

Математические модели и методы расчета оптимально распределенной электропроводности и реакционной поверхности трехмерных углеродных катодов при гальванической металлизации композиционных и наноконпозиционных материалов

Александр Николаевич Кошев , Валентина Владимировна Кузина* 

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28, Российская Федерация

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: kuzina@pguas.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Задача равномерного покрытия металлом углеграфитовых нитей как основы для композиционных материалов является актуальной. Гальваническая металлизация предпочтительна вследствие возможности управления параметрами электрохимической системы. **Материалы и методы.** Для определения эффективных значений удельной электропроводности и реакционной поверхности углеродного проточного трехмерного электрода (ПТЭ), а также выявления рациональных режимов электроосаждения металлов целесообразным является математическое моделирование и сочетание расчетных и экспериментальных данных относительно возможности получения углеродных волокнистых материалов (УВМ) и ПТЭ с заданными свойствами. Правильный выбор режимов работы электролизера и его параметров позволяет интенсифицировать процесс металлизации, способствует получению требуемых композитов. **Результаты.** Разработаны математические модели электролиза на УВМ в виде систем дифференциальных уравнений относительно функций распределения потенциала, плотности поляризующего тока и концентрации осаждающегося металла по толщине ПТЭ. Осуществлена постановка краевых задач. Поставлена задача оптимального управления с управляющими воздействиями в виде распределенных значений удельного сопротивления и удельной поверхности ПТЭ и критерием оптимизации – показателем равномерности распределения металла по толщине электрода. Решение выполнено на основе принципа максимума С.Л. Понтрягина и прямого подбора управляющих параметров по уравнениям математической модели. **Обсуждение.** Предложенные математические модели и методы соответствуют современной электрохимической теории электроосаждения металлов в ПТЭ. Учет динамического изменения свойств электрода и процесса металлизации составляющих его углеграфитовых нитей позволяет расширить применимость математических моделей для описания реальных процессов электролиза в ПТЭ и повышает уровень адекватности моделей реальным физико-химическим процессам. **Выводы.** Представленные методы математического моделирования и вычислительные алгоритмы: 1) используются как для исследования теоретических закономерностей процессов электролиза в ПТЭ, так и для анализа свойств реальных процессов металлизации УВМ; 2) позволяют определять эффективные значения распределенной удельной электропроводности и реакционной поверхности УВМ для повышения равномерности электроосаждения по толщине ПТЭ и получать углеграфитовые волокна с заданными свойствами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композиционные, наноконпозиционные и углеграфитовые материалы, математические модели и методы, проточные трехмерные электроды, удельная электропроводность, реакционная поверхность, оптимизация

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ НАУЧНОЙ РАБОТЫ, РЕЗУЛЬТАТОМ КОТОРОЙ СТАЛА ПУБЛИКАЦИЯ: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-21-00135 «Моделирование процессов электрохимической металлизации пористых углеродных композиционных материалов с целью определения эффективных значений распределенных удельной реакционной поверхности и электропроводности проточного трехмерного электрода».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Кошев А.Н., Кузина В.В. Математические модели и методы расчета оптимально распределенной электропроводности и реакционной поверхности трехмерных углеродных катодов при гальванической металлизации композиционных и наноконпозиционных материалов. *Нанотехнологии в строительстве*. 2026; 18(4):469–482. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-4-469-482>. – EDN: OTIION.

Mathematical models and calculation methods for optimally distributed electrical conductivity and reaction surface area of 3D carbon cathodes in galvanic metallization of composite and nanocomposite materials

Alexander N. Koshev , Valentina V. Kuzina* 

Penza State University of Architecture and Construction, 440028, Penza, Germana Titova str., 28, Russian Federation

* Corresponding author: e-mail: kuzina@pguas.ru

ABSTRACT

Introduction. The task of uniformly coating carbon-graphite fibers with metal as a base for composite materials is a pressing issue. Galvanic metallization is preferred due to the ability to control the parameters of the electrochemical system. **Materials and methods.** To determine the effective values of specific electrical conductivity and reactive surface area of a carbon flow three-dimensional electrode (FTE), as well as to identify rational metal electrodeposition modes, mathematical modeling and a combination of calculated and experimental data regarding the feasibility of producing carbon fiber materials (CFM) and FTEs with desired properties are useful. Proper selection of electrolyzer operating modes and parameters allows for intensification of the metallization process and facilitates the production of the desired composites. **Results.** Mathematical models of electrolysis using a CFM were developed in the form of systems of differential equations for the potential distribution functions, polarizing current density, and deposited metal concentration across the electrode thickness. Boundary value problems were formulated. An optimal control problem was posed with control actions in the form of distributed values of the resistivity and specific surface area of the electrode and an optimization criterion – an indicator of the uniformity of metal distribution across the electrode thickness. The solution was based on S.L. Pontryagin's maximum principle and direct selection of control parameters using the equations of the mathematical model. **Discussion.** The proposed mathematical models and methods are consistent with the modern electrochemical theory of metal electrodeposition in FTEs. Accounting for dynamic changes in electrode properties and the metallization process of the carbon-graphite filaments that comprise it expands the applicability of mathematical models to describe real-world electrolysis processes in FTEs and improves the adequacy of the models for real-world physicochemical processes. **Conclusion.** The presented mathematical modeling methods and computational algorithms 1) are used both to study the theoretical principles of electrolysis processes in FTEs and to analyze the properties of actual carbon-graphite material metallization processes; 2) allow one to determine the effective values of the distributed specific electrical conductivity and the reactive surface area of the carbon-graphite material to improve the uniformity of electrodeposition across the TFE thickness and to produce carbon-graphite fibers with desired properties.

KEYWORDS: composite, nanocomposite and carbon-graphite materials, mathematical models and methods, flow three-dimensional electrodes, specific electrical conductivity, reactive surface, optimization

SOURCES OF FUNDING FOR THE SCIENTIFIC WORK THAT RESULTED IN THE PUBLICATION: The study was financially supported by RSF within the framework of scientific project No. 25-21-00135 "Modeling of electrochemical metallization processes of porous carbon composite materials in order to determine the effective values of distributed specific reaction surface and electrical conductivity of the flowing three-dimensional electrode".

FOR CITATION:

Koshev A.N., Kuzina V.V. Mathematical models and calculation methods for optimally distributed electrical conductivity and reaction surface area of 3D carbon cathodes in galvanic metallization of composite and nanocomposite materials. *Nanotechnologies in Construction*. 2026;18(4):469–482. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2026-18-4-469-482>. – EDN: OTIION.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна, нановолокна и нанотрубки с нанесенными на их поверхность металлами и металлическими соединениями находят применение при создании суперконденсаторов, катализаторов, композиционных и нанокомпозиционных материалов [1]. Кроме того, композиционные материалы на основе металлизированных углеродных воло-

нистых материалов (УВМ) используются в высокотехнологичных производствах изделий для авиационной, космической, химической, медицинской и других областей промышленности.

При нанесении металлов на углеродные материалы, нанотрубки и нановолокна, как и при непосредственном их использовании в композиционных материалах, важным является выбор метода металлизации, который обеспечивает хорошую адгезию

металла с поверхностью углеродного материала. Использование различных методов химической активации поверхности сильными окислителями, такими как концентрированные кислоты, приводит к значительной потере массы углеродных наноматериалов. В связи с этим большой научный и практический интерес приобретает использование электрохимических методов нанесения на поверхность УВМ металлов и их соединений. Перспективность использования методов электрохимической металлизации электродов из УВМ показана в различных исследованиях, например, в работах [2–7].

В монографии [8] опубликованы результаты экспериментальных исследований по электрохимической модификации и нанесению металлов на углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ), полученные профессором В.К. Варенцовым с сотрудниками. Показана возможность нанесения на УНВ и УНТ меди, никеля, диоксида марганца электролизом и электросорбцией из водных растворов электролитов. Микрофотографии осадков меди и никеля (рис. 1) свидетельствуют об эффективности использования электрохимических методов металлизации УНТ.

