

Estudio de variables principales para el establecimiento del régimen de plasma electrolítico a baja potencia

Study of major variables for the establishment of electrolytic plasma at low power

A. Gallegos¹, C. Carrasco¹, C. Camurri¹, H. Pesenti²*

¹ Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Concepción. Edmundo Larenas 270, Casilla 160-C. Concepción, Chile.

² Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos. Universidad Austral de Chile. General Lagos 2086, Campus Miraflores. Valdivia, Chile.

(Recibido el 10 de enero de 2012. Aceptado el 07 de noviembre de 2012)

Resumen

En este trabajo se realizaron ensayos exploratorios orientados a estudiar las variables que permiten la obtención del plasma electrolítico (PE) a bajos voltajes de celda y/o a baja energía. Para esto se estudiaron los efectos de la relación de superficies entre electrodos, conductividad y temperatura del electrolito, obteniéndose condiciones que permiten generar PE a menos de 250 Vcc. Los resultados muestran que el uso de soluciones inertes con conductividad superior a 4.1 mS/cm, relación de superficies entre electrodos de 1:12 o numéricamente menor y temperaturas cercanas a la de ebullición corresponden a las óptimas para obtener plasma a bajos voltajes. El electrodo objetivo fue modificado superficialmente, observándose la formación de nanogranos de entre 14 y 24 nm.

-----**Palabras Clave:** Plasma electrolítico, electrólisis de alto voltaje, nanoestructuración superficial, nanogranos, conductividad

Abstract

In this work we performed exploratory experiments aimed at understanding electrolytic plasma (EP), studying the variables that establish EP at low cell potential and / or low power. To do this we studied the effects of the relationship between electrode surfaces, conductivity and temperature of the electrolyte, resulting in conditions that allow the generation of EP to less than

* Autor de correspondencia: teléfono: 56 + 41 + 298 96 30, correo electrónico: alejogallegosr@gmail.com. (A. Gallegos)

250 Vcc. The results show that the use of inert solutions with conductivity greather than 4.1 mS/cm, area ratio between electrodes of 1:12 or greater and temperatures close to boiling point corresponding to the optimum for obtain EP al low voltages. The objective electrode was modified, forming nanograins in the surface with size between 14 and 24 nm

----- **Keywords:** Electrolytic plasma, high-voltage electrolysis, surface nanostructuring, nanograins, conductivity

Introducción

El plasma electrolítico es una técnica que en años recientes ha tenido gran desarrollo [1], utilizándose como base para la formación de recubrimientos catódicos [2, 3], anodizado [4],

síntesis [5] y aplicaciones ambientales [6]. La técnica considera la aplicación de elevados potenciales eléctricos continuos (VCC) sobre una celda de electrólisis, experiencias a partir de las cuales se obtienen curvas como la mostrada en la figura 1.

