

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ
ВИПУСК XXII
2018**

**HERALD
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY
NUMBER XXII
2018**

Засновник: Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія»
затверджений наказом Міністра освіти та науки України (№996 від 11.07.2017р.) та рішенням
атестаційної комісії Міністерства освіти та науки України щодо діяльності спеціалізованих
вчених рад від 26.06.2017р. (додаток №7) як фахове видання.

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration
KB N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2018

Адреса редакції:

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

Editorial address:

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine
E-mail: gen.sirenko@gmail.com
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Миرونюк І.Ф. (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

ВІДПОВІДАЛЬНІ РЕДАКТОРИ

Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Івано-Франківськ)

Мартинюк М.І. (аспірант, Івано-Франківськ)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Аксіментьєва О.І. (д.х.н., с.н.с., Львів), **Будзуляк І.М.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Волощук М.Д.** (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), **Гасюк І.М.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Галій П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Загороднюк А.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Ільчук Г.А.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Кашицький В.П.** (к.т.н, доцент, Луцьк), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., професор, Київ), **Когут І.Т.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Коцюбинський В.О.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Курта С.А.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Лобанов В.В.** (д.х.н., професор, Київ), **Мандзюк І.А.** (д.т.н., професор, Хмельницький), **Новосядлий С.П.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Остафійчук Б.К.** (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), **Петришин Л.Б.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Піх З.Г.** (д.х.н., професор, Львів), **П'янило Я.Д.** (д.т.н., с.н.с., Львів), **Салій Я.П.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Свідерський В.П.** (к.т.н., доцент, Хмельницький), **Семчук О.Ю.** (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), **Складанюк М.Б.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Татарчук Т.Р.** (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), **Томашик В.М.** (д.х.н., професор, Київ), **Філевич П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Чернуха О.Ю.** (д.т.н., с.н.с., Львів).

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

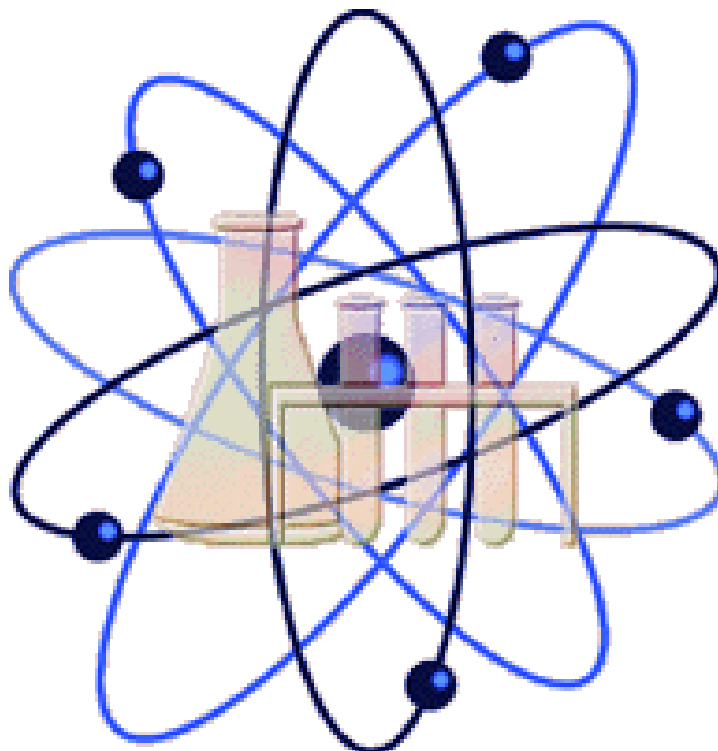
Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Захаренко В.П. (д.т.н., професор, Росія), **Лушак В.І.** (д.б.н., професор, Україна), **Магнус Вілландер** (д.ф.-м.н., професор, Швеція), **Макаревич Едвін** (д.т.н., професор, Польща), **Мудрий С.І.** (д.ф.-м.н., професор, Україна), **Падляк Б.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Рубіцький Я.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Савчук П.П.** (д.т.н., професор, Україна), **Стефанюк Б.М.** (д.ф.-м.н., професор, Росія), **Судацова В.С.** (д.х.н., професор, Україна), **Шийчук О.В.** (д.х.н., професор, Україна), **Миرونюк І.Ф.** (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ).

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»
Всеукраїнське Наукове та Професійне Товариство імені
Миколи Міхновського
Педагогічне товариство імені Григорія Ващенко
Академія технологічних наук України

ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК ХХІІ



ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ
АГРОХЕМІЯ І ҐРУНТОЗНАВСТВО
ФІЗИКО-ХЕМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
СТАТИСТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ, ХЕМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ТА
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ
МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

UDC 621.891.22; 678.019: 665.

Н.О. Sirenko¹, М.І. Martynyuk¹, V.I. Kyrychenko², N.V. Shmaltser¹,
V.M. Kyrychenko², O.V. Kuzyshyn¹, L.Ya. Midak¹

Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycapnent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

²Khmelnitsky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The article investigates the processes of bronze-steel pair wear rate during friction on steel 45 (HB 4,45 HPa; Ra₀=0,3±0,05 mkm) during lubrication by chemically modified rapeseed oil with multifunctional additives. The objective of work was to establish the influence of sulphur chemically combined with glycerides of rapeseed oil, and also triphenylphosphine and benzotriazole as multifunctional additives and diphenyl sulphourea as a catalyst of sulphidation on wear-resistant properties of compositions. There were used mathematical methods of experimentation planning for obtaining of dependency models of wear rate intensity on ingredients content of lubrication composition and methodology of analysis of the obtained regularities by two-dimensional cross-cuts. As a result, we have received the adequate mathematical models of the second order from four factors with response function – volumetric intensity of wear. By the method of fixing of two factors on certain levels there were received partial mathematical models that enabled two dimensional cross-cuts analysis of dependency of response function on two aspects.

