

# Caracterización electroquímica de esponjas metálicas de aluminio A-356 fabricadas a partir de infiltración de preformas solubles

## Electrochemical characterization of aluminum A-356 metallic foams obtained from soluble perform infiltration

Mauricio Vásquez Rendón<sup>1</sup>; Patricia Fernández<sup>2</sup>; Jorge Andrés Calderón<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Corrosión y Protección – CIDEMAT, SIU, Calle 62 N° 52-59, Torre 2, Lab. 330, Medellín – Colombia.

<sup>2</sup>Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 No. 70-01, Medellín – Colombia.

\*jacalder@udea.edu.co

*Fecha Recepción: 12 de agosto de 2011  
Fecha Aceptación: 26 de noviembre de 2011*

### Resumen

En este trabajo se evaluó el comportamiento electroquímico de esponjas metálicas de aluminio mediante técnicas electroquímicas como curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se realizaron ensayos en soluciones de NaCl de diferente concentración y bajo condiciones hidrodinámicas. Las curvas de polarización muestran que el proceso global es controlado por la reacción catódica, donde se nota una clara dependencia del transporte de oxígeno sobre la superficie del metal. Además se nota que, a bajas velocidades de rotación el comportamiento catódico de las esponjas es similar al de un electrodo macizo, siguiendo una relación lineal entre la corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. A altas velocidades de rotación la corriente límite catódica es mucho mayor que para un electrodo macizo, y la relación de la corriente límite con la raíz de la velocidad de rotación tiene un comportamiento sigmoideal. Las curvas de impedancia electroquímica muestran un comportamiento lineal a muy altas frecuencias, seguido de un arco capacitivo a frecuencias intermedias, este comportamiento es relacionado con procesos de transferencia de carga en un electrodo poroso. Adicionalmente los diagramas de impedancia muestran un arco inductivo a bajas frecuencias relacionado con procesos de disolución del metal.

**Palabras clave:** *corrosión, metales celulares, técnicas electroquímicas.*

### Abstract

This study evaluates the electrochemical behavior of aluminum metal foams using electrochemical techniques such as polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Tests were performed in solutions of NaCl under hydrodynamic conditions. The polarization curves show that the overall process is controlled by the cathodic branch, where there is a clear dependence on transport of oxygen to the surface of metal. Furthermore, at low rotation rates the cathodic behavior of the metal foams is similar to a solid electrode, following a linear relationship between the current and the square root of the rotation rate. At high speeds it was found that the cathodic limiting current is much greater than for a solid electrode, and the relationship of the current limit with the square root of the rotation rate has a sigmoidal behavior. Electrochemical impedance curves show a linear behavior at very high frequencies followed by a capacitive loop at intermediate frequencies, this behavior is related to the charge transfer processes in a porous electrode. Additionally impedance diagrams show an inductive loop at low frequencies related to metal dissolution process.

**Keywords:** *corrosion, cellular metals, electrochemical techniques.*

## Introducción

El aluminio junto con sus aleaciones, cuenta con potenciales aplicaciones industriales gracias a las excelentes propiedades mecánicas que brinda y a su buena resistencia a la corrosión [1,2]. Actualmente estas aleaciones se han comenzado a emplear en la producción de metales celulares (MC). Los MC son materiales que poseen una estructura porosa, bien sea cerrada (espumas) o abierta (esponjas). La llamativa combinación de propiedades físicas, químicas y mecánicas de estos materiales, como: elevada rigidez con un bajo peso específico, o gran permeabilidad a los gases junto con una elevada resistencia mecánica [1-5]; ha generado un gran interés por parte de diferentes sectores académicos e industriales en su estudio y aplicabilidad. El inconveniente con la mayoría de las técnicas usadas en su procesamiento, es que son complejas y bastante costosas. Hace algunos años Fernández *et al.*, han venido trabajando en el desarrollo de esponjas metálicas de aluminio a partir de la técnica de infiltración de preformas solubles (IPS), empleando preformas de NaCl. Esta técnica consiste en el vaciado de metal líquido sobre una preforma de NaCl que será copiada por el metal cuando solidifique [6,7] y luego es extraída por disolución [8,9]. Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener esponjas con resistencia a altas exigencias mecánicas a un bajo costo [9,10]. Además de las ventajas económicas, las IPS cuentan con la ventaja de permitir la infiltración de una gran cantidad de aleaciones, así como la obtención de MC con tamaños de poro muy variables, con dimensiones que van desde milímetros hasta unos cuantos micrómetros [9,11,12].

