

ESTUDIO DE VARIABLES PRINCIPALES PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL RÉGIMEN DE PLASMA ELECTROLÍTICO.

A. Gallegos, C. Carrasco, C. Camurri

Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, CHILE

E-mail de contacto: agallegosr@udec.cl

RESUMEN:

En este trabajo se realizaron ensayos exploratorios orientados al conocimiento del plasma electrolítico (PE) como proceso, estudiándose las variables que permiten establecer PE a bajos potenciales de celda y/o a baja energía.

Para ello 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 VDC. Los resultados muestran que el uso de soluciones inertes con conductividad superior a 4 mS/m, relación de superficies entre electrodos de 1:10 o mayor y temperaturas cercanas a ebullición corresponden a las óptimas para obtener plasma a bajos voltajes. También se observó que existe un significativo aumento de la impedancia de la celda para potenciales previos al de establecimiento de plasma, fenómeno que fue asociado al aumento de temperatura del electrodo de interés, lo que hace ebullición al electrolito circundante generando ruido de baja frecuencia; el ruido se convirtió en un excelente indicador de las etapas en las que se encontraba la celda, a través de filtros de frecuencia.

Topico 6: Innovación

Palabras Clave: Plasma electrolítico

1. INTRODUCCIÓN:

El plasma electrolítico es una técnica que en años recientes ha tenido gran desarrollo [1], utilizándose como base para nuevos procesos de modificación superficial [2], recubrimientos [3, 4, 7], síntesis [5] y aplicaciones ambientales [6]. Sin embargo, en los trabajos revisados no se ha encontrado una descripción básica de los elementos que determinan la formación del plasma, lo que motivó el presente estudio.

Al conceptualizar los fenómenos que dan lugar al PE y cotejar los resultados con lo expresado en publicaciones del tema, se concluyó que las variables principales corresponden a aquellas que determinan la facilidad de los fenómenos de transporte eléctrico en el electrolito y en el electrodo auxiliar, en particular, la estabilidad y conductividad del electrolito, la relación entre superficies anódica/catódica y la temperatura de operación; estas fueron las variables consideradas y estudiadas de acuerdo a lo descrito en la parte experimental.

Al imponer potencial en forma creciente a una celda de electrólisis, se obtienen curvas de una forma típica, mostrada en la Figura 1 adjunta:

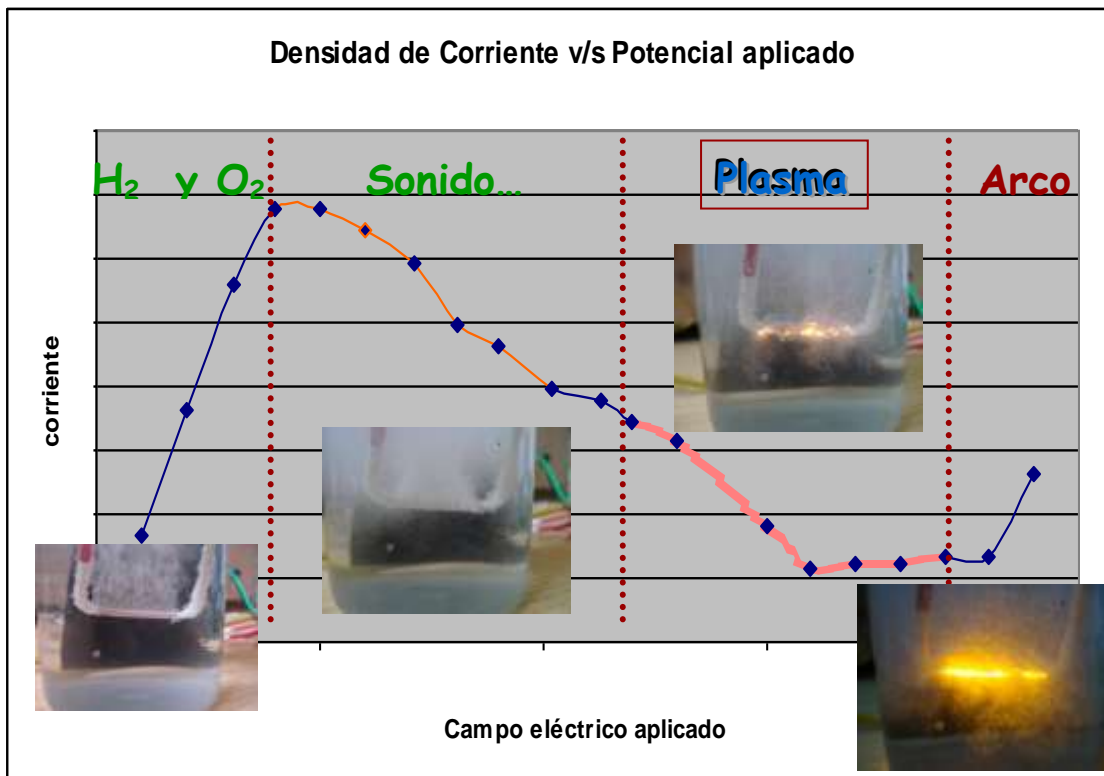
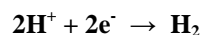
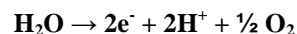