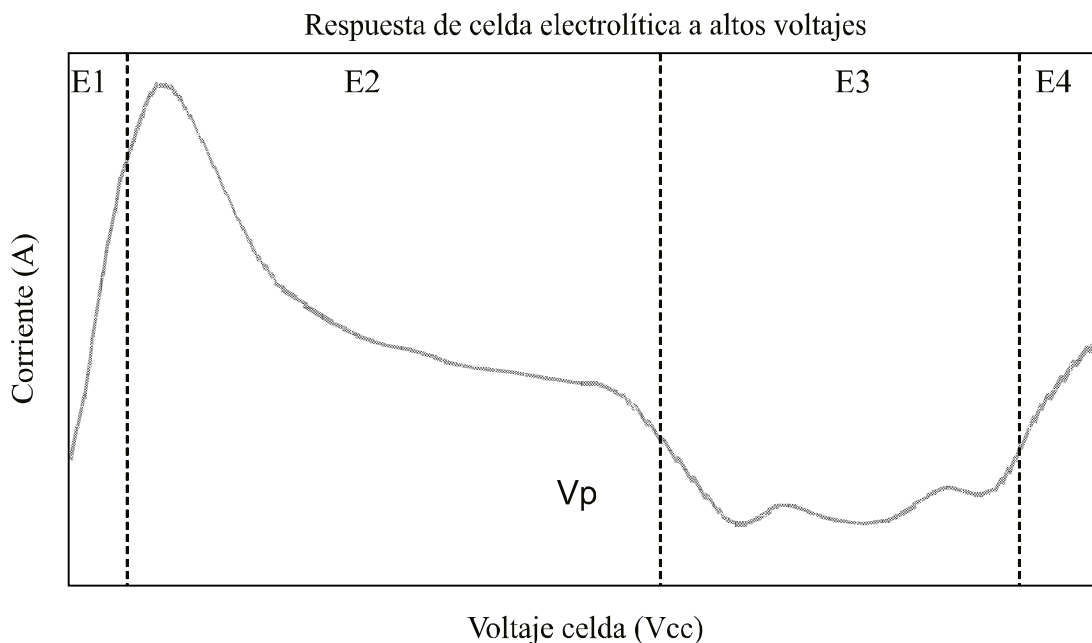


Figura 1 curva típica de descargas de alto voltaje sobre electrolito

En ella se pueden apreciar que a medida que se eleva el voltaje aplicado a la celda, esta pasa por 4 etapas bien marcadas que se describen a continuación: (i) **Etapa 1:** electrólisis convencional; en ambos electrodos se desprenden burbujas asociadas a las reacciones parciales de oxidación y reducción del agua. En esta etapa, la respuesta de la celda es lineal [7, 8], similar a una resistencia de valor constante. La superficie del electrodo objetivo eleva su temperatura, al

igual que el electrolito. (ii) **Etapa 2:** El electrodo objetivo eleva su temperatura a un nivel tal que el electrolito circundante ebulle, perdiéndose contacto y conductividad, aumentando en forma significativa la impedancia [9, 10]; este fenómeno se acentúa mientras aumenta el voltaje aplicado, concentrándose el campo eléctrico en la capa de vapor. Cuando se inicia la ebullición se pierde el carácter lineal de la gráfica y comienza ruido de baja frecuencia [11]; se

presenta una inflexión en la grafica de V v/s i , y la corriente comienza a descender, verificándose una disminución decreciente en la corriente al aumentar el voltaje aplicado en la celda. Es necesario hacer notar que la fenomenología en el contra-electrodo y en el electrolito no cambia, es decir, el aumento de impedancia de la celda es resultado del cambio de fenomenología en la superficie del electrodo objetivo. (iii) **Etapa 3:** El voltaje aplicado a la celda es tal que se rompe el dieléctrico en la capa de vapor adyacente a la superficie del electrodo objetivo dando lugar al PE. Esto ocurre a un voltaje denominado Voltaje de plasma (V_p). Las burbujas se encienden y se desprenden inmediatamente, debido a que se expanden bruscamente; la corriente disminuye bruscamente y se genera ruido en la señal eléctrica [12]. (iv) **Etapa 4:** Al continuar aumentando el voltaje, el plasma se generaliza en la superficie, estableciéndose el arco eléctrico. En esta condición, la corriente de la celda aumenta y cambian en forma significativa la intensidad y frecuencias de radiación luminosa [13].

En conclusión, para establecer la celda en régimen de PE se debe concentrar el campo eléctrico en la capa de vapor adyacente a la superficie del

electrodo objetivo, lo que se logra facilitando el transporte electrónico y/o iónico en el contra-electrodo y en el electrolito, respectivamente. A partir de estos conceptos se plantearon las experiencias de este estudio, con el objetivo de lograr generar PE mediante el uso de equipos de baja potencia.