According to the analysis results there was established that the minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole (0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration - 100 times, and narrowing of the respective area.

Key words: wear, steel, bronze, oil, additives, concentration, rapeseed oil, sulfur.

Г.О. Сіренко¹, М.І. Мартинюк¹, В.І. Кириченко², Н.В. Шмальцер¹,
В.М.Кириченко, О.В. Кузишин¹, Л.Я. Мідак¹

Зносостійкі властивості металевих поверхонь при змащуванні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової олії

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

У статті досліджено процеси швидкості зношування пари спиж-сталь, під час тертя по сталі 45 (HB 4,45 ГПа; Ra₀ = 0,3 ± 0,05 мкм) та змащування хімічно модифікованою ріпаковою олією з багатофункціональними добавками. Метою роботи було встановлення впливу сульфору, хімічно поєданого з гліцеридами ріпакової олії, а також трифенілфосфіна і бензотриазола як багатофункціональних добавок і дифенілтіосечовини в якості каталізатора сульфуровання на зносостійкі властивості композицій. Використано математичні методи планування експериментів

для одержання моделей залежності інтенсивності зношування від вмісту інгредієнтів складу змащення та методики аналізу отриманих закономірностей двовимірними перерізами. В результаті отримано адекватні математичні моделі другого порядку з чотирьох чинників з функцією відгуку – об'ємної інтенсивності зношування. Методом фіксації двох чинників на певних рівнях були отримані часткові математичні моделі, які дозволили двовимірний аналіз поперечних перерізів залежності функції відгуку на два аспекти.

За результатами аналізу встановлено, що мінімальні показники швидкості зношування цинового спужа спостерігаються за мінімальних концентраціях сульфур, трифенілфосфіна і бензотриазола (0,1-0,2%) і високого вмісту дифенілтіосечовини в композиції. Збільшення вмісту сульфур в композиції призводить до збільшення мінімальних значень питомої зносостійкості в 10-20 разів, а також до збільшення вмісту трифенілфосфіна при фіксованій концентрації сульфур – у 100 разів та звуження відповідної площі зносу.

Ключові слова: знос, сталь, спуж, олія, добавки, концентрація, ріпакова олія, сульфур.

Стаття постуила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018

Introduction

Plant oils have a great potential as independent lubricant materials as disperse environments for composite liquid and viscous lubrications for reduction of metal surfaces' wear rate [1-9]. The research results of properties of plant oils have shown that during heavy-load metal contact the rapeseed oil had the best antifriction and wear-resistant properties for steel lubrication out of 11 plant oils [3, 5]. Besides, base mineral and synthetic oils (excluding polyglycols), majority of their viscosity increasing agents and special purpose additives have low biodegradability level, low coefficient of chemical and biological oxygen uptake, and frequently – toxic [2, 10].

Rapeseed oil significantly excels mineral and synthetic oils in ecological properties [4, 11], but has a chain of essential disadvantages: high chemical activity, and therefore, thermodynamic instability, first of all, at the expence of a big number of unsaturated bonds in the structure of acids' triglycerides; insufficient for disperse environment viscosity; relatively low anti-tearing and wear-resistant properties and protection of metal surfaces from welding at the points of contact during friction and wearing out [12].

Effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils' resistance to oxidation [2, 4].

There are methods that may improve these properties of rapeseed oil:

- creation of technological compositions based on polyoxypropylene glycols and rapeseed oil [13];
- triboactivation of chemical processes on metal contact, for example, by introduction of tribopolymeric additive based on cyclic imine[15] in presence of rapeseed oil [14];
- regulation of polarity and functional properties of rapeseed oil and modification of thereof during its treatment by electromagnetic field [16];
- oxyethylation of rapeseed oil or its chemical modifications [17-19];

- chemical modifications of rapeseed oil, namely: reduction of nonsaturation via dimerization and polymerization that lead to obtaining of dibasic [4]; reaction of re-esterification [20] by monohydric alcohols (alcohol exchange) and substitution of acyl groups of ester (acidolysis); possible exchange reactions between glycerides [20]; increase of stability of nonsaturated molecules of plant oil can be achieved by geometric isomerisation of dibonds and oxidation of its unstable components with further cleaning using activated charcoal and argosites [4]; specific direction is multi-stage chemical processing of rapeseed oil with formation of esters, mono- and dicarboxylic acids, and so on; effective method of modification of rapeseed oil glycerides is introduction into their structure of tribochemically active elements S, P, Cl, that along with forming of high anti-tearing and wear-resistant properties, improve oils resistance to oxidation [2, 4];

- optimization of multicomponent compositions based on rapeseed oil or its chemical modifications [21-23].

Technology of sulphidation of rapeseed oil is reviewed in [12, 21, 24, 25], properties of the received products – in [26-30], influence of sulphur concentration on products' properties – in [12, 21, 24, 25, 31, 32], and structure of compositions – in [33-36].

