

ОСОБЕННОСТИ МАКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА СРАВНЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ

Институт прикладной физики АН РМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD 2028, Республика Молдова, bortzoi_tudor@yahoo.com

Функциональные свойства многокомпонентных электрохимических осадков во многом зависят от однородности распределения их состава на катодной поверхности. Например, для композиционных осадков показателем функционального состава является концентрация дисперсной фазы (ДФ) [1, 2 и др.]. Однако для контроля и прогнозирования на макроскопическом уровне распределения функционального состава многокомпонентного осадка возникает необходимость во всестороннем исследовании процесса их формирования в зависимости от многочисленных влияющих факторов. Последние характеризуются в основном рассредоточенными параметрами (РП) объектов электрохимической системы.

В связи с этим одно из направлений макроскопического исследования процесса формирования многокомпонентных электрохимических осадков основывается на оценке взаимного распределения РП электрохимических объектов [3–7 и др.].

Отметим, что под словом «электрохимический объект» обозначаем то, что изучается или может быть изучено, на что направлено внимание исследователя (например, физико-химические свойства осадка или процесс формирования его состава). К РП отнесем параметры электрохимических объектов, у которых возникают производные, по крайней мере, по одной из координат, а возможно, и по всем трем (например, распределение потенциала, плотности тока, количество или состав осадка).

Исследование процесса формирования многокомпонентных осадков на основе РП имеет большое практическое и теоретическое значение, так как оно позволяет прогнозировать и осуществлять надежный контроль над условиями электролиза и функциональных свойств осадков. В основе данного направления исследования лежат такие понятия, как принципы сравнения характеристик совокупностей измерений РП, способы их сравнения и методы оценки связи между РП [6, 7].

Под категорией *принцип* подразумеваем основу сравнения значений РП для выявления отличительных признаков связи между совокупностями их измерений (например, средние или относительные характеристики совокупностей РП, отклонения от средних величин совокупности и др. [3–7]).

Под категорией *способ* имеем в виду сравнения значений или характеристик совокупностей РП для выделения какого-либо отличительного признака связи (например, делением, умножением и др. [3, 6, 7]).

Под категорией *метод* подразумеваем тип количественной меры отношений между значениями или характеристиками РП для оценки выделенного отличительного признака (например, оценка значений однознаковых отношений, отношений абсолютных значений, однознаковые отношения и др. [3, 6, 7]).

Так, для оценки взаимосвязи между закономерностями распределения РП на макроуровне электрода некоторые методы данного направления основаны на принципе сравнения относительных отклонений t_i , рассчитанных от средней величины совокупности изменения значений РП на макроуровне [3, 6 и 7].

Относительное отклонение (ОО) t_i РП представляет собой разницу между единицей значения x_i и средней величиной \bar{x} совокупности измерений, отнесенной к средней квадратичной величине этой разницы, или

$$t_i(X) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}, \quad (1)$$

где x_i – значение i -го измерения РП X ; $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ – среднее значение совокупности n измерений

РП X ; $s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{x}]^2}{n-1}}$ – среднеквадратичное отклонение в совокупности измерений РП X .

Принцип сравнения ОО t_i позволяет численно устанавливать связь между закономерностями распределения РП на макроскопическом уровне путем сравнения характеристик их совокупностей различными способами и методами оценки. В работах [3, 6 и 7] для оценки связи между РП способом деления ОО РП $X_1 \dots X_k$ (например, $t_i(X_1)/t_i(X_{2..k})$) предложены методы количественного сравнения значений ОО (больше, меньше), а способом умножения (например, $t_i(X_1) \times t_i(X_{2..k})$) – методы количественного сравнения знаков ОО (совпадения, несовпадения).

