

# Comportamiento frente a la corrosión de una aleación Pb-Sn-Ca-Ag en un electrolito de ácido sulfúrico

Corrosion behavior of Pb-Sn-Ca-Ag alloy in a sulfuric acid electrolyte

Fecha de Recepción: 31 de octubre de 2013  
Fecha de Aprobación: 07 de diciembre de 2013

Dario Yesid Peña Ballesteros\*  
Hugo Armando Estupiñan Duran\*\*  
Ana María Moreno Jaimes\*\*\*  
Diana Carolina Soto Gamboa\*\*\*\*

## Resumen

Se evaluó una aleación Pb-Sn-Ca-Ag utilizada en la fabricación de rejillas para baterías de automóviles; específicamente, se evaluó el efecto de la temperatura, a 25, 35 y 45 °C, junto con el tiempo de inmersión en ácido sulfúrico al 0,5 M, de 0, 7 y 30 días, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. De acuerdo con los resultados, se obtuvo el comportamiento de la velocidad de corrosión. Adicionalmente, con las pruebas de DRX y MEB fue posible realizar un análisis de los productos de corrosión que se formaron durante el proceso de inmersión en ácido. Los resultados demostraron que la

## Abstract

In this work, a Pb-Ca-Sn-Ag alloy, used in the automobile battery grids manufacture was evaluated. Specifically, the temperature at 25, 35 and 45 °C effect, together with the immersion time, in 0.5 M sulfuric acid at 0,7 and 30 days, carried out by an electrochemical impedance spectroscopy. According the results, it was obtained the corrosion rate behavior. Additionally, with the XRD and SEM evidence, it was possible to conduct the corrosion products formed during the immersion in acid process' analysis. The results showed that the Pb-Ca-Sn-

\* Ph.D. Universidad Industrial de Santander (Colombia). [dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co)

\*\* Ph.D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín (Colombia). [haestupinand@unal.edu.co](mailto:haestupinand@unal.edu.co)

\*\*\* Universidad Industrial de Santander (Colombia).

\*\*\*\* Universidad Industrial de Santander (Colombia). [soto.dc@gmail.com](mailto:soto.dc@gmail.com)

aleación Pb-Sn-Ca-Ag no es recomendable para elaborar rejillas utilizadas en la fabricación de baterías de automóvil.

**Palabras clave:** Aleación Pb-Sn-Ca-Ag, Corrosión, Velocidad de corrosión, Baterías de plomo.

Ag alloy is not recommended to make grids for the automotive batteries.

**Keywords:** Pb-Sn-Ca-Ag Alloy, Corrosion Speed, Lead Batteries.

## I. INTRODUCCIÓN

En la industria automotriz, la vida útil de una batería va desde los 24 a los 36 meses, según el uso que se le dé. Las baterías, o acumuladores de plomo-ácido, empleadas en los automóviles requieren de un mantenimiento mínimo, con la finalidad de prevenir fallas, tanto a corto como a largo plazo, puesto que se encuentran constantemente bajo ciclos de temperatura y en continua degradación de sus rejillas (corrosión), debido a que el electrolito que manejan es ácido sulfúrico, una solución altamente corrosiva. Es por esto que la industria de las baterías ha tratado de crear nuevas aleaciones que permitan mejorar las propiedades anticorrosivas y mecánicas de las rejillas, para aumentar su vida útil, manteniendo o aumentando su desempeño en la batería.

De acuerdo con lo mencionado, esta investigación se basó en el estudio de una nueva aleación de Pb-Sn-Ca-Ag, en contacto con un electrolito de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a una concentración de 0.5 M, evaluada desde 0, 7 y 30 días de inmersión, a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. La finalidad de esta investigación fue aportar al conocimiento científico e industrial (industria automovilística), determinando el comportamiento electroquímico de dicha aleación, bajo condiciones específicas de funcionamiento, mediante el cálculo de la velocidad de corrosión por medio espectroscopia de impedancia electroquímica; además, por medio de difracción de rayos X (DRX) y MEB, lograr caracterizar los productos de corrosión formados durante su uso.

## II. METODOLOGÍA

Se cortaron 30 muestras de la aleación de Pb-Sn-Ca-Ag, de tal manera que cada probeta tuvo un espesor de 3 mm y un diámetro de 35 mm. Se realizó un normalizado, en el cual se llevó la aleación Pb-Sn-Ca-Ag al horno a una temperatura de 150 °C durante 6 horas, y finalmente se enfrió

al aire libre, con la finalidad de eliminar cualquier tipo de envejecido que estas hayan podido sufrir mientras se encontraban guardadas.