Método experimental

Materiales

Para la realización de las experiencias se utilizó una celda coaxial de 600 cc de volumen efectivo, con cátodo perimetral de Pb-Ca y ánodo central (electrodo de trabajo) de acero inoxidable 316-L, previamente normalizado a 950 °C por 3 horas. La distancia entre los electrodos se mantuvo constante en 3 centímetros. La solución empleada se preparó a partir de agua des-ionizada y bicarbonato de sodio grado PA (NaHCO_3), en 6 distintas proporciones de modo de variar la conductividad de la solución. La fuente corresponde a un variador de voltaje (variac) de 2.4 KVA, cuya señal de salida fue rectificada con dos filtros de tipo RC, de acuerdo a lo mostrado en la figura 2.

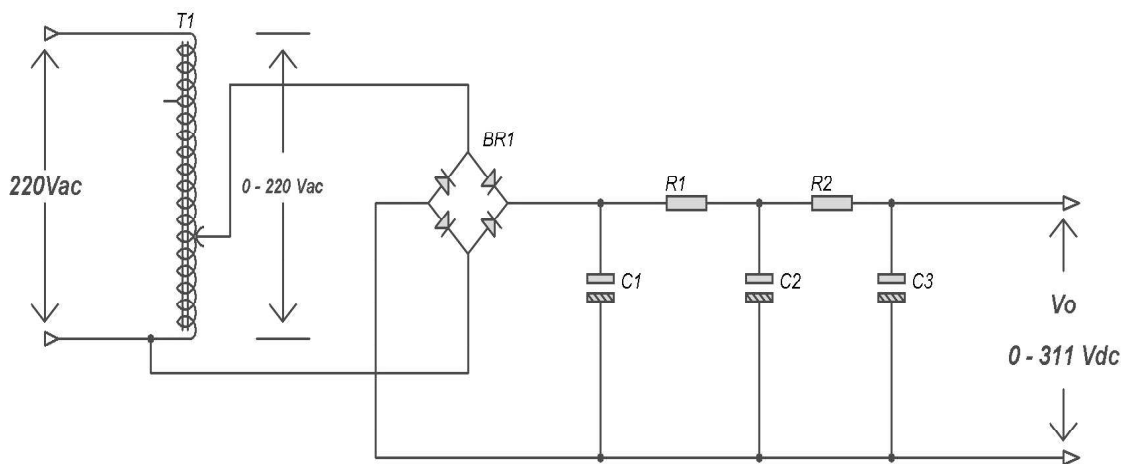


Figura 2 Esquema eléctrico del equipo utilizado

Donde (i) BR1 corresponde a un puente de rectificación, (ii) R1 y R2 son resistencias y (iii) C1, C2 y C3 son condensadores.

Procedimiento experimental

Se efectuaron experiencias que se clasificaron en tres grupos

Experiencias preliminares

Realizadas con el objeto de evaluar el comportamiento de la celda, en particular su impedancia, corriente y temperatura. Con los datos obtenidos se dimensionó la celda de experimentación definitiva. Las primeras experiencias se realizaron imponiendo un voltaje de celda constante de 40 Vcc por un tiempo de 10 minutos, tomando registro de los cambios en temperatura y corriente. Luego se realizaron experiencias consistentes en barridos de potencial sobre soluciones inertes conductoras, hasta el establecimiento de plasma.

Efecto de la conductividad del electrolito

Se realizaron experiencias aumentando paulatinamente el voltaje aplicado a la celda hasta llegar al establecimiento de plasma y/o límite de potencia del equipo. El electrolito se encontraba a 95°C y su concentración de NaHCO_3 fue variada lográndose conductividades de 0.26, 2.15, 4.00, 4.35, 4.50 y 4.70 mS/cm. Se registraron los valores del voltaje aplicado y la corriente.