Методы сравнения значений ОО выражаются показателями A_B и $|A|_B$, которые определяются выражениями:

$$A_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n C_i / \sum_{i=1}^n |C|_i; \quad (2)$$

$$|A|_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n C'_i / \sum_{i=1}^n |C'|_i, \quad (3)$$

где $|C|_i$ и $|C'|_i$ – общие объемы отношений между ОО совокупностей РП $X_1 \dots X_k$ соответственно для A_B и $|A|_B$, которые представлены выражениями:

$$|C|_i = \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right|; \quad (4)$$

$$|C'|_i = \left| \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} \right| - 1 \right| + \left| \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} \right| - 1 \right| + \dots + \left| \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} \right| - 1 \right|, \quad (5)$$

где C_i и C'_i – разница значений ОО совокупностей РП $X_1 \dots X_k$ соответственно для A_B и $|A|_B$, представленные выражениями:

$$C_i = \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right), \quad (6)$$

$$C'_i = \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} \right| - 1 \right); \quad (7)$$

$t_i(X_1)/t_i(X_{2..k})$ – основной признак способа деления; $\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2..k})} - 1$ и $\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2..k})} \right| - 1$ – основные при-

знаки метода сравнения значений ОО для показателя A_B , представляющие собой разницу отношения соответственно ОО i -й единицы РП X_1 с i -ми единицами ОО совокупностей параметров $X_2 \dots X_k$ и единицы, а также разницу абсолютной величины отношения ОО и единицы.

$\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2..k})} - 1 \right|$ и $\left| \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_{2..k})} \right| - 1 \right|$ – основные признаки метода сравнения значений ОО для пока-

зателя $|A|_B$, представляющие собой соответственно абсолютные значения разницы отношения ОО i -й измеряемой единицы РП X_1 с ОО i -ми единицами совокупностей параметров $X_2 \dots X_k$ и единицы, а также разницу абсолютной величины отношения ОО и единицы.

Метод сравнения знаков выражается показателем E_B , который определяют выражением

$$E_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n e_i / \sum_{i=1}^n |e|_i, \quad (8)$$

где e_i – сумма сравнительных произведений ОО совокупности одного РП (X_1) с соответствующими значениями других РП ($X_{2 \dots k}$), представленная выражением

$$e_i = t_i(X_1) \cdot t_i(X_2) + t_i(X_1) \cdot t_i(X_3) + \dots + t_i(X_1) \cdot t_i(X_k); \quad (9)$$

где $|e|_i$ – объем сравнительных произведений ОО совокупности одного РП (X_1) с соответствующими значениями других РП ($X_{2 \dots k}$), представленный выражением

$$|e|_i = |t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)| + |t_i(X_1) \cdot t_i(X_3)| + \dots + |t_i(X_1) \cdot t_i(X_k)|; \quad (10)$$

$t_i(X_1) \cdot t_i(X_{2 \dots k})$ и $|t_i(X_1) \cdot t_i(X_{2 \dots k})|$ – основные признаки метода сравнения знаков в показателе E_B , представленные суммой умножений i -й измеренной единицы параметра X_1 с i -ми единицами совокупностей параметров $X_2 \dots X_k$ и соответственно ее абсолютная величина.

Из анализа выражений (2)–(10) следует, что показатели A_B , $|A|_B$ и E_B принимают значения в пределах ± 1 . Они позволяют численно сравнивать долю совокупности (макроповерхности катода) одного РП (X_1) с признаком сравнения ОО, совпадающим с соответствующими значениями нескольких РП ($X_{2 \dots k}$), относительно доли совокупности с несовпадающим признаком сравнения его ОО.

Например, значение показателя A_B указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) значение ОО одного РП (X_1) больше соответствующих значений и с таким же знаком у других РП ($X_{2 \dots k}$) и значений меньших или с противоположным знаком. Знак показателя A_B указывает на долю преобладающего признака ОО в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – больших значений ОО, отрицательный – меньших значений и с противоположным знаком.

