

Velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas

Jhon E. Torres¹, Andrea Sierra², Darío Y. Peña³,
Iván Uribe⁴, Hugo Estupiñán⁵

^{1,2,3,4}Grupo de investigaciones en Corrosión – GIC – Centro de Materiales y Nanomateriales CMN-UIS – Universidad industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia

^{1,2,3,4}e-mail: edjthon@gmail.com, dandrep@hotmail.com, darioypb@gmail.com

⁵Grupo de Tribología y Superficies – Universidad Nacional, Medellín, Colombia

⁵e-mail: haestupinand@unal.edu.co

RESUMEN

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

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

Palabras clave: Baterías Tipo Plomo-ácido, Velocidad de Corrosión, Temperatura, técnicas electroquímicas.

ABSTRACT

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

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

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

1 INTRODUCCIÓN.

Actualmente el uso de baterías de plomo-ácido como baterías de arranque en el sector automotriz, ha aumentado debido al alto porcentaje de automotores que lo emplean como resultado de la facilidad con la que se pueden conseguir y a su precio relativamente bajo, ya que los componentes como el plomo y sus derivados, además del electrolito de ácido sulfúrico (H₂SO₄) que presentan este tipo de baterías, son de bajo costo. Sin embargo, así como estas baterías tienen un gran beneficio al usar este tipo de aleación para su producción, presentan la gran desventaja que implican un riesgo tanto para las personas como para el medio ambiente.

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

Las baterías de plomo-ácido pueden estar afectadas por diferentes factores como la corrosión (que se da en las rejillas, uniones, separadores, conectores, entre otros componentes de la batería), la degradación del material activo positivo, la pérdida de la adhesión a la rejilla, la formación de sulfato de plomo, pérdida de agua, temperatura, entre otros. La temperatura tiene un efecto significativo en el desempeño de la batería, ya que el aumento de la temperatura trae como consecuencia un incremento de la corrosión interna, pues el proceso de óxido-reducción se acelera; y la gasificación debido a la descomposición del electrolito, como resultado de que todas las baterías plomo-ácido pierden un poco de agua por electrólisis en el proceso de carga a elevadas temperaturas. Para las aleaciones de plomo-antimonio usadas en la fabricación de rejillas, este problema de pérdida de agua es más grande que en otras aleaciones, debido a que el antimonio se oxida y se difunde en el electrolito. Si los iones del antimonio llegan al electrodo negativo (placa negativa) se disminuye el sobrevoltaje de hidrógeno y de esta manera la generación de hidrógeno se facilita significativamente a bajas tensiones de carga [1, 3].

Muchos autores han estudiado la cinética y mecanismos de oxidación anódica del Pb a PbSO₄ a diferentes concentraciones de electrolito y se ha encontrado que a bajas concentraciones de H₂SO₄, los cristales formados de PbSO₄ son más grandes y difíciles de reducir. También se presenta una velocidad de oxidación máxima del PbSO₄ a una concentración de ácido sulfúrico de 0.5M. Además, también algunos autores consideran que la solubilidad del PbSO₄ depende de la concentración del ácido, siendo este un posible parámetro limitante en la reducción del sulfato de plomo en la placa negativa. De igual forma, se estableció que la concentración del electrolito afecta la velocidad de la reacción del electrodo de plomo, como la evolución de hidrógeno y el autodescarga [4].

Según R. David [5], el estaño afecta la oxidación de las rejillas debido a las siguientes reacciones:



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

E. Rocca, J. Steinmetz [6] investigaron el efecto del antimonio en las aleaciones usadas en las baterías, para aleaciones con un contenido de antimonio bajo (0.75% Peso Sb). El fenómeno de pasivación se debe a la formación de un PbO en ácido sulfúrico, actuando como una barrera eléctrica en la superficie de la rejilla, y creciendo a través de un proceso de difusión de estado sólido de O₂. En los niveles más altos de antimonio, las dos fases presentes en las aleaciones (matriz Pb, Sb precipitado), promueven la formación de una capa muy delgada de óxido rico en Sb, que inhibe el crecimiento del PbO. La disminución del contenido de antimonio podría conducir a una reducción en el consumo de agua, y por tanto, a una disminución de la frecuencia en el mantenimiento de las baterías.

Qingjiang Sun et. al [7], concluyeron que el Sb en las aleaciones de Pb-Sb se disuelve en ácido sulfúrico y genera microporos en la capa de pasivación de sulfato de plomo en la polarización anódica. Los microporos son útiles para la disolución de iones a través de la capa pasiva y hacen que el área del electrodo aumente de manera que el sulfato y el óxido de plomo, se formen en la rejilla de la aleación.

Con base en lo antes mencionado, el objetivo de este trabajo es evaluar la influencia de la temperatura en la corrosión de una aleación base plomo. Este análisis se llevará a cabo mediante técnicas electroquímicas,

como espectroscopia de impedancia electroquímica, extrapolación de Tafel, voltametría cíclica, a diferentes temperaturas de trabajo.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo este proyecto de investigación se usaron probetas de una aleación de Plomo-Antimonio usadas para las rejillas de las baterías de automóviles. Las dimensiones de las probetas circulares fueron 30 mm de diámetro por 3 mm de espesor, cuyos elementos principales son: 96,7% Pb, 3,38% Sb y 0,25% Sn.

Se realizó el montaje de las probetas, que consistió: para 25°C la inmersión de las probetas en ácido sulfúrico (0,5 M) fue en un vaso precipitado de 500ml con un volumen de ácido constante, un posterior sellado y por último fueron dejados en tiempos de exposición de 1 y 5 días. Para 65°C las probetas se sumergieron en un recipiente de vidrio con tapa con aproximadamente 500ml de volumen de ácido sulfúrico (0,5 M), se sellaron y posteriormente se introdujeron en un baño termostático Haake-N6, el cual ya se encontraba a la temperatura de trabajo, con el fin de exponer esta aleación a tiempos indicados anteriormente en el electrolito a esta temperatura, para la realización de cada una de las pruebas electroquímicas. El análisis de los productos de corrosión formados se realizó en un microscopio electrónico de barrido de referencia QUANTA FEG 650.

2.1. Caracterización de la aleación

Para caracterizar las condiciones microestructurales en las que se encontraba las muestras, se realizó un análisis metalográfico bajo la norma ASTM E3-11. Para la preparación de las muestras a analizar se desbastaron con papel de carburo de silicio desde el papel número 80 hasta 600. El reactivo que se usó para revelar la microestructura por ataque por inmersión fue una solución de 25 ml de ácido acético glacial y 25 ml de peróxido de hidrogeno (H₂O₂ al 30%) con una duración de ataque de aproximadamente 5 segundos y una posterior inmersión en ácido nítrico (HNO₃ al 75%) para frenar la reacción química [8].