Figura 1: curva de descargas de alto voltaje sobre electrolitos, con fotos

En ella se pueden apreciar que la celda pasa por 4 etapas bien marcadas, a saber:

- Etapa 1: curva creciente, impedancia constante
- Etapa 2: curva decreciente, aumento sostenido de la impedancia de la celda.
- Etapa 3: Plasma
- Etapa 4: arco eléctrico

Etapa 1: En ambos electrodos se desprenden burbujas asociadas a la descomposición del agua, según las reacciones parciales de oxidación del agua (ánodo) y reducción del agua o del ion H⁺ a hidrógeno gaseoso (cátodo):



En esta etapa, el comportamiento de la celda es asimilable a una resistencia simple, constante. Se verifica un fuerte calentamiento de la solución, debido a que las reacciones citadas requieren la formación de una nueva fase, lo que dificulta el tránsito electrónico; la superficie del electrodo de interés se calienta significativamente.

Etapa 2: El electrodo objetivo se calienta tanto que el electrolito circundante ebulle, perdiéndose contacto y conductividad, aumentando en forma significativa la impedancia; este fenómeno se agudiza mientras aumenta el voltaje aplicado, hasta llegar al rompimiento del dieléctrico y la generación de plasma. Cuando se inicia la ebullición, se presenta una inflexión en la curva E v/s i y comienza ruido de baja frecuencia. Es necesario hacer notar que la fenomenología en el contraelectrodo 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 de trabajo.

Etapa 3: la pérdida de carga en el electrodo de trabajo es tal que se genera plasma. En este caso, las burbujas se encienden y se desprenden inmediatamente, debido a que se expanden bruscamente; se genera ruido en la señal eléctrica [9]. Al continuar aumentando el voltaje, el plasma se generaliza en la superficie, formándose una capa relativamente estable de oxígeno y vapor, estableciéndose el arco eléctrico.

Etapa 4: Cuando se establece el arco eléctrico la impedancia vuelve a disminuir y cambian en forma significativa las frecuencias de radiación luminosa [10].

Para formar plasma, se debe concentrar el campo eléctrico en la superficie del electrodo de trabajo, lo que se logra facilitando el transporte electrónico en el contra-electrodo y el transporte iónico en el electrolito. A partir de este concepto se plantearon las experiencias de este estudio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

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.

La solución empleada se fabricó a partir de agua desionizada y NaHCO_3 , en 6 distintas proporciones de modo de variar la conductividad de la solución.