Значение показателя $|A|_B$ указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) абсолютное значение ОО одного РП (X_1) больше соответствующих значений у других РП ($X_{2 \dots k}$) и их меньших значений. Знак показателя $|A|_B$ указывает на долю преобладающего признака ОО в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – больших значений ОО, отрицательный – меньших значений.

Значение показателя E_B указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) ОО одного РП (X_1) имеют знаки, совпадающие с соответствующими значениями у других РП ($X_{2 \dots k}$) и несовпадающие. Знак показателя E_B указывает на долю преобладающего признака в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – с совпадающими знаками ОО, отрицательный – с несовпадающими знаками.

Отметим, что приведенные показатели оценки на практике недостаточно эффективны, так как связь между РП устанавливается по разнице долей сравниваемых признаков ОО, а при расчете показателей множественных комплексов не всегда соблюдается принцип «не превышения минимальных значений двоичных комплексов», которые могут входить в них. Кроме того, на значения показателей сравниваемых комплексов может существенно повлиять численное значение ОО.

С учетом вышесказанного, в данной работе предпринята попытка разработки других показателей оценки связи между РП, преодолевающих или снижающих эффекты недостатков показателей A_B , $|A|_B$ и E_B .

Рассмотрим более детально возможности и ограничения показателей A_B , $|A|_B$ и E_B на примере экспериментальной оценки связи между РП состава железной композиции.

Значения РП состава композиции были получены на вертикальном длинномерном катоде в проточной ячейке [8] при режиме электролиза: pH=0,8; $i_k=20$ А/дм²; T=50 °C; концентрация дисперсной фазы (ДФ) – 100 г/л.

Измерения значений РП осуществляли в точках, однородно распределенных по длине катода. Отсчет точек измерения на катоде проводили снизу вверх.

В качестве измеряемых величин рассредоточенных параметров на поверхности катода использованы значения объемов композиционного осадка V_k (см³) и их ОО $t_{i(k)}$, железа V_m (см³) и их ОО $t_{i(m)}$, дисперсной фазы (ДФ) V_p (см³) и их ОО $t_{i(p)}$, объемной концентрации ДФ p_V (%) и их ОО $t_{i(a)}$.

Отметим, что для контроля и прогнозирования процесса формирования композиционных осадков наиболее существенное практическое значение имеет оценка связи между распределяемой на катоде концентрацией ДФ и остальными параметрами состава композиции.

Результат анализа распределения ОО t_i РП состава композиций показывает, что их закономерности на макроуровне имеют различный характер (см. табл. 1 и рисунок). Причем они группируются попарно ($t_k - t_m$ и $t_p - t_a$). А именно ОО объема железа V_m с ОО композиционного осадка V_k , а ОО объема ДФ V_p с ее концентрацией p_V . Очевидно, что такой характер распределения ОО указывает на то, что некоторым РП состава композиции свойственны аналогичные закономерности их формирования на катоде.

Таблица 1. ОО в совокупностях РП состава железной композиции

Точки измерения значений РП на катоде	Относительные отклонения в совокупностях РП			
	t_k	t_m	t_p	t_a
1	0,394	0,273	0,806	0,770
2	-0,134	-0,120	-0,157	-0,072
3	0,914	0,991	0,282	0,00024
4	0,351	0,422	-0,076	-0,169
5	1,231	1,219	0,897	0,494
6	0,792	0,855	0,259	0,021
7	-1,249	-1,218	-0,991	-0,659
8	-0,638	-0,971	1,049	1,626
9	-1,661	-1,451	-2,069	-2,013

Для оценки связи между РП показателями A_B , $|A|_B$ и E_B нами составлены двоичные и множественные комплексы сравнения:

- 1) концентрация ДФ – объем композиционного осадка $K(p_V, V_k)$;
- 2) концентрация ДФ – объем металла в осадке $K(p_V, V_m)$;
- 3) концентрация ДФ – объем ДФ в осадке $K(p_V, V_p)$;
- 4) концентрация ДФ – объемы композиции, металла и ДФ $K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$.

