

Т.В. Борцой

## ОЦЕНКА РАССРЕДОТОЧЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАДКА

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [bortzoi\\_tudor@yahoo.com](mailto:bortzoi_tudor@yahoo.com)*

Сложность и многообразие факторов, влияющих на процесс формирования электрохимических композиционных и других осадков, обуславливают необходимость практического исследования взаимосвязи между параметрами электрохимической системы и характеристиками осадка. Одним из методологических приемов исследования процесса формирования электрохимических осадков (ЭО) является оценка его рассредоточенных параметров (РП) [1–4 и др.].

Отметим, что к РП относятся показатели, у которых возникают производные, по крайней мере, по одной из координат, а возможно, и по всем трем.

В настоящее время для исследования различных уровней электрохимических объектов в электрохимии используются многочисленные принципы, методы, способы и устройства [1–13 др.], характеризующиеся различными методологическими приемами оценки РП. Однако методы оценки РП не рассматриваются как единая теория исследования с внутренней связью между различными частями, ее составляющими (в особенности применительно к процессам электроосаждения).

Поэтому возникают определенные сложности в расширении возможностей описания, прогнозирования и управления процессом формирования ЭО, а также совершенствования и развития методов, способов и устройств оценки РП [14 и др.] на различных уровнях электрохимических объектов.

Дальнейшее развитие и расширение теоретических и экспериментальных исследований процесса формирования ЭО, по нашему мнению, можно осуществить на основе единой теоретической системы оценки РП, которой присущи внутренние связи между общим и частным, единичным и целым.

Следует отметить, что в некоторых областях науки *оценку РП* рассматривают как предмет исследования и изучают с применением отдельных вспомогательных (межпредметных) дисциплин [15–17 и др.], например статистической физики [15], биометрии [16], эконометрии [17].

Теоретическую систему исследования ЭО можно формировать на основе разработанных нами [1–7] и другими исследователями [8–13 и др.] уровней электрохимических объектов, принципов, методов, способов и устройств оценки РП.

Таким образом, для исследования ЭО наиболее приемлема система, характеризующаяся *методологическим приемом оценки РП*, который может играть роль связующего признака (звена) для единиц ее составных элементов, представляющих уровни электрохимических объектов, принципы, методы, способы, устройства и являющихся частными признаками системы.

Рассмотрим более подробно общие и частные признаки электрохимической системы оценки РП и ее элементов (см. рис. 1).

*Уровни* исследования электрохимических объектов – это *частные признаки* определенного количества единиц системы, например макро- и микропрофиль электрода [1, 4, 8–10 и др.], микро- и наноразмер состав осадка [2, 3, 8, 11, 12], уровень раздела фаз [13] и др. Они также являются общими признаками для определенного количества единиц системы, представляющих собой принципы, методы, способы и устройства для оценки РП.

Таким образом, *уровни электрохимического объекта* играют роль подсистем и являются составляющими элементами (единицами) электрохимической системы исследования. Кроме этого, каждый уровень исследования электрохимического объекта может характеризоваться, по крайней

мере, двумя признаками подсистем. Один из них отражает *принципы сравнения значений РП*, а другой характеризует *способы формирования заданных распределений значений РП*.

Например, сравнение значений РП может осуществляться по принципам сравнения средних величин [2, 3, 8–13], относительных величин [8–13], относительных отклонений значений [1, 4], взаимных распределений значений [2, 3, 8, 9] и другим. Значения РП определенного уровня исследования могут формироваться путем их направленного распределения [5–10], экстремального распределения [9, 10] или иными вариантами.