La fuente corresponde a un variac de 2.4 KVA, cuya señal de salida fue rectificadas con dos filtros de tipo RC; además de ella, se utilizaron voltímetros, amperímetros, conductímetros y variado equipo menor

Se efectuaron experiencias que pueden clasificarse en cuatro grupos

Experiencias preliminares: realizadas con el objeto de evaluar el comportamiento de la impedancia, la temperatura y dimensionar la celda de experimentación definitiva; las primeras se realizaron mediante barridos de potencial sobre soluciones inertes conductoras, hasta el establecimiento de plasma y las segundas (T°) fueron realizadas imponiendo un potencial de celda constante a 40 volts DC por un tiempo de 10 minutos.

Efecto de la conductividad del Electrolito: se realizaron experiencias aumentando paulatinamente el potencial aplicado 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, 4.0, 4.35, 4.5 y 4.7 mS/m. Se registraron valores de Potencial aplicado (Volts) y corriente (Amperes).

Efecto de la relación Área Anódica v/s Área catódica: se realizaron experiencias utilizando la misma metodología anterior, esta vez variando la superficie del contra-electrodo (cátodo), de modo de obtener las relaciones A anódica: A catódica en valores 1:3 , 1:6 , 1:12 y 1:25. La solución utilizada tenía una conductividad de 4,1 mS/m y se encontraba a 95°C .

Registro del sonido emitido por la celda: se utilizó una celda abierta cargada con electrolito de 4.1 mS/m, sobre la cual se hizo un barrido de potencial desde cero hasta el establecimiento de plasma y vuelta a cero. Se utilizó un micrófono piezoeléctrico direccional conectado a un computador con velocidad de muestreo de 30.000 muestras/seg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Experiencias preliminares: Se confirmó la evolución de la celda de acuerdo a la Figura 1 y cambios en la impedancia consistentes; estos ensayos permitieron definir la superficie de trabajo y posterior dimensionamiento de la celda. Respecto de la temperatura, se encontró que ella aumentaba desde temperatura ambiente a 95°C en 10 minutos, por lo que se asumió esa temperatura como la de realización de ensayos.

Conductividad del electrolito: La Figura 2 muestra los resultados obtenidos para las distintas condiciones de conductividad ensayadas; se observa un significativo cambio en la respuesta de la celda obteniéndose picos de corriente cada vez mas altos y a menor potencial mientras mayor es la conductividad, lo que se relaciona con una creciente concentración de energía en el electrodo de trabajo; análogamente, los potenciales de establecimiento de plasma disminuyeron linealmente, de acuerdo a lo mostrado en la Figura 3, lo que confirma la relevancia de este parámetro para el establecimiento del PE. 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 [8], parámetro último, constante en nuestras experiencias.