Необходимо отметить, что достаточное сцепление осадка с поверхностью углеграфитового материала обеспечено за счет предварительной функционализации поверхности УНТ электролизом в растворе соответствующего электролита [8].

Визуальный анализ рисунка 1 позволяет заметить, что на УВМ кристаллы меди разного размера, а на углеграфитовых нанотрубках они отсутствуют. Очевидно, что на морфологию металлического осадка существенное влияние оказывают размер и структура УВМ, что отражается как на кинетике, так и на гидродинамике электродных процессов. Данное обстоятельство обуславливает необходимость при математическом моделировании и решении задач управления процессами в проточных трехмерных электродах (ПТЭ) из УНВ и УНТ учитывать специфику, обусловленную малыми размерами волокон.

Углеграфитовые материалы в виде нановолокон и нанотрубок используются в качестве электродов в электролизерах с ПТЭ и представляют собой трехмерную электрохимическую систему. Для теоретических исследований и расчетов реальных процессов в ПТЭ существует достаточно развитая база для математического моделирования закономерностей исследуемых процессов, разработки методов и алгоритмов расчета реальных электрохимических процессов. Принципы математического моделирования электрохимических процессов в ПТЭ, существующие полные математические модели, их упрощения, методы их численной реализации и некоторые результаты расчетов представлены в работах [8–19].

Математическое моделирование электродных процессов в ПТЭ из УВМ основано на классическом законе материального баланса заряженных частиц, который в отсутствие гомогенной электрохимической реакции описывается следующей системой дифференциальных уравнений параболического типа [20, 21]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(z_i \mu_i F C_i \operatorname{grad}(E) + C_i v). \quad (1)$$

Здесь неизвестными функциями являются: C_i – концентрация i -го электроактивного компонента, $i = 1 \dots n$, и E – потенциал электрического поля; известным считаются: v – вектор скорости конвективного переноса электролита и константы z_i , μ_i – заряд и подвижность i -го электроактивного компонента.

Необходимо отметить, что в работе [20] уравнение (1) отражает баланс заряженных частиц в гомогенной среде, а в статье [21] приводятся модельные представления, позволяющие расширить закономерности, описываемые уравнением (1) на случай псевдогомогенной среды. При этом принято, что в каждой точке реакционного пространства происходят электродные реакции с участием заряженных частиц, присутствующих в объемно-пористой системе.

Различные технологические условия функционирования электролизеров с ПТЭ, определяемые поставленными задачами по осаждению металлов на углеграфитовые волокна, обуславливают пути дальнейшего преобразования моделирующей системы дифференциальных уравнений (1). Наиболее полные математические модели, описывающие электродные процессы в ПТЭ из УВМ при осаждении металлов из многокомпонентных электролитов при различных технологических ситуациях, приведены в монографии [8].

Математические описания электрохимических процессов в ПТЭ в виде замкнутых краевых задач математической физики позволяют осуществлять постановки задач оптимизации как задач нелинейного программирования и оптимального математического управления. Так, в работе [22] описан алгоритм расчета распределения удельной электропроводности ПТЭ по толщине электрода $\kappa(x)$ в виде так называемого простого управления, когда в качестве оптимальной управляющей функции приняты выбранные линейные и параболические зависимости $\kappa(x)$. Для решения задачи применялись классические методы нелинейного программирования. В работе [23] задача по расчету $\kappa(x)$ поставлена в виде задачи оптимального математического программирования и решена при помощи известного принципа максимума Л.С. Понтрягина. Принцип максимума применен также при решении задачи по расчету оптимального

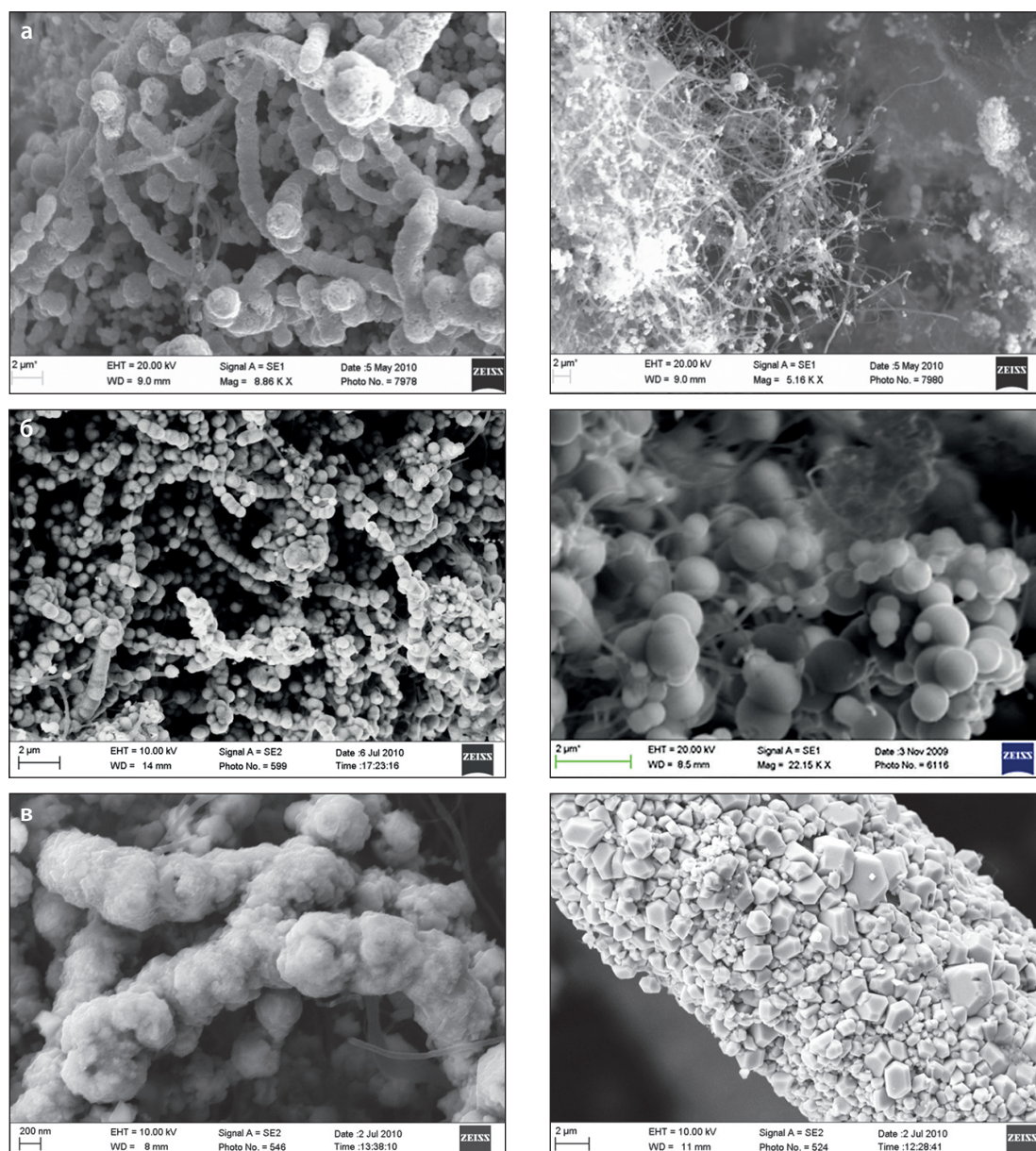


Рис. 1. Нанотрубки с осадком меди (а), никеля (б); УВМ с электролитически осажденной медью (в)

распределения удельной реакционной поверхности от координаты по толщине электрода $S_v(x)$ [19].