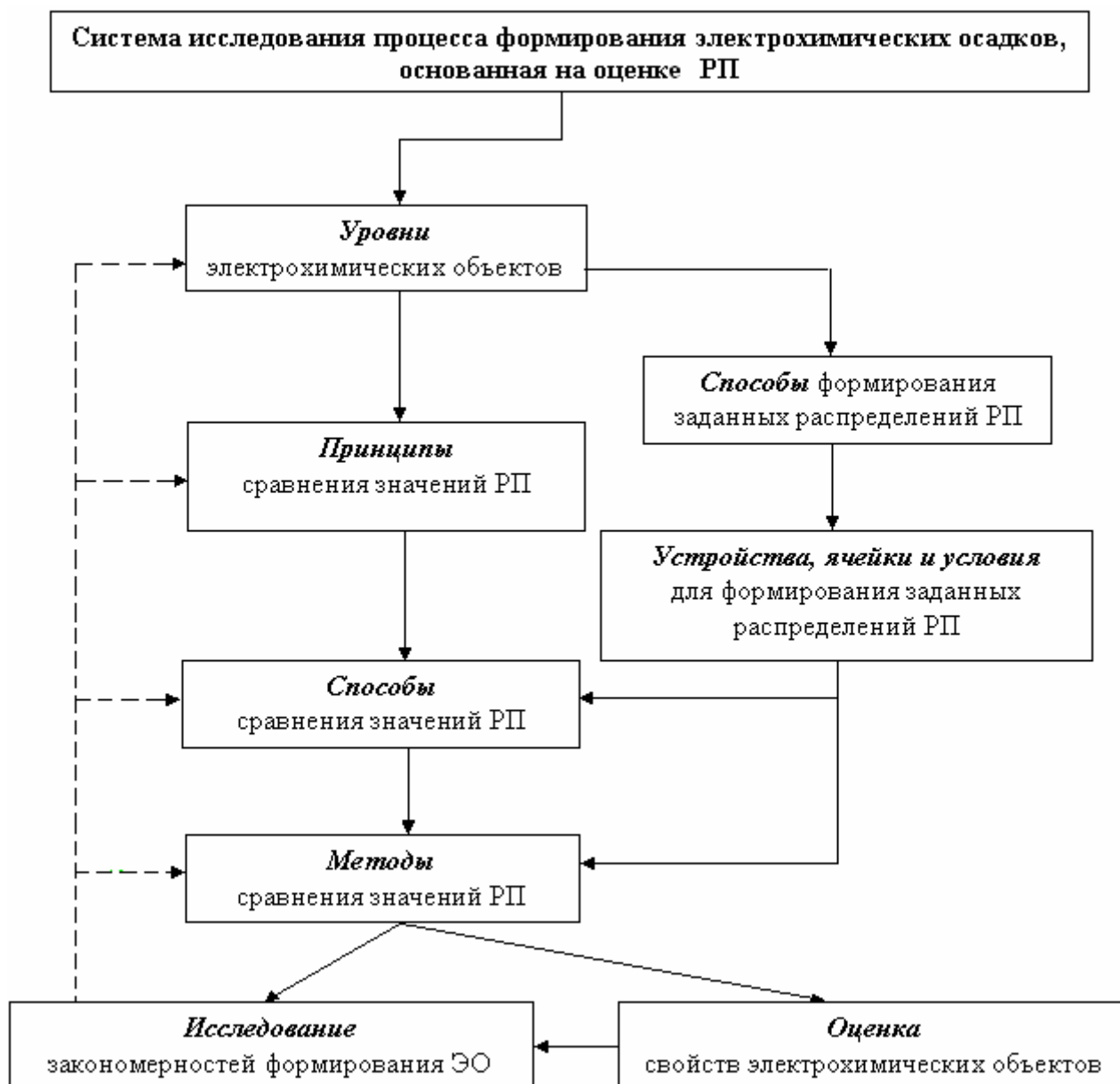


Рис. 1. Структурная схема системы исследования процесса формирования электрохимического осадка, основанная на оценке рассредоточенных параметров

Отметим, что как элемент системы категория «принцип» подразумевает основу действий над значениями РП ЭО для их сравнения.

*Способы сравнения значений РП* являются частными признаками для подсистемы *принципов сравнения значений*. Одновременно они являются и общими признаками для определенного количества методов оценки РП. Таким образом, *способы сравнения значений РП* играют роль подсистемы для принципов сравнения. Например, на основе относительных отклонений  $t_i$  и  $\delta_j$  разработаны способы количественного сравнения значений РП на макроуровне (макропрофиле), выраженные в показателях  $A_B$ ,  $C_B$ ,  $E_B$  и  $H_B$ . Способы качественного сравнения значений РП на макроуровне сфор-

мированы на основе относительных величин электрода (которые характеризуются определенными отношениями между отклонениями  $t_i$  и  $\delta_j$ ), выраженных показателями  $B_B, D_B, F_B, G_B$  [1, 4].