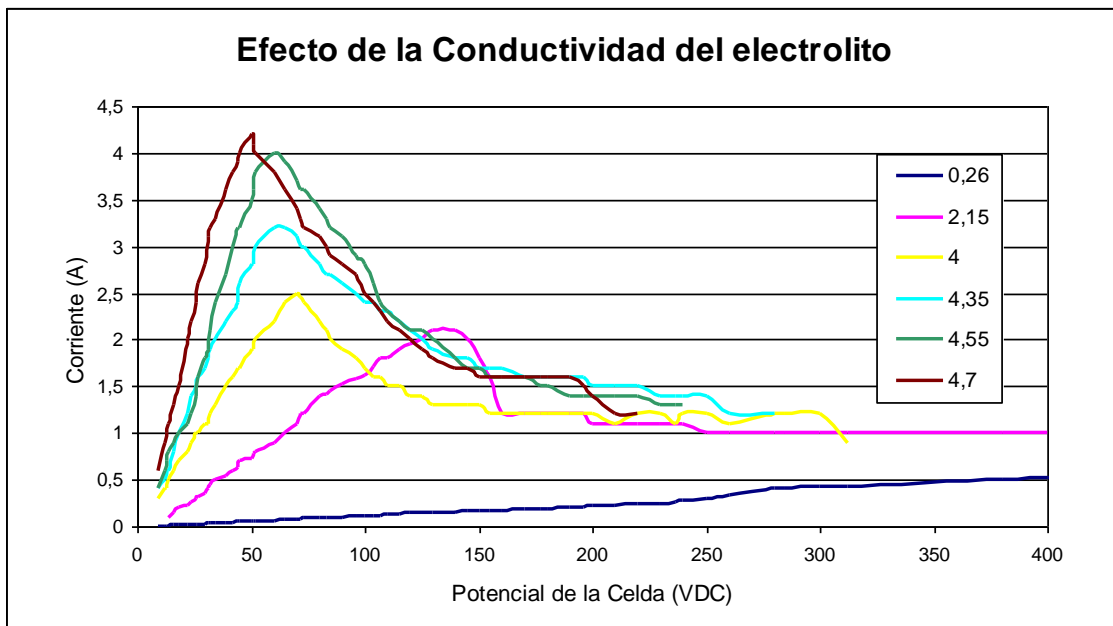


Figura 2: Efecto de la conductividad del electrolito en la