρ : Densidad del material 11.35 [g/cm^3]

4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).

Con ayuda de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizó un análisis de los productos de corrosión formados, observando los fenómenos que ocurren en la doble capa electroquímica.

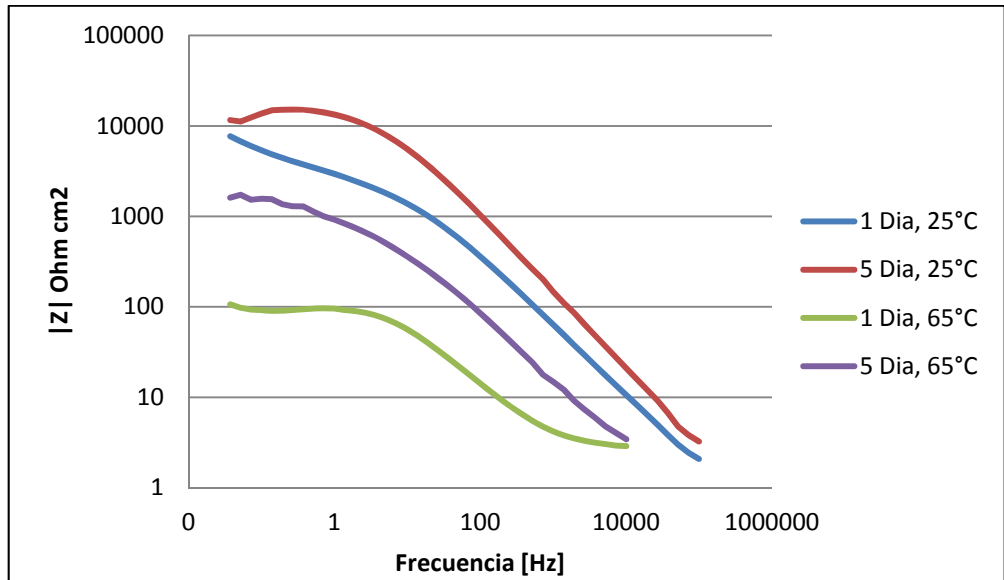
4.3.1. Diagrama de bode: Ángulo de fase y $|Z|$

La figura 11, muestra un alto valor de impedancia a 25°C, mientras que al aumentar la temperatura (65°C) para un mismo tiempo de exposición, los valores de $|Z|$ disminuyen.

En la figura 12, se observan dos constantes de tiempo, es decir; dos valores diferentes de pendiente en la curva, posiblemente como resultado de la formación de dos productos de corrosión típicos de las aleaciones base plomo, estos pueden ser el dióxido de plomo (PbO_2) y el sulfato de plomo ($PbSO_4$).

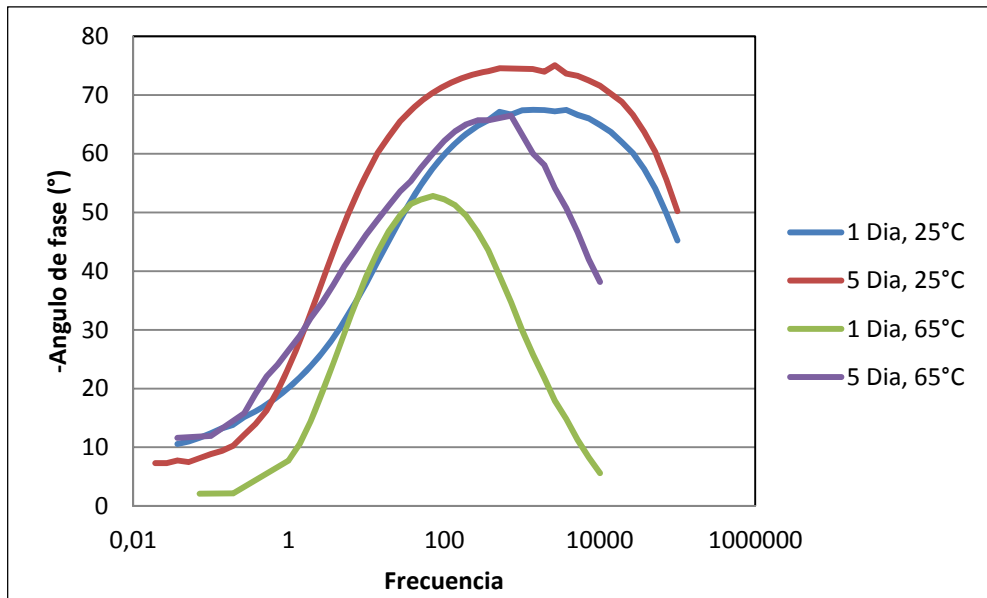
Por otra parte, se observa que a bajas frecuencias el valor del ángulo de fase es aproximadamente de -10° . Sin embargo, a frecuencias medias, el ángulo aumenta hasta valores entre -65° y -75° , manteniéndose constante en un rango de frecuencias, lo cual indica una respuesta casi capacitiva de la aleación que se atribuye a la presencia de la película compacta pasiva.

Figura 11. Diagrama de bode: Impedancia.



Fuente: los autores

Figura 12. Diagrama de bode: Ángulo de fase.



Fuente: los autores

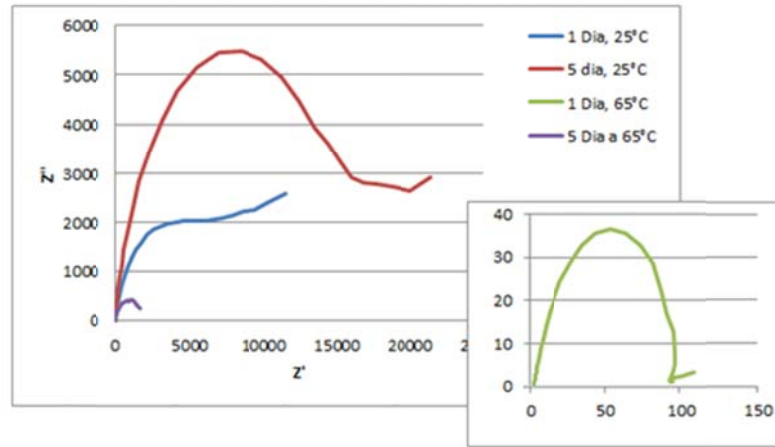
Los valores altos de impedancia y ángulo de fase a 25°C para un tiempo de inmersión de 5 días, son respuesta a la capa de óxido pasivo en la superficie. La disminución en estos valores a 65°C para el mismo tiempo de inmersión, indican una disminución de la resistencia a la corrosión de la capa pasiva formada bajo estas condiciones. Esta variación de la resistencia de la capa pasiva de la aleación, puede atribuirse a los cambios estructurales o a los cambios en la conductividad iónica o eléctrica de la película.

Finalmente, dado que el ángulo de fase máximo observado en cada una de las curvas experimentales es diferente a -45° , se puede decir que el proceso no es controlado por difusión.

4.3.3. Diagrama de Nyquist.

Con base a la figura 13, se puede analizar que los valores de la impedancia (diámetro de los domos) disminuyen con la temperatura para un mismo tiempo de exposición. Esto hace suponer que a mayor temperatura, las propiedades eléctricas de la película de óxido formada, disminuyen presentando menos resistencia a la transferencia de carga, y así un aumento de la velocidad de corrosión. Por otra parte, a mayores tiempos de exposición a una temperatura constante, se ve un aumento del diámetro en los domos, lo que indica que la capa de óxido formada, es más estable presentando mejores propiedades eléctricas con el aumento del tiempo de exposición.

Figura 13. Diagrama de Nyquist para cada temperatura y tiempo de exposición.

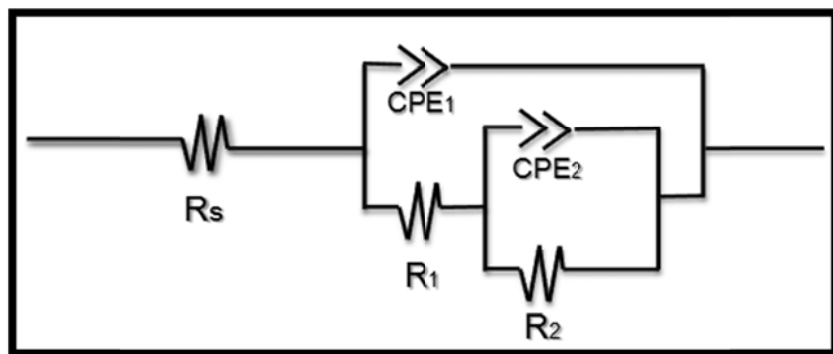


Fuente: los autores

4.3.4. Circuito equivalente.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, y lo consultado en la bibliografía, se propone un circuito equivalente (figura 14), que describe las propiedades eléctricas de los productos de corrosión para cada temperatura y a cada tiempo de exposición de las probetas en ácido sulfúrico.

Figura 14. Circuito equivalente para sistema plomo-acido.



Fuente: los autores

Los valores obtenidos para cada uno de los elementos pertenecientes al circuito propuesto en este trabajo, se calcularon a partir de los datos experimentales

obtenidos, y simulados por medio del software ZVIEW 3.1C, con el objetivo de conocer las características de los productos formados.

De acuerdo con lo observado en los ensayos y consultas bibliográficas, se puede describir los elementos constituyentes del circuito como:

- R_s : Resistencia del electrolito o solución.
- CPE_1 y R_1 : Capacitancia asociada a la película de producto de corrosión, y su respectiva resistencia a la transferencia de carga (reacción química) del proceso de oxidación.
- CPE_2 y R_2 : Capacitancia asociada al intercambio de iones de plomo de la superficie del electrodo (aleación Pb-Sb) con los iones de sulfato, que se lleva a cabo por reacción química en la película de producto de corrosión formado (PbO_2).

La tabla 8, especifica los datos calculados para cada una de las temperaturas, y tiempos de exposición de las probetas al ácido, en la cual se pueden observar las características eléctricas de los productos de corrosión, de la doble capa electroquímica. De esta tabla se puede decir, que los valores de R_1 y R_2 , disminuyen con el aumento de la temperatura (de 25°C a 65°C, para los mismos tiempos de exposición), por lo cual, es posible decir que las capas de óxido generadas a 25°C son más protectoras que a 65°C, corroborando así los datos de la velocidad de corrosión obtenidos por extrapolación de Tafel.