### A. Preparación y caracterización metalográfica de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag

La preparación de las probetas por utilizadas durante los ensayos electroquímicos se realizó bajo la norma ASTM G1; fueron desbastadas con papel abrasivo N.º 80, 120, 220, 360, 400 y 600 [1], y, finalmente, se secaron y fueron puestas en inmersión durante 7 y 30 días (3 probetas en cada recipiente), a un volumen constante de 500 ml de  $H_2SO_4$  0.5M.

Para la caracterización de la aleación se determinó atacar electrolíticamente las muestras de aleación de plomo con una solución compuesta de 25 ml de ácido acético glacial y 25 ml de peróxido de hidrogeno al 30 %. El tiempo del ataque fue de 5 segundos, y como solución de detención del ataque se empleó ácido nítrico al 75% (en inmersión) y, posteriormente, un lavado con agua. La norma utilizada para la preparación de las muestras fue la ASTM E3 [2].

### B. Montaje experimental

Se realizó el montaje en una celda cilíndrica, con un electrodo de Ag/AgCl como referencia; la aleación Pb-Sn-Ca-Ag como electrodo de trabajo, y grafito de alta pureza como electrodo auxiliar. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un potencióstato GAMRY 600; además, para los ensayos electroquímicos, que se realizaron a 35 y 45 °C, se utilizó un baño termostataado Haake-N6.

### C. Pruebas electroquímicas

Las condiciones para cada prueba electroquímica fueron determinadas por medio de pruebas preliminares y de la revisión bibliográfica [3]; estas se muestran en la Tabla 1.

**TABLA 1**  
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

TÉCNICA	NORMA	CONDICIONES
<b>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)</b>	ASTM G 106	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Frecuencia inicial: 0.005/0.0 Hz</li> <li>• Frecuencia final: 20,000/100,00 Hz</li> <li>• Amplitud: 10 mV</li> </ul>

### III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La micrografía de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag mostrada en la Fig. 1 corresponde a una matriz de plomo de color grisáceo, con pequeños granos de estaño de color blanco y pequeños precipitados distinguibles de Ca-Pb-Ag. La composición de los diferentes elementos encontrados en esta aleación se muestra en la Tabla 2.



FIG. 1. Micrografía (X200) de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag

**TABLA 2**  
COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN

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

Fuente: Empresa de baterías

#### A. Difracción de rayos X (DRX)

De acuerdo con los resultados obtenidos de DRX, las fases cristalinas que se presentaron en

la aleación Pb-Sn-Ca-Ag a 7 días de inmersión fueron: anglesita (sulfato de plomo) y plomo. Para 30 días de inmersión, las fases fueron: anglesita, plomo, óxido de estaño, sulfato óxido de plomo hidratado, portlandita, burtita y sulfato de calcio hidratado.

Con base en los resultados y el análisis de DRX, se interpretaron los componentes de la capa anódica para cada tiempo de inmersión. Para 7 días, sobre la superficie del material se formó una capa compuesta por  $PbSO_4$ , y para 30 días de inmersión, la película anódica fue una mezcla de  $PbSO_4$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$ . Aunque se evidencia la presencia de más fases, estas no fueron consideradas, puesto que no son predominantes en los compuestos pasivos de las aleaciones de plomo; la estabilidad de algunos de estos compuesto fue analizadas con diagramas de Pourbaix, simulados en el programa HYDRA, y la composición de la capa anódica fue verificada con microscopia electrónica de barrido. Los resultados de este análisis fueron:

- $CaSn(OH)_6$
- $CaSO_4 \cdot H_2O$
- $S_6$
- $Ca_3Ag_5$
- $Ca(OH)_2$

Según la literatura consultada, las fases en las cuales está presente el calcio pueden no ser consideradas en el orden de importancia de la aleación, debido a que el calcio solo se agrega para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de plomo, y no tiene una importante influencia electroquímica reportada [4].

### B. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Fig. 2 se muestran los resultados del estudio de microscopia electrónica de barrido; se puede observar la superficie de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag. En la Fig. 2a se muestra la capa formada para 7 días de inmersión, conformada por cristales de sulfato de plomo,  $PbSO_4$ , la cual tiene un espesor en un rango de 1 a 1.4 micras. Además,

se pudo observar que esta capa se encuentra uniformemente distribuida en la superficie del metal. En la Fig. 2b se observa la capa anódica formada a los 30 días de inmersión, con una película que corresponde a la mezcla de  $PbSO_4$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$ , la cual, debido a su constitución de multicapa, es de esperarse que tenga una morfología porosa con mayor espesor que el obtenido a los 7 días de inmersión.