2.2. Pruebas electroquímicas

El acondicionamiento de las muestras de trabajo para las pruebas electroquímicas se realizó con papel de carburo de silicio hasta un papel número 600, para lograr el desbastado requerido. Posterior a eso, las muestras fueron inmersas a las temperaturas y tiempos de exposición correspondientes. Finalmente se usó un baño ultrasónico y acetona para limpiar la superficie de la muestra. Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato GAMRY 600, conectado a unos electrodos en una celda de aproximadamente 1000 ml de volumen. El electrodo de trabajo fue una muestra de la aleación de Pb-Sb, además, se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un contra electrodo (electrodo auxiliar) de barra de grafito. El electrolito usado fue una solución de 0.5 M de H₂SO₄.

El montaje empleado para llevar a cabo los ensayos electroquímicos se puede observar en la figura 1.



Figura 1. Montaje para las pruebas electroquímicas.

Dentro de las técnicas electroquímicas que se usaron está la espectroscopia de impedancia electroquímica con una frecuencia inicial y final de 100.000 y 0.05 Hz respectivamente, con una amplitud de 10 mV y el software usado para simular los resultados de EIS fue ZVIEW 3.1C (Scribner Associates. Inc.).

Extrapolación de Tafel con un potencial inicial y final de -250 y 250 mV respecto al potencial de circuito abierto (OPC) con una velocidad de escaneo de 0.125 mV/Seg y finalmente voltametría cíclica con un potencial inicial y final de 1.6 y -0.8 V respecto al OPC y 5 ciclos.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis metalográfico

La figura 2 muestra la micrografía de la aleación Pb-Sb, que es un componente de las rejillas en las baterías de automóviles tipo plomo-ácido. En esta micrografía se puede observar una solución sólida de antimonio en plomo con un crecimiento dendrítico de los granos, debido a un enfriamiento lo suficientemente lento que permite la formación de un producto eutéctico en el límite de grano, como resultado del líquido remanente que queda en esta zona y un sub-enfriamiento de la aleación que permite que este líquido alcance la composición del punto eutéctico. Además, se puede observar precipitado de antimonio, dado a la poca solubilidad que este elemento presenta en el plomo.

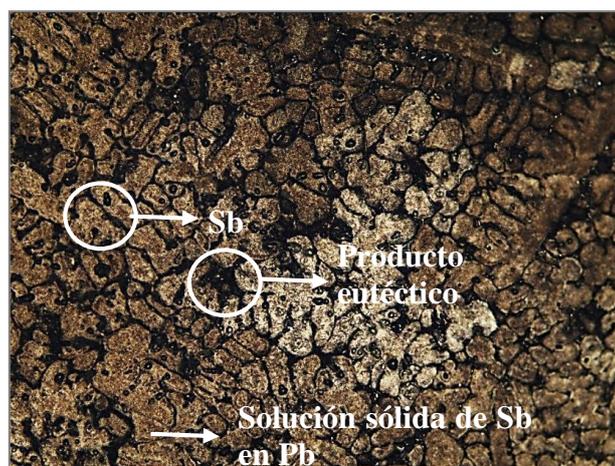


Figura 2. Microestructura de la aleación, 10x.

3.2 Técnicas electroquímicas

3.2.1 Extrapolación de Tafel

En la figura 3 se puede observar las curvas de Tafel a las temperaturas de 25 y 65°C, para 1 y 5 días de exposición de las probetas en ácido sulfúrico. En la zona de reducción, se observa que no hay una tendencia lineal de los valores de densidad de corriente a formar una línea vertical paralela al eje del potencial (corriente límite de corrosión), es decir; que no hay un control por difusión de la evolución de oxígeno o hidrógeno.

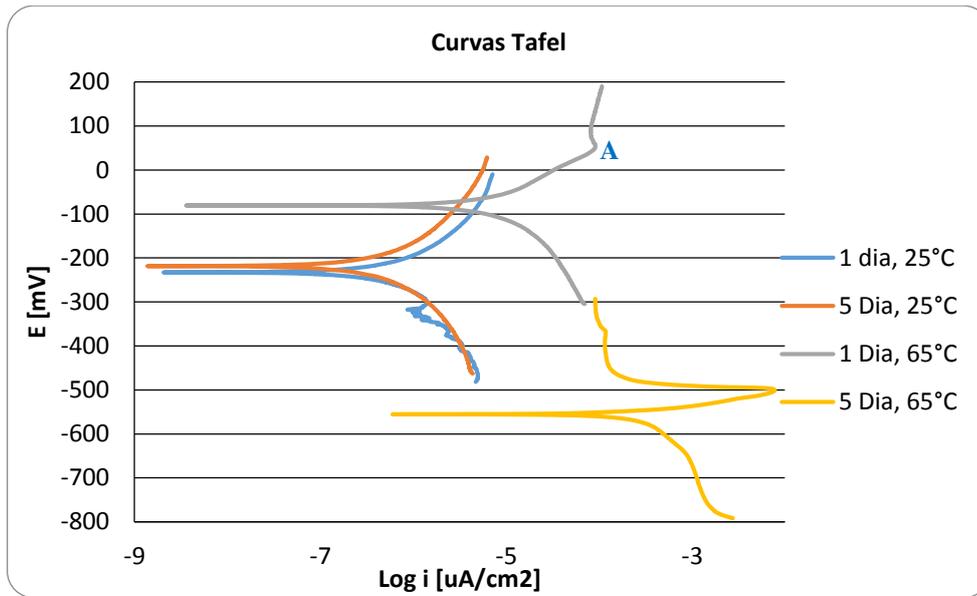


Figura 3. Curvas de Tafel para cada temperatura y tiempos de exposición.

Por otro lado, se observa que a 25°C se presentan los valores de densidad de corriente más pequeños, lo cual indica que para esta temperatura la superficie del material probablemente se encuentra protegida por una capa pasiva que posee buena resistencia a la corrosión y por consiguiente se tienen los valores más bajos de velocidad de corrosión a estas condiciones como se puede observar en la tabla 1. De igual forma se puede ver que a un mayor tiempo de exposición de las muestras en la solución (5 días), el potencial se hace más positivo y la densidad de corriente disminuye, indicando que la velocidad de corrosión se reduce. Esta disminución se atribuye al aumento de la resistencia a la corrosión de los productos de formados, ya que tienen a formar una capa más homogénea y compacta.

