

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA ALEACIÓN Pb-Sn-Ca-Ag,
INMERSA EN UN ELECTROLITO DE ÁCIDO SULFÚRICO A UNA
CONCENTRACIÓN 0.5 M

ANA MARÍA MORENO JAIMES

DIANA CAROLINA SOTO GAMBOA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2012

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA ALEACIÓN Pb-Sn-Ca-Ag,
INMERSA EN UN ELECTROLITO DE ÁCIDO SULFÚRICO A UNA
CONCENTRACIÓN 0.5 M

ANA MARÍA MORENO JAIMES

DIANA CAROLINA SOTO GAMBOA

DIRECTOR:

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2012

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	15
1. OBJETIVOS.....	16
1.1. OBJETIVO GENERAL	16
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1. BATERÍA PLOMO-ÁCIDO.	17
2.2. PROCESO DE CARGA Y DESCARGA DE LA BATERÍA DE PLOMO	18
2.3. ALEACIÓN DE PLOMO PARA LA FABRICACIÓN DE LAS REJILLAS DE LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO.....	20
2.4. FACTORES QUE AFECTAN A LA VIDA DE LA BATERÍA.	21
2.5. CORROSIÓN EN LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO.	23
2.6. EFECTOS DEL Sn, Ca, Ag EN EL MATERIAL DE LAS REJILLAS DE LA BATERÍA PLOMO-ÁCIDO	25
3. METODOLOGÍA	26
3.1. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	27
3.1.1. Corte de las probetas	27
3.1.2. Tratamiento térmico.....	27
3.1.3. Preparación y Caracterización metalográfica de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.....	27
3.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	29
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO	31
4.2. DIFRACCION DE RAYOS DRX: ANAÁLISIS DE LA CAPA DE CORROSIÓN.....	32
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM.	34
4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE) ...	35
4.4.1. DIAGRAMAS DE BODE	35
4.4.1.1. Diagramas de Bode: impedancia.	35
4.4.1.2. Diagramadas de Bode: ángulo de fase	38
4.4.2. DIAGRAMAS DE NYQUIST	40

4.4.3. CIRCUITO EQUIVALENTE SIMULADO POR EL SOFTWARE Z-VIEW	43
4.5. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	48
4.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	53
4.7. CURVAS POTENCIODINAMICAS.....	56
4.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	58
5. CONCLUSIONES	63
6. RECOMENDACIONES.....	65
7. BIBLIOGRAFÍA	66
8. ANEXOS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema básico de una batería Plomo-ácido.....	17
Figura 2.a Batería cargada.....	19
Figura 2.b Batería descargada.....	19
Figura 3. Efectos de la profundidad de descarga en el tiempo de vida.....	24
Figura 4. Metodología.....	26
Figura 5: Probeta de trabajo.....	27
Figura 6.a. Montaje Experimental.....	28
Figura 6.a. Potenciostato Gamry 600.....	28
Figura 7. Ventana de la tabla de modelamiento de experimentos.....	30
Figura 8. Micrografía (X200) de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.....	32
Figura 9.a. SEM para 7 días de inmersión y 45°C.....	34
Figura 9.b. SEM para 30 días de inmersión y 45°C.....	34
Figura 10. Diagrama de Bode: impedancia, para 0 días de inmersión.....	37
Figura 11. Diagrama de Bode: impedancia, para 7 días de inmersión.....	37
Figura 12. Diagrama de Bode: impedancia, para 30 días de inmersión....	38
Figura 13. Diagrama de Bode: ángulo de fase, para 0 días de inmersión...	39
Figura 14. Diagrama de Bode: Angulo de fase, para 7 días de inmersión...	39
Figura 15. Diagrama de Bode: Angulo de fase, para 30 días de inmersión.	39
Figura 16. Diagrama de Nyquist: para 0 días de inmersión.....	41
Figura 17. Diagrama de Nyquist: para 7 días de inmersión.....	41
Figura 18. Diagrama de Nyquist: para 30 días de inmersión.....	43
Figura 19. circuito equivalente para 0 y 7 días de inmersión, simulado por Zview.....	43
Figura 20. circuito equivalente para 30 días de inmersión, simulado por Zview.....	44
Figura 21. Formación de la capa anódica para 0 y 7 días de inmersión.....	45
Figura 22. Formación de la capa anódica para 30 días de inmersión.....	45
Figura 23. Curvas de Tafel: 25°C.....	49
Figura 24. Curvas de Tafel: 35°C.....	50
Figura 25. Curvas de Tafel: 45°C.....	50
Figura 26.a. Micrográfica (X400) de la probeta Pb-Sn-Ca-Ag a, cero días de inmersión.....	53
Figura 26.b. Micrográfica (X400) de la probeta Pb-Sn-Ca-Ag a 30 días de inmersión.....	53
Figura 27: Resistencia a la polarización para 25°C.....	54
Figura 28: Resistencia a la polarización para 35°C.....	54
Figura 29: Resistencia a la polarización para 45°C.....	55
Figura 30. Curva potenciodinámica para 30 días de inmersión y 45°C.....	58
Figura 31. Diagrama de Pareto.....	59
Figura 32. Diagrama de efectos principales.....	61
Figura 33: Celda cilíndrica.....	70
Figura 34: Plancha de calentamiento Shott SRL.....	70
Figura 35: Vaso precipitado 500 ml.....	70

Figura 36: Electrodo de grafito.....	70
Figura 37. Desecador.....	70
Figura 38. Potenciostato Gamry 600.....	70
Figura 39 Campana extractora.....	70
Figura 40. Multímetro digital Extech.....	70
Figura 41. Microscopio óptico Olympus.....	70
Figura 42. Cálculo de pendiente anódica a 45°C y 0 días de inmersión...	71
Figura 43. Pendientes anódicas y catódicas a 45°C, 0 días de inmersión.	71
Figura 44. Resultado de DRX para 7 días de inmersión.....	72
Figura 45. Resultado de DRX para 30 días de inmersión.....	72
Figura 46. Circuito para 0 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.....	73
Figura 47. Circuito para 0 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.....	73
Figura 48. Circuito para 0 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.....	74
Figura 49. Circuito para 7 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.....	74
Figura 50. Circuito para 7 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.....	75
Figura 51. Circuito para 7 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.....	75
Figura 52. Circuito para 30 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.....	76
Figura 53. Circuito para 30 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.....	76
Figura 54. Circuito para 30 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.....	77
Figura 55. SEM para la probeta con 7 días de inmersión y 45°C.....	78
Figura 56. SEM para la probeta con 30 días de inmersión y 45°C.....	78
Figura 57. SEM para la probeta con 30 días de inmersión y 45°C.....	78
Figura 58. Diagrama tipo Pourbaix Pb-S.....	79
Figura 59. Diagrama tipo Pourbaix Sn-S.....	79
Figura 60. Diagrama tipo Pourbaix Ca-S.....	80
Figura 61. Primer circuito sugerido.....	81
Figura 62. Segundo circuito sugerido.....	82
Figura 63. Tercer circuito sugerido.....	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variables del Proyecto para el análisis de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.....	29
Tabla 2. Modelamiento de experimento por un paquete estadístico.....	29
Tabla 3. Técnicas electroquímicas.....	30
Tabla 4. Pruebas de caracterización.	31
Tabla 5 Composición de la aleación.....	32
Tabla 6: Difracción de rayos X para 7 días de inmersión.....	32
Tabla 7. Difracción de rayos X para 30 días de inmersión.....	33
Tabla 8. Valores de los elementos del circuito propuesto para la aleación Pb-Sn-Ca-Ag en solución de ácido sulfúrico 0.5 M.....	47
Tabla 9. Datos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel.....	51
Tabla 10. Datos obtenidos a partir de resistencia a la polarización.....	56
Tabla 11. Análisis de varianza para velocidad ANOVA.....	59
Tabla 12. Coeficiente de regresión en mm/año.....	61
Tabla 13. Datos máximos de optimización de resultados obtenidos dados por el paquete estadístico.....	62
Tabla 14. Datos mínimos de optimización de resultados obtenidos dados por el paquete estadístico.....	62
Tabla 15. Densidad de corriente catódica.....	71
Tabla 16. Densidad de corriente anódica.....	71

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MATERIALES DEL LABORATORIO.....	70
ANEXO B. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.....	71
ANEXO C. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	72
ANEXO D. CIRCUITOS.....	73
ANEXO E. SEM.....	78
ANEXO F. DIAGRAMAS TIPO POURBAIX.....	79
ANEXO G. CURVAS DE LOS CIRCUITOS SUGERIDOS.....	81

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA ALEACIÓN Pb-Sn-Ca-Ag, INMERSA EN UN ELECTROLITO DE ÁCIDO SULFÚRICO A UNA CONCENTRACIÓN 0.5 M.

AUTORES: MORENO JAIMES, Ana María y SOTO GAMBOA, Diana Carolina.

PALABRAS CLAVES: Baterías de plomo, aleación Pb-Sn-Ca-Ag, velocidad de corrosión, efecto de la temperatura.

La corrosión causada por el proceso de intercambio iónico acelerado es uno de los factores más importantes a estudiar en la implementación de una rejilla para batería de automóviles. El desempeño de estas baterías está dado por su capacidad de carga y descarga; por ende, de la vida útil de las rejillas las cuales su funcionamiento se encuentra ligado tanto a su composición como a las condiciones de trabajo, como lo son los cambios cíclicos de temperatura y su desempeño anti corrosivo bajo el efecto del electrolito que se utiliza para conducir corriente (H_2SO_4). Por todas estas razones, en el presente trabajo se evaluó el efecto de la temperatura a 25, 35 y 45°C junto con el tiempo de inmersión de 0, 7 y 30 días sobre una aleación Pb-Sn-Ca-Ag, utilizada en la fabricación de rejillas para baterías de automóviles a una concentración de ácido sulfúrico al 0.5 M, mediante técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica y extrapolación de Tafel. De acuerdo a los resultados se obtuvo el comportamiento de la velocidad de corrosión y junto con las pruebas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía electrónica de barrido (SEM) se analizaron los productos de corrosión que surgieron durante el proceso estudiado.

Los resultados demostraron que, la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, no es óptima para la creación de rejillas utilizadas en la fabricación de baterías en la industria del automóvil.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería metalúrgica. Director PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF AN ALLOY Pb-Sn-Ag, IMMERSSED IN AN ELECTROLYTE OF SULFURIC ACID AT A CONCENTRATION OF 0.5 M.

AUTHORS: MORENO JAIMES, Ana María y SOTO GAMBOA, Diana Carolina.*

KEY WORDS: Lead-acid batteries, alloy Pb-Sn-Ca-Ag, corrosion rate, the effect of temperature.**

The corrosion caused by the accelerated ion exchange process is one of the most important factors to study in the implementation of a grid on a automobile battery. The performance of these batteries is given by its ability to load and unload. Therefore the life of the grids which its operation is linked to both its composition and working conditions, such as cyclic temperature changes and anti-corrosive performance under the influence of electrolyte that is used to drive current (H₂SO₄). For all these reasons, in this research evaluated the effect of temperature to 25 ° C, 35 ° C and 45 ° C with immersion times of 0, 7 and 30 days for the use of a Pb-Sn-Ca-Ag alloy used in the manufacture of automobile battery grids at a concentration of 0.5 M sulfuric acid, using electrochemical techniques such as polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and Tafel extrapolation. According to the results obtained, the behavior of the speed of corrosion tests with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron spectroscopy (SEM) was analyzed corrosion products that arose during the process studied.

The results demonstrated that, the alloy Pb-Ca-Sn-Ag, is not optimal to create grids used in the manufacture of batteries in the automotive industry.

* Graduation Project.

** Physic quimics Engineering Faculty. Methalurgy School. Director PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

En la industria automotriz la vida útil de una batería va desde los 24 a los 36 meses (2 a 3 años), de acuerdo al uso que se le dé. Esta también se encuentra relacionada directamente con la calidad del sistema eléctrico del automóvil. Las baterías o acumuladores de plomo-ácido empleados en los automóviles necesitan de un mantenimiento mínimo con la finalidad de prever futuras y posibles fallas tanto a largo como a corto plazo, puesto que las baterías se encuentran constantemente bajo ciclos de temperatura y en continua degradación de sus rejillas (corrosión), ya que el electrolito que manejan dichas baterías es ácido sulfúrico, una solución altamente corrosiva. Es por esto que la industria automotriz ha tratado de crear nuevas aleaciones que permitan mejorar las propiedades anti corrosivas y mecánicas de las rejillas, aumentando de esta forma la vida útil de la batería sin disminuir la capacidad de funcionamiento de las mismas.

De acuerdo a lo mencionado, la realización de esta investigación es basada en el estudio de una nueva aleación de Pb-Sn-Ca-Ag bajo condiciones de inmersión en un electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una concentración de 0.5 M, evaluada desde 0, 7 y 30 días de inmersión a diferentes temperaturas tales como 25, 35 y 45°C. La finalidad de esta investigación está en función del aporte científico e industrial (industria automovilística), determinando el comportamiento electroquímico de dicha aleación bajo las condiciones especificadas, para la fabricación de rejillas de las baterías para automóviles, mediante el cálculo de la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas (resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica); además por medio de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía electrónica de barrido (SEM) se caracterizaron los productos de corrosión.

OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar electroquímicamente una aleación Pb-Sn-Ca-Ag inmersa en un electrolito de ácido sulfúrico a una concentración 0.5 M, a diferentes temperaturas. Para observar su aplicabilidad en la industria automotriz.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

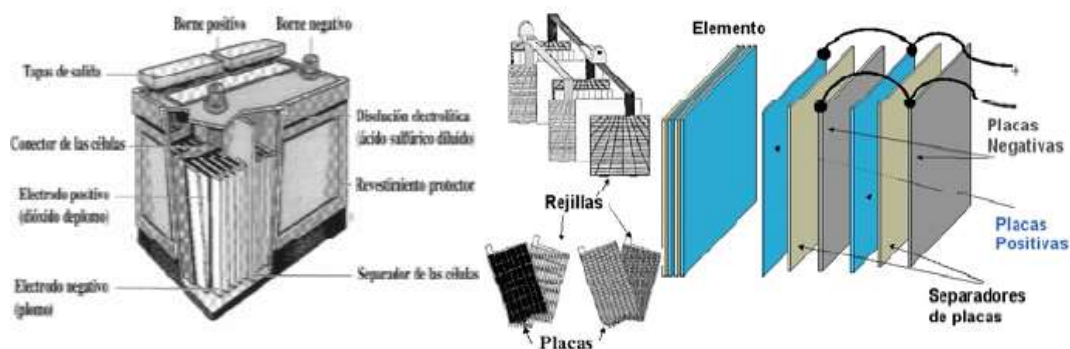
- Determinar la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, en solución de ácido sulfúrico a temperaturas de 25, 35, 45 °C, mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica, extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización.
- Identificar el daño superficial de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, causada por la solución de ácido sulfúrico a las condiciones de experimentación.
- Proponer los circuitos equivalentes que simulan la reacción entre la superficie de la aleación y la solución de ácido sulfúrico.

MARCO TEÓRICO

1.3. BATERÍA PLOMO-ÁCIDO.

Una batería es un dispositivo electroquímico que transforma energía química en energía eléctrica y viceversa. Una batería almacena energía eléctrica para el uso cuando es necesario. El proceso de transformación es reversible, lo que significa que la batería puede ser cargada y descargada varias centenas de veces [18]. El tipo de acumulador más usado en el presente, dado su bajo costo, es la batería de plomo-ácido sulfúrico con electrolito líquido como lo muestra la figura 1. En ella, los dos electrodos están hechos de plomo y el electrolito es una solución de agua destilada y ácido sulfúrico. Cuando la batería está cargada, el electrodo positivo tiene un depósito de dióxido de plomo y el negativo es plomo. Al descargarse, la reacción química que toma lugar hace que, tanto la placa positiva como la negativa, tengan un depósito de sulfato de plomo [19].

Figura 1. Esquema básico de una batería Plomo-ácido

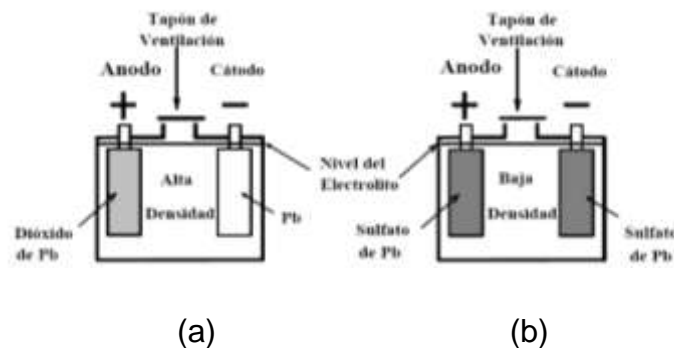


Fuente: Curso energía solar fotovoltaica y térmica [26]

Una batería es un dispositivo electroquímico que transforma energía química en energía eléctrica y viceversa. Una batería almacena energía eléctrica para el uso cuando es necesario. El proceso de transformación es reversible, lo que significa que la batería puede ser cargada y descargada varias centenas de veces [18]. El tipo de acumulador más usado en el presente, dado su bajo costo, es la batería de plomo-ácido sulfúrico con electrolito líquido. En ella, los dos electrodos están hechos de plomo y el electrolito es una solución de agua destilada y ácido sulfúrico. Cuando la batería está cargada, el electrodo positivo tiene un depósito de dióxido de plomo y el negativo es plomo. Al descargarse, la reacción química que toma lugar hace que, tanto la placa positiva como la negativa, tengan un depósito de sulfato de plomo. La figuras 2.a y 2.b ilustran estos dos estados [19].

Figuras:

2.a) Estado de carga de la batería 2. b) Estado de descarga de la batería



Fuente: Manual de baterías Bosch [18].