Efecto de la relación Área Anódica v/s Área catódica (A_a/A_c)

Se realizaron experiencias variando la superficie del contra-electrodo, de modo de obtener las relaciones A_a/A_c en valores 1:3, 1:6, 1:12 y 1:25. La solución utilizada tenía una conductividad de 12,1 mS/cm y se encontraba a 95°C. Con estas configuraciones de la celda, se repitió la metodología expuesta en el punto anterior. En forma complementaria, en el electrodo de trabajo se evaluaron los cambios morfológicos y estructurales producto del PE, mediante el uso

de microscopía electrónica de barrido (MEB), técnicas metalográficas y difracción de rayos X (DRX)

Resultados y discusión

Experiencias preliminares

Se confirmó la evolución de la celda de acuerdo a la figura 1 y se observó que la temperatura del electrolito, aumentaba desde temperatura ambiente a 95 °C en 10 minutos, por lo que se asumió esa temperatura como la de realización de ensayos. Estos ensayos permitieron definir la superficie de trabajo y posterior dimensionamiento de la celda.

Conductividad del electrolito

La figura 3 muestra los resultados obtenidos para las distintas condiciones de conductividad ensayadas; se observó un significativo cambio en la respuesta de la celda obteniéndose picos de corriente cada vez más altos y a menor voltaje mientras mayor es la conductividad, lo que se relaciona con una creciente concentración del campo eléctrico en la superficie del electrodo de trabajo. Los voltajes de establecimiento de PE (V_p) disminuyeron de acuerdo a lo mostrado en la figura 4, lo que confirma la relevancia de este parámetro. Este resultado es consistente con lo informado recientemente por Xinglong Jin [14], quien reportó respuestas de la celda análogas. Cabe destacar que la impedancia generada en la celda por el paso de corriente a través del electrolito (transporte iónico), está determinada por la medición de conductividad y la distancia entre los electrodos, parámetro último, constante en nuestras experiencias.