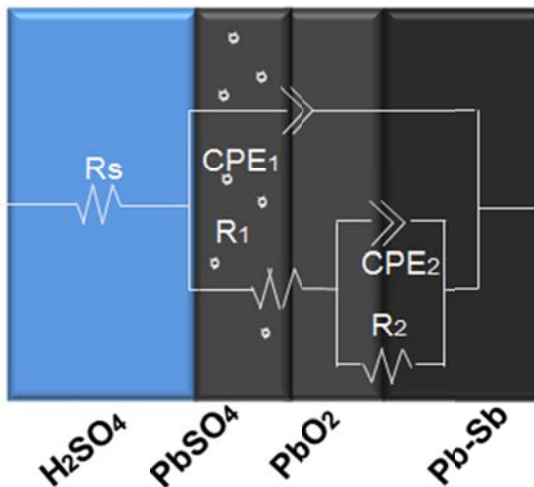
Tabla 8. Valores para los circuitos equivalentes para cada temperatura y tiempo de inmersión trabajados.

Temp. °C	Día	R_s ($\text{Ohm}\cdot\text{Cm}^2$)	CPE1		R_1 ($\text{Ohm}\cdot\text{Cm}^2$)	CPE2		R_2 ($\text{Ohm}\cdot\text{Cm}^2$)
			CPE1-T	η		CPE1-T	η	
25	1	1,163	1,4711E-05	0,7743	4402	0,0001277	0,5937	6248
	5	1,03	5,7535E-06	0,8549	11486	0,0001001	0,4309	21524
65	1	2,796	0,00038115	0,8315	41,18	0,0001566	0,8636	57,82
	5	2,201	5,6335E-05	0,8145	345,2	0,0002928	0,5013	1392

Fuente: los autores

La primera capacitancia es atribuida a la reacción en el interior de los macro poros del sulfato de plomo formado inicialmente en la superficie. La segunda capacitancia ha sido atribuida a la reacción en el interior de los microporos del PbO_2 , donde los iones Pb^{2+} de la superficie reaccionan con los iones SO_4^- del electrolito, como resultado de que la corriente avanza en la dirección del interior de los poros [28] (ver figura 15).

Figura 15. Circuito simulado para la aleación Pb-Sb.



Fuente: los autores

Según la bibliografía y los datos obtenidos, en la superficie de las probetas expuestas, se pueden encontrar los compuestos más comunes que son el dióxido de plomo (PbO_2) y el sulfato de plomo (PbSO_4), pero debido a la porosidad de la capa de sulfato de plomo registrada para concentraciones de electrolito de 0.5 M de H_2SO_4 , la contribución eléctrica de la doble capa puede ser despreciada [17], por lo tanto, en el análisis del circuito equivalente el aporte de la interfase electrolito-sulfato de plomo es mínimo.

De la tabla 8, los valores de η que se encuentran entre 0.5 y 1, indican que las capas formadas se pueden considerar como medios capacitivos, y a su vez, se puede decir que la capa de sulfato de plomo (CPE1) posee una morfología de alta

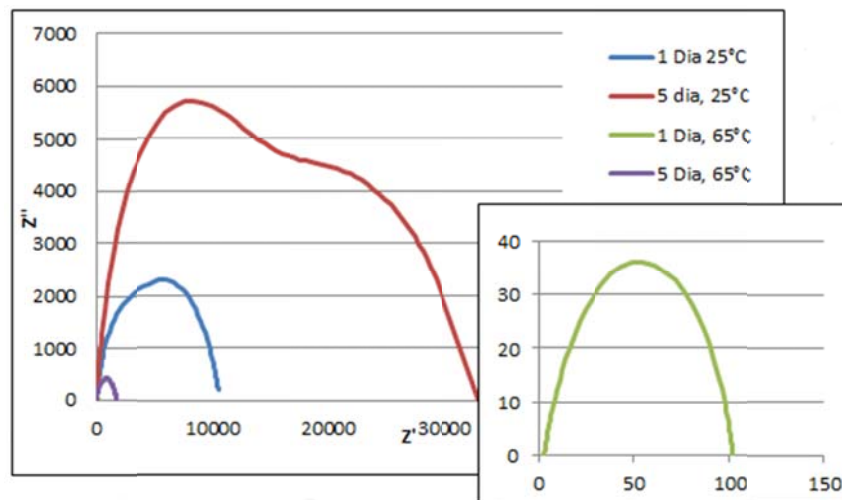
porosidad dado a que los valores de η son mayores con respecto a los observados para CPE2. Por otro lado, se observa que la resistencia R_1 atribuida a la interfase $\text{PbSO}_4 - \text{PbO}_2$ presenta un valor mucho menor que la resistencia R_2 de la interfase $\text{PbO}_2 - \text{aleación}$, lo que indica que la capa de óxido en contacto con la superficie del metal, posiblemente es adherente y compacta.

4.3.5. Simulación de los circuitos por ZVIEW 3.1C

Después de ajustar los datos experimentales de las pruebas de impedancia en el programa de ZVIEW 3.1C (Scribner Associates. Inc.), simular las curvas en un rango de frecuencia de 0.05 a 100000 Hz (Ver anexo C.) y obtener los valores mencionados en la sección 4.3.3. (Ver tabla 8), se pudo completar las curvas para un mejor análisis de los datos experimentales.

Las curvas simuladas obtenidas se pueden ver en la figura 16, las cuales permiten corroborar la información, y el análisis realizado en la sección 4.3.2.

Figura 16. Diagrama de Nyquist simulado en Zview 2.8



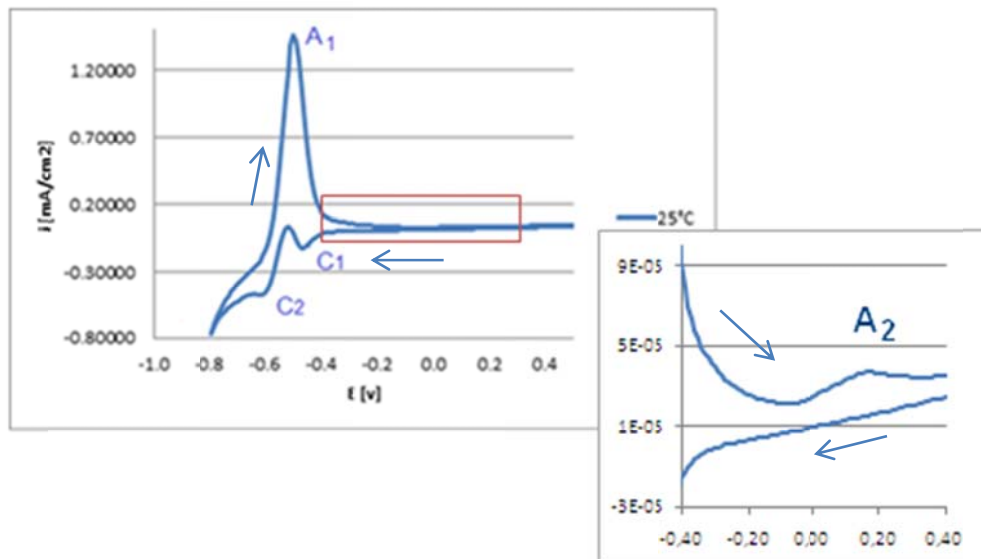
Fuente: los autores

4.4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Con base en la información obtenida de otras investigaciones referentes a este tipo de aleaciones, se encontró que los picos A_1 y C_2 que se muestran en la figura 17 para una temperatura de 25°C y 5 días de exposición al electrolito, corresponden a la reacción de oxidación del Pb a PbSO_4 a potenciales de alrededor de -0.5 V (SCE), y a la reacción de reducción PbSO_4 a Pb (-0.6 V , SCE), respectivamente. El pico C_1 a un potencial de -0.4 V (SCE) aproximadamente, corresponde a la reducción de algunos óxidos de antimonio que se puede formar en este sistema. Por otro parte, el pico A_2 que se encuentra a un valor de potencial de aproximadamente 0.2 V (SCE) corresponde a la formación del PbO_2 . [15-16,30-32].

De igual manera, a partir de la forma que presenta la curva, se puede decir que las reacciones llevadas a cabo en estas condiciones son reversibles.

Figura 17. Voltametría cíclica a 25°C .

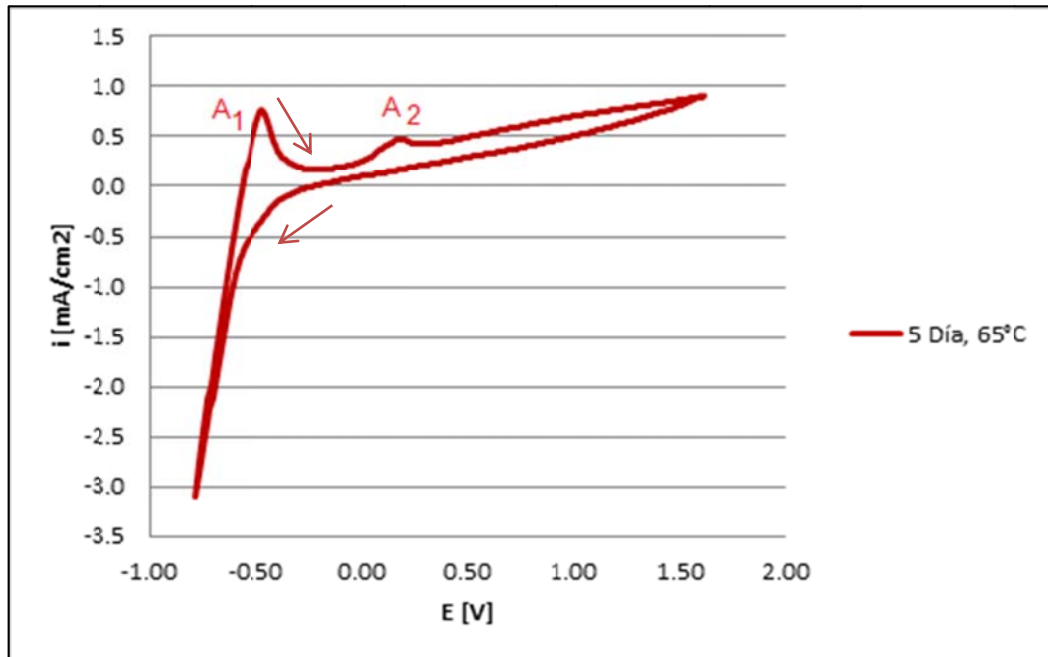


Fuente: los autores

En la figura 18 para una temperatura de 65°C y 5 días de exposición al electrolito, donde solo se observan dos picos (A_1 y A_2), los cuales se encuentran en la zona

anódica de la curva a unos potenciales de -0.47 y 0.2 V (SCE) respectivamente, indicando que las reacciones a estas condiciones, son irreversibles. El pico A_1 se asigna a la reacción de oxidación del Pb a $PbSO_4$, y el pico A_2 se atribuye por su parte a la reacción de formación del PbO_2 .