В данной работе предложено развитие результатов по определению оптимальных условий функционирования электролизеров с ПТЭ из УВМ. Когда за управляющие воздействия приняты одновременно функции $\kappa(x)$ и $S_v(x)$, а следовательно, функционал, представляющий собой критерий оптимального управления в принципе максимума Л.С. Понтрягина, зависит от двух распределенных переменных, что существенно усложняет задачу при ее постановке и особенно при численной реализации принципа максимума. Кроме того, анализ массивов экспериментальных данных, соответствующих свойствам

УВМ различных марок, показывает, что в некоторых случаях существует корреляция между величиной удельной электропроводности κ и удельной реакционной поверхности $S_v(x)$, а следовательно, задача по совместному определению оптимальных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ является актуальной.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ параметров углеродных волокнистых материалов

Влияние распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ на равномерность распределения металлического покрытия УВМ исследована, например, в работах

[19, 22, 23]. Показано, что при правильном выборе последовательности углеграфитовых материалов различных марок в секциях ПТЭ можно получить значительное улучшение распределения металла по толщине УВМ. Данное обстоятельство обуславливает необходимость рассмотрения свойств наиболее используемых марок УВМ с точки зрения формирования ПТЭ с распределенными свойствами, в частности $\kappa(x)$, $S_v(x)$ и пористости материала $\varepsilon(x)$.

Значения параметров УВМ – κ , S_v , ε – можно найти в работах В.К. Варенцова, А.А. Конкина, А.С. Фиалкова, И.Н. Ермоленко и других авторов [1, 24–28]. Основные характеристики некоторых УВМ представлены в таблице 1.

Необходимо заметить, что величина удельной реакционной поверхности УВМ может быть определена так называемыми весовым и электрохимическим методами [24, 25], между которыми существует значимая корреляционная связь [29]. Однако там же показано, что существенно более значимая связь наблюдается между значением удельной реакционной поверхности, радиусом углеграфитового волокна и пористостью УВМ. Исходя из этого, для определения удельной поверхности УВМ, для которых дан-

ные о S_v в литературных источниках отсутствуют, нами было использовано уравнение линейной регрессии с высоким коэффициентом корреляции [19]:

$$S_v = 3066,93 - 574,911r + 24,567\varepsilon.$$

Кроме того, при заполнении таблицы 1 было принято предположение о двукратном увеличении S_v при сжатии УВМ в два раза. Это предположение, по-видимому, реализуется для рассматриваемых материалов, поскольку все они имеют очень высокую пористость, и, следовательно, существенное «слипание» волокон при сжатии маловероятно.

Значение коэффициента пористости при сжатии УВМ легко пересчитать по формуле $\varepsilon = 1 - 2V_M/V$, где V_M – объем, занятый волокнами УВМ в единичном объеме V электрода; r – радиус волокна, при условии, что каждое отдельное волокно представляет собой цилиндр радиуса $r = 2(1 - \varepsilon)/S_v$.

Простейший визуальный анализ данных таблицы 1 показывает, что из УВМ различных марок могут быть скомпонованы ПТЭ с различными свойствами, например, с распределенными по толщине удельной электропроводностью $\kappa(x)$ или удельной реакцион-

Таблица 1. Свойства УВМ различных марок

№	Материал	r , мкм	S_v , см ⁻¹	κ , См/см	ε
1	ВНГ-50/ВНГ-50*	6,0	265/530	1,3/2,6	0,92/0,84
2	ВНГ-30/ВНГ-30*	5,5	160/320	0,90/0,33	0,96/0,92
3	ВИНН-250/ВИНН-250*	4,5	280/560	0,1/0,4	0,97/0,94
4	НТМ-200/НТМ-200*	5,0	216/432	0,07/0,4	0,96/0,92
5	НТМ-100/НТМ-100*	5,4	220/440	0,03/0,12	0,96/0,92
6	Мтилон/Мтилон*	5,1	270/540	0,13/0,5	0,94/0,88
7	ВВП-66-95/ ВВП-66-95*	4,7	255/510	0,006/0,05	0,96/0,92
8	ФРН/ФРН*	5,0	125/250	0,001/0,005	0,98/0,96
9	КНМ/КНМ*	6,1	160/320	0,009/0,03	0,98/0,96
10	ВИНН-150/ВИНН-150*	5,0	220/440	0,05/0,16	0,92/0,84
11	КСС/КСС*	4,5	501/1000	0,1/0,2	0,89/0,78
12	Углен/Углен*	5,1	240/480	0,05/0,13	0,95/0,90
13	Грален/Грален*	4,9	260/520	0,1/0,4	0,96/0,92
14	НТ-1/НТ-1*	6,2	165/330	0,001/0,02	0,90/0,80
15	НТ-2/НТ-2*	6,2	165/330	0,003/0,014	0,90/0,80
16	АНМ/ АНМ*	6,1	180/360	0,01/0,12	0,96/0,92
17	ТВШ/ТВШ*	4,6	780/1560	0,16/0,4	0,91/0,82
18	ТВШ/ТВШ*	5,0	220/440	0,45/1,5	0,85/0,70
19	ЛВИК-95/ЛВИК-95*	6,0	270/540	0,26/0,87	0,83/0,66
20	ЛГ-50/ЛГ-50*	3,8	150/300	0,02/0,09	0,76/0,52
21	ЛГ-30/ЛГ-30*	3,7	180/360	0,64/2,1	0,78/0,56
22	ЛГ-10/ЛГ-10*	3,4	170/340	0,44/1,4	0,77/0,54
23	Карбонакталон-ТК-24	3,5	1032/2064	0,41	0,87/0,74
24	КБН-24	3,5	285	0,61	0,87/0,74
25	Б-1	3,0	282	0,55	0,93/0,86
26	Б-2	3,0	537	0,016	0,90/0,80

* – материалы, полученные путем сжатия материала в свободном состоянии в два раза.

ной поверхностью $S_v(x)$ в виде линейных, параболических и других видов зависимостей. Возможность формирования таких ПТЭ способствует постановке и решению задач, направленных на получение композиционных материалов с заданными свойствами посредством их гальванической металлизации.

Еще одним способом получения углеграфитовых волокнистых катодов с распределенными свойствами по толщине ПТЭ, как уже было отмечено, является электрохимическая функционализация УВМ в различных электролитах, например, в растворах серной кислоты [8]. Такая обработка позволяет в некоторых случаях получать УВМ с заданными характеристиками, например, с распределенной удельной электропроводностью необходимого профиля.

Все перечисленные обстоятельства определяют актуальность и возможность развития методов математического моделирования, расчета и оптимизации процессов гальванической металлизации УВМ с целью определения условий, необходимых для создания композиционных и нанокомпозиционных материалов с требуемыми характеристиками.

Математическая модель

В наших ранее опубликованных работах [8, 17, 19, 23, 24, 30, 31] подробно рассмотрены методы моделирования электрохимических процессов в ПТЭ при различных технологических ситуациях, с учетом и без учета реакций, сопутствующих основному процессу извлечения металлов и их сплавов, таких как выделение газообразного водорода, кислородной электродной реакции, учет многостадийности процесса осаждения и пр. Математическая модель, представленная в данной работе, отличается от ранее полученных и опубликованных моделей тем, что в ней учтено распределение по толщине ПТЭ одновременно удельной электропроводности и удельной реакционной поверхности электрода. Поскольку вывод математической модели в заданных условиях принципиально не отличается от ранее опубликованных способов получения моделирующих уравнений, в настоящей публикации мы приводим результирующие уравнения, полученные путем преобразования основополагающей системы дифференциальных уравнений (1) с учетом допущений и упрощений, аналогичных уже использованным при разработке более ранних моделей.