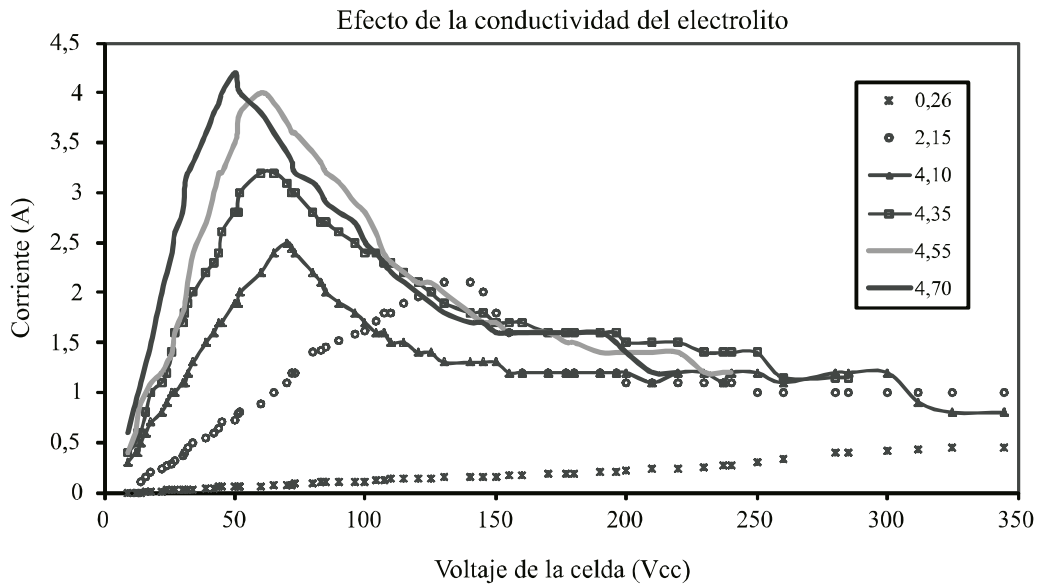


Figura 3 Efecto de la conductividad del electrolito en la evolución de la celda

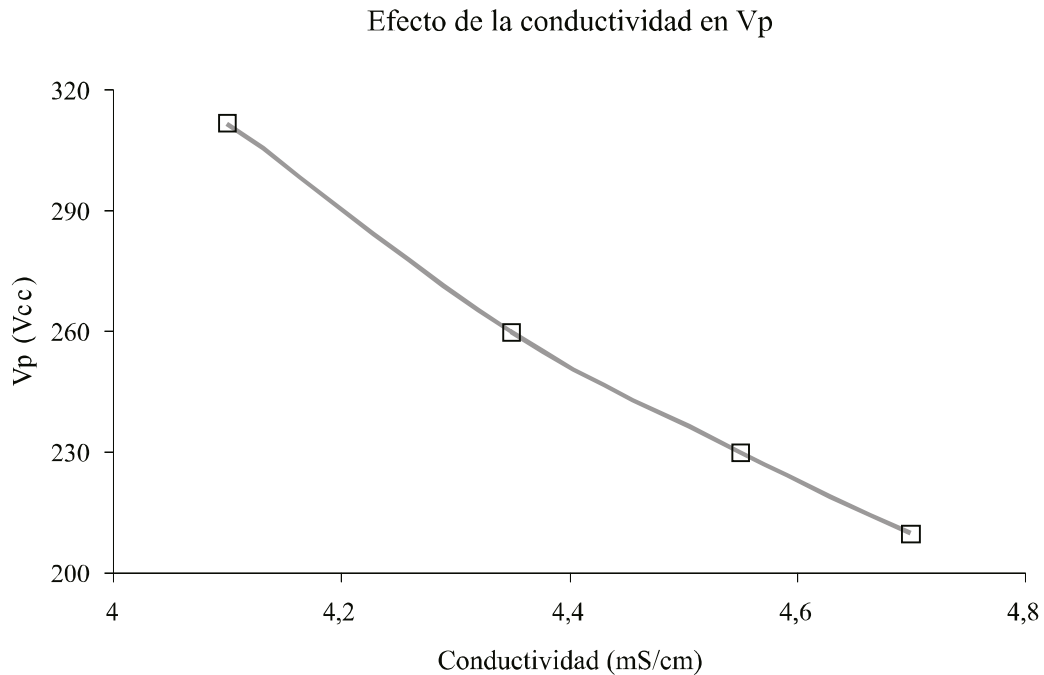


Figura 4 Variación del voltaje de establecimiento de PE (V_p) con la conductividad del electrolito

Al analizar la potencia entregada por el equipo, se encontró que la potencia máxima de los ensayos se verifica al término de la etapa 2, justo antes del V_p . Además, este máximo es

función de la conductividad, existiendo un requerimiento de potencia menor a medida que la conductividad aumenta, de acuerdo a lo mostrado en la tabla 1:

Tabla 1 Potencia máxima utilizada por el equipo en experiencias con variación de conductividad

Conductividad (mS/cm)	Potencia máxima (W)
4,1	360
4,35	350
4,55	312
4,7	304

Razón Area anódica / Area catódica (Aa/Ac)

La figura 5 muestra los resultados obtenidos, que si bien indican la presencia de mayor impedancia de la celda para valores 1:3 y 1:6, los valores del V_p se mantuvieron sin variaciones significativas. Las mayores diferencias se observan en los picos de corriente, los que son más altos y a menor voltaje en los ensayos con menor Aa/Ac. También se observa que la curva de menor Aa/Ac presenta una inflexión mas pronunciada que la presente en los otros ensayos, lo que indica que existe efecto concentrador de campo eléctrico en el electrodo de trabajo, dado que se presenta ebullición (calentamiento) a voltajes menores y con mayor intensidad.