Figura 18. Voltametría cíclica a 65°C.



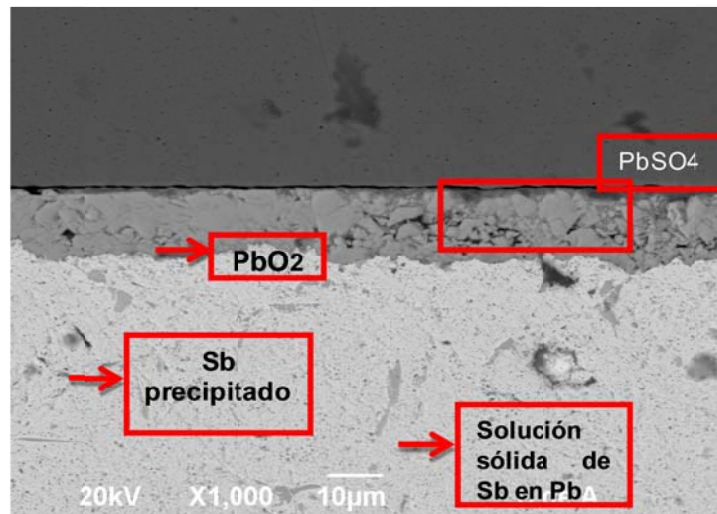
Fuente: los autores

El pico A_2 que se encuentra a 0.2 V (SCE) aproximadamente, concuerda con el rango de potencial para la formación del PbO_2 observado en la curva potenciodinámica para estas condiciones (Figura 10).

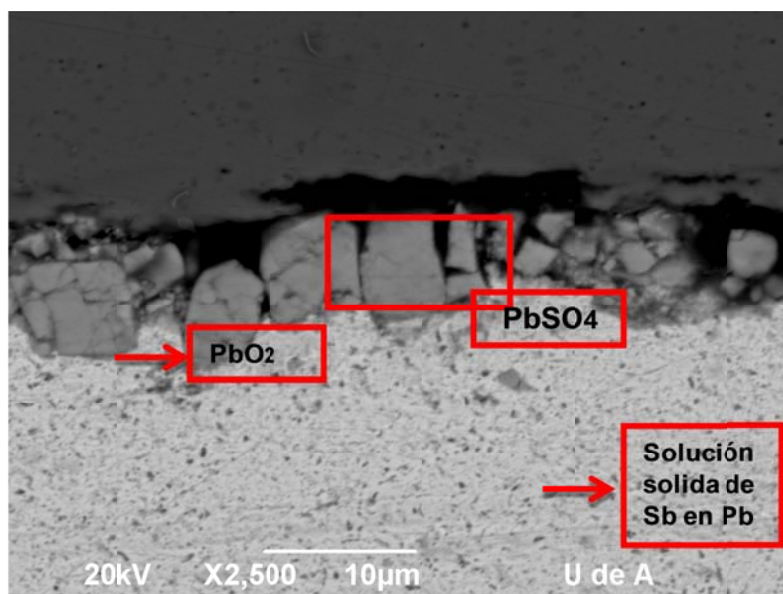
Lo anterior, corrobora los resultados obtenidos a esta temperatura en los ensayos electroquímicos mostrados previamente, en los cuales la alta porosidad de la capa de pasivación $PbSO_4$ daba como resultado el intercambio de iones Pb^{2+} a través de la película, lo que ayuda a la formación del producto de oxidación PbO_2 . Este cambio en la morfología de la capa de $PbSO_4$, es atribuido a la disolución de los iones Sb [16,33].

4.5. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE EN SEM

En las figuras 19 y 20 se puede observar claramente la capa de sulfato de plomo formada a las condiciones de 25°C y 65°C respectivamente, para un mismo tiempo de exposición al electrolito (5 días). Por otro lado, se comprueba lo analizado en las pruebas de Tafel y EIS, en donde se mostraba un cambio en los potenciales de corrosión y en los valores de impedancia respectivamente, atribuidos a la variación de la morfología del sulfato de plomo al aumentar la temperatura, siendo esta variación visible en las figuras anteriormente mencionadas, en las cuales se observa una capa de sulfato de plomo no homogénea y con alta porosidad a 65°C, y una capa de sulfato de plomo más compacta y poco porosa a 25°C. De igual manera, la presencia de O, S y Pb, observada en los espectros EDX (Anexo D), evidencian la formación de un óxido (PbO_2) y un sulfato de plomo.



Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia



Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

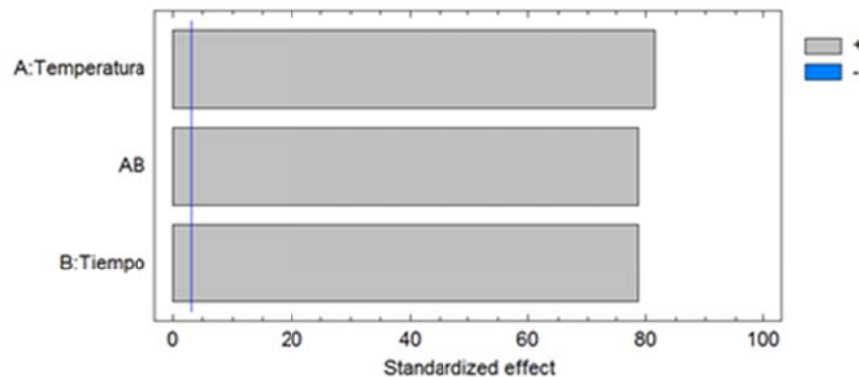
La capa de PbO_2 , no se ve claramente en las imágenes de SEM, sin embargo, la formación de esta capa se corrobora con los resultados de voltametría cíclica (figuras 17 y 18), donde la formación de este producto de corrosión es clara a voltajes de 0.2 V (SCE), y a su vez se observa en las figuras D-4 y D-6 (anexo D), en donde los EDX muestran la presencia de O y Pb, y la ausencia de S, lo que permite decir que el producto presente en estos puntos es el PbO_2 .

4.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el diagrama de Pareto (Ver figura 19) se observa que las variables tomadas para el desarrollo de este proyecto (temperatura y tiempo) es significativo, así como lo es la combinación de las dos variables.

De acuerdo a la simulación realizada en el análisis estadístico, se obtiene que el efecto de estas variables es positivo, es decir; que a mayor temperatura y a mayor tiempo de exposición, la velocidad de corrosión es mayor.

Figura 21. Diagrama de Pareto.



Fuente: los autores

Tabla 9. Análisis de varianza para velocidad de corrosión (ANOVA)

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A:Temperatura	32.08	1	32.08	6646.56	0.0000
B:Tiempo	29.869	1	29.869	6188.47	0.0000
AB	29.9251	1	29.9251	6200.10	0.0000
blocks	0.0081001	1	0.0081001	1.68	0.2858
Total error	0.0144796	3	0.00482655		
Total (corr.)	91.8966	7			

Fuente: los autores

R-cuadrado = 99.9842por ciento

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 99.972por ciento

Error estándar de la Estancia. =0.0694734

La media absoluta de error=0.03614.

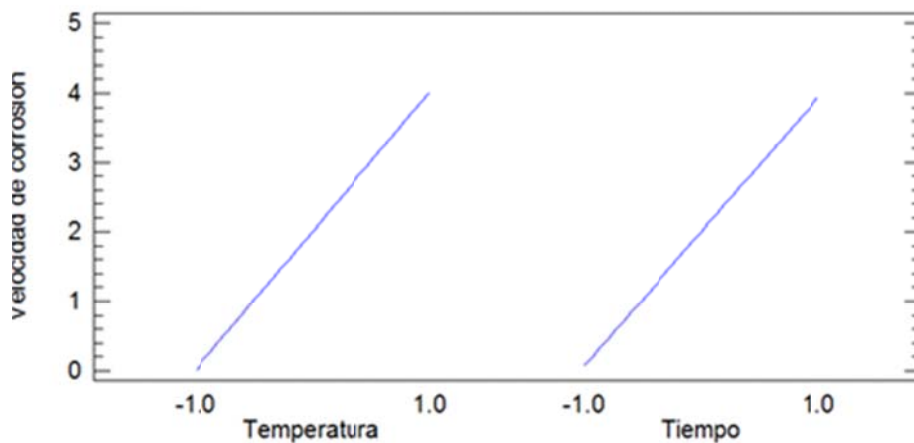
La tabla ANOVA (Tabla 9) da la variabilidad de la velocidad de corrosión teniendo en cuenta cada uno de los factores analizados. En este caso, los tres factores

tienen valores de p menor de 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95,0%, comprobando así lo que se observa en el diagrama de Pareto (ver figura 19).

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo que se ha propuesto, simula 99,9842% de la variabilidad de la velocidad de la corrosión de los datos obtenidos experimentalmente. El estadístico R cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 99.9724%. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos que es 0,0694734. El error absoluto medio (MAE) de 0,03614 es el valor promedio de los residuales.

En el diagrama de efectos principales (Ver figura 22) se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta, al aumentar la temperatura del sistema, al igual que con el tiempo de exposición de las probetas al ácido sulfúrico, presentando las menores velocidades de corrosión, a condiciones de temperatura y tiempo inferiores, a 25°C y 1 día de exposición respectivamente. Además, se esperaba que las mayores velocidades de corrosión se presentaran a temperatura y tiempos más altos, 65°C y 5 días de exposición respectivamente.