*Способы формирования заданного распределения значений РП* являются частными признаками подсистем уровней исследования. Одновременно они являются и общими признаками для определенного количества устройств, ячеек и условий электролиза. Таким образом, *способы формирования заданного распределения значений РП* играют роль подсистем. Например, элементами (единицами) подсистемы служат устройства для формирования направленного распределения значений РП ЭО [1, 4], ячейки и условия электролиза для сравнительной оценки микро- и макрорассеивающей способности электролитов [1, 4] и др.

Первичными элементами системы или ее базовыми единицами являются *методы оценки РП*, на основе которых можно исследовать свойства электрохимических объектов и закономерности процесса формирования ЭО.

В результате *исследования закономерностей формирования ЭО* можно выявить новые уровни, разработать новые принципы, способы, методы и устройства для оценки РП и перейти на новые ступени и варианты исследования закономерностей их формирования.

Следовательно, электрохимическая система оценки РП обладает способностью *расширяться, развиваться и переходить на новые ступени* исследования ЭО. Кроме этого, ей свойственны функции более глубокого и широкого описания процесса формирования и прогнозирования их свойств [1–4].

Анализом структурной схемы электрохимической системы оценки РП можно установить, что *ее отличительной особенностью и преимуществом* является возможность изучения закономерностей процесса формирования ЭО на различных уровнях электрохимических объектов с применением законов, методов, способов и устройств, заимствованных из электрохимии, математики, математической статистики, а также из других областей знаний. В связи с этим на ее основе можно систематизировать и извлечь необходимую информацию для выдвижения, подтверждения, усовершенствования некоторых областей познания и электрохимических теорий.

Свойства, область возможного применения и значимость теоретической структуры системы можно выявить на основе анализа, например, одной из наиболее общих ее подсистем – уровня макропрофиля электрода. На этом уровне принято сравнивать значения РП в основном по принципу сравнения относительных величин [8–13].

Однако более эффективно это возможно осуществить с использованием разработанных нами принципов сравнения относительных отклонений, определяющих количественные и качественные характеристики способов сравнения РП [1, 4].

Данные способы основываются на сравнении значений относительных отклонений  $t_i$  и  $\delta_j$  одного РП с соответствующими величинами других РП или определении долей геометрических размеров участков электрода с определенными отношениями между ними [1, 4].

На основе описанных способов сравнения РП нами был разработан ряд методов оценки связи между РП, в том числе  $A_B, A'_B, B_B, B'_B, C_B, C'_B, D_B, D'_B, E_B, F_B, H_B, G_B, \gamma_B, \eta_B$ , которые позволяют исследовать с высокой степенью достоверности различные стороны процесса формирования гальванических осадков [1, 4].

Макроуровень, являющийся одной из категорий системы исследования ЭО, характеризуется также способами формирования заданных распределений значений РП, например направленных.

При изучении процессов формирования направленного распределения значений РП группой исследователей разработан ряд устройств, ячеек и условий получения покрытий [5–10].

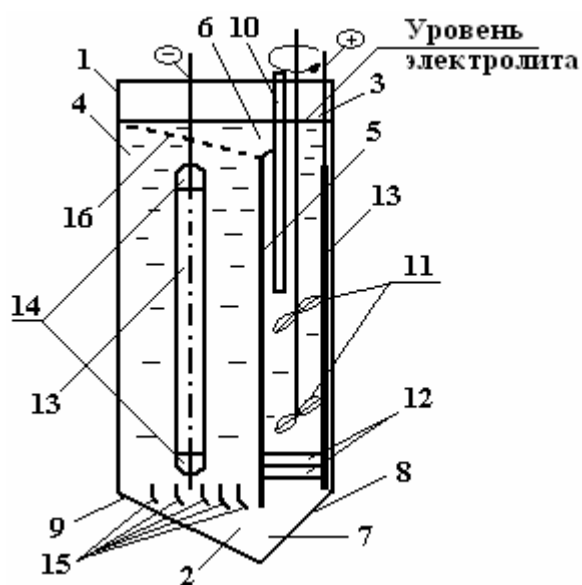
Например, разработаны новые типы устройств (рис. 2, а, б, в) – открытый электролизер с разделенными вертикальной перегородкой катодным и анодным пространствами [5–7]. Перегородка образует с уровнем электролита и дном электролизера горизонтальные соединительные пространства.

