УДК 623.357.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

¹Иванов В.В., ¹Кузнецов Д.М., ²Гапонов В.Л., ¹Балакай В.И., ¹Арзуманова А.В.

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск;
²Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,

e-mail: balakaivi@rambler.ru

Рассмотрена возможность использования метода акустической эмиссии для изучения электрохимических процессов, протекающих в водных растворах различных солей, в частности как метода контроля скорости процесса электролиза. Экспериментально показано, что в процессе электролиза в гальванической ячейке индуцируются сигналы акустической эмиссии в ультразвуковом диапазоне частот. Активность и динамика сигналов акустической эмиссии зависит от количества электроосажденного материала. Связь параметров акустической эмиссии (суммарный счет, амплитуда импульсов) носит сложный характер, тем не менее данный подход является перспективным ввиду высокой чувствительности метода акустической эмиссии и возможности работы в реальном масштабе времени. Полученные данные позволяют спрогнозировать сферу применения метода акустической эмиссии в качестве дистанционного метода контроля толщины покрытий в процессе электролиза.

Ключевые слова: электрохимический процесс, электролиз, электролит, резонаторы, метод акустической эмиссии, электролитические покрытия, толщина покрытия

A USING OF THE ACOUSTIC EMISSION METHOD FOR THE STUDY OF SOME ELECTROCHEMICAL PROCESSES

¹Ivanov V.V., ¹Kuznetsov D.M., ²Gaponov V.L., ¹Balakaiy V.I., ¹Arzumanova A.V.

¹Platov South-Russian state polytechnic university (NPI), Novocherkassk; ²Don state technical university, Rostov-on-Don, e-mail: balakaivi@rambler.ru

The possibility of using of the acoustic emission method for the study of electrochemical processes in aqueous solutions of various salts, in particular as to the method of speed control of the electrolysis process was analyzed. Experiments show that during electrolysis into galvanic cell the acoustic emission signals in the ultrasonic frequency range were induced. Activity and dynamics of acoustic emission signal was depended on the number of electroplated material. Relationship of parameters of acoustic emission (the total expense, the pulse amplitude) is complex, however, this approach is promising in view of the high sensitivity of the method of acoustic emission and work opportunities in real time. The obtained data are allows to predict the scope of the acoustic emission method as the remote control method of the coating thickness in process of electrolysis.

Keywords: electrochemical process, electrolysis, electrolyte, resonators, method of acoustic emission, electroplated coatings, coating thickness

В настоящее время процесс электролиза относится к числу наиболее изученных технологических процессов, однако управление процессом ведется исключительно по электрическим составляющим, таким как плотность тока, расходная мощность, падение напряжения в ячейке и т.д. [1, 2, 5–10, 14]. Определение количества электроосажденного материала (металла) другим способом затруднено вследствие сложности доступа к поверхности катода, необходимости остановки процесса, непрозрачности раствора и т.д.

В то же время установлено и описано явление акустической эмиссии при протекании различных химических реакций в жидкости. Причем это явление наблюдается не только в случае гетерогенных процессов (таких как сольватация твердых веществ или кристаллообразование) [3, 12], но и в случае гомогенных химических реак-

ций в жидкости [4, 5]. Отражение процесса сольватации и роста кристаллов в сигналах акустической эмиссии является свидетельством экзотермического или эндотермического характера процесса кристаллизации и растворения. Действительно, выделение (поглощение) энергии кристаллизации при фазовых переходах первого рода в жидкости может быть достаточно существенным. Изменение температуры приповерхностного слоя жидкости вызывает возмущения плотности и, как следствие, — генерацию акустических волн, представляющую собой возмущение среды, распространяющееся в этой среде и несущее с собой энергию.

В случае электролиза на границе металл – раствор протекают электрохимические процессы: электронная проводимость меняется на ионную. Такое изменение вида проводимости осуществляется с помощью реакций, протекающих на электродах. На

катоде электроны восстанавливают частицы раствора. На аноде такое же количество электронов освобождается при окислении частиц, содержащихся в растворе, или при переходе вещества анода в виде катионов в раствор.

Априори сложно дать однозначную трактовку причине инициирования акустических сигналов, которые сопровождают процесс электрохимические процессы в жидких средах также приводят к возмущению плотности среды, как в межэлектродном пространстве, так и непосредственно возле анода и катода. Изменение температуры и возмущения плотности среды происходят как вследствие изменения энергии Гиббса системы в процессе образования целевых продуктов, так и частичного рассеивания подведенной энергии в виде теплоты при преодолении омических сопротивлений в электролизёре.

Материалы и методы исследования

Схема установки с двумя резонаторами для определения акустической эмиссии показана на рис. 1.