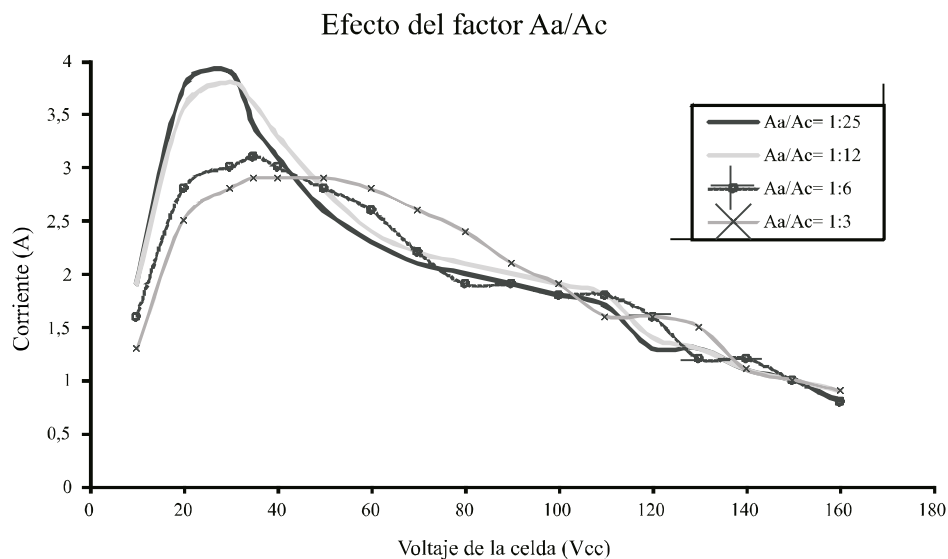


Figura 5 Curvas obtenidas al variar la superficie del contra-electrodo

Tabla 2 Potencia máxima utilizada en ensayos con distintas superficies relativas entre electrodos

Razón de superficies (Aa/Ac)	Potencia Máxima (W)
1:03	220
1:06	210
1:12	204
1:25	192

Al analizar la potencia máxima entregada por el equipo en estos ensayos, encontramos que existe un menor requerimiento en los ensayos de menor cociente Aa/Ac, de acuerdo a lo mostrado en la tabla 2.

Efectos sobre el material

En una celda cargada con electrolito de conductividad 4,7 mS/cm, se montó una probeta de acero inoxidable que posteriormente fue sometida a PE por 10 segundos. En estas

condiciones, la superficie de la probeta estuvo expuesta a la rápida secuencia de fusión puntual y enfriamiento propia del procesamiento por PE [1]. La morfología superficial resultante fue registrada mediante MEB, obteniéndose lo mostrado en la figura 6. En ella se observa la formación de cráteres y nódulos de tamaño entre 2 y 5 μm .

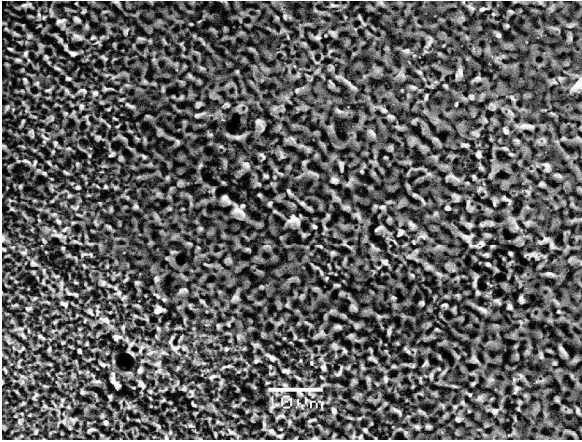


Figura 6 Morfología superficial de muestra sometida a PE

Por otro lado, la figura 7 muestra la metalografía obtenida en la sección externa de la probeta donde se observa una significativa disminución del tamaño de grano hacia la superficie, terminando en una capa de espesor variable, menor a 5 μm , en la que no se observan límites de grano.