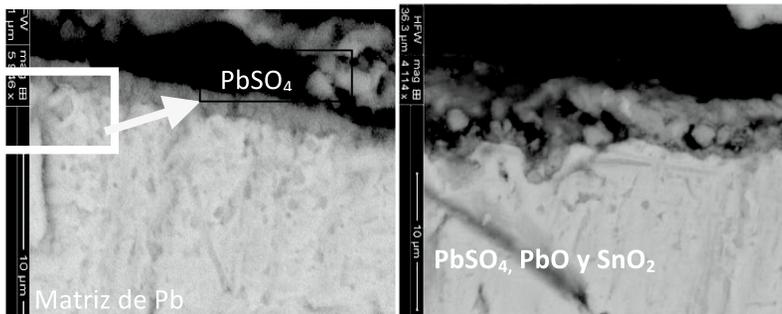


FIG. 2. a) MEB para 7 días de inmersión y 45 °C; b) MEB para 30 días de inmersión y 45 °C

### C. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

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

### D. Diagramas de Bode

En los diagramas de Bode de impedancia se puede apreciar que para todos los tiempos de inmersión y para cada una de las temperaturas, dos constantes de tiempo o dos valores diferentes de pendientes pueden estar asociados con la cinética de la corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag en solución de ácido sulfúrico 0.5 M. Cada una de estas pendientes está relacionada con las interfases que componen la cinética de esta aleación; la primera pendiente está relacionada con la interfase entre la doble capa electroquímica, y la segunda pendiente está relacionada con la

interfase de la capa que se forma en la superficie del metal. En la Fig. 3 se muestra el espectro de Bode para 0 días de inmersión.

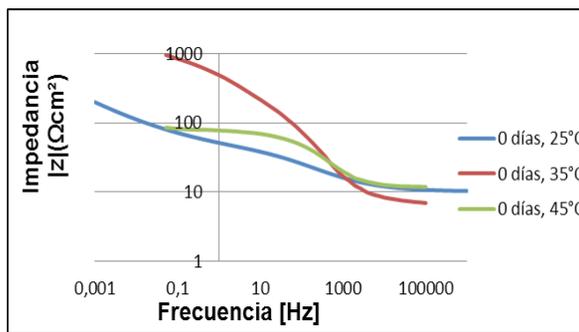


FIG. 3. Diagrama de Bode: Impedancia para 0 días de inmersión

Los valores de impedancia se encuentran entre 40 y 500  $\Omega.cm^2$ ; estos valores tienen una alta diferencia con las curvas obtenidas a 7 días de inmersión (Fig. 4), en donde la impedancia resultante fue de 2300 y 3000  $\Omega.cm^2$ , demostrando que, para estas condiciones específicas, la capa de óxido formada es muy estable termodinámicamente, además de ser posiblemente compacta y protectora ante la corrosión.

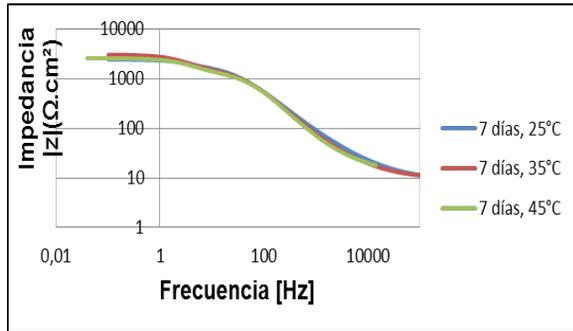


FIG. 4. Diagrama de Bode: Impedancia para 7 días de inmersión

Entre 0 y 7 días, la capa que se forma en la superficie de la aleación corresponde al PbSO<sub>4</sub>, es por ello que la diferencia entre los valores de impedancia obtenidos para 0 y 7 días es muy grande, ya que a 0 días de inmersión comienza la nucleación del PbSO<sub>4</sub>, pero este no alcanza a formar una capa compacta y uniforme en la superficie del metal; por lo tanto, a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el electrolito, la nucleación de los cristales de PbSO<sub>4</sub> aumenta hasta formar una capa que aísla la solución de la superficie del metal; además, se puede notar que para 7 días de inmersión, las curvas del gráfico de Bode están muy cercanas y con valores muy próximos de impedancia, por lo tanto, la temperatura no tiene un efecto significativo en estas condiciones, puesto que la capa de PbSO<sub>4</sub> actúa como una barrera entre el electrolito y la superficie del metal.