En este trabajo se realizó la caracterización electroquímica de esponjas metálicas de aluminio A-356 obtenidas a partir de infiltración de preformas solubles de NaCl. Se fabricaron electrodos rotatorios de muestras macizas y porosas que permitieron realizar una comparación entre el comportamiento electroquímico de ambos materiales. Se trazaron curvas de polarización y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) bajo condiciones hidrodinámicas.

## Procedimiento experimental

Los ensayos electroquímicos se realizaron a una aleación de aluminio A-356, cuya composición química es: 7,6% Si, 0,6% Fe, 0,3% Mn, 0,3% Mg. Se fabricaron dos tipos de electrodos:

- Electrodo de disco rotatorio (EDR): Para su preparación se fijó una barra de la aleación Al-356 a una barra de latón, la cual va conectada al equipo rotacional. Esto permite una correcta unión eléctrica entre el electrodo de trabajo y el equipo de medición. Este montaje fue luego embebido en resina epóxica (RESIN SP 1840 A, Suproquin Ltda.) con el fin de aislar la superficie lateral del electrodo, dejando un área de exposición de 0,385cm<sup>2</sup>. Antes de cada medida, se preparó la superficie del electrodo puliéndola con papel de lija hasta grado 600, seguido de un pulido en paño con polvos de alúmina hasta grado espejo.

- Electrodo poroso de disco rotatorio (EPDR): Se fabricó un molde a partir de resina epóxica, en el cual se introdujo una muestra porosa en forma de disco, en contacto con un disco de platino. Se aprovechó el EDR para acoplar este montaje al equipo de rotación. El disco de platino hizo la parte de puente de unión eléctrica entre la esponja y el EDR, permitiendo el registro de datos solo para las muestras porosas. Antes de cada medida, se introdujo una nueva esponja en el molde, procurando siempre que las muestras tuvieran las mismas dimensiones. Para esto se empleó una cortadora de precisión de disco adiamantado

Todas las soluciones electrolíticas para los ensayos fueron preparadas con agua destilada y NaCl comercial. Este NaCl es el mismo empleado en la elaboración de las preformas para la fabricación de las esponjas de aluminio. Se prepararon dos soluciones de NaCl con concentraciones de 0,5M y 0,05M. El pH de estas soluciones fue siempre neutro, entre 6,5 y 7, y se monitoreó con un pHmetro HANNA.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda típica de tres electrodos. Se empleó un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia y una malla de platino como contraelectrodo. Los electrodos EDR y EPDR hicieron las veces de electrodos de trabajo. Las medidas se realizaron con un potencióstato AUTOLAB y los resultados fueron visualizados en el software Nova 1.6. Todos los ensayos se ejecutaron bajo condiciones hidrodinámicas, para lo cual se empleó un equipo rotacional de la marca AUTOLAB. Tanto las curvas de polarización como las de impedancia electroquímica se repitieron por triplicado, para verificar su reproducibilidad.

Se trazaron curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, entre 100rpm y 4900rpm. Se dejó un tiempo de estabilización de potencial de circuito abierto PCA de 30min antes de cada

medida. El barrido de potenciales se realizó entre -0,4 y 0,6V vs PCA para el aluminio macizo, y entre -0,5 y 0,5V vs PCA para las esponjas. La velocidad de barrido fue de 0,166mV/s. Las medidas de impedancia se trazaron en un rango de frecuencias entre 100kHz y 3mHz. Se usó una amplitud de perturbación de 10mV y se dejó un tiempo de estabilización del PCA de 30min. Los ensayos se realizaron a sobrepotencial catódico de -20mV vs PCA para evitar dispersión en las curvas por efecto del picado en el aluminio, el cual ocurre a PCA.