1.4. PROCESO DE CARGA Y DESCARGA DE LA BATERÍA DE PLOMO ÁCIDO.

- **Carga de la batería plomo-ácido**

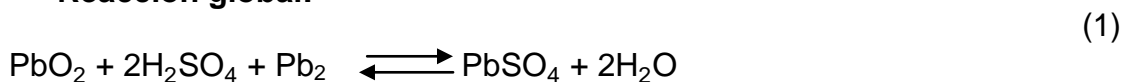
En la placa positiva, el Pb^{2+} del sulfato de plomo $PbSO_4$ entrega 2 electrones al cargador de baterías, pasando al estado de valencia Pb^{4+} . Los electrones liberados circulan hacia la placa negativa por el circuito exterior y se producen

las siguientes reacciones: a la placa positiva entran 2 electrones que reaccionan con el Pb^{2+} del sulfato de plomo $PbSO_4$, pasando desde el estado Pb^{2+} al estado neutro o estable Pb^0 . Por otro lado, el ion sulfato SO_4^{2-} se combina con dos iones de hidronio, produciendo una molécula de ácido sulfúrico que pasa al electrolito[20]. En la placa positiva, el plomo Pb^{2+} del sulfato de plomo entrega, por su parte, los dos electrones anteriores al cargador de baterías, pasando al estado de valencia Pb^{4+} para, posteriormente reaccionar con dos iones de oxígeno $2O^{2-}$ procedentes de la disociación del agua del electrolito, dando como resultado la molécula primitiva de bióxido de plomo PbO_2 , que se queda ya en la placa en su estado primitivo[20].

- **Descarga de la batería plomo-ácido.**

Cuando se cierra el circuito por medio del interruptor el plomo esponjoso de la placa negativa desprende 2 electrones y pasa al estado iónico Pb^{2+} , los electrones liberados circulan hacia la placa positiva por el circuito exterior, suministrando energía al consumo correspondiente. Una vez llegan a la placa positiva se combinan con el Pb^{4+} , pasando al estado Pb^{2+} que hay en ambas placas para formar el sulfato de plomo [20]. El O^{2-} que se desprende de la separación del dióxido de plomo se combinará con los iones H^+ que se formaron al disociarse el ácido sulfúrico dando lugar a moléculas de agua[20].

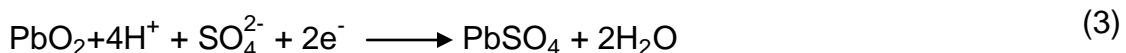
- **Reacción global:**



- **Reacción de oxidación:**



- **Reacción de reducción:**



Como un factor crucial en el rendimiento de la batería, el fenómeno de auto-descarga suele ser causado por sulfatación, puede imponer la reducción de la capacidad de la batería e incluso el fracaso de esta. Aunque el proceso de electrólisis del agua se produce sobre todo, durante el ciclo de carga / descarga de la batería en una celda, también puede ocurrir en el modo de circuito abierto a tasas más bajas. En muchas aplicaciones, las baterías son sometidas a períodos relativamente largos a circuito abierto a modo en espera de ser cargada o descargada. En estos casos la pérdida de agua por "electrólisis de auto-descarga", consiste en el desprendimiento de hidrógeno en las placas negativas y la evolución de oxígeno en los positivos, debido a esto se puede representar una parte importante de la pérdida total de agua en una celda de la batería [25].

1.5. ALEACIÓN DE PLOMO PARA LA FABRICACIÓN DE LAS REJILLAS DE LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO.

Por lo general, la aleación de plomo se utiliza ampliamente como el material de la rejilla de la batería de plomo-ácido, debido a su buen rendimiento contra la corrosión en una solución de ácido sulfúrico. Los buenos comportamientos de anticorrosión de la aleación de plomo se atribuyeron a la película pasiva sobre el sustrato del metal; esta película pasiva puede actuar como la barrera de iones entre el electrolito agresivo y el sustrato, por lo tanto permite disminuir la velocidad de corrosión [20]. Para el material de la rejilla, el requisito más importante es que la película anódica tenga buena conductividad, siendo esta la capa de corrosión existente entre el material activo y la rejilla; en la batería de plomo-ácido juega un papel de recolección y distribución de las corrientes, por lo tanto, el rendimiento de carga-descarga de la batería es determinado por la conductividad de la película a la corrosión. La operación de la batería de plomo-ácido pueden sufrir diferentes temperaturas en la práctica, el cambio de temperatura pueden afectar a la conductividad de la película a la corrosión en la superficie de rejilla, y por lo tanto, puede influir en el rendimiento de carga-

descarga de la batería de plomo-ácido [20]. Las películas pasivas formadas sobre la aleación de plomo en solución de ácido sulfúrico a diferencia de las películas pasivas en otras aleaciones, estas tienen tres características:

2. La película pasiva debe sustrato debe tener una buena protección teniendo en cuenta el entorno de funcionamiento de la rejilla en baterías de plomo-ácido [20].
3. La película pasiva también debe tener una buena propiedad conductora electrónica como película pasiva existente, entre el material activo y el sustrato. Una mejor conductividad electrónica de la película pasiva proporciona mejor carga-descarga lo que permite un mayor rendimiento en la batería [20].
4. Cuando la aleación de plomo es polarizada a un potencial positivo, se forma en primer lugar una película semipermeable de PbSO_4 , que sólo permite la difusión de H^+ , OH^- y H_2O , pero no la difusión de Pb^{2+} , y SO_4^{2-} , por lo tanto, impide la conducción electrónica a través de la interfaz rejilla/material activo conduciendo a la pérdida prematura de la capacidad de la batería de plomo-ácido [20].

2.4. FACTORES QUE AFECTAN A LA VIDA DE LA BATERÍA.

El tiempo de vida se puede expresar en términos de ciclos o de años, dependiendo del tipo de batería y de aplicación. La determinación con exactitud del tiempo de vida de una batería resulta muy difícil debido al gran número de variables involucradas. Sin embargo, su vida se puede maximizar teniendo en cuenta los siguientes factores [26].

- Temperatura de operación.

La temperatura de operación tiene importantes efectos en el tiempo de la vida de la batería. En general, cuando la temperatura aumenta 10°C las reacciones electroquímicas se doblan dando como resultado una disminución del 30 % de

su tiempo de vida. La operación a bajas temperaturas aumenta su tiempo de vida útil pero disminuye su capacidad, especialmente en baterías de plomo-ácido [26].

- Profundidad de descarga.

Si una batería se descarga demasiado se produce una pérdida de materia activa. En los sistemas fotovoltaicos bien dimensionados, la profundidad de descarga diaria promedio es baja, ya que la capacidad de la batería se dimensiona para proporcionar varios días de autonomía donde la profundidad diaria de descarga esta normalmente entre 10 al 20 % de la capacidad total[26].

- Sobrecarga.

La sobrecarga produce un gas en exceso y pérdida de electrolito. El gas acelera la erosión de la materia activa de las placas, reduciendo la vida de la batería. El excesivo calentamiento durante la sobrecarga acelera el proceso natural de la corrosión[26].

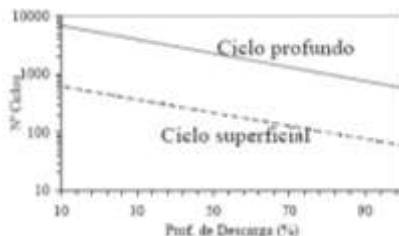
- Mantenimiento.

Cualquier componente del sistema durará más cuanto mayor sea su mantenimiento. En las baterías se debe vigilar que el nivel del electrolito sea el necesario, manteniendo su concentración y que las placas siempre se encuentren sumergidas en el electrolito[26].

- Plena carga.

Si las baterías de plomo-ácido se mantienen a estados de carga parciales durante mucho tiempo, se producen sulfatación y se puede perder permanentemente capacidad. Los cristales de sulfato pueden crecer y cortocircuitar las placas, en la figura 3 se muestra el efecto de la profundidad debido a los estados de carga de una batería plomo-ácido[26].

Figura 3: Efectos de la profundidad de descarga en el tiempo de vida.



Fuente: Manual teórico y práctico sobre los sistemas fotovoltaicos [19].

- Sulfatación.

Se observa que en la descarga de las baterías de plomo-ácido se forma un depósito de sulfato de plomo en ambas placas. Normalmente este depósito está constituido por pequeños cristales, que se descomponen fácilmente durante el proceso de carga. Si por el contrario, la batería ha sido descargada repetidas veces por debajo del mínimo especificado, es pobremente descargada, o permanece descargada por largo tiempo. El tamaño de los cristales crece, y sólo una parte de ellos interviene en el proceso de descarga. Esto se traduce en una disminución de la superficie activa del electrodo, disminuyendo la capacidad de almacenaje. Este fenómeno se lo conoce con el nombre de sulfatación de la batería. En lugares donde los períodos nublados son de larga duración las baterías pueden permanecer en estado de baja carga, por largo tiempo, produciendo la sulfatación de las placas. Una carga a régimen de corriente elevada puede disolver esta formación cristalina (proceso de equalización [26]).

2.5. CORROSIÓN EN LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO.

La corrosión de la rejilla de la placa positiva se ha convertido en un tema muy importante para el tiempo de vida de las baterías de plomo / ácido. Las investigaciones han implicado el estudio de los materiales de rejilla, el diseño de la geometría óptima de la rejilla, la evaluación de la corrosión durante los procesos de carga y descarga en la rejilla y el desarrollo de una prueba acelerada para la selección de materiales de rejilla utilizados en las

baterías de plomo / ácido. La placa positiva de la corrosión es la principal causa de fracaso en las baterías de plomo / ácido, pero de vez en cuando una corrosión anormal de terminales de la rejilla negativa es observada. La corrosión es debida a la presencia de H₂O en la superficie del plomo y por la difusión del oxígeno a través de la red cristalina, como se muestra a continuación [24]:



La corrosión de la rejilla es controlada por el transporte de oxígeno a través del interior de la capa (producto corrosión) y la morfología y la estructura de esta capa es importante para el funcionamiento cíclico [24].

Durante la carga potencioestática se formo una capa conductora de PbO₂ sobre la superficie del plomo. Las corrientes anódicas fueron aportadas por dos reacciones[24]:



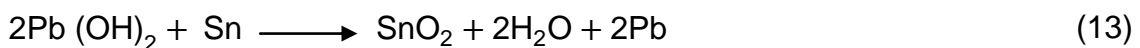
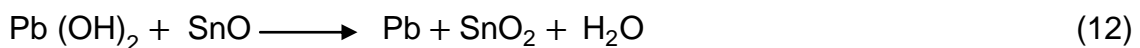
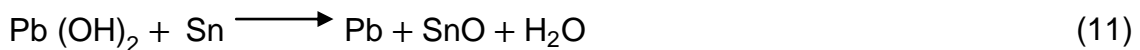
En las baterías de plomo-ácido, los procesos principales de envejecimiento, que llevan a la pérdida gradual del desempeño, y eventualmente hasta el final de su vida útil, son los siguientes [20]:

- La corrosión anódica (de las redes, placas, terminales).
- La degradación del material activo positivo y la pérdida de la adhesión a la red (desprendimiento).
- La formación irreversible de sulfato de plomo en la masa activa (cristalización, sulfatación).
- Corto-circuitos.

- Pérdida de agua.

2.6. EFECTOS DEL Sn, Ca, Ag EN EL MATERIAL DE LAS REJILLAS DE LA BATERÍA PLOMO-ÁCIDO

Se sabe que las propiedades de las rejillas de baterías son altamente dependientes del contenido de elementos aleantes en el material. En este contexto, se ha estudiado los efectos de las adiciones en la aleación para una amplia gama de composiciones de aleaciones [20], por ejemplo estudios recientes han demostrado que las aleaciones de plomo-estaño en baterías de plomo poseen buenas propiedades de protección en cuanto a la pérdida de capacidad prematura en condiciones de descarga profunda, esto se atribuye a la formación de una capa de óxido mal conductor entre la rejilla y la masa activa, que ha sido identificado como el monóxido de plomo tetragonal α -PbO. La formación de α -PbO es inducida por la presencia de una capa de sulfato de plomo que actúa como una membrana semipermeable y aumenta el pH local en la interfase rejilla / plomo a un valor cercano a 9 entonces, el PbO crece en la capa por un proceso de difusión en estado sólido de aniones de oxígeno y a través de la capa [27], otra de las atribuciones de estaño en las aleaciones de plomo es que dependiendo de su porcentaje en peso en la aleación puede retrasar la velocidad de corrosión y promover el crecimiento de una capa pasiva compacta [16]. El estaño afecta a la oxidación de la superficie de la rejilla por las reacciones siguientes [27]:

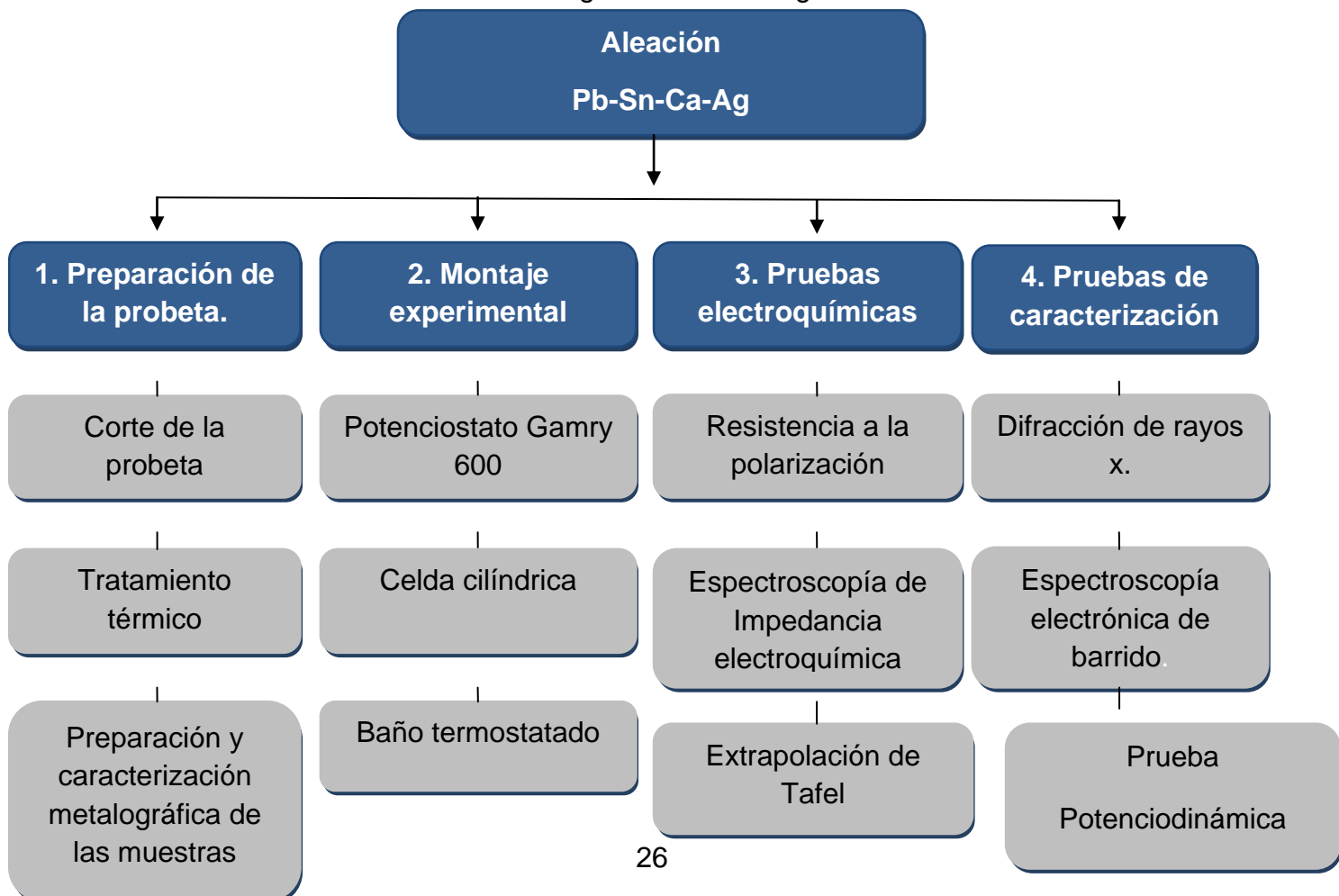


Por otro lado el calcio se adiciona para mejorar las propiedades anticorrosivas y el mejoramiento de las propiedades mecánicas de la rejilla de la batería [26]. La adición de plata puede mejorar tanto la estabilidad a la corrosión y la resistencia a la fluencia en particular a temperatura elevada, e incluso a una concentración relativamente baja en porcentaje de peso de 0,01 a 0,1 [24]. Este aleante aumenta las propiedades mecánicas en estado de envejecimiento de las aleaciones de plomo-calcio, y con base a su distribución dentro de la estructura de la rejilla, puede aumentar la resistencia a la fluencia o resistencia a la corrosión[27].

METODOLOGÍA

Para el desarrollo óptimo de la investigación, se llevó a cabo la siguiente metodología que describe con detalle los pasos de los procedimientos realizados durante cada ensayo, junto con sus materiales, equipos y reactivos.

Figura 4: Metodología



Fuente: Autores

3.1. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

El Grupo G.I.C (Grupo de Investigación en Corrosión) proporcionó tanto los reactivos como (ácido sulfúrico) y los materiales como lo son la celda, electrodos y demás equipos.

3.1.1. Corte de las probetas

Se cortaron 30 muestras de tal manera que cada probeta obtuvo un espesor de 3 mm y un diámetro de 35 mm.

3.1.2. Tratamiento térmico

Se realizó un normalizado, en el cual se llevó a la aleación Pb-Sn-Ca-Ag al horno a una temperatura de 150°C durante 6 horas y finalmente se enfrió al aire libre, con la finalidad de eliminar cualquier tipo de envejecido que estas hayan podido sufrir mientras se encontraban guardadas.

3.1.3. Preparación y Caracterización metalográfica de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag

Bajo la norma ASTM G1 se realizó la preparación de las probetas a utilizar durante los ensayos electroquímicos, desbastando las probetas con papel de desbaste N°80,120, 220, 360,400 y 600. Las probetas finalmente se secaron y fueron puestas en inmersión de 7 y 30 días (3 probetas en cada recipiente) a un volumen constante de 500 ml de H₂SO₄a 0.5M.