Para 30 días de inmersión, los valores de impedancia para cada temperatura de nuevo decrecen (Fig. 5), indicando una disminución en la resistencia a la corrosión. Este comportamiento de la disminución de la pérdida de las propiedades protectoras de la capa formada en la superficie de la aleación se debe a que las aleaciones de Pb-Sn sufren picaduras debido, principalmente, a la corrosión intergranular causada por el estaño contenido en la aleación, lo que evita mantener constante la pasivación. Sn (II) y Sn (IV) disminuyen a lo largo de los bordes de grano de los productos pasivos, tales como PbSO<sub>4</sub> y PbO, mientras que algunos iones de Sn (II) se precipitan en la red de PbO. Esta inclusión de Sn aumenta la

sensibilidad a las picaduras de las capas pasivas, lo cual conduce a peores habilidades anticorrosivas [5-7].

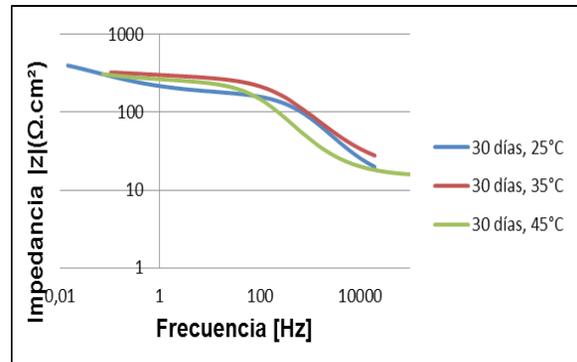


FIG. 5. Diagrama de Bode: Impedancia para 30 días de inmersión

Además de que Sn (II) puede aumentar las picaduras por unidad de superficie de las capas de corrosión, el líquido entre los vacíos de PbO es el principal transportador de iones, lo que empeora aún más el proceso de corrosión, como resultado del aumento de transporte tanto de iones como de electrones, produciendo una mejor conductividad de la película [4, 6]. Sin embargo, las aleaciones Pb-Sn tienen buenas propiedades anticorrosivas, aunque después se producen picaduras a las compactas capas pasivas; una vez que se inician las picaduras, el ácido sulfúrico, que actúa como un electrolito, se infiltra en las capas protectoras y promueve la reacción electroquímica en calidad de la llamada autocatálisis [5]. Además, para poder estudiar este comportamiento se debe tener en cuenta que el rompimiento de la película anódica se debe al efecto de hinchamiento en el material, debido al crecimiento intergranular de los productos de corrosión, que da lugar a un aparente “crecimiento de rejillas” en servicio.

Debido a que la resistencia a la fluencia está estrechamente correlacionada con el crecimiento de la rejilla, este crecimiento de espesor de los productos de corrosión producen constantes cambios estructurales que promueven la destrucción de la capa pasiva [8]. Entonces, a pesar de que la probeta sometida a 30 días de inmersión tuvo un tiempo más prolongado para

la estabilidad de la película anódica formada, la tendencia a las picaduras, debida a la adición de estaño, y el aumento de espesor de los productos de corrosión contribuyen al rompimiento de la capa pasiva compacta formada, disminuyendo la resistencia a la corrosión de la película.

### E. Ángulo de fase

Para 0 días de inmersión, el mayor ángulo de fase se presentó para la temperatura de 35 °C (Fig. 6), debido, posiblemente, a la formación de una capa de sulfato de plomo sobre la superficie, con un comportamiento más estable.

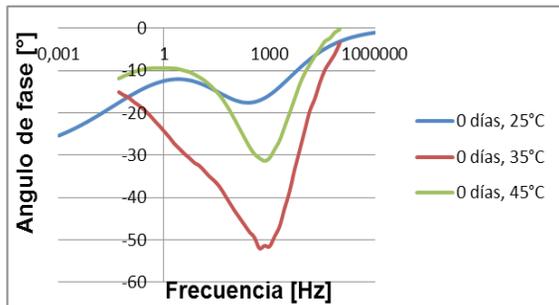


FIG. 6. Diagrama de Bode: Ángulo de fase para 0 días de inmersión

Para 7 días de inmersión (Fig. 7), los ángulos obtenidos para cada temperatura equivalen a un valor próximo a 60°, lo cual indica que para este tiempo de inmersión la capa de sulfato de plomo es posiblemente muy compacta y adherente, y la temperatura no tiene en ella un efecto significativo sobre la velocidad de corrosión del metal.

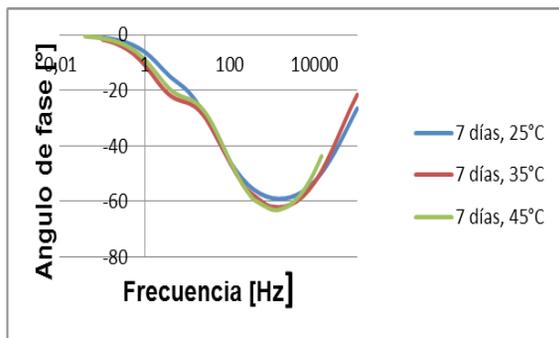


FIG. 7. Diagrama de Bode: Ángulo de fase para 7 días de inmersión

Finalmente, a 30 días (Fig. 8) los valores de los ángulos se encuentran entre 35 y 40°, existiendo una caída del valor, lo cual se puede traducir como una disminución de las propiedades protectoras de la película anódica.

