

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA
ALEACIÓN BASE PLOMO EN CONDICIONES CÍCLICAS DE
TEMPERATURA A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN
ÁCIDA**

**MERLY YURIETH SALCEDO JAIMES
EDINSON ORLANDO ANGARITA CARRILLO**

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

2014

**DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA
ALEACIÓN BASE PLOMO EN CONDICIONES CÍCLICAS DE
TEMPERATURA A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN
ÁCIDA**

**MERLY YURIETH SALCEDO JAIMES
EDINSON ORLANDO ANGARITA CARRILLO**

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

Director

Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Co-director

Ing. JHON EDISSON TORRES RAMÍREZ

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

2014

DEDICATORIA

A Dios, por ayudarme a superar las dificultades brindándome la fuerza y la voluntad para estar hoy cumpliendo una de mis más grandes metas. El ser una profesional.

*A mi madre **Magdalena Jaimes Carrillo**, mi fuente de motivación. Por ser el ejemplo más grande de coraje y enseñarme que sin esfuerzo nada de esto sería posible, por estar en cada uno de los momentos alegres y difíciles haciéndolos llevaderos con una sonrisa, un abrazo o una palabra. Y lo más importante por estar junto a mí disfrutando de este gran logro, más que mío de ella.*

A mis hermanos por acompañarme en todo momento, siendo un apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, y poder gozar de este momento.

*A mi primo **José Antonio Tapias**, por sus consejos y apoyo.*

*A mi compañero de proyecto y amigo **Edinson Angarita**, por su compañía en el transcurso de esta aventura.*

*A mis amigos de muy buenos momentos (alegrías, risas, estrés, peleas, bromas.....etc.), **Aylen S, Viviana C, Mayerly V, Daniel D, David M** y en especial a **Jhon Mendez**, por ser más que un amigo un hermano.*

*A **Oscar Rincón**, por haberme acompañado una parte de este proceso.*

Finalmente a todas las personas que hicieron parte de mi formación profesional, aportando un grano de arena, haciendo posible este sueño.

MERLY YURIETH SALCEDO JAIMES

DEDICATORIA

A Dios primero que todo, por darme la fortaleza y sabiduría en cada una de las etapas que viví a lo largo de mi carrera.

A mis padres Eduardo Angarita y Herlinda Carrillo, por darme amor, comprensión, cariño, por sus excelentes consejos, por ser el pilar que guía mi vida, por su apoyo a lo largo de mi carrera y por ser un ejemplo a seguir. Definitivamente el hombre que hoy soy se los debo a ustedes muchas gracias, los amo.

A mis abuelas Nieves Angarita y Nélide Carrillo por ser las personas más tiernas y hermosas del mundo, por siempre guiarme, por su ayuda en todas las etapas de mi vida y por su cariño incondicional.

A mis hermanos, por encontrar un motivo para entretenerme, por siempre sacarme una sonrisa y por ser las personas más especiales del mundo, los quiero mucho.

A mi novia Laura Daniela, por ser una persona maravillosa que me ayudó en esta etapa, por mostrarme las cosas importantes de la vida y traer felicidad a ella, por siempre estar ahí. Te amo hermosa.

A mi tío Ambrosio Carrillo, por sus sabios consejos, por el conocimiento transmitido y por su ayuda incondicional, muchas gracias.

A mi demás familiares por siempre estar ahí, por ayudarme en todas las etapas de mi vida, por mostrarme que el pilar fundamental es la familia. Gracias a todos por aportar un granito de arena para la culminación de este proyecto, los quiero mucho.

Indiscutiblemente, agradezco a mis hermanos de pasión, mis amigos del equipo de voleibol por haber aportado a mi crecimiento personal, profesional y deportivo. Porque siempre fue un orgullo portar la camiseta de la universidad.

EDINSON ORLANDO ANGARITA CARRILLO

AGRADECIMIENTOS

Infinitos agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander por brindar el espacio del saber adecuado, rodeándonos de profesionales capacitados que a lo largo de nuestra vida profesional, nos brindaron el conocimiento necesario que nos permite optar al título de Ingenieros metalúrgicos.

A nuestro director de proyecto y actual director de la escuela de Ingeniería Metalúrgica Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros, por su apoyo y guía en el desarrollo de esta investigación.

A nuestro Co-Director Ing. Jhon Edison Torres Ramírez. Por su paciencia y colaboración, sin esto no hubiese sido posible llevar a cabo esta investigación.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial De Santander, estudiantes de maestría por ser formadores de nuevos investigadores y, de pregrado por su compañía y aprendizaje brindado, a su vez a todos los profesores y técnicos por su apoyo, comprensión y paciencia aportados durante este proceso de formación profesional.

A los técnicos Ambrosio Carrillo y Juan Domingo, por sus conocimientos transmitidos, aportando risas, charlas y anécdotas en el transcurso del desarrollo de esta tesis.

A nuestros compañeros de carrera Daniel D, Jhon M, David M, Mayerly V, Aylen S, Viviana C, por ser un gran apoyo a lo largo de ella.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS.....	19
1.1. OBJETIVO GENERAL	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1. BATERÍA DE PLOMO.....	20
2.2. CARGA Y DESCARGA DE LAS BATERIAS PLOMO-ÁCIDO	21
2.2.1. Carga de la batería plomo-ácido.....	21
2.2.2. Descarga de la batería de plomo-ácido.	21
2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA BATERIA	22
2.3.1. Temperatura de operación.....	22
2.3.2. Profundidad de descarga.....	23
2.3.3. Sobrecarga.	23
2.3.4. Mantenimiento.	23
2.3.5. Sulfatación.	23
2.3.6. Concentración del electrolito.....	24
2.3.7. Elementos aleantes del plomo.....	24
2.3.8. Corrosión en las baterías de plomo-ácido.....	26
3. METODOLOGÍA	28
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	29
3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS.....	29
3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO	29
3.3.1. Corte de probetas	29
3.3.2. Tratamiento térmico	30

3.3.3. Preparación y caracterización metalográfica de la aleación Pb-Sb	30
3.4. MONTAJE EXPERIMENTAL	31
3.5. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	32
3.5.1. Pruebas preliminares	32
3.5.2. Variables y condiciones	32
3.6. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	35
3.7. INFORME FINAL	35
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
4.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	36
4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	37
4.2.1. DIAGRAMA DE BODE: Impedancia.	37
4.2.2. DIAGRAMA DE BODE: Ángulo de fase.	39
4.2.3. Diagrama de Nyquist.	41
4.2.4. Circuito equivalente.	44
4.3. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL	47
4.4. CURVAS POTENCIODINÁMICAS	51
4.5. ANALISIS ESTADÍSTICO.....	56
4.6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	60
4.6.1. Difracción de rayos X (DRX).	60
4.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	61
5. CONCLUSIONES	64
6. RECOMENDACIONES.....	66
7. BIBLIOGRAFÍA.....	67
8. ANEXOS.....	72

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.Componentes de una batería.	20
Figura 2.Proceso de carga y descarga de una batería.	22
Figura 3.Metodología.	28
Figura 4.Probeta de trabajo.	29
Figura 5.Montaje para ensayos electroquímicos.....	31
Figura 6.Microestructura de la aleación, 20x, Microscopio Óptico Olympus.....	36
Figura 7.Diagrama de fase Plomo-Antimonio.	37
Figura 8.Diagrama de bode: impedancia de 35°C a diferentes tiempos de inmersión.	38
Figura 9.Diagrama de bode: impedancia a 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.....	39
Figura 10.Diagrama de bode ángulo de fase a 65°C a diferentes tiempos de inmersión.	40
Figura 11.Diagrama de bode ángulo de fase a 4 días de inmersión a diferentes temperaturas.....	41
Figura 12.Diagrama de Nyquist a 45°C en diferentes tiempos de inmersión.	42
Figura 13.Diagrama de Nyquist a 45°C a 4 y 7 días de inmersión.....	43
Figura 14.Diagrama de Nyquist a 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.	43
Figura 15.Diagrama de Nyquist en 7 días de inmersión a 35, 45, 55 y 65°C.....	44
Figura 16.Circuito equivalente para el sistema plomo-ácido.....	44
Figura 17.Circuito simulado para la aleación Pb-Sb.	46
Figura 18.Resistencia a la polarización a 25°C.....	48
Figura 19.Resistencia a la polarización a 45°C.....	48
Figura 20.Resistencia a la polarización de 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.....	49

Figura 21. Resistencia a la polarización de 7 días de inmersión a 25, 35, 45 y 65°C.	49
Figura 22. Curvas potenciodinámicas a 65°C para 1, 4 y 7 días de exposición.....	51
Figura 23. Curvas potenciodinámicas de 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.....	53
Figura 24. Curva Potenciodinámica a 35°C para 1 día de inmersión.....	55
Figura 25. Diagrama de Pareto.	57
Figura 26. Diagrama de efectos principales.....	59
Figura 27. SEM para 7 días de inmersión a 65°C, sección longitudinal.....	62
Figura 28. SEM para 7 días de inmersión a 65°C, sección transversal.	63
Figura 29. Puente salino	72
Figura 30. Celda plana.....	72
Figura 31. Electrodo referencia Ag/ClAg.....	73
Figura 32. Electrodo de grafito.....	73
Figura 33. Baño termostático Memert.....	73
Figura 34. Baño termostático Haake.....	73
Figura 35. Campana extractora.	74
Figura 36. Potenciostato Gamry 650.	74
Figura 37. Balanza electrónica.....	74
Figura 38. Desecador.	74
Figura 39. Multímetro Digital.	75
Figura 40. Plancha de calentamiento Extechshott SRL.	75
Figura 41. Cálculo de pendiente anódica a 25°C, 1 día de inmersión.	76
Figura 42. Pendientes anódicas y catódicas a 25°, 1 día de inmersión.	77
Figura 43. Resultado de DRX para 7 días de inmersión a 35°C.....	78
Figura 44. Resultado de DRX para 7 días de inmersión a 65°C.....	78
Figura 45. Imagen de presencia de sulfato de plomo.	79
Figura 46. EDS de $PbSO_4$	79
Figura 47. Imagen de presencia de sulfato de plomo y dióxido de plomo.	80
Figura 48. EDS de $PbSO_4$ y PbO_2	80

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1.Composición de la aleación de trabajo.	30
Tabla 2.Condiciones de trabajo.	32
Tabla 3.VARIABLES utilizadas para el análisis de la aleación Pb-Sb.	32
Tabla 4.Modelo estadístico de pruebas experimentales.	33
Tabla 5.Diseño de experimentos.	34
Tabla 6.Orden de las pruebas experimentales.	34
Tabla 7.Pruebas de caracterización.....	35
Tabla 8.Valores para los circuitos equivalentes para cada temperatura y tiempo de inmersión trabajados.....	46
Tabla 9.Datos obtenidos a partir de la resistencia a la polarización.	50
Tabla 10.Datos obtenidos de la técnica curvas potenciodinámicas.	54
Tabla 11.Análisis de varianza para la velocidad de corrosión (ANOVA).....	57
Tabla 12.Coeficiente de regresión en mm/año.	59
Tabla 13.Datos máximos de optimización de resultados obtenidos dados por el paquete estadístico.....	60
Tabla 14.Difracción de rayos X para 35°C y 7 días de inmersión.	61
Tabla 15.Difracción de rayos X para 65°C y 7 días de inmersión.....	61
Tabla 16.Información de reactivos.	72
Tabla 17.Densidad de corriente anódica y catódica.	77

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. Información de reactivos.....	72
ANEXO B. Curvas potenciodinámicas.....	76
ANEXO C. Difracción de rayos X.....	78
ANEXO D. Datos para análisis de SEM-EDS.....	79

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE PLOMO EN CONDICIONES CÍCLICAS DE TEMPERATURA A DIFERENTES TIEMPOS DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN ÁCIDA.*

AUTORES: SALCEDO JAIMES, Merly Yurieth y ANGARITA CARRILLO, Edinson Orlando**

PALABRAS CLAVES: Baterías Tipo plomo-ácido, Velocidad de corrosión, Temperatura, Técnicas electroquímicas.

Actualmente las baterías tipo plomo – ácido son consideradas el tipo de acumulador de energía de preferencia, siendo para la industria automotriz de gran importancia, el estudio del desempeño y la vida útil de este tipo de batería estando directamente relacionada con las condiciones de trabajo pues se exponen a ambientes muy corrosivos, donde se tienen como variables de operación la concentración del electrolito que se utiliza para conducir corriente (H_2SO_4), pérdida de agua y los cambios cíclicos de temperatura que se dan al interior del acumulador de energía ya sea por las reacciones electroquímicas que tienen lugar al proceso de carga – descarga, o por cambios de temperatura que se dan por fenómenos de transferencia de calor, al igual que cambios de temperaturas por el ambiente en el cual está trabajando la batería. Siendo este factor de mayor influencia en la velocidad de corrosión.

Basados en lo expuesto anteriormente, en este trabajo de grado se evaluó el efecto de la temperatura sobre una aleación Pb-Sb, utilizada en la fabricación de rejillas para baterías de automóviles, definiéndose como variables independientes la temperatura (25, 35, 45, 55 y 65°C) y el tiempo de inmersión (1, 4 y 7 días), empleando un electrolito al 0,5M de ácido sulfúrico, de igual manera las variables dependientes analizadas fueron velocidad de corrosión en mpy (milipulgadas por año) y caracterización fisicoquímica del óxido formado después de realizados los ensayos electroquímicos. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron: Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) y Curvas Potenciodinámicas. Finalmente se evaluó la estabilidad de los óxidos de plomo y sulfatos de plomo de la capa pasiva mediante la técnica instrumental de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), caracterización de compuestos cristalinos presentes en la capa pasiva formada después de realizar los ensayos electroquímicos mediante Difracción de rayos X (DRX).

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingeniería Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, grupo de investigaciones en corrosión. Director PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector Ing. Jhon Edisson Torres Ramírez.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF CORROSION SPEED OF A LEAD ALLOY IN CYCLIC CONDITIONS OF TEMPERATURE AT DIFFERENT TIMES OF IMMERSION IN AN ACID SOLUTION.

AUTHORS: SALCEDO JAIMES, Merly Yurieth and ANGARITA CARRILLO, Edinson Orlando**

KEYWORDS: Corrosion speed, electrochemical technical, lead acid battery type.

Nowadays, the lead acid battery type, it is considerate the type of accumulator of energy of preference, being for automotive industry of the great important, the survey of performance and useful life of this battery type that has been directly related with working conditions in order to be exposed to a high corrosive environments, where it is had as variables of operation the concentration of electrolyte that is used to conduct current (H_2SO_4), the water lost and the cyclical changes of temperature that it is taken inside of energy conductor due to electrochemical reactions that have place in the process charge and discharge, or by temperature changes by environment which is taken by heat transfer phenomena, as temperature changes by environment, in which the battery is working. Hence, this factor is the highest influence of corrosion speed.

According on the above/ Based on the above, this grade thesis was studied the temperature effect on a Pb-Sb alloy which is used to manufacture of grids for automotive industry, defined independents variables such as temperature (25, 35, 45, 55 y 65 °) and immersion time (1,4 y 7 days), the implementation of an electrolyte of 0.5M of sulphuric acid, in the same way the dependent variables that was analysed, was corrosion speed in mpy (mils per year) and physiochemical characterization of oxide that is formed after the electrochemical test. The electrochemical technical utilised were: Polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) y curve potentiodynamic. Finally, it was evaluated the stability of lead oxides and sulphates of lead of passive layer by instrumental technical of scanning electron microscopy (SEM), the characterization of crystalline compounds present on the passive layer, was formed after doing electrochemical test by diffraction X-Ray (DRX).

* Research work.

**Faculty of Physical chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering. Group of corrosion research.
Director PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros.
Codirector Ing. Jhon Edisson Torres Ramírez.

INTRODUCCIÓN

Las baterías de plomo-ácido se emplean para arrancar o impulsar automóviles, camiones, autobuses, embarcaciones, trenes y sistemas masivos de transporte rápido en todo el mundo. Así mismo los acumuladores cumplen con la función de proporcionar un suministro estable al sistema eléctrico del vehículo, siendo éste el acumulador más usado en la actualidad, dado a que sus componentes como el plomo, sus derivados y el electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que presenta éste tipo de baterías, son de bajo costo.

Sin embargo las baterías de plomo-ácido trabajadas, corresponden a baterías que no son susceptibles de recarga o que no son utilizables a consecuencia de rotura, corte, desgaste o cualquier otro motivo, ya que éstas baterías contienen componentes potencialmente contaminantes, lo que hace necesario establecer medidas para un manejo adecuado una vez que termine su tiempo de vida útil.

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.

Basado en lo expuesto anteriormente, lo que se busca en este trabajo de grado es evaluar la influencia de la temperatura en una aleación de base plomo y de ésta manera determinar su comportamiento. Este estudio se realizará mediante técnicas electroquímicas, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Curvas Potenciodinámicas, Resistencia a la Polarización, a diferentes temperaturas de trabajo.