Анод и катод помещались в индивидуальные ячейки, которые были соединены соляным мостиком. Ячейки также представляли собой резонаторы, имеющие форму воронки диаметром 210 мм и высотой 115 мм. Длина соляного мостика подбиралась в первую очередь из соображений акустики: сигналы акустической эмиссии, сопровождающие анодный/катодный процесс, затухали, не достигая пьезодатчика на дне воронки-резонатора катодного/анодного процесса. Таким образом, при регистрации электролиза в чистом виде регистрировалась акустическая эмиссия анодного процесса и, независимо от нее, акустическая эмиссия катодного процесса.

Используя установку с двумя резонаторами, можно определить скорость осаждения покрытий на катоде или скорость растворения анода.

Концентрация раствора, площадь поверхности электродов, состояние поверхности электродов, протяженность во времени, значения токовой нагрузки, напряжения и температуры были максимально возможно равными во всех экспериментах. Для исключения влияния газовой фазы на прием и регистрацию сигналов акустической эмиссии в первоначальной стадии экспериментов катод и анод были изготовлены из меди, они погружались в 0,2 pH раствор CuSO₄. В этом случае на аноде происходит растворение меди $(Cu \to Cu^{2+} + 2^{e-})$, а на катоде — электроосаждение меди ($Cu^{2+} + 2^{e-} \rightarrow Cu$). Поскольку ход и кинетика электродных реакций зависят не только от состава, концентрации электролита и материала электрода, а также от электродного потенциала, температуры и ряда других факторов, то методика экспериментов осуществлялась таким образом, чтобы полностью исключить выделение газовой фазы.

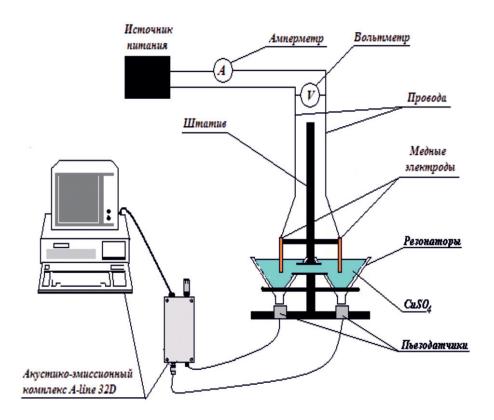


Рис. 1. Установка с двумя резонаторами для определения скорости осаждения покрытий на катоде или скорости растворения анода

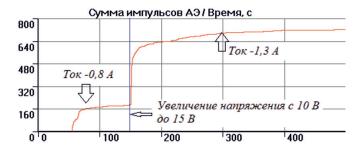


Рис. 2. Изменение суммы импульсов акустической эмиссии в период токовой нагрузки 0,8 и 1,3 А

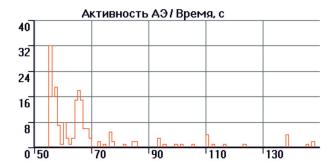


Рис. 3. Изменение активности акустической эмиссии в период токовой нагрузки 0,8 А



Рис. 4. Изменение активности акустической эмиссии в период токовой нагрузки 1,3 А

Результаты исследования и их обсуждение

С момента начала процесса электролиза наблюдается достаточно интенсивная акустическая эмиссия. В то же время первые проведенные эксперименты показали, что по мере продолжения процесса электролиза в целом наблюдается снижение активности сигналов акустической эмиссии.

Так, изменение суммы импульсов акустической эмиссии в период токовой нагрузки 0,8 и 1,3 А показано на рис. 2, а изменения активности акустической эмиссии в период токовой нагрузки 0,8 и 1,3 А приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис. З видно постепенное снижение активности акустической эмиссии как при 0.8, так и при 1.3 А. Максимальное значение активности при 0.8 А составляет 32 имп/сек, а при 1.3 А -80 имп/сек, т.е. при увеличении постоянного тока с 0.8 до 1.3 А параметры акустической эмиссии заметно меняются.

Таким образом, использование метода анализа акустической эмиссии возможно для контролирования электрохимических процессов, протекающих в жидкой среде. Так, в частности, показано, что в процессе электролиза в гальванической ячейке индуцируются сигналы акустической эмиссии в ультразвуковом диапазоне частот. Активность и динамика сигналов акустической

эмиссии зависит от количества электроосажденного материала. Полученные данные позволяют спрогнозировать сферу применения метода акустической эмиссии в качестве дистанционного метода контроля толщины покрытий в процессе электролиза.

Отметим, что ранее исследовали возможности для использования метода анализа активности акустической эмиссии как инструментального метода изучения некоторых физико-химических процессов.

В частности, в [12] изучали процессы растворения серной и уксусной кислот в воде методом акустической эмиссии. Установлено, что параметры акустической эмиссии в гомогенной жидкой среде существенно зависят от природы веществ и отличаются на несколько порядков. Метод позволяет выявить тонкие различия в характере взаимодействия и исследовать кинетику физико-химических процессов.