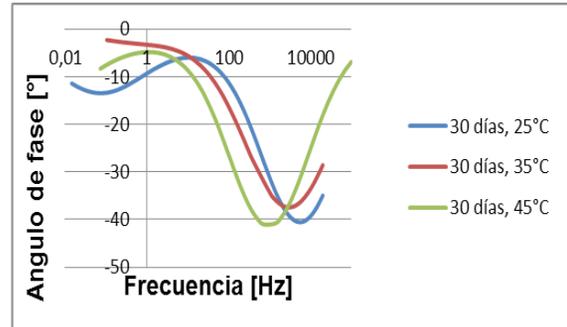


FIG. 8. Diagrama de Bode: Ángulo de fase para 30 días de inmersión

### E. Diagramas de Nyquist

Se puede observar en las gráficas de Nyquist que para 0 días de inmersión (Fig. 9) la mejor respuesta a la corrosión corresponde a un temperatura de 35 °C, apreciándose un mayor arco, comparado con los arcos de las temperaturas de 25 °C y 45 °C; esto evidencia que no solo a este tiempo de inmersión se tiene el valor de impedancia más alto, sino que se presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga, con una disminución en la velocidad de corrosión. Para las temperaturas de 25 °C y 45 °C los arcos son mucho más pequeños, en donde el valor de la impedancia es mayor para la temperatura de 45 °C, en comparación con la de 25 °C, indicando un aumento en la velocidad de corrosión y una pérdida en las propiedades protectoras y eléctricas de las capas de sulfato de plomo formadas.

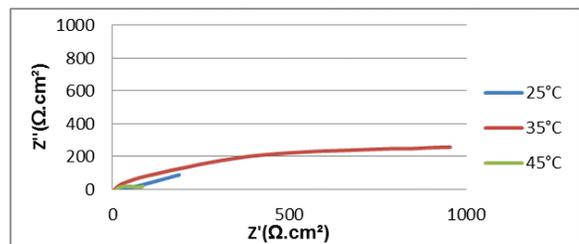


FIG. 9. Diagrama de Nyquist para 0 días de inmersión

Para 7 días de inmersión (Fig. 10), el comportamiento de la aleación Pb-Sn-Ca-

Ag es similar; el mejor comportamiento se presenta a una temperatura de 35°, seguido de 25° y 45°, respectivamente. A pesar de que el comportamiento es similar, se puede apreciar que los diámetros y las alturas de estos domos, en comparación a los de 0 días de inmersión, son mucho más grandes, y con valores más altos, lo que indica que la respuesta a la corrosión es mejor a los 7 días de inmersión; esto se debe a que con este tiempo de inmersión la capa producto de la corrosión, es decir  $\text{PbSO}_4$ , es más estable y compacta que a cero días, cuando comienza la nucleación de los cristales para la formación de la película.

En este estudio también se pudo identificar que a pesar de que el comportamiento a los 7 días de inmersión es igual al de cero días, las curvas de cada una de las temperaturas a 7 días de inmersión están muy cercanas y con valores muy aproximados, indicando que, a todas las temperaturas, esta capa de sulfato de plomo formada por el proceso de corrosión es muy estable.

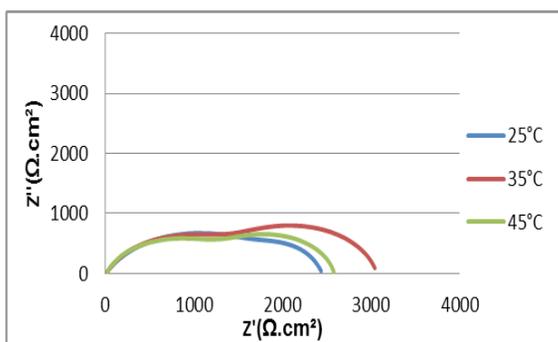


FIG. 10. Diagrama de Nyquist para 7 días de inmersión

Los valores de impedancia indican cambios de estado constante en la película o superficie del electrodo con el tiempo de inmersión; esto puede atribuirse al progresivo engrosamiento de una capa de sulfato de plomo nucleada en la superficie del electrodo. Después de la acumulación inicial de la capa de  $\text{PbSO}_4$ , la reacción continúa entre los cristales de este sulfato, y cuando la capa es suficientemente gruesa el diámetro del

semicírculo de alta frecuencia se hace muy grande y el electrodo tiende a estar aislado de la solución electrolítica, volviéndose más gruesa e impermeable a los iones [8-11].