Примем систему обозначений:

$$a = \frac{zF}{RT}; b = \frac{j_0}{zFK_m}; d = \frac{1}{vzF}; g = \frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G};$$

$$u_1 = d\kappa_T(x)/dx; u_2 = S_v(x);$$

$$y_1 = E(x); y_3 = C(x). \quad (2)$$

Система уравнений, моделирующая распределение электрохимического процесса по толщине x ПТЭ, может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= y_2 = f_1(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \frac{dy_2}{dx} &= \frac{-\kappa_G u_1(x)}{\kappa_T(\kappa_T + \kappa_G)} y_2 + u_2(x) \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) j_S(x) = \\ &= f_2(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \frac{dy_3}{dx} &= -\frac{u_2(x)}{vzF} J_S(x) = f_3(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \frac{dy_1}{dx}(0) &= \frac{I}{\kappa_T}; \quad \frac{dy_1}{dx}(L) = -\frac{I}{\kappa_G}; \quad y_3(0) = C_0; \\ J_S(x) &= j_0 \frac{e^{azF((E-\phi_R)/RT)} - e^{(a-1)zF(E-\phi_R)/RT}}{1 + j_0 e^{azF(E-\phi_R)/RT} / zFK_m C}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь S_v – удельная реакционная поверхность, J_S – плотность поляризующего тока по металлу; I – плотность габаритного тока, подаваемого на ПТЭ; L – толщина ПТЭ; C_0 – концентрация ионов металла в объеме подаваемого в ПТЭ электролита; κ_T и κ_G – удельная электропроводность твердой и жидкой фаз системы; ϕ_R , α , z – равновесный потенциал, коэффициент переноса и валентность разряжающегося иона электродной реакции, x – координата по толщине электрода. Размерности единиц физических величин соответствуют Международной системе единиц, СИ.

Метод решения

Метод и алгоритм интегрирования моделирующих уравнений

В наших работах [32, 33] была показана неустойчивость системы (3) как по начальным условиям, так и по правой части. Из этих доказанных утверждений следует, во-первых, ограниченная возможность применения конечно-разностных методов решения системы (3) и, во-вторых, необходимость контроля решения задачи численными методами. При решении конечно-разностными методами система обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) (3) преобразуется в громоздкую, плохо обусловленную систему нелинейных алгебраических уравнений, решение которой требует применения регуляризирующих вычислительных алгоритмов, что затруднительно при их численной реализации.

Система (3) представляет собой двухточечную краевую задачу, наиболее эффективным методом решения которой представляется метод «проб и оши-

бок», когда на первом этапе на левой границе интервала интегрирования системы задается некоторое недостающее начальное значение $y_1(0) = y_0$, в результате чего задача (3) преобразуется в классическую задачу Коши для системы ОДУ, для решения которой можно применять известные методы интегрирования, например, методы Рунге–Кутты и его модификации. После решения задачи Коши производится сравнение вычисленного значения $dy_1/dx(L) = y_1^0$ с заданным $dy_1/dx(L) = -I/\kappa_c$ и при их недостаточном соответствии производится корректировка значения y_0 по некоторому принятому вычислительному алгоритму (например, методом прямого поиска). Процесс поиска y_0 заканчивается при достижении заданной точности совпадения величин y_1^0 и $-I/\kappa_c$.

Для численной реализации описанного метода нами выполнены исследования по определению начального значения y_0 так, чтобы оно с определенной точностью аппроксимировало истинное, неизвестное значение $y_1(0)$. Посредством упрощения и преобразований системы (3), аналогично тому, как это сделано нами в [33], получено выражение:

$$y_1(0) \approx \frac{2}{\alpha a} \ln \left(\frac{\alpha a J}{2 \kappa_T^2 g S v j_0} \right). \quad (4)$$

Вычисленное $y_1(0)$ в качестве начального значения y_0 использовалось нами при реализации метода «проб и ошибок», что значительно сократило объем расчетов и повысило точность вычислений.

Многочисленные расчеты распределения электрохимических функций: потенциала электрода, плотности поляризующего тока, концентрации электроактивного вещества и других распределенных функций, — различными методами (Эйлера, Рунге–Кутты, Мерсона, Адамса) показали, что кривые, соответствующие функциям решения, претерпевают наибольшие изменения в точках, прилегающих к токоподводу и внешней границе объемно-пористого катода (рис. 2), что обусловило применение методов расчета, использующих сетки интегрирования с неравным распределением узлов: с более мелкими шагами у краев интервала интегрирования и более крупными в центральной части.

В результате численных экспериментов показано, что наиболее экономным методом с точки зрения количества вычислительных операций при достаточной точности решения можно считать метод Рунге–Кутты четвертого порядка на сетке интегрирования с правильно подобранной неравномерной сеткой узлов интегрирования.

Для численной реализации метода решения системы ОДУ (3) разработан программный комплекс на основе проблемно ориентированных вычислительных процедур [34], декомпозиция компонентов которого на независимые составляющие, выполнен-

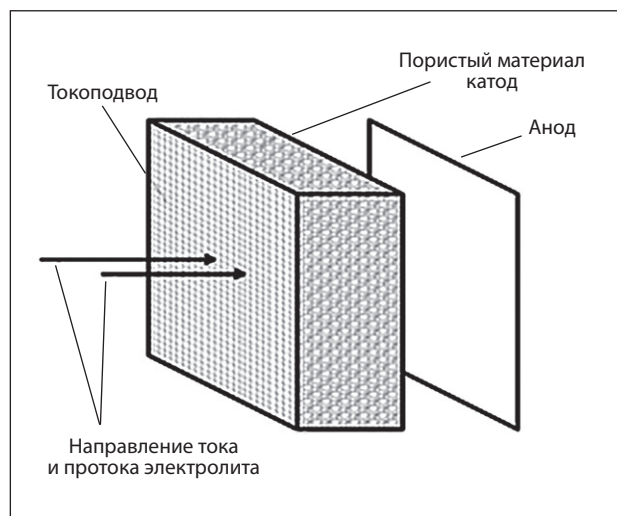


Рис. 2. Схематичное изображение ПТЭ при параллельных направлениях векторов тока, подаваемого на электрод и скорости потока электролита

ная на основе библиотеки параллельного программирования Parallel Programming Library, позволила существенно повысить быстродействие вычислений.

Методы решения задач оптимизации распределения процессов в ПТЭ

Для решения задачи по расчету оптимально распределенных значений удельной электропроводности $\kappa(x)$ и удельной реакционной поверхности $S_v(x)$ по толщине электрода x , обеспечивающих наилучшую равномерность распределения металлического покрытия УВМ, использовались два взаимодополняющих метода, каждый из которых как имеет самостоятельное значение, так и может служить приложением к другому:

1) Определение вида зависимостей и значений распределенных значений удельной электропроводности $\kappa(x)$ и удельной реакционной поверхности $S_v(x)$ от координаты электрода x при помощи классического принципа максимума Л.С. Понтрягина [19].

2) Расчет наилучших по критерию равномерности распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ в виде так называемого простого управления — в виде элементарных функций: постоянной, линейной, квадратичной форм и их комбинаций.

Для реализации первого метода осуществлена постановка задачи оптимизации в виде задачи оптимального математического управления — определен критерий оптимизации, построена система ОДУ, сопряженная с данной, и в соответствии с методом максимума Л.С. Понтрягина проведен анализ зависимости критерия оптимизации от вида зависимостей распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$, определены их оптимальные формы.

При реализации второго метода решения управляющие функции были представлены в виде параболических форм $\kappa(x) = c_1 + b_1x + a_1x^2$, $S_v(x) = c_2 + b_2x + a_2x^2$, неизвестные коэффициенты которых c_i , b_i , a_i , $i = 1, 2$ вычислялись при помощи сочетания методов покоординатного и градиентного спуска. Полученные зависимости при необходимости повышения точности решения задачи могут быть использованы в качестве начальных значений для вычислительных процедур решения по методу максимума Л.С. Понтрягина. Для реализации методов оптимизации написаны соответствующие компьютерные процедуры.

Исследование управляющих функций $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ при помощи классического принципа максимума Л.С. Понтрягина

Постановка задачи оптимизации распределения удельной электропроводности и удельной реакционной поверхности заключается в отыскании такой вектор-функции $u = (u_1, u_2)$, $u_1(x) = d\kappa_r(x)/dx$, $u_2(x) = S_v(x)$, которая бы удовлетворяла системе дифференциальных уравнений (2), (3) и доставляла минимум функционалу

$$\sigma(u) = \int_0^L \left(\frac{1}{L} - J_S(u_1(x), u_2(x), y_1(x), y_2(x), y_3(x)) \right)^2 dx. \quad (5)$$

Численные значения функционала (5) отражают равномерность распределения плотности тока по толщине ПТЭ, причем чем меньше эти значения, тем ближе распределенная плотность тока к своему среднему значению, а значит, и к абсолютно равномерному распределению на ПТЭ.