Figura 5. Probeta de trabajo



Fuente: autores

Para la caracterización de la aleación, se determinó que el ataque que se debe realizar para las aleaciones de plomo se efectúa con una solución compuesta de 25 ml de ácido acético glacial y 25 ml de peróxido de hidrogeno al 30 %, el tiempo del ataque fue de 5 segundos y para la detención del ataque se usó una solución de ácido nítrico al 75% (en inmersión) y posteriormente un lavado con agua, la norma utilizada para la preparación de las muestras fue la ASTM E3.

3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

Se realizó el montaje en una celda cilíndrica con 3 electrodos:

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl,
- Electrodo de trabajo: Aleación Pb-Sn-Ca-Ag
- Electrodo auxiliar: Grafito de alta pureza

Para las pruebas electroquímicas se utilizó un potenciostato Gamry 600, además para los ensayos electroquímicos que se realizaron a 35 y 45°C, se utilizó un baño termostataado Haake-N6. (Todos los equipos e instrumentos necesarios para las pruebas electroquímicas fueron proporcionados por el G.I.C de la universidad industrial de Santander, y se pueden observa en el anexo A). El montaje de la celda para las pruebas electroquímicas se muestra a continuación:

Figuras:

6.a) Montaje Experimental 6.b)Potenciostato Gamry 600



(a)

(b)

Fuente: Autores

3.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

- **Variables y condiciones**

Tabla 1. Variables del Proyecto para el análisis de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.

VARIABLES	CONDICIÓN
Temperatura	25, 35 y 45 °C
Tiempo de exposición en el electrolito	0 (de 1 a 4 horas de exposición), 7 y 30 días

Fuente: Autores

Por medio de un paquete estadístico se obtuvo un modelo experimental de 2^3 donde:

- 3: es el número de condiciones cambiantes.
- 2: es el número de variables.

Para un subtotal de 9 ensayos. En el paquete estadístico determinó como punto mínimo (-1.0), como punto central (0) y finalmente como punto máximo (1.0), teniendo en cuenta para el tiempo de inmersión punto mínimo, central y máximo 0,7 y 30 días y para la temperatura de igual manera 25, 35 y 45 °C.

Tabla 2. Modelamiento de experimento por un paquete estadístico

Factores	Bajo	Alto	Niveles
Temperatura	-1,0	1,0	3
Tiempo de Inmersión	-1,0	1,0	3

Fuente: Autores

Figura 7. Ventana de la tabla de modelamiento de experimentos

<p>Mixture Design Attributes Design class: Multilevel Factorial File name: D:\INFORMACIÓN\Proyectos Pregrado y otros\Diana y Ana\análisis estadístico.sfx Base Design Number of experimental factors: 2 Number of blocks: 1 Number of responses: 1 Number of runs: 9 Error degrees of freedom: 3 Randomized: No</p>

Fuente: Autores

Tabla 3 Técnicas electroquímicas.

TÉCNICA	NORMA	CONDICIONES
Resistencia a la polarización (Rp)	ASTM G 59-97	Inicial E(v): -0.02 Final E (v): 0.02 Área: 1 cm ² Velocidad de barrido: 0.125 mV/s
Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	ASTM G 106	Frecuencia inicial: 0.005/0.05 Hz Frecuencia final:20,000/100,000Hz Amplitud: 10 mV
Prueba Potenciodinámica.	ASTM G 5	Potencial inicial: -500 mV Potencial final: 1,800 mV Velocidad de barrido: 0.16 mV/s
Técnica de polarización de Tafel	ASTM G 5	Potencial inicial: -500 mV Potencial final: 1,800 mV Velocidad de barrido: 2.5 mV/s Ciclos: 0.5

Fuente: Autores

Las condiciones para cada una de las pruebas electroquímicas fueron determinadas por medio de pruebas preliminares, realizadas al iniciar la ejecución del proyecto junto con la complementación de diferentes fuentes bibliográficas.

3.4. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

3.5.

Tabla 4. Pruebas de caracterización.

PRUEBAS	FINALIDAD
Difracción de rayos X (DRX).	Se obtuvieron las fases presentes en la película de óxido que se formó sobre la superficie de las probetas.
Microscopía electrónica de barrido (SEM).	Se obtuvo la morfología de la película anódica formada en la superficie de la aleación.

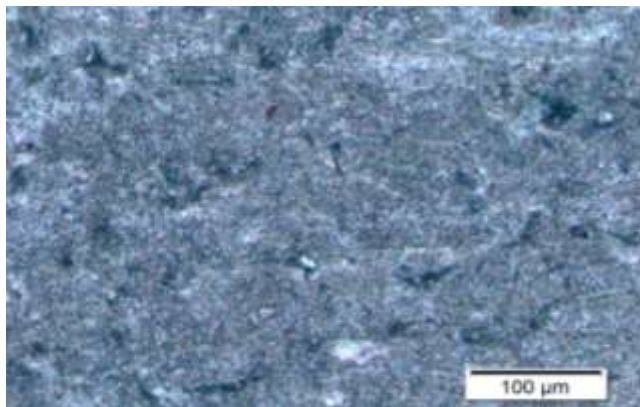
Fuente: Autores

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS METALOGRAFICO

En la micrografía obtenida de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag como se muestra en la figura 6, se observó una matriz de plomo (ver tabla 5), denotada con una color grisáceo, de igual manera se mostraron pequeños granos definidos de color blanco que representan al estaño y precipitados del mismo junto con precipitados de calcio y plata, después del tratamiento térmico de normalizado, probablemente se formó un producto eutéctico, típico de un enfriamiento lento en el aire como el que tuvo la aleación estudiada después del tratamiento térmico de normalizado. Esto se debe a que las velocidades de enfriamiento durante la solidificación no corresponden a las condiciones de equilibrio termodinámico, entonces las velocidades de las reacciones posiblemente bajan y se puede encontrar este producto eutéctico que se revela de un color negro en la micrografía, este efecto también se debe a que el material posee diferentes elementos aleantes.

Figura 8. Micrografía (X200) de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag



Fuente: Autores

Tabla 5. Composición de la aleación

COMPOSICIÓN	PORCENTAJE (%)
Plomo (Pb)	99.125
Estaño(Sn)	0.75
Calcio (Ca)	0.065
Plata (Ag)	0.06

Fuente: Empresa de baterías.

4.2. DIFRACCION DE RAYOS DRX: ANÁLISIS DE LA CAPA DE CORROSIÓN

Según el informe del laboratorio de Difracción de rayos X de la universidad industrial de Santander las fases cristalinas que se presentan en la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, se muestran en las tablas 6 y 7.

Tabla 6: Difracción de rayos X para 7 días de inmersión.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	010-75-6774	Anglesita
	Pb	000-04-0686	Plomo

Fuente: laboratorio de difracción de rayos x de la Universidad Industrial De Santander

Tabla 7: Difracción de rayos X para 30 días de inmersión.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	010-75-6774	Anglesita
	Pb	010-71-6511	Plomo
	Sn O ₂	010-71-5330	Oxido de Estaño
	Pb ₄ O ₃ S O ₄ · H ₂ O	000-06-0282	Sulfato óxido de Plomo hidratado
	Ca (OH) ₂	010-70-6447	Portlandita
	Ca ₃ Ag ₅	030-66-0058	Plata Calcio
	Pb O · x H ₂ O	000-22-0665	Oxido de Plomo hidratado
	S ₆	010-72-2402	Azufre
	Ca Sn (OH) ₆	000-09-0030	Burtita
	Ca S O ₄ · x H ₂ O	000-21-0167	Sulfato de Calcio hidratado
	Sn O ₂	010-75-9497	Oxido de Estaño

Fuente: Laboratorio de difracción de rayos x de la Universidad Industrial De Santander

Con base a los resultados y el análisis del informe del estudio de difracción de rayos x, se pudo llegar a interpretar los componentes de la capa anódica para cada tiempo de inmersión. Para 7 días como se puede observar en la tabla 6 la capa que se forma en la superficie del material está compuesta por PbSO₄, para 30 días de inmersión la película anódica es una mezcla de PbSO₄, PbO y SnO₂ ver en la tabla 7, donde se observan más fases, pero estas no fueron consideradas puesto que estas fases no son predominantes en los compuestos pasivos de las relaciones de plomo, además la estabilidad de algunos de estos compuestos fueron analizadas con diagramas de Pourbaix simulados en el programa HYDRA (ver anexo E), además la composición de la capa anódica fue verificada con microscopía electrónica de barrido (ver numeral 4.3), por ello no se tuvieron en cuenta en el análisis de impedancia electroquímica, estas fases fueron:

- CaSn(OH)₆
- CaSO₄·H₂O
- S₆
- Ca₃Ag₅
- Ca(OH)₂

Otra razón por la cual no fueron consideradas las fases donde está presente el calcio es que según lo informado por E. Rocca [27] el calcio sólo se agrega

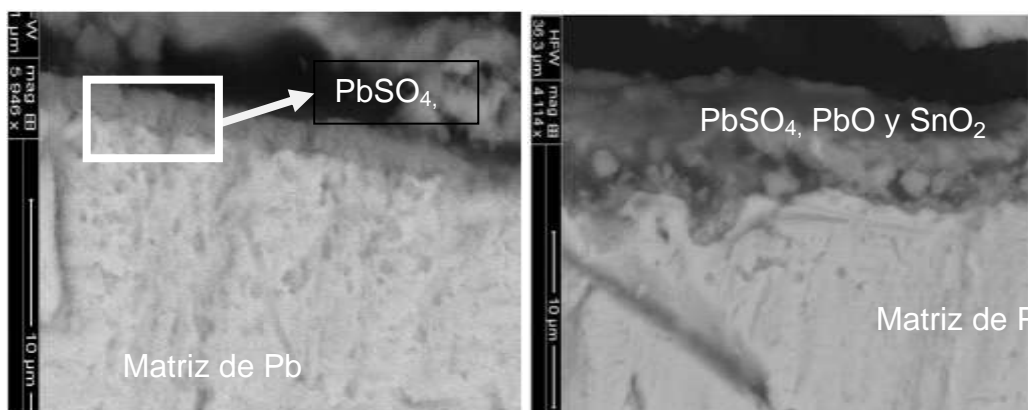
para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de plomo y no tiene influencia electroquímica [27].

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM.

En las figuras 9-a y 9-b se muestran los resultados del estudio de microscopia electrónica de barrido, en el cual se puede observar la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, en la figura 9-a se muestra la capa formada para 7 días de inmersión, esta capa como lo muestra la tabla 6 está conformada por cristales de sulfato de plomo $PbSO_4$, la cual tiene un espesor que está en un rango de 1 a 1.4 micras, además se puede observar que se encuentra uniformemente distribuida por toda la superficie del metal. En la figura 9-b se observa la capa anódica formada a los 30 días de inmersión, corroborado el análisis de DRX (numeral 4.2), el cual menciona que existe una película que corresponde a la mezcla de $PbSO_4$, PbO y SnO_2 , la cual debido a su continuo engrosamiento posee una morfología porosa y tiene un espesor más grande (como se puede observar en el anexo F) que el obtenido a los 7 días de inmersión, esto es producto a que el sulfato posee una estructura diferente a la de los óxidos. El estudio de microscopía electrónica de barrido confirma las fases presentes en la capa final de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, ver anexo F.

Figuras:

9. a)SEM para 7 días de inmersión y 45°C. 9 b)SEM para 30 días de inmersión y 45°C.



Fuente: laboratorio de microscopia, Universidad Industrial de Santander

4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIE)

Por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, se analizó las capas de óxido formadas en la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, además de la estabilidad de estos óxidos y su respectiva cinética.

4.4.1. DIAGRAMAS DE BODE

4.4.1.1. Diagramas de Bode: impedancia.

En los diagrama de Bode de impedancia se puede apreciar que para todos los tiempos de inmersión y para cada una de las temperaturas, dos constantes de tiempo o dos valores diferentes de pendientes pueden estar asociadas con la cinética de la corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag en solución de ácido sulfúrico 0.5 M. Cada una de estas pendientes está relacionada con las interfases que compone la cinética de esta aleación; la primera pendiente esta relacionada con la interfase entre la doble capa electroquímica, y la segunda pendiente esta relacionada con la interfase de la capa que se forma en la superficie del metal. Para 0 días de inmersión (ver figura 10) los valores de impedancia se encuentran entre 40 y 500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, estos valores poseen una alta diferencia con las curvas obtenidas a 7 días de inmersión (ver figura 11) en donde la impedancia se encuentran entre 2300 y 3000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, demostrando que para estas condiciones específicas la capa de óxido formada es muy estable termodinámicamente, además de ser posiblemente compacta y con buenas propiedades protectoras.

Entre 0 y 7 días la capa que se forma en la superficie de la aleación corresponde al PbSO_4 , es por ello que la diferencia entre los valores de impedancia obtenidos para 0 y 7 días es muy grande, ya que a 0 días de inmersión comienza la nucleación del PbSO_4 , pero este no alcanza a formar una capa compacta y uniforme en la superficie del metal, por lo tanto a medida

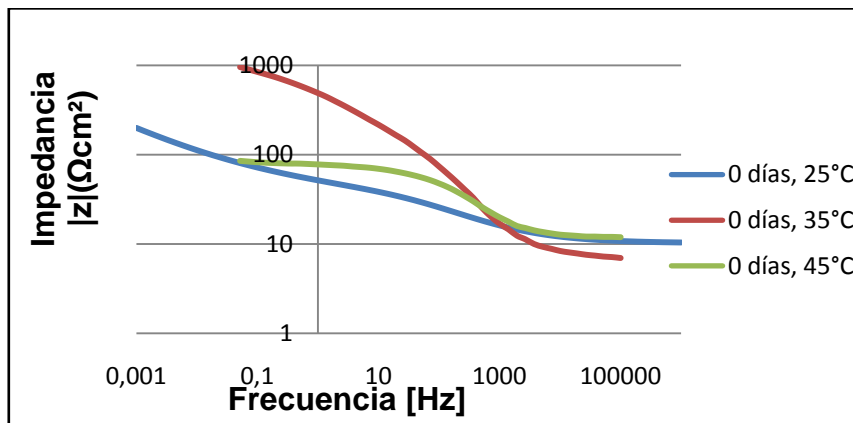
que transcurre el tiempo de inmersión en el electrolito, la nucleación de los cristales de PbSO_4 se aumenta hasta formar una capa que aísla la solución de la superficie del metal; además se puede notar que para 7 días de inmersión, las curvas del gráfico de Bode están muy cercanas y con valores muy próximos de impedancia, por lo tanto la temperatura no tiene un efecto significativo a estas condiciones, puesto que la capa de PbSO_4 actúa como una barrera entre el electrolito y la superficie del metal.

Para 30 días de inmersión los valores de impedancia para cada temperatura de nuevo decrecen (ver figura 12), indicando una disminución en la resistencia a la corrosión. Este comportamiento de la disminución de la pérdida de las propiedades protectoras de la capa formada en la superficie de la aleación se debe a que las aleaciones de Pb-Sn sufren picaduras debido principalmente a la corrosión intergranular causadas por el estaño contenido en la aleación, lo que evita mantener constante la pasivación. Sn (II) y Sn (IV), disminuyen a lo largo de los bordes de grano de los productos pasivos, tales como PbSO_4 y PbO , mientras que algunos iones de Sn (II) se precipitan en la red de PbO . Esta inclusión de Sn aumenta la sensibilidad a las picaduras de las capas pasivas, que conduce a peores habilidades anticorrosivas [16] [27] [16]. Además de que Sn (II) puede aumentar las picaduras por unidad de superficie de las capas de corrosión, el líquido entre los vacíos de PbO es el principal transportador de iones, lo que mejora aún más el proceso de corrosión; como resultado del aumento de transporte tanto de iones como de electrones produciendo una mejor conductividad de la película [27] [27].

Sin embargo, según lo enunciado por Jing Xua [16] las aleaciones Pb-Sn tienen buenas propiedades anticorrosivas, aunque se produce después picaduras a las compactas capas pasivas. Una vez que se inicia picaduras, el ácido sulfúrico, que actúa como un electrolito, se infiltra en las capas protectoras y promueve la reacción electroquímica en calidad de la llamada auto-catálisis [16]. Además, para poder estudiar este comportamiento se debe tener en cuenta que el rompimiento de la película anódica se debe al efecto de

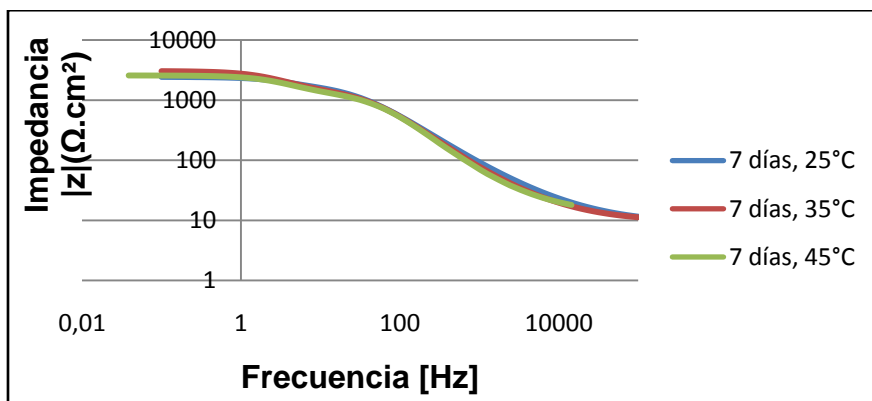
hinchamiento en el material debido al crecimiento intergranular de los productos de corrosión que da lugar a un aparente “crecimiento de rejillas” en servicio; debido a que la resistencia a la fluencia está estrechamente correlacionada con el crecimiento de la rejilla, este crecimiento de espesor de los productos de corrosión producen constantes cambios estructurales que promueven a la destrucción de la capa pasiva [24]. Entonces a pesar que la probeta sometida a 30 días de inmersión tuvo un tiempo más prolongado para la estabilidad de la película anódica formada, la tendencia a las picaduras debido a la adición de estaño, y el aumento de espesor de los productos de corrosión contribuyen al rompimiento de la capa pasiva compacta formada, disminuyendo la resistencia a la corrosión de la película.

