

АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫЙ МОНИТОРИНГ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА

© 2019 г. С.И. Буйло^{1,*}, Д.М. Кузнецов^{2,3,**}, В.Л. Гапонов^{3,***}

¹Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета (ЮФУ), Россия 344090 Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 8А

²Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ), Россия 346428 Ростовская обл., Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

³Донской государственный технический университет (ДГТУ), Россия 344000 Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
E-mail: *bsi@math.sfedu.ru; **kuznetsovdm@mail.ru; ***v.gaponov6591@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2018; после доработки 25.06.2019

Принята к публикации 19.07.2019

Рассмотрены особенности применения метода акустической эмиссии (АЭ) для контроля процесса электролиза. Описана динамика изменения АЭ на неравновесной стадии процесса электролитического осаждения меди из сульфатного электролита. Показано, что метод АЭ позволяет оценить кинетику процесса электролиза и диагностировать его неравновесную стадию. Предложены основы метода определения динамики процесса электролиза в реальном времени по параметрам сопутствующего ультразвукового излучения.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, контроль процесса электролиза, динамика изменения АЭ, неравновесная стадия процесса, кинетика процесса электролиза, диагностика неравновесной стадии.

DOI: 10.1134/S0130308219110022

Метод акустико-эмиссионного неразрушающего контроля и диагностики процессов структурных преобразований в твердых телах (в частности, разрушения) достиг уже достаточно высокого уровня развития [1, 2]. В последнее время определенные успехи достигнуты и в междисциплинарном применении метода АЭ в задачах оценки кинетики физико-химических процессов в жидких средах [3—8]. Установлено, что в силу близости статистических характеристик АЭ в конденсированных и жидких средах, и к диагностике стадий физико-химических процессов в жидких средах перспективно применение ранее предложенных методов диагностики стадий физических и физико-механических процессов [3, 6—10]. При этом обнаружено, что многие физико-химические процессы, включая электролиз, имеют короткую начальную неравновесную стадию, сопровождаемую достаточно мощной АЭ, и стационарную стадию с эмиссией, существенно меньшего уровня [8].

В самое последнее время все большее внимание исследователей привлекают неравновесные процессы, происходящие именно на этой начальной стадии. Дело в том, что на этой стадии электролиза удается получать покрытия, обладающие уникальными, «запретными», с точки зрения классической электрохимии, свойствами [11]. И, хотя, например, процесс электролиза относится к числу наиболее изученных технологических процессов, управление самим процессом ведется исключительно по косвенным параметрам, таким, как плотность тока, расходная мощность, падение напряжения в ячейке и т.д. [12].

Цель работы — исследование возможности создания метода дистанционной оценки кинетики неравновесных процессов электролиза по параметрам сопутствующей АЭ.

С целью решения этой проблемы нами проведены предварительные эксперименты по количественной оценке кинетики процесса электролиза по параметрам сопутствующего акустического излучения. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 1.

В ходе экспериментов исследовались параметры АЭ в процессе осаждения меди из раствора медного купороса CuSO_4 . Сила тока составляла порядка 0,4 А. Электроосаждение меди происходило на катоде, а ее растворение — на аноде. При этом были приняты все меры для исключения влияния газовой фазы на прием и регистрацию сигналов АЭ. Для максимально возможного исключения влияния газовой фазы авторы использовали медные электроды. В случае чистого раствора медного купороса и химически чистых электродов газообразование практически не образуется. Прием и обработка сигналов АЭ производилась с использованием цифровой диагностической установки А-line 32D и измерительных блоков собственной разработки [2]. Результаты одного из экспериментов приведены на рис. 2.

Физикохимия осаждения ионов металлов под действием электрического тока до конца еще не прояснена, вследствие чего пока нет полной ясности и в механизмах акустического излучения