Figura 22. Diagrama de efectos principales.



Fuente: los autores

Tabla 10. Coeficiente de regresión para la velocidad de corrosión.

Coeficiente	Estimación
constante t	2.01367
A:Temperatura	2.0025
B:Tiempo	1.93226
AB	1.93407

Fuente: los autores

En la tabla 10, se muestra los coeficientes usados en la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos (Ecu. 12). La ecuación del modelo ajustado es:

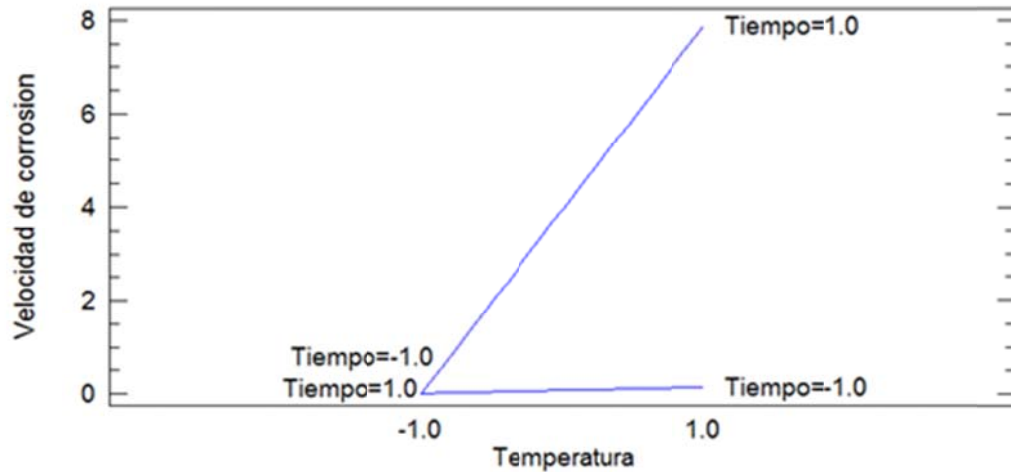
Vel Corrosion

$$= 2.01367 + 2.0025 * Temp + 1.93226 * Tiempo + 1.93407 * Temp * tiempo \quad (11)$$

Donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

Con el diagrama de los efectos de interacción (Ver figura 23), se puede corroborar el análisis realizado anteriormente, lo que implica que a valores de temperatura y tiempo máximos (65°C y 5 Días respectivamente) se presentan las mayores velocidades de corrosión. A condiciones de temperatura de 25°C y a días de 1 y 5 días las velocidades de corrosión son las más bajas, a su vez que a 65°C a 1 y 5 días las velocidades de corrosión son mayores.

Figura 23. Diagrama de efectos de interacción.



Fuente: los autores

Optimizar la respuesta:

Objetivo: maximizar la Velocidad de la corrosión

Valor optimo = 7.8825

Tabla 11. Diagrama de efectos de interacción.

FACTOR	BAJO	ALTO	OPTIMA
Temperatura	-1.0	1.0	1.0
Tiempo	-1.0	1.0	1.0

Fuente: los autores

En la tabla 11 se muestra los niveles en los cuales se obtiene una alta velocidad de corrosión, obteniendo el valor más alto a condiciones de 65°C a 5 días de exposición y una baja velocidad de corrosión a 25°C a 1 día de exposición de la aleación en ácido sulfúrico.

Cabe resaltar, que todo lo anteriormente analizado y descrito, es de acuerdo a la simulación realizada en el análisis estadístico.

5. CONCLUSIONES

- En general, se observó un aumento de la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura, los cuales se representaron en valores más pequeños de impedancia (curva de Nyquist) en el ensayo de EIE, dado a la pérdida de las propiedades pasivas de la capa de óxido, y un aumento de la densidad de corriente en las curvas de Tafel.
- A la temperatura de 25°C, la capa de óxido formada, es más estable termodinámicamente a mayor tiempo de exposición (más protectora), por lo cual, el potencial de corrosión se hace menos negativo, y la densidad de corriente de corrosión es menor. Por otra parte a 65°C, la capa de óxido pierde sus propiedades protectoras a mayor tiempo de exposición como resultado de daños estructurales en esta capa pasiva, obteniéndose potenciales de corrosión más negativos y densidades de corriente superiores.
- Se obtuvo en el análisis estadístico que el efecto de la temperatura, el tiempo, y la sinergia entre las mismas, más o menos afecta la velocidad de corrosión de forma proporcional a estas variables, es decir; con el aumento de la temperatura y/o el tiempo, se incrementa la velocidad de corrosión.
- El análisis de SEM-EDX reveló que a 25 y 65°C la superficie se encuentra cubierta por dos capas de producto de corrosión, PbSO_4 y PbO_2 , donde el PbO_2 se observó como una capa delgada, compacta y adherente a la superficie de la aleación para ambos casos, mientras el PbSO_4 mostró cambios morfológicos, observándose como una capa gruesa, poco porosa y continua para 25°C, y como una película gruesa, altamente porosa y no continua para 65°C.

- No es viable el uso de la aleación Pb-Sb como materia prima para la fabricación de las rejillas positiva y negativa, dado que esta aleación a altas temperaturas presenta sólo reacciones de oxidación, lo que se traduce a la disminución de la capacidad de la batería a generar energía. Además, la vida útil de la batería disminuiría significativamente, debido a las velocidades de corrosión que se alcanzan a estas temperaturas.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar una variación de los elementos de aleación que componen las rejillas de las baterías, para mirar el efecto de estos elementos sobre el comportamiento de la aleación frente a la corrosión.
- Investigar el uso de aditivos en el sistema aleación plomo – ácido sulfúrico, como posibles agentes que evitan la formación de productos de corrosión indeseables que afecten el desempeño de la batería.
- Analizar los cambios morfológicos de los productos de corrosión, para este tipo de aleación, en un tiempo de exposición al electrolito de ácido sulfúrico específico, haciendo variación intercalada de la temperatura (Bajas – altas – bajas – altas -...- bajas) dentro de este tiempo de inmersión, tomando como soporte curvas de voltametría cíclica y DRX, para conocer más puntualmente los productos de corrosión.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Guía técnica sobre manejo de baterías de plomo ácido usadas, Proyecto COAMA/GTZ.M. Disponible en la Red Global Mundial: http://www.sinia.cl/1292/articles-47018_recurso_1.pdf; p 9-15
2. M. Hejabi, A. Oweisi, N. Gharib, Modeling of kinetic behavior of the lead dioxide electrode in lead-acid battery by means electrochemical impedance spectroscopy. EN: ELSEVIER Journal of Power Sources 158, 2006; p 945.
3. Derek Pletcher Hantao Zhou, Gareth Kear, C.T. John low, Frank C. Walsh, Richard G.A. Wills, A novel flow battery a lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II), Part VI, Studies of the lead dioxide positive electrode. EN: ELSEVIER- Journal of Power Sources 180, 2008; p 630-631.
4. Masami Taguchi, Tokiyoshi Hirasawa, Keiichi Wada, Corrosion behavior of Pb-Sb and Pb-2mass%Sn-Sr alloys during repetitive current application. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 158, 2006; p. 1460-1461.
5. Zen-Ichiro Takehara, Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. EN: ELSEVIER- Journal of Power Sources 85, 2000; p 4-7.
6. M. Thele, E karden, E. Surewaard, D. U. Sauer, Impedance-based overcharging and gassing model for VRLA-AGM batteries. EN: ELSEVIER- Journal of Power Sources 158, 2006; p 954-956.

7. Paul Ruetchi, Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 127, 2004; p 2-10.
8. Joern Albers, Heat tolerances of automotive lead acid batteries. EN: ELSEVIER- Journal of Power Sources 190, 2009; p 163-165.
9. E. Rossinot, C. Lefrou, J.P. Cun, A study of the scattering of valve regulated lead acid batteries in a string, EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 136, 2004; p 171-173.
10. ----- .------. Energiez, Energía confiable. Efecto de la temperatura en baterías tipo plomo-acido, 2002. Disponible en la Red Global Mundial: www.energex.com.co/pdf/temperaturabaterias.pdf. 2 p.
11. D. Pavlov, G. Petkova, T. Rogachev, Influence of H₂SO₄ concentration on the performance of lead-acid battery negative plates. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 175, 2008; p 586-587.
12. R. David Prengaman, Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 95 2001; p 1-9.
13. P. C. Frost, Developments in lead-acid batteries, a lead producer's perspective. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 78, 1999; p 2-9.
14. E. Rocca, G. Bourguignon, J Steinmetz, Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 161, 2006; p 672-675.

15. E. Rocca, J. Steinmetz, Passivation phenomenon of low antimony alloys in deep discharge conditions of lead-acid batteries. EN: ELSEVIER - Journal of Electroanalytical Chemistry 543, 2003; p 2-8.
16. Qingjiang Sun, Yongland Gou, Effects of antimony on the formation process of $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ on Pb and Pb-Sb electrodes. EN: ELSEVIER - Journal of Electroanalytical Chemistry 493, 2000; p 2 - 6.
17. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, S. Brinic, EIS-in situ characterization of anodic films on antimony and lead-antimony alloys. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 157, 2006; p 546 - 567.
18. George F. Vander Voort, Metallography principles and practice, McGraw-Hill Book Company, 1984.
19. EDINSON Arias, RAFAEL Peñate, Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Ca-Sn. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. UIS 2009.
20. Edder Estrada, Edgar Gálviz, Determinación de la velocidad de corrosión en rejillas positivas utilizadas para baterías de carro. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. UIS 2009.
21. Denny A Jones. Principles and prevention of corrosion. Second edition, New York Prentice Hall, 1996.
22. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, ASTM G1, 2009.

23. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, Norma ASTM G 102, 2009.
24. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements, Norma ASTM G-106, 2009.
25. ASTM INTERNATIONAL. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM E3-01, 2007.
26. Bart Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of doctor in science: chemistry. Universiteit Gent. Disponible en la Red Global Mundial: http://lib.ugent.be/fulltxt/RUG01/001/246/551/RUG01-001246551_2010_0001_AC.pdf 2007.
27. Juan Mendoza, Rubem Duram, Joan Genesca, Espectroscopia de impedancia electroquimica en corrosión. Disponible en la Red Global Mundial: <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, UNAM.
28. 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. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 191, 2009; p 29 - 35.
29. Wislei R. Osório, Leandro C. Peixoto, Amauri Garcia, Electrochemical corrosion of Pb-1wt%Sn and Pb-2,5wt%Sn alloys for lead-acid battery

applications. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 194, 2009; p 1122 -1126.

30. Tokiyoshi Hirasawa, Kazuya Sasaki, Masami Taguchi, Hiroyuki Kaneko. Electrochemical characteristics of Pb–Sb alloys in sulfuric acid solutions. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 85, 2000; p 1-5.
31. H.Y. Chena, S. Li, A.J. Li, D. Shu, W.S. Li, C.L. Dou, Q. Wang, G.M. Xiao, S.G. Peng, S. Chen, W. Zhang, H. Wang. Lead–samarium alloys for positive grids of valve-regulated lead–acid batteries. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 168, 2007; p 81 - 88.
32. Bo Zhanga, Juhua Zhong, Wnjun Li, Zhingyi Dai, Bo Zhang, Zhenmin Cheng. Transformation of inert PbSO₄ deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 195, 2010; p 4339 - 4342.
33. M. MetikoS-HukoviC, R. BabiC, S. BriniC, Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys. EN: ELSEVIER - Journal of Power Sources 64, 1997; p 13-19.

8. ANEXOS

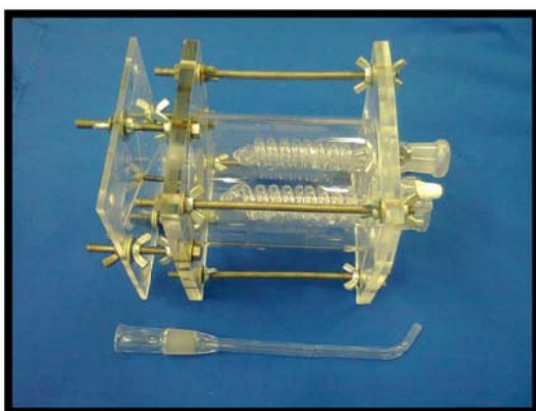
ANEXO A. Información equipos y reactivos usados en el proyecto.

Tabla A- 1. Información de reactivos

Reactivo	Empresa	Densidad Gr/cm ³	Tipo
Ácido sulfúrico	MERCK	1.85	Corrosivo
Ácido Acético Glaciar	Mallinckrodt	1.05	Corrosivo
Agar Agar	MERCK	-----	Neutro
KCl	MERCK	1.38	Toxico

Fuente: los autores

Figura A- 1 Celda plana.



Fuente: los autores

Figura A- 2 Electrodo Auxiliar grafito



Fuente: los autores

Figura A- 3 Potenciostato Gamry 600.



Fuente: los autores

Figura A- 4 Calibrador Digital Fowler.



Fuente: los autores

Figura A- 5 Plancha calentamiento
Schott SRL.



Fuente: los autores

Figura A- 6 Multímetro digital
EXTECH 380282.



Fuente: los autores

Figura A- 7 Electrodo de referencia
calomel (SCE).



Fuente: los autores

Figura A- 8 Microscopio Óptico.
(Olympus).



Fuente: los autores

Figura A- 9 Baño termostático Haake-N6.



Fuente: los autores

Figura A- 10 Cámara extractora de gases.



Fuente: los autores

ANEXO B. Extrapolación de Tafel

En este anexo se analiza el método empleado para determinar las pendientes anódica y catódicas de los datos experimentales obtenidos, según la norma ASTM G-102.

La región de la curva donde se hallaron las pendientes corresponde a ± 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 [23]

Figura B- 1. Cálculo de pendiente catódica 25°C, 5 Días.

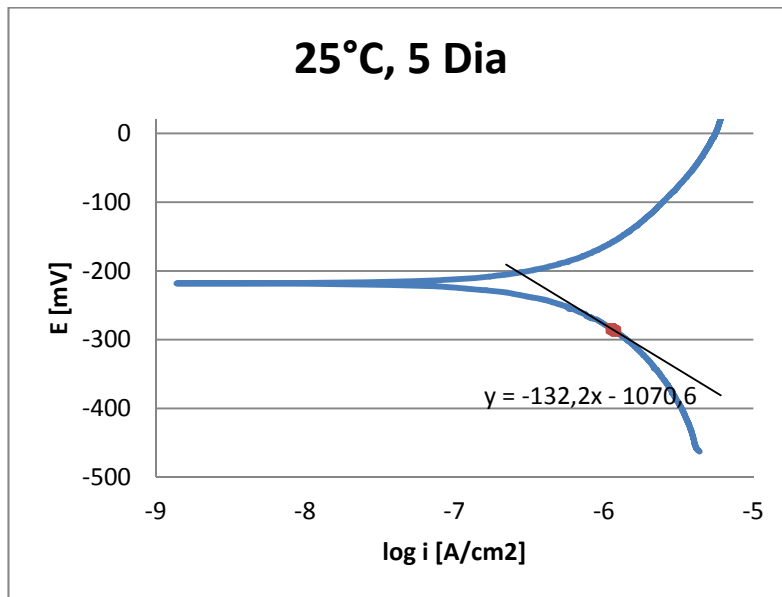


Tabla B- 1. Densidad de corriente catódica.

E [mv]	i_c [A/cm ²]
-287	0.000001184
-286.7	0.000001178
-286.5	0.000001175
-286.2	0.000001167
-286	0.000001162

Fuente: los autores

Fuente: los autores

Después se tomaron algunos puntos sobre la curva, por encima de la parte que se realizó regresión lineal y por debajo del potencial de corrosión y se calculó el valor de $i_{anódico}$ (ecuación 12)

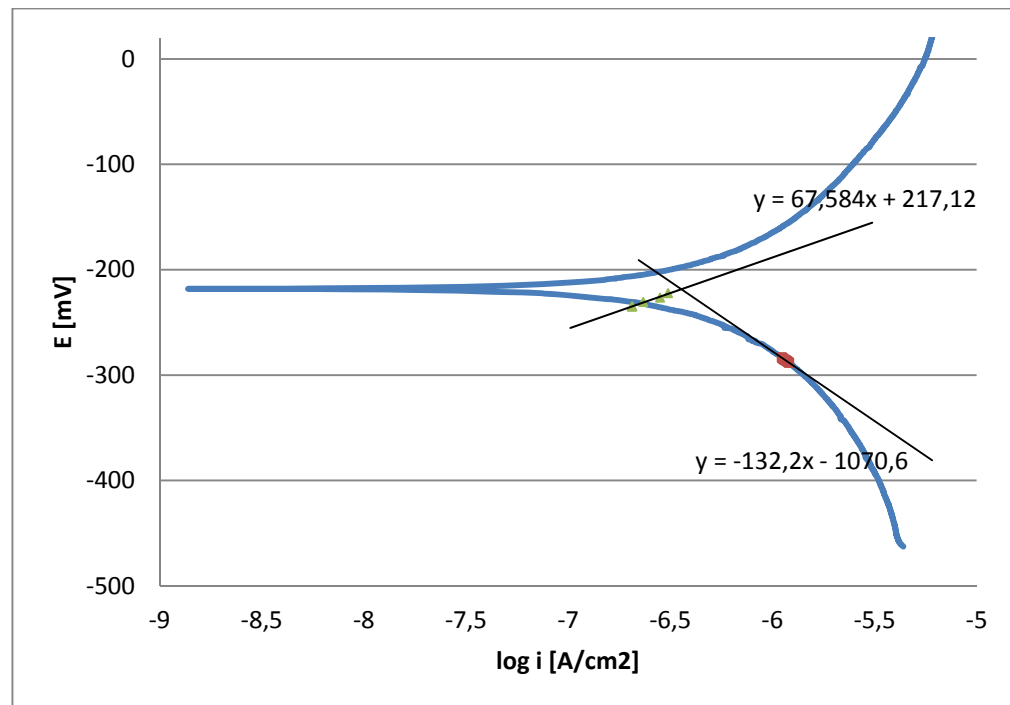
$$I_{app} = i_c - i_a \quad (12)$$

Tabla B- 2. Densidad de corriente anódica.

i_{app} (A)	E_{app} (mV)	i_c [A]	I_a [A]
7.40E-08	-2.22E+02	3.83E-07	3.09E-07
1.30E-07	-2.27E+02	4.12E-07	2.82E-07
2.10E-07	-2.31E+02	4.43E-07	2.33E-07
2.73E-07	-2.35E+02	4.78E-07	2.05E-07
2.70E-07	-2.35E+02	4.76E-07	2.06E-07

Fuente: los autores

Figura B- 2. Pendiente Anódica y catódica, 25°C, 5 Día.



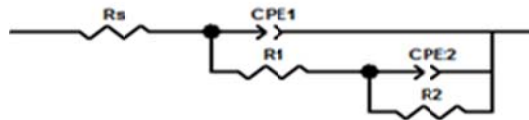
Fuente: los autores

Graficando los puntos de corriente anódica con su respectivo potencial, se realizó regresión lineal para determinar la ecuación anódica. Con la ecuación anódica y catorica se determinará el i_{corr} .