Tabla 1. Datos obtenidos de la técnica extrapolación de Tafel.

Temperatura	Tiempo [Día]	I _{corr} [μA/Cm ²]	Velocidad de corrosión [mm/yr]
25°C	1	0.4968	0.0141
	5	0.3584	0.0101
65°C	1	60.226	0.1710
	5	281.14	7.9866

La velocidad de corrosión fue determinada por la siguiente ecuación (teniendo en cuenta la norma ASTM G102):

$$CR = K_1 \times \left(\frac{i_{corr}}{\rho} \right) \times EW \tag{5}$$

Dónde: *i*_{corr}: Densidad de corriente de corrosión [μA/cm²], K₁: 3.27x10⁻³, [mm g/μA cm y], EW: Peso equivalente 98.600465, ρ: Densidad del material 11.35 g/cm³.

Respecto a las curvas obtenidas para 65°C, se observa en general un aumento en la densidad de corriente, el cual hace referencia a un incremento de la cinética de reacción, es decir; un aumento en la velocidad de corrosión. Sin embargo, para un día de exposición de la probeta, se observa un aumento en el potencial de corrosión el cual se le atribuye a la formación de una capa termodinámicamente más estable (debido a la estabilidad que tiene el sulfato de plomo de acuerdo al diagrama de Pourbaix en la figura 4) en

comparación a lo observado para 25°C. Además, se puede ver que a partir del punto “A” de la misma figura, se presenta una ligera disminución de la densidad de corriente y luego una tendencia casi lineal, lo cual indica que el sistema trató de pasivarse muy levemente. Por otra parte, a cinco días de exposición del material, la curva está ubicada a potenciales más negativos y densidades de corrosión más altas en comparación a la de 1 día de inmersión, lo que implica una alta velocidad de corrosión y por lo tanto una caída en el valor de la resistencia de la capa de óxido formada en la superficie. Este cambio en la resistencia a la corrosión, puede ser el resultado de un agrietamiento en la capa formada, como consecuencia de los esfuerzos residuales dentro de la película al aumentar su espesor o a la disolución de antimonio.

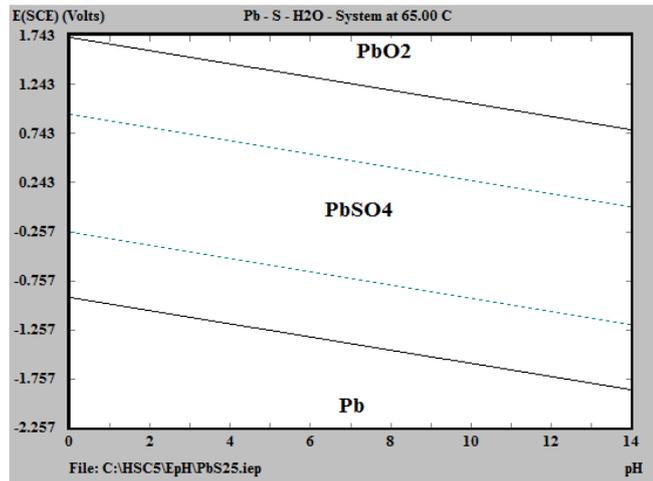


Figura 4. Diagrama Pourbaix para el Pb a 65°C

Con el fin de analizar el comportamiento de la curva de Tafel a 65°C para 5 días de inmersión de la probeta (figura 3), se realizó el ensayo de curva potenciodinámica donde se muestra la zona de pasivación y cuyos resultados se presentan en la figura 5.

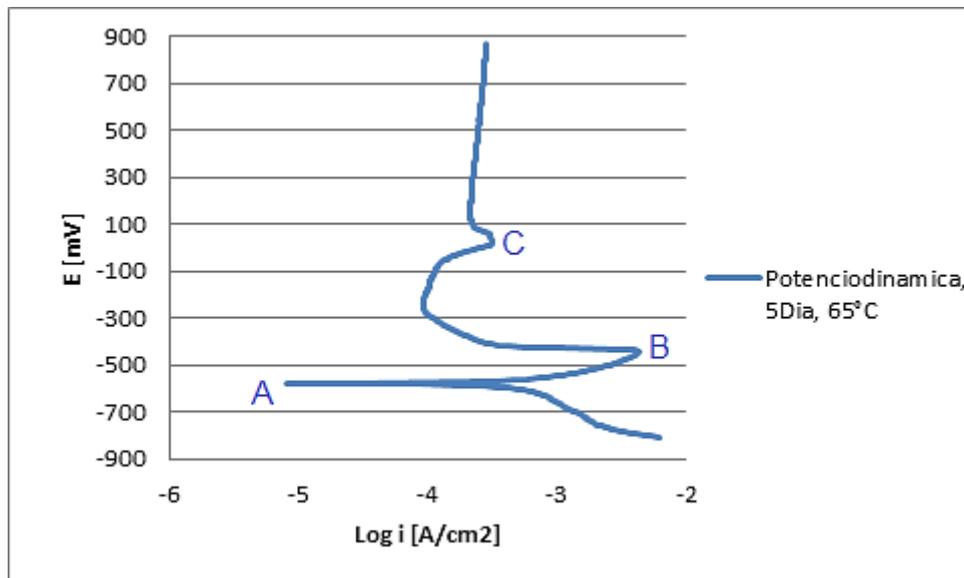


Figura 5. Curva potenciodinámica a 65°C para 5 días de exposición

A partir de los resultados obtenidos en la curva potenciodinámica, se observa que el punto “A” se encuentra en un potencial de aproximadamente -577 mV (SCE), valor que de acuerdo a la bibliografía se encuentra en el rango donde tiene lugar la oxidación del Pb formando Pb^{2+} [9].

El comportamiento de la curva entre los potenciales de -570 y -485 mV (SCE) aproximadamente, indica los mecanismos de formación y disolución de las partículas de $PbSO_4$ (punto B). Cabe resaltar que la solubilidad del sulfato de plomo en ácido sulfúrico 0,5 M es relativamente alta y sólo cantidades pequeñas de cristales $PbSO_4$ se forman y disuelven. Algunos cristales de $PbSO_4$ se forman en la superficie del electrodo

que después de una polarización prolongada, dan lugar a una membrana semipermeable, que a su vez, pasiva la superficie del electrodo. Además, por efectos de la temperatura, la morfología de la capa de sulfato de plomo cambia siendo más porosa y de esta forma permite el intercambio de iones entre la superficie del material y el electrolito, aumentando así la densidad de corriente.