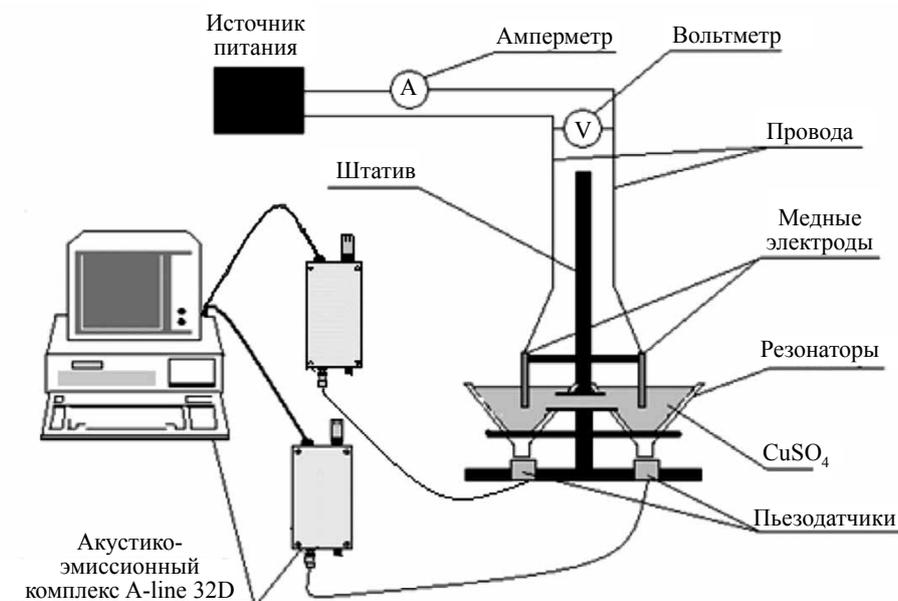


Рис. 1. Упрощенная структурная схема установки для исследования динамики процесса электролиза методом АЭ испытаний.

в процессах электролиза. Нами предполагается следующая модель. Находящийся в электролите гидратированный ион металла достигает катода под влиянием электрического поля, образовавшегося между электродами, а также в результате диффузии и конвекции. У катода ион проникает в диффузионный слой, электрические силы поля в котором еще недостаточны для того, чтобы освободить ион металла от его гидратной оболочки. В результате происходит выпрямление дipoля слабо связанной молекулы H_2O , ион металла пересекает диффузионную часть двойного слоя и переходит в наружный покров неподвижного двойного слоя. Электрические силы поля в двойном слое имеют высокое значение и составляют около 10^7 В/см. При таких силах поля ион металла лишается своей гидратной оболочки, а оторванные диполи H_2O становятся составными частями двойного слоя. Все эти процессы сопровождаются изменением плотности раствора. Граница градиента плотности раствора и является, по нашему мнению, источником возникновения волн разряжения-сжатия, то есть волн АЭ.

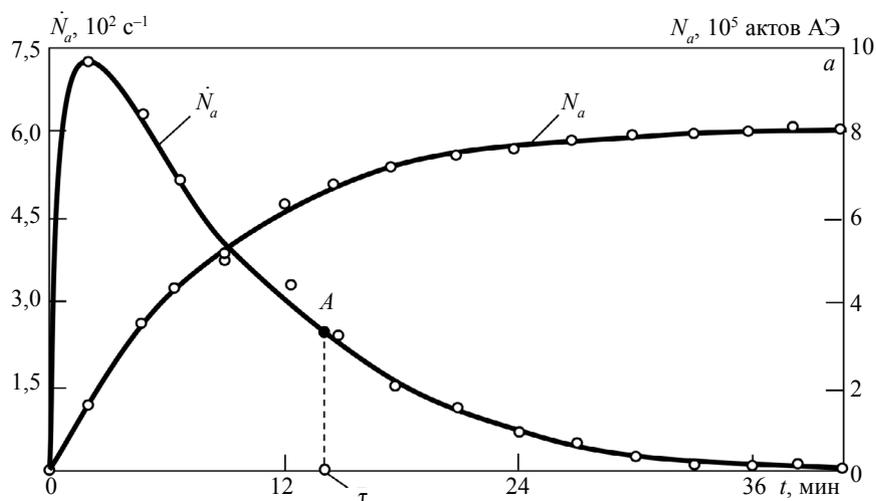


Рис. 2. Интенсивность потока и суммарное количество актов АЭ, сопровождающей процесс электролиза раствора $CuSO_4$. Сила тока $I = 0,4$ А.

Рассмотрим динамику изменения интенсивности потока (то есть количество в единицу времени) актов АЭ $\dot{N}_a = dN_a / dt$ и общего суммарного количества актов АЭ N_a во времени в процессе нестационарного электроосаждения. Учитывая, что в описываемых экспериментах коэффициент искажения и перекрытия сигналов АЭ был много меньше единицы, количественная оценка интенсивности потока актов АЭ \dot{N}_a определялась непосредственно по измерению активности \dot{N}_Σ (интенсивности потока протектированных импульсов АЭ [2]) без использования процедуры восстановления (то есть $\dot{N}_a \approx \dot{N}_\Sigma$) [2].