The aim of research was to find dependency of steel surface wear rate, and also intensities of tin plated phosphor bronze surface wear rate during friction on steel 45 on reciprocal influence of the components of chemically modified rapeseed oil.

I. Experimental part

1. Technology of sulphidation of rapeseed oil.

There was proposed a simple and economically expedient method of chemical modification of rapeseed oil [12], based on the process of its sulphidation at heating till 205-220⁰C during 1,5-3 hours. Such method enables solution of series of

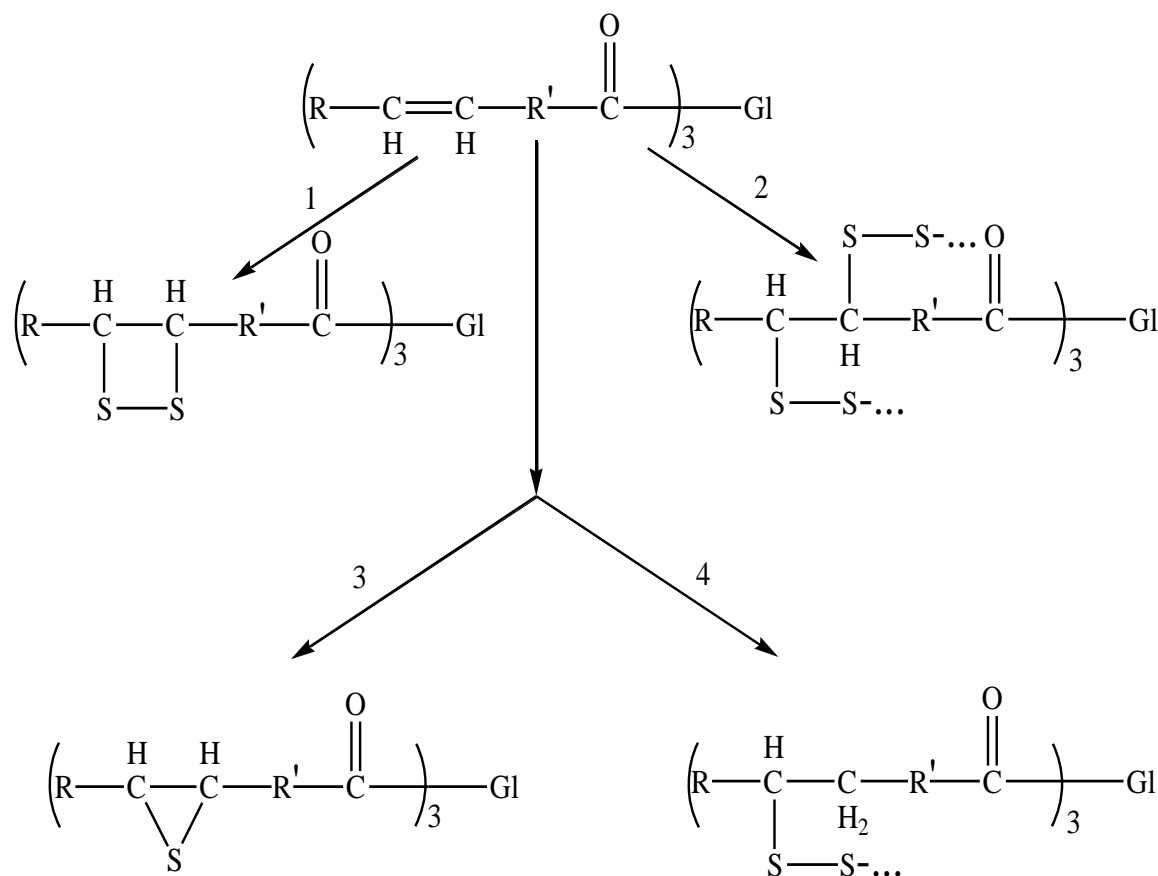
technological tasks: first, to eliminate some essential disadvantages of rapeseed oil (quite high chemical activity and insufficient viscosity); second, to introduce into oil structure active in the zone of fraction sulfide-S-, disulfide -S-S- and polysulfide groups, and thus to supply oil with properties of sulphated additive. Kinetics and duration of this process shall depend on sulphur content added to rapeseed oil. Sulphidation of structure of rapeseed oil will enable use of modified oil as a disperse phase of new oils as additive to basic oils (petroleum and synthetic).

In the process of sulphidation occurs modification of carbon acid residues of rapeseed oil glycerides that can be achieved in different ways: a) conversion of unsaturated residues into saturated through the reactions of addition; b) cross-linking of certain part of acid residues, intra- and intermolecular, increasing molecular weight of rapeseed oil triglycerides, and therefore, its viscosity; c) introduction of sulphur atoms into the structure of acid residues. Thus, the essence of chemical modification of oil triglycerides can be approximately

presented by such schemes of intra- and intermolecular reactions:

Depending on mass percentage of sulphur introduced during oil sulphidation, it is possible to predict formation of products that vary in viscosity. Thus, introduction of more than 12% of sulphur causes formation of very viscous, and further, quasi-solid products (25%) at the expense of cross-linking of acid residues both by plane and dimensional sulphide and polysulphide groups.