Los resultados demostraron que el efecto de la temperatura y los diferentes tiempos de inmersión son directamente proporcionales a la velocidad de corrosión.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la influencia que presenta las condiciones cíclicas de temperatura a diferentes tiempos de inmersión en la velocidad de corrosión de una aleación base plomo empleada para la fabricación de baterías.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

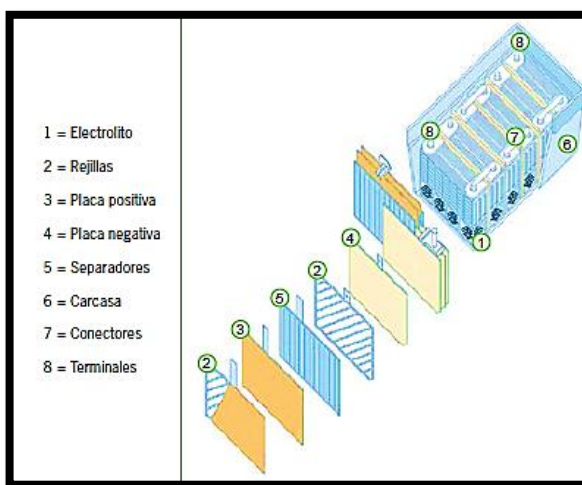
- Determinar la velocidad de corrosión de una aleación base plomo, en una solución de (H_2SO_4), a diferentes tiempos de inmersión por medio de curvas potenciodinámicas.
- Identificar el daño superficial de la aleación Pb-Sb, causada por la solución de ácido sulfúrico a las condiciones de trabajo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. BATERÍA DE PLOMO

Las baterías electroquímicas, también llamadas acumuladores son dispositivos que tienen la capacidad de almacenar energía en forma química mediante el proceso de carga y liberarla como energía eléctrica durante el proceso de descarga. Esta fase de transformación es reversible cuando es conectado a un circuito de consumo externo; debido a su bajo costo estas baterías de tipo plomo – ácido son las más utilizadas en la industria automotriz, están formadas por celdas que contienen electrodos positivos y negativos, electrolito, separadores, individualmente espaciadas y conectadas en serie; los terminales y las conexiones de las celdas están hechos de plomo (Ver figura 1). La cantidad de electricidad que una celda puede almacenar y el voltaje que puede producir en operación, son relativamente pequeño limitado entre otros factores por el tipo y cantidad de materiales activos utilizados, la cantidad y naturaleza del electrólito empleado y las características constructivas de la propia celda [18].

Figura 1. Componentes de una batería.



Fuente: Guía técnica sobre el manejo de baterías de plomo ácido usadas, proyecto

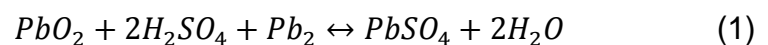
COAMA/GTZ

2.2. CARGA Y DESCARGA DE LAS BATERIAS PLOMO-ÁCIDO

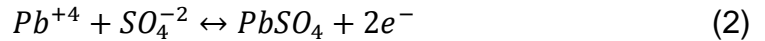
2.2.1. Carga de la batería plomo-ácido. En la placa positiva, el Pb^{2+} del sulfato de plomo $PbSO_4$ entrega dos electrones al cargador de baterías, pasando al estado de valencia Pb^{4+} . Los electrones liberados circulan hacia la placa negativa por el circuito exterior y se producen las siguientes 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 Pb. 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 [22]. En la placa positiva, el plomo Pb^{2+} del sulfato de plomo entrega los dos electrones anteriores al cargador de baterías, pasando al estado de valencia Pb^{4+} para reaccionar con dos iones de oxígeno O^{2-} procedentes de la disociación del agua del electrolito, dando como resultado la molécula primitiva de bióxido de plomo PbO_2 , quedando ya en la placa en su estado primitivo [22]. (Ver figura 2).

2.2.2. Descarga de la batería de 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 combina con el Pb^{4+} , pasando al estado Pb^{2+} que hay en ambas placas para formar el sulfato de plomo [22]. El O^{2-} que se desprende de la separación del dióxido de plomo, se combinan con los iones H^+ que se producen al disociarse el ácido sulfúrico, generando moléculas de agua [22]. (Ver figura 2).

Reacción global:



Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:

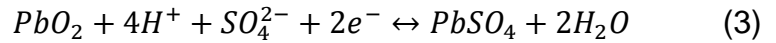
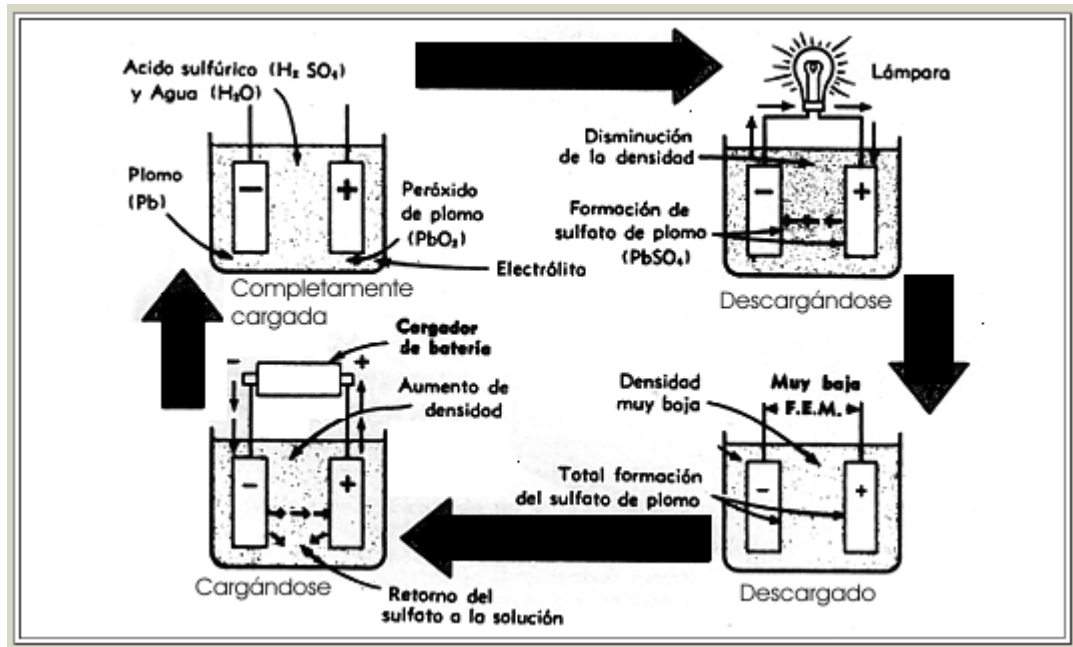


Figura 2. Proceso de carga y descarga de una batería.



Fuente: Curso energía solar fotovoltaica y térmica [5]

2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA BATERIA

El tiempo de vida se puede expresar en términos de ciclos o años, dependiendo del tipo de batería y aplicación. La determinación con exactitud del tiempo de vida de una batería resulta muy difícil debido al gran número de variables involucradas. Sin embargo se puede maximizar teniendo en cuenta los siguientes factores [28].

2.3.1. Temperatura de operación. La temperatura de operación tiene importantes efectos en el tiempo de 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 [28].

2.3.2. 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 [28].

2.3.3. 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 [28].

2.3.4. Mantenimiento. Cualquier componente del sistema durara 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 electrólito [28].

2.3.5. Sulfatación. Se observa que 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 durante el proceso de carga. Si por bien, la batería ha sido descargada repetidas veces por debajo del mínimo especificado, es pobremente descargada o permanentemente descargada por largo tiempo. El tamaño de los cristales crece y solo 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; a este fenómeno se le conoce con el nombre de sulfatación de la batería. En lugares

donde los periodos 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 de corriente elevada puede disolver ésta formación cristalina [28].

2.3.6. Concentración del electrolito. El deterioro de una batería también depende de la concentración de ácido y las variaciones de concentración, por ejemplo debido a la estratificación del ácido. En general, prevalecen bajas concentraciones de ácidos en el estado de descargada, que son perjudiciales para las rejillas. Por otra parte, a concentraciones muy elevadas de ácido, la vida de servicio también disminuye, debido al aumento de las tasas de autodescarga, como resultado de la evolución de gas y del peligroso aumento de la sulfatación del material activo [10].

Varios autores han estudiado la cinética y los mecanismos de oxidación anódica del Pb a $PbSO_4$ a diferentes concentraciones de electrolito, y se ha encontrado que a bajas concentraciones de H_2SO_4 , los cristales formados de $PbSO_4$ son más grandes y difíciles de reducir. También se considera la solubilidad del $PbSO_4$, dependiente de la concentración del ácido pudiendo ser este parámetro limitante en la reducción del sulfato de plomo en la placa negativa. De igual manera, se estableció que la concentración del electrolito afecta la velocidad de la reacción del electrodo de plomo, como la evolución de hidrogeno y la autodescarga [10].

2.3.7. Elementos aleantes del plomo. La selección adecuada de los componentes en las aleaciones para rejillas en las baterías implica consideraciones de capacidad de red de producción, la viabilidad económica, y las propiedades metalúrgicas y electroquímicas de las aleaciones resultantes. La manera más eficaz para la fabricación de aleaciones de Pb de alta resistencia es reducir todas las impurezas y agregar elementos de aleación que favorezcan estas

características, es decir, que mejoren las propiedades que podría poseer una aleación de plomo puro [20].

Para mejorar la eficiencia y durabilidad de las baterías, se han realizado investigaciones sobre algunos elementos aleantes adicionales en la fabricación de las rejillas a base de plomo. P.C. Frost [6] realizó una recopilación de información sobre investigaciones, en la cual relaciona los elementos aleantes más influyentes en el diseño de las baterías, con las propiedades que estos elementos le confieren. Entre estos elementos se tienen:

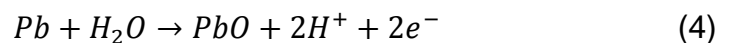
- ✓ Plata: En el rango entre 0.01 y 0.25% en peso mejora las propiedades mecánicas particularmente a elevadas temperaturas, con una significativa reducción en la tasa de corrosión y genera un efecto marcado sobre la durabilidad de las baterías.
- ✓ Bismuto: El bismuto entre rangos de 0.006 y 0.86% en peso disminuye la velocidad de corrosión y reduce la tasa de evolución de hidrógeno y oxígeno.
- ✓ Arsénico: Pequeñas cantidades de arsénico son beneficiosas ya que aceleran la velocidad de endurecimiento en las aleaciones de plomo antimonio.
- ✓ Selenio: Es añadido en aleaciones de bajo antimonio en pequeñas cantidades como un agente refinador de grano.
- ✓ Cadmio: El Cadmio en aleaciones de bajo contenido de antimonio promueve la formación de una fase intermetálica que hace que el antimonio no afecte las rejillas.

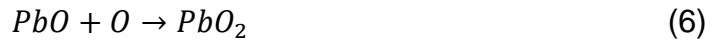
- ✓ Antimonio: E. Rocca, J. Steinmetz [10] investigaron el efecto del antimonio en las aleaciones usadas en las baterías, para aleaciones con un contenido bajo de antimonio (0,75% en peso de Sb). El fenómeno de pasivación se debe a la formación de un PbO en ácido sulfúrico, actuando como un barrera eléctrica en la superficie de la rejilla, y creciendo a través de un proceso de difusión de estado sólido de O_2 .

Para aplicaciones industriales el antimonio en cantidades altas tiene como finalidad que este elemento se precipite en la superficie del metal para sí evitar el crecimiento del PbO y prolongar el ciclo de vida de la batería [10].

Qingjiang Sun et. Al [23], concluyeron que el antimonio promueve la estabilidad de los ciclos de carga y descarga profunda y mejoran la adhesión de los sustratos en la capa pasiva.

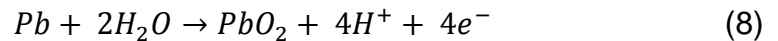
2.3.8. Corrosión en las baterías de plomo-ácido. La corrosión de la rejilla de la placa positiva se ha convertido en un tema muy importante para el tiempo de vida de las baterías de plomo-ácido. Las investigaciones han implicado el estudio de los materiales de rejilla, el diseño de la geometría óptima 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 positivos para la fabricación de rejillas 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 se debe a la presencia de H_2O en la superficie del plomo y por la difusión del oxígeno a través de la red cristalina, como se muestra a continuación [25].





La corrosión de la rejilla es controlada por el transporte de oxígeno a través del interior de la capa (producto de corrosión), la morfología y la estructura de esta capa es importante para el funcionamiento cíclico [25].

Durante la carga potencioestática se formó una capa conductora de PbO_2 sobre la superficie del plomo. Las corrientes anódicas fueron aportadas por dos reacciones [25].



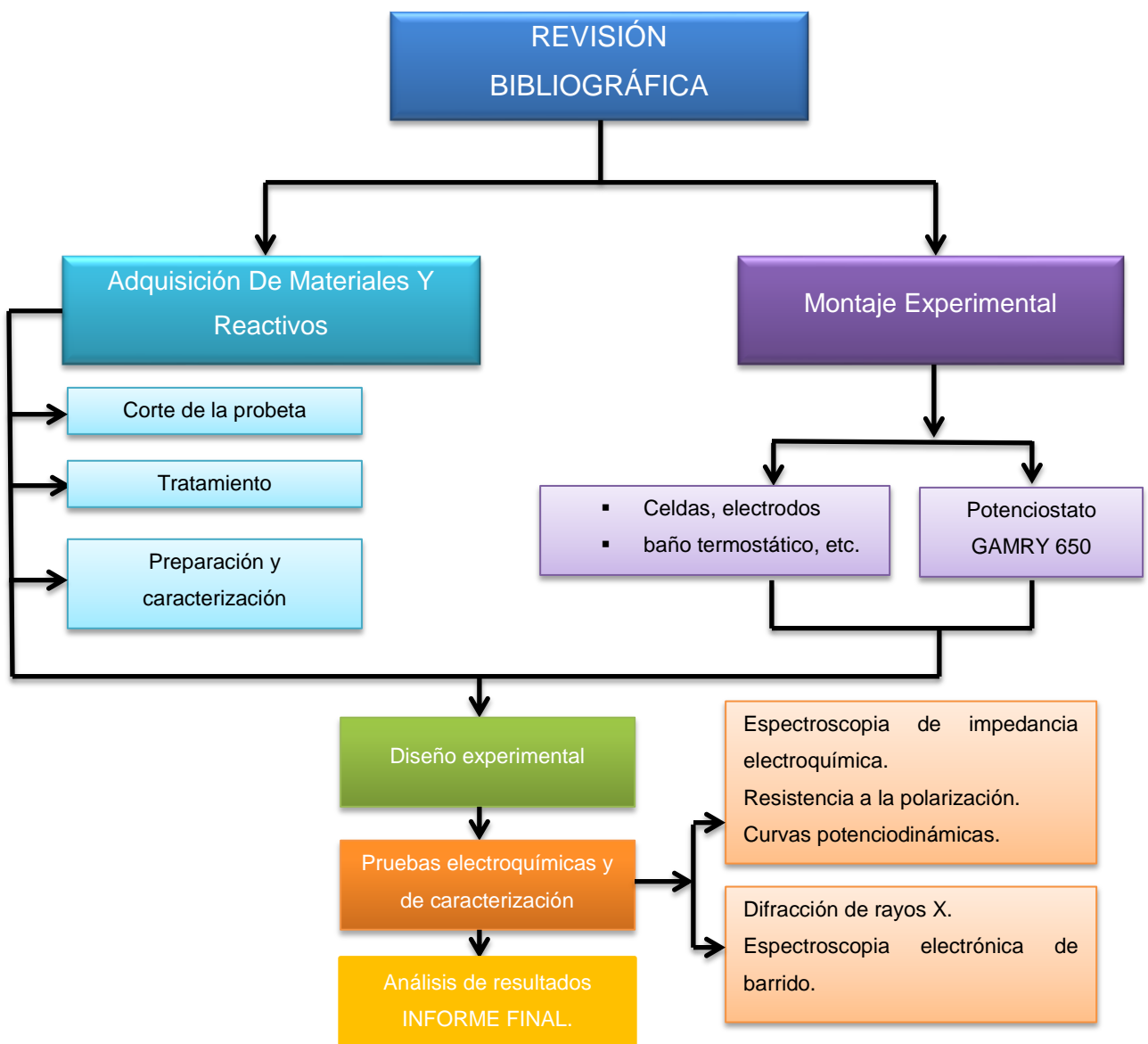
En las baterías de plomo-ácido, los procesos principales de envejecimiento, que llevan a la pérdida gradual del desempeño, y eventualmente hasta el final de su vida útil, son las siguientes [22]:

- La corrosión anódica (de las redes, placas y 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.