В таких устройствах имеется возможность размещать электроды в различных зонах электролизера, а также изменять их положение относительно друг друга и разделяющей перегородки, что позволяет расширить варианты исследования процесса формирования электрохимических композиционных материалов (ЭКМ).

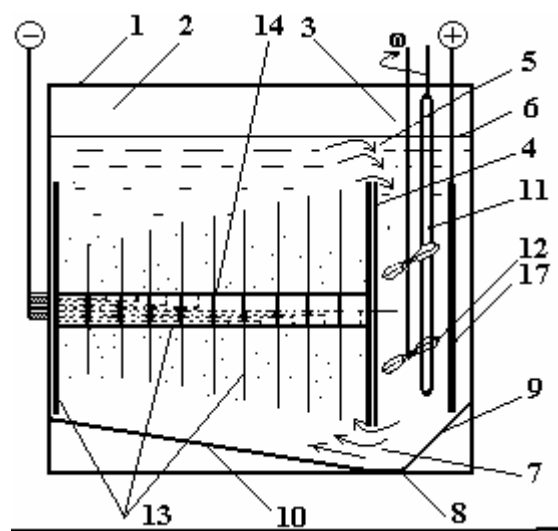
С целью получения ЭКМ и экспериментальной проверки способов формирования направленных распределений значений РП было разработано устройство (см. рис. 2, а) [5, 6], состоящее из вертикального катода, открытого электролизера (1) с дном (2), анодным (3) и катодным пространствами (4). Пространства частично разделены между собой перегородкой (5), которая образует щели с уров-

нем электролита (6) и дном электролизера (7). Перегородка (5) служит для создания условий формирования направленных распределений РП ЭКМ. Устройство позволяет изучать разделяющиеся восходящие и нисходящие потоки электролита-суспензии. Для более равномерного распределения гидродинамических потоков в катодном пространстве дно электролизера (2) изготовлено в форме эксцентричного бункера с малой стенкой (8) под анодным пространством (3) и с большой стенкой (9) под катодным пространством (4). В анодном пространстве (3) устанавливаются элементы термостатирования (10), механизм прокачивания электролита-суспензии (11) и элементы (12) для равномерного распределения потока по ширине ячейки. В пространстве (4) устанавливаются катод (13), элементы (14) для стабилизации потока в прикатодной области и элементы (15) и (16) для выравнивания потока в катодном пространстве, состоящие соответственно из направляющих лопаток и сетки.

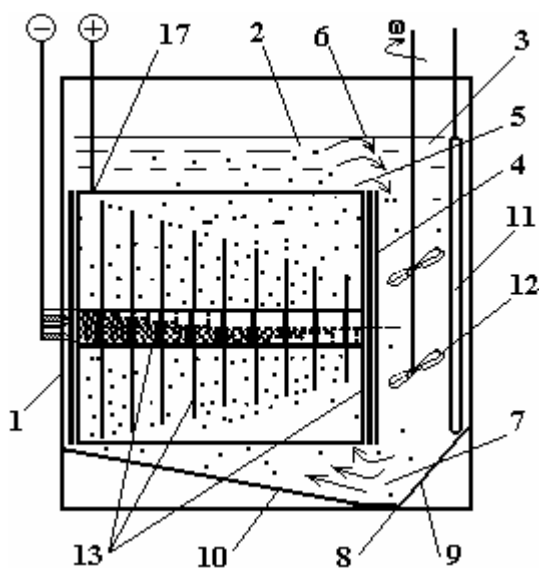
Описанное устройство работает следующим образом. Механизмом (11) формируется поток электролита, который циркулирует через анодное (3) и катодное (4) пространства. В нижней части анодного пространства поток равномерно распределяется элементами (12) по ширине нижней части катодного пространства (3). Из нижней части катодного пространства (3) поток электролита-суспензии равномерно и однородно распределяется в катодном пространстве при помощи направляющих лопаток (15) и решетки (16).