Figura 10. Diagrama de Bode: impedancia, para 0 días de inmersión



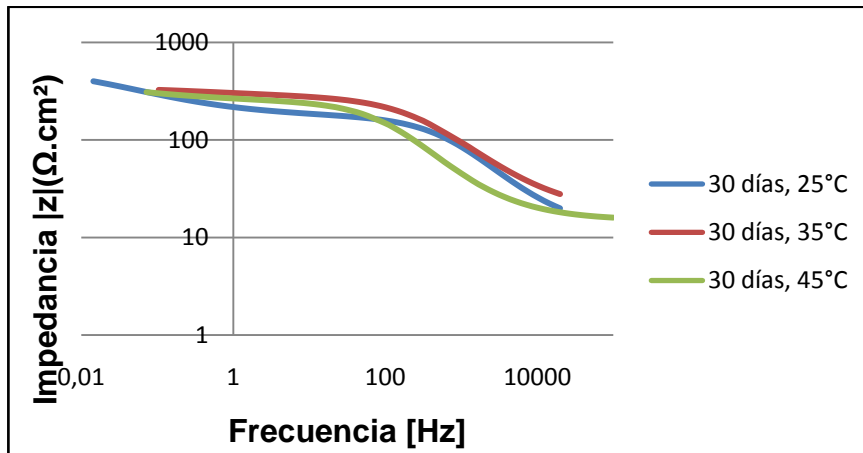
Fuente: Autores

Figura 11. Diagrama de Bode: impedancia, para 7 días de inmersión



Fuente: Autores

Figura 12. Diagrama de Bode: impedancia, para 30 días de inmersión

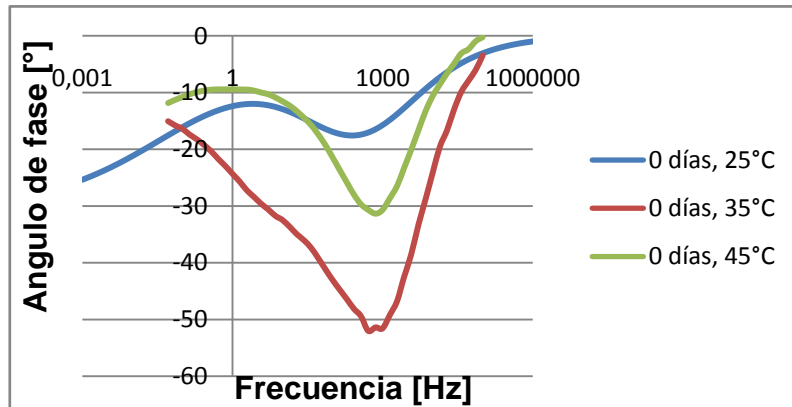


Fuente: Autores

4.4.1.2. Diagramadas de Bode: ángulo de fase

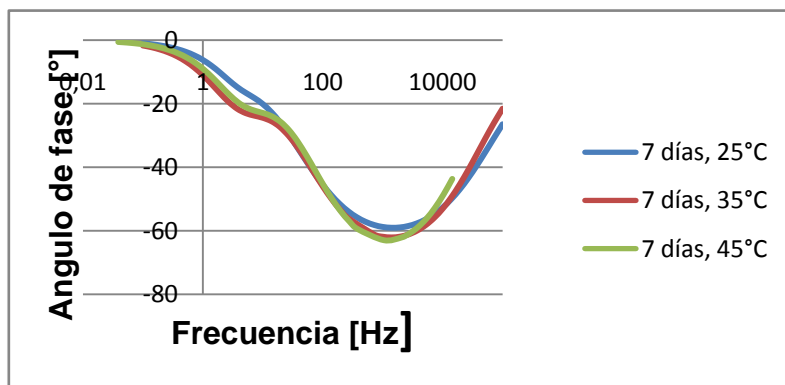
En las gráficas de Bode de ángulo de fase se puede notar que para cero días de inmersión (figura 13) el mayor ángulo se encuentra para la temperatura de 35°C, a esta temperatura es muy posible que la formación de una capa de sulfato de plomo sobre la superficie sea más estable; para 7 días de inmersión (figura 14) los ángulos obtenidos para cada temperatura equivalen a un valor próximo a 60°, lo cual indica que para este tiempo de inmersión la capa de sulfato de plomo es posiblemente muy compacta y adherente, para la cual la temperatura no tiene un efecto significativo sobre la velocidad de corrosión del metal, y finalmente a 30 días (figura 15) , los valores de los ángulos se encuentran entre 35 y 40°, existiendo una caída del valor, lo cual se puede traducir como una disminución de las propiedades protectoras de la película anódica, esta disminución de la resistencia a la corrosión por parte de la capa formada sobre la superficie del metal se debe a lo anteriormente discutido en el numeral 4.4.1.1.

Figura 13. Diagrama de Bode: ángulo de fase, para 0 días de inmersión



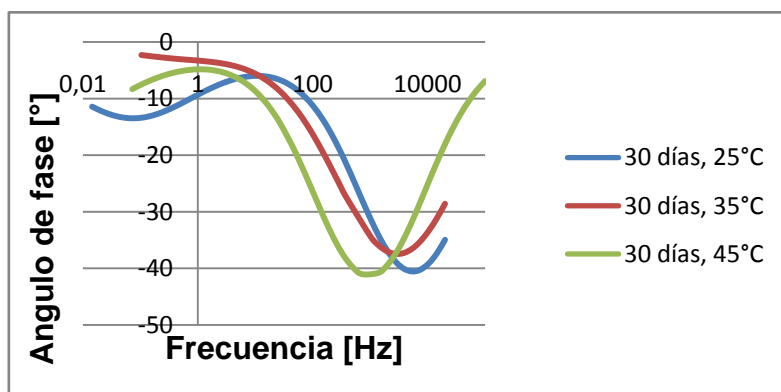
Fuente: Autores

Figura 14. Diagrama de Bode: Angulo de fase, para 7 días de inmersión



Fuente: Autores

Figura 15. Diagrama de Bode: Angulo de fase, para 30 días de inmersión



Fuente: Autores

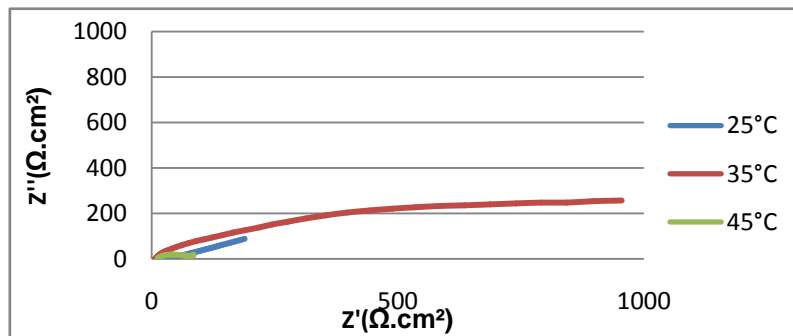
4.4.2. DIAGRAMAS DE NYQUIST

Se puede observar en las gráficas de Nyquist que para 0 días de inmersión (figura 16) la mejor respuesta a la corrosión corresponde a una temperatura de 35 °C, en donde se puede apreciar un gran diámetro del domo en comparación a los domos de las temperaturas de 25°C y 45°C, esto proporciona información de que no solo a este tiempo de inmersión se tiene el valor de impedancia más alto, sino que posee una mayor resistencia a la transferencia de carga, permitiendo una disminución en la velocidad de corrosión; para las temperaturas de 25° y 45°C los domos son mucho más pequeños, en donde el valor de la impedancia es mayor para la temperatura de 45° en comparación con el de 25°C, pero esta diferencia es muy pequeña, lo que indica el aumento en la velocidad de corrosión, y una pérdida en las propiedades protectoras y eléctricas de la capa de sulfato de plomo formada.

Para 7 días de inmersión (figura 17) el comportamiento de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag es similar en donde el mejor comportamiento se presenta a una temperatura de 35°, seguido de 25° y 45° respectivamente, a pesar de que el comportamiento es similar se puede apreciar que los diámetros y las alturas de estos domos en comparación a los de 0 días de inmersión son mucho más grandes, y con valores más altos que los obtenidos en las curvas de la figura 17, lo que indica que la respuesta a la corrosión es mejor a los 7 días de inmersión; esto se debe a que con este tiempo de inmersión la capa producto de la corrosión, es decir $PbSO_4$ es más estable y compacta que a cero días en donde comienza la nucleación de los cristales para la formación de la película. De este estudio también se puede identificar que a pesar que el comportamiento es igual al de cero días de inmersión, las curvas de cada una de las temperaturas a 7 días de inmersión están muy cercanas y con valores muy aproximados indicando que, a todas las temperaturas, esta capa de sulfato de plomo formada por el proceso de corrosión es muy estable.

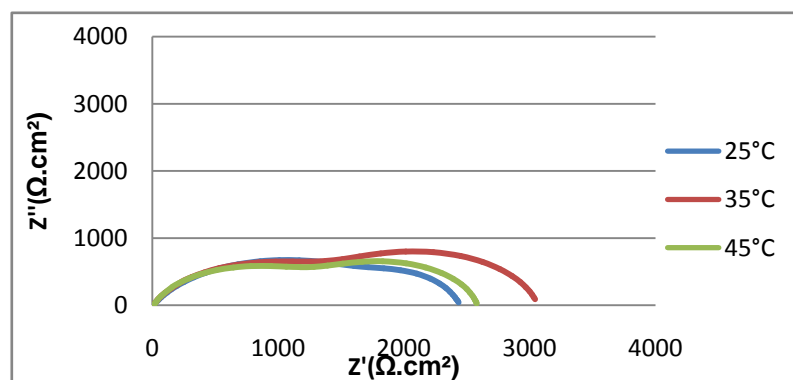
Los valores de impedancia indican cambios de estado constante en la película o superficie del electrodo con el tiempo de inmersión. Esto puede atribuirse al progresivo engrosamiento de una capa de sulfato de plomo nucleada en la superficie del electrodo. Después de la acumulación inicial de la capa de PbSO_4 , la reacción continua entre los cristales de este sulfato, y cuando la capa es suficientemente gruesa el diámetro del semicírculo de alta frecuencia se hace muy grande y el electrodo tiende a estar aislado de la solución electrolítica volviéndose más gruesa e impermeable a los iones [24].

Figura 16. Diagrama de Nyquist: para 0 días de inmersión



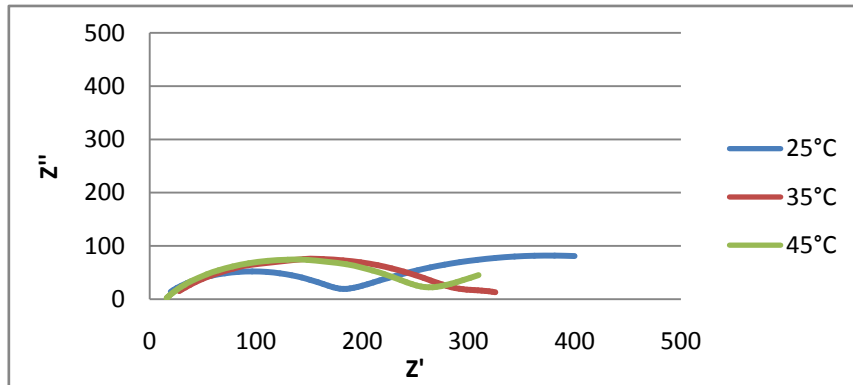
Fuente: Autores

Figura 17. Diagrama de Nyquist: para 7 días de inmersión



Fuente: Autores

Figura 18. Diagrama de Nyquist: para 7 días de inmersión



Fuente: Autores

Para 30 días de inmersión (figura 18) el comportamiento es similar al evaluado para 7 días de inmersión; pero los valores de los diámetros de los domos disminuyeron en tamaño, siendo esta una indicación de la pérdida de las propiedades eléctricas y protectoras de los óxidos formados y en general de la película anódica; esta disminución se atribuye a la formación PbO y SnO_2 , (a partir de la capa de $PbSO_4$), por lo tanto la película anódica es una capa porosa compuesta de una mezcla entre $PbSO_4$, PbO y SnO_2 , la cual por su diferente estructura a la del sulfato de plomo produce esfuerzos, por consiguiente eso lleva al agrietamiento de la película anódica. Además se debe tener en cuenta que el SnO_2 le proporciona a la capa anódica mayor conductividad y esto equivale a un aumento en la velocidad de corrosión de la aleación, este proceso de la cinética de la formación de las capas productos de la corrosión, además esta pérdida en la capacidad protectora de la película también se atribuye al análisis mencionado anteriormente en las gráficas de Bode (numeral 4.4.1), el cual menciona que las aleaciones de Pb-Sn son muy susceptibles a las picaduras, y esto produce que la capa pasiva no sea estable. Otro aspecto que se puede analizar en la impedancia es la temperatura que está ligado con el comportamiento cinético, en donde los resultados muestran que para 7 días de inmersión, la capa de sulfato de plomo formada es tan compacta que la temperatura no tiene un efecto significativo, demostrando

buenas propiedades protectoras para cada temperatura, y para 30 días en el rango de 35 y 45 °C , la capa anódica muestra una mayor estabilidad, lo que indico que estas temperaturas permiten la formación de óxidos más estables.

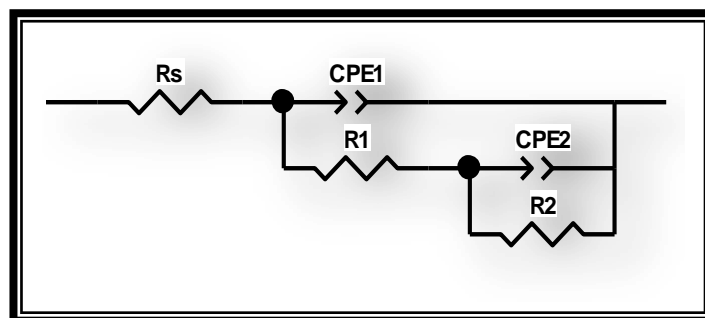
4.4.3. CIRCUITO EQUIVALENTE SIMULADO POR EL SOFTWARE Z-VIEW

Después de una extensa revisión bibliográfica, los resultados obtenidos, de DRX, SEM, las curvas de Bode y Nyquist, demuestran que existen dos tipos de circuitos equivalentes que explican el comportamiento cinético de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag y la obtención e identificación de las interfases presentes en el mecanismo de pasivación. Además, estos dos circuitos fueron necesarios ya que según Wislei R. Osório [26], las adiciones de estaño entre 0,03 y 1.5 % en peso tiene un papel complejo en la cinética de las tasas de formación, pasivación y el crecimiento de las capas anódicas [26], además se debe tener en cuenta que la presencia de calcio y plata aumentan este nivel de complejidad.

Las figuras 19 y 20 muestran el circuito equivalente para cada uno de los sistemas analizados.

- Circuito equivalente para 0 y 7 días de inmersión:

Figura 19. Circuito equivalente para 0 y 7 días de inmersión, simulado por Zview



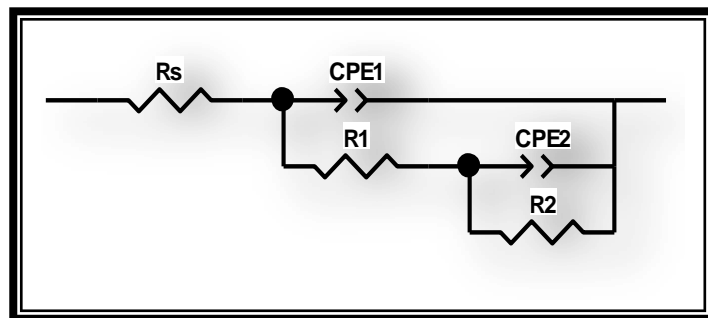
Fuente: Autores

En donde la interpretación de los componentes físicos del circuito equivalente propuesto en esta investigación y derivado de anteriores estudios sobre aleaciones similares son:

- R_s : Resistencia del electrolito.
- CPE1: Capacitancia asociada a la doble capa eléctrica.
- R_1 : Resistencia asociada a la transferencia de carga.
- CPE2: Capacitancia asociada a la interfase del sulfato de plomo
- R_2 : Resistencia asociada al elemento CPE2.

➤ Circuito equivalente para 30 días de inmersión:

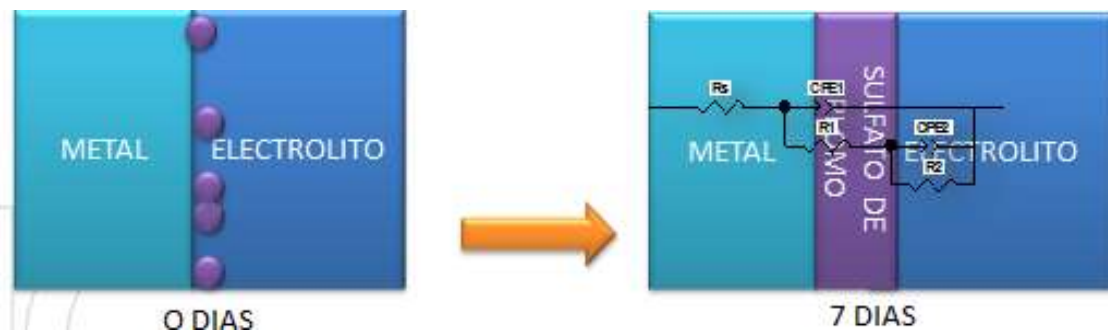
Figura 20. Circuito equivalente para 30 días de inmersión, simulado por Zview



Fuente: Autores

- R_s : Resistencia del electrolito.
- CPE1: Capacitancia asociada a la doble capa eléctrica.
- R_1 : Resistencia asociada a la transferencia de carga.
- CPE2: Capacitancia asociada a la película anódica ($PbSO_4$, $PbOySnO_2$).
- R_2 : Resistencia asociada al elemento CPE2.