3. METODOLOGÍA

Para el desarrollo ideal de la investigación, se llevó a cabo la siguiente metodología que describe con detalles las etapas de los procedimientos realizados durante cada técnica, junto con sus materiales, equipos y reactivos.

Figura 3. Metodología.



El anterior esquema se describe a continuación:

3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

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

3.2. ADQUISICIÓN DE MATERIALES Y REACTIVOS

El material utilizado en esta investigación fue suministrado por una empresa de baterías que consiste en una aleación base plomo. Los reactivos y los materiales como son la celda, electrodos y demás equipos fueron facilitados por el grupo G.I.C (Grupo de Investigación de Corrosión).

3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TRABAJO

3.3.1. Corte de probetas. Se cortaron 27 probetas de la aleación de plomo-antimonio (ver figura 4), usadas para las rejillas de las baterías de automóviles. Las dimensiones de las probetas fueron 36mm de diámetro y un espesor de 1,5mm.

Figura 4. Probeta de trabajo.



3.3.2. Tratamiento térmico. Se realizó un tratamiento térmico de normalizado, en el cual se llevó a la aleación de Pb-Sb al horno a una temperatura de 110°C durante 1 hora y posteriormente se realizó un enfriamiento a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar cualquier tipo de envejecimiento que estas hayan podido sufrir mientras se encontraban guardadas.

3.3.3. Preparación y caracterización metalográfica de la aleación Pb-Sb. 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 1, 4 y 7 días (1 probeta por recipiente) a un volumen constante de 442 ml de H₂SO₄ a una concentración de 0.5 M [2].

Para la caracterización de este tipo de aleaciones como plomo puro, plomo-estaño, plomo-antimonio. Se recomienda que el ataque realizado sea con una solución compuesta de 25 ml de ácido acético glacial y 25 ml de peróxido de hidrogeno al 30%, con un el tiempo de 5 segundos, y para detener el ataque se utilizó una solución de ácido nítrico al 75% (en inmersión) y posteriormente un lavado con agua [1].

Tabla 1.Composición de la aleación de trabajo.

ELEMENTO	COMPOSICIÓN %
PLOMO	96.37
ANTIMONIO	3.38
ESTAÑO	0.25

Fuente: Empresa de baterías

Se empleó la norma ASTM E3, para la preparación metalográfica de la muestra.

3.4. MONTAJE EXPERIMENTAL

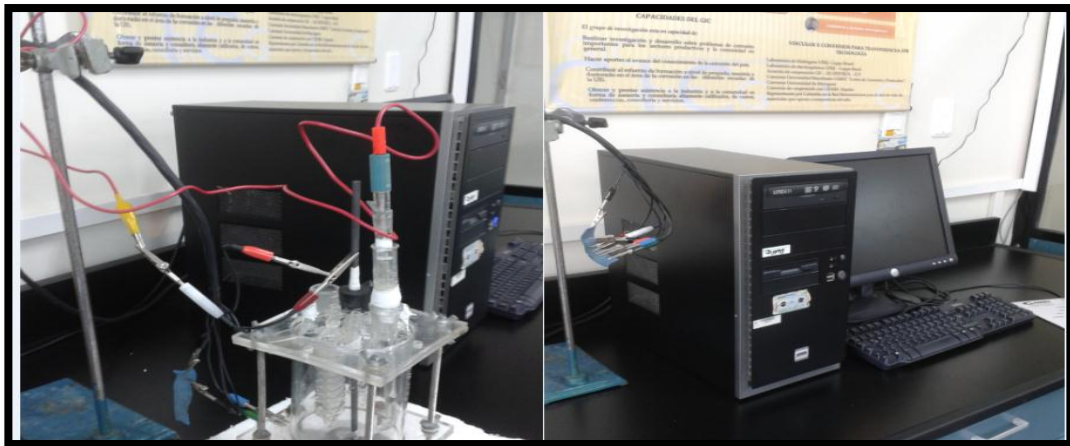
Se realizó el montaje en una celda plana con tres electrodos:

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl
- Electrodo de trabajo: Aleación Pb-Sb
- Electrodo auxiliar: Grafito de alta pureza

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostático GAMRY 650, y para los ensayos electroquímicos que se realizaron a 35, 45, 55 y 65°C, se utilizó un baño termostataado HAAKE-N6 que garantizara que las temperaturas de trabajo se mantuvieran constante durante todos los ensayos (ver anexo A).

El montaje empleado para llevar a cabo los ensayos electroquímicos se puede observar en la figura 5a y 5b.

Figura 5. Montaje para ensayos electroquímicos.



(a) Montaje Experimental

(b) Potenciostato Gamry 650

3.5. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

3.5.1. Pruebas preliminares. Se realizaron pruebas preliminares a tres probetas con el fin de determinar los parámetros más adecuados para la realización de las técnicas electroquímicas y obtener resultados confiables. En la tabla 2 se pueden ver los parámetros usados para cada uno de los ensayos.

Tabla 2. Condiciones de trabajo.

TÉCNICA	NORMA	CONDICIONES
Resistencia a la polarización (RPL)	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
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	ASTM G 106	Frecuencia inicial: 100000 Hz Frecuencia final: 0.05Hz Amplitud: 10 mV
Prueba Potenciodinámica.	ASTM G 5	Potencial inicial: -500 mV Potencial Final: 1800mV Velocidad de barrido: 2.5 mV/s

3.5.2. Variables y condiciones. Se tuvieron en cuenta los parámetros: Temperatura del sistema, tiempo de exposición y concentración del electrolito, donde la concentración del electrolito se mantuvo constante a un valor de 0.5M en todos los ensayos realizados. En la tabla 3, se muestran las variables que se utilizaron para realizar el diseño de experimentos.

Tabla 3. Variables utilizadas para el análisis de la aleación Pb-Sb.

VARIABLE	NIVELES
Tiempo	Variable
Temperatura	Variable

Por medio de un paquete estadístico se obtuvo un modelo multinivel factorial completo, obteniendo como resultado un total de 15 pruebas (ver tabla 4). En el análisis estadístico se estableció como: (-1.0) temperatura mínima de trabajo en este caso 25°C, (-0.5) temperatura de trabajo en 35°C, (0.0) temperatura de trabajo en 45°C, (0.5) temperatura de trabajo en 55°C, y (1.0) temperatura máxima de trabajo en este caso 65°C. Para el tiempo el análisis estadístico estableció como: (-1.0) el tiempo mínimo de trabajo (1 día), (0.0) tiempo intermedio de trabajo (4 días), y (1.0) para el tiempo máximo de trabajo (7 días).

Las pruebas se realizaron en un orden aleatorio estadístico, como se puede ver en la tabla 5 y la tabla 6.

Tabla 4. Modelo estadístico de pruebas experimentales.

Multilevel Factorial Design Attributes				
Design class: Multilevel Factorial				
File name: <Untitled>				
Base Design				
Number of experimental factors: 2				
Number of blocks: 1				
Number of responses: 1				
Number of runs: 15				
Error degrees of freedom: 9				
Randomized: Yes				
<i>Factors</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Levels</i>	<i>Units</i>
TEMPERATURA	-1,0	1,0	5	°C
TIEMPO	-1,0	1,0	3	DÍAS
<i>Responses</i>				<i>Units</i>
VELOCIDAD CORROSIÓN				MPY

Tabla 5.Diseño de experimentos.

	BLOCK	Temperatura	Tiempo	Velocidad de corrosión
		°C	Días	
1	1	0,0	-1,0	
2	1	1,0	0,0	
3	1	-0,5	-1,0	
4	1	-0,5	0,0	
5	1	-1,0	0,0	
6	1	0,0	0,0	
7	1	1,0	1,0	
8	1	0,0	1,0	
9	1	0,5	1,0	
10	1	-1,0	-1,0	
11	1	-0,5	1,0	
12	1	-1,0	1,0	
13	1	0,5	0,0	
14	1	1,0	-1,0	
15	1	0,5	-1,0	

Tabla 6.Orden de las pruebas experimentales.

N° DE PRUEBA	BLOCK	TIEMPO(Días)	TEMPERATURA(°C)
1	1	1	45
2	1	4	65
3	1	1	35
4	1	4	35
5	1	4	25
6	1	4	45
7	1	7	65
8	1	7	45
9	1	7	55
10	1	1	25
11	1	7	35

Tabla 6. (Continuación)

12	1	7	25
13	1	4	55
14	1	1	65
15	1	1	55

3.6. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Tabla 7. 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-EDS).	Se obtuvo la morfología de la película anódica formada en la superficie de la aleación

3.7. INFORME FINAL

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

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS METALGRÁFICO

La figura 6, muestra las características metalográficas que presenta la aleación de Pb-Sb, donde se observan una matriz de plomo, que presenta un color gris, de igual manera se observan diminutos granos definidos de color negro que identifica al antimonio, después del posterior tratamiento térmico de normalizado que se le realizó a las probetas, posiblemente se formó un producto eutéctico, que es característico de un enfriamiento lento a temperatura ambiente. 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 disminuyen (ver figura 7), y por consiguiente, se puede encontrar este producto eutéctico que se identifica con un color negro oscuro alrededor de algunos bordes de grano en la micrografía.

Figura 6. Microestructura de la aleación, 20x, Microscopio Óptico Olympus.

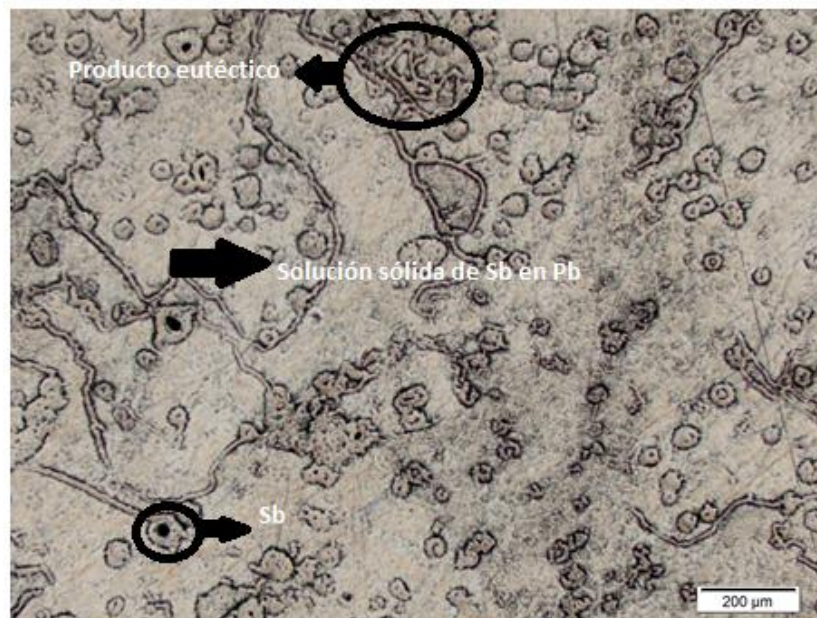
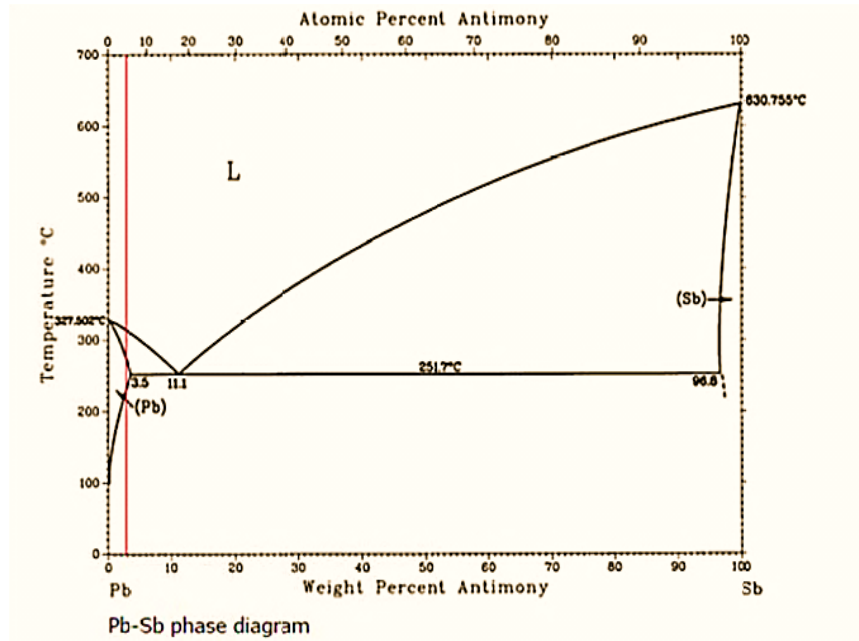


Figura 7. Diagrama de fase Plomo-Antimonio.



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

4.2. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

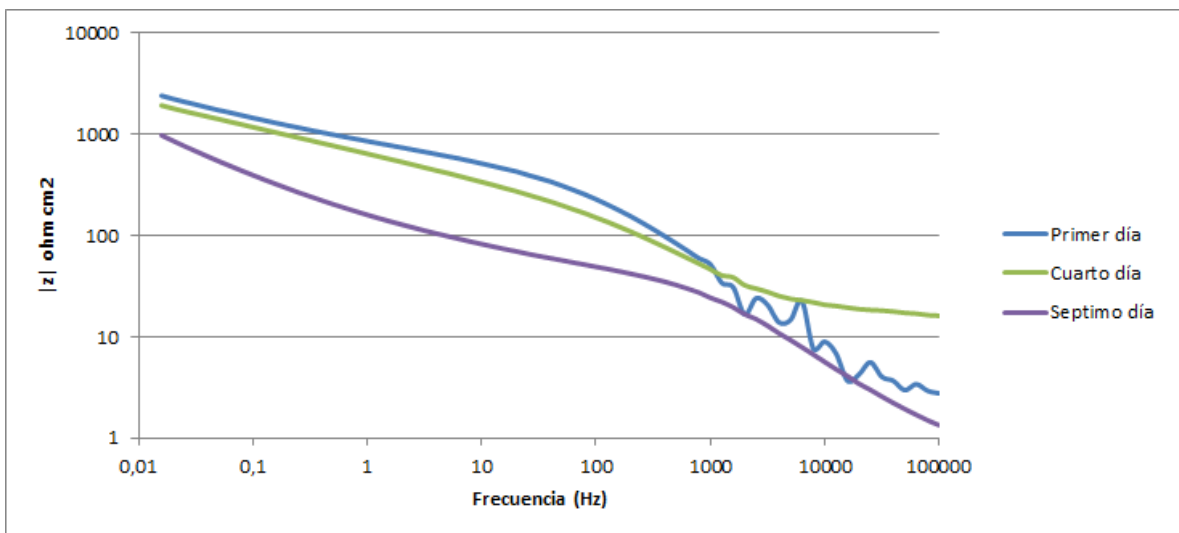
Por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se analizó las películas de óxido formadas en la superficie de la aleación Pb-Sb, además de la estabilidad de estos óxidos y su respectiva cinética.

4.2.1. DIAGRAMA DE BODE: Impedancia. Los diagramas de Bode de impedancia reflejan dos constantes de tiempo o dos valores de pendientes diferentes que pueden estar ligados a la cinética de la corrosión en la aleación de plomo-antimonio en solución de ácido sulfúrico a 0.5 M, para los diferentes tiempos de inmersión y para cada una de las temperaturas estudiadas en el proyecto, donde estas dos constantes de tiempo hacen referencia a una capa porosa de $PbSO_4$ que se evidencian a altas frecuencias y a una capa compacta y

densa de PbO_2 que se presentan a frecuencias medias y bajas, los análisis antes mencionados se pueden observar mediante los resultados de SEM-EDS.

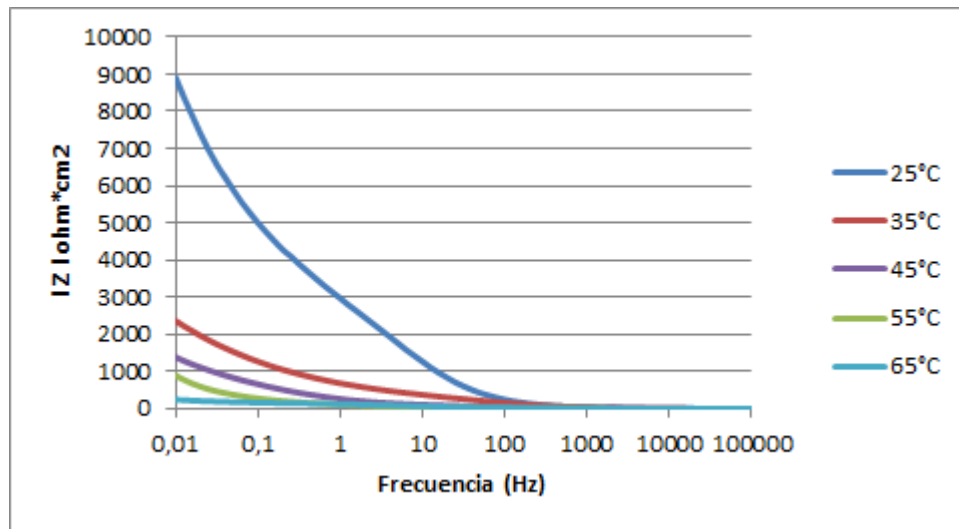
Los valores más altos de impedancia se presentan en los primeros días de inmersión y posteriormente ocurre un decaimiento en los valores de la impedancia a medida que el tiempo de inmersión va en aumento, esto puede hacer referencia a que a un tiempo de inmersión de 1 día, la capa de óxido formada es más estable termodinámicamente y posee una estructura más compacta y con buenas características protectoras (ver figura 8).