## Resultados y Discusión

### Curvas de polarización

En trabajos anteriores [13] se pudo comprobar que para un EDR de aluminio en solución de NaCl al 0,5M, el aumento en la velocidad de rotación no generaba cambio alguno en el ramal anódico de las curvas de polarización. Por otro lado, en el ramal catódico se generaba un aumento lineal en la corriente límite a altos sobrepotenciales respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo, de acuerdo al postulado de Levich; y a partir de 1600rpm se alcanza una velocidad crítica máxima. También se demostró que para

una solución de NaCl a pH neutro y naturalmente aireada, la reacción catódica preponderante en el proceso de disolución del aluminio es la reducción del oxígeno disuelto en la solución.

En la Figura 1 se pueden observar las curvas de polarización obtenidas para el EDR y el EPDR a diferentes velocidades de rotación. En ambos gráficos es posible observar el aumento en la corriente límite catódica  $i_{LCat}$  a medida que se incrementa la velocidad de rotación. En el caso del EPDR, este aumento es mucho más pronunciado. Se alcanzan valores de  $i_{LCat}$  mucho mayores que el EDR. Para este caso, la corriente crítica máxima se alcanza a una velocidad de rotación de 3600rpm aproximadamente.

El fenómeno descrito anteriormente se ve claramente reflejado en la Figura 2, donde se muestran las curvas de  $i_{LCat}$  vs  $\omega^{1/2}$  para ambos electrodos. Se puede notar que para bajas velocidades de rotación, 900rpm – 1600rpm, el comportamiento de las esponjas se asemeja al del metal macizo; pero al aumentar la rotación se observa un incremento brusco en el valor de la corriente límite catódica, que se estabiliza nuevamente cuando se llega una velocidad de 3600rpm, esto describe un comportamiento sigmoideal.

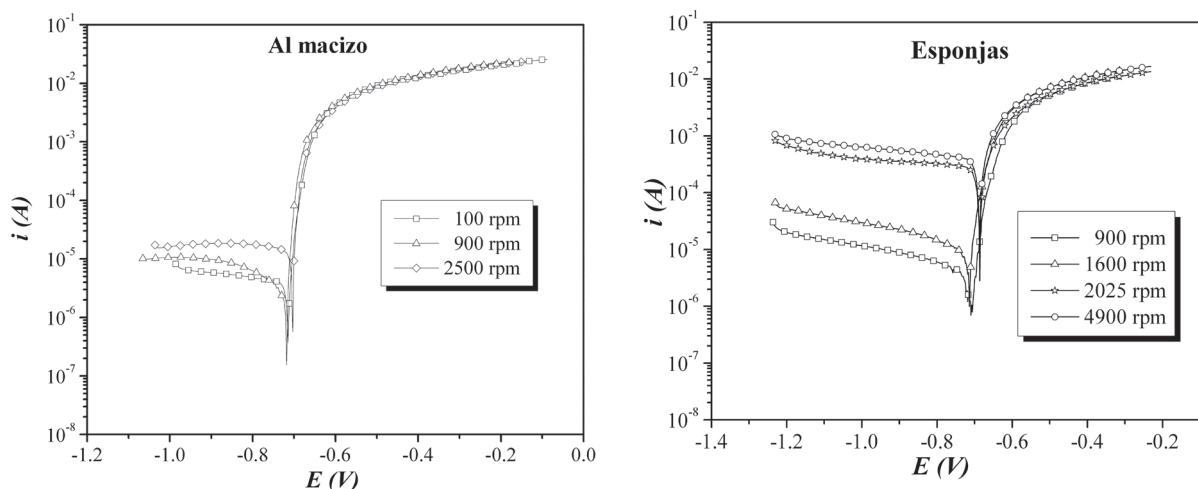
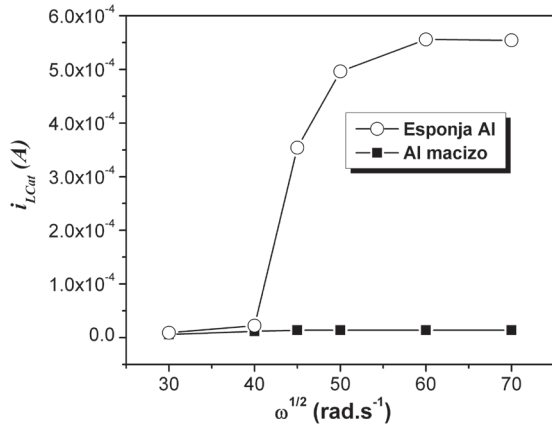