Para 30 días de inmersión (Fig. 11), el comportamiento es similar al evaluado para 7 días de inmersión, pero los valores de los diámetros de los domos disminuyeron en tamaño, siendo esto un indicativo de la pérdida de las propiedades eléctricas y protectoras de los óxidos formados y, en general, de la película anódica; esta disminución se atribuye a la formación  $\text{PbO}$  y  $\text{SnO}_2$  (a partir de la capa de  $\text{PbSO}_4$ ), por lo tanto, la película anódica es una capa porosa compuesta de una mezcla entre  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{SnO}_2$ , la cual, por su diferente estructura a la del sulfato de plomo, produce esfuerzos, y, por consiguiente, eso lleva al agrietamiento de la película anódica.

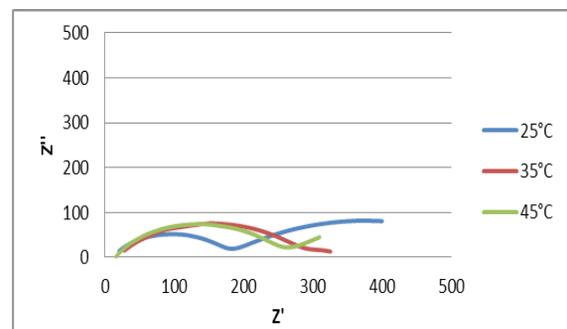


FIG. 11. Diagrama de Nyquist para 30 días de inmersión

Se debe tener en cuenta que el  $\text{SnO}_2$  le proporciona a la capa anódica mayor conductividad, lo cual puede repercutir directamente en un incremento de la velocidad de corrosión de la aleación y en pérdida de la capacidad protectora; sin embargo, esta pérdida también se atribuye a que las aleaciones de Pb-Sn son muy susceptibles a las picaduras, produciendo una inestabilidad en la capa pasiva.

Otro aspecto que se puede analizar en los resultados de impedancia electroquímica es la temperatura, que está ligada con el comportamiento cinético. Los resultados electroquímicos obtenidos sugieren que para 7 días de inmersión, la capa de

sulfato de plomo formada es tan compacta que la temperatura no tiene un efecto en la impedancia. Para 30 días, en el rango de 35 y 45 °C, la capa anódica mostró mayor estabilidad, indicando que en estas temperaturas se forman óxidos más estables [8-12].

### G. Circuito equivalente simulado por el software Z-View

Existen dos tipos de circuitos equivalentes que explican el comportamiento cinético de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag y la obtención e identificación de las interfases presentes en el mecanismo de pasivación; además, estos dos circuitos fueron necesarios, ya que las adiciones de estaño entre 0,03 y 1.5% en peso tienen un papel complejo en la cinética de las tasas de formación y pasivación y en el crecimiento de las capas anódicas; además, se debe tener en cuenta que la presencia de calcio y plata aumenta este nivel de complejidad [13]. Las Figuras 12 y 13 muestran el circuito equivalente para cada uno de los sistemas analizados.

1) *Circuito equivalente para 0 y 7 días de inmersión:* Muestra la interpretación de los componentes físicos del circuito equivalente propuesto:

- $R_s$ : Resistencia del electrolito
- CPE1: Capacitancia asociada a la doble capa eléctrica
- $R_1$ : Resistencia asociada a la transferencia de carga
- CPE2: Capacitancia asociada a la interfase del sulfato de plomo
- $R_2$ : Resistencia asociada al elemento CPE<sub>2</sub>