Figura 8. Diagrama de bode: impedancia de 35°C a diferentes tiempos de inmersión.



En la figura 9 muestra los valores de impedancia con el efecto de la temperatura en el cual se puede observar la formación de una capa de óxido más porosa a medida que la temperatura aumenta, ya que los valores de impedancia van disminuyendo, estas disminuciones pueden ser concedidas por cambios estructurales en las capas de óxido formadas, trayendo como consecuencia una disminución en la resistencia a la corrosión [9].

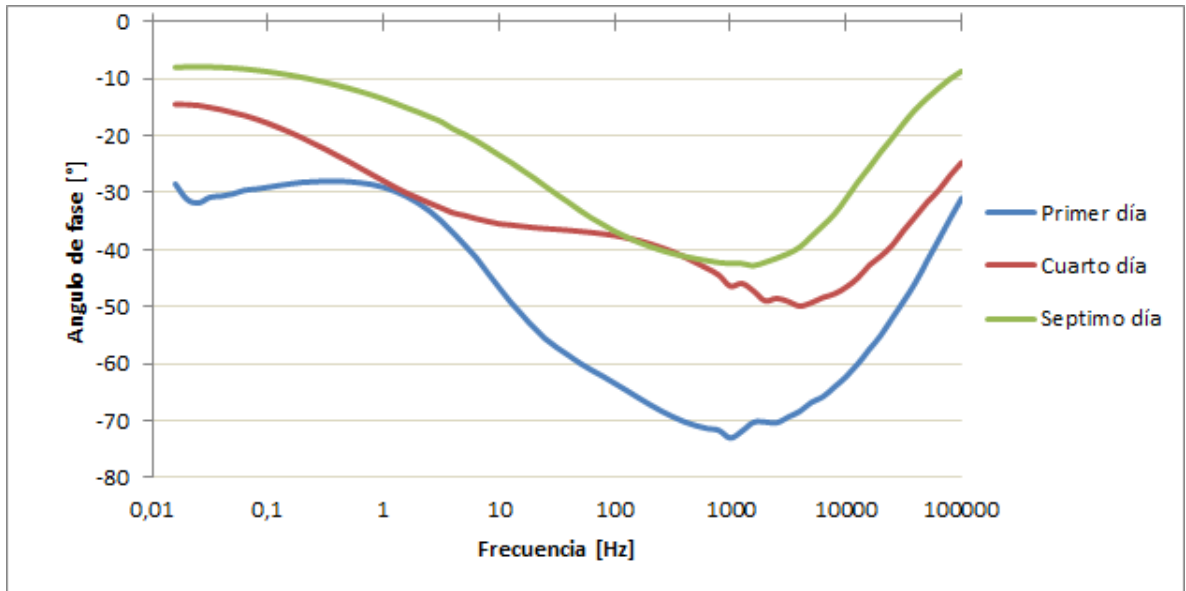
Figura 9. Diagrama de bode: impedancia a 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.



4.2.2. DIAGRAMA DE BODE: Ángulo de fase. Las gráficas de Bode de ángulo de fase muestran que para 1 día de inmersión (figura 10) se presenta el mayor ángulo para los diferentes tiempos de inmersión, en este caso para una temperatura de 65°C, presenta un ángulo de -75° aproximadamente, posiblemente a estas condiciones que fue expuesta la muestra se presenta la formación de una capa de sulfato de plomo en condiciones termodinámicamente más estables, para un tiempo de inmersión mayor (4 y 7 días) el ángulo obtenido en estas condiciones de temperatura disminuyen hasta alcanzar valores aproximados de -50° y -42° respectivamente. Esta disminución conlleva a una reducción en las propiedades protectoras de la capa anódica. Esta variación puede deberse a cambios morfológicos de la película anódica, generándose una capa menos densa.

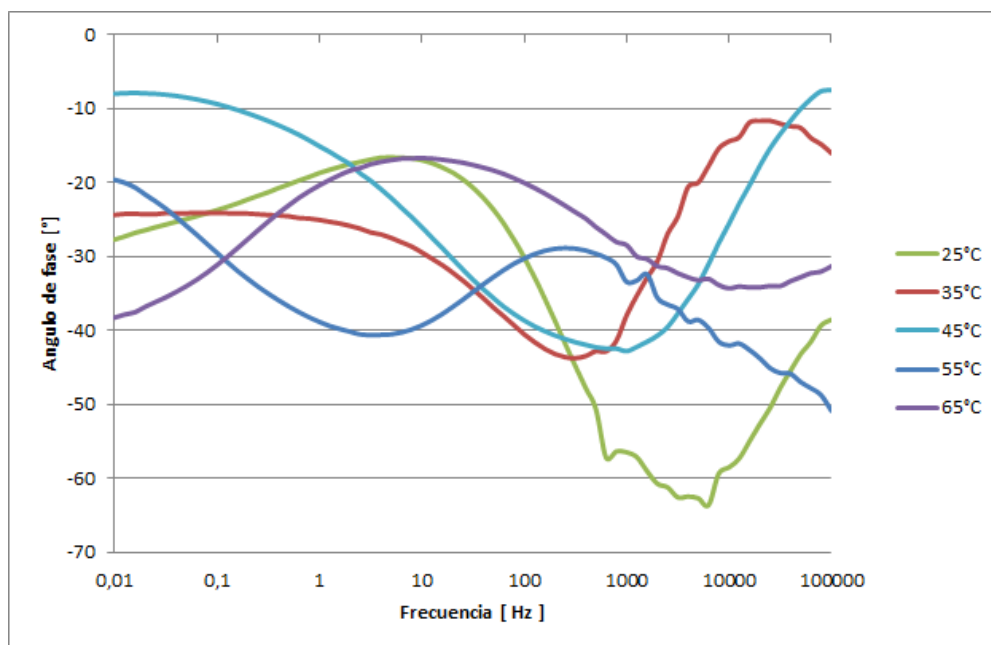
Según lo evidenciado en la diferentes curvas experimentales, el ángulo máximo de fase no alcanza valores de -45° , por ende se descarta un proceso controlado por difusión.

Figura 10. Diagrama de bode ángulo de fase a 65°C a diferentes tiempos de inmersión.



En la figura 11, se observan los diagramas de Bode ángulo de fase a 4 días de inmersión a diferentes temperaturas de trabajo, donde se muestra que existe una relación inversamente proporcional entre la temperatura y el ángulo de Bode, ya que el ángulo máximo que se encuentra a altas frecuencias, disminuye aproximadamente de -65° a -35° para una temperatura de 25°C , estos cambios pueden atribuirse a la inestabilidad que presenta la película, debido a que se está incrementado la energía de las partículas, y los compuestos de plomo son menos estables a medida que se aumenta la temperatura del sistema [8].

Figura 11. Diagrama de bode ángulo de fase a 4 días de inmersión a diferentes temperaturas.

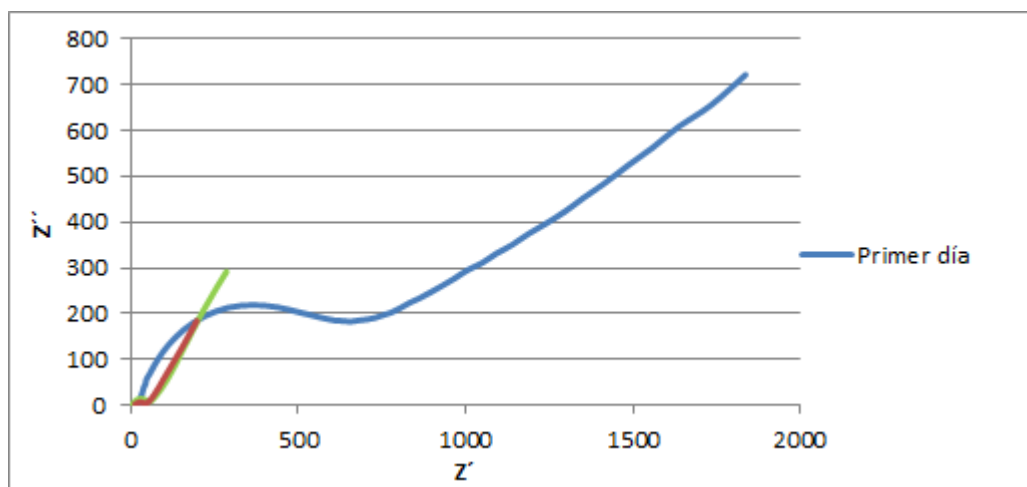


4.2.3. Diagrama de Nyquist. En la figura 12 y 13. Se puede observar las gráficas de Nyquist a 45°C en diferentes tiempos de inmersión, donde se puede observar diámetro del domo para 1 día de inmersión es mayor a comparación del tamaño de los domos de 4 y 7 días respectivamente, siendo clara evidencia de la disminución en la propiedades eléctricas y protectoras de la película anódica formada, donde la posible causa del decrecimiento se deba a la formación del PbO_2 , partiendo de la película de sulfato de plomo ya formada, por consecuente la película resultante será una combinación entre $PbSO_4$ y PbO_2 , la cual por su estructura heterogénea generará esfuerzos, produciendo agrietamiento de la película anódica.

El primer domo que se muestran en las figuras 12 y 13 a altas frecuencias hacen referencia a la capa porosa de sulfato de plomo que pasa de tener un comportamiento resistivo a un comportamiento capacitivo, por lo tanto la primera capa metal-solución pasa de ser una barrera física que impide el paso de

electrones protegiendo el material, a una capa más porosa, permitiendo el intercambio de carga con la segunda película de óxido. Por otra parte el segundo semicírculo, el cual representa la interfase metal- doble capa, pierde sus propiedades dieléctricas y se transforma en una capa más resistiva pero con pocas características protectoras [8].

Figura 12. Diagrama de Nyquist a 45°C en diferentes tiempos de inmersión.



Los diagramas de Nyquist que se muestran en la figura 14 y 15, muestran el comportamiento electroquímico con la variación de la temperatura, donde se evidencia la presencia de un doble domo, que no se rige como domos ideales; lo que indica que las capas de óxidos formadas no son completamente homogéneas, además se evidencia que, a medida que se incrementa la temperatura del electrolito, el domo disminuye su tamaño y presenta una menor prolongación, disminuyendo así sus propiedades protectoras. [8]

Figura 13. Diagrama de Nyquist a 45°C a 4 y 7 días de inmersión.

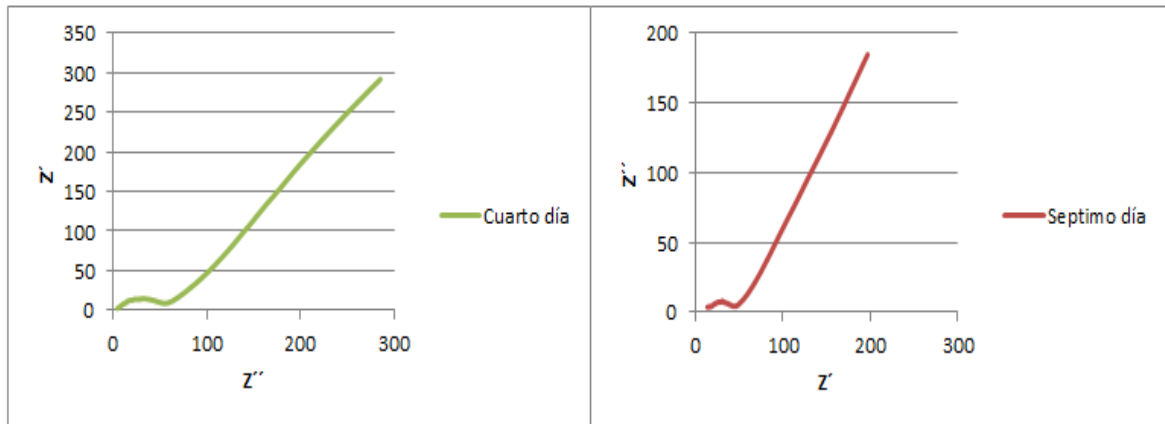


Figura 14. Diagrama de Nyquist a 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.

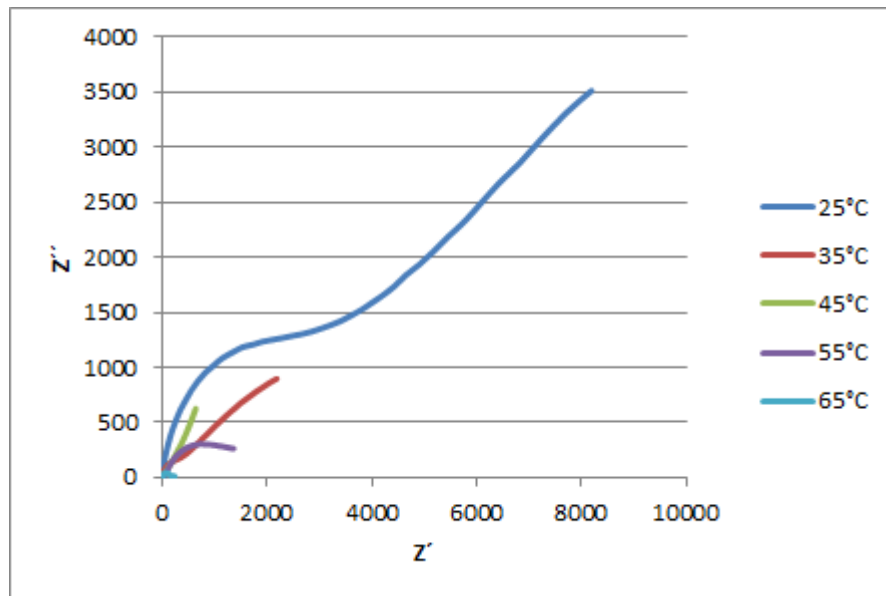
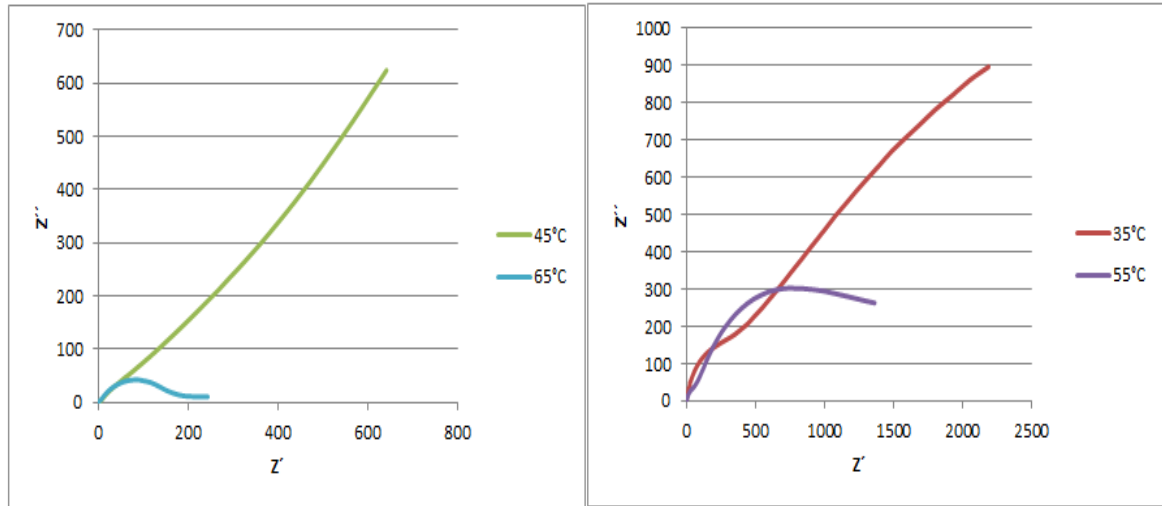
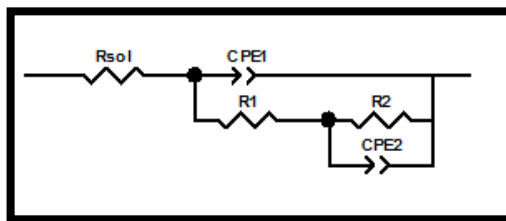


Figura 15. Diagrama de Nyquist en 7 días de inmersión a 35, 45, 55 y 65°C.