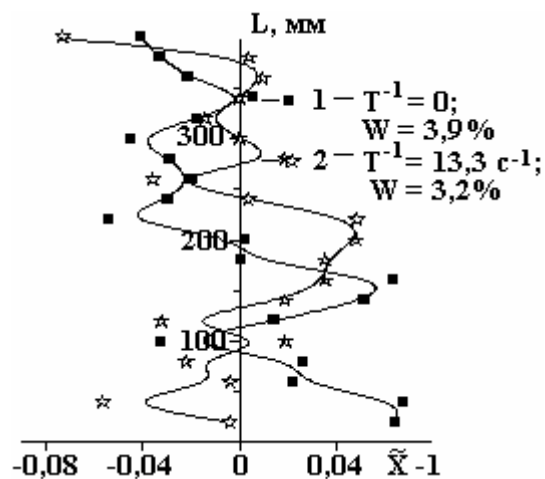
a



б



в



1 -  $DF = 0$ ;  $pH = 1,5$ ;  $i_k = 40 A/\partial m^2$ ;  $T = 50^\circ C$ ;  
 2 -  $DF = 0$ ;  $pH = 1,5$ ;  $i_k = 20 A/\partial m^2$ ;  $T = 50^\circ C$

г

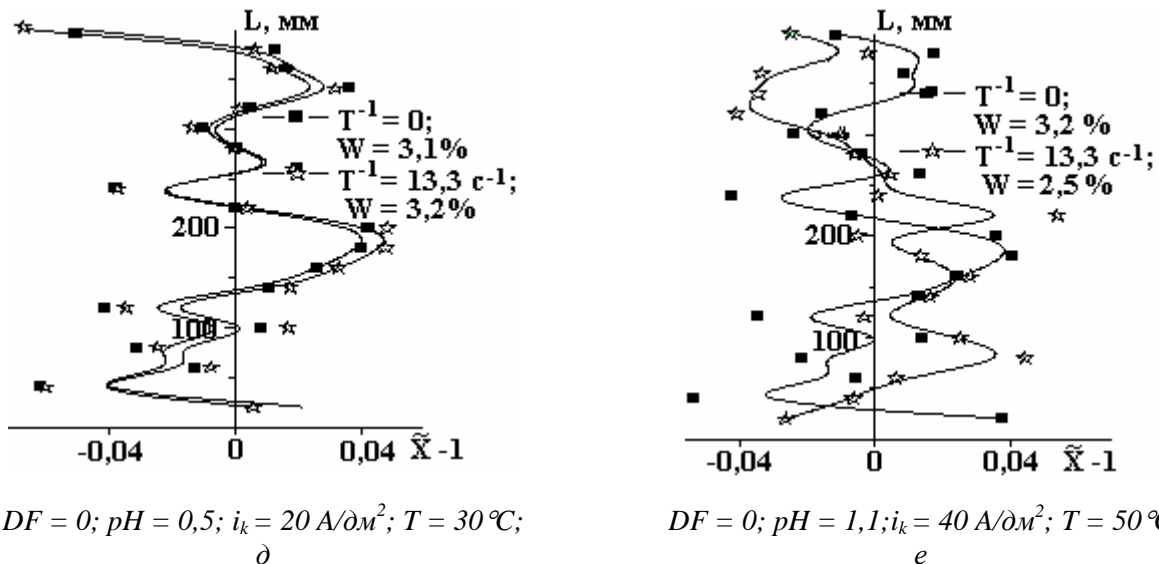


Рис. 2. Устройства (а), (б) и (в) для исследования ЭКМ и распределения в ячейке (а) и по длине катода относительных величин  $\tilde{x}$  для осадка железа (з), (д) и (е)

Оценка достоинств технического решения одного из устройств, представленного на рис. 1,а и позволяющего усовершенствовать методы исследования ЭКМ, осуществлена по результатам экспериментов, полученных при различных условиях электролиза путем определения влияния скорости потока, равномерности распределения частиц ДФ в электролите и степени распределения количества железного осадка на катодной поверхности.