ANEXO C. Simulación de circuitos de EIE

EIE 25°C

Figura C- 1. 1 día, 25°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	1,163	0,047282	4,0655
CPE1-T	Free(±)	1,4711E-05	3,395E-07	2,3078
CPE1-P	Free(±)	0,7743	0,0024538	0,31691
R1	Free(±)	4402	274,78	6,2422
CPE2-T	Free(±)	0,00012773	1,0984E-05	8,5994
CPE2-P	Free(±)	0,59377	0,068798	11,587
R2	Free(±)	6248	918,58	14,702

Chi-Squared: 0,0010347
 Weighted Sum of Squares: 0,098322

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 40)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

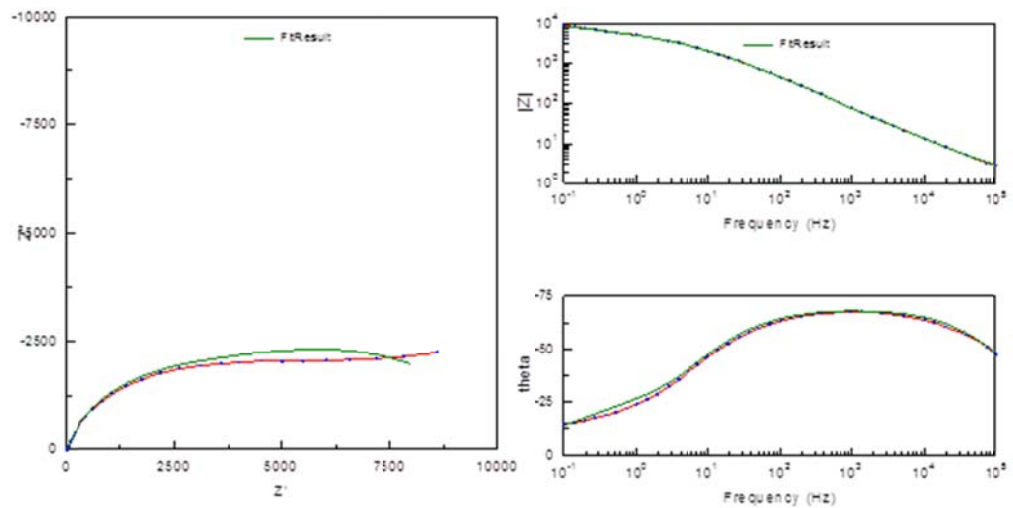
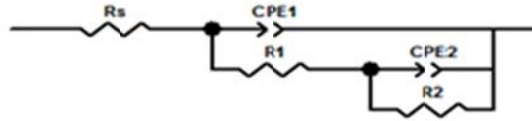


Figura C- 2. 5 días, 25°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	1,03	0,079145	7,684
CPE1-T	Free(±)	5,7535E-06	2,1638E-07	3,7608
CPE1-P	Free(±)	0,85491	0,004051	0,47385
R1	Free(±)	11486	1600,5	9,934
CPE2-T	Free(±)	0,00010017	2,3301E-05	3,261
CPE2-P	Free(±)	0,43093	0,11623	7,972
R2	Free(±)	21524	7145,5	14,198

Chi-Squared: 0,0080129
 Weighted Sum of Squares: 0,69712

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\SAI\ZModels\AppendixC Coated Metal.mdl
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 47)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

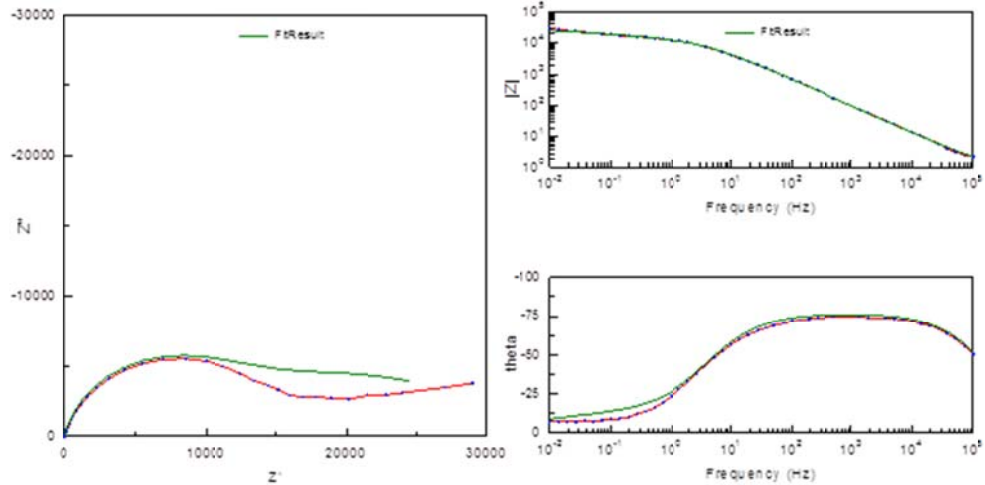
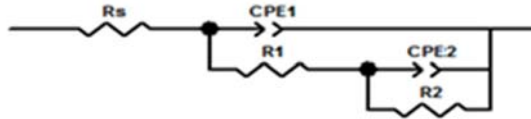


Figura C- 3. 1 día, 65°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	2,796	0,037422	1,3384
CPE1-T	Free(+)	0,00038115	9,5973E-05	25,18
CPE1-P	Free(+)	0,80315	0,028013	3,4879
R1	Free(+)	41,18	24,038	18,373
CPE2-T	Free(+)	0,00015669	0,00010208	15,148
CPE2-P	Free(+)	0,86362	0,15227	17,632
R2	Free(+)	57,82	23,787	11,14

Chi-Squared: 0,0010177
 Weighted Sum of Squares: 0,05801

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\SAI\ZModels\AppendixC Coated Metal.mdl
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 32)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

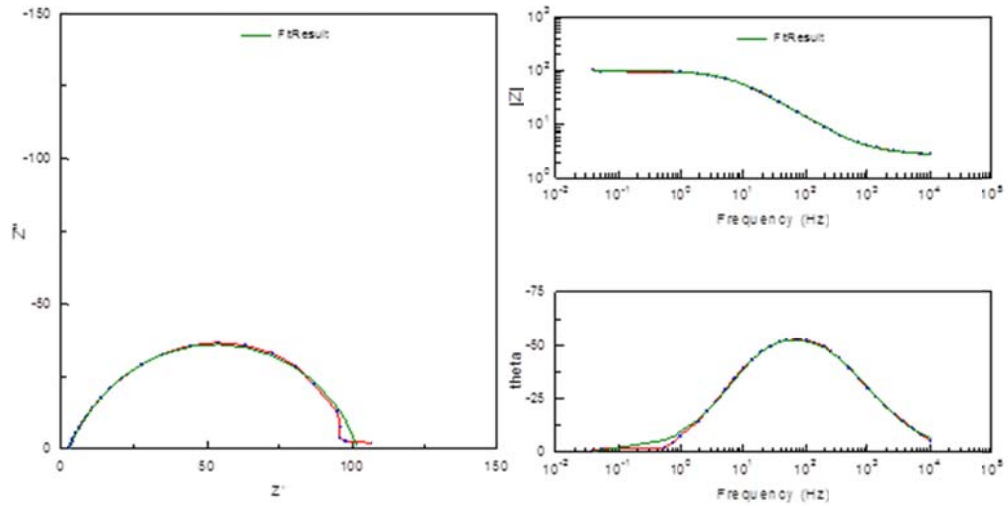
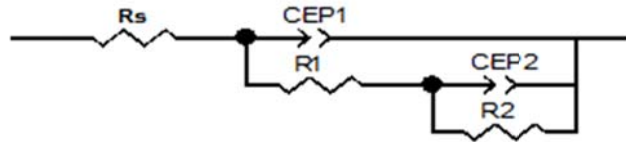


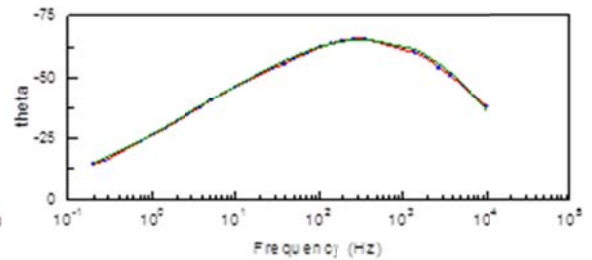
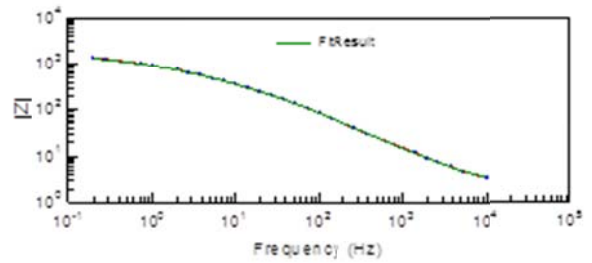
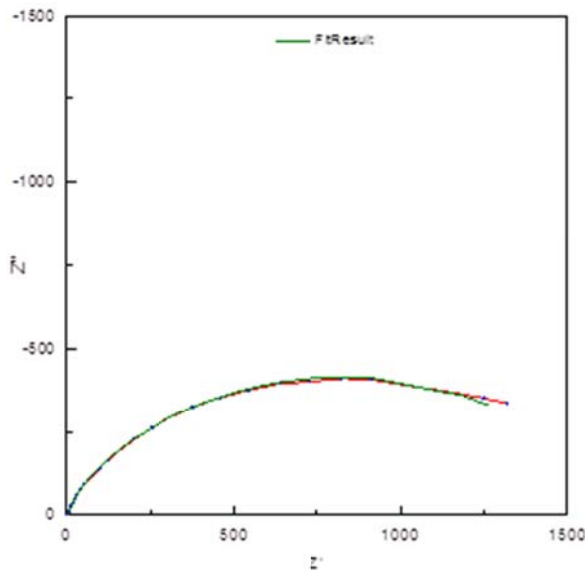
Figura C- 4. 5 días, 65°C, datos simulados con diagrama de Nyquist experimental y diagrama de bode experimental y simulado.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	2,201	0,045053	2,0469
CEP1-T	Free(+)	5,6335E-05	2,7391E-06	4,8622
CEP1-P	Free(+)	0,8145	0,0051071	0,62702
R1	Free(+)	345,2	55,886	16,189
CEP2-T	Free(+)	0,00029288	1,8573E-05	6,3415
CEP2-P	Free(+)	0,50138	0,036695	7,3188
R2	Free(+)	1392	112,74	8,0991