4.2.4. Circuito equivalente. Según los resultados experimentales obtenidos, y lo consultado en la bibliografía, se estableció un circuito equivalente (figura 16), con el fin de simular los fenómenos electroquímicos que tienen lugar en la doble capa, el cual describe el comportamiento cinético de la aleación Pb-Sb y la obtención de las interfases presentes en el mecanismo de pasivación, para cada temperatura y tiempo de inmersión de las muestras en ácido sulfúrico.

Figura 16. Circuito equivalente para el sistema plomo-ácido.



Los diferentes elementos constituyentes del circuito modelo y sus respectivos valores se establecieron de acuerdo con los datos experimentales obtenidos y luego se simuló por medio del software Zview 3.1, para corroborar que tan exactos eran los datos experimentales en comparación con los ideales conforme a

los productos de corrosión formados. De acuerdo con los fenómenos electroquímicos observados en los ensayos de impedancia se describe el circuito de la siguiente manera.

- R_{sol} : Resistencia del electrolito o solución.
- R_1 : resistencia de la primera capa (metal-Solución).
- CPE_1 : Representa una resistencia y capacitancia interna de la primera capa ($PbSO_4$), pero debido a que el valor de η se encuentra entre 0.8, se puede considerar como un medio capacitivo.
- R_2 : Resistencia de la doble capa electroquímica y es donde se lleva a cabo el intercambio iónico.
- CPE_2 : Representa una resistencia y capacitancia de la doble capa electroquímica (aleación Pb-Sb con los iones de sulfato) y por el valor de η tiende a 0.3, se puede considerar como un medio resistivo.

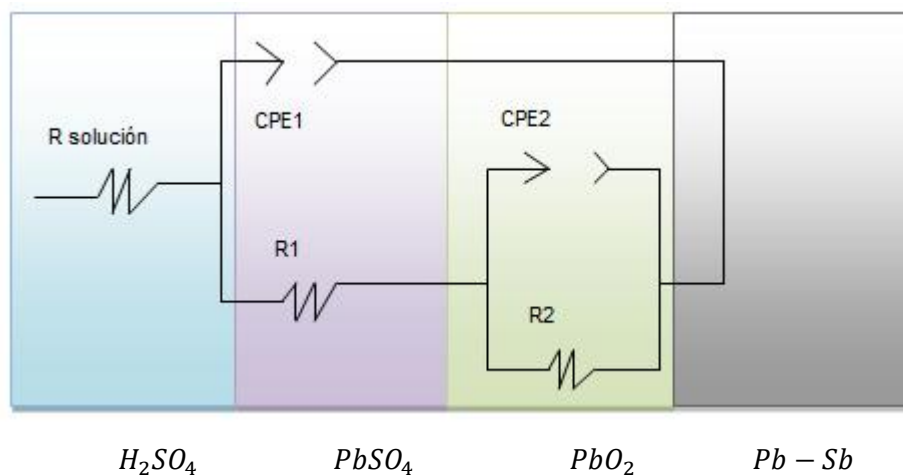
La tabla 8, muestra los datos calculados para cada una de los electrodos de trabajo, que permitió comprobar que el circuito propuesto describía el comportamiento cinético de la doble capa electroquímica. De la tabla 8, Se puede concluir, que los valores de R_1 y R_2 , decrecen con el aumento de la temperatura (de 25°C a 65°C, para los mismos tiempos de inmersión), por ende, se puede afirmar que la película pasiva formada para a ser menos protectora, lo que está relacionado con el fenómeno donde el sistema tiende a mostrarse más capacitivo para la doble capa electroquímica [8].

La primera capacitancia es atribuida a la reacción en el interior de los macroporos del sulfato de plomo formado inicialmente en la superficie. La segunda capacitancia ha sido atribuida a la reacción en el interior de los microporos del PbO_2 , donde los iones Pb^{2+} de la superficie reaccionan con los iones SO_4^- del electrolito, como resultado de que la corriente avanza en la dirección del interior de los poros [17]. (Ver figura 17).

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

Temp. °C	Día	Rs (Ohm*cm ²)	CPE1		R1 (Ohm*cm ²)	CPE2		R2 (Ohm*cm ²)
			CPE1-T	D		CPE2-T	η	
25	1	2,987	1,48E-05	0,913	50,24	3,56E-04	0,556	542,12
	4	3,283	1,25E-05	0,892	45,30	3,60E-04	0,548	523,67
	7	3,103	1,20E-05	0,862	39,94	3,63E-04	0,541	503,67
35	1	3,157	7,34E-04	0,843	46,62	9,34E-04	0,538	414,54
	4	3,251	6,67E-04	0,825	41,32	8,23E-04	0,513	394,23
	7	3,365	5,34E-04	0,802	37,56	5,62E-04	0,505	370,45
45	1	3,045	9,45E-05	0,795	40,21	9,55E-04	0,495	388,59
	4	3,192	9,48E-04	0,764	33,97	9,60E-04	0,475	345,51
	7	3,341	7,65E-04	0,746	31,34	7,69E-04	0,436	320,14
55	1	3,256	8,46E-05	0,714	33,78	2,45E-04	0,418	298,45
	4	3,145	6,34E-04	0,695	27,34	7,54E-04	0,403	251,12
	7	3,478	6,12E-04	0,681	24,21	6,34E-04	0,398	202,23
65	1	3,493	9,46E-04	0,667	28,45	3,45E-03	0,394	158,23
	4	3,572	7,82E-04	0,654	25,46	3,55E-03	0,365	134,94
	7	3,652	6,26E-04	0,601	21,94	3,23E-03	0,346	101,45

Figura 17. Circuito simulado para la aleación Pb-Sb.



Según la bibliografía y los resultados obtenidos, en la superficie de los electrodos expuestos, se pueden encontrar los compuestos más comunes los cuales son el dióxido de plomo (PbO_2) y el sulfato de plomo ($PbSO_4$), pero debido a la porosidad de la capa de sulfato de plomo registrada para estas concentraciones de electrolito al 0.5 M de H_2SO_4 , la contribución eléctrica de la doble capa puede ser omitida, por lo tanto, en el análisis del circuito equivalente el aporte de esta interfase electrolito-sulfato de plomo no se tuvo en cuenta [17].

Los datos de los valores presentes en la tabla 8 muestran que la capa de sulfato de plomo (CPE1) posee una morfología de alta porosidad debido a que los valores de η son mayores en comparación con los observados para CPE2. También se puede observar que la resistencia R1 característica a la interfase $PbSO_4$ - PbO_2 presenta un valor mucho menor que la resistencia R2 de la interfase PbO_2 -aleación, lo que da clara muestra que la película de óxido en contacto con la superficie del metal, posiblemente es más adherente y compacta.

4.3. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

Las gráficas de la figuras 18, 19 y 20. Muestran los resultados de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal.

Se puede observar para las temperaturas de 25 y 45°C a 1, 4 y 7 días de inmersión, las pendientes van disminuyendo lo que significa que la velocidad de corrosión va aumentando. Siendo dichas pendientes la resistencia a la polarización lineal (ver figura 18 y 19).

Figura 18. Resistencia a la polarización a 25°C.

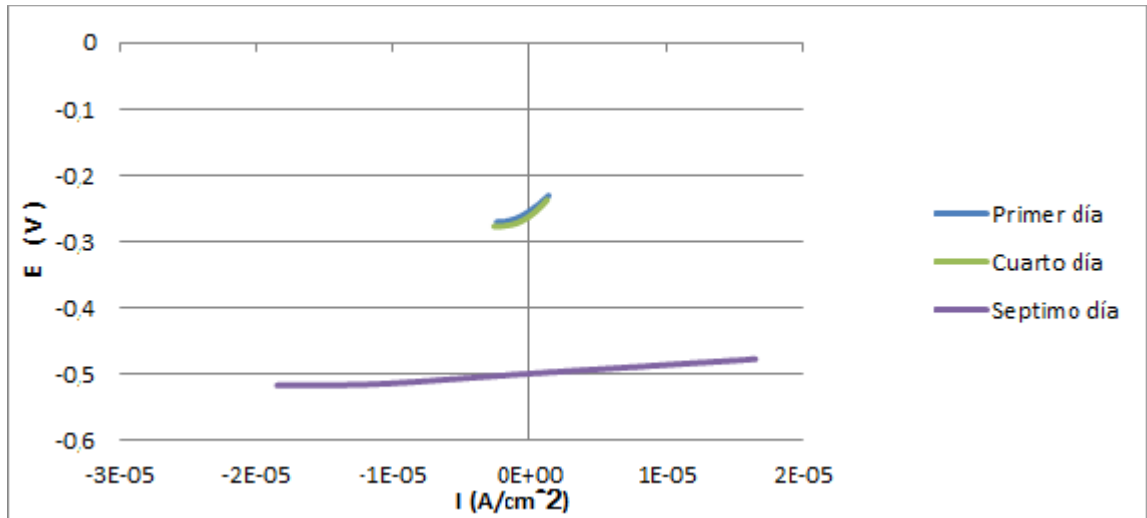
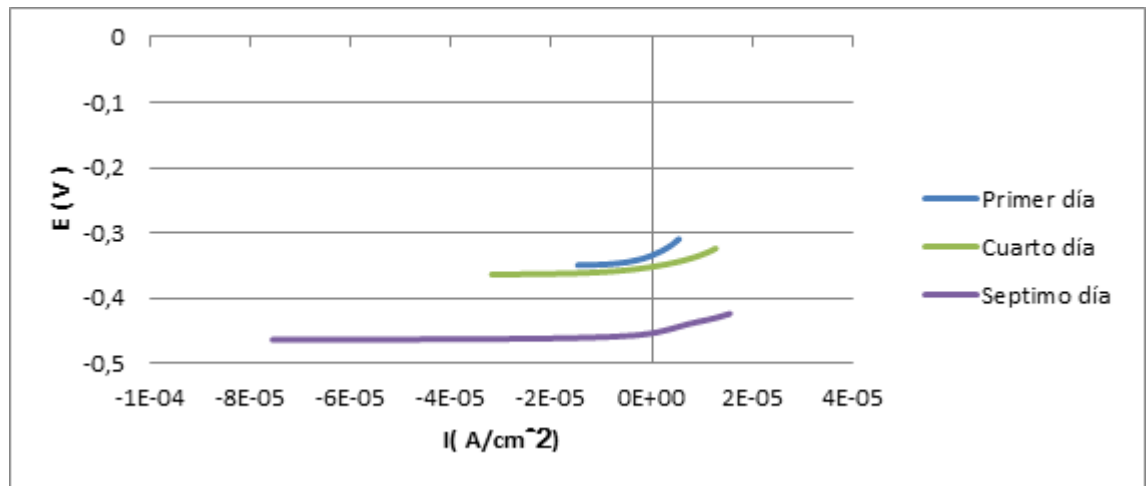


Figura 19. Resistencia a la polarización a 45°C.



En la figura 20 y 21, se evidencia los resultados de las pruebas de resistencia a la polarización lineal a diferentes temperaturas de trabajo, al observar la gráfica se analiza que conforme se aumenta la temperatura de trabajo, la resistencia a la

polarización disminuye, lo cual es sinónimo que este material posee una cinética de degradación mayor [9].

Figura 20. Resistencia a la polarización de 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.

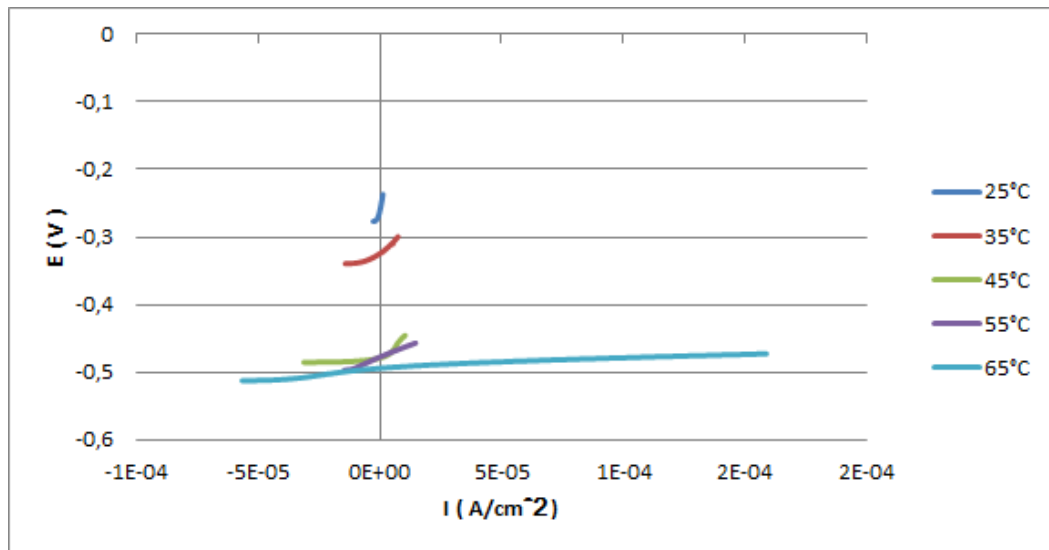
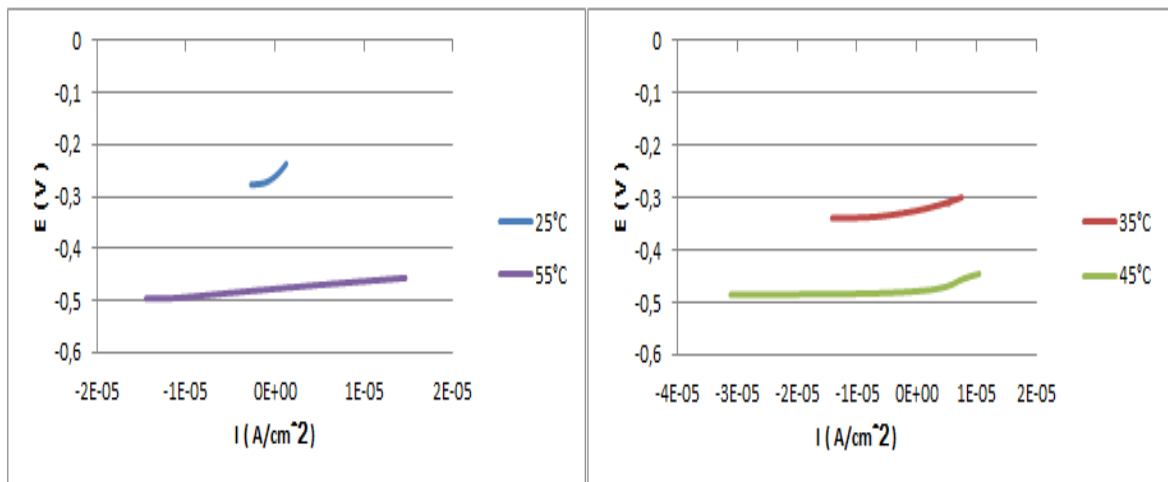


Figura 21. Resistencia a la polarización de 7 días de inmersión a 25, 35, 45 y 65°C.



Al aumentar la temperatura de trabajo hasta un valor de 35°C, se observa un comportamiento lineal en la disminución de la resistencia a la polarización lineal como se observa en la figura 20 y 21, a partir de este valor hasta la temperatura final de evaluación de 65°C se observa una disminución de sus pendientes, esto se debe a la inestabilidad termodinámica y cinética de la capa de óxido de plomo y sulfato de plomo formado en la interfase rejilla – electrolito, lo que está directamente proporcional a la temperatura de trabajo de la batería [9].

Los valores de resistencia a la polarización lineal se muestran en la tabla 9. Según los datos obtenidos por los cálculos de la resistencia a la polarización lineal realizados bajo las normas ASTM G102 y ASTM G-59, muestran que las probetas presentan mayor resistencia a la corrosión a temperaturas y tiempos bajos de operación

Tabla 9. Datos obtenidos a partir de la resistencia a la polarización.