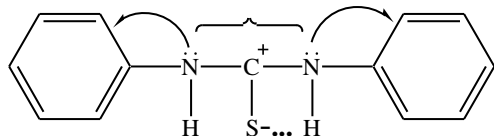
However, it turned out [12] that sulphurized oil also has certain disadvantages, such as insufficient wear-resistant and welding-resistant properties during application in heavy-duty pairs like steel-steel, steel-bronze. With purpose of increasing of antifriction properties of lubrication compositions based on sulphurized rapeseed oil or its mixtures with mineral oils, there was proposed in [33] introduction into their structure of a number of universal additives whose concentration (%) can vary depending on destination of composition: sulphur 1-25%, diphenyl sulphourea 0,1-3,2%, triphenylphosphine 0,1-1,7%, benzotriazole 0,1-1,7%.



where Gl – glycerine residues of oil triglycerides

Let us consider arguments concerning the choice of reagents:

1. DSU (diphenyl sulphourea) (0,1-3,2%) performs multifunctional role:

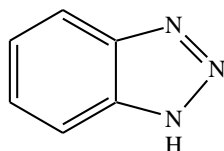


a) catalyst of rapeseed oil sulphidation (without such catalyst the process develops at 210-220°C with significant oxidation destruction); after adding DSU the selectivity of reaction will increase and temperature decrease to 185-190°C (the process developed at 195-200°C), and therefore, thermo oxidation destruction of oil glycerides will decrease;

б) at the expense of high polarization of molecules, DSU is anti oxidizer as during the course of sulphidation reaction as during the course of reaction of oil exploitation, and also at the expense of the reaction of detachment of phenol radicals ($C_6H_5^\bullet$) during heating, that break the development of oxidizing chains;

в) DSU – inhibitor of corrosion at the expense of influence of positive center of molecule on the increase of potential value of micro anode areas via absorption of DSU molecules on the surface of metal or alloy in the zone of fraction with such oil.

2. TPP (triphenylphosphine) $[P(C_6H_5)_3]$ and BTA (benzotriazole):



are universal anti-wear and anti-tearing additives that are effectively absorbed by fraction surfaces due to high polarity of their molecules (chemisorbtion, Van der Waals' forces) and form near surface chemisorbtion film with oriented structure where specific chemical compounds are formed and decompose (phosphides, sulphides, nitrides of metals, complex combinations of metals and so on), improving tribotechnical characteristics: friction, wear rate, tear index, critical loads, welding. Thus, combination of three quite active elements in the structure of additives (phosphorus, nitrogen, sulphur) at their optimal rate within the oil composition will create maximally possible anti-tear, anti-wear and anti-welding effects during fraction and wear.

2. Technology of preparation of composition:

- **At low concentration of sulphur** (1-8%): DSU is added to rapeseed oil at 60-70°C as catalyst, then finely divided sulphur is introduced and the mixture is heated while stirring (30-35 rpm of mixer) to 195-200°C. Appearance of foam at 165-170°C proves the beginning of intensive sulphidation, after which the heating is reduced to temperature growth of

10-15°C per 20 minutes; after 0,5 hour of slow cooling the heating cycle is repeated to 195-200°C and maturing at this temperature of 200±5°C during 10 minutes. The mass is cooled to 100°C and nitrogen is flushed through it during 10 minutes, then dissolved at 100°C alternately during stirring of triphenylphosphine (TPP) and benzotriazole (BTA); mixture is heated at 100°C during more 10-15 minutes;

- **At high concentration of sulphur** (8-25%): sulphidation is done practically according to the mentioned methodology, but following three stages of heating to 195-200°C, moreover DSU is dissolved at the first stage, then 1/3 of sulphur in rapeseed oil, and the rest of sulphur (2/3) is added equally in two stages.

3. Tribotechnical testing.

Research of anti-friction properties of oils during lubrication of friction pair steel-steel was done on four balls friction machine: steel balls IIIХ-15 (HRC 60-65) diameter 12,7 mm [37, 38]. Index of properties – mean diameter of wear spot per time $\tau=4$ hours at normal load per 3 balls $N=300$ H (per one ball $N_i=123$ H), quantity of rotations of upper ball - 1440 per minute (rotation frequency $f=24$ c⁻¹), number of repeated tests – 3.

Research of functional properties of oils for pair tin plated phosphor bronze 6,5 – 0,15 – steel 45 was performed using three pin tribometer KhTI-72. Three pin friction machine [38] had three cylinder pins of 10±0,1 mm in diameter and 15±0,05 mm in depth with rounded end of $r_c=6,35$ mm in radius, obtained with help of shaping cutter on lathe, with butt-ends sliding on steel 45 (HB 4,45HPa; $Ra_0=0,3\pm 0,05$ Mm), speed $v=0,5$ m/s, friction sections – 0...10 km – first phase and 10...25 km – second phase. Breaking in was done without lubrication till obtaining of wear scar of the samples of (2±0,1) in diameter provided normal load for one sample of 50N. After breaking in metal surface was cleaned again till $Ra_0=0,2\pm 0,02$ Mm.

Onto the metal surface was applied about 1 mm layer of oil. Conditions during the experiment performance: first stage – normal load for one butt-end was 200 N; second stage – normal load for one butt-end 350 N, temperature measured in 1 mm from the surface of the counterbody was 50±2°C.

According to the pressure scheme sphere-plane for steel, constant specific loads varied from the initial pressure $p_0=64$ MPa \ll HB (for tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 HB 863 MPa) to pressure p_k .

4. Experiment planning.

We used the central composition rotatable plan of the second order for four factors [22-24]: mass percentage of sulphur (S) (X_1), diphenyl sulphourea (X_2), triphenylphosphine (X_3), benzotriazole (X_4). Factors and variance levels are provided in Table 1.