В результате оценки связи показателем A_B для двоичных комплексов концентрации ДФ p_V с другими РП состава композиции установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) со значением ОО p_V больших, чем соответствующие значения с одним знаком параметров V_k , V_m и V_p , в разной степени уступает доле совокупности p_V ОО с меньшим значением и с противоположным знаком. Показатель A_B для множественного комплекса p_V больше, чем наименьшее значение входящего в него двоичного комплекса $K(p_V, V_k)$, в 1,3 раза и составляет ~0,5 величины наибольшего комплекса $K(p_V, V_p)$ (см. табл. 2).

Оценкой связи показателем $|A|_B$ для двоичных комплексов установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) p_V с абсолютным значением ОО больше, чем соответствующие значения параметров V_k , V_m и V_p , в разной степени уступает доле совокупности p_V ОО с меньшим значением. Показатель $|A|_B$ для множественного комплекса больше наименьшего значения входящего в него двоичного комплекса $K(p_V, V_p)$ в 1,4 раза и составляет $\sim 0,8$ величины наибольшего значения комплекса $K(p_V, V_m)$ (см. табл. 2).

Оценкой связи показателем E_B для двоичных комплексов установлено, что численная доля совокупности (поверхности катода) p_V ОО с совпадающими знаками и с соответствующими значениями параметров V_k , V_m и V_p значительно больше доли p_V ОО с противоположными знаками. Показатель E_B для множественного комплекса больше наименьшего значения двоичного комплекса $K(p_V, V_m)$ в 1,5 раза и составляет $\sim 0,7$ наибольшего значения комплекса $K(p_V, V_m)$ (см. табл. 2).

Таблица 2. Оценка связи показателями A_B , $|A|_B$ и E_B для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

Показатели связи	Комплексы сравнения (наклонная черта разделяет их значение относительно множественного комплекса)			
	$K(p_V, V_k)$	$K(p_V, V_m)$	$K(p_V, V_p)$	$K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$
A_B	-0,76 / 1,3	-0,545 / 0,9	-0,303 / 0,5	-0,58
$ A _B$	-0,194 / 0,9	-0,166 / 0,8	-0,303 / 1,4	-0,213
E_B	0,655 / 1,1	0,483 / 1,5	1,000 / 0,7	0,731

Очевидно, что для множественного комплекса $K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$ значения показателей A_B , $|A|_B$ и E_B нарушают принцип «не превышения наименьших значений» входящих в него двоичных комплексов.

В связи с вышесказанным и анализом кривых распределений ОО состава композиций (см. рис. 1) можно принять для множественного комплекса $K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$ значения показателей A_B , $|A|_B$ и E_B равными минимальным значениям входящих в них двоичных комплексов.

Отметим, что для проверки объективности численных значений таких показателей, как A_B и $|A|_B$, можно использовать также прием обратных сравнений, то есть оценки разницы долей совокупностей (макроповерхности катода) РП одного РП (X_1) со значениями ОО меньшими, чем соответствующие значения других РП ($X_{2,...k}$).

Вышеставленную задачу можно решить, если в выражениях (4)–(7) основные признаки методов сравнения значений выразить обратными отношениями знаменателя и числителя, то есть соответственно

$$c_i = \left(\frac{t_i(X_2)}{t_i(X_1)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} - 1 \right), \quad (11)$$

$$c'_i = \left(\left| \frac{t_i(X_2)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right), \quad (12)$$

$$|c|_i = \left| \frac{t_1(X_2)}{t_1(X_1)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} - 1 \right|, \quad (13)$$

$$|c'|_i = \left| \frac{t_i(X_2)}{t_i(X_1)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} - 1 \right|. \quad (14)$$