Figura 21: Formación de la capa anódica para 0 y 7 días de inmersión



Fuente: Autores

Figura 22: Formación de la capa anódica para 30 días de inmersión



Fuente: autores

De los análisis obtenidos se puede explicar la cinética de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, a continuación:

Para 0 y 7 días el primer elemento identificado en el circuito propuesto es R_s , el cual representa la resistencia de la solución (ácido sulfúrico 0.5 M), seguido de la primera capacitancia $CPE1$ y su respectiva resistencia $R1$, que corresponde a la reacción que se da en el interior de los poros del $PbSO_4$, y la segunda capacitancia $CPE2$, con su resistencia asociada $R2$, que corresponde a la interfase sulfato de plomo-metal. Finalmente para los 30 días de inmersión los elementos físicos del circuito cambian ya que para esta condición la doble capa será considerada como la mezcla de $PbSO_4$, PbO y SnO_2 . Las figuras 20 y 21 muestran la formación de la capa anódica para cada uno de los sistemas.

El mecanismo de formación de esta estructura de dos capas para este tipo de las aleaciones ha sido descrito por Pavlov et al[24].

Cuando la superficie del electrodo está densamente cubierta con cristales de $PbSO_4$, el tamaño de los espacios entre estos cristales se convierte en

proporción con el diámetro de los iones en solución. En este caso, los poros son penetrados por los iones con radios iónicos pequeño. Los iones de H^+ y OH^- tienen radios pequeños, mientras que los iones de SO_4^{2-} son relativamente grandes, por lo tanto su difusión en la capa $PbSO_4$, es difícil; así, el acceso de los iones de SO_4^{2-} en los poros se suprime o se elimina, y la electro-neutralización de los iones cargados positivamente allí se consigue por los iones de OH^- , es decir, los iones de agua en los poros se disocia con iones H^+ que migran a la mayor parte de la solución y los iones OH^- permanecen en los poros [24][16][16][27].

La solución en los poros de la capa $PbSO_4$ por lo tanto se convierte en electro-neutral a pH alto y la capa de $PbSO_4$ se transforma en una membrana selectiva de iones. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix, cuando los valores de pH llegan a la región neutra o ligeramente alcalina, la precipitación de PbO comienza, comportamiento que explica el circuito a los 30 días. La capa de óxido interior (PbO , $x = 1:7$) tiene propiedades semiconductoras y la conductividad de la capa de óxido interior depende del valor de x [24], la capa de PbO crece por un proceso de difusión en estado sólido de aniones de oxígeno O^{2-} a través de la capa [16]. Debido a la presencia del estaño la capa pasiva que se forma entre sulfato de plomo y el metal se compone principalmente de una mezcla porosa de $PbSO_4$, PbO y SnO_2 como se decía anteriormente, además la resistencia de la capa interna se mejora con adiciones de Ag [24], lo que proporciona una película anódica más compacta causando un aumento en la resistencia a la corrosión de la aleación [24].

La plata tiene un efecto significativo en el comportamiento cinético de este tipo de aleación, ya que este aleante inhibe la oxidación de $PbSO_4$, a PbO el efecto inhibitor es proporcional al contenido de plata. Los resultados de diferentes investigaciones sugieren que la adición de plata a las aleaciones modifica la barrera de energía de la formación PbO , mejorando así la

estabilidad a la corrosión anódica [24], es por ello que la formación de PbO en la capa anódica lleva más tiempo en iniciar su formación en comparación con otras aleaciones.

Las fases de cada una de las capas fueron encontradas por el análisis de difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido (ver numeral 4.2 y 4.3). Por medio de las curvas obtenidas de Bode y Nyquist, y la simulación de los circuitos en el software Z-view, se obtuvieron los siguientes valores resumidos en la tabla 8 (Los circuitos equivalente para cada uno de los sistemas se encuentran en el anexo D)

Tabla8. Valores de los elementos del circuito propuesto para la aleación Pb-Sn-Ca-Ag en solución de ácido sulfúrico 0.5 M.

DIAS DE INMERSION	T °C	CPE 1			CPE 2			
		RS $\Omega \cdot \text{cm}^2$	η	CPE1-T	R1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	η	CPE2-T	R2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
0	25°	10,23	0,51	0,00118	31,85	0,33	0,0298	237
	35°	6,988	0,81	3,01E-05	80,53	0,40	0,00070	341
	45°	11,39	0,70	0,00012	61,74	0,49	0,06196	334
7	25°	8,9	0,72	9,31E-06	2068	1,08	8,25E-05	374,6
	35°	9,57	0,77	6,81E-06	1777	0,92	4,74E-05	1281
	45°	12,34	0,80	5,63E-06	1541	0,92	5,03E-05	1031
30	25°	11,35	0,70	1,48E-05	165,9	0,49	0,0067111	398,3
	35°	17,24	0,64	2,54E-05	267,9	0,50	0,010969	415
	45°	14,97	0,76	3,70E-05	235,5	0,40	0,018427	5.5E5

Fuente: Autores

Los datos de los valores presentes en la tabla8 fueron obtenidos de la simulación de los circuitos por medio del software Z-view, muestran que para cero días el CPE1 de la doble capa electroquímica tiene un comportamiento capacitivo, y la interfase de la capa de corrosión tiene un comportamiento

resistivo, aumentado así el valor de la capacitancia para esta interfase, y el valor de la resistencia.

Para 7 días de inmersión los valores de capacitancia de la doble capa disminuyen pero con una resistencia bastante alta, en cuanto al valor de CPE2y R2 presenta una disminución, debido a que la doble capa está conformada por una capa compacta de PbSO_4 la cual actúa como barrera entre el electrolito y la solución.

Para 30 días de inmersión CPE1 tiene un aumento con respecto al CPE1 obtenido a los 7 días de inmersión, esto indica que para 30 días la transferencia de carga aumenta en la superficie de la película anódica; los valores de resistencia asociados a CPE1 también disminuyen ya que para este tiempo el crecimiento de PbO y SnO_2 en la capa produjeron agrietamientos; produciendo una morfología más porosa lo que permite el paso del electrolito a través de la capa y finalmente para la interfase capa anódica-metal las resistencias son más altas que las obtenidas para 0 días, siendo esta una indicación que a 30 días se produce una película más protectora que a cero días, y que esta aumenta con la temperatura; se puede decir que este último sistema (30 días de inmersión 45°C) muestra que la aleación Pb-Sn-Ca-Ag presenta un buen comportamiento frente a las cualidades protectoras de la película anódica formada, ya que las baterías por lo general trabajan en rangos de temperaturas más altas a 25°C , produciendo una mejor respuesta anticorrosiva de la aleación a medida que aumenta la temperatura.

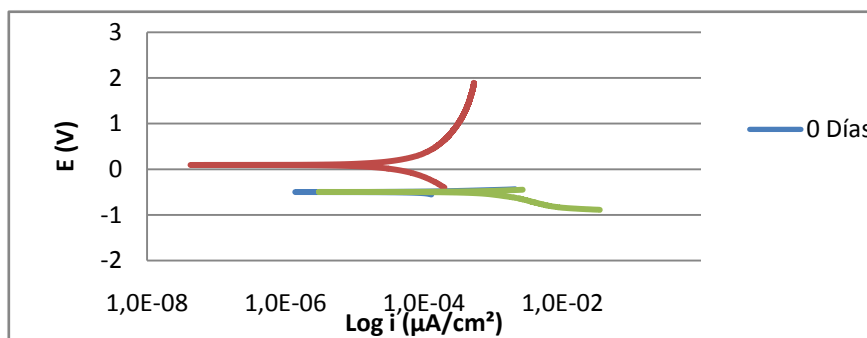
4.5. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

La cinética mostrada por las curvas de Tafel revelan que de 0 a 30 días de inmersión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag en ácido sulfúrico, el icorr aumenta (ver

figuras 23 y 24) mientras que a los 7 días de inmersión (figura 23) la densidad de corriente disminuye, convirtiéndose a una cinética mas lenta en relación a la observada a los 0 y 30 días de inmersión en ácido sulfúrico. Analizando la termodinámica en las curvas de Tafel (es decir el potencial), se observa que a los 0 y 30 días de inmersión en H₂SO₄ no presenta mayor aumento en el potencial de corrosión mientras que a los 7 días de inmersión la aleación presenta un aumento en su potencial de manera significativa llevándolo a una zona de mayor estabilidad, ese aumento en el potencial y la caída en la densidad de corriente se debe a la capa compacta de PbSO₄ (ver numeral 4.4.1.1 y 4.4.1.2).

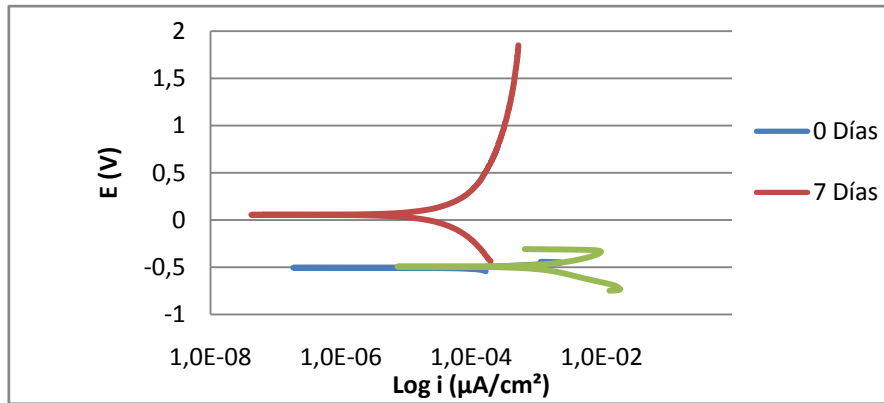
Para 30 días de inmersión la densidad de corriente aumenta significativamente, ya que para este tiempo la formación y el crecimiento del PbO y SnO₂ en la película de anódica de PbSO₄, produce un rompimiento en la pasividad (ver numeral 4.4.1.1), debido a que el Sn afecta a la corrosión en las aleaciones de Pb-Sn en solución de ácido sulfúrico, cuando el contenido de Sn es inferior a 0,8 en porcentaje en peso cambiando la cinética del transporte de iones y electrones, el proceso de corrosión es acelerado por el aumento del transporte tanto de iones como el transporte de electrones (ver numeral 4.4.1.1.), en comparación con aleaciones que contiene entre 0.8 y 1.5% en peso en donde, el transporte de iones es el paso de control del proceso de corrosión y se desacelera al aumentar el contenido de Sn [16].

Figura 23: Curvas de Tafel: 25°C



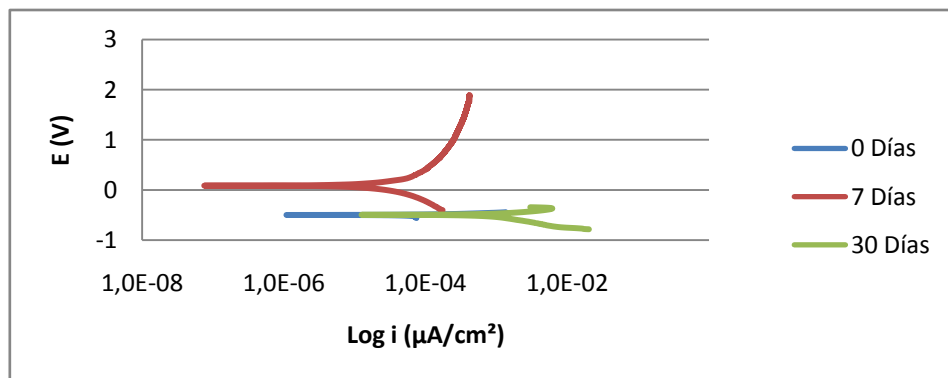
Fuente: Autores

Figura 24. Curvas de Tafel: 35°C



Fuente: Autores

Figura 25. Curvas de Tafel: 45°C



Fuente: Autores

Los cálculos de las pendientes de Tafel mostrados en tabla 9 fueron calculados a partir de la norma ASTM G-102.

Tabla 9. Datos obtenidos a partir de la extrapolación de Tafel

TIEMPO DE INMERSIÓN [DÍAS]	TEMPERATURA [°C]	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	β_c	β_a
0	25	102.57	0.0462	0.0161
	35	92.92	-0.3804	0.0462
	45	69.97	-2.4476	0.0255
7	25	6.98	-0.1135	0.1128
	35	6.57	-0.1161	0.0643
	45	5.73	-0.1149	0.1064
30	25	799.00	-0.1214	0.1039
	35	708.34	-0.1214	0.0560
	45	515.73	-0.1525	0.0497

Fuente: Autores

Dónde:

- i_{corr} : Densidad de corrosión.
- β_c : Pendiente de Tafel catódica.
- β_a : Pendiente de Tafel anódica.
- **Mpy**: Velocidad de corrosión dada en mili pulgadas por año.
- **Mm/año**: Velocidad de corrosión dada en milímetros por año.

Tanto para los 0, 7 y 30 días de inmersión en la solución de ácido sulfúrico a 0.5 M; los resultados obtenidos por Tafel a cualquiera de las temperaturas utilizadas (25°C, 35°C y 45°C) en el estudio de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag cumplen que de 0 a 30 días de inmersión aumenta la velocidad de corrosión. A los 7 días de inmersión disminuye la velocidad de corrosión en referencia con las velocidades presentadas por los 0 y 30 días de inmersión debido a la capa compacta formada de sulfato de plomo para este tiempo de inmersión.

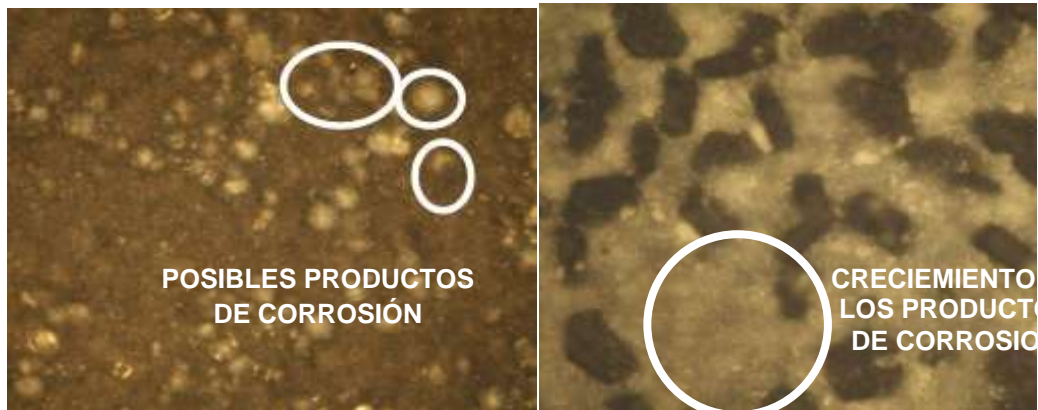
De igual forma a medida que va aumentando la temperatura la velocidad de corrosión disminuye dentro de su rango de inmersión (las velocidades de

corrosión a 0 días a medida que aumenta la temperatura van disminuyendo con el aumento de la temperatura 25°C, 35°C, 45°C; y así con cada rango). La aleación Pb-Sn-Ca-Ag, presenta la mayor velocidad de corrosión para un tiempo de inmersión de 30 días, debido a que las adiciones de estaño producen una tendencia a las picaduras. Un comportamiento general frente a la velocidad de corrosión para cada tiempo de inmersión se muestra a continuación:

- 0 días de inmersión la probeta comienza a corroerse de forma natural en busca de una estabilidad electroquímica, es allí cuando empieza la formación de la capa de sulfato de plomo sobre la superficie de la probeta.
- Cuando llega a los 7 días de inmersión la probeta ha tenido mayor contacto con el electrolito (H_2SO_4 al 0.5M) formando una capa pasivante con propiedades altamente protectoras. La capa protectora está compuesta por el $PbSO_4$, permitiendo que la aleación se encuentre a potenciales más estables y disminuyendo su velocidad de corrosión.
- Pero cuando la probeta llega a los 30 días de inmersión ha permanecido aun más tiempo bajo los efectos corrosivos causados por el electrolito rompiendo finalmente la capa protectora formada a los 7 días de inmersión y permitiendo la formación del PbO y el SnO dentro de la película de $PbSO_4$, esto produce un agrietamiento en la capa anódica causando por picaduras en la probeta, debido al aumento de espesor de los intermedios PbO y SnO , finalmente como resultado un aumento en la velocidad de corrosión y la caída de potencial de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.

Este análisis se puede corroborar en las figuras 26-a y 26-b, en donde se muestra el progreso de la capa corrosiva formada sobre la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag.

Figura 26.a) Micrográfica (X400) de la probeta Pb-Sn-Ca-Ag a, cero días de inmersión. Figura 26. b) Micrográfica (X400) de la probeta Pb-Sn-Ca-Ag a 30 días de inmersión.



Fuente: Autores

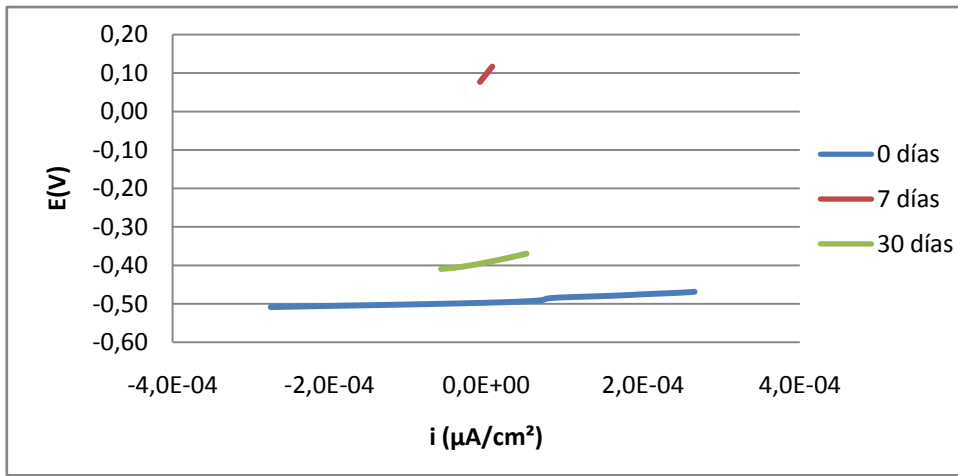
La aleación Pb-Sn-Ca-Ag presenta un efecto galvánico (es una forma de corrosión acelerada que puede ocurrir cuando metales de distinto par redox se unen en presencia de un electrolito conductor), causada por los diferentes potenciales que poseen las fases de la aleación frente al ácido sulfúrico. En la figura 26-a la probeta Pb-Sn-Ca-Ag después de estar expuesta al electrolito durante 4 horas muestra unos pequeños puntos blancos en la zona donde fueron efectuadas las pruebas electroquímicas siendo estos posibles productos de corrosión. Finalmente a los 30 días de inmersión en la probeta se observa el aumento de los posibles productos de corrosión (ver figura 26-b) causado por los efectos galvánicos de las fases, en donde el proceso anódico produce unas pequeñas picaduras en la probeta Pb-Sn-Ca-Ag.