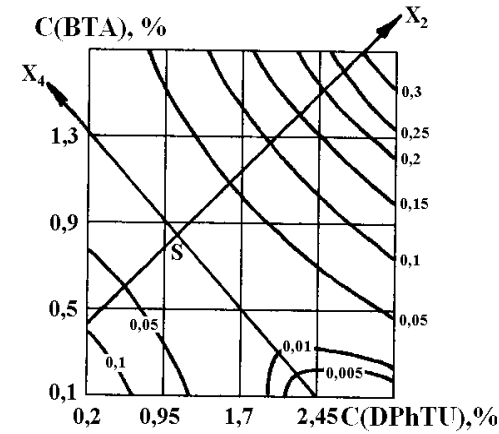
As response functions Y_1 were chosen specific wear rate ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (for pair bronze (tin plated phosphor bronze) 6,5-0,15 – steel 45). Experimental model – polynomial of the second order. Hypothesis of significance of model coefficients was verified using Student's test [41], (insignificant coefficients as compared with experiment deviation were discarded with $\alpha=0,05$), model adequacy at the level of dispersion of reproduction with $\alpha=0,05$ was checked using Fisher test [40, 42].

II. Results and discussion

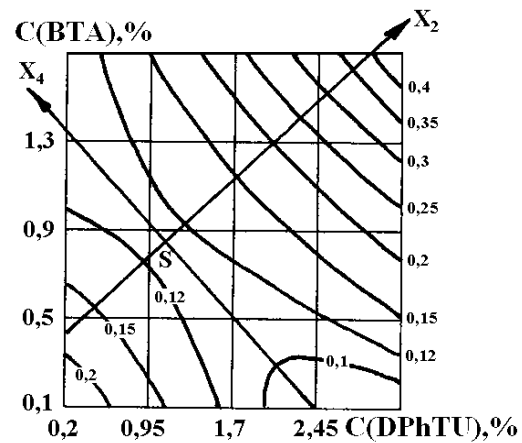
1. Analysis of mathematical models.

After realization of experiment plan and statistical analysis there was obtained an adequate equation in code values of factors as follows:

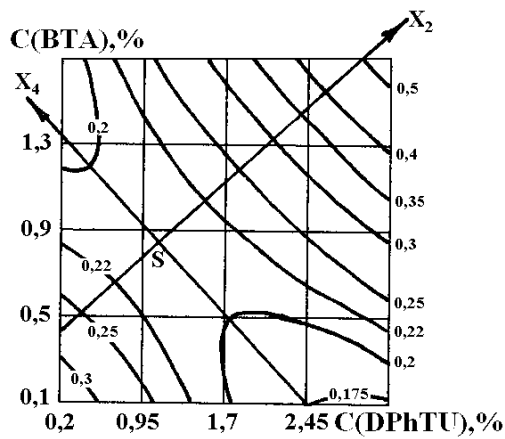
$$Y_2 \cdot 10^6 = 0,13 + 0,0448X_1 + 0,0259X_2 + 0,0207X_3 + 0,0296X_4 + 0,0274X_2X_3 + 0,03275X_2X_4 + 0,013 X_2^2 + 0,0105X_4^2 \quad (1)$$



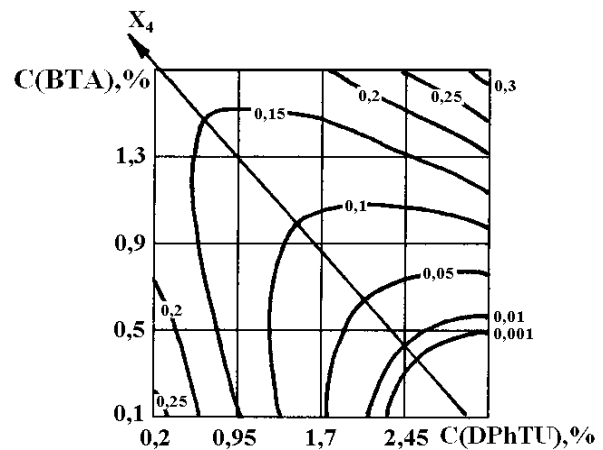
C(S) = 1%; C(TPhP) = 0,9% (a)



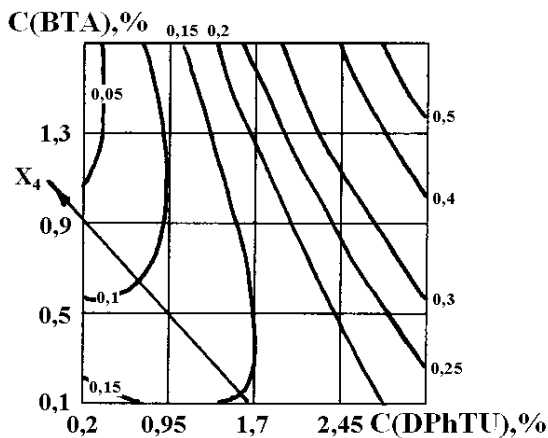
C(S) = 6%; C(TPhP) = 0,9% (b)



C(S) = 11%; C(TPhP) = 0,9% (c)



C(S) = 6%; C(TPhP) = 0,1% (d)



C(S) = 6%; C(TPhP) = 1,7% (e)

Fig. 1. Two-dimension cross-sections of dependency of response function of specific wear rate ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) of tin plated phosphor bronze 6,5-0,15 during friction on steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed values of sulphur and triphenylphosphine content. The curves of even values of response function provide specific wear rate values for bronze sample [$\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$].