En el punto “C”, el cual se encuentra en un rango de potenciales entre 106 y 130 mV (SCE) ocurre la reacción de formación del dióxido de plomo (PbO₂), siendo éste un producto de corrosión y 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 [9].

3.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

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

- **Diagrama de bode: Ángulo de fase y |Z|**

La figura 6, muestra un alto valor de impedancia a 25°C, mientras que al aumentar la temperatura (65°C) para un mismo tiempo de exposición, los valores de |Z| disminuyen.

En la figura 6, se observan dos constantes de tiempo, es decir; dos valores diferentes de pendiente en la curva, posiblemente como resultado de la formación de dos productos de corrosión típicos de las aleaciones base plomo, estos pueden ser el dióxido de plomo (PbO₂) y el sulfato de plomo (PbSO₄).

Por otra parte, en la figura 7 se observa que a bajas frecuencias el valor del ángulo de fase es aproximadamente de -10°. Sin embargo, a frecuencias medias, el ángulo aumenta hasta valores entre -65° y -75°, manteniéndose constante en un rango de frecuencias, lo cual indica una respuesta casi capacitiva de la aleación que se atribuye a la presencia de la película compacta pasiva.

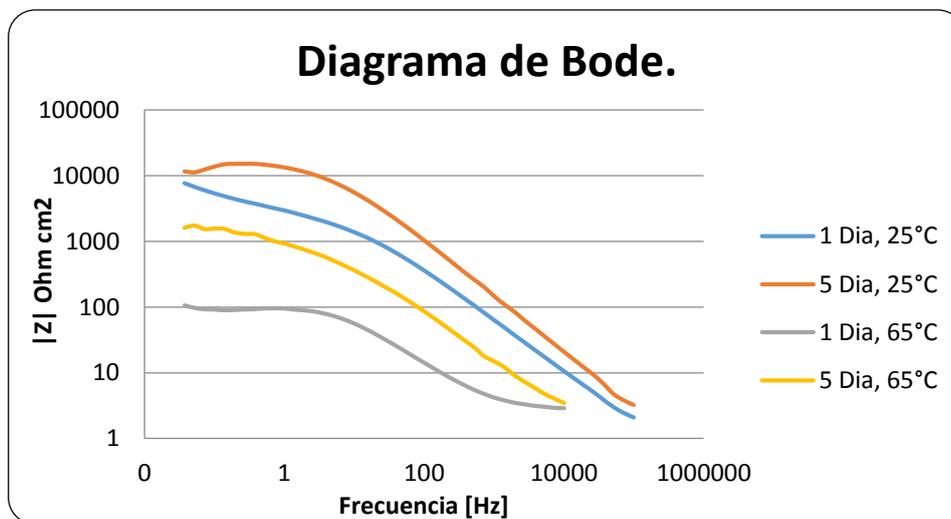


Figura 6. Diagrama de bode: |Impedancia| vs Frecuencia.

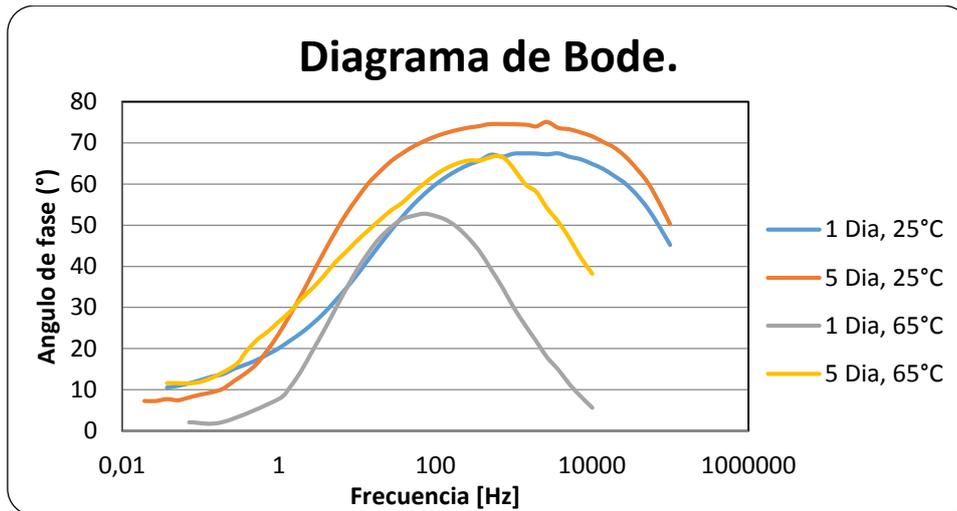


Figura 7. Diagrama de bode: Ángulo de fase vs frecuencia

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

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

▪ **Diagrama de Nyquist**

Con base en la figura 8, se puede analizar que los valores de la impedancia disminuyen con la temperatura para un mismo tiempo de exposición. Esto hace suponer que a mayor temperatura, las propiedades eléctricas de la película formada disminuyen, presentando menos resistencia a la transferencia de carga y así un aumento de la velocidad de corrosión. Por otra parte, a mayores tiempos de exposición a una temperatura constante, se ve un aumento de la impedancia, lo que indica que la capa de óxido formada, es más estable presentando mejores propiedades eléctricas con el aumento del tiempo de exposición.

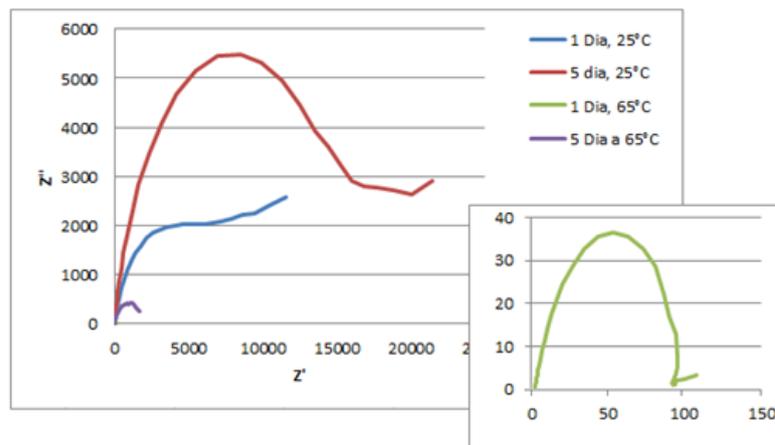


Figura 8. Diagrama de Nyquist para cada temperatura y tiempo de exposición.