TEMPERATURA °C	TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	RPL
25	1	5361,1
	4	5243,8
	7	5203,4
35	1	5227,6
	4	5123,3
	7	4980,6
45	1	4985,9
	4	4703,2
	7	4430,6
55	1	4324,1
	4	4256,3
	7	4023,4

Tabla 9. (Continuación)

65	1	3786,2
	4	3500,6
	7	3389,1

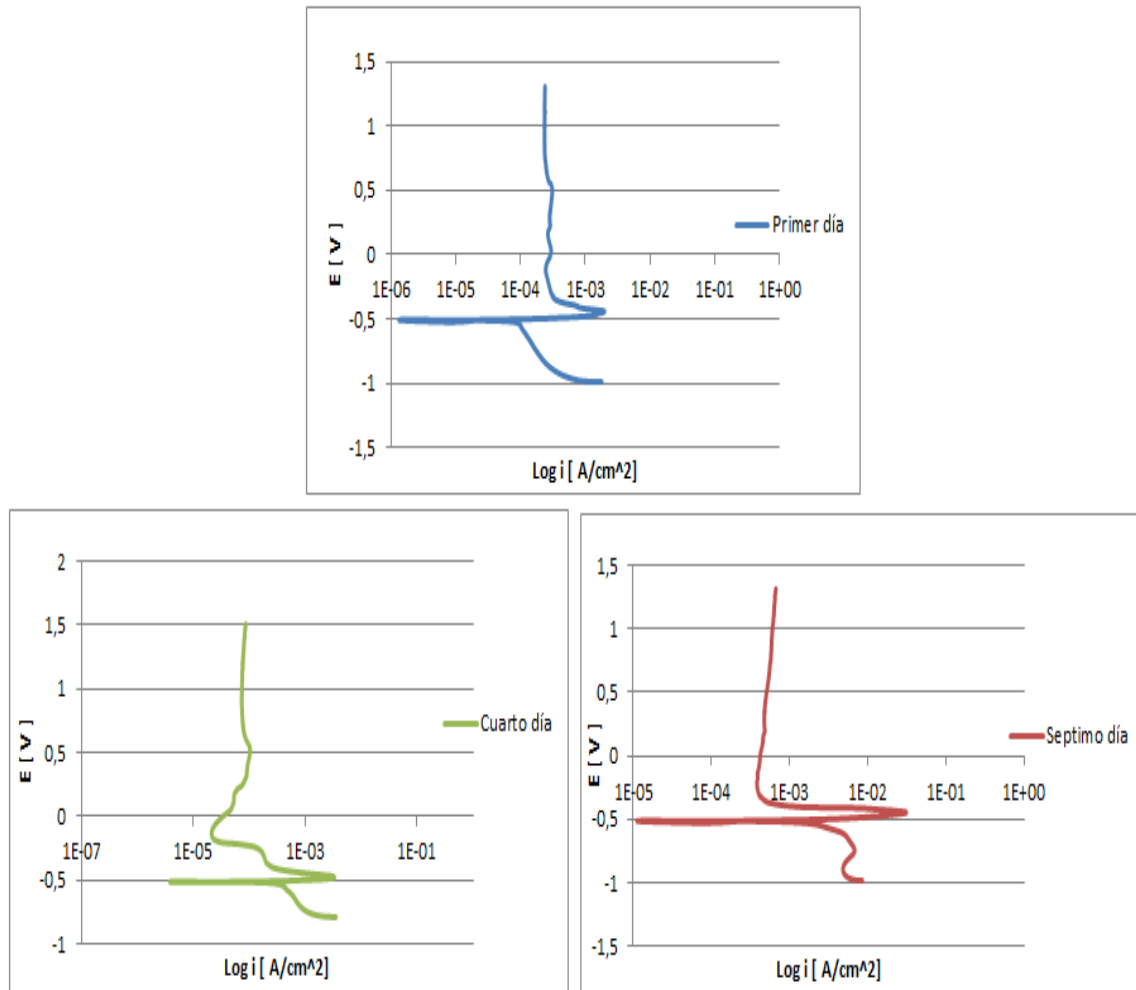
4.4. CURVAS POTENCIODINÁMICAS

En la figura 22. Se puede observar las curvas potenciodinámicas de las probetas a temperaturas de 65°C, para 1, 4 y 7 días de inmersión en ácido sulfúrico. En general se observa, un aumento en la densidad de corriente el cual hace referencia a un incremento de la cinética de reacción, es decir un incremento en la velocidad de corrosión.

Por otra parte, se puede concluir que a medida que el tiempo de inmersión aumenta, la corriente de pasivación es mayor entre el rango de potenciales de 400 a -50 mV, es decir los óxidos formados en este punto son menos estables, lo que indica, que los óxidos formados inicialmente en la película pasiva tienden a degradarse por lo cual, la corriente de pasivación se incrementa con el efecto del tiempo de inmersión [8].

Una posible explicación a este fenómeno viene dado por la pérdida de las propiedades dieléctricas de la doble capa de óxido formada; lo cual indica que a medida que aumenta el tiempo de inmersión, la primera capa pasa de ser capacitiva a resistiva (barrera física), y lo contrario sucede con la segunda capa que pasa de ser resistiva a capacitiva (película porosa); este significado viene dado por la actividad de los elementos presentes en la aleación, los cuales pueden ser más estables en ciertos valores de potencial, sin embargo al sobrepasar dicho potenciales los compuestos formados tienden a ser menos estables, es decir la película de óxido se degrada perdiendo sus propiedades protectoras[8].

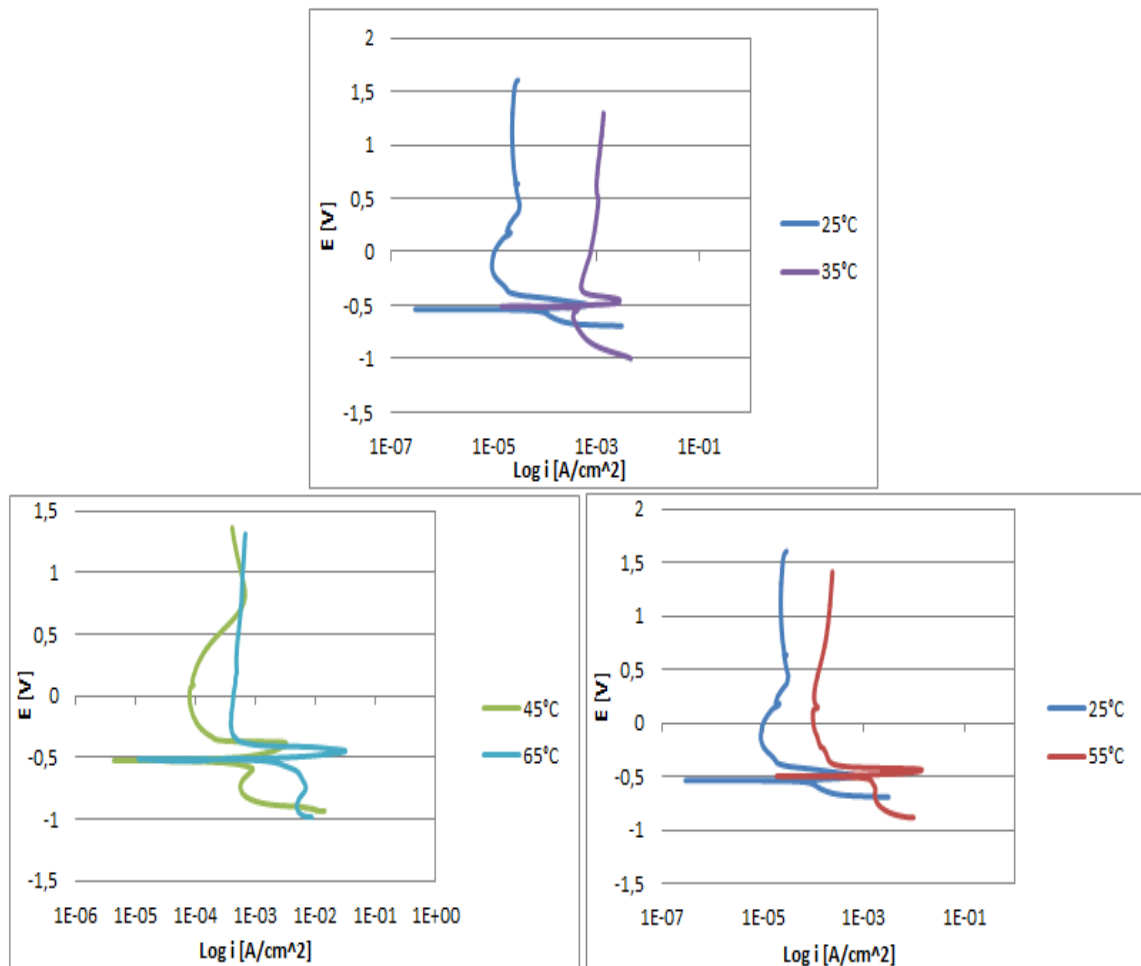
Figura 22. Curvas potenciodinámicas a 65°C para 1, 4 y 7 días de exposición.



Para estudiar el efecto que tiene la temperatura en la aleación de plomo-antimonio, se realizó unas curvas potenciodinámicas a siete días de inmersión variando la temperatura, en el cual se puede observar que los valores de potencial de corrosión son similares lo cual implica que el material bajo estas condiciones tiene un comportamiento termodinámicamente constante en función de la temperatura de operación (ver figura 23).

Por otra parte hay un incremento en las densidades de corriente con el aumento de la temperatura lo que indica que aparte de tener una mayor cinética de degradación, produce que la posible formación de una capa de óxido de plomo o sulfato de plomo protector se dificulte; lo antes expuesto es argumentado gráficamente por un traslado de la nariz de pasivación hacia la derecha conforme se aumenta la temperatura de trabajo [9].

Figura 23. Curvas potenciodinámicas de 7 días de inmersión a diferentes temperaturas.



La tabla 10, se presenta los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidas de las curvas potenciodinámicas experimentales, a cada una de las temperaturas y cada uno de los tiempos de inmersión de las probetas. El cálculo de estos valores se llevó a cabo bajo la norma ASTM G-102 (ver anexo B).

Tabla 10. Datos obtenidos de la técnica curvas potenciodinámicas.

Temperatura	Tiempo (Día)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _c	β _a	Mpy
25°	1	46,88	-0,528	0,004	38,8877
25°	4	66,75	-0,373	0,003	55,3645
25°	7	123,03	--0,3816	0,0068	102,0583
35°	1	48,401	-0,673	0,009	40,149
35°	4	72,771	-0,091	0,042	60,364
35°	7	133,234	-1,0973	0,075	110,519
45°	1	60,347	-0,109	0,02	50,059
45°	4	83,992	-0,12	0,054	69,672
45°	7	164,41	-0,018	0,574	136,383
55°	1	85,389	-0,004	0,686	70,831
55°	4	108,951	-0,162	0,018	90,376
55°	7	217,66	-0,446	0,006	180,553
65°	1	102,093	-0,010	0,579	84,687
65°	4	133,428	-0,85	0,010	110,68
65°	7	297,384	-1,023	0,015	246,682

A partir de estos cálculos se determinó la velocidad de corrosión, según la siguiente ecuación:

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

Dónde:

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

K_1 : 0.1288, mpy g/ $\mu A/cm$

EW: Peso equivalente 98.600465

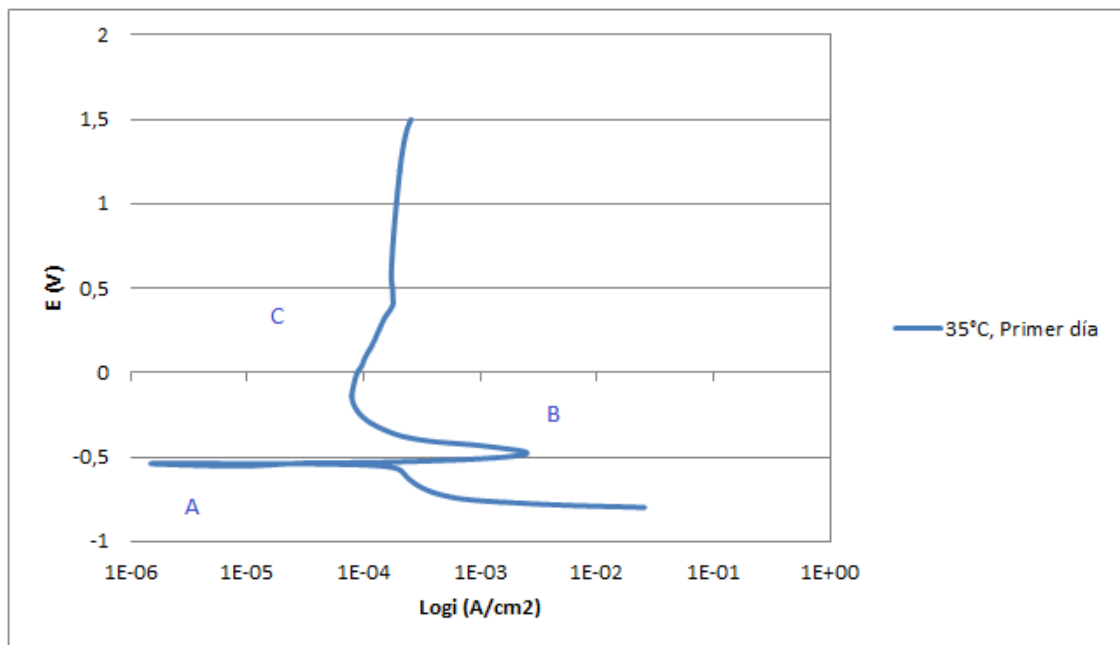
ρ : Densidad del material 11.35 [g/cm^3]

β_a : Pendiente de la reacción anódica

β_c : Pendiente de la reacción catódica

La figura 24, muestra la curva potenciodinámica para 1 día de inmersión a una temperatura de 35°C, en el 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-Sb. La zona A es la región activa en el que la aleación se corroe, para un rango de potenciales que va desde -1 a -0.5 V (Ag/AgCl) donde tiene lugar la oxidación del Pb formando Pb^{2+} [28].

Figura 24. Curva Potenciodinámica a 35°C para 1 día de inmersión.



El comportamiento de la curva entre los potenciales de -0.5 y -0.46 V (Ag/AgCl) aproximadamente, indica los mecanismos de formación y disolución de las partículas de $PbSO_4$ (zona B). Cabe resaltar que la solubilidad del sulfato de plomo en ácido sulfúrico a 0.5 M es relativamente alta, y solo cantidades pequeñas de cristales de $PbSO_4$ se forman y se disuelven. Algunos cristales de $PbSO_4$ se forman en la superficie del electrodo que después de una polarización prolongada, dan lugar a una membrana semipermeable, que a su vez, pasiva la superficie del electrodo. Además, por defectos de la temperatura, la morfología de la capa del sulfato de plomo cambia siendo más porosa, y de esta forma permite el intercambio de iones entre la superficie del material y el electrolito, aumentando así la densidad de corriente [28].

En la zona C, el cual se encuentra en un rango 0.4 y 1 V (Ag/AgCl) ocurre la reacción de formación del dióxido de plomo (PbO_2), siendo éste un producto de corrosión que, de acuerdo a la bibliografía, es una capa adherente y compacta más resistente a la corrosión, evidenciando así, poca variación de la densidad de corriente una vez formada esta película [28].

4.5. ANALISIS ESTADÍSTICO

En el diagrama de Pareto (figura 25), se muestra que las dos variables utilizadas para el estudio del comportamiento cinético de la aleación Pb-Sb (temperatura y tiempo) es significativo, igualmente la combinación de las dos variables.

Según los resultados de la simulación realizada en el análisis estadístico, se obtiene que el efecto de todas las variables producen un efecto positivo, es decir; que a mayor temperatura y a mayor tiempo de exposición, la velocidad de corrosión aumenta.

La tabla 11. Corresponde a la tabla ANOVA la cual muestra las variaciones en la velocidad de corrosión en relación con los factores analizados. Posteriormente analiza el significado estadístico de cada efecto comparando el cuadrado medio contra una estimación del error experimental.

En este caso, 5 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%.

Figura 25. Diagrama de Pareto.

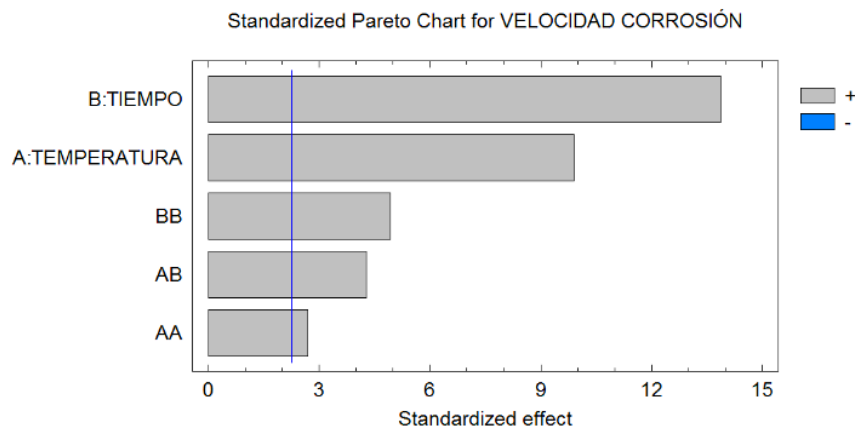


Tabla 11. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión (ANOVA).