Согласно принципу максимума Л.С. Понтрягина, для того чтобы решение задачи (2), (3) $\{u_1(x), u_2(x), y_1(x), y_2(x), y_3(x)\}$ соответствовало оптимальному математическому управлению $\{u_1^*(x), u_2^*(x)\}$, минимизирующему функционал (5), необходимо существование решения системы дифференциальных уравнений (6), сопряженной системе (2), (3) относительно вновь вводимых функций $\varphi_0, \dots, \varphi_3$, сопряженных функциям $y_i(x)$, с определенными граничными условиями (6):

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_i}{dx} &= - \sum_{j=0}^3 \varphi_j \frac{\partial f_j}{\partial y_i}, \quad i = 0, \dots, 3; \\ \varphi_0(0) &= 1; \varphi_1(L) = \varphi_2(L) = \varphi_3(L) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

При этом система (2), (3) дополняется уравнением для функции $y_0(x)$, удовлетворяющей соотношениям:

$$\begin{aligned} \frac{dy_0}{dx} &= \left(\frac{1}{L} - J_S(x, u_1, u_2) \right)^2 = \\ &= f_0(y_0, y_1, y_2, y_3, u_1, u_2), \quad y_0(0) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Задача отыскания оптимального математического управления заключается в определении минимума функционала $\sigma(u)$ по вектору $u = (u_1, u_2)$:

$$\min \left[\sigma(u_1(x), u_2(x)) = \int_0^L \left(\frac{1}{L} - J_S(u_1(x), u_2(x), y_1(x), y_2(x), y_3(x)) \right)^2 dx \right]. \quad (8)$$

при ограничениях:

$$\begin{cases} \frac{dy_i}{dx} = f_i(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); & y_0(0) = 0; \\ \frac{dy_1}{dx}(0) = \frac{1}{\kappa_T}; \frac{dy_1}{dx}(L) = \frac{1}{\kappa_G}; & y_3(0) = C_0; \\ \frac{d\varphi_i}{dx} = - \sum_{j=0}^3 \varphi_j \frac{\partial f_j}{\partial y_i}; & \varphi_0(0) = 1; \\ \varphi_1(L) = \varphi_2(L) = \varphi_3(L) = 0; & i = 0, \dots, 3. \end{cases} \quad (9)$$

Вид функций $f_i(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2)$ определен соотношениями в уравнениях (3), (6):

$$f_0(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2) = \left(\frac{1}{L} - J_S(x, u_1, u_2) \right)^2;$$

$$f_1(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2) = y_2;$$

$$\begin{aligned} f_2(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2) &= \frac{-\kappa_G u_1(x)}{\kappa_T(\kappa_T + \kappa_G)} y_2 + \\ &+ u_2(x) \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) j_S(x); \end{aligned}$$

$$f_3(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2) = - \frac{u_2(x)}{vZF} j_S(x);$$

$$J_S(x) = j_0 \frac{e^{\alpha z F((y_1 - \Phi_R)/RT)} - e^{(\alpha - 1) z F(y_1 - \Phi_R)/RT}}{1 + j_0 e^{\alpha z F(y_1 - \Phi_R)/RT} / z F \kappa_m y_3}. \quad (10)$$

В системе дифференциальных уравнений (9) участвуют компоненты матрицы Якоби вектор-функции $f = (f_1, f_2, f_3, f_4, f_5): [\partial f_i / \partial y_i]$, вычисление которых не представляет большой сложности, однако аналитические выражения некоторых компонентов достаточно громоздки и в данной работе не приведены.

В решении задачи оптимального управления участвует так называемая функция Гамильтона, определяемая формулой

$$\begin{aligned} H(x, y_0(x), \dots, y_4(x), \varphi_0(x), \dots, \varphi_4(x), u) &= \\ &= \sum_0^3 \varphi_i(x, y_0, \dots, y_4, u_1, u_2) f_i(x, \varphi_0, \dots, \varphi_4, u). \end{aligned} \quad (11)$$

Для функции Гамильтона, согласно принципу максимума, оптимальное управление $(u_1^*(x), u_2^*(x))$

является стационарной точкой (в которой частные производные функции $H(u_1, u_2)$ обращаются в ноль).

Таким образом, решение задачи по определению оптимальных распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ с использованием принципа максимума сводится к минимизации функционала (11) при дифференциальных ограничениях (9). Приведем краткое описание алгоритма численной реализации принципа максимума для нашей задачи.

Предположим, что на k -й итерации определены значения управляющего вектора-функции $u^k(x) = u_{1,1}^k, u_{1,2}^k, \dots, u_{1,n}^k, u_{2,1}^k, u_{2,2}^k, \dots, u_{2,n}^k$. Здесь второе значение нижнего индекса соответствует координате x_j ($j = 1, n$) по толщине электрода; $(k+1)$ -я итерация производится по следующей схеме.

1) Последовательность $u_{1,1}^{k+1}, u_{1,2}^{k+1}, \dots, u_{1,n}^{k+1}, u_{2,1}^{k+1}, \dots, u_{2,n}^{k+1}$ рассчитывается по формуле:

$$Fu_{i,j}^{k+1} = u_{i,j}^k + \alpha \left(\frac{\partial H}{\partial u_i} \right)_j^k; \quad i = 1, 2; \quad j = 1, \dots, n, \quad (12)$$

где α — числовой параметр, значение которого выбирается из опыта вычислений, как правило, $\alpha \leq 1$. Вычисление вектора $(H(u_1, u_2)) = (\partial H / \partial u_1, \partial H / \partial u_2)$ возможно как аналитическим, при определенных упрощениях, так и численным способом.

2) После вычисления $u^{k+1}(x)$ решаем систему уравнений, состоящую из первой группы уравнений (9). Для интегрирования системы удобно использовать численный метод, основанный на методе Рунге–Кутты.

3) Определение функций y_i^{k+1} позволяет проинтегрировать вторую группу уравнений системы (9), в результате находим численные значения функций φ_i^{k+1} .

4) Вычисляем функционал $\sigma(u_1^{k+1}, u_2^{k+1})$ и сравниваем с $\sigma(u_1^k, u_2^k)$. Если выполняется условие $\sigma(u_1^{k+1}, u_2^{k+1}) \leq \sigma(u_1^k, u_2^k)$, то переходим к п. 5, в противном случае в формуле (12) уменьшаем значение α и повторяем расчет.

5) Используя найденные функции y_i^{k+1} и φ_i^{k+1} , вычисляем функцию H по формуле (11).

6) По выражению (12) находим u_1^{k+2}, u_2^{k+2} . Если значения этих функций во всех точках $x_j, j = 1, \dots, n$ по толщине электрода отличаются от значений u_1^{k+1}, u_2^{k+1} на величину, большую некоторой заданной, определяющей точность решения, вычислительный процесс продолжается по той же схеме, п. 1) – 6), в противном случае процесс решения заканчивается и за оптимальное управление принимается вектор-функция $u^* = (u_1^*(x), u_2^*(x)) = (u_1^{k+2}, u_2^{k+2})$.

Полученные в результате расчетов по схеме п. 1) – 6) производная от функции распределенной удельной электропроводности $u_1^*(x) = d\kappa_T(x)/dx$ и функция распределенной удельной поверхности $u_2^*(x) = S_v(x)$ определяют решение поставленной задачи оптимизации.