▪ **Circuito equivalente**

De acuerdo con lo discutido anteriormente y lo consultado en la bibliografía, se propone un circuito

equivalente (figura 9), que describe las propiedades eléctricas de los productos de corrosión para cada temperatura y a cada tiempo de exposición de las probetas en ácido sulfúrico.

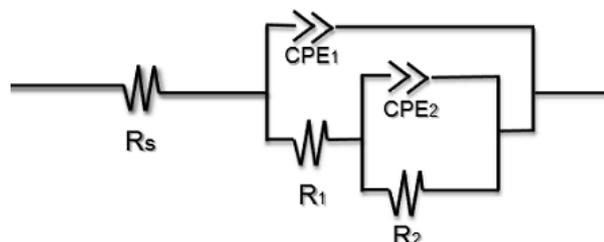


Figura 9. Circuito equivalente para sistema Plomo-acido.

Los valores obtenidos para cada uno de los elementos pertenecientes al circuito propuesto en este trabajo, se calcularon a partir de los datos experimentales obtenidos y simulados por medio del software ZVIEW 3.1C, con el objetivo de conocer las características de los productos formados.

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

Rs: Resistencia del electrolito o solución.

CPE1 y R1: Capacitancia asociada a la película de producto de corrosión, y su respectiva resistencia a la transferencia de carga (reacción química) del proceso de oxidación.

CPE2 y R2: Capacitancia asociada al intercambio de iones de plomo de la superficie del electrodo (aleación Pb-Sb) con los iones de sulfato, que se lleva a cabo por reacción química en la película de producto de corrosión formado (PbO₂).

En la tabla 2 se especifica los datos calculados para cada una de las temperaturas y tiempos de exposición de las probetas al ácido, en la cual se pueden observar las características eléctricas de los productos de corrosión y de la doble capa electroquímica. De esta tabla se puede decir, que los valores de R1 y R2, disminuyen con el aumento de la temperatura (de 25 a 65°C, para los mismos tiempos de exposición), por lo cual, es posible decir que las capas de óxido generadas a 25°C son más protectoras que a 65°C, corroborando así los datos de la velocidad de corrosión obtenidos por extrapolación de Tafel.

Tabla 2. 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	η		CPE1-T	η	
25	1	1,163	1,4711E ⁻⁵	0,7743	4402	0,0001277	0,5937	6248
	5	1,03	5,7535E ⁻⁶	0,8549	11486	0,0001001	0,4309	21524
65	1	2,796	0,00038115	0,8315	41,18	0,0001566	0,8636	57,82
	5	2,201	5,6335E ⁻⁵	0,8145	345,2	0,0002928	0,5013	1392

La primera capacitancia es atribuida a la reacción en el interior de los macro poros del sulfato de plomo formado inicialmente en la superficie. La segunda capacitancia ha sido atribuida a la reacción en el interior de los microporos del PbO₂, donde los iones Pb²⁺ de la superficie reaccionan con los iones SO₄⁻ del electrolito, como resultado de que la corriente avanza en la dirección del interior de los poros [10] (ver figura 10).

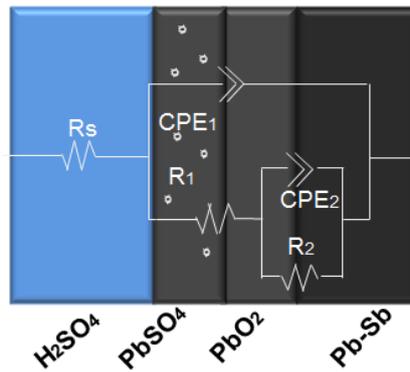


Figura 10. Circuito simulado para la aleación Pb-Sb.

Según la bibliografía y los datos obtenidos, en la superficie de las probetas expuestas, se pueden encontrar los compuestos más comunes que son el dióxido de plomo (PbO_2) y el sulfato de plomo ($PbSO_4$), pero debido a la porosidad de la capa de sulfato de plomo registrada para concentraciones de electrolito de 0.5 M de H_2SO_4 , la contribución eléctrica de la doble capa puede ser despreciada [11], por lo tanto, en el análisis del circuito equivalente el aporte de la interfase electrolito-sulfato de plomo es mínimo.

De la tabla 2, los valores de η que se encuentran entre 0.5 y 1, indican que las capas formadas se pueden considerar como medios capacitivos y a su vez, se puede decir que la capa de sulfato de plomo (CPE1) posee una morfología de alta porosidad dado a que los valores de η son mayores con respecto a los observados para CPE2. Por otro lado, se observa que la resistencia R_1 atribuida a la interfase $PbSO_4 - PbO_2$ presenta un valor mucho menor que la resistencia R_2 de la interfase $PbO_2 -$ aleación, lo que indica que la capa de óxido en contacto con la superficie del metal, posiblemente es adherente y compacta.

▪ **Simulación de los circuitos por ZVIEW 3.1C**

Después de ajustar los datos experimentales de las pruebas de impedancia en el programa de ZVIEW 3.1C (Scribner Associates. Inc.), simular las curvas en un rango de frecuencia de 0.05 a 100000 Hz y obtener los valores mencionados en la sección anterior (tabla 2), se pudo completar las curvas para un mejor análisis de los datos experimentales.

Las curvas simuladas obtenidas se pueden ver en la figura 11, las cuales permiten corroborar la información, y el análisis realizado en la sección anterior.