Представленные экспериментальные данные (см. рис. 2,з,д и е) показывают влияние режимов процесса железнения на распределение объема осадка по длине катода, интенсивность перемешивания электролита  $T^{-1}$  и коэффициент вариации  $W$  количества осадка железа. Коэффициент вариации для данных условий опытов рассчитан по формуле [15]:

$$W = (s_x / \bar{x}) \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $s_x$  – среднее квадратичное отклонение статистической совокупности  $X$ ;  $\bar{x}$  – среднее значение статистической совокупности  $X$ .

Для более наглядной оценки результатов экспериментов значения распределяемых объемов на рис. 2, з,д и е представлены в относительных величинах  $\tilde{x}_i - 1$ , где  $\tilde{x}_i = x_i / \bar{x}$ . Кривая 1 представляет распределение железного осадка в условиях перемешивания электролита, а 2 – без перемешивания.

Как видно из результатов эксперимента (см. рис. 2,з,д и е), независимо от гидродинамического режима и условий электролиза, равномерность распределения объема железа по длине катода (400 мм) не превышает  $W_m = 2,5 - 3,9\%$  и подтверждает более высокую равномерность в сравнении с известными аналогичными устройствами.

Для изучения влияния гидродинамических режимов, направленности и скорости потока, силовых и концентрационных полей и других факторов было использовано разработанное устройство [7] (см. рис. 2,б и в) с горизонтальным катодом. Оно отличается от ранее описанного тем, что разделяющая перегородка (4), катод (14) пластины (13) образуют катодный блок (см. рис. 2,б).

Такая гидродинамическая система позволяет перераспределять и управлять потоком электролита к каждой секции катода путем формирования в их области одинаковых (см. рис. 2,б) или различных (см. рис. 2,в) скоростей потока. При необходимости исследования влияний гидродинамического режима или конструктивных особенностей электролизера на процесс формирования осадка анод может быть установлен и в пространстве катодного блока.

Таким образом, представленные устройства позволяют формировать на макроуровне (макропрофиле) электрода условия для направленного распределения значений основных показателей процесса осаждения ЭО, например для первичных и вторичных распределений плотности тока, скорости потоков, количества дисперсной фазы и др.

Область действия и возможности применимости системы оценки РП можно выявить анализом общности ее составных элементов с элементами аналогичных исследовательских систем других областей знания. Например, ее методы могут быть охарактеризованы как минимум тремя ступенями общности.

К наиболее общим методам, относящимся к широкому множеству методов исследования РП, можно отнести методы исследования связи РП на макроуровне ( $A_B, B_B, C_B, D_B, E_B, F_B, H_B, G_B, \gamma_B, \eta_B$  [1],  $A'_B, B'_B, C'_B, D'_B$  [4] и др.). Эти методы основываются на общих статистических законах и включают такие категории, как статистические единицы, совокупность, комплекс, отклонение, относительные параметры и др.

К методам средней степени общности, называемым иногда «методами среднего радиуса действия» и относящимся к небольшому подмножеству задач различных областей, можно отнести методы исследования РП на микроуровне ( $\bar{S}, \bar{S}, S_B, N_S, \bar{p}_V, V_B, N_k$  [2, 3] и др.), так как они применимы для исследования РП для многих классов периодических сред.

К самой низкой степени общности, касающейся решения узкого класса задач, можно отнести методы формирования условий для сравнительных исследований РП на макро- и микроуровне, применяемые для оценки рассеивающей способности электролита и других свойств электрохимических объектов [8, 9 и др.].

Таким образом, на основе предложенной системы оценки РП можно исследовать степень влияния различных факторов электролиза на *закономерности процесса формирования ЭКМ* путем оценки взаимосвязи между РП, а также выявить *свойства некоторых объектов электрохимической системы*, например электролизеров, макро- и микрорассеивающей способности электролита, или формировать функциональный состав ЭО и др.