В таком случае получаем новые показатели оценки связи между РП электрохимической системы, выраженные уравнениями

$$a_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n c_i / \sum_{i=1}^n |c|_i; \quad (15)$$

$$|a|_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n c'_i / \sum_{i=1}^n |c'|_i. \quad (16)$$

Из анализа выражений (11)–(16) следует, что показатели a_B и $|a|_B$ принимают значения в пределах ± 1 . Их значение указывает на численную разницу долей совокупности измеренных величин (макроповерхности катода), в которых (на котором) значение ОО одного РП (X_1) меньше соответствующих значений и с таким же знаком (абсолютных величин для $|a|_B$) у других РП ($X_{2, \dots, k}$) и значений больших (и с противоположным знаком для a_B). Знак показателей a_B и $|a|_B$ указывает на долю преобладающего признака в совокупности (на поверхности катода): положительный знак – меньших значений ОО, отрицательный – больших значений.

Оценкой связи между показателями a_B и $|a|_B$ для РП состава композиции установлено, что доля распределения на катоде (в совокупности) ОО концентрации ДФ с уступающими значениями соответствующим величинам объемов композиции V_k , металла V_m и ДФ p_V полностью уступает доле с превзойденными значениями. Кроме этого, значения показателей a_B и $|a|_B$ множественных комплексов сравнения находятся в пределах минимальных значений входящих в них двоичных комплексов (см. табл. 3).

Таблица 3. Оценка связи показателями a_B и $|a|_B$ для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

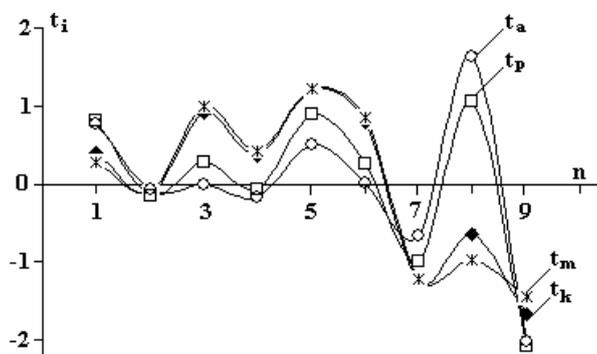
Показатели связи	Комплексы сравнения (косая черта разделяет их значение относительно множественного комплекса)			
	$K(p_V, V_k)$	$K(p_V, V_m)$	$K(p_V, V_p)$	$K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$
a_B	0,997 / 1,0	0,997 / 1,0	0,998 / 1,0	0,997 / 1,0
$ a _B$	0,999 / 1,0	0,999 / 1,0	0,998 / 1,0	0,999 / 1,0

Очевидно, что значения показателей a_B и $|a|_B$ слабо отражают закономерности взаимных распределений ОО (представленных в табл. 1 и на рисунке) и связь со значениями показателей A_B и $|A|_B$ (см. табл. 2). По-видимому, на значения показателей a_B и $|a|_B$ существенное влияние оказывают некоторые частные отношения между ОО РП, которые больше основной массы отношений ОО на несколько порядков. Например, величина ОО концентрации ДФ в точке 3 на несколько порядков меньше, чем ОО других РП (см. табл. 1). В связи с этим сравнительные отношения ОО $t_i(X_1)/t_i(X_{2, \dots, k})$ в данной точке дают числа, которые в итоге существенно преобладают над всеми остальными сравнительными отношениями рассматриваемых комплексов.

Отметим, что частично преодолеть вышеописанные разногласия можно путем приведения значений ОО совокупностей РП к одному порядку.

Например, в табл. 4 представлены значения показателей A_B , $|A|_B$, a_B и $|a|_B$ для ОО одного порядка. Анализ их значений показывает, что они качественно коррелируют с численными и графическими распределениями на катоде ОО РП состава композиции (см. табл.1 и рисунок).