Figura 1. Polarización de aluminio macizo y esponjas de aluminio en solución de NaCl 0,5M.

El comportamiento sigmoideal observado en la curva para el EPDR también ha sido reportado por Nam en sus trabajos [14-16], y es atribuido a que el área superficial efectiva de contacto para un electrodo poroso es mucho mayor que la de un electrodo macizo, lo cual permite una

transferencia de carga mucho más eficiente. Adicional a esto, el aumento en la velocidad de rotación facilita la infiltración del electrolito en el interior de la esponja, viéndose esto reflejado en el aumento de la corriente límite catódica a altas velocidades de rotación.

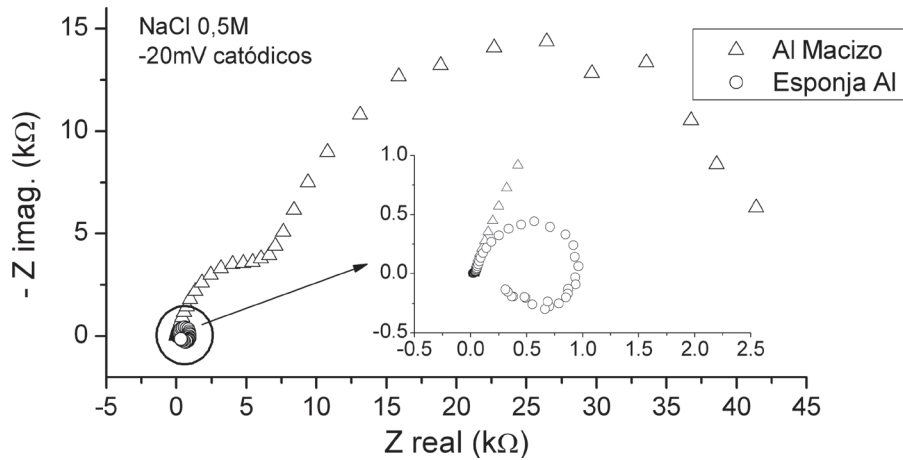


**Figura 2.**  $i_{Lcat}$  vs  $\omega^{1/2}$  para el electrodo de disco rotatorio y el electrodo poroso de disco rotatorio en solución de NaCl 0,5 M.

**Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

En la Figura 3 se muestra la comparación entre las impedancias realizadas a los dos electrodos,