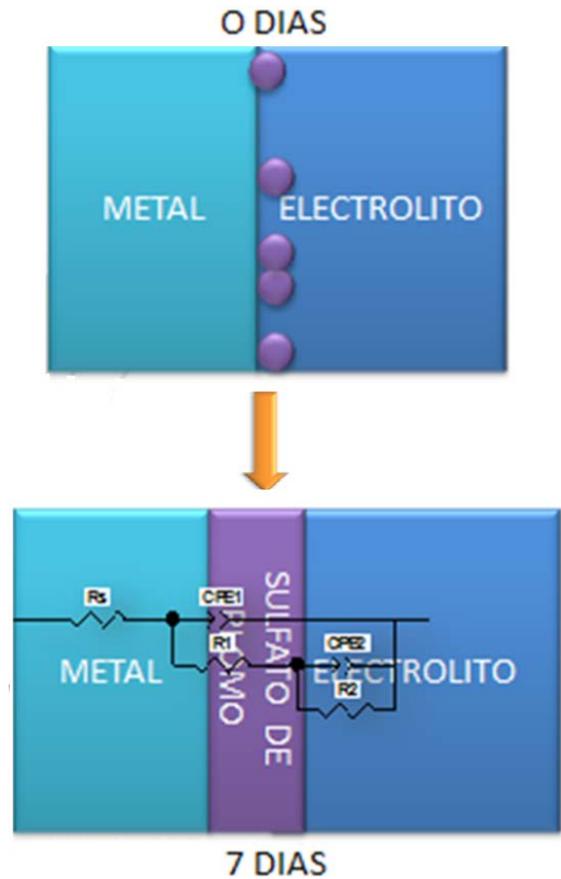


FIG. 12. Circuito equivalente 0 y 7 días de inmersión

2) *Circuito equivalente para 30 días de inmersión:*

- $R_s$ : Resistencia del electrolito
- CPE1: Capacitancia asociada a la doble capa eléctrica
- $R_1$ : Resistencia asociada a la transferencia de carga
- CPE2: Capacitancia asociada a la película anódica ( $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $SnO_2$ )
- $R_2$ : Resistencia asociada al elemento CPE<sub>2</sub>

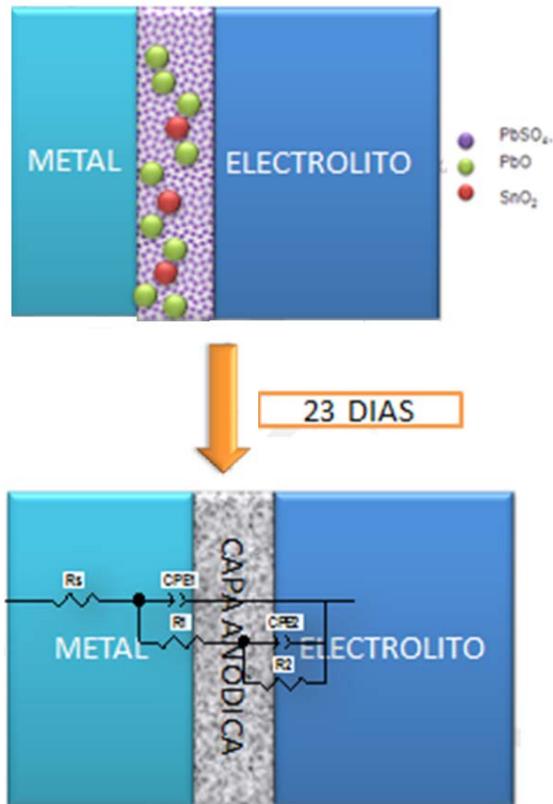


FIG. 13. Circuito equivalente 30 días de inmersión

De los análisis obtenidos se puede explicar la cinética de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag. Para 0 y 7 días, el primer elemento identificado en el circuito propuesto es  $R_s$ , que representa la resistencia de la solución (ácido sulfúrico 0.5 M); seguido de la primera capacitancia CPE1 y su respectiva resistencia  $R_1$ , que corresponde a la reacción que se da en el interior de los poros del  $PbSO_4$ , y la segunda capacitancia CPE2, con su resistencia asociada  $R_2$ , que corresponde a la interfase sulfato de plomo-metal. Por otro lado, para los 30 días de inmersión los elementos físicos del circuito cambian, ya que para esta condición la doble capa será considerada como la mezcla de  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $SnO_2$ . El mecanismo de formación de esta estructura de dos capas para este tipo de las aleaciones ha sido descrito en la literatura [8].

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

se convierte en proporción con el diámetro de los iones en solución. En este caso, los poros son penetrados por los iones con radios iónicos pequeños. Los iones de  $OH^+$  y  $OH^-$  tienen radios pequeños, mientras que los iones de  $SO_4^{2-}$  son relativamente grandes, por lo tanto, su difusión en la capa  $PbSO_4$  es difícil; así, el acceso de los iones de  $SO_4^{2-}$  en los poros se suprime o se elimina, y la electro-neutralización de los iones cargados positivamente allí se consigue por los iones de  $OH^-$ , es decir, los iones de agua en los poros se disocia con iones  $H^+$  que migran a la mayor parte de la solución, y los iones  $OH^-$  permanecen en los poros [4, 5, 7, 8]. La solución en los poros de la capa  $PbSO_4$ , por lo tanto, se convierte en  $PbSO_4$  electro-neutral a pH alto, y la capa de  $PbSO_4$  se transforma en una membrana selectiva de iones.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix, cuando los valores de pH llegan a la región neutra o ligeramente alcalina, la precipitación de  $PbO$  comienza, comportamiento que explica el circuito a los 30 días. La capa de óxido interior ( $PbO$ ,  $x=11:7$ ) tiene propiedades semiconductoras, y la conductividad de la capa de óxido interior depende del valor de  $x$  [8]; la capa de  $PbO$  crece por un proceso de difusión en estado sólido de aniones de oxígeno  $O^{2-}$  a través de la capa [5]. Debido a la presencia del estaño, la capa pasiva que se forma entre sulfato de plomo y el metal se compone principalmente de una mezcla porosa de  $PbSO_4$ ,  $PbO$  y  $SnO_2$ , como se decía anteriormente; además, la resistencia de la capa interna se mejora con adiciones de Ag, lo que proporciona una película anódica más compacta, causando un aumento en la resistencia a la corrosión de la aleación [8]. La plata tiene un efecto significativo en el comportamiento cinético de este tipo de aleación, ya que este aleante inhibe la oxidación de  $PbSO_4$  a  $PbO$ ; el efecto inhibitor es proporcional al contenido de plata. Los resultados de diferentes investigaciones sugieren que la adición de plata a las aleaciones modifica la barrera de energía de la formación  $PbO$ , mejorando así la estabilidad a la corrosión anódica [8]; es por ello que la