Отметим, что взаимоотношительная оценка связи между РП (по разнице долей сравниваемых признаков ОО) создает определенные трудности в восприятии численных сравнений их результатов, например положительных значений показателей a_B , $|a|_B$ и отрицательных у A_B , $|A|_B$.



Распределения на катоде в n точках относительных отклонений количества: электрохимической композиции t_k , железа t_m , дисперсной фазы t_p и ее концентрации t_a

Таблица 4. Оценка связи для РП объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V показателями A_B , $|A|_B$, a_B и $|a|_B$, рассчитанными для приведенных ОО

Показатели связи	Комплексы сравнения (косая черта разделяет их значение относительно множественного комплекса)			
	$K(p_V, V_k)$	$K(p_V, V_m)$	$K(p_V, V_p)$	$K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$
A_B	-0,754 / 1,3	-0,536 / 1,0	-0,199 / 0,4	-0,561
$ A _B$	-0,169 / 1,0	-0,142 / 0,9	-0,199 / 1,2	-0,166
E_B	0,646 / 1,1	0,469 / 1,5	1,0 / 0,7	0,726
a_B	0,562 / 1,0	0,527 / 1,1	0,737 / 0,8	0,568
$ a _B$	0,877 / 1,0	0,881 / 1,0	0,737 / 1,2	0,859

В связи с этим вышеописанные трудности можно преодолеть, если оценку связи произвести относительно доли сравниваемого признака ОО. Такую задачу можно решить, если в выражениях (6), (7), (9), (11) и (12) просуммировать единичные сравнения, имеющие члены одного знака, и отразить их относительно общего объема совокупностей измерения, то есть

$${}^+C_i = \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right), \quad (17)$$

$${}^+|C|_i = \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} \right| - 1 \right); \quad (18)$$

$${}^+c_i = \left(\frac{t_i(X_2)}{t_i(X_1)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} - 1 \right), \quad (19)$$

$$+|c|'_i = \left(\left| \frac{t_i(X_2)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right) + \left(\left| \frac{t_i(X_3)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right) + \dots + \left(\left| \frac{t_i(X_k)}{t_i(X_1)} \right| - 1 \right), \quad (20)$$

$$+e_i = +[t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)] + +[t_i(X_1) \cdot t_i(X_3)] + \dots + +[t_i(X_1) \cdot t_i(X_k)]. \quad (21)$$

В таком случае, подставляя (17) в (2), (18) в (3), (19) в (8), (20) в (15) и (21) в (16), получаем новые показатели связи, которые могут принимать значения от 0 до 1 (или 0–100%) и определяться выражениями

$$+A_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n +C_i / \sum_{i=1}^n |C|_i \times 100\%; \quad (22)$$

$$+|A|_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n +|C|'_i / \sum_{i=1}^n |C|'_i \times 100\%, \quad (23)$$

$$+a_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n +c_i / \sum_{i=1}^n |c|_i \times 100\%; \quad (24)$$

$$+|a|_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n +|c|'_i / \sum_{i=1}^n |c|'_i \times 100\%, \quad (25)$$

$$+E_B[X_1(X_2 \dots X_k)] = \sum_{i=1}^n +e_i / \sum_{i=1}^n |e|_i \times 100\%. \quad (26)$$

Анализ значений $+A_B$, $+|A|_B$, $+a_B$, $+|a|_B$ и $+E_B$ показывает, что для двоичных комплексов их значения соответствуют графическому распределению ОО состава композиции, а для множественных комплексов в большей мере близки к минимальным значениям двоичных комплексов (см. табл. 5 и рисунок).