evolución de la celda

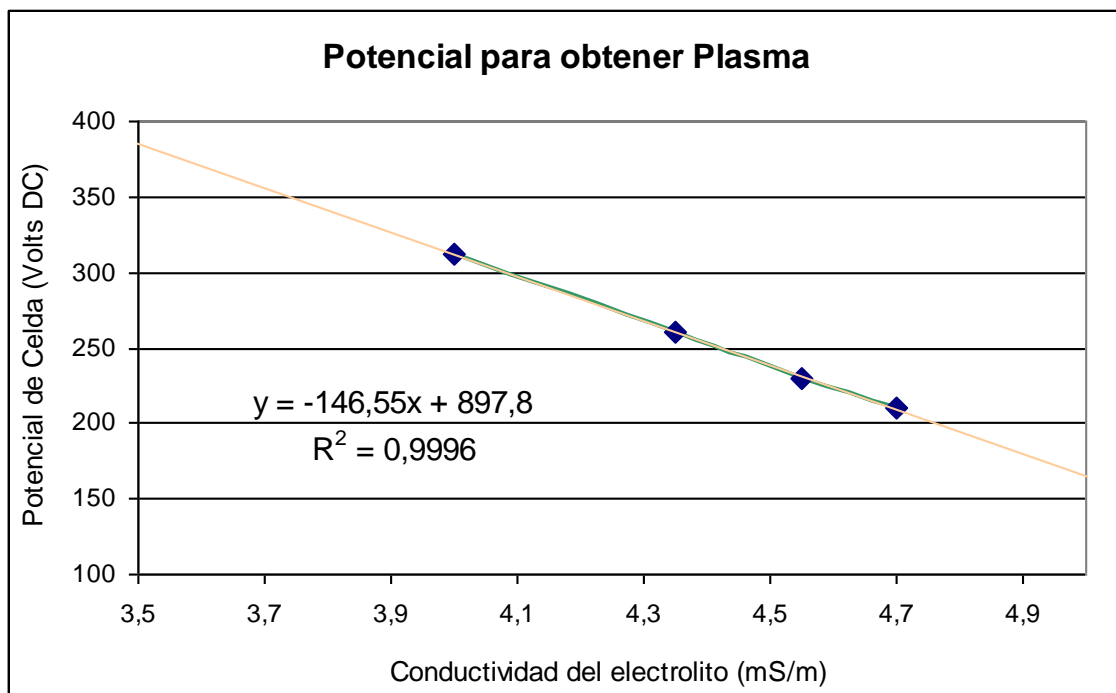
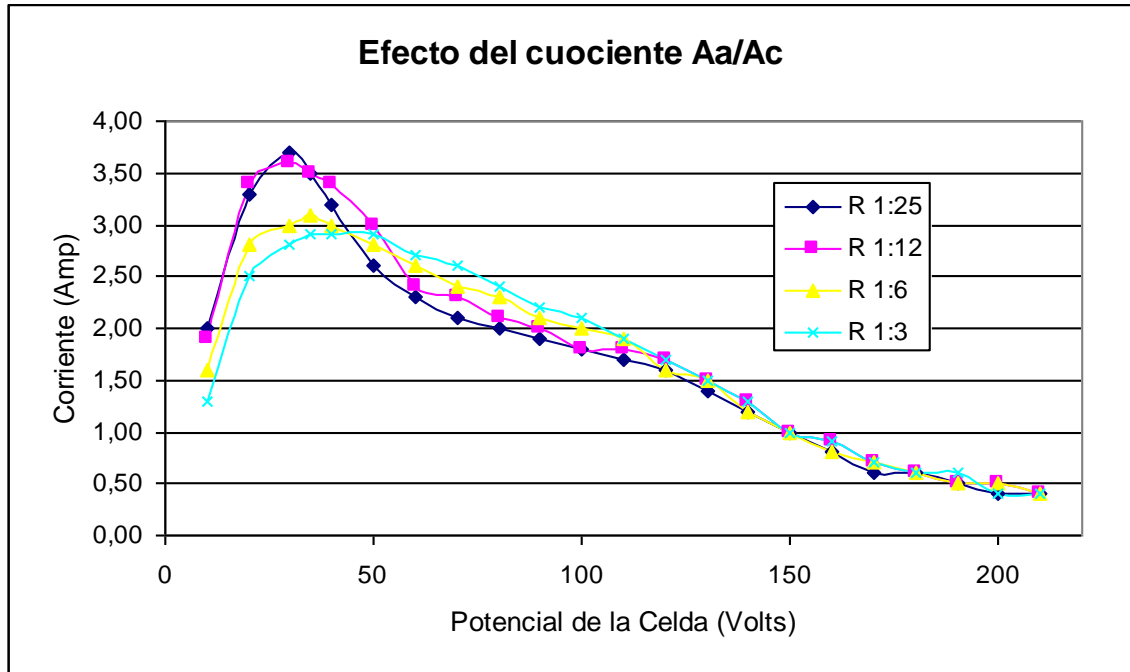