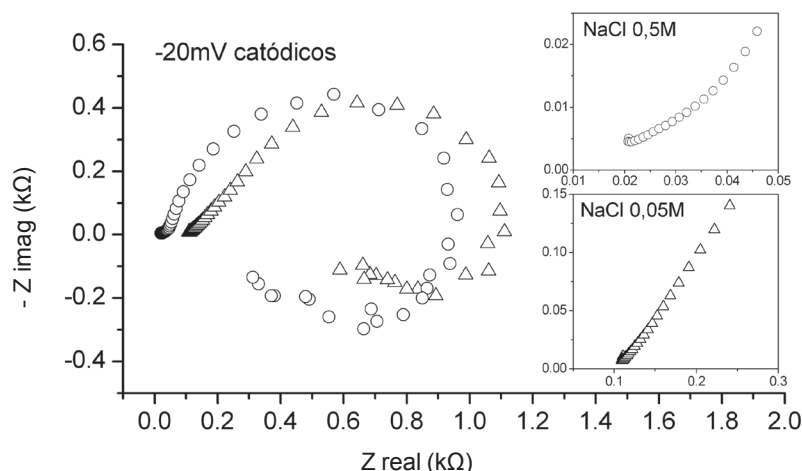
EDR y EPDR. Se puede notar que la resistencia de la solución para ambos es igual. Pero el comportamiento a bajas frecuencias es muy diferente. Para un EDR se nota la formación de un segundo semicírculo capacitivo a bajas frecuencias, que se debe a fenómenos de transporte en la capa de óxido en la superficie del aluminio [17]. Es posible notar también que la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) del electrodo EDR es considerablemente mayor que para un EPDR. En el electrodo poroso, las altas velocidades de rotación hacen que todos los poros se llenen de electrolito y por lo tanto el área efectiva de reacción sea mucho mayor. Como consecuencia, la corriente catódica se incrementa y la impedancia global del sistema disminuye. Por otro lado, el diagrama de impedancia para las esponjas presenta la formación de un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, algo que no se observa en el aluminio macizo, que se atribuye a la relajación de iones de oxígeno adsorbidos en la interface metal/óxido [18,19].



**Figura 3.** Impedancia electroquímica realizada a -20 mV de polarización catódica, a 400 rpm y 3600 rpm para EDR y EPDR, respectivamente.

En la Figura 4 se muestran los diagramas de impedancia para EPDR en concentraciones de NaCl 0,5M y 0,05M. Es posible ver como en ambos casos, se da la formación de una línea recta a muy altas frecuencias, antes de comenzar la formación del semicírculo capacitivo. En sus trabajos I.V. Aoki *et al.* Y L.M. Gassa *et al.*, reportan que esto es un comportamiento típico de los electrodos porosos [19,20], y es explicado como un proceso de transferencia de carga en las paredes de un sistema poroso, basado en la teoría propuesta por De Levie [21]. El comportamiento a altas frecuencias también ha sido relacionado con

procesos de difusión que pudieran presentarse en la superficie porosa [22]. Esta discrepancia (proceso faradaico o difusión en electrodos porosos) ha de ser analizada mediante simulación computacional utilizando los modelos teóricos desarrollados para explicar dichos fenómenos. En la curva obtenida en NaCl 0,05M, es posible notar que el semicírculo formado a frecuencias intermedias tiene una leve inclinación hacia la derecha. Este tipo de diagramas se exhiben solo para superficies porosas, donde la forma de la curva está directamente relacionada con la geometría, tamaño y diámetro del poro [23].



**Figura 4.** Impedancia electroquímica realizada con EPDR en soluciones de NaCl 0,5M y 0,005M.

## Conclusiones

Se lograron caracterizar esponjas de aluminio obtenidas mediante infiltración de preformas solubles (IPC), a partir de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se corroboró que la transferencia de carga es mucho más eficiente en un electrodo poroso. Estas dos técnicas arrojaron resultados satisfactorios y acordes con lo reportado en la literatura, permitiendo que sea posible seguir empleándolas en el estudio de esponjas de aluminio obtenidas mediante infiltración de preformas solubles de NaCl, bajo diferentes condiciones de porosidad, tiempos de lavado de la preforma y altura de electrodo, entre otras. A partir de los resultados obtenidos, sería posible determinar el área de contacto efectiva de las esponjas, complementando con estudios cronoamperométricos en estado estacionario.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por el apoyo para la realización de este trabajo mediante el proyecto “*Simulación y desarrollo de un proceso económicamente viable para la producción de esponjas de aluminio*” contrato No, 1210-452-21201. Agradecen también al “*Programa de Sostenibilidad*” de la Universidad de Antioquia por la ayuda parcial de financiación.

## Referencias

[1] Gouveia-Caridade C, Pereira MI, Brett C. Electrochemical noise and impedance study

of aluminium in weakly acid chloride solution. *Electrochim. Acta.* 2004;49(5):785-93.