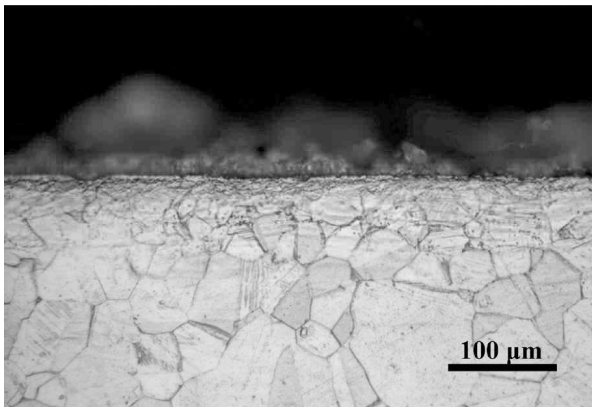


Figura 7 Metalografía de muestra sometida a PE, con aumento de 500x

Para el estudio del tamaño de grano en la capa externa se realizaron evaluaciones por DRX en las condiciones siguientes: (i) Radiación incidente rasante, K del Cu, (ii) pasos de 0.05° con 30 segundos de duración; (iii) 30000 lecturas por paso y (iv) amplitud de barrido entre 25° y 153° . Los patrones obtenidos para las muestras normalizadas con y sin aplicación de PE se muestran en la figura 8. En un análisis preliminar, se observa ensanchamiento en los picos de ángulo elevado, situación que refrenda el afinamiento de grano existente en la muestra sometida a PE. El análisis en profundidad de ellos se realizó con ayuda del software PM2K, obteniéndose como resultado la existencia de dos fases superficiales: una cúbica centrada en las caras (FCC) compuesta por granos de 24 nm y una fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) compuesta por granos de 14 nm.

La existencia de dos fases superficiales (ferrita y austenita) puede explicarse por la formación de la capa de óxido superficial verificada durante el normalizado de las muestras, condición que explicaría el agotamiento de aleantes superficiales, dando lugar a un reordenamiento parcial a una estructura BCC. Este fenómeno de agotamiento en aleantes fue posteriormente verificado por evaluaciones de composición superficial realizadas mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersada (EDS) en el MEB.

Patrones de Difracción de Rayos X

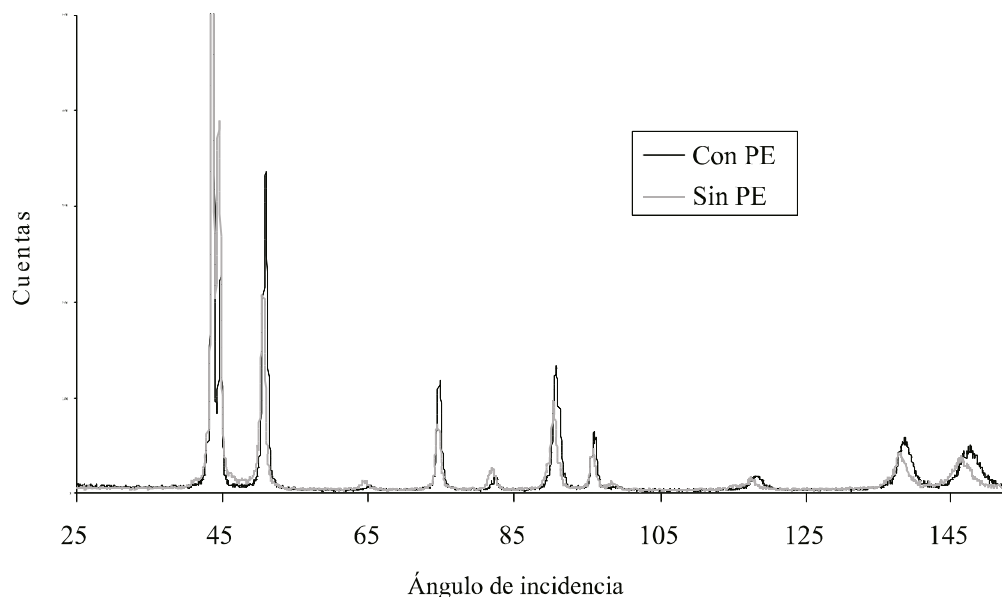


Figura 8 Perfiles de DRX obtenidos para muestras sin y con plasma

Conclusiones

Los fenómenos de conductividad asociados al electrolito, en particular la conductividad eléctrica de la solución se presenta como la variable de mayor relevancia para establecer el régimen de PE. El uso de soluciones con conductividades superiores a 4,1 mS/cm permite concentrar adecuadamente el campo eléctrico en las burbujas del electrodo de trabajo. Se recomienda ampliar el estudio a la distancia entre electrodos con el cuidado que supone no contactar las burbujas emitidas por ambos electrodos por el riesgo de micro explosiones.