Figura 3: Variación del potencial de establecimiento de PE con la conductividad del electrolito

Razón Area anódica / Area catódica: la Figura 4 muestra los resultados obtenidos, que si bien indican la presencia de mayor impedancia de la celda para valores 1:3 y 1:6, este fenómeno no cambia los valores del potencial de establecimiento de PE, el que se mantuvo prácticamente sin variaciones. Las diferencias son

significativas sólo en las inmediaciones de los picos de corriente, los que son mas altos y a menor potencial en los ensayos con amplia diferencia de superficies. También se observa que la curva que desciende mas rápidamente corresponde a la de mayor diferencia Aa/Ac, lo que indica que si existe efecto concentrador de campo eléctrico en el electrodo de trabajo, toda vez que se presenta ebullición (calentamiento) a voltajes menores y con mayor intensidad.



Análisis del sonido emitido por la celda: En estos ensayos se ajustó el potencial progresivamente, desde cero hasta llegar a formar PE y luego, se disminuyó progresivamente, hasta llegar a cero. Se observó que a partir de la inflexión de la curva E v/s I se emite sonido de bajas frecuencias, el que se termina al establecerse el plasma. Las gráficas de intensidad sonora y frecuencia capturadas del ensayo se muestran en la figura N°5

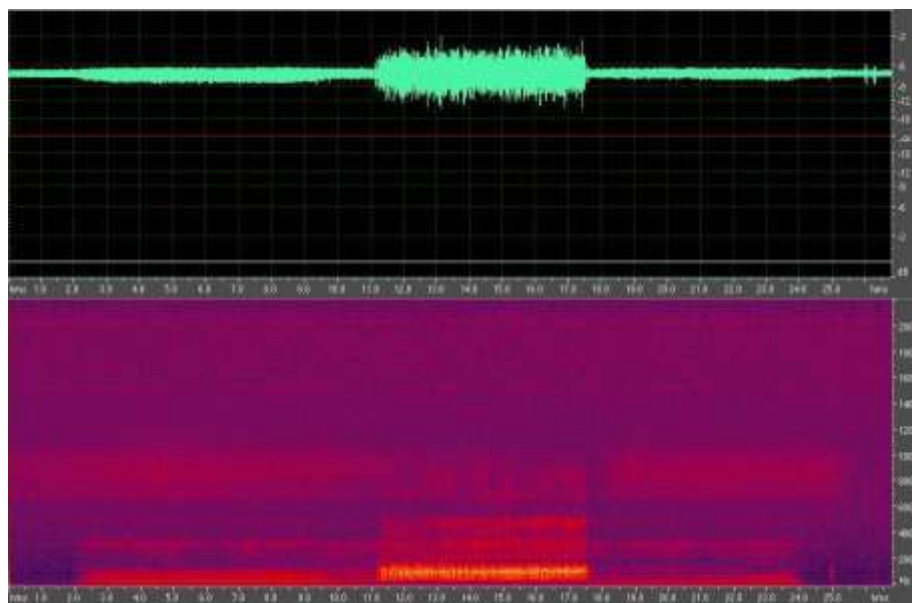


Figura 5: gráficas de intensidad sonora y frecuencias asociadas

En ella se observa que al aumentar el voltaje (y el tiempo), primero aparece sonido de bajas frecuencias, menores a 1000 Hz e intensidad moderada a baja; luego, el PE se presenta asociado a un sonido intenso, con frecuencias ubicadas en el rango de 800 a 5000 Hz aproximadamente. La banda ubicada entre los 7 y 10 KHz corresponde al sonido asociado a la explosión de las micro-burbujas. Al seleccionar la banda de sonido existente entre 900 y 1100 Hz, se obtiene la respuesta mostrada en la figura 6, que evidencia que ese rango de frecuencias es exclusivo de la presencia de PE. Otro dato importante corresponde a la resonancia, fenómeno observado para frecuencias bajas y múltiplos de 100 Hz, el que se atribuye a la presencia de riplej en la fuente de poder. La figura 7 muestra este fenómeno, el que se hace evidente en las etapas adyacentes al PE, la llamada etapa 2.