Table 1

Factors and variance levels

Quantity factors	Components' content, mass percentage			
	S (X ₁)	DPhSU (X ₂)	TPhP (X ₃)	BTA(X ₄)
Base level (0)	6	1,7	0,9	0,9
Variance interval	2,5	0,75	0,4	0,4
Upper level (+1)	8,5	2,45	1,3	1,3
Lower level (-1)	3,5	0,95	0,5	0,5
Upper «star point» (+2)	11	3,2	1,7	1,7
Lower «star point» (-2)	1	0,2	0,1	0,1

Table 2

Canonical equations of response function at fixed values of factors

Coordinates of center and angular displacement	Canonical equation
at X ₁ =-2; i X ₃ =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 ⁰	Y-0,0277= 0,0282X ₂ ² - 0,0047X ₄ ²
at X ₁ =0; i X ₃ =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 ⁰	Y-0,1173= 0,0282X ₂ ² - 0,0047X ₄ ²
at X ₁ =+2; i X ₃ =0: S (-0,8; -0,1); α=42,8 ⁰	Y-0,2069= 0,0282X ₂ ² - 0,0047X ₄ ²
at X ₁ =0; i X ₃ =-2: S (-3,0; 3,3); α=42,8 ⁰	Y-0,1801= 0,0282X ₂ ² - 0,0047X ₄ ²
at X ₁ =0; i X ₃ =+2: S (1,4; -3,6); α=42,8 ⁰	Y-0,1743= 0,0282X ₂ ² - 0,0047X ₄ ²

Analysis of the received equations using invariants of determination of the center of the figure and surface appearance [40] has shown that for diameter of wear spot and specific wear intensity of pair tin plated 6,5-0,15 – steel 45 the dependencies of response function of three factors at fixed value of the fourth factor have the form of two-sheet hyperboloid.

When choosing optimal parameters we construct two-dimensional cross-sections of response function (1) for fixed values of two factors that enables to get an idea regarding regularity of change of optimization criterion at varying factors. For this, we have fixed each factor on a certain level (-2; 0; +2), and defined coordinates of a new

center S, angular displacement of new axes of coordinates α and transposed the obtained regression equation (2) into canonical as follows:

$$Y - Y_S = B_{jj}X_j^2 + B_{ii}X_i^2 \quad (2)$$

The received results are provided in Table 2.

Figure 1 represents two-dimensional cross-sections of dependency of response functions of specific wear rate for pair tin plated phosphor bronze 4-0,25 – steel 45 on concentration of diphenyl sulphourea (%) and benzotriazole (%) at fixed content values of sulphur and triphenylphosphine.

Analysis of these cross-sections at minimal value of sulphur content (C(S)=1%) shows that minimal values of wear rate are observed at minimal concentration of

benzotriazole (0,1-0,2%) and high concentration of diphenyl sulphourea in the composition, however the area of low values of response function is very broad and depends on interaction of two factors: concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole, moreover the lines of even values response functions' minimal values correspond to compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of benzotriazole or vice versa. Concomitant increase of X₂ and X₃ leads to increase of response function. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times (Fig. 1 b-c), while coordinates of the new center remain unchanged. The nature of dependency does not change as well, but the area of minimal values narrows and corresponds to the compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and minimal concentration of benzotriazole. At minimal value of triphenylphosphine content (Fig. 1d) minimal values of response functions are observed in compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and benzotriazole content of 0,1-0,5%. Reduction of diphenyl sulphourea concentration and increase of benzotriazole content leads to increase of target function. At low concentration of diphenyl sulphourea in the composition (0,5-1,3%) wear rate does not depend on benzotriazole content, and at high concentration of benzotriazole in the composition it does not depend on diphenyl sulphourea content.

Increase of triphenylphosphine at fixed sulphur content leads to alteration of coordinates of a new center and increase of wear rate. At triphenylphosphine concentration = 1,7% (Fig. 1e) the minimal values of response function are observed in the compositions with minimal diphenyl sulphourea and high benzotriazole content. At diphenyl sulphourea concentration = 1-2%, and triphenylphosphine concentration = 1,7% wear rate almost does not depend on benzotriazole content.

Maximal values of response function are observed in the compositions with maximal content of diphenyl sulphourea and benzotriazole (in the range of factor space). For low content diphenyl sulphourea and benzotriazole compositions the target function almost does not depend on triphenylphosphine content.

2. The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil.

2.1. The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil before and after testing on FBFM.

During the decoding of the IR-spectra, the conclusion comes out of the chemical composition of the rapeseed oil for the saturated and unsaturated fatty acids [43]: saturated fatty acids: 2-4% palmitic; ~ 1% stearin, begen and lignocerin; ~ 0.5% Myristic and Arachin; unsaturated fatty acids: 15-60% oleinic; 5-60% erucic; 15-20% linoleic; 7-9% linolenic and 2-7% gadolinic.

The selected rapeseed oil has got a low content of the erucic acid.

The strips of the vegetable oils at the intensity A can be divided into 4 groups:

- 1) $A < 0,2$;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$;
- 4) $A \geq 0,8$.