Пусть итоговая масса металла в процессе нестационарного электроосаждения вещества равна m , а уже осажденного — M . Полагая, что интенсивность потока (количество в единицу времени) актов АЭ dN_a/dt пропорциональна скорости изменения массы осажденного металла dM/dt , можно записать следующее уравнение:

$$\frac{dN_a}{dt} = K \frac{dM}{dt}, \quad (1)$$

где K — некоторый коэффициент пропорциональности.

Полагая, что скорость dM/dt осаждения массы вещества пропорциональна разнице между всей и уже осажденной массой, получим дифференциальное уравнение процесса

$$\frac{dM}{dt} = k(m - M), \quad (2)$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности.

Интегрируя это уравнение, получим решение относительно $m - M$ при начальном условии: $M = 0$, при $t = 0$:

$$m - M = m e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

где τ — постоянная времени релаксации процесса, определяемая скоростью электроосаждения. Подставив (3) в (1) и разделив переменные, получим следующее уравнение динамики изменения общего количества актов АЭ по мере нестационарного электроосаждения металла:

$$N_a = Km(1 - e^{-t/\tau}). \quad (4)$$

где N_a — суммарное количество актов АЭ к данному моменту времени t ; K — некоторый коэффициент, зависящий от чувствительности АЭ аппаратуры и методики регистрации акустических сигналов; m — итоговая масса металла в процессе нестационарного осаждения; τ — постоянная времени релаксации процесса нестационарного осаждения.

Формула (4) хорошо соответствует приведенным на рис. 2 экспериментальным результатам и может быть использована для оценки параметров электроосаждения металлов по параметрам АЭ.

Предварительно определив по данным АЭ экспериментов конкретные значения K и τ при данном токе, можно затем по регистрируемым значениям N_a экспериментально оценивать по соотношению (4) параметры неравновесного процесса осаждения металла в любой момент времени.

Конкретные значения постоянной времени неравновесной стадии процесса τ можно экспериментально определить по падению значений графика зависимости dN_a/dt в e раз (точка A на рис. 2). Определив τ и подставив в (4) экспериментальные значения N_a в моменты времени $t \geq 3-5\tau$, а также итоговую массу m , из формулы (4) легко получается конкретное значение коэффициента K в данных экспериментах.

Следует отметить, что от акустических помех газовой фазы полностью избавиться нельзя, вследствие чего регистрируемые сигналы АЭ при электролизе обычно имеют не очень большой динамический диапазон, вследствие чего изменение чувствительности регистрирующего тракта (смена датчика, изменение усиления, порога дискриминации и др.) сопровождается существенным изменением количества регистрируемых импульсов АЭ.

На рис. 3 приведены графики суммарного количества регистрируемых актов АЭ в процессе электролиза раствора CuSO_4 при высокой (1) и низкой (2) чувствительности аппаратуры.

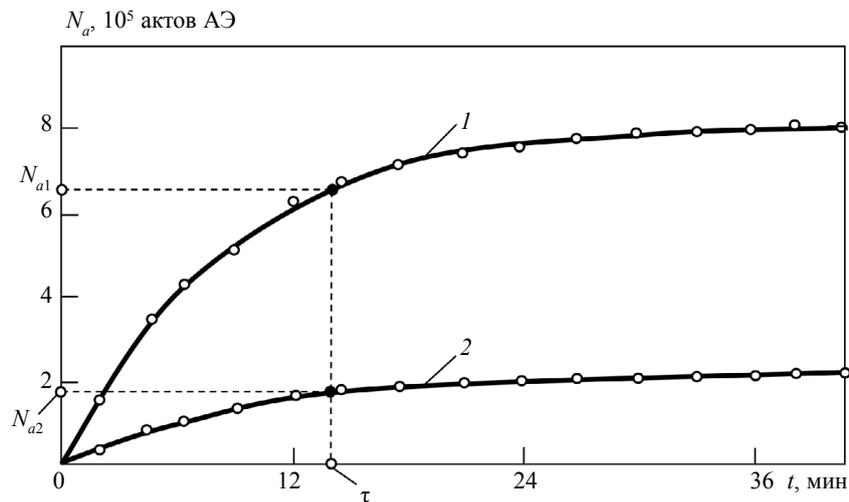


Рис. 3. Суммарное количество актов АЭ, сопровождающей процесс электролиза раствора CuSO_4 , при высокой (1) и низкой (2) чувствительности аппаратуры. Сила тока $I = 0,4$ А.