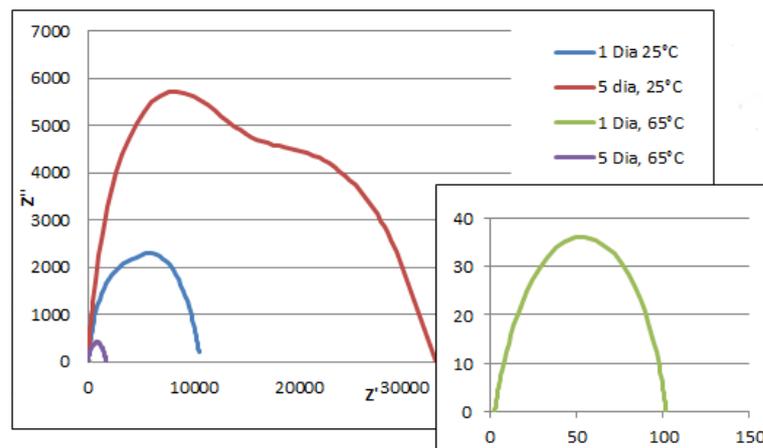


Figura 11. Diagrama de Nyquist simulado en Zview 3.1C

3.2.2 Voltametría cíclica

Con base en la información obtenida de otras investigaciones referentes a este tipo de aleaciones, se encontró que los picos “A1” y “C2” que se muestran en la figura 12 para una temperatura de 25°C y 5 días de exposición al electrolito, corresponden a la reacción de oxidación del Pb a PbSO₄ a potenciales de alrededor de -0.5 V (SCE) y a la reacción de reducción PbSO₄ a Pb (-0.6 V, SCE), respectivamente. El pico “C1” a un potencial de -0,4 V (SCE) aproximadamente, corresponde a la reducción de algunos óxidos de antimonio que se puede formar en este sistema. Por otro parte, el pico “A2” que se encuentra a un valor de potencial de aproximadamente 0.2 V (SCE) corresponde a la formación del PbO₂. [6, 7, 12, 14].

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

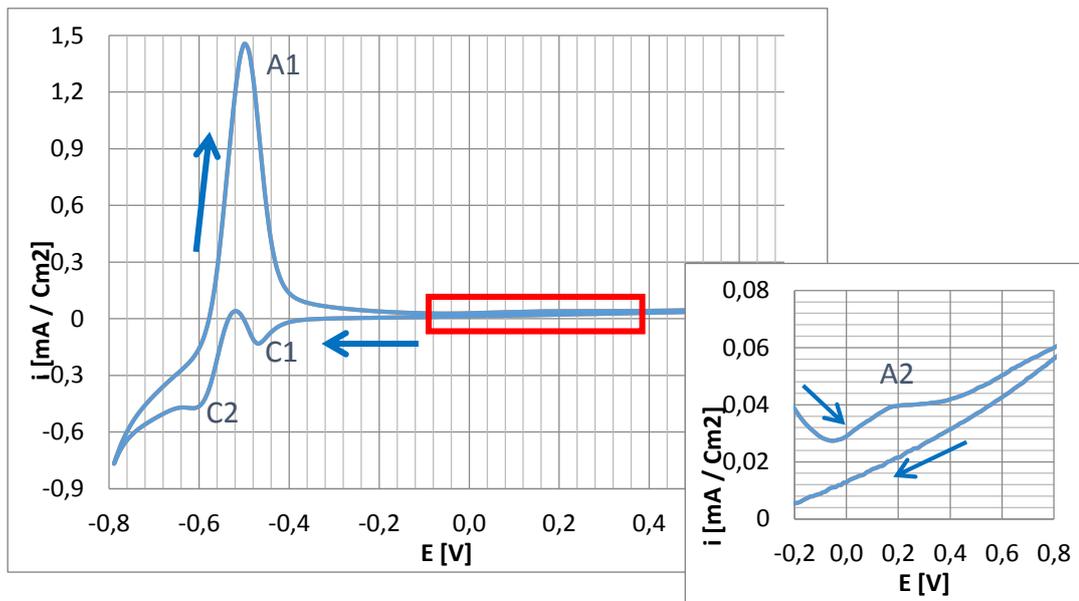


Figura 12 Voltametría cíclica a 25°C.

En la figura 13 para una temperatura de 65°C y 5 días de exposición al electrolito, donde solo se observan dos picos “A1” y “A2”, los cuales se encuentran en la zona anódica de la curva a unos potenciales de -0.5 y 0.2 V (SCE) respectivamente, indicando que las reacciones a estas condiciones, son irreversibles. El pico “A1” se asigna a la reacción de oxidación del Pb a PbSO₄ y el pico “A2” se atribuye por su parte a la reacción de formación del PbO₂.

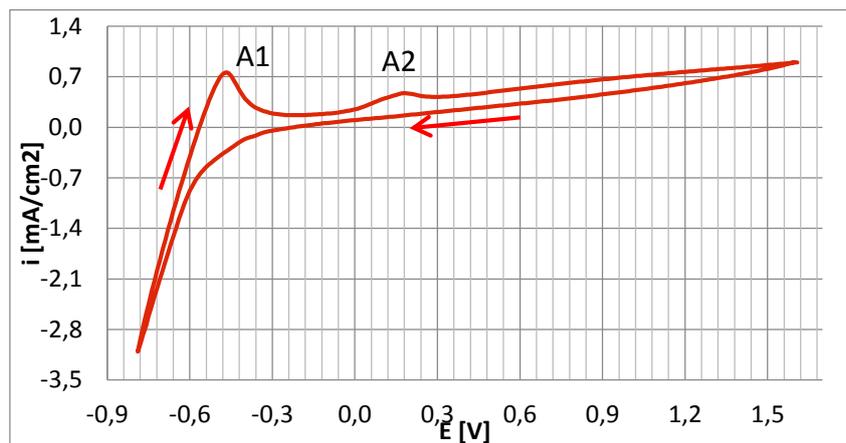


Figura 13. Voltametría cíclica a 65°C.

El pico “A2” que se encuentra a 0.2 V (SCE) aproximadamente, concuerda con el rango de potencial para la formación del PbO₂ observado en la curva potenciodinámica para estas condiciones (Figura 5).

Lo anterior, corrobora los resultados obtenidos a esta temperatura en los ensayos electroquímicos mostrados previamente, en los cuales la alta porosidad de la capa de pasivación PbSO₄ daba como resultado

el intercambio de iones Pb^{2+} a través de la película, lo que ayuda a la formación del producto de oxidación PbO_2 . Este cambio en la morfología de la capa de $PbSO_4$, es atribuido a la disolución de los iones Sb [7,15].

3.3 Análisis de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las figuras 14 y 15 se puede observar claramente la capa de sulfato de plomo formada a las condiciones de 25°C y 65°C respectivamente, para un mismo tiempo de exposición al electrolito (5 días). Por otro lado, se comprueba lo analizado en las pruebas de Tafel y EIS, en donde se mostraba un cambio en los potenciales de corrosión y en los valores de impedancia respectivamente, atribuidos a la variación de la morfología del sulfato de plomo al aumentar la temperatura, siendo esta variación visible en las figuras anteriormente mencionadas, en las cuales se observa una capa de sulfato de plomo no homogénea y con alta porosidad a 65°C y una capa de sulfato de plomo más compacta y poco porosa a 25°C. De igual manera, la presencia de O, S y Pb, observada en los espectros de los análisis químicos superficiales (EDS) (figura 14-a y 15-a) evidencian la formación de un óxido (PbO_2) y un sulfato de plomo.