According to this classification, the following characteristic bands are observed in the rapeseed oil output (Table 3.):

- 1) $A < 0,2$: 463, 582, 620, 1400, 1654, 2680, 2729, 3469, 4258, 4335 cm^{-1} ;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 723, 1098, 1120, 1241, 1276, 1378, 1419, 3008 cm^{-1} ;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 1165, 1466, 1712 cm^{-1} ;
- 4) $A \geq 0,8$: 1746, 2854, 2925 cm^{-1} .

In the IR-spectra of the raw rapeseed oil (Fig. 2), the band at an area of 3469 cm^{-1} points to a possible intramolecular hydrogen bond, and the intensive bands in the region 3008, 2925, 2854 cm^{-1} confirm the presence of strong intra-molecular bonds, even the presence of the chelate formations (a weak band in the region 1654 cm^{-1} indicates again the formation of the chelate compounds and the hydrogen bonds).

The band in the 1746 cm^{-1} region indicates the presence of the normal saturated esters, possibly the presence of the α -diketonefirms, and the band in the region 1712 cm^{-1} indicates the presence of the saturated aliphatic acids (the saturated monobasic fatty acids that do not contain electrophilic substituents, branched chains). Streams in the area of "fingerprints" characteristic of the deformed oscillations of SOO- (1466 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1378 cm^{-1}), confirm the presence of esters (1165 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1098 cm^{-1}) and correspond to the deformed oscillations of C-H (723 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 463 cm^{-1}). A band in the region of 1241 cm^{-1} may indicate the formation of an epoxy group corresponding to the beginning of the process of oxidation of the rapeseed oil, but this band of the medium intensity, and the confirmation of these data in other sections of the spectrum was not found.

The results of the decoding of the IR spectra of the rapeseed oil before (Fig. 2) and after (Fig. 3) testing in the critical conditions on the triomicorum FBFM are summarized in Table. 3.

2.2. The analysis of the IR-spectra of the chemical modifications of the rapeseed oil.

1) In the IR spectra of sulfur (3.5% S) rapeseed oil, the following characteristic bands (Fig. 4) and (Table 4) are observed in the intensity (compared with the original oil):

- 1) $A < 0,2$: 463, 584, 620, 786, 1844, 2028, 2681, 2732, 3469, 4260, 4333 cm^{-1} ;
- 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 723, 1036, 1419 cm^{-1} ;
- 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 967, 1103, 1120, 1242, 1378, 1464, 1777 cm^{-1} ;
- 4) $A \geq 0,8$: 1165, 1745, 2854, 2926 cm^{-1} .

In this case, the bands with a wave number (and intensity) of 1,400 cm^{-1} disappear ($A = 0,150$), 1654 cm^{-1} ($A = 0,149$), 1712 cm^{-1} ($A = 0,422$), 3008 cm^{-1} ($A = 0,373$), at the same time there are new bands with the wave numbers (and intensity) of 786 cm^{-1} ($A = 0,092$), 967 cm^{-1} ($A = 0,564$), 1036 cm^{-1} ($A = 0,326$), 1777 cm^{-1} ($A = 0,575$), 1844 cm^{-1} ($A = 0,087$), 2028 cm^{-1} ($A = 0,009$), the intensity of the band 2925-22926 cm^{-1} does not change and the intensity of the remaining bands increases: 723, 1165, 1745, 2854 cm^{-1} in 1,2-1,5 times.

The absorption bands in the region of 3469 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 2681 cm^{-1} were found in the IR spectrum of the sulfurized rapeseed oil (3.5% S), as well as in the rapeseed oil, so that there are the strong intramolecular hydrogen bonds. In the section 1844 cm^{-1} and 1777 cm^{-1} , the strips indicate the presence of the aromatic rings. The band in the region 1745 cm^{-1} indicates the presence of normal saturated esters. In the area of "fingerprints" we find the deformed oscillations of COO - a weak band of 1237 cm^{-1} indicates the derivatives of thiourea, and the

strips in the region 1165 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} confirm the presence of esters. The band in the area of 967 cm^{-1} also indicates the presence of the aromatic rings. Attention should be drawn to a very weak absorption bands in the region of 620 cm^{-1} and 584 cm^{-1} , which are characteristic of secondary S-C bonds.

2) The IR spectrum of the sulfurized rapeseed oil with a content of 6% S (Figure 6) is similar to the 3.5% S rapeseed oil spectrum, but in some regions of the spectrum there is a shift of characteristic bands. The streams in the region 3469 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} indicate the presence of strong intramolecular bonds. In the infrared spectra of the sulfur (6% S) rapeseed oil, the following characteristic bands are observed in this intensity (compared with 3.5% S olefins) (Table 4):

- | | |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$: 462, 582, 620, 797, 1586, 2680, 2732, 3469, 4258, 4331 cm^{-1} ; | } (6) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 723, 967, 986, 1032, 1377, 1417 cm^{-1} ; | |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 1099, 1120, 1239, 1465 cm^{-1} ; | |
| 4) $A \geq 0,8$: 1164, 1748, 2854, 2927 cm^{-1} . | |

At the same time, the bands with the wave numbers (and the corresponding intensity) disappear 1777 cm^{-1} ($A = 0,575$), 1844 cm^{-1} ($A = 0,087$) and 2028 cm^{-1} ($A = 0,009$), at the same time, the new ones bands appear with the wave numbers (and the intensity) 986 cm^{-1} ($A = 0,216$) and 1586 cm^{-1} ($A = 0,026$), the intensity of the bands in the region $1745\text{--}1748$, 2854 , $2926\text{--}2927\text{ cm}^{-1}$ does not change, and the intensity of the bands in in the region of $462\text{--}463$, $582\text{--}584$, $2680\text{--}2681$, 2732 , 3469 cm^{-1} in 2-2,8 times, in the region 723 , $786\text{--}787$, 967 , $1032\text{--}1036$, $1417\text{--}1419$, $4258\text{--}4260$, $4331\text{--}4333\text{ cm}^{-1}$ in 1,5-1,7 times and in 1,2-1,3 times for the other lanes.