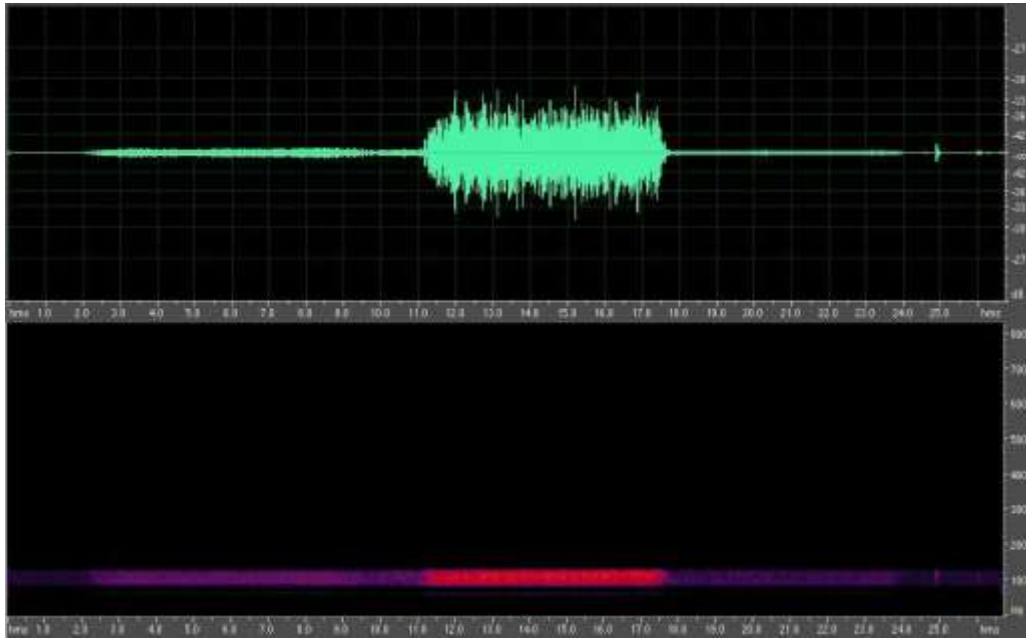


Figura 6: Gráfica de intensidad sonora en frecuencia propia del régimen de plasma

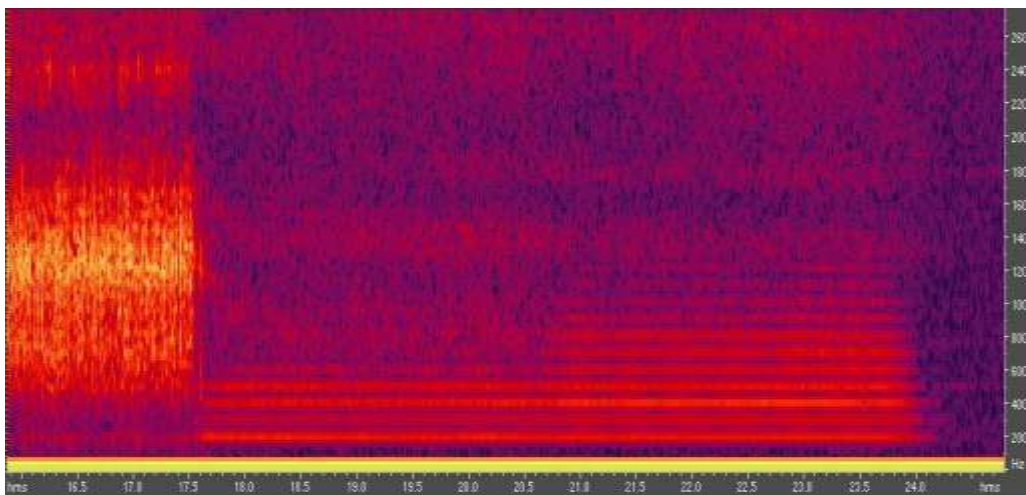


Figura 7: Gráfica de frecuencias asociadas a resonancia previa y post plasma

4. 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 mS/m 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 potencial de establecimiento de PE, sin embargo, las curvas muestran que un adecuado manejo de esta variable permite concentrar el campo eléctrico adecuadamente; se recomienda utilizar celdas con razón A_a/A_c superiores a 1/10, para ánodos como electrodo de trabajo.

El sonido emitido por la celda y los distintos fenómenos que en ella se presentan es característico, lo que permite plantear esta variable como determinante en la discriminación del régimen interno de la celda.

REFERENCIAS

1. - Surface & Coatings Technology 201 (2007), 8746-8760
2. - Surface & Coatings Technology 199 (2005), 141-149
3. - www.microplasmic.com visitado con fecha 18 de Mayo 2010
4. - Thin Solid Films 494 (2006), 296-301
5. - Surface & Coatings Technology 200 (2005), 1587-1594
6. - Journal of Hazardous Material 146 (2007), 249-254
7. - Electrochimica Acta 49 (2004), 2085-2095
8. - Surface & Coatings Technology 201 (2007), 5021-5024
9. - Surface & Coatings Technology 203 (2009), 2896-2904
10. - Surface & Coatings Technology 201 (2007), 8782-8788