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	DF	CUADRADO MEDIO	F- RELACIÓN	P- VALOR
A:TEMPERATURA	10842,1	1	10842,1	98,08	0,0000
B: TIEMPO	21273,6	1	21273,6	192,44	0,0000
AA	797,096	1	797,096	7,21	0,0250
AB	2021,21	1	2021,21	18,28	0,0021
BB	2684,05	1	2684,05	24,28	0,0008
Error Total	994,935	9	110,584		
Total (corr)	38612,9	14			

Dónde:

R-cuadrado= 97,4233%

R-cuadrado (ajustado por d.f.)=95,9918%

Error estándar de la estancia=10,5142

Error medio absoluto=6,94633

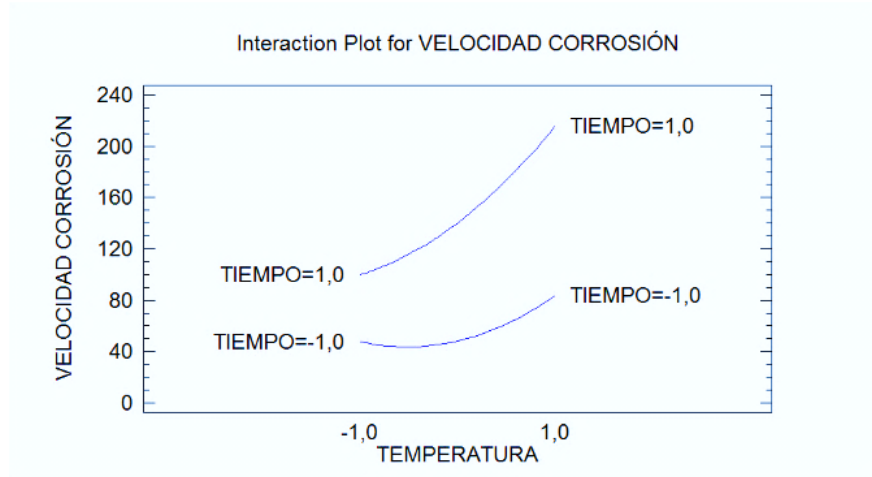
Durbin-Watson statistic= 2,24205 (P=0,5268)

- El R-cuadrado estadístico indica que el modelo ajustado explica 97,4233% 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 95,9918%. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos a ser 10,5142. El error absoluto medio (MAE) de 6,94633 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 26), muestra que:

- La temperatura: tiene un comportamiento parabólico, por lo tanto 25°C a 65°C la velocidad de corrosión aumenta de manera progresiva.
- El tiempo de inmersión: también tiene un comportamiento parabólico. A medida que aumenta el tiempo de inmersión (de 1 a 7 días) aumenta de manera progresiva la velocidad de corrosión.

Figura 26. Diagrama de efectos principales.



La tabla 12, tiene los coeficientes usados en la ecuación de regresión (ecuación 11), que se ajusta a los datos obtenidos por el software.

Tabla 12. Coeficiente de regresión en mm/año.

COEFICIENTE	ESTIMACIÓN
Constante	65,9568
A: TEMPERATURA	38,0212
B: TIEMPO	46,1233
AA	17,4257
AB	20,1058
BB	28,3763

La ecuación del modelo ajustado es:

Velocidad de corrosión

$$65,9568 + 38,0212 * TEMPERATURA + 46,1233 * TIEMPO + 17,4257 * TEMPERATURA^2 + 20,1058 * TEMPERATURA * TIEMPO + 28,3763 * TIEMPO^2 \quad (11)$$

La ecuación de regresión sirve para simular el comportamiento de la aleación Pb-Sb a temperaturas y tiempos de inmersión no tan lejanos a los simulados es decir la ecuación (11), mide la reproducibilidad del proyecto.

Según la tabla 13. El valor máximo óptimo de la velocidad de corrosión se da a la temperatura máxima (65°C) y al mayor tiempo de inmersión (7 días).

Optimizar respuesta

Objetivo: maximizar la velocidad de corrosión

Valor óptimo: 216,009 mm/año

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

Cabe resaltar, que todo lo anteriormente descrito, está de acuerdo con la simulación realizada en el análisis estadístico.

4.6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

4.6.1. Difracción de rayos X (DRX). Según el informe de laboratorio de Difracción de rayos X de la Universidad industrial de Santander, las fases cristalinas presentes en la aleación de Pb-Sb, se muestran en las tablas 14 y 15.

Tabla 14. Difracción de rayos X para 35°C y 7 días de inmersión.

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	Anglesita
	Pb	Plomo

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 una temperatura de 35 y 65°C a un tiempo de inmersión de 7 días. Para las dos temperaturas estudiadas se puede observar que en la superficie del material está compuesta por $PbSO_4$, en la tabla 15 se observan más fases, pero éstas no fueron consideradas puesto que estas fases no son predominantes en los compuestos pasivos de las aleaciones de plomo (ver anexo C).

Tabla 15. Difracción de rayos X para 65°C y 7 días de inmersión.

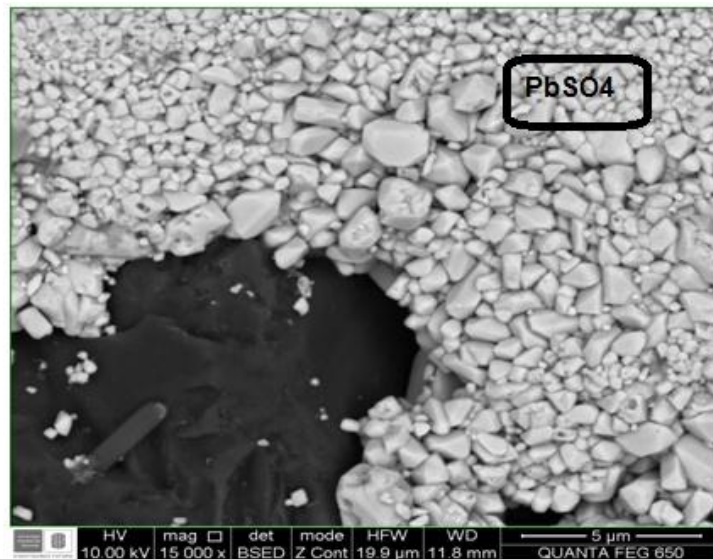
	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Pb (SO ₄)	Anglesita
	Pb	Plomo
	Co _{5.84} Fe _{2.16} (OH) ₁₆ (CO ₃) _{1.08} · 0.32 H ₂ O	Carbonato Hidróxido de Cobalt y Hierro hidratado

Fuente: laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander

4.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). En la figura 27 y 28 se muestran los resultados del estudio de microscopía electrónica de barrido, en el cual se puede observar la superficie de la aleación Pb-Sb, en la figura 27 se muestra de manera superficial la capa formada para 7 días de inmersión a una temperatura de 65°C, esta película que se forma en la superficie del material, como lo muestra la tabla 15, está compuesta por cristales de sulfato de plomo ($PbSO_4$), la cual se encuentra uniformemente distribuida en la superficie del metal y con alta porosidad. En la figura 28 se observa la película anódica formada para 7 días de inmersión a una temperatura de 65°C de manera transversal,

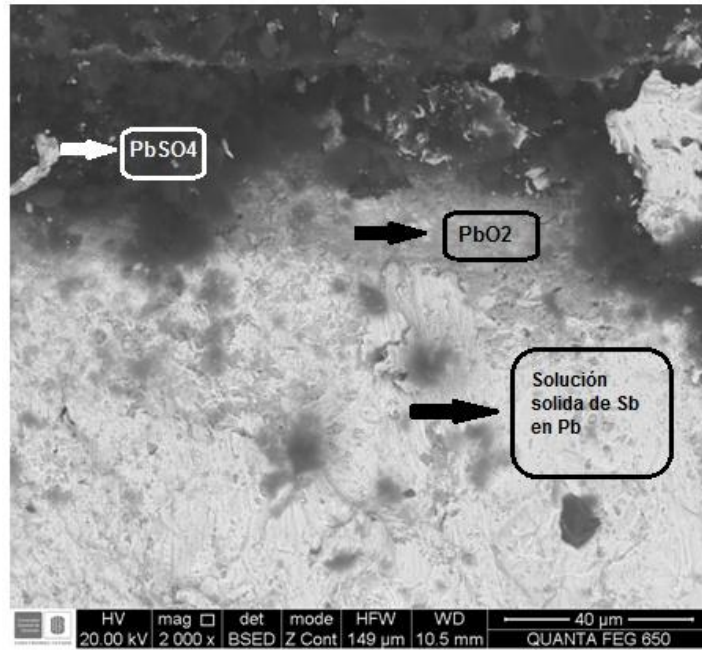
corroborando el análisis del DRX, el cual menciona que existe una película de $PbSO_4$ con alta porosidad, también se puede determinar la presencia de una fase más compacta de dióxido de plomo (PbO_2). El estudio de microscopía electrónica de barrido confirma las fases presentes en la capa final de la aleación Pb-Sb, ver anexo D. Los análisis obtenidos por estas técnicas confirman los resultados obtenidos por impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas.

Figura 27. SEM para 7 días de inmersión a 65°C, sección longitudinal.



Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

Figura 28. SEM para 7 días de inmersión a 65°C, sección transversal.



Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

5. CONCLUSIONES

- Se evidencia un aumento en la cinética de corrosión de las aleaciones Pb-Sb, expuesto a una solución de 0.5 M, con el incremento de la temperatura, los cuales se vieron reflejados en valores más pequeños de impedancia (curva Nyquist) en el ensayo EIE, dado a la pérdida de las propiedades pasivas de la capa de óxido, y un aumento de la densidad de corriente en la curvas potenciodinámicas.
- El tiempo de inmersión tiene un efecto notable sobre la cinética de corrosión de la aleación Pb-Sb, puesto que a medida que aumentan los días de inmersión, la aleación Pb-Sb aumenta la velocidad de corrosión para todas las temperaturas estudiadas (25, 35, 45,55 y 65°C), los cuales se evidencian en las técnicas de resistencia a la polarización lineal y curvas potenciodinámicas.
- De acuerdo a los análisis estadísticos el efecto de la temperatura, el tiempo y la combinación entre las mismas, afecta la velocidad de corrosión de forma exponencial las variables, por ende, con el aumento de la temperatura y/o tiempo, se incrementa la velocidad de corrosión.
- Se presenta la formación de un sistema multicapa formada por una película compacta de dióxido de plomo y una película porosa de sulfato de plomo después de realizar los respectivos ensayos y esto fue verificado por DRX, SEM-EDS y EIS.
- De acuerdo a los resultados por la técnica de impedancia electroquímica, la aleación Pb-Sb a partir de una temperatura de trabajo de 45°C, independiente del tiempo de inmersión, la capa anódica formada sobre la

superficie de la aleación pierde su capacidad protectora, aumentando su porosidad, debido al rompimiento de la pasividad por causa de los cambios morfológicos que presenta la capa, lo que provoca un continuo rompimiento debido a la formación del dióxido de plomo formado a partir del sulfato de plomo.

- Para la fabricación de rejillas positivas y negativas, los resultados obtenidos de la aleación plomo-antimonio, no son óptimos ya que presentan pérdidas en sus propiedades eléctricas a altas temperaturas de trabajo, disminuyendo así su tiempo de vida útil.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar una investigación en aleaciones de plomo-antimonio con una amplia gama de porcentajes en peso de antimonio en ácido sulfúrico para conocer sus características electroquímicas frente a la corrosión por medio de Voltametría cíclica, impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas.
- ✓ Evaluar los efectos que pueden traer los cambios morfológicos microestructurales en los sistemas de aleación plomo-ácido sulfúrico, como posibles soluciones al mejoramiento de este sistema frente a la corrosión.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. ASTM INTERNATIONAL. Standard guide for preparation of metallographic specimens. Norma ASTM E3-01, 2007.
- [2]. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, Norma ASTM G-102,2009.
- [3]. ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for preparation, cleaning and evaluation corrosion test specimens ASTM G-1,2009.
- [4]. ASTM INTERNATIONAL. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM G-59-97 2009.
- [5]. Curso energía solar fotovoltaica y térmica, disponible en la red global mundial:http://www.tucamon.es/archives/0000/1830/TEMA_2_cursodeenergiasolar.pdf,p22-23.
- [6]. C.V. D'Alkaine, P. Mengarda, P.R Impinnisi. Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 191, 2009; p 29-35
- [7]. D. Pavlov, G. Petkova, T. Rogachev. Influence of H_2SO_4 concentration on the performance of lead-acid battery negative plates. EN: EL SEVIER- Journal or power Source 175, 2008; p 586-587.

[8]. EDINSON Arias, Rafael Peñate, Influencia de la temperatura en la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Ca-Sn. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. UIS 2009.

[9] Edder Estrada, Edgar Galvis, Determinación de la velocidad de corrosión en rejillas positivas utilizadas para baterías de carro. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. UIS 2009.

[10]. E. Rocca, J Steinmetz, Passivation phenomenon of low antimony alloys in deep discharge conditions of lead-acid batteries. EN: EL SEVIER- Journal of Electroanalytical Chemistry 543. 2003; p 2-8.

[11]. George F. Vander voort, metallography principles and practice, McGraw-Hill Book Company, 1984.

[12]. H.Y. Chena, S. li, A.J. Li, D. Shu, W.S. Li, C.L. Dou, Q. Wang, G.M. Xiao, S.G. Peng, S. Chen, W. Zhang, H. Wang. Lead-samarium alloys for positive grids of valve-regulated lead-acid batteries. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 168, 2007; p 81-88.

[13]. Jhon Torres, Dayana Sierra, Determinación de la velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas, por medio de técnicas electroquímicas. Tesis de grado, presentada como requisito de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico. UIS 2011.

[14]. Joern Albers, Heat tolerances of automovite lead acid batteries. EN: EL SEVIER – Journal of power Source 190, 2009; p 163-165.

[15]. Juan Mendoza, Ruben Duram, Joan Genesca, espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Disponible en la Red Global Mundial:<http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/manualEISIMPUNAM,PDF>, UNAM

[16]. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, S. Brinic, EIS-in situ characterization of anodic films on antimony and lead-antimony alloys. EN: EL SEVIER-Journal of power Source 157,2006; p 546-567.

[17]. M. Metikos – Hukovic, R. Babic, S. Brinic. Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 64, 1997; P 13-19.

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

[19].P. C. Frost, Develoments in lead-acid batteries, a lead producer's perspective. EN: EL SEVIER-Journal power Source 95 2001; p 1-9.

[20].Pooya Hosseini, Davood Nakhaie, Armin Molazemi. A novel electrochemical approach on the effect of alloying elements on self-discharge delivered current density of Pb-Ca-Ag lead-acid battery plates. EN: EL SEVIER-journal Source 192, 2010, p 450.510.

[21]. Paul Ruetchi, Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 127,2004; P 2-10.

[22].Paul Ruetschi. Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries, EN: EL SEVIER-journal of power Sources 127, 2004,p 33-44.

[23].Qingjiang Sun, Yongland Gou, Effects of antimony on the formation process of $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ on Pb and Pb-Sb electrodes. EN: EL SEVIER – Journal of Electroanalytical Chemistry 493, 2000; p 2-6.

[24]. R. David Prengaman. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. EN: EL SEVIER- Journal power Source 95, 2001, P 224-233.

[25]. 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.

[26]. Tokiyoshi Hirasawa, Kazuya Sasaki, masami Taguchi, Hiroyuki Kaneko. Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions. EN: EL SEVIER – Journal of power Source 85, 2000; p 1-5.

[27]. Wislei R. Osorio, Claudia S. C. AmauriGarcia. Hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloys for lead acid battery grids. EN: EI SEVIER- Journal or power source 184, 2010; p 204-220.

[28]. Wisleir. Osório, Leandro C. Peixoto, AmauriGarcia. Electrochemical corrosion of Pb-1 wt% Sn and Pb-2.5 wt% Sn alloys for lead-acid battery applications.EN: EL SEVIER - JournalSources 194,2009, p 1120-1127.

[29]. Y. Cartigny, J. ravaux, L. Aranda, J.M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi. The Pb-Ca-Sn system: eperimental investigations for (Ca) <0.25 composition

and thermodynamic modelling. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 172, 2007; p 1-8.

[30]. Zen-Ichiro Takehara, Dissolution and precipitation reactions of lead sulfate in positive and negative electrodes in lead acid battery. EN: EL SEVIER- Journal of power Source 85, 200; p 4-7.

8. ANEXOS

ANEXO A. Información y reactivos utilizados en el proyecto

Tabla 16. Información de reactivos.

REACTIVO	EMPRESA	DENSIDAD <i>gr/cm³</i>	TIPO
Ácido sulfúrico	MERCK	1.85	Corrosivo
Ácido acético glacial	Mallinckrodt	1.05	Corrosivo
KCl	MERCK	1.38	Toxico

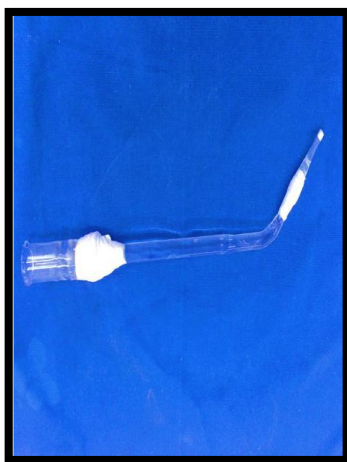


Figura 29. Puente salino.