La relación de superficies entre electrodos no resultó una variable determinante en el V_p , sin embargo, las curvas muestran que un adecuado manejo de esta variable permite concentrar el campo eléctrico en el electrodo de trabajo; se recomienda utilizar celdas con razón Aa/Ac numéricamente inferiores a 1/12, para ánodos como electrodo de trabajo.

La rápida secuencia de fusión y enfriamiento que supone la aplicación de PE sobre el metal

en estudio, modifica su superficie en términos morfológicos y estructurales, lográndose superficies con elevada densidad de cráteres y nódulos, además de un afinamiento de grano progresivo, que en superficie llega a tamaños nanoscópicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONICYT Chile en la realización de este estudio. También se agradece al profesor Paolo Scardi, del Departamento de Ingeniería de Materiales y Tecnologías Industriales de la Universidad de Trento, Italia, por su ayuda en la interpretación de los patrones de DRX obtenidos.

Referencias

1. P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. Daigle, D. Ryabkov. "Electrolytic plasma technology: science and engineering – an overview". *Surf Coat Tech.* Vol. 201. 2007. pp. 8746.
2. E. Meletis, X. Nie, F. Wang, J. Jiang. "Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of

- steel surface". *Surf Coat Tech.* Vol. 150. 2002. pp. 246-256.
3. T. Paulmier, J. Bell, P. Fredericks. "Deposition of nano-crystalline graphite films by cathodic plasma electrolysis". *Thin Solid Films.* Vol. 515. 2007. pp. 2926-2934.
 4. G. Sundararajan, L. Rama Krishna. "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology". *Surf Coat Tech.* Vol. 167. 2003. pp. 269-277.
 5. J. Gao, A. Wang, Y. Li, Y. Fu, J. Wu, Y. Wang, Y. Wang. "Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma". *React Funct Polym.* Vol. 68. 2008. pp. 1377-1383.
 6. Q. Lu, J. Yu, J. Gao. "Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis". *J Hazard Mater.* N°. 136. 2006. pp. 526-531.
 7. H. Kellogg. "Anode Effect in Aqueous Electrolysis". *J Electrochem Soc.* Vol. 97. 1950. pp. 133.
 8. A. Hickling, M. Ingram. "Contact glow-discharge electrolysis". *Trans Faraday Soc.* Vol. 60. 1964. pp. 783.
 9. D. Slovetskii, S. Terent'ev. "Parameters of an Electric Discharge in Electrolytes and Physicochemical Processes in an Electrolyte Plasma". *High Energy Chem.* Vol. 37. 2003. pp. 310.
 10. C. Sillen, E. Barendrecht, L.anssen, S.van Stralen. "Gas bubble behaviour during water electrolysis". *Int J Hydrog Energ.* Vol. 7. 1982. pp. 577.
 11. M. Boinet, D. Marlot, J. Lenain, S. Maximovitch, F. Dalard, R. Nogueira. "First results from coupled acousto-ultrasonics and electrochemical noise techniques applied to gas evolving electrode". *Electrochem Commun.* Vol. 9. 2007. pp. 2174-2178.
 12. E. Parfenov, A. Yerokhin, A. Matthews. "Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process". *Surf Coat Tech.* Vol. 201. 2007. pp. 8661-8670.
 13. A. Maximov, A. Khlustova. "Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surface". *Surf Coat Tech.* Vol. 201. 2007. pp. 8782-8788.
 14. X. jin, X. Wang, J. Yue, Y. Cai, H. Zhang. "The effect of electrolyte constituents on contact glow discharge electrolysis". *Electrochim Acta.* Vol. 56. 2010. pp. 925.