Chi-Squared: 0,00050334
 Weighted Sum of Squares: 0,02567

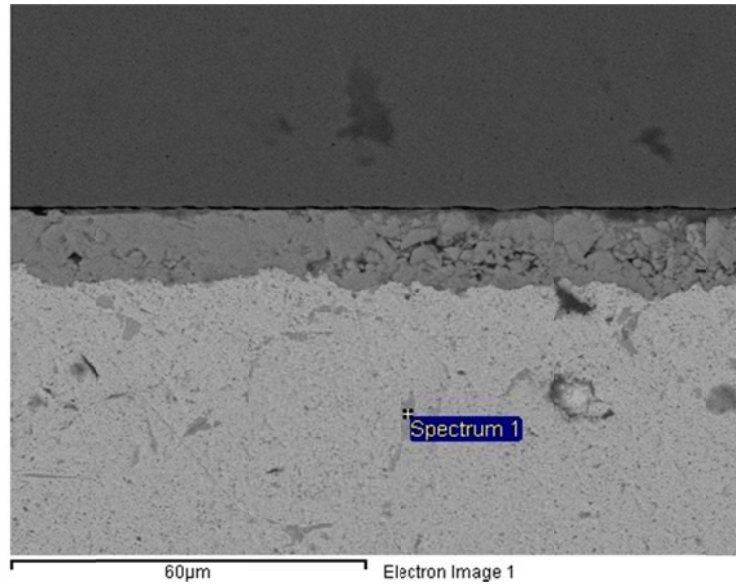
Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File: C:\SAI\ZModels\Appendix C Coated Metal.mdl
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 29)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 6
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus



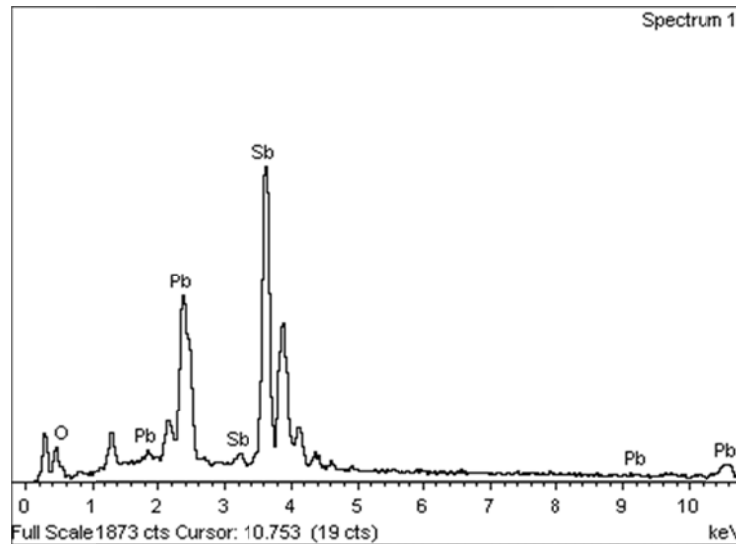
ANEXO D. Datos para el análisis de SEM.

- Para condiciones de 5 días de exposición a temperatura de 25°C

Figura D- 1. a) Imagen de presencia de precipitado de Sb. b) EDX de Sb precipitado.



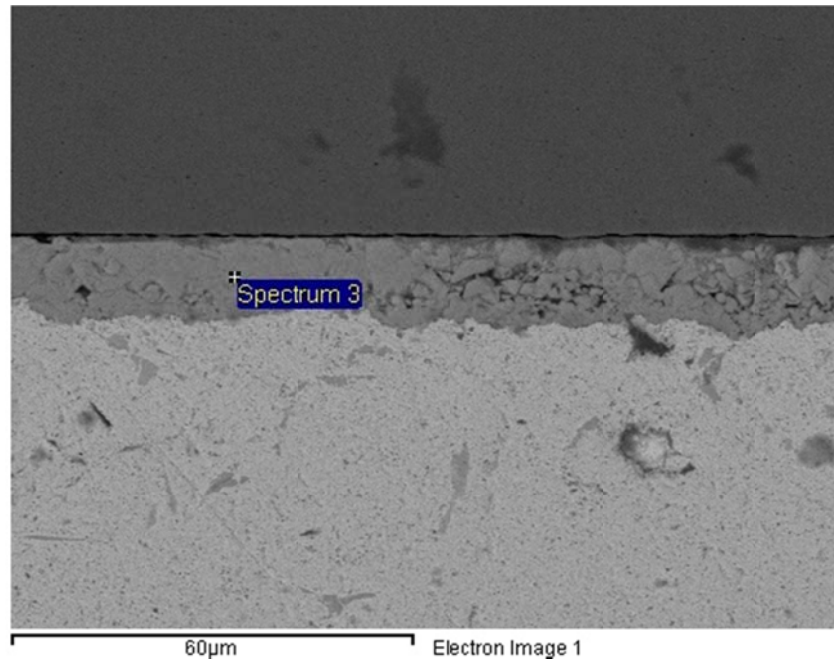
a)



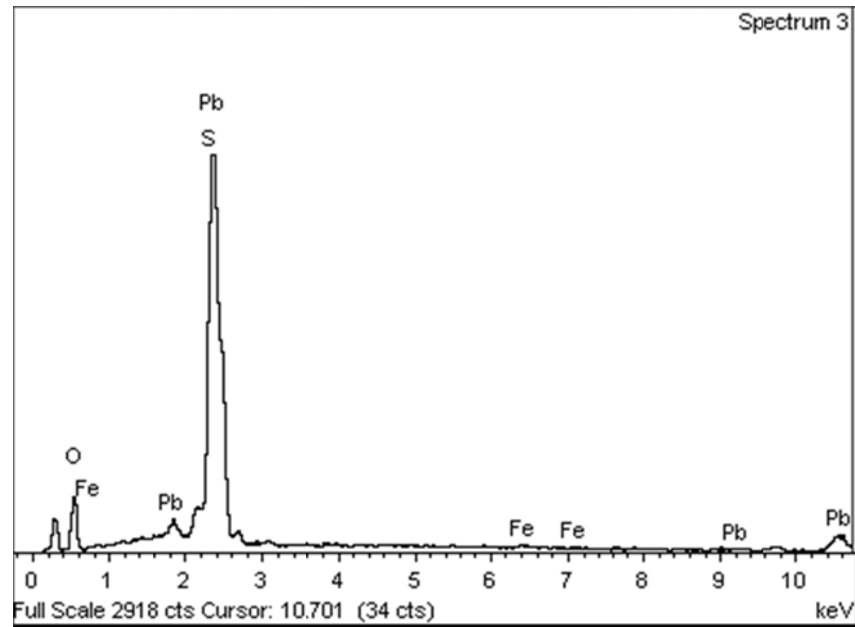
b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

Figura D- 2. a) Imagen de PbSO₄. b) EDX de PbSO₄.



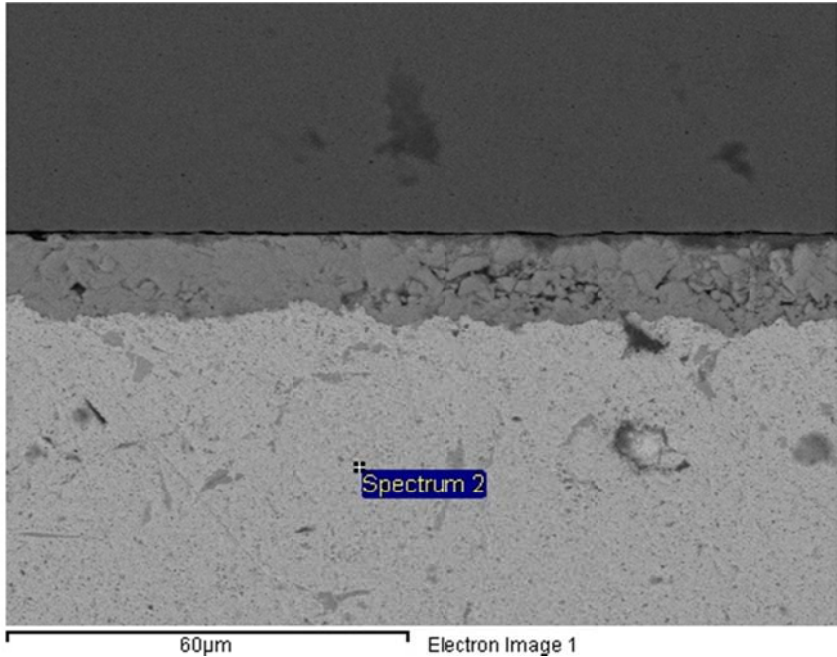
a)



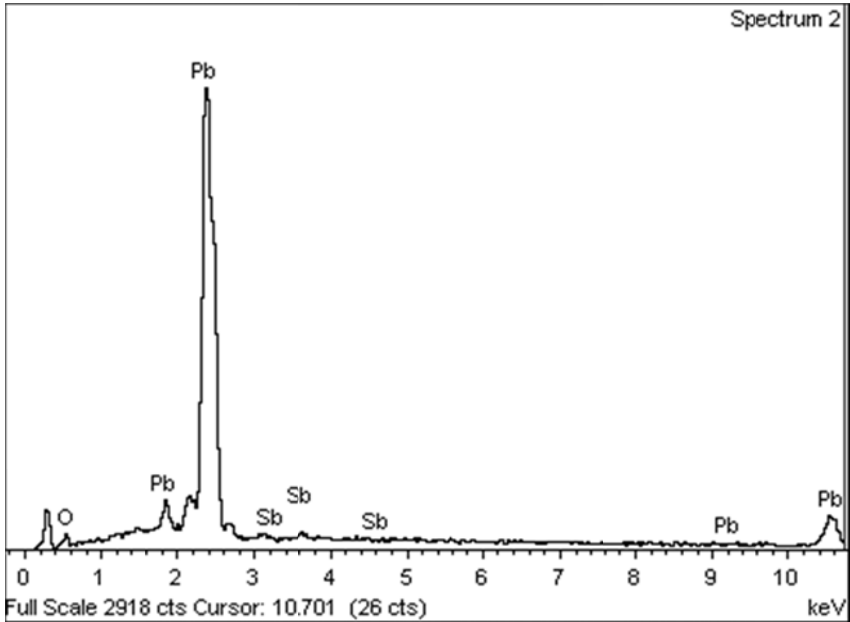
b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

Figura D- 3. a) Imagen de Solución solida de Sb en Pb. b) EDX de Solución sólida de Sb en Pb.