Figura 30. Celda plana.



Figura 31. Electrodo referencia Ag/ClAg.



Figura 32. Electrodo de grafito.



Figura 33. Baño termostático Memert.



Figura 34. Baño termostático Haake.



Figura35.Campana extractora.

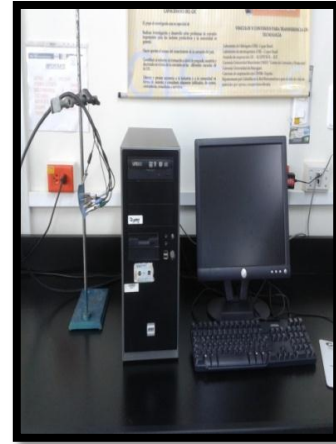


Figura 36.Potenciostato Gamry 650.



Figura 37.Balanza electrónica.



Figura 38.Desecador.

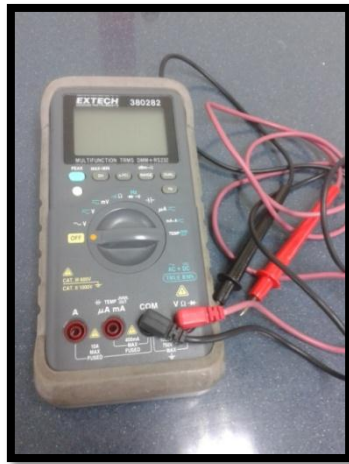


Figura 40. Multímetro Digital.



Figura 39. Plancha de calentamiento Exttechshott SRL.

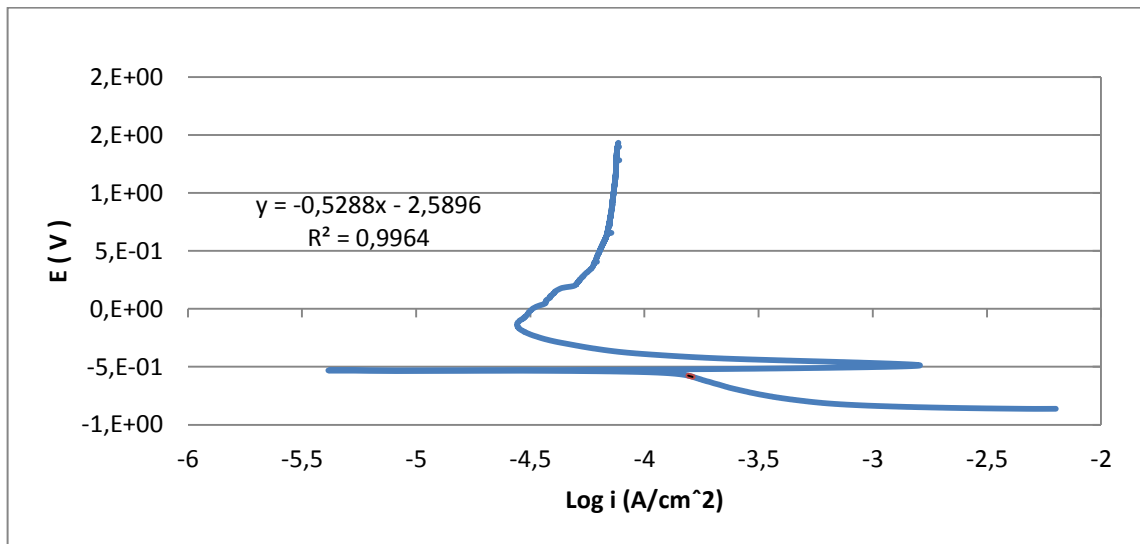
ANEXO B.

Curvas potenciodinámicas

En el anexo B se analiza el método aplicado por la norma ASTM G-102. Para el cálculo de las pendientes anódicas y catódicas de las curvas potenciodinámicas. 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 [2].

Figura 41. Cálculo de pendiente anódica a 25°C, 1 día de inmersión.



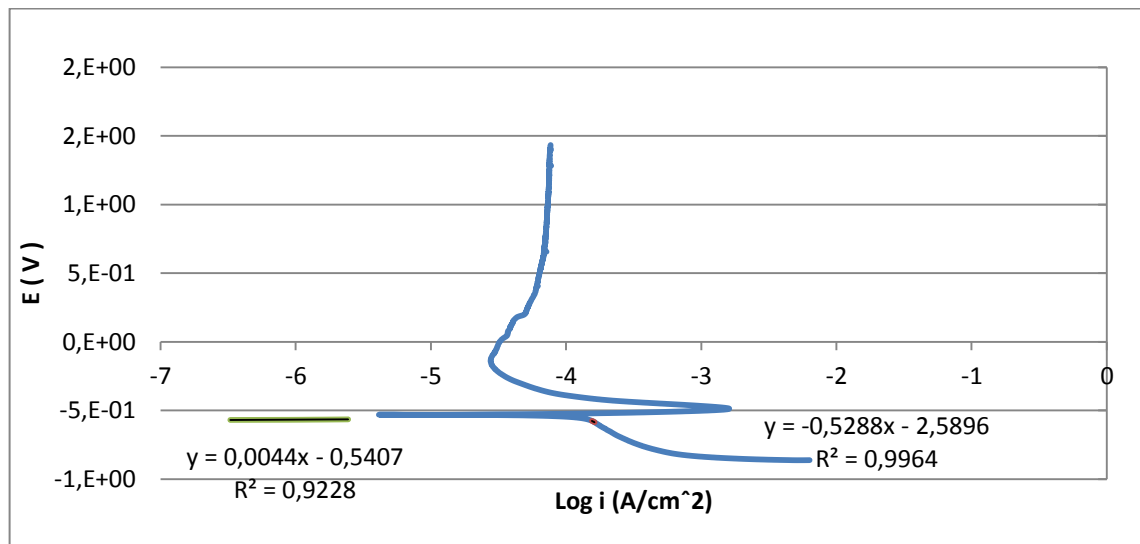
Se tomaron unos puntos sobre la curva (ver tabla B -1), por encima de la parte en que se realizó regresión lineal y por debajo del potencial de corrosión se calculó la corriente anódica (ver ecuación 12).

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

Tabla 17. Densidad de corriente anódica y catódica.

$E_{app}[V]$	$i_{app}[A/cm^2]$	$i_c[A/cm^2]$	$i_a[A/cm^2]$
-5,69E-01	1,49E-04	1,4943E-04	4,3E-07
-5,68E-01	1,48E-04	1,4878E-04	7,8E-07
-5,67E-01	1,47E-04	1,4813E-04	1,33E-06
-5,66E01	1,46E-04	1,4749E-04	1,49E-06
-5,65E-01	1,44E-04	1,4684E-04	2,84E-06

Figura 42. Pendientes anódicas y catódicas a 25°, 1 día de inmersión.

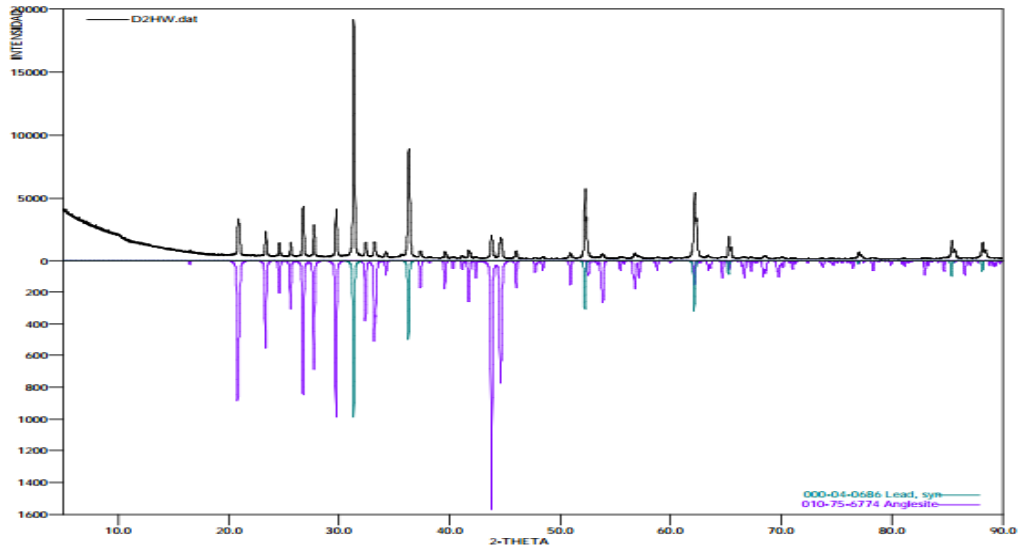


Se graficaron los puntos de la corriente anódica con sus respectivos potenciales, posteriormente se realizó una regresión lineal para determinar la ecuación anódica. Teniendo la ecuación anódica y catódica se determinó i_{corr} .

ANEXO C

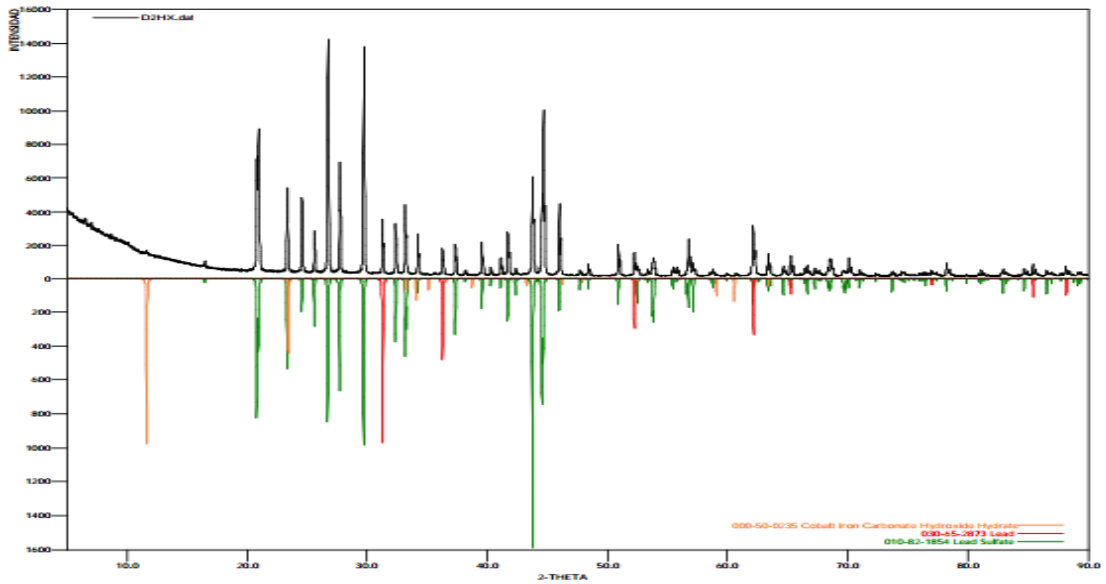
Difracción de rayos X

Figura 43. Resultado de DRX para 7 días de inmersión a 35°C.



Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

Figura 44. Resultado de DRX para 7 días de inmersión a 65°C.

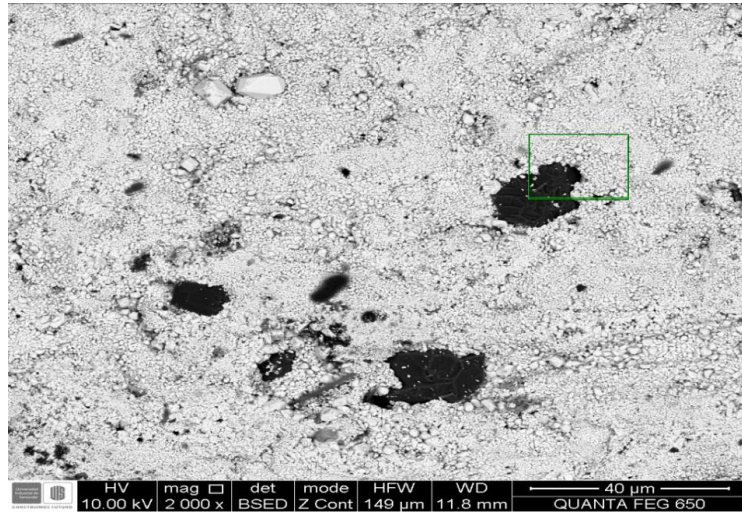


Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

ANEXO D

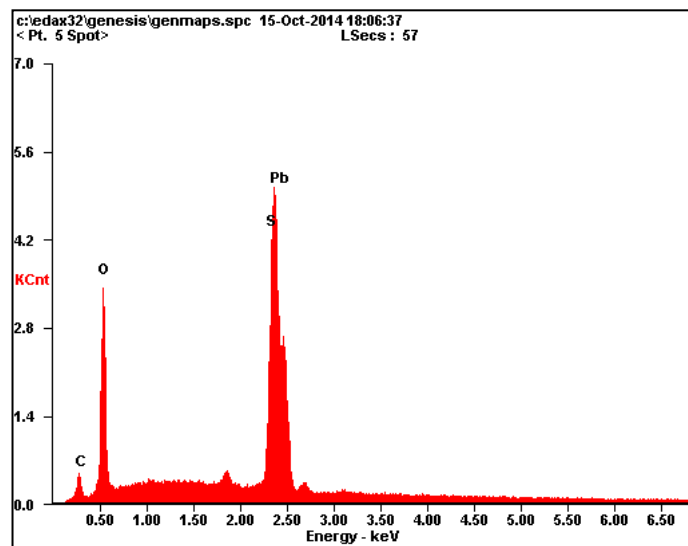
Datos para análisis de SEM-EDS

Figura 45. Imagen de presencia de sulfato de plomo.



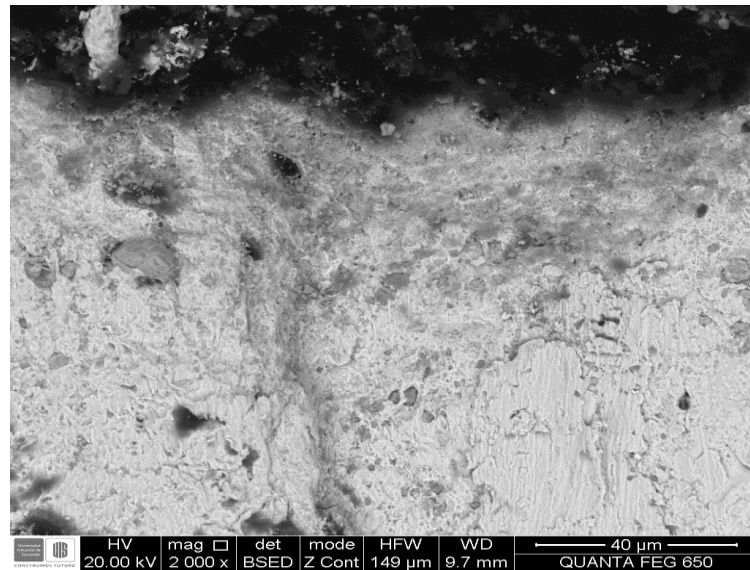
Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

Figura 46. EDS de $PbSO_4$.



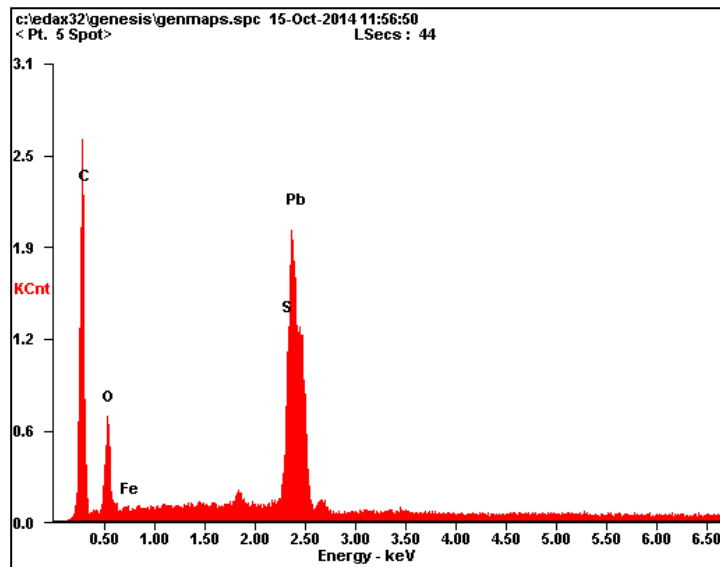
Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

Figura 47. Imagen de presencia de sulfato de plomo y dióxido de plomo.



Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander

Figura 48. EDS de $PbSO_4$ y PbO_2 .



Fuente: laboratorio de microscopía, Universidad Industrial de Santander