4.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Las gráficas de las figuras 27, 28 y 29 muestran los resultados de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal. Se puede observar para las 3 temperaturas implementadas en el estudio (25, 35 y 45°C) que de 0 a 30

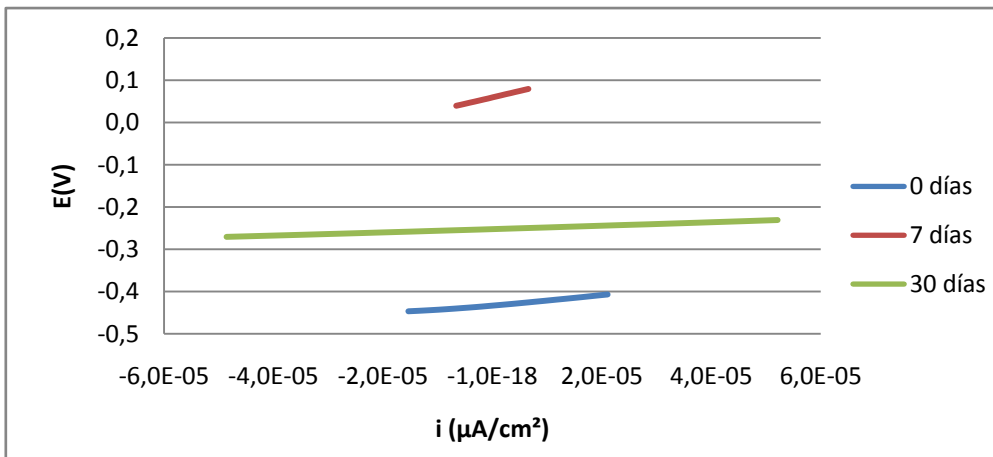
días de inmersión, las pendientes van disminuyendo lo que significa que la velocidad de corrosión va aumentando. Sin embargo a los 7 días de inmersión la pendiente aumenta y de esta forma disminuye de forma significativa la velocidad de corrosión. Siendo dichas pendientes la resistencia a la polarización lineal.

Figura 27. Resistencia a la polarización para 25°C.



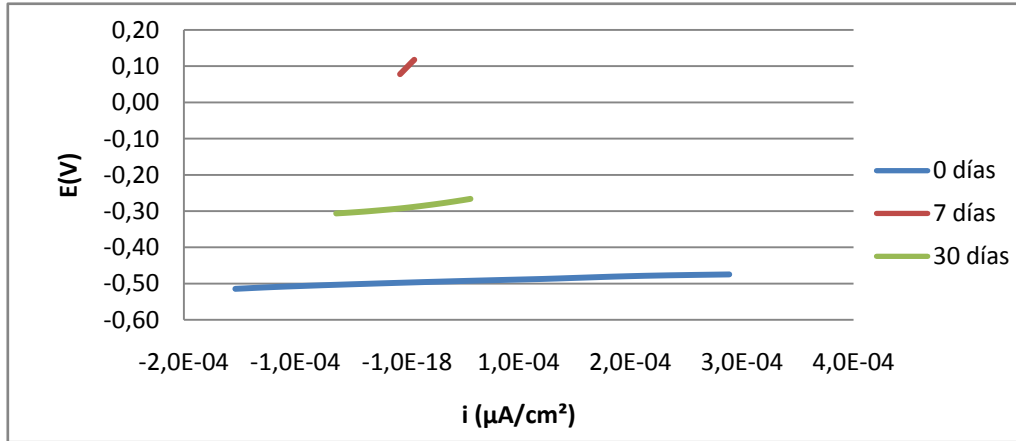
Fuente: Autores

Figura 28. Resistencia a la polarización para 35°C.



Fuente: Autores

Figura 29. Resistencia a la polarización para 45°C.



Fuente: Autores

Las velocidades de corrosión se muestran en la tabla 10, estos valores fueron calculados a partir de la norma ASTM G-102 (ANEXO B), bajo la siguiente ecuación:

$$CR = K_1 \times \left(\frac{i_{\text{corr}}}{\rho} \right) \times EW \quad (14)$$

Donde:

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

K_1 : 3.27×10^{-3} , mm g/ $\mu\text{A cm yr}$

EW: peso equivalente 103.59

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

Tabla 10. Datos obtenidos a partir de resistencia a la polarización.

DÍAS DE INMERSIÓN	TEMPERATURA	RP	B	i_{corr} [$\mu A/Cm^2$]	mpy	mm/año
0	25°C	62,35	0,011	176,42	207,39	5,27
	35°C	128,50	0,018	15,95	18,75	3,48
	45°C	91,33	0,011	120,44	141,58	3,60
7	25°C	2555,10	0,025	9,78	11,50	0,29
	35°C	3058,10	0,018	5,89	6,92	0,18
	45°C	3173,80	0,024	7,56	8,89	0,23
30	25°C	391,49	0,024	61,30	72,07	1,83
	35°C	396,62	0,017	42,86	50,39	1,28
	45°C	335,28	0,016	47,72	56,10	1,42

Fuente: Autores

Dónde:

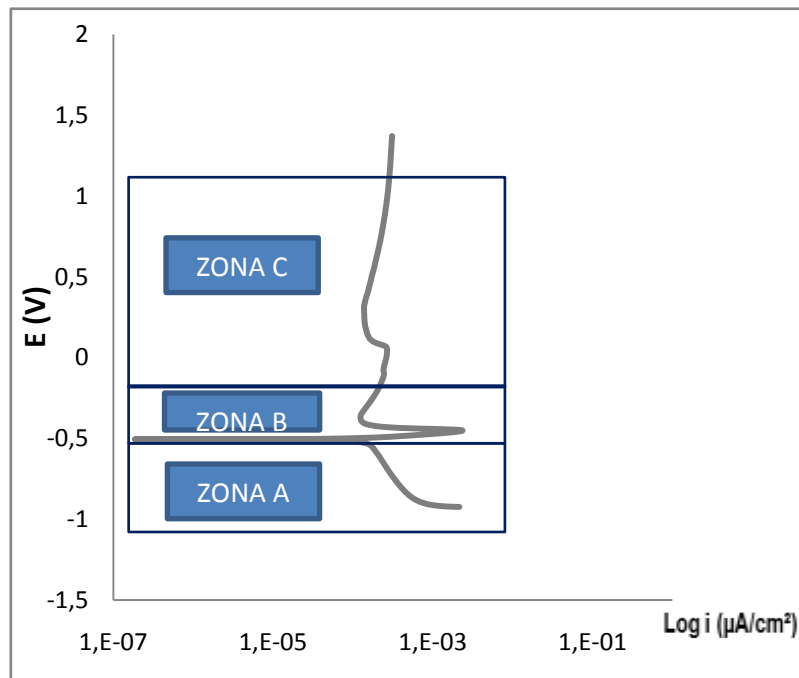
- i_{corr} : Densidad de corrosión.
- β_c : Pendiente de Tafel catódica.
- β_a : Pendiente de Tafel anódica.
- **Mpy**: Velocidad de corrosión dada en mili pulgadas por año.
- **Mm/yr**: Velocidad de corrosión dada en milímetros por año.

Según los datos obtenidos por los cálculos de la resistencia a la polarización lineal realizados bajo la normas ASTM G102 y ASTM G-59, muestran que la probeta presenta una mayor resistencia a la corrosión a los 7 días de inmersión. A los 30 días de inmersión presenta una mayor resistencia a la corrosión que la resistencia obtenida a los 0 días de inmersión.

4.7. CURVAS POTENCIODINAMICAS

La figura 30, muestra la curva potenciodinámica para 30 días de inmersión, en la cual se pueden observar tres zonas: A, B, C; las cuales indican cada uno de los procesos de activación y pasivación que sufre la aleación Pb-Sn-Ca-Ag. La zona A de la figura 30 es la región activa en la que la aleación se corroe, para un rango de potenciales que va desde -1 a -0.5 V(Ag/AgCl), a partir de este potencial la nariz de pasivación se empieza a formar aumentando la densidad de corrosión hasta $1.74 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, donde inicia la formación de PbSO_4 . La iniciación de la reacción: $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$, se encuentra en la zona B, que es la zona de pasivación, en donde hay un aumento en la densidad de corriente hasta un potencial -4.57×10^{-1} V que corresponde al E_{pp} (potencial pasivo primario), a partir de este punto la densidad de corriente disminuye significativamente hasta llegar a un valor $1.45 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, por encima de los potenciales de E_p (potencial de pasivación) hay un pequeño aumento progresivo de la densidad de corriente, la cual demuestra que existe disolución anódica por rompimiento de la capa pasiva formada. Cuando la curva potenciodinámica sobrepasa 1.2×10^{-1} V, comienza la reacción $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}$, y la aparición del SnO_2 , este último óxido está en una proporción baja, de tal manera que la película anódica se compone de una mezcla de PbSO_4 , PbO y SnO_2 , la cual es una capa protectora que ocasiona caída de la densidad de corrosión nuevamente. En la zona C, aun se puede evidenciar una disolución anódica pequeña a medida que aumenta el potencial, esto se debe al rompimiento frecuente de las capas por la formación de óxido de plomo en la película anódica.

Figura 30. Curva potenciodinámica para 30 días de inmersión y 45°C



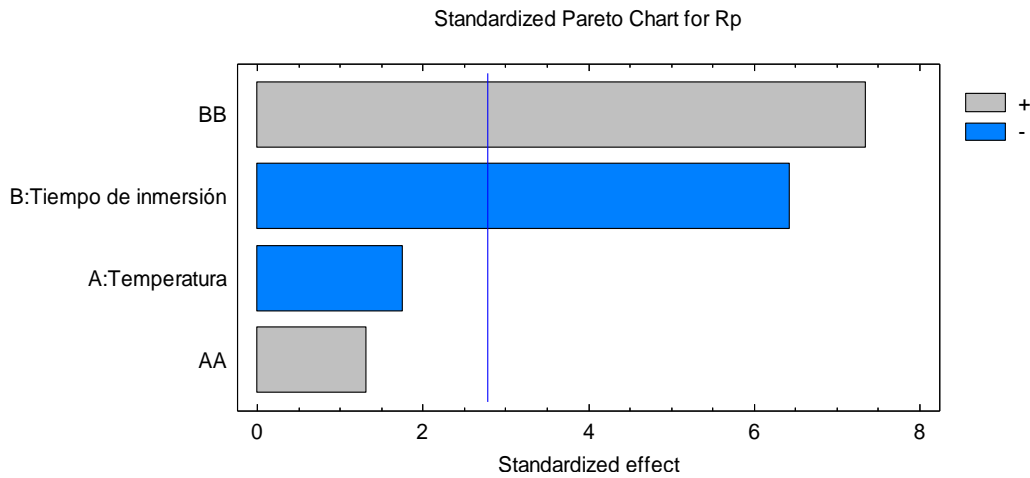
Fuente: autores

4.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el diagrama de Pareto (Figura 31), se muestra que entre las dos variables utilizadas para el estudio del comportamiento cinético de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, el tiempo de inmersión es la variable independiente que mayor efecto tiene sobre la variable respuesta que en este caso es la velocidad de corrosión, puesto que sobre pasa la línea de estandarización.

El tiempo de inmersión tiene un efecto negativo (ver figura 31.), es decir que a medida que aumenta el tiempo de inmersión disminuye la velocidad de corrosión. Dicho comportamiento tiene forma parabólica puesto la variable de interacción cuadrática BB (tiempo de inmersión X tiempo de inmersión) pasa la línea de estandarización.

Figura 31. Diagrama de Pareto.



Fuente: Autores

La tabla 11 corresponde a la tabla ANOVA la cual muestra las variaciones en la velocidad de corrosión en relación con los factores analizados. Luego evalúa el significado estadístico de cada efecto comparando el cuadrado medio contra una estimación del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen los valores de p inferior a 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero dando un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 11. Análisis de varianza para velocidad ANOVA

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	DF	CUADRADO MEDIO	F-RELACIÓN	P-VALOR
A: Temperatura	0,763267	1	0,763267	3,10	0,1532
B: Tiempo de inmersión	10,1921	1	10,1921	41,37	0,0030
AB	0,4232	1	0,4232	1,72	0,2602
BB	13,3128	1	13,3128	54,04	0,0018
Error total	0,985467	4	0,246367		
Total (corr)	25,6768	8			

Fuente: Autores

Dónde:

R-cuadrado= 96,162 %

R-cuadrado (ajustado por d.f.) = 92,3241 %

Error estándar de la estancia. = 0,496353

Error medio absoluto = 0,496353

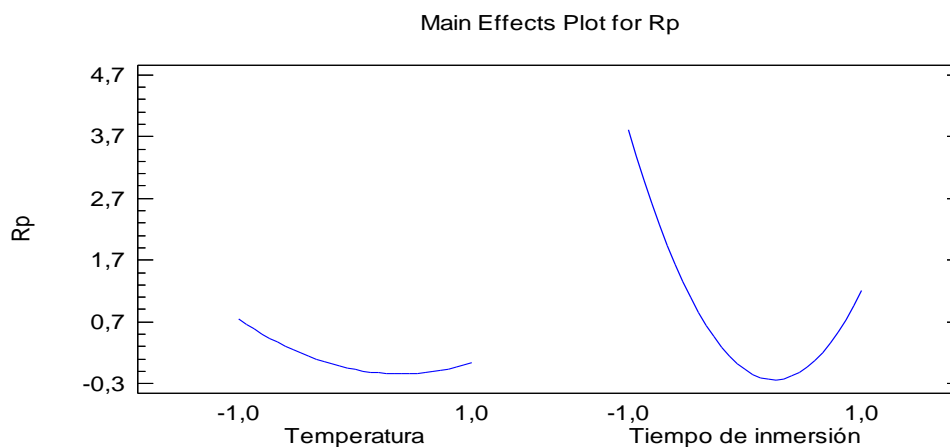
Durbin-Watson statistic = 1,71902 (P=0,1743)

- El R-cuadrado estadístico indica que el modelo ajustado explica 96,162 % de la variabilidad de mm/año. El R-cuadrado estadísticamente ajustado, es el más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, el R-cuadrado estadísticamente ajustado es 92,3241 %. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos a ser 0,496353. El error absoluto medio (MAE) de 0,496353 es el valor medio de los residuos.
- El Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si existe alguna correlación significativa basada en el orden en que aparecen en el archivo de datos. Dado que el valor P es menos del 5,0%, no es una indicación de la correlación serial es posible en el nivel de significación del 5,0%.

El diagrama de efectos principales (Figura 32), muestra que:

- La Temperatura: tiene un comportamiento parabólico, por lo tanto 25°C a 35°C disminuye la velocidad de corrosión mientras que de 35°C a 45°C aumenta de manera progresiva.
- El Tiempo de inmersión también tiene un comportamiento parabólico. A medida que aumenta el tiempo de inmersión (de 0 a 7 días de inmersión) disminuye la velocidad de corrosión hasta un punto máximo (cerca del rango de los 7 días) en donde vuelve a aumentar la velocidad de corrosión de manera progresiva hasta los 30 días de inmersión.

Figura 32. Diagrama de efectos principales



Fuente: Autores

La tabla 12, tiene los coeficientes usados en la ecuación de regresión (ecuación 15), que se ha ajustado a los datos dados por el estudio. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Mm/año} = -0,0733333 - 0,356667 \cdot \text{Temperatura} - 1,30333 \cdot \text{Tiempo de inmersión} + 0,46 \cdot \text{Temperatura}^2 + 2,58 \cdot \text{Tiempo de inmersión}^2. \quad (15)$$

(Los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.)

La ecuación de regresión sirve para simular el comportamiento de aleaciones Pb-Sn-Ca-Ag a temperaturas y tiempos de inmersión no tan lejanos a los simulados, es decir la ecuación 15, mide la reproducibilidad del proyecto.

Tabla 12. Coeficiente de regresión en mm/año.

COEFICIENTE	ESTIMACIÓN
Constante t	-0,0733333
A: Temperatura	-0,356667
B: Tiempo de inmersión	-1,30333
AA	0,46
BB	2,58

Fuente: Autores

Tabla 13. Datos máximos de optimización de resultados obtenidos dados por el paquete estadístico.

FACTOR	BAJO	ALTO	ÓPTIMO
Temperatura	-1,0	1,0	-1,0
Tiempo	-1,0	1,0	-1,0

Fuente: Autores

Optimizar respuesta

Objetivo: **maximizar la velocidad de corrosión**

Valor óptimo: 4,62667 mm/año

De acuerdo con la tabla N° 13, el valor máximo óptimo de la velocidad de corrosión se da a la menor temperatura (25°C) y al menor tiempo de inmersión (0 días).

Tabla 14. Datos mínimos de optimización de resultados obtenidos dados por el paquete estadístico.

FACTOR	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura	-1,0	1,0	0,387695
Tiempo	-1,0	1,0	0,252568

Fuente: Autores

Optimizar respuesta

Objetivo: **minimizar la velocidad de corrosión**

Valor óptimo: -0,30707 mm/año

De acuerdo con la tabla N° 14, el valor mínimo óptimo de la velocidad de corrosión se da a en un rango de temperatura entre 35°C (0,0) y 45°C (1,0) y un tiempo de inmersión entre 7(0,0) y 30 (1,0) días.