Необходимо заметить, что точные решения задачи оптимального управления по методу принципа максимума могут оказаться трудно реализуемыми при конструировании ПТЭ, например, из-за отсутствия соответствующего УВМ, составляющего объемно пористый катод, или из-за слишком сложного профиля оптимальной электропроводности, или удельной реакционной поверхности конструируемого ПТЭ. В этом случае полезным может оказаться решение задачи в виде так называемого простого управления, когда профили оптимизируемых управляющих воздействий представляют собой не слишком сложные элементарные кривые.

Очевидно, что точность и скорость решения задачи оптимизации с использованием принципа максимума Л.С. Понтрягина в большой мере определяется близостью к решению начальных значений управляющего воздействия u_1^0, u_2^0 .

Для решения задачи оптимизации в виде простого управления и для расчета начальных значений управляющих функций с последующим их использованием при реализации принципа максимума предложен метод, описанный ниже.

Метод расчета распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ в виде квадратичных форм

Представим управляющие функции в виде парабол $\kappa(x) = c_1 + b_1x + a_1x^2$, $S_v(x) = c_2 + b_2x + a_2x^2$ с изначально неизвестными коэффициентами $c_i, b_i, a_i, i = 1, 2$. Заметим, что такое представление $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ позволяет находить эффективное управление, кроме параболического, в виде возрастающих и убывающих линейных функций и в виде констант.

Предлагаемый алгоритм расчета эффективных коэффициентов $c_i, b_i, a_i, i = 1, 2$ состоит в следующем.

1. Определение начальных значений неизвестных коэффициентов. Методом перебора возможных и наиболее реалистичных вариантов значений неизвестных коэффициентов определяются начальные значения коэффициентов c_i, b_i, a_i . Дальнейшая вычислительная процедура заключается в последовательном отыскании каждого из наборов c_1, b_1, a_1 и c_2, b_2, a_2 на числовых сетках, у которых горизонтальная ось — координата по толщине катода, а вертикальная соответствует функциям $\kappa(x)$ или $S_v(x)$. Вершина искомой параболы помещается последовательно в каждую точку сетки и, соответственно значению c_i , вычисляются значения b_i, a_i .

2. Найденные значения c_i, b_i, a_i уточняются методом градиентного поиска по критерию наилучшей равномерности распределения плотности тока по толщине ПТЭ (8). При этом на каждом итерационном шаге градиентного поиска решается задача Коши для системы дифференциальных уравнений (2), (3) предложенным ранее численным методом

на основе метода Рунге–Кутты с адаптивным шагом интегрирования. Определение параболических функций $\kappa(x) = c_1 + b_1x + a_1x^2$ и $S_v(x) = c_2 + b_2x + a_2x^2$ осуществляется в следующем порядке.

- При заданной начальной функции $S_v(x)$ вычисляются оптимальные коэффициенты параболы $\kappa(x) = c_1 + b_1x + a_1x^2$.
- При найденной параболической форме $\kappa(x)$ вычисляются оптимальные коэффициенты параболы $S_v(x) = c_2 + b_2x + a_2x^2$.
- При найденной функции $S_v(x)$ уточняются оптимальные коэффициенты параболы $\kappa(x)$.
- Для новой найденной функции $\kappa(x)$ уточняются коэффициенты $S_v(x)$.
- В дальнейшем алгоритм вычислений производится по той же схеме до удовлетворения заданной точности.

Отметим, что описанная вычислительная схема, кроме своей относительной простоты в алгоритмизации, имеет еще одно существенное преимущество, состоящее в возможности определять все локальные минимумы целевой функции.

Пример расчета распределенных значений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ в виде квадратичных форм

Расчеты оптимально распределенных удельной электропроводности и реакционной поверхности $\kappa(x) = c_1 + b_1x + a_1x^2$ и $S_v(x) = c_2 + b_2x + a_2x^2$ проводились при значениях электрохимических параметров и констант, характерных для процесса электроосаждения меди на ПТЭ из сернокислого электролита состава (г/л): Cu – 0,16; H₂SO₄ – 25; (NH₄)₂SO₄ – 80 [8] на катоде ПТЭ толщиной 0,6 см, при плотности тока 150 А/м², при объемной скорости протока электролита 0,1 мл/(с·см²). При этом приняты следующие границы изменения электропроводности и реакционной поверхности: $0,1 \leq \kappa(x) \leq 0,6$ (См/см), $200 \leq S_v(x) \leq 300$ (см²/см³). Оптимальное квадратичное распределение функции $\kappa(x)$ найдено в виде параболы ветвями вверх с вершиной в центральной части электрода, а оптимальное распределение функции $S_v(x)$ при найденном распределении $\kappa(x)$ – параболы ветвями вниз. Показатель равномерности $(\max E(x))/(\min E(x)) = 1,18$. Для сравнения, для параболических распределений $\kappa(x)$ и $S_v(x)$ соответственно ветвями вниз и ветвями вверх $\max E(x))/(\min E(x)) = 1,22$, ветвями вверх и ветвями вниз $\max E(x))/(\min E(x)) = 1,20$, ветвями вниз и ветвями вниз $E(x))/(\min E(x)) = 1,44$. Известное наилучшее распределение $\kappa(x)$ и $S_v(x)$, найденное экспериментально [36], соответствует случаю, когда $\kappa_r(x)$ – возрастающая кривая в тех же пределах изменения, а $S_v(x)$ – парабола ветвями вниз в тех же пределах изменения, что свидетельствует о хорошем согласовании расчетных и экспериментальных результатов.

Исследование свойств управляющих функций $\kappa(x)$, $S_v(x)$ при помощи принципа максимума по модели (1), (2) с использованием естественных допущений и упрощений

Рассмотрим метод и анализ решения задачи по оптимизации распределения удельного сопротивления и удельной реакционной поверхности при реализации некоторых предположений относительно технологических характеристик процесса гальванической металлизации ПТЭ с целью равномерного покрытия металлом УВМ и связанных с такими предположениями упрощениях математической модели (2), (3) и формулировки задачи оптимального управления (2), (3), (5).

Во-первых, в силу того что покрытие металлом УВМ гальваническим способом осуществляется без использования больших значений подаваемого на ПТЭ электрического тока, можно предположить, что резкого изменения удельной электропроводности ПТЭ не происходит. Это означает, что величина $(d\kappa_r/dx)(x)$ во всех точках с координатой x по толщине каждого слоя электрода незначительна $((d\kappa_r/dx) \sim 0)$ и функцию $\kappa(x)$ можно считать кусочно-линейной формой, следовательно, первым слагаемым во втором уравнении системы (3) и первым слагаемым в третьем уравнении группы (10) можно пренебречь, что существенно упрощает математическую модель.

Во-вторых, в рассматриваемом случае можно считать незначительным падение концентрации ионов осаждаемого металла при прохождении единицы объема электролита через проточный электрод. В этом случае $(dC/dx)(x) \sim 0$ для всех x , что приводит к возможности не рассматривать в математической модели (3) третье уравнение $(dy_3/dx = -(u_2(x)/vzF)J_s(x) = f_3(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2) = 0)$.

Кроме того, допустим, что зависимость плотности поляризующего тока $J_s(x)$ от потенциала $E(x)$ можно аппроксимировать линейной формой и, следовательно, критерий оптимизации представим в виде:

$$F\sigma(u_1(x), u_2(x)) = \int_0^L abs \left(E_{cp} - E(u_1(x), u_2(x), y_1(x), y_2(x), y_3(x)) \right) dx. \quad (13)$$

За управляющее воздействие $u_1(x)$ в данном случае принята функция удельной электропроводности $\kappa(x)$: $u_1(x) = \kappa(x)$.