- [2] Darowicki SKAK. Corrosion resistance evaluation of Al-based alloys by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 2010;57:28-32.
- [3] Banhart J. Metallic foams: challenges and opportunities. En: P. Zitha, J. Banhart, G. Verbist, editors. *Eurofoam*; 2000 sep 22-26; MIT-Verlag Bremen, Germany 2000. p. 13-20.
- [4] Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Prog. Mater. Sci.* 2001;46(6):559-632.
- [5] Giraldo Valencia A. Los avances de la metalurgia física. *DYNA.* 2003;70(140):45-59.
- [6] Ma L, Song Z, He D. Cellular structure controllable aluminium foams produced by high pressure infiltration process. *Scripta Mater.* 1999;41(7):785-89.
- [7] Gaillard C, Despois JF, Mortensen A. Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminium foams. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004;374(1-2):250-62.
- [8] Fernández P, Daza M, Oviedo E, Cruz J. Diseño de un equipo para la fabricación de esponjas metálicas. Universidad Pontificia Bolivariana. Disponible en: <http://convena.upb.edu.co/ingeniar/documentos/TrabajosGrado/DISENOFABRICACIONESPONJAS.pdf>. Consultado el 5 de enero del 2011.
- [9] Fernández P, Torres V, Cruz J, Gaviria S, Ochoa E. Fabricación de metales celulares base aluminio. *Scientia et Technica.*

- 2007;13(36):677-82.
- [10] Fernández P, Daza M, Oviedo E, Ortega C, Cruz J. Estudio comparativo con base en el ensayo de compresión de esponjas de aluminio obtenidas mediante infiltración de preformas solubles. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009;29 S1(3):1269-74.
- [11] Brothers A, Scheunemann R, DeFouw J, Dunand D. Processing and structure of open-celled amorphous metal foams. Scripta Mater. 2005;52(4):335-9.
- [12] Fernández P, Cruz LJ, Coletto J. Procesos de fabricación de metales celulares. Parte I: Procesos por vía líquida. Revista de Metalurgia. 2008;44(6):540-55.
- [13] Vásquez M, Calderón JA, Fernández P. Evaluation of the corrosion behavior of the Al-356 alloy in NaCl solutions. Quimica Nova. 2011;34(7):1163-6.
- [14] Nam B. Porous Rotating Disk Electrode (PRDE), Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin. Disponible en: <http://www.che.utexas.edu/fluids-group/BomiNam.html>. Consultado el 10 de febrero del 2011.
- [15] Nam B, Bonnacaze R. Analytic Models of the Infinite Porous Rotating Disk Electrode. J. Electrochem. Soc. 2007;154(10):F191-F197.
- [16] Bonnacaze R, Mano N, Nam B, Heller A. On the behavior of the porous rotating disk electrode. J. Electrochem. Soc. 2007;154(2):F44-F47.
- [17] Martin F, Cheek G, O'Grady W, Natishan P. Impedance studies of the passive film on aluminium. Corrosion Sci. 2005;47(12):3187-201.
- [18] De Wit J, Lenderink H. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. Electrochim. Acta. 1996;41(7-8):1111-9.
- [19] Aoki I, Bernard MC, Córdoba de Torresi SI, Deslouis C, De Melo, Joiret HG, Tribollet SB. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. Electrochim. Acta. 2001;46(12):1871-8.
- [20] Gassa L, Vilche J, Ebert M, Jüttner K, Lorenz W. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes. J. Appl. Electrochem. 1990;20(4):677-85.
- [21] De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. Electrochim. Acta. 1963;8(10):751-80.
- [22] Magalhaes A, Tribollet B, Mattos OR, Margarit ICP, Barcia OE. Chromate Conversion Coatings Formation on Zinc Studied by Electrochemical and Electrohydrodynamical Impedances. J. Electrochem. Soc. 2003;150(1):B16-B25.
- [23] Jurczakowski R, Hitz C, Lasia A. Impedance of porous gold electrodes in the presence of electroactive species. J. Electroanal Chem. 2005;582(1-2):85-96.