CONCLUSIONES

- El tiempo de inmersión posee un gran efecto sobre la cinética de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, puesto que a medida que aumentan los días de estar inmersa la probeta, la aleación Pb-Sn-Ca-Ag aumenta la velocidad de corrosión para todas las temperaturas trabajadas (25°C, 35°C y 45°C), arrojando un comportamiento parabólico según lo obtenido por el análisis estadístico.
- La temperatura no ejerce un efecto significativo en la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, ya que solo provee de forma controlada pequeños cambios en la velocidad de corrosión en el respectivo rango de días de inmersión.
- Según lo obtenido en DRX, SEM y EIE los productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag conllevan a la formación de una película anódica la cual es la responsable de la pasivación del metal y está conformada principalmente por una mezcla de PbSO_4 , PbO y SnO_2 .
- De acuerdo a la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, la aleación Pb-Sn-Ca-Ag a los 45°C y 30 días de inmersión la capa anódica formada sobre la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag pierde la capacidad protectora, aumentando la porosidad de esta, debido al rompimiento de la pasividad por causa de los cambios estructurales de la capa, que provoca un continuo agrietamiento debido a la formación del óxido de plomo y el dióxido de estaño formado a partir del sulfato de plomo.

- Es necesario refinar los ajustes obtenidos de los circuitos que explican la cinética de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag, con la aplicación y simulación de circuitos más ajustados a los fenómenos reales que sufre esta material para cada uno de los tiempos de inmersión. sin embargo en esta investigación se propuso una primera aproximación, para a partir de esta obtener un mejor ajuste.
- Para determinar la verdadera aplicabilidad de esta aleación como material de rejilla en la fabricación de las baterías, es necesario llevar la experimentación bajo las condiciones reales de funcionamiento de estos dispositivos como lo son los ciclos de carga y descarga, y de esta forma evaluar la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag inmersa a una concentración constante de ácido sulfúrico al 0.5M en condiciones de funcionamiento, ya que a pesar que las velocidades de corrosión obtenidas en esta investigación son altas, no se puede determinar si realmente esta aleación es recomendable para la fabricación de la rejillas de las baterías de plomo-ácido.

RECOMENDACIONES

- Se deben agregar más rangos de temperatura mayores a 45°C para evaluar completamente el efecto que esta tiene sobre el comportamiento de la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag inmersa a un electrolito de ácido sulfúrico al 0.5M.
- Se sugiere un estudio más detallado, variando la cantidad de Sn en la aleación Pb-Sn-Ca-Ag puesto que se cree que el comportamiento corrosivo de esta aleación, se debe principalmente al contenido de estaño.
- Para un ajuste más adecuado del comportamiento de la cinética de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag para 0 días de inmersión a 25 y 45°, es necesario incluir un elemento de Warburg que mostraría un valor de R2 aceptable y que podría estar relacionado con la mayor resistencia de la capa de sulfato, y de esta forma describir de mejor manera el fenómeno que ocurre en la interfase.

BIBLIOGRAFÍA

[1]. ASTM INTERNATIONAL. Standar guide for preparation of metallgraphic specimens. Norma ASTM E3-01, 2007.

[2]. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM G-102, 2009.

[3]. ASTM INTERNATIONAL. Standar practice for preparating, cleaning and evaluation corrosión test specimens, Norma ASTM G1, 2009.

[4]. ASTM INTERNATIONAL. Standar practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements. Norma ASTM G-106, 2009.

[5].ASTM INTERNATIONAL. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM G-59-97 2009.

[6].Batería plomo acido, disponible en la red global mundial:
<http://www.dte.uvigo.es/recursos/baterias/Simulaciones/Procesos%20Carga-Descarga.html>.

[7]. Curso energía solar fotovoltaica y térmica, disponible en la red global mundial:http://www.tucamon.es/archives/0000/1830/TEMA_2_cursodeenergiasolar.pdf, p 8.

[8]. Curso energía solar fotovoltaica y térmica, disponible en la red global mundial:http://www.tucamon.es/archives/0000/1830/TEMA_2_cursodeenergiasolar.pdf, p 22-23.

- [9]. DENNY A JONES. Principles and prevention of corrosión. Second edition, New York Prentice Hall, 1996, p 96.
- [10]. D.G. Li, D.R. Chen, J.D. Wang, H.S. Chen. Influences of temperature, H₂SO₄ concentration and Sn content on corrosión behaviors of PbSn alloy in sulfuric acid solution (2011), EN: EL SEVIER-Journal of Power Sources 196, 2011, p 8789-8801.
- [11]. DRAGAN SLAVKOV, BALA S. HARAN, BRANKO N. POPOV, FRANK FLEMING. Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries. EN: EL SEVIER- Journal of Power Sources 112, 2002, p 199-208.
- [12]. E. ROCCA, G. BOURGUIGNON, J. STEINMETZ. Corrosion management of Pb-Ca-Sn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions. EN: EL SEVIER Journal of Power Sources 16, 2006, p 666-675.
- [13]. E. ROCCA, J. STEINMETZ. Mechanism of passivation of Pb(Ca)_±Sn alloys in sulfuric acid: role of tin. EN: EL SEVIER Electrochemical Acta 44 ,1999, p 4611-4618.
- [14]. Guía técnica sobre manejo de baterías de plomo ácido usadas, disponible en la red global mundial: http://www.sinia.cl/1292/articles-47018_recurso_1.pdf, p 27-29.
- [15]. HONG SHIH. Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development. Solartron 1996, p 9-11.

[16]. JING XUA, B, XINGBO LIU B, XIAOGANG LI A,C, EVER BARBERO B, CHAOFANG DONGA. Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H₂SO₄ solution EN: EL SEVIER - Journal power sources 155, 2005, p 420-425.

[17].Jun Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga. Development of new positive-grid alloy and its application to long-life batteries for automotive industry Journal of Power Sources. EN: EL SEVIER-Journal of Power Sources 133 2004, p 25-31.

[18]. Manual de baterías Bosch, disponible en la red global mundial: http://www.catalogobosch.com/BibliotecaPDF_es/Bater%C3%ADas/Bater%C3%ADas_Manual.pdf, p 6.

[19]. Manual teórico y práctico sobre los sistemas fotovoltaicos, disponible en la red global mundial:<http://www.solartronic.com/download/SistemasFV.pdf>, p 39-49.

[20].PAUL RUETSCHI.Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries,EN: EL SEVIER-Journal of Power Sources 127, 2004,p 33-44.

[21].POOYA HOSSEINI BENHANGIA, DAVOOD NAKHAIEA, MOHAMMAD HADI MOAYEDA, ARMIN MOLAZEMIB. A novel electrochemical approach on the effect of alloying elements on self-discharge and discharge delivered current density of Pb–Ca–Ag lead-acid battery plates. EN: EL SEVIER-Journal of Power Sources 196, 2011, p 10424-10429.

[22]. R. DAVID PRENGAMAN. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. EN: EL SEVIER -Journal power sources 95 , 2001,P 224-233.

[23]. S. ZHONG, J. WANG, H. K. LIU, S. X. DOU. Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviours of Pb±Ca±Sn±Al grid alloys. Part I: Potentiodynamic and potentiostatic studies. EN: EL SEVIER-.journal of applied electrochemistry 29, 1999, p 1-6.

[24]. S. ZHONG, J. WANG, H. K. LIU, S. X. DOU. Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviors of Pb-Ca-Sn-Al grid alloys Part II: A.c. impedance and scanning electron microscopy studies. EN: EL SEVIER- journal of applied electrochemistry 29, 1999, p 177±183.

[25]. TOKIYOSHI HIRASAWA, KAZUYA SASAKI , MASAMI TAGUCHI, HIROYUKI KANEKO. Electrochemical characteristics of Pb–Sb alloys in sulfuric acid solutions. EN: EL SEVIER-.Journal of Power Sources 85, 2000, p 44-48.

[26]. WISLEIR. OSÓRIO, LEANDRO C. PEIXOTO, AMAURI GARCIA. Electrochemical corrosion of Pb–1 wt% Sn and Pb–2.5 wt% Sn alloys for lead-acid battery applications. EN: EL SEVIER-Journal of Power Sources 194, 2009, p 1120–1127.

[27]. Y. CARTIGNY , J. RAVAUX, L. ARANDA, J.M. FIORANI, A. MAÏTRE, M. VILASI. The Pb–Ca–Sn system: Experimental investigations for $x(\text{Ca}) \leq 0.25$ composition and thermodynamic modelling. EN: ELSEVIER- Journal of Power Sources 172 2007; p 1-8

ANEXOS
ANEXO A.
MATERIALES DEL LABORATORIO



Figura 33. Celda cilíndrica.



Figura 34. Plancha de calentamiento Shott SRL.



Figura 35. Vaso precipitado 500 ml.



Figura 36: Electrodo de grafito.



Figura 37. Desecador.



Figura 38. Potenciostato Gamry 600.



Figura 39. Campana extractora.



Figura 40. Multímetro digital Extech.



Figura 41. Microscopio óptico Olympus.

ANEXO B.

EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

En el anexo B se analiza el método empleado por la norma ASTM G-102. Para el cálculo de las pendientes anódicas y catódicas de las curvas de Tafel. La región de la curva donde se calcularon las pendientes es de ± 50 mV. Para el cálculo de la pendiente catódica se realizó una regresión lineal con 5 puntos que se encontraban sobre la sección lineal de la curva catódica desde el potencial de corrosión [18].

Figura 42. Cálculo de pendiente anódica a 45°C y 0 días de inmersión.

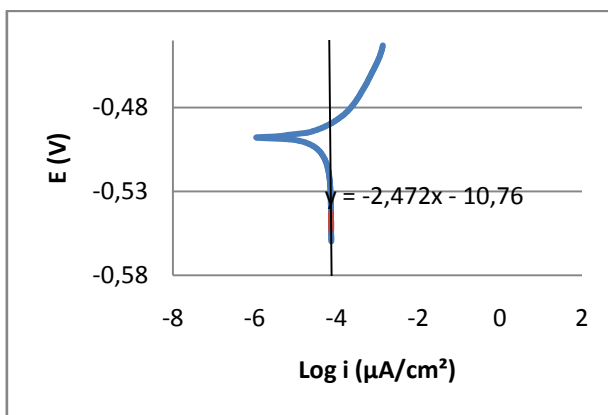


Tabla 15. Densidad de corriente catódica.

E [mV]	i_c [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
-5,53E-01	7,37E-05
-5,52E-01	7,36E-05
-5,51E-01	7,35E-05
-5,50E-01	7,35E-05
-5,49E-01	7,34E-05

Fuente: Autores

Se tomaron unos puntos sobre la curva, por encima de la parte en que se realizó regresión lineal y por debajo del potencial de corrosión se calculó la corriente anódica (ver ecuación 16).

$$i_{app} = i_c - i_a \quad (16)$$

Figura 43. Pendientes anódicas y catódicas a 45°C, 0 días de inmersión.

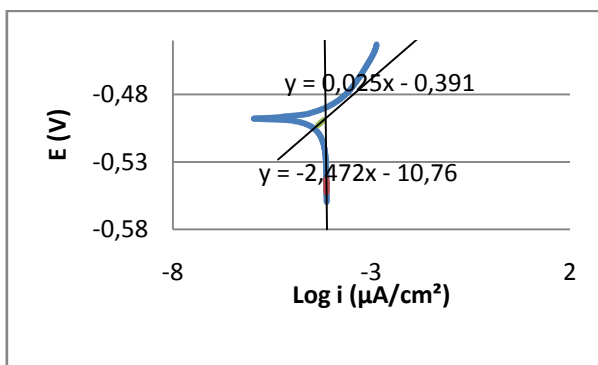


Tabla 16. Densidad de corriente anódica.

i_{app} [μA]	E_{app} [V]	i_c [μA]	i_a [μA]
2,59E-05	-5,03E-01	7,0304E-05	4,44E-05
1,69E-05	-5,01E-01	7,0172E-05	5,33E-05
6,85E-06	-4,99E-01	7,0047E-05	6,32E-05

Se graficaron los puntos de la corriente anódica con sus respectivos potenciales, posteriormente se realizó una regresión lineal para determinar la ecuación anódica. Teniendo la ecuación anódica y catódica se determinó i_{cor} .

ANEXO D. CIRCUITOS

Figura 46. Valores del circuito para 0 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Fixed(X)	10,23	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0,0011887	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0,51882	N/A	N/A
R1	Fixed(X)	31,85	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	0,029808	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0,33907	N/A	N/A
R2	Free(+)	237	4,2784E18	2,113E08
Chi-Squared:		0,0076393		
Weighted Sum of Squares:		0,57295		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base7.mdl		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 47. Circuito para 0 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	6,988	0,04016	0,5747
CPE1-T	Free(+)	3,0098E-05	2,3542E-06	7,8218
CPE1-P	Free(±)	0,81891	0,0075624	0,92573
R1	Free(+)	80,53	9,6913	12,034
CPE2-T	Free(±)	0,00070776	1,2065E-05	1,7047
CPE2-P	Free(+)	0,40701	0,008582	2,1085
R2	Free(+)	341	45,138	3,1877
Chi-Squared:		0,00033796		
Weighted Sum of Squares:		0,02805		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.mdl		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 48. Valores del circuito para 0 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Fixed(X)	11,39	N/A	N/A
CPE 1-T	Fixed(X)	0,00012918	N/A	N/A
CPE 1-P	Fixed(X)	0,70937	N/A	N/A
R1	Fixed(X)	81,74	N/A	N/A
CPE 2-T	Fixed(X)	0,08198	N/A	N/A
CPE 2-P	Fixed(X)	0,49218	N/A	N/A
R2	Free(+)	334	1,3199E 10	0,024732
Chi-Squared:		0,0072267		
Weighted Sum of Squares:		0,59982		
Data File:		~ Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.md		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: autores

Figura 49. Valores del circuito para 7 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(±)	8,9	N/A	N/A
CPE1-T	Free(+)	9,3128E-06	N/A	N/A
CPE1-P	Free(+)	0,72973	N/A	N/A
R1	Free(+)	2068	N/A	N/A
CPE2-T	Free(+)	8,2511E-05	1,3228E-05	16,032
CPE2-P	Free(+)	1,082	N/A	N/A
R2	Free(+)	374,6	N/A	N/A
Chi-Squared:		0,0035753		
Weighted Sum of Squares:		0,3039		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.md		
Mode:		Run Fitting / All Data Points (1 - 43)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 50. Valores del circuito para 7 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Fixed(X)	9,575	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	6,805E-06	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0,77461	N/A	N/A
R1	Fixed(X)	1777	N/A	N/A
CPE2-T	Free(+)	4,7369E-05	2,5836E-06	5,4542
CPE2-P	Fixed(X)	0,92681	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	1281	N/A	N/A
Chi-Squared:		0,0030489		
Weighted Sum of Squares:		0,24696		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.md		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 51. Valores del circuito para 7 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	12,34	0,4441	3,5989
CPE1-T	Free(+)	5,6307E-06	2,4785E-07	4,4018
CPE1-P	Free(±)	0,80466	0,0049122	0,61047
R1	Free(+)	1541	36,087	2,3418
CPE2-T	Free(±)	5,0345E-05	4,8111E-06	9,5563
CPE2-P	Free(+)	0,92858	0,035827	3,8583
R2	Free(+)	1031	44,101	4,2775
Chi-Squared:		0,0022629		
Weighted Sum of Squares:		0,15162		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.md		
Mode:		Run Fitting / All Data Points (1 - 37)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 52. Valores del circuito para 30 días de inmersión y 25°C, simulado por el software Z-view.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	11,35	0,25901	2,282
CPE1-T	Free(+)	1,4773E-05	5,6619E-07	3,8326
CPE1-P	Free(+)	0,70548	0,0041603	0,58971
R1	Free(+)	165,9	1,2111	0,73002
CPE2-T	Free(+)	0,0067111	9,1928E-05	1,3698
CPE2-P	Free(+)	0,4949	0,010135	2,0479
R2	Free(+)	398,3	14,725	3,697
Chi-Squared:		0,0003614		
Weighted Sum of Squares:		0,029274		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:				
Mode:		Run Fitting / All Data Points (1 - 44)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

Figura 53. Valores del circuito para 30 días de inmersión y 35°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	17,24	0,35498	2,059
CPE1-T	Free(+)	2,5435E-05	1,2103E-06	4,7584
CPE1-P	Free(+)	0,64943	0,0051223	0,78874
R1	Free(+)	267,9	4,1267	1,5404
CPE2-T	Free(+)	0,010969	0,001583	14,432
CPE2-P	Free(+)	0,50526	0,094966	18,795
R2	Free(+)	415	13,543	21,936
Chi-Squared:		0,0005294		
Weighted Sum of Squares:		0,034411		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.mdi		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

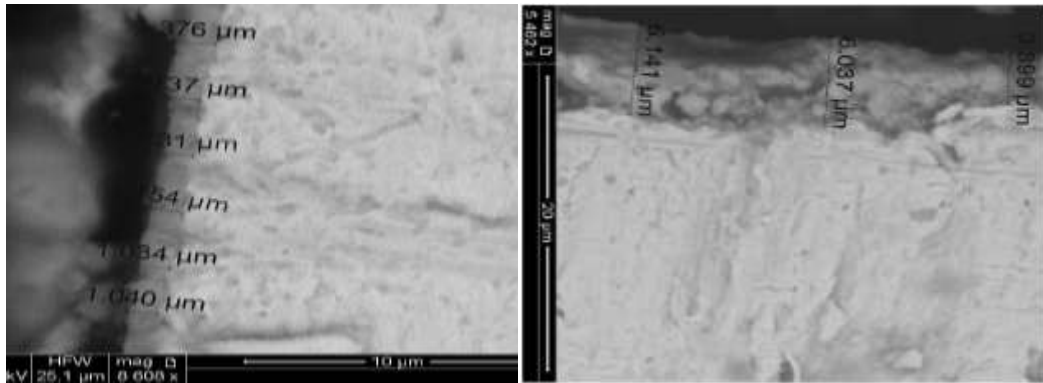
Figura 54. Circuito para 30 días de inmersión y 45°C, simulado por el software Z-view.