formación de PbO en la capa anódica lleva más tiempo en iniciar su formación en comparación con otras aleaciones.

#### IV. CONCLUSIONES

Se observó la formación de una película anódica que es responsable de la pasivación del metal y está conformada principalmente por una mezcla de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{SnO}_2$ .

La capa anódica formada sobre la aleación Pb-Sn-Ca-Ag a los 45 °C y 30 días de inmersión se torna porosa y disminuye su capacidad protectora; esto se debe al rompimiento de la pasividad por los cambios estructurales de la capa, especialmente por un continuo agrietamiento debido a la degradación del óxido de plomo y del dióxido de estaño formado a partir del sulfato de plomo.

En esta investigación se propuso una primera aproximación para los circuitos equivalentes que explican la cinética de corrosión de la aleación.

Para determinar su posible aplicación industrial en la fabricación de las baterías, es necesario llevar la experimentación bajo ciclos de carga y descarga, y de esta forma evaluar la velocidad de corrosión de la aleación Pb-Sn-Ca-Ag inmersa en ácido sulfúrico al 0.5M, ya que a pesar de que las velocidades de corrosión obtenidas en esta investigación son altas, no se puede determinar si realmente esta aleación es recomendable para fabricar baterías para autos.

#### REFERENCIAS

[1] ASTM INTERNATIONAL. Standar practice for preparing, cleaning and evaluation corrosion test specimens, ASTM G1, 2009.

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

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

[4] E. Rocca and J. Steinmetz. "Mechanism of passivation of Pb(Ca)-Sn alloys in sulfuric acid: role of tin". *Electrochemica Acta*, 44: 4611-4618, Aug. 1999.

[5] J. Xu, L. Xingbo, L. Xiaogang, E. Barbero and C. Donga. "Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution". *Journal of Power Sources*, 155: 420-425, Apr. 2006.

[6] R. D. Prengaman. "Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing". *Journal of Power Sources*, 95: 224-233, Mar. 2001.

[7] E. Rocca, G. Bourguignon and J. Steinmetz. "Corrosion management of Pb-Ca-Sn alloys in lead-acid batteries: Effect of composition, metallographic state and voltage conditions". *Journal of Power Sources*, 161: 666-675, Oct. 2006.

[8] S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou. "Influence of silver on electrochemical and corrosion behaviours of Pb-Ca-Sn-Al grid alloys Part II: A.c. impedance and scanning electron microscopy studies". *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 177-183, 1999.

[9] H. Shih. "Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development". Cortech Corporation. CA, Tech. Rep. 31 (9-11). Solartron Analytical. 1996. [En Línea]. Disponible: <http://www.korozja.pl/html/eis/technote31.pdf>

[10] W. Osorio, L. Peixoto and A. García. "Electrochemical corrosion of Pb-1 wt% Sn and Pb-2.5 wt% Sn alloys for lead-acid

- battery applications”. *Journal of Power Sources*, 194:1120-1127, 2009.
- [11] ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM G-102, 2009.
- [12] P. Hosseini, D. Nakhaie, M. H. Moayed and A. Molazemi. “A novel electrochemical approach on the effect of alloying elements on self-discharge and discharge delivered current density of Pb–Ca–Ag lead-acid battery plates”. *Journal of Power Sources*. 196: 10424-10429, Dec. 2011.
- [13] J. González. “Curso energía solar fotovoltaica y térmica”. (2012). [En línea]. Disponible en: [http://www.tucamon.es/archives/0000/1830/TEMA\\_2\\_cursodeenergiasolar.pdf](http://www.tucamon.es/archives/0000/1830/TEMA_2_cursodeenergiasolar.pdf)