Сделанные предположения приводят к существенным упрощениям математической модели (2), (3), а следовательно, и системы (9), (10):

Предположим, что оптимальное управление $u_1(x)$, $u_2(x)$ найдено и распределение поляризующего тока $J_s(x)$ можно представить некоторой средней величиной, тогда система уравнений (9), (10) примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_0}{dx} = |E(x) - E_{cp}| = f_0(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \frac{dy_1}{dx} = y_2 = f_1(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \frac{dy_2}{dx} = u_2(x) \left(\frac{1}{u_1(x)} + \frac{1}{\kappa_G} \right) J_S(x) = f_2(y_1, y_2, y_3, u_1, u_2); \\ \varphi_0(x) = 1; \\ \frac{d\varphi_1}{dx} = \text{sign}(E - E_{cp}); \\ \frac{d\varphi_2}{dx} = -\varphi_1; \\ y_0(0) = 0; y_2(0) = \frac{1}{u_1(0)} I; \\ y_2(L) = \frac{1}{\kappa_G} I; \varphi_0(0) = 1; \\ \varphi_1(L) = \varphi_2(L) = 0. \\ J_S(x) = j_0 \frac{e^{\alpha z F((y_1 - \varphi_R)/RT) - e^{(\alpha - 1)z F(y_1 - \varphi_R)/RT}}}{1 + j_0 e^{\alpha z F(y_1 - \varphi_R)/RT} / z F \kappa_m C_0}. \end{array} \right. \quad (14)$$

Из системы (14) нетрудно получить решения $\varphi_1(x) = (x - L) \text{sign}(E - E_{cp})$, $\varphi_2(x) = 1/2(x - L)^2 \text{sign}(E - E_{cp})$ и выражение для функции Гамильтона для задачи (13), (14):

$$\begin{aligned} H(x, y_0(x), \dots, y_2(x), \varphi_0(x), \dots, \varphi_2(x), u_1, u_2) = \\ = \sum_0^2 \varphi_i(x, y_0, \dots, y_4, u_1, u_2) f_i(x, \varphi_0, \dots, \varphi_4, u) = \\ = -|E(x) - E_{cp}| + (x - L) \text{sign}(E - E_{cp}) y_2 + \\ + \frac{1}{2} (x - L)^2 \text{sign}(E - E_{cp}) u_2 \left(\frac{1}{u_1} + \frac{1}{\kappa_G} \right) J_S(x). \end{aligned} \quad (15)$$

Согласно принципу максимума, чем меньше численное значение функции Гамильтона на каждом шаге минимизации, тем ближе вектор управления к своему оптимальному значению. Анализ выражения (15) относительно зависимости функции Гамильтона от управляющих воздействий $u_1(x)$, $u_2(x)$ показывает, что значение $H(x, u_1, u_2)$ при $\text{sign}(E - E_{cp}) = 1$ (то есть когда $E - E_{cp} > 0$) будет тем меньше, чем меньше величина $u_2(x) = S_v(x)$ и больше $u_1(x) = \kappa(x)$. И наоборот, когда $E - E_{cp} < 0$ и $\text{sign}(E - E_{cp}) = -1$, значение $H(x, u_1, u_2)$ будет наименьшим при максимальных значениях $u_2(x) = S_v(x)$ и минимальных $u_1(x) = \kappa(x)$.

Из теории распределения электрохимического процесса в ПТЭ известно [31, 37], что при сравнимых значениях электропроводностей твердой (УВМ) и жидкой (электролита) распределение потенциала электрода по его толщине имеет «параболический» вид (U – образная кривая), так что $E - E_{cp} > 0$, величина $E - E_{cp}$ убывает на интервале $[0, x_{\min}]$ и возрастает на интервале $[x_{\min}, L]$, где $x_{\min}$ – точка минимума функции $E(x)$. Следовательно, лучшее, с точки зрения равномерности, распределение потенциала, плотности тока и металлического осадка на ПТЭ с распределенными по толщине электрода значениями удельной электропроводности и реакционной поверхности можно ожидать, когда ПТЭ состоит

из слоев УВМ с убывающей от 0 до точки $x_{\min}$ и возрастающей от $x_{\min}$ до L от слоя к слою величиной и, наоборот, возрастающей от 0 до точки $x_{\min}$ и убывающей от $x_{\min}$ до L функцией $S_v(x)$.

Такой вывод подтверждается расчетами показателя равномерности распределения потенциала для электрохимической системы, описанной выше, когда наилучшая равномерность наблюдается при распределении удельной электропроводности в виде убывающей линейной зависимости, а удельной реакционной поверхности – в виде возрастающей линейной формы, при этом показатель равномерности $\max E(x)/\min E(x) = 1,08$.

Определенный вид распределения функции $S_v(x)$ и функции $\kappa(x)$ полезно учитывать при конструировании ПТЭ с использованием в качестве материала катода углеграфитовых волокнистых материалов с распределенными удельной электропроводностью и удельной реакционной поверхностью.

Анализ вида функции Гамильтона позволяет выделить в качестве управляющей функции комплекс распределенных параметров, включающий в себя связанные функции $\kappa(x)$, $S_v(x)$, κ_G .

$$u = u_2 (1/u_1 + 1/\kappa_G). \quad (16)$$

Выделение управляющей функции в таком виде (16) может оказаться полезным при выборе последовательности катодных блоков «наборного» ПТЭ, составленного из УВМ различных марок с учетом выводов предыдущего абзаца, то есть когда $u(x)$ убывает от точки $x = 0$ до точки $x = x_{\min}$ и возрастает на интервале $[x_{\min}, L]$. Следует отметить, что при рассмотрении управляющей функции в виде (16) может возникнуть необходимость учета распределения функции $\kappa_G(x)$ – удельной электропроводности раствора электролита. Зависимость электропроводности жидкой фазы системы от координаты на электроде возможна при существенном падении концентрации осаждающихся ионов металла при прохождении электролита сквозь проточный трехмерный электрод, а также при интенсивном газообразовании, например, при электрохимическом образовании водорода [16, 38]. Математические модели, разработка которых производилась с учетом влияния выделения водорода на удельную электропроводность жидкой фазы электрохимической системы с ПТЭ, опубликованы, например, в работе [39]. В данной работе моделирование и расчет таких электрохимических систем не рассматривается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные в работе математические модели и методы расчета и оптимизации процессов гальванического покрытия углеродных волокнистых

материалов по толщине ПТЭ с катодами из УВМ с распределенными значениями удельной электропроводности и удельной реакционной поверхности направлены на правильный выбор УВМ и их сочетание при формировании ПТЭ с целью получения металлизированных УВМ с заданными свойствами, в частности, с наилучшей равномерностью распределения металлического осадка по толщине УВМ.

Математические модели и методы расчета удельной электропроводности и удельной реакционной поверхности УВМ, приведенные в данной работе, позволяют моделировать электрохимические процессы в ПТЭ в динамике при нестационарных состояниях электрода, вызванных изменением его свойств в процессе электролиза.

Построение замкнутых математических моделей электрохимических процессов в ПТЭ с электродами из УВМ с распределенными свойствами позволило осуществить постановку задач оптимизации процессов гальванической металлизации УВМ в различных формах, соответствующих определенным критериям и технологическим требованиям.

Показано, что при металлизации УВМ влияние распределенной удельной электропроводности и удельной реакционной поверхности взаимосвязаны, что свидетельствует о необходимости их совместного учета при решении задач моделирования и оптимизации процессов с использованием ПТЭ из углеродных волокнистых материалов.

При формулировке задачи оптимизации распределения процессов в ПТЭ за счет правильного выбора распределенной по толщине электрода электропроводности и реакционной поверхности был использован классический метод максимума Л.С. Понтрягина, его упрощенный аналог, основанный на естественных упрощениях и допущениях, а также методы прямого расчета наилучших значений искомых распределенных функций в виде теоретически обоснованных упрощенных форм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие развитые положения теории электроосаждения металлов на проточные трехмерные электроды из УВМ, методы математического моделирования и расчета распределения электрохимических процессов в ПТЭ позволяют осуществлять постановки и решать задачи оптимизации технологических параметров процессов металлизации УВМ с целью создания композиционных материалов с определенными свойствами.

В зависимости от технологических постановок задач гальванической металлизации углеграфитовых материалов возможен выбор математических моделей и методов решения задач по расчету режимов электроосаждения и элементов конструкции проточных трехмерных катодов из УВМ, а существующее разнообразие марок УВМ и современные методы предварительной функционализации поверхности углеграфитовых волокон электролизом в растворах соответствующих электролитов позволяют осуществлять реализацию найденных оптимальных условий электрохимических процессов при решении конкретных задач получения композиционных материалов с заданными технологическими параметрами.