#### **Выводы**

1. Система, созданная с целью исследования процесса формирования электрохимических осадков и основанная на методологических приемах оценки рассредоточенных параметров, представляет собой единое целое и характеризуется внутренними связями.

2. Элементами системы, представляющей общие и частные признаки, являются уровни электрохимических объектов, принципы, способы, методы и устройства для оценки рассредоточенных параметров. Они характеризуются высокой общностью с элементами аналогичных систем исследований из других областей знаний.

3. Важной особенностью и преимуществом представленной системы исследования является возможность изучения закономерностей процесса формирования электрохимических осадков на различных уровнях электрохимических объектов с применением методов, способов и устройств оценки рассредоточенных параметров, заимствованных из электрохимии, а также других областей знаний.

4. Система раскрывает возможности дальнейшего *развития, расширения, углубления и перехода на новые ступени* совершенствования теоретических и экспериментальных исследований электрохимического осадка, повышая тем самым уровень точности и достоверность полученных результатов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Борцой Т. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С. 24–36.
2. Борцой Т. Структурная оценка электрохимических композиционных материалов // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 20–23.
3. Борцой Т. Характеристики распределения дисперсной фазы в электрохимической композиции // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 10–14.
4. Борцой Т. Возможности развития статистических методов оценки рассредоточенных параметров электрохимических осадков на макроуровне // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 67–74.
5. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale. B.I. MD, №1674. BOPI №5/2001.
6. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale. B.I. 2530 MD, BOPI № 8/2004.
7. Borțoi T. Celulă pentru determinarea capacității de repartiție a electrolitului. B.I. 2778 MD, BOPI №5/2005.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.

9. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч.1. Под ред. проф. докт. техн. наук В.И. Лайнера. М.: Металлургия, 1972.
10. Бобанова Ж.И., Ющенко, С.П., Яковец И.В., Яхова Е.Ф., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хула с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 1–15.
11. Dikusar A., Globa P., Redkozubova O., Sidelnikjva D., Sirbu L., Vieru V., Tiginyanu I. Kinetics of Metal Deposition in the Process of Electro less Fabrication of Porous InP-Cu Nanocomposite. *Electrochemic and Solid State Lett* 8(3) 2005. P. 51–53.
12. Дикусар А.И., Глоба П.Г., Редкозубова О.О., Сидельникова С.П., Сырбу Л., Тигиняну И.М. Кинетика металлизации и рассеивающая способность электролитов при получении нанокompозитов на основе  $A^{III}B^V$  // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 4–9.
13. Точицкий Т.А., Федосюк В.М., Касютич О. И. О механизме формирования структуры и внутренних напряжений в мультислойных Co/Cu-пленках // Электродимия. 1996. 32. № 6. С. 769–773.
14. Mihai N. *Introducere în filozofia și metodologia științei*. ARC, Chișinău. 1996, 160 p.
15. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
16. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высш.шк., 1990. 352 с.
17. Zaman C. *Econometria / Pro Democrația*. 1998. 300 p.

Поступила 23.07.07

### Summary

In work the system created with the purpose of research of process of formation of electrochemical deposits and based on methodological receptions of an estimation of dispersed parameters is submitted, represents a single whole and is characterized by internal communications{connections}. It is established, that by elements of the system representing the general{common} and private{individual} attributes, are: levels of electrochemical objects, principles, ways, methods and devices for an estimation of the dispersed parameters. They are characterized by a high generality with elements of similar systems of researches from other fields of knowledge. The important feature and advantage of the submitted system of research is the opportunity of studying of laws of process of formation of electrochemical deposits, at various levels of electrochemical objects, with application of methods, ways and devices of an estimation of the dispersed parameters borrowed from electrochemistry, and also other fields of knowledge. The system opens opportunities of the further *development, expansion, a deepening and transition to new steps* of perfection theoretical and experimental researches of an electrochemical deposit, raising thus a level of accuracy and reliability of the received results.

---