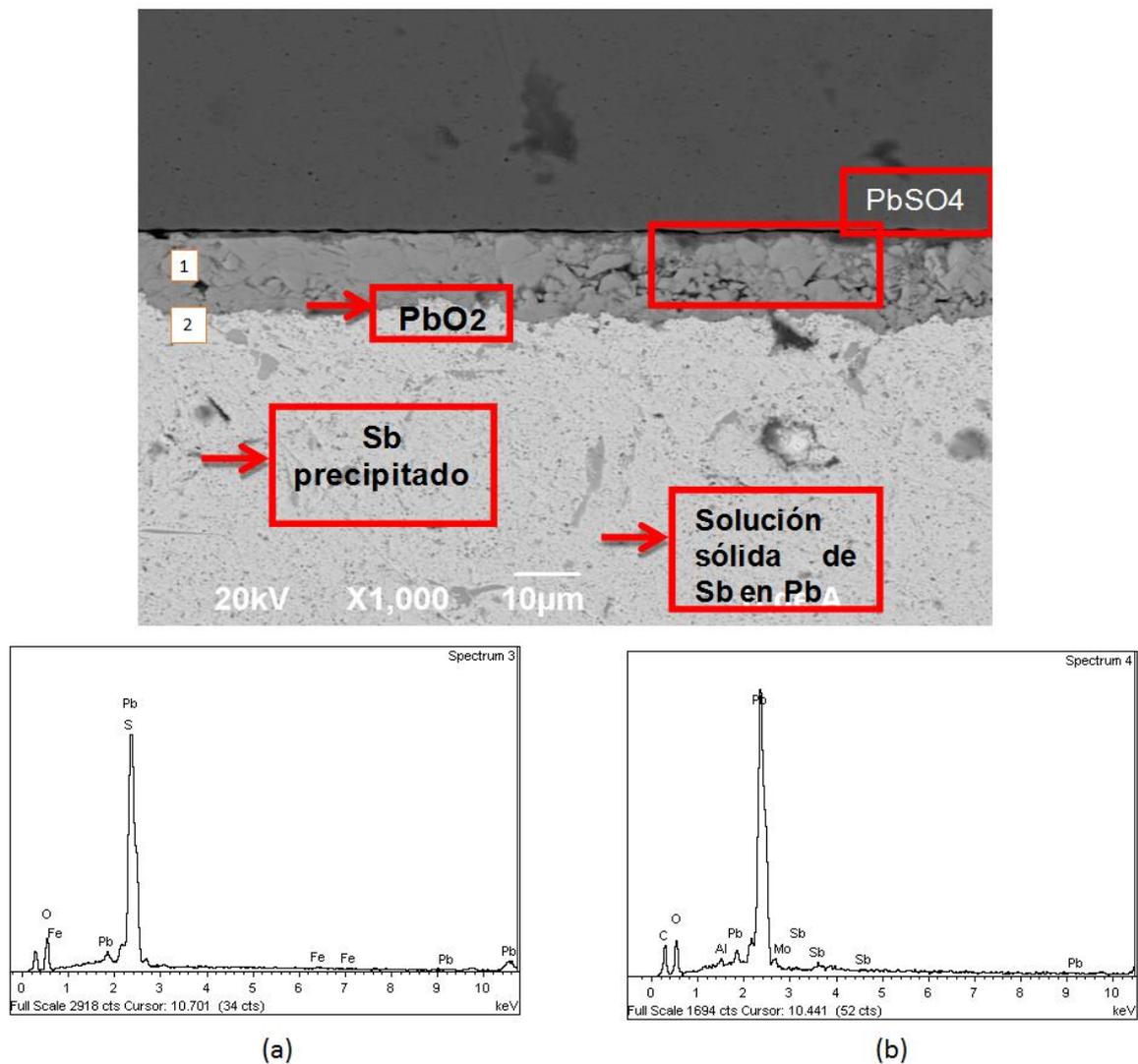
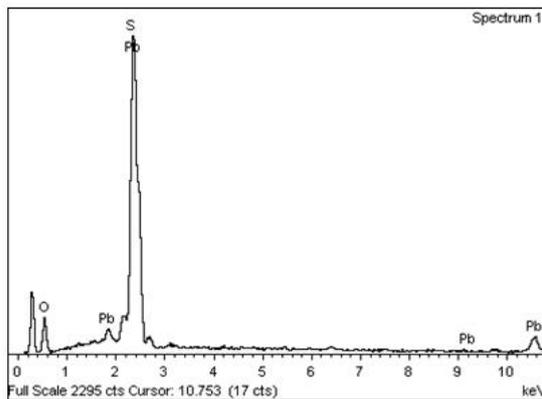
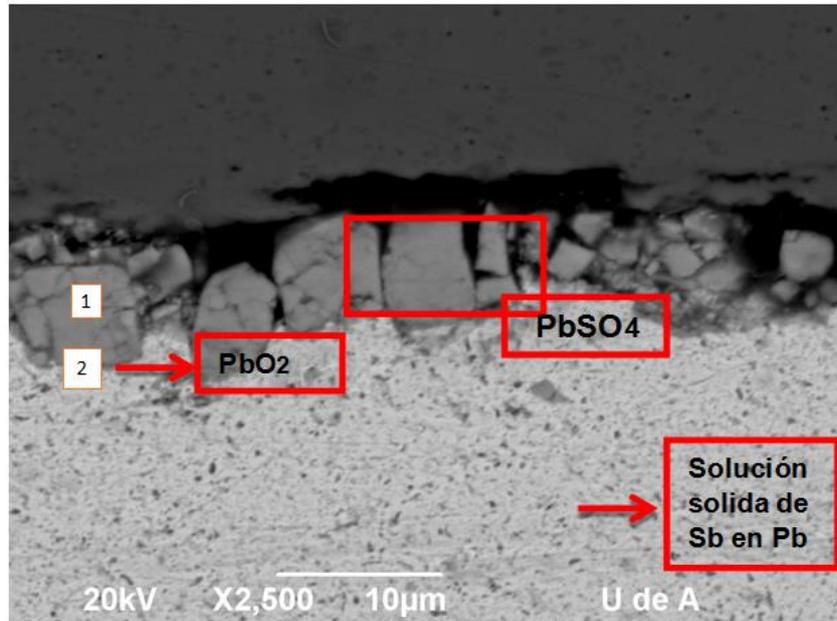
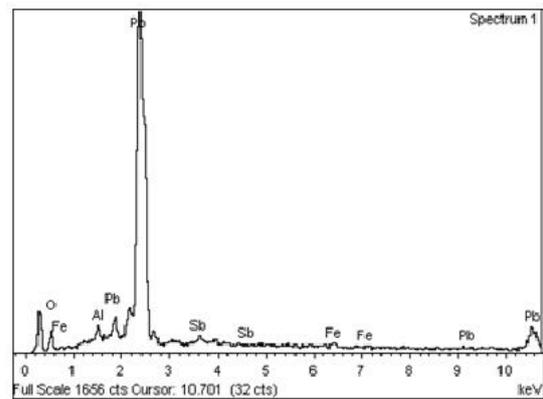


Figura 14. SEM a 25°C y 5 días de exposición.