В данной работе в качестве управляющих параметров процессов осаждения металлов в ПТЭ рассмотрены распределенные удельная электропроводность и удельная реакционная поверхность УВМ как материалов электродов в ПТЭ. В качестве дальнейшего развития математических моделей и оптимизации процессов в ПТЭ можно обозначить задачи по моделированию и определению оптимальных нестационарных гальванических и концентрационных режимов гальванопроцессов, а также способов и направлений подачи электролита и плотности габаритного тока в объем проточного трехмерного электрода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Фиалков А.С. *Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе*. М.: Аспект-Пресс, 1997.
2. Варенцов В.К., Белякова З.Т. Влияние технологических параметров на окисление цианид-роданид-ионов на оксидных анодах. *Цветные металлы*. 1984;2:95–97.
3. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом в водных растворах. *Электрохимия*. 2001;37(7):811–820.
4. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Регенерация кадмия и изменение свойств углеродного волокнистого электрода в процессе электролитической переработки аммонийных промывных растворов кадмирования. *Журнал прикладной химии*. 2007;80(2):242–248.
5. Варенцов В.К., Варенцова В.И., Батаев И.А., Серенко С.А. Синтез композита углеродный волокнистый материал — диоксид марганца для ионисторов электросорбцией $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Углерод: фундаментальные*

проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в т.ч. наноматериалы) и технологии их производства: 7 междунар. конференция. Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2010:64–65.

6. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз в растворах электролитов — эффективный способ модификации свойств углеродных волокнистых материалов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000;8(3):353–362.

7. Варенцов В.К. *Электрохимические процессы и аппаратура с объемно-пористыми проточными электродами для извлечения металлов из разбавленных растворов*. Дис. на соискание ученой степени доктора технических наук. Защищена 14.02.90, утв. 06.07.90. Свердловск, 1990. 452 с.

8. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Электролизеры и электрохимические процессы с проточными трехмерными углеродными электродами. Основы разработки, математическое моделирование, теоретические и экспериментальные исследования, промышленное освоение*. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства, 2025. ISBN 978-5-9282-1769-3.

9. Варенцов В.К., Кошев А.Н. Математическое моделирование электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1988;17:117–125.

10. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Сухов И.Ф., Кузина В.В. *Теоретические основы и моделирование электрохимических процессов в системах с проточными трехмерными электродами*. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства, 2014. ISBN 978-5-9282-1152-3.

11. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование, теория, эксперимент*. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства, 2020. ISBN 978-5-9282-1660-3.

12. Кошев А.Н., Глейзер Г.Н., Варенцов В.К. Математическая модель процесса электролиза на проточном объемно-пористом электроде при переменной электропроводности системы. *Электрохимия*. 1992;28(8):1270–1274.

13. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Чиркина М.А., Камбург В.Г. Математическое моделирование и теория распределения поляризации в электрохимических реакторах с проточными объемно-пористыми катодами. *Математическое моделирование*. 2011;23(8):110–126.

14. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Камбург В.Г. Математическое моделирование процесса электроосаждения металлов из многокомпонентных систем на проточные объемно-пористые электроды. *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1984;6:24–27.

15. Кошев А.Н., Кузина В.В. Моделирование и расчет концентрации электроактивного компонента в процессе электролиза. *Управление большими системами*. 2011;33:233–252.

16. Кошев А.Н., Глейзер Г.Н., Варенцов В.К. О влиянии газообразования в порах проточного объемно-пористого катода на электропроводность электролита. *Электрохимия*. 1992;28(8):1160–1170.

17. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Сухов И.Ф., Гвоздева И.Г. Процессы в пористом электроде в случае распределенной скорости потока электролита. *Математическое моделирование*. 2013;24(2):87–101.

18. Кузина В.В., Самченко С.В., Козлова И.В., Кошев А.Н. Математическое моделирование физико-химических процессов в пористых средах при решении задач создания наноконпозиционных материалов и влагонаполнения. *Нанотехнологии в строительстве*. 2023;15(4):298–309. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-4-298-309>. — EDN: HJIEDH.

19. Кошев А.Н., Кузина В.В. Распределенная реакционная поверхность углеграфитовых объемно пористых катодов как параметр оптимизации процесса металлизации композиционных и наноконпозиционных материалов. *Нанотехнологии в строительстве*. 2025;17(2):119–131. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2025-17-2-119-131>. — EDN: XWDYCA.

20. Newman J.S., Tiedemann W. Flow-through porous electrodes. *Adv. Electrochem. and Electrochemical Eng.* 1978;11:353–458.

21. Koshev A.N., Chirkina M.A., Varentsov V.K. Nonstationary mathematical models of the electrochemical processes in volumetric porous flow electrodes. *Russ. J. Electrochem.* 2007;43(11):1299–1304.

22. Кошев А.Н., Гвоздева И.Г., Кошев Н.А., Варенцов В.К. Расчет оптимальной электропроводности проточных объемно-пористых катодов. *Управление большими системами*. 2012;37:232–249.

23. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Сухов И.Ф. Расчет эффективного профиля электропроводности электрохимического реактора с проточными трехмерными электродами. *Теоретические основы химической технологии*. 2014;48(2):195.

24. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Углеродные волокнистые электроды: свойства, модификация, процессы и электролизеры. Математическое моделирование и оптимизация*. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства, 2021.

25. Варенцов В.К., Жеребилов А.Ф., Малей М.Д. Углеродные волокнистые материалы новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов. 1. Нетканые материалы. *Известия СО АН СССР. Сер. химических наук*. 1984;17(6):120–127.
26. Варенцов В.К. Возможности и перспективы электролиза в гидрометаллургии золота и серебра. *Химия, технология и анализ золота и серебра: тезисы докладов I Всесоюзного совещания*. Новосибирск, 1983:134.
27. Конкин А.А. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. М.: Химия, 1974.
28. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. *Элементосодержащие угольные волокнистые материалы*. Минск: Наука и техника, 1982.
29. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Глейзер Г.Н. К вопросу определения доступной электролизу поверхности пористого электрода. *Электрохимия*. 1992;28(9):1404.
30. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Чиркина М.А. Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009;45(4):441–448.
31. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., Кузина В.В. *Окислительно-восстановительные процессы на проточных трехмерных электродах. Математическое моделирование. Теория. Эксперимент*. Пенза: Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства, 2020.
32. Гвоздева И.Г., Кошев А.Н., Варенцов В.К., Кузина В.В. Проблемы устойчивости и разрешимости при математическом моделировании распределения электрохимического процесса в проточном трехмерном электроде. *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего*. 2021;Т.10;4(56):39–43.
33. Кошев А.Н., Варенцов В.К. Краевые условия для дифференциальных уравнений, описывающих электрохимические процессы в реакторах с проточными трехмерными электродами. *Математическое моделирование*. 2014;26(2):11–23.
34. Гвоздева И.Г., Кошев А.Н. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2025695790, 15.12.2025. Заявка № 2025694325 от 04.12.2025.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Авторы заявляют о том, что при подготовке статьи не использовались технологии генеративного искусственного интеллекта и технологии, основанные на искусственном интеллекте.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кошев Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28, Российская Федерация, koshev@pguas.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3057-4980>

Кузина Валентина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Информационно-вычислительных систем, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28, Российская Федерация, kuzina@pguas.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4511-7176>

ВКЛАД АВТОРОВ

Кошев А.Н. – научное руководство, постановка задачи математического моделирования, развитие методологии моделирования, участие в разработке и реализации компьютерных программ, написание исходного текста, итоговые выводы.

Кузина В.В. – математическое моделирование, разработка компьютерных программ, проведение расчетов, доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.05.2026; одобрена после рецензирования 10.08.2026; принята к публикации 17.08.2026.