Таблица 5. Оценка связи показателями $+A_B$, $+|A|_B$, $+a_B$ и $+|a|_B$ для РП количества композиционного осадка V_k , металла V_m , ДФ V_p и концентрации ДФ p_V

Показатели связи	Комплексы сравнения (наклонная черта разделяет их значение относительно множественного комплекса)			
	$K(p_V, V_k)$	$K(p_V, V_m)$	$K(p_V, V_p)$	$K[p_V(V_k, V_m, V_p)]$
$+A_B$	12,3 / 0,0	23,2 / 0,0	40,0 / 0,0	0,00
$+ A _B$	23,7 / 067	10,0 / 1,6	12,4 / 1,3	15,7
$+a_B$	78,1 / 1,0	76,4 / 1,0	85,8 / 1,1	78,3
$+ a _B$	88,6 / 1,0	87,3 / 1,0	85,8 / 1,0	87,6
$+E_B$	82,7 / 0,9	74,1 / 1,1	77,6 / 1,0	78,1

Например, на основе анализа значений показателя $+A_B$ можно утверждать, что для совпадающих знаков ОО РП композиции неоднородность распределения концентрации ДФ больше неоднородности других его компонентов на поверхности от 12,3 до 40% катода. Однако по абсолютным значениям ОО концентрации ДФ ($+|A|_B$) данный участок уменьшается и составляет от 10 до 23,7% катода (см. рисунок и табл. 5).

Анализ значений $+a_B$ показывает, что для совпадающих знаков ОО РП композиции однородность распределения концентрации ДФ больше однородности других компонентов композиции на поверхности от 76,4 до 85,8% катода. Однако по абсолютным значениям ОО концентрации ДФ ($+|a|_B$) данный участок увеличивается и составляет от 85,8 до 88,6% катода (см. рисунок и табл. 5).

Анализ значений $+E_B$ показывает, что закономерности распределения концентрации ДФ относительно ее средней величины совпадают с соответствующими закономерностями распределения для других РП состава композиции на участке катода от 74,1 до 82,7 % (см. рисунок и табл. 5).

Таким образом, на основе показателей связи $+A_B$, $+|A|_B$, $+a_B$, $+|a|_B$ и $+E_B$ можно всесторонне исследовать закономерности процесса формирования многокомпонентных электрохимических осадков на макроscopicком уровне катода и использовать их значения для контроля и прогнозирования функционального состава осадков.

Выводы

В результате анализа существующих показателей связи макроscopicкого распределения многокомпонентных электрохимических осадков предложены новые показатели, основанные на принципе сравнения относительных отклонений от средних значений совокупностей измерения рассредоточенных параметров объектов.

Разработанные показатели отражают связь между рассредоточенными параметрами относительно доли в совокупности (на макроуровне катода) сравниваемого признака относительных отклонений и допускают проверку объективности их оценки другими показателями. Кроме этого, они позволяют всесторонне исследовать процесс формирования многокомпонентных электрохимических осадков на макроуровне катода и использовать их значения для контроля и прогнозирования функционального состава осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
2. Борцой Т.В. Износостойкость и оптимальный состав гальванических композиций // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 19–23.
3. Борцой Т. В. Оценка рассредоточенных параметров при формировании электрохимического осадка // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 14–20.
4. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М., 1960.
5. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
6. Борцой Т. В. Статистические методы оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде // Электронная обработка материалов. 2006. № 4. С.24–36.
7. Борцой Т. В. Возможности развития статистических методов оценки рассредоточенных параметров электрохимических осадков на макроуровне // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 67–74.
8. Borțoi T. Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor T. compoziționale. B.I. MD. nr.1674. BOPI nr. 5/2001.

Поступила 14.04.09

Summary

In work the analysis of existing indicators of connection of macroscopic distribution of multicomponent electrochemical deposits is presented and the new indicators based on a principle of comparison of relative deviations from average values of sets of measurement of dispersed parameters of electrochemical objects. The developed indicators reflect connection between the dispersed parameters concerning a share in aggregate (in cathode macrolevel) a compared sign of relative deviations and suppose check of objectivity of their estimation by other indicators. Besides, they allow to investigate comprehensively process of formation of multicomponent electrochemical deposits at macrolevel of the cathode and to use their values for the control and forecasting of functional structure of deposits.