14-a. EDS en la zona 1 de la imagen, 14-b. EDS en la zona 2.



(a)



(b)

Figura 15. SEM a 65°C y 5 días de exposición.

15-a. EDS en la zona 1 de la imagen, 15-b. EDS en la zona 2.

La capa de PbO₂, no se ve claramente en las imágenes de SEM, sin embargo, la formación de esta capa se corrobora con los resultados de voltametría cíclica (figuras 12 y 13), donde la formación de este producto de corrosión es clara a voltajes de 0.2 V (SCE) y a su vez los EDS muestran la presencia de O y Pb (Figura 14-b y 15-b), y la ausencia de S, lo que permite decir que el producto presente en estos puntos es el PbO₂.

4 CONCLUSIONES

En general, se observó un aumento de la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura, los cuales se representaron en valores más pequeños de impedancia (curva de Nyquist) en el ensayo de EIS, dado a la pérdida de las propiedades pasivas de la capa de óxido y un aumento de la densidad de corriente en las curvas de Tafel.

A la temperatura de 25°C, la capa de óxido formada, es más estable termodinámicamente a mayor tiempo de exposición (más protectora), por lo cual, el potencial de corrosión se hace menos negativo, y la densidad de corriente de corrosión es menor. Por otra parte a 65°C, la capa de óxido pierde sus propiedades protectoras a mayor tiempo de exposición como resultado de daños estructurales en esta capa pasiva,

obteniéndose potenciales de corrosión más negativos y densidades de corriente superiores.

Se obtuvo en el análisis estadístico que el efecto de la temperatura, el tiempo, y la sinergia entre las mismas, más o menos afecta la velocidad de corrosión de forma proporcional a estas variables, es decir; con el aumento de la temperatura y/o el tiempo, se incrementa la velocidad de corrosión.

El análisis de SEM-EDS reveló que a 25 y 65°C la superficie se encuentra cubierta por dos capas de producto de corrosión, PbSO₄ y PbO₂, donde el PbO₂ se observó como una capa delgada, compacta y adherente a la superficie de la aleación para ambos casos, mientras el PbSO₄ mostró cambios morfológicos, observándose como una capa gruesa, poco porosa y continua para 25°C, y como una película gruesa, altamente porosa y no continua para 65°C.

5 AGRADECIMIENTOS

Al grupo de investigaciones en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander por la capacitación y colaboración en el desarrollo de esta tesis. Al Centro de Materiales y Nanomateriales CMN-UIS.

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

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] RUETCHI, P., "Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries", *Journal of Power Sources*, v. 127, n. 1-2, pp. 2-10, sep. 2004.
- [2] ALBERS, J., "Heat tolerances of automotive lead acid batteries", *Journal of Power Sources*, v. 190, n.1, pp. 163-165, Dic. 2009.
- [3] ROSSINOT, E., LEFROU C., CUN, J.P., "A study of the scattering of valve regulated lead acid batteries in a string", *Journal of Power Sources*, v. 136, n.1, pp. 171-173, May. 2004.
- [4] PAVLOV, D., PETKOVA, G., ROGACHEV, T., "Influence of H₂SO₄ concentration on the performance of lead-acid battery negative plates", *Journal of Power Sources*, v. 175, n.1, pp. 586-587. Sep. 2008.
- [5] PRENGAMAN D., "Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing", *Journal of Power Sources*, v. 95, n.1-2, pp. 1-9. 2001.
- [6] ROCCA, E., STEINMETZ, J., "Passivation phenomenon of low antimony alloys in deep discharge conditions of lead-acid batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 543, n.2, pp 2-8, Dic 2003.
- [7] QINGJIANG, SUN., YONGLAND, GOU., "Effects of antimony on the formation process of 3PbO.PbSO₄.H₂O on Pb and Pb-Sb electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.493, n.2, pp 2-6, Jul 2000.
- [8] VOORT, GEORGE F. VANDER., "Metallography principles and practice", 1 Ed., New York, McGraw-Hill Book Company, 1984.
- [9] OSÓRIO, W., PEIXOTO, L., GARCIA, A., "Electrochemical corrosion of Pb-1wt%Sn and Pb-2,5wt%Sn alloys for lead-acid battery applications", *Journal of Power Sources*, v.194, pp. 1122 -1126, Jun. 2009.
- [10] D'ALKAINE, C.V., MENGARDA, P., IMPINNISI, P.R., "Discharge mechanisms and electrochemical impedance spectroscopy measurements of single negative and positive lead-acid battery plates", *Journal of Power Sources*, v.191, pp. 29 -35, Dic 2009.
- [11] METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R., BRINIC, S., "EIS-in situ characterization of anodic films on antimony and lead-antimony alloys", *Journal of Power Sources*, v.157, n.1, pp. 546 – 567, Oct. 2006.
- [12] HIRASAWA, TOKIYOSHI., SASAKI, KAZUYA.,TAGUCHI, MASAMI., et al., "Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions", *Journal of Power Sources*, v.85, n.1, pp. 1-5. Sep. 2000.
- [13] CHENA, H.Y., LI, S., LI, A.J., et al., "Lead-samarium alloys for positive grids of valve-regulated lead-acid batteries", *Journal of Power Sources*, v. 168, n.1, pp. 81-88, Dic. 2007.
- [14] ZHANG, Bo., ZHONG, Juhua., LI, Wenjun., et al., "Transformation of inert PbSO₄ deposit on the negative electrode of a lead-acid battery into its active state", *Journal of Power Sources*, v.195, n.13, pp. 4339- 4342, Feb 2010.
- [15] METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R., BRINIC, S., "Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys", *Journal of Power Sources*, v.64, n.1-2, pp.13-19. 1997.