$$N_{a1} = 6,61 \cdot 10^5 \text{ актов АЭ}; D_1 = 14,2 \text{ дБ}; N_{a2} = 1,85 \cdot 10^5 \text{ актов АЭ}; D_2 = 2,41 \text{ дБ}.$$

Видно, что к моменту времени, равному постоянной времени релаксации процесса (то есть $t = \tau$), суммарное количество зарегистрированных актов АЭ в зависимости от чувствительности аппаратуры может отличаться в несколько раз, что затрудняет использование соотношения (4) при проведении количественных оценок параметров нестационарной стадии процесса электролиза.

Для повышения достоверности результатов можно воспользоваться формулой корректировки влияния динамического диапазона регистрируемых сигналов АЭ на регистрируемое количество актов АЭ [2, 13]:

$$N_a^* = \frac{(D_1 - 1)D_2}{(D_2 - 1)D_1} N_a, \quad (5)$$

где N_a^* — восстановленное количество актов АЭ при динамическом диапазоне сигналов D_1 ; N_a — измеренное количество актов АЭ при динамическом диапазоне сигналов D_2 .

Подставив в (5) измеренное количество актов АЭ $N_a = N_{a2} = 1,85 \times 10^5$ при низком динамическом диапазоне сигналов D_2 и перейдя от децибелов к относительным единицам, получим восстановленное количество актов при динамическом диапазоне D_1 сигналов АЭ $N_a^* = 6,14 \cdot 10^5$. Видно, что восстановленное при D_1 значение N_a^* по измеренному N_{a2} действительно близко к измеренному значению $N_{a1} = 6,61 \cdot 10^5$ при том же динамическом диапазоне D_1 .

Таким образом, метод АЭ позволяет оценить кинетику процесса электролиза, диагностировать длительность его неравновесной стадии и предложить основы принципиально нового дистанционного метода определения динамики самого процесса в реальном времени по параметрам сопутствующего ультразвукового излучения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Проект № 9.4726.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.И., Барат В.А. Акустико-эмиссионная диагностика. М.: Спектр, 2017. 368 с.
2. Буйло С.И. Физико-механические и статистические аспекты повышения достоверности результатов акустико-эмиссионного контроля и диагностики. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2008, 192 с.
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. Urbach Alexander, Banov Mukharbiy, Harbuz Yevhen, Zujevs Vladimir, Khodos Nikolay. Application of Acoustic Emission Method for Research of Process of Crystalline Substance Dilution // Scientific Journal of Riga Technical University. 2010. V. 34. P. 48—53.
5. Титаренко Н.Н., Дворников П.А., Ковтун С.Н., Полионов В.П. Использование генерации акустических колебаний в химической реакции и свойств пузырьковой среды в жидкости для выявления сквозных дефектов оболочек блочков с натрием // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2013. № 1. С. 35—42.

6. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л. Акустико-эмиссионный мониторинг капиллярного движения жидкости в пористых средах // Дефектоскопия. 2014. № 7. С. 19—23.
7. Builo S.I., Kuznetsov D.M., Gaponov V.L. Chapter 13 (pp. 193–208). Acoustic Emission Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid and Solid Media. In: Advanced Materials. Studies and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2015. 527 p.
8. Builo S.I., Kuznetsov D.M., Gaponov V.L. and Balakai V.I. The Acoustic Emission Diagnostics of Galvanic Process Kinetics. Chapter 63 (P. 457–462). Proceedings of the International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Nova Science Publishers, New York, 2017. 688 p.
9. Буйло С.И. Метод идентификации стадий деформации и разрушения по положению особых точек восстановленного потока актов АЭ // Дефектоскопия. 2008. № 8. С. 3—14.
10. Буйло С.И. Использование инвариантных соотношений параметров потока сигналов акустической эмиссии для диагностики предразрушающего состояния твердых тел // Дефектоскопия. 2002. № 2. С. 48—53.
11. Садаков Г.А. Неравновесная электрохимия в гальванотехнике. М.: Машиностроение, 2015. 80 с.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
13. Буйло С.И. Связь амплитуды акустического излучения ансамбля микродефектов со скоростью деформации и восстановление количества актов АЭ при изменении динамического диапазона регистрируемых сигналов // Дефектоскопия. 2007. № 3. С. 69—77.