В [3–5] описаны параметры акустической эмиссии, генерируемой в процессе роста и растворения кристаллов, изучена динамика изменения этих параметров. Экспериментально установлена температурная зависимость постоянной времени растворения кристаллов [4]. Показана принципиальная возможность оценки кинетики процессов кристаллизации, растворения и плавления по данным акустико-эмиссионных исследований [3]. Предложен метод определения постоянной времени и оценки динамики процесса растворения кристаллов по данным акустико-эмиссионных измерений [4].

В [11] изучено применение метода акустической эмиссии для контроля процесса сольватации, в частности рассмотрена динамика изменения параметров сигналов акустической эмиссии в процессе растворения кристаллов хлорида натрия. Показано, что различные стадии растворения достаточно надежно регистрируются предлагаемым методом в частотном диапазоне до 400 кГц, а параметры метода достаточно информативно отражают кинетику процесса растворения. Данный метод позволяет также регистрировать и изучать особенности фазовых превращений в водных растворах [13].

Представленные в настоящей работе результаты применения акустико-эмиссионного метода для изучения и контроля некоторых электрохимических процессов, протекающих в растворах электролитов, существенно дополняют спектр инструментальных возможностей анализируемого метода.

Выводы

Использование метода акустической эмиссии при электрохимическом осаждении металла показало перспективность

данного направления в первую очередь как альтернативного метода контроля скорости процесса электролиза. Потенциальное направление дальнейшего изучения явления акустической эмиссии при электролизе может быть направлено на получение корреляционной связи суммарного счета сигналов акустической эмиссии и толщины осажденного металла. Связь параметров акустической эмиссии (суммарный счет, амплитуда импульсов) носит сложный характер, тем не менее данный подход является перспективным ввиду высокой чувствительности метода акустической эмиссии и возможности работы в реальном масштабе времени.

Список литературы

- 1. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., и др. Влияние образующихся в электролите труднорастворимых соединений электроосаждаемого металла на свойства никелевых покрытий // Успехи современного естествознания. 2015. N₂ 11—1. C. 15—19.
- 2. Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В. Механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита // Наука и современность. -2016. $N\!\!_{\odot}$ 1 (7). C. 188–194.
- 3. Буйло С.И., Кузнецов Д.М. Акустико-эмиссионный контроль и диагностика кинетики физико-химических процессов в жидких средах // Дефектоскопия. 2010. № 9. С. 74–80.
- 4. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л., Трепачев В.В. Акустико-эмиссионный контроль и диагностика кинетики растворения кристаллических веществ. // Дефектоскопия. 2012. N 0. C. 53–56.
- 5. Гапонов В.Л.. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Трепачев В.В., Азимова Н.Н. О достоверности метода акустической эмиссии для оценки кинетики сольватации // Вестник развития науки и образования. 2010.-N 5. С. 42–51.
- 6. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. Анализ фазовой разупорядоченности в электролитических покрытиях никель-бор // Журн. прикладной химии. 2009. Т. 82, Вып. 5. C. 797–802.
- 7. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Иванов А.В., Балакай В.И. Анализ синергетического эффекта в композиционных электролитических покрытиях никель-бор-фторопласт // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79, Вып.4. С. 619–621.
- 8. Иванов В.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В. Механизм электроосаждения никеля из хлоридного электролита // Междунар. журнал экспериментального образования. $2016.- N\!\!\!\!\! \ \, 2-2.- C.279-283.$
- 9. Иванов В.В. Балакай В.И., Щербаков И.Н. и др. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля // Успехи соврем. естествознания. 2015. № 1–8. С. 1335–1338.
- 10. Иванов В.В., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В., и др. Анализ синергетического эффекта в композиционных электролитических покрытиях никель-фторопласт // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 12. С. 2059–2061.
- 11. Кузнецов Д.М., Буйло С.И., Козаченко П.Н., Дубовсков В.В. Акустико-эмиссионные исследования растворения кристаллов хлорида натрия // Фундаментальные исследования, 2012. № 9–2. С. 188–192.
- 12. Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л., Смирнов А.Н. К вопросу о возможности исследования кинетики химических реакций в жидкой среде с помощью метода акустической эмиссии// Инженерная физика. 2008. № 1. С. 16–21.
- 13. Кузнецов Д.М., Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде // Российский Химический журнал, 2008. Т. LII, № 1. С. 114–121.
- 14. Balakai V.I., Ivanov V.V., Shcherbakov I. N. Wear resistance of composite galvanic coating of nickel-cobalt-Silicon oxide system precipitated from chloride electrolyte// American Scientific Journal, $2016. V. 6. N \cdot 0.6. P. 27-29.$