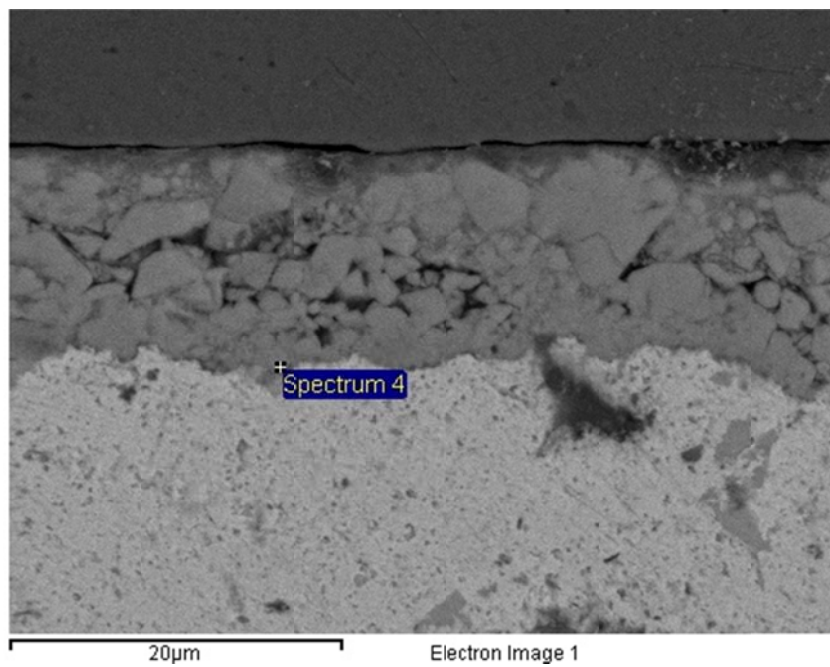
a)



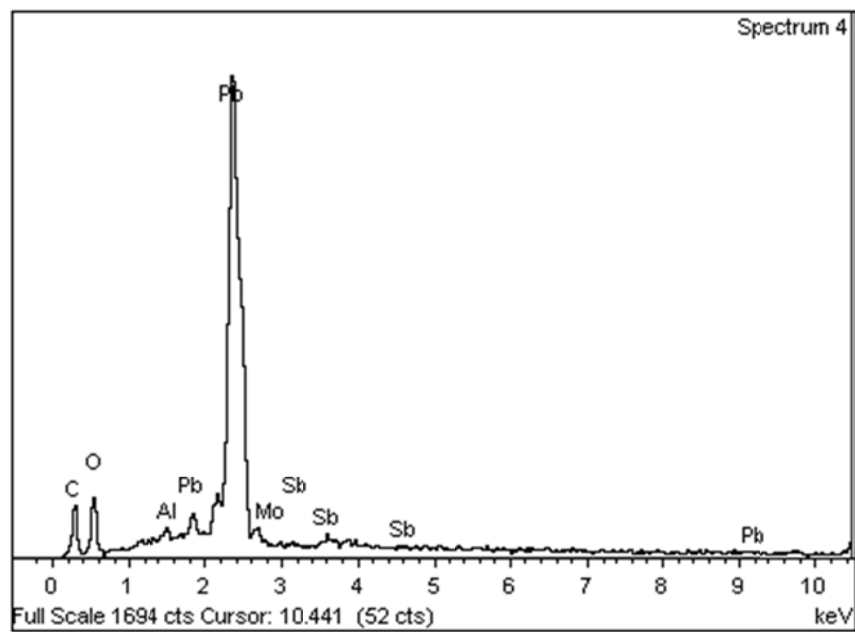
b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

Figura D- 4 a) imagen de la presencia de PbO₂. b) EDX de PbO₂.



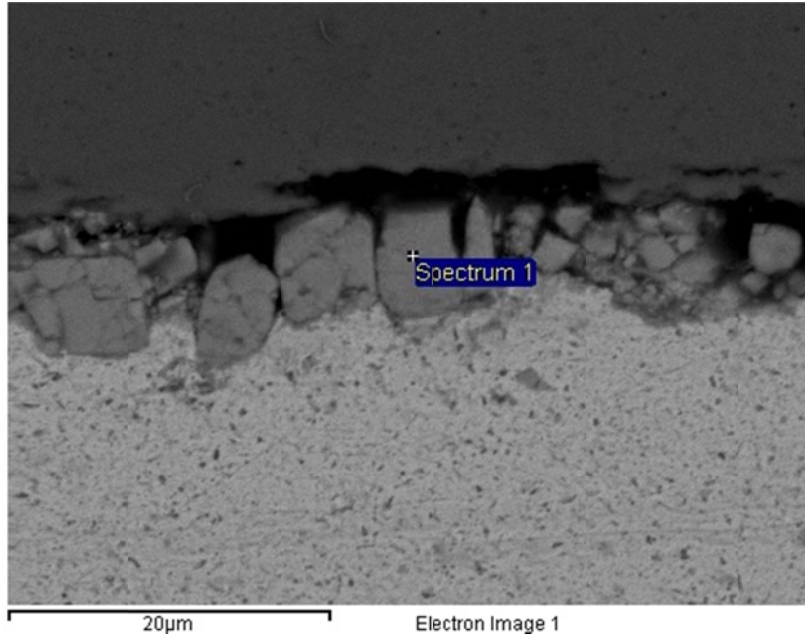
a)



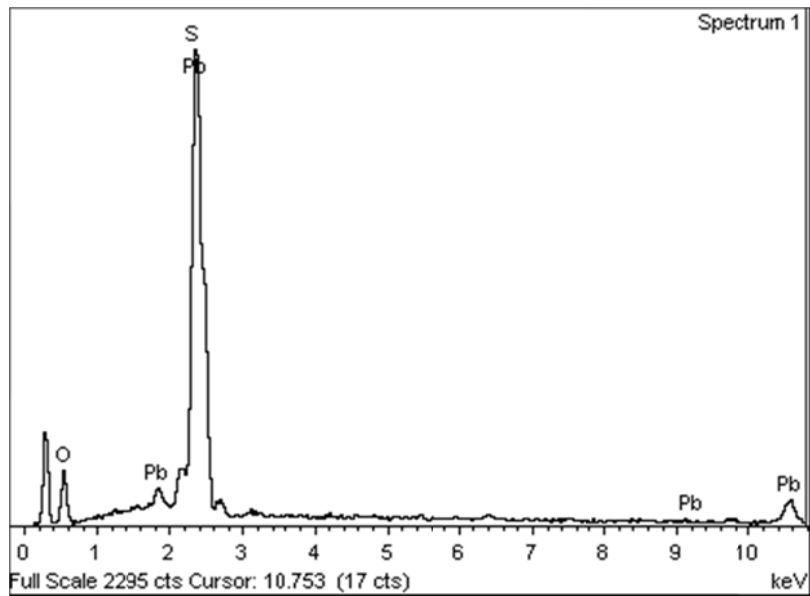
b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

- Para condiciones de 5 días de exposición a temperatura de 65°C
Figura D- 5a) imagen de la presencia de PbSO₄. b) EDX de PbSO₄.



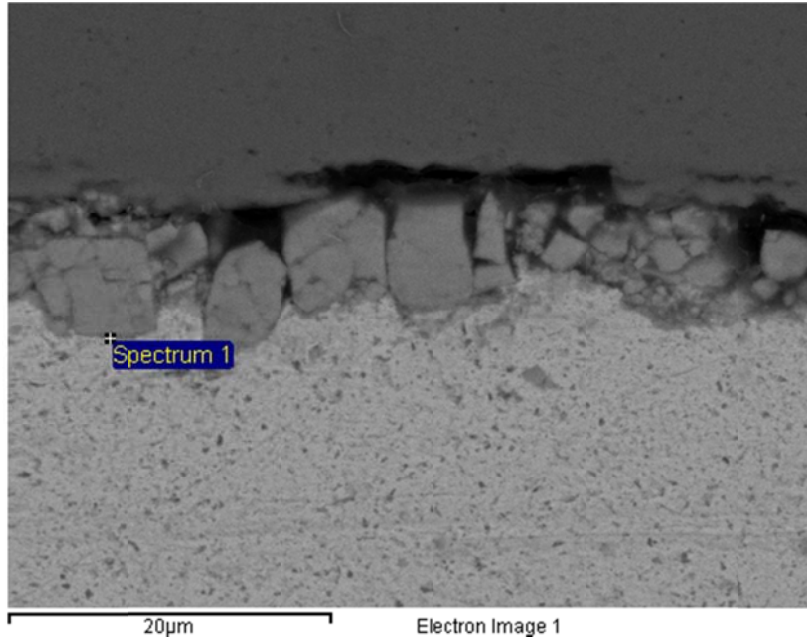
a)



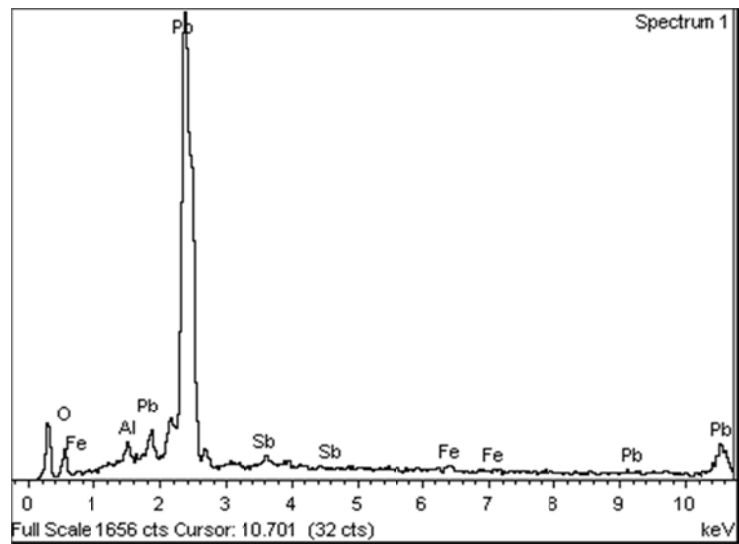
b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia

Figura D- 6a) imagen de la presencia de PbO₂. b) EDX de PbO₂.



a)



b)

Fuente: laboratorio de microscopía Universidad de Antioquia