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(+)	14,97	0,078852	0,51337
CPE1-T	Free(+)	3,6985E-05	8,8841E-07	2,4034
CPE1-P	Free(+)	0,70816	0,0028851	0,38024
R1	Free(+)	235,5	2,0389	0,8682
CPE2-T	Free(+)	0,018427	0,0008989	3,7928
CPE2-P	Free(+)	0.40105	0,020721	5,1667
R2	Free(+)	5.5E5	9,6553E09	0,00026769
Chi-Squared:		0,00044473		
Weighted Sum of Squares:		0,033355		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		C:\Users\DELL\Documents\circuito base.md		
Mode:		Run Fitting / Freq. Range (0,001 - 1000000)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

Fuente: Autores

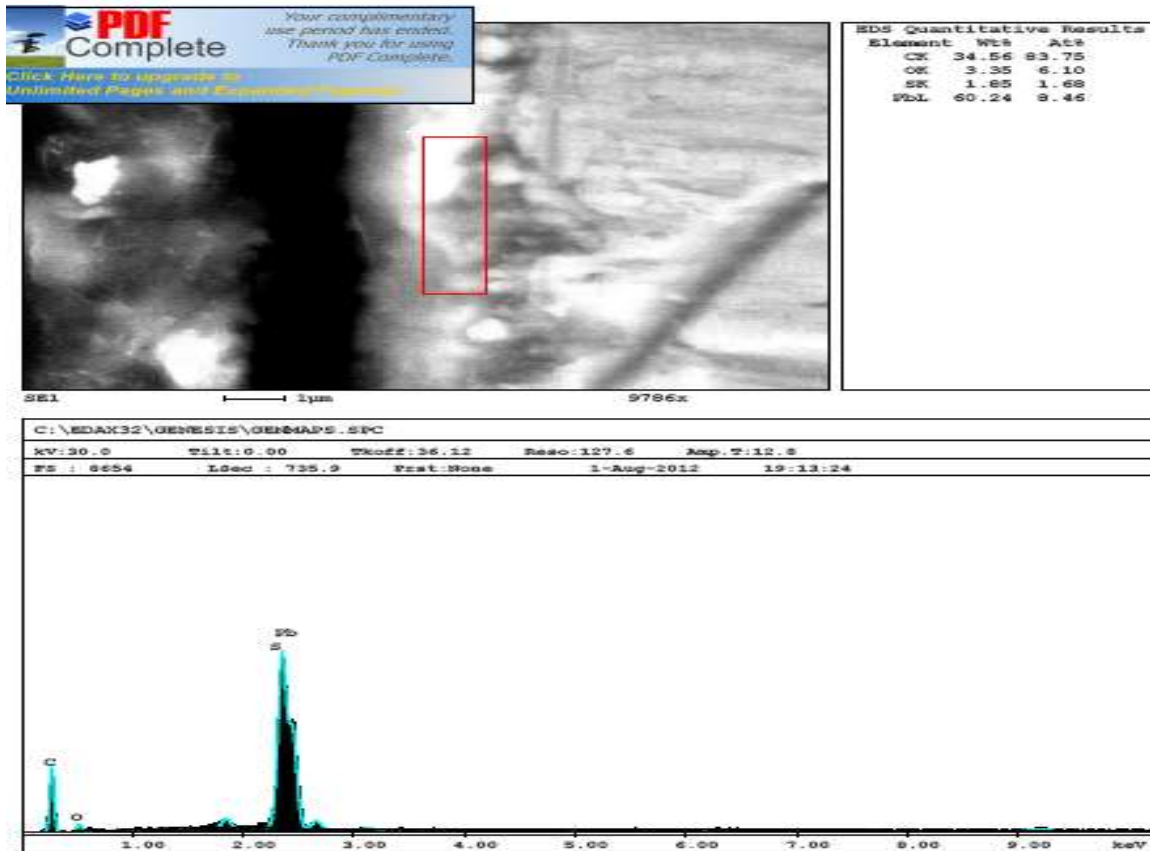
ANEXO E

Figura 55. SEM para la probeta con 7 días de inmersión y 45°C. Figura 56. SEM para la probeta con 30 días de inmersión y 45°C.



Fuente: laboratorio de microscopia, Universidad Industrial de Santander

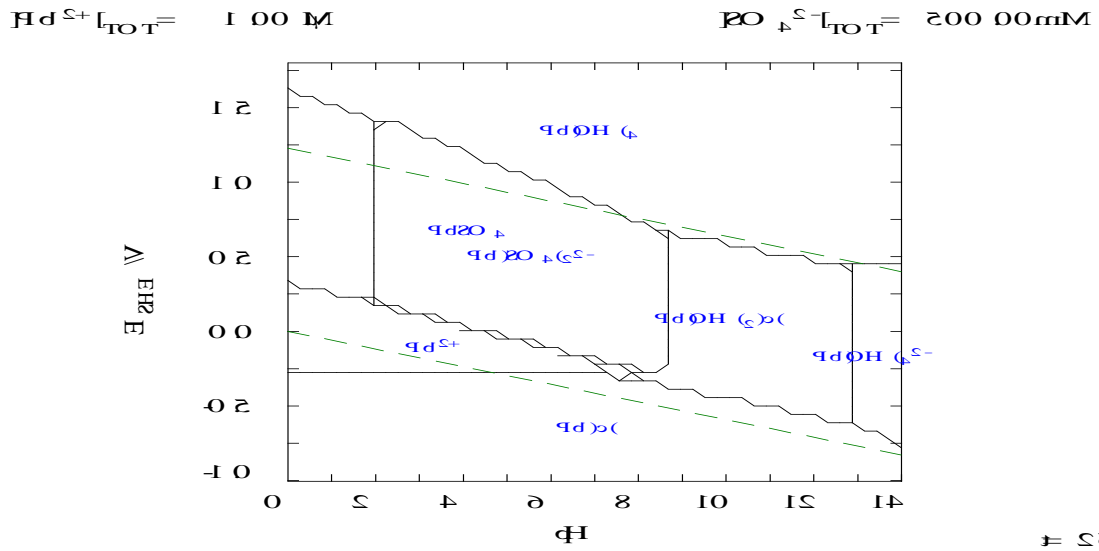
Figura 57. SEM para la probeta con 30 días de inmersión y 45°C.



Fuente: laboratorio de microscopia, Universidad Industrial de Santander

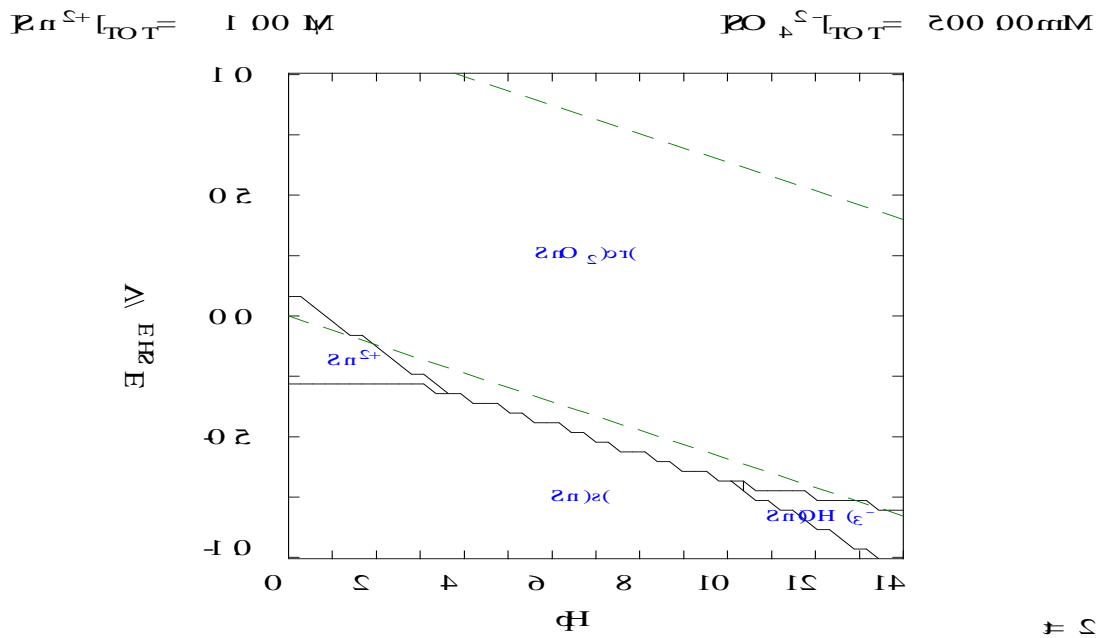
ANEXO F

Figura 58. Diagrama tipo Pourbaix Pb-S



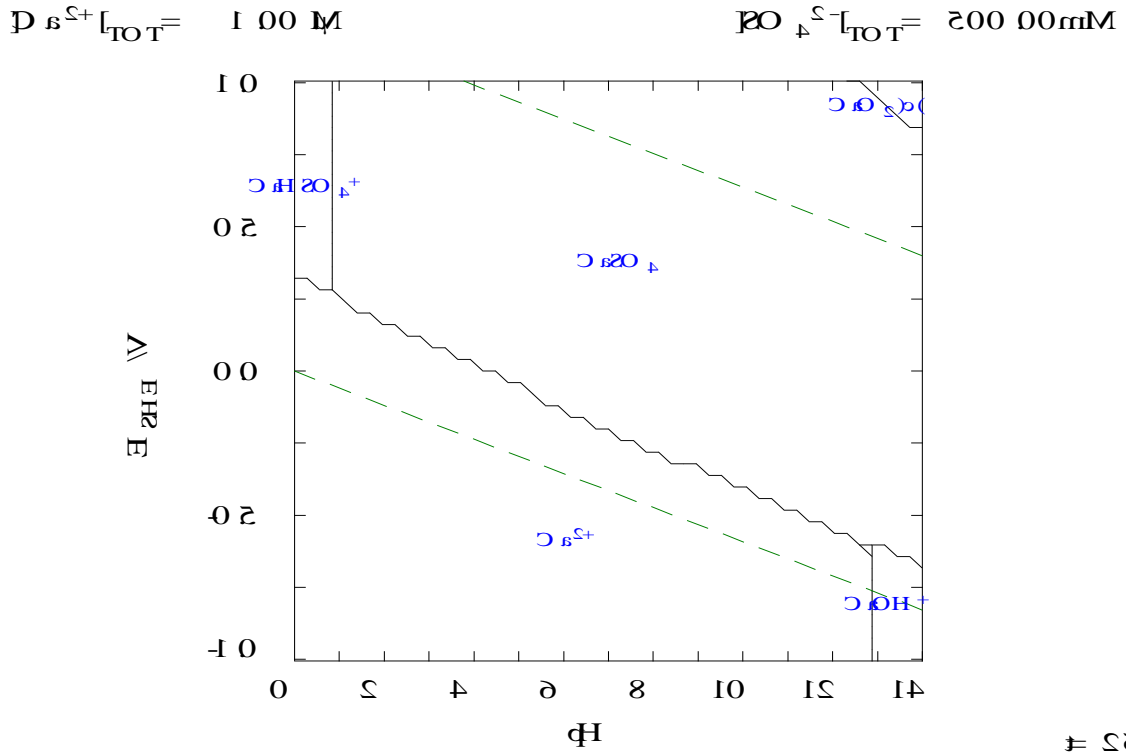
Fuente: Autores

Figura 59. Diagrama tipo Pourbaix Sn-S



Fuente: Autores

Figura 60. Diagrama tipo Pourbaix Ca-S

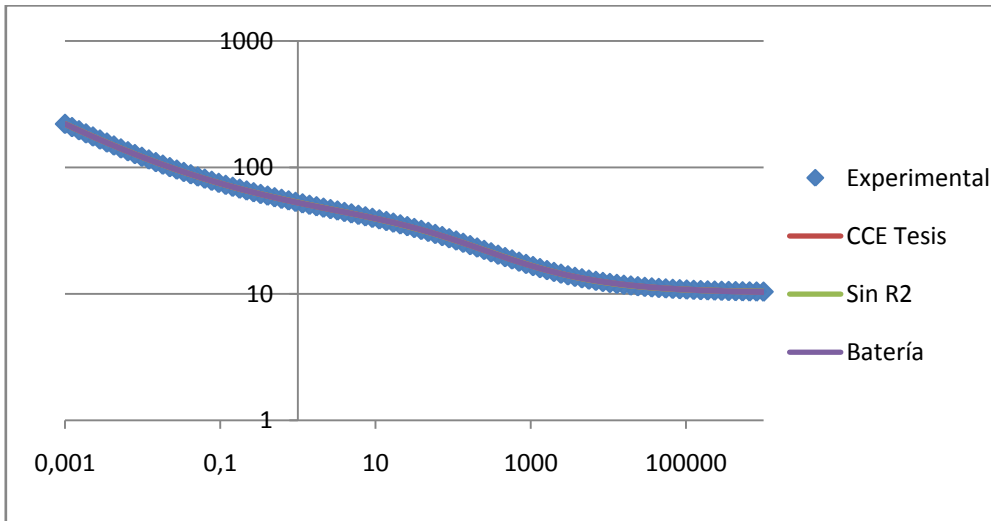


Fuente: Autores

ANEXO G.

Figura 61. Primer circuito sugerido

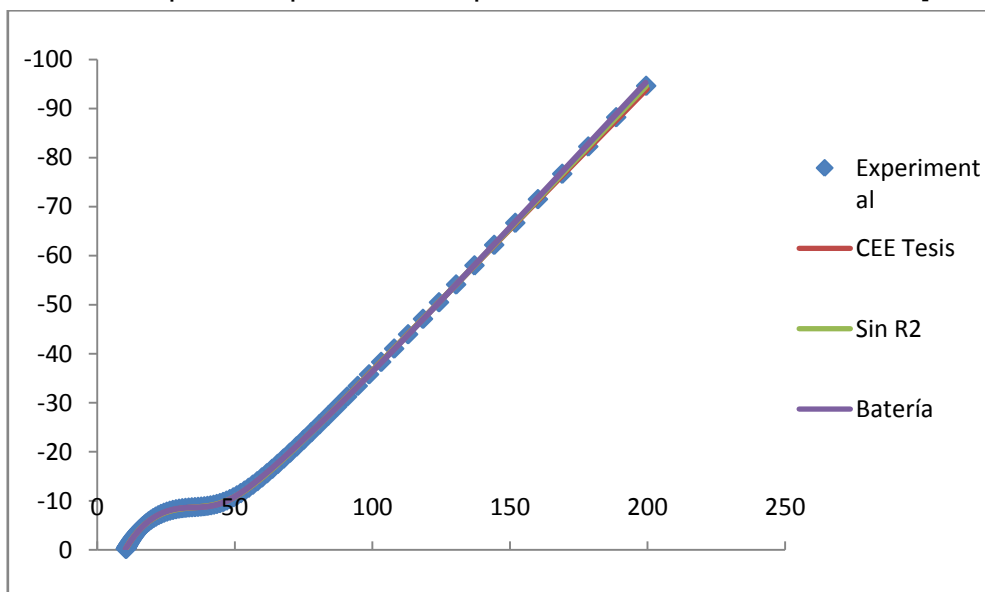
[Como podrán observar, el ajuste con el punto 1 no es adecuado pues la R2 da un valor muy grande y por tanto no tiene sentido físico].



Fuente: autores

Figura 62. Segundo circuito sugerido

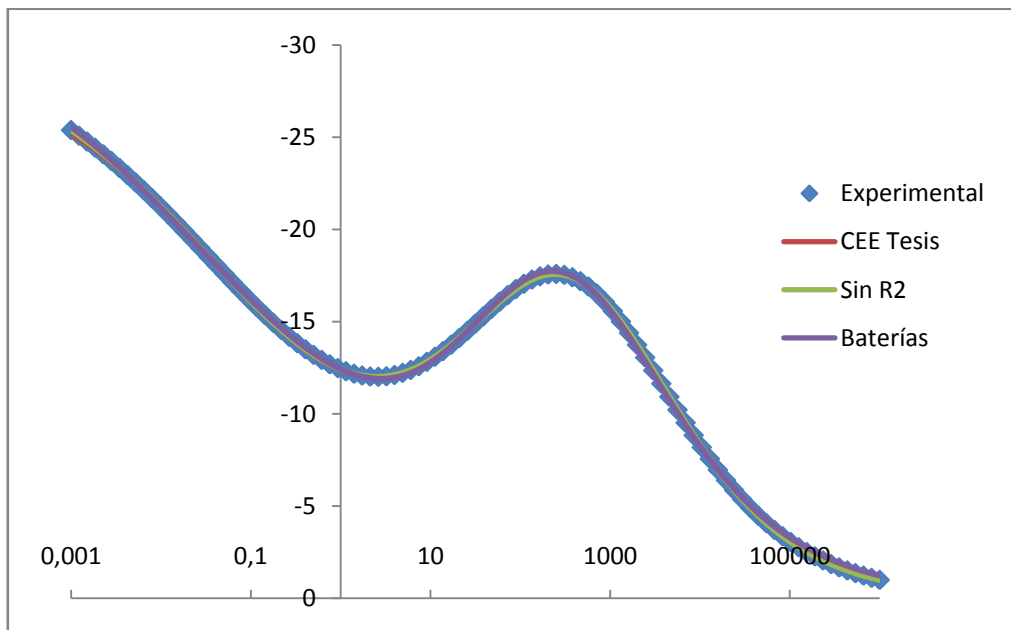
[Si no se incluye el término R2 en el circuito que ustedes proponen los datos son aceptables, pero habría que darle un sentido físico a ello].



Fuente: autores

Figura 63. Tercer circuito sugerido.

[El incluir un elemento de Warburg, además de un buen ajuste, muestra que se tiene un valor de R2 aceptable y que podría estar relacionado con la mayor resistencia de la capa de sulfato (es más de dos veces mayor que R1)].



Fuente: autores