Unlike the spectrum of the rapeseed oil, + 3,5% S, for the spectrum with 6,0% S in the region of 1844 cm^{-1} and 1777 cm^{-1} , no bands are observed. The band in the region 1748 cm^{-1} indicates the saturated esters - this band is shifted from the previous spectrum. A new weak band in the region of 1586 cm^{-1} indicates the presence of an aromatic ring, this fact confirms a band of 967 cm^{-1} . The bands in the region 1465 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} correspond to the deformed oscillation of COO⁻.

3) In the raw rapeseed oil of oxyethylated (6 mole oxyethylene per mol of oil) (Table 5), the following characteristic bands are classified according to the classification (2):

- | | |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$: 520, 616, 723, 863, 1420, 1576, 1649, 1959, 4020, 4331 cm^{-1} ; | } (7) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 948, 984, 1297, 1349, 1378, 3003, 3469 cm^{-1} ; | |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 1120, 1248, 1457, 1735, 2855 cm^{-1} ; | |
| 4) $A \geq 0,8$: 2925 cm^{-1} . | |

The comparison of the IR-spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 4) and the initial rapeseed oil of the oxyethylene (6 moles of oxyethylene per mol of oil) (Fig. 7, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 1098, 1165, 1276, 1400, 1712, 2680, 2729, 4258 cm^{-1} ;
- the new bands appeared for 520, 863, 948, 984, 1297, 1349, 1576, 1959, 4020 cm^{-1} ;
- the intensity of the bands slightly decreased (up to 20%) for: 1457 cm^{-1} ;
- the intensity of the bands was significantly reduced for 723 cm^{-1} (by 37,6%), 1420 cm^{-1} (by 18,9%), 1735 cm^{-1} (by 40,4%), 2855 cm^{-1} (by 41,7%), 2925 cm^{-1} (60,3%), 3003 cm^{-1} (32,9%);
- the intensity of the band insignificantly increased (up to 15%) for 1378 cm^{-1} ;
- the intensity of the bands significantly increased: 616 cm^{-1} (by 59,4%), 1120 cm^{-1} (by 121,0%), 1248 cm^{-1} (by 30,3%), 1649 cm^{-1} (by 32,1%), 3469 cm^{-1} (262,8%), 4331 cm^{-1} (53,1%).

4) In the raw rapeseed oil oxyethylated (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil) (Table 5), the following characteristic bands are classified:

- | | |
|--|-------|
| 1) $A < 0,2$: 526, 723, 1576, 1652, 1959, 4029, 4260, 4338 cm^{-1} ; | } (8) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 847, 994, 1419, 3003, 3374 cm^{-1} ; | |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 949, 1113, 1249, 1298, 1350, 1456, 1737, 2924 cm^{-1} ; | |
| 4) $A \geq 0,8$: (no). | |

Comparison of the IR spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 3) and the raw rapeseed oil of oxyethylene (12 moles of oxyethylene per mol of oil) (Fig. 8, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 620, 1098, 1165, 1276, 1378, 1400, 1712, 1746, 2680, 2729, 2854, 3469, cm^{-1} ;
- new bands appeared for 526, 847, 949, 994, 1298, 1350, 1576, 1737, 1959, 3374, 4029 cm^{-1} ;
- the intensity of the bands was significantly reduced for 723 cm^{-1} (by 31,8%), 2924 cm^{-1} (by 60,7%), 3003 cm^{-1} (by 16,3%);
- the intensity of the bands slightly increased (up to 15%): 1419, 1456 cm^{-1} ;
- the intensity of the band significantly increased : 1113 cm^{-1} (by 117,5%), 1249 cm^{-1} (by 44,9%), 1652 cm^{-1} (by 153,5%), 4260 cm^{-1} (by 63,5%), 4338 cm^{-1} (125,6%).

5) In the raw rapeseed oil oxyethylated (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil) (Table 5), the following characteristic bands are classified:

- | | |
|---|-------|
| 1) $A < 0,2$: 532, 723, 1413, 1649, 1967, 2239, 2695, 3481, 4005, 4330 cm^{-1} ; | } (9) |
| 2) $0,2 \leq A < 0,4$: 1234, 1344, 1737 cm^{-1} ; | |
| 3) $0,4 \leq A < 0,8$: 842, 946, 1061, 1114, 1148, 1280, 1359, 1467, 2882 cm^{-1} ; | |
| 4) $A \geq 0,8$: (no). | |

(7)

Comparison of the IR spectra of the initial rapeseed oil (Fig. 2, Table 3) and the rapeseed oil of the oxyethylene (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil) (Fig. 9, Table 5) showed that:

- the bands disappeared for 463, 582, 620, 1098, 1165, 1400, 1712, 2680, 2729, 2854, 2925, 3008, 3469, 4258 cm^{-1} ;
- new bands appeared for 532, 842, 946, 1061, 1148, 1344, 1359, 1967, 2239, 2695, 2882, 3481, 4005 cm^{-1} ;
- the intensity of the bands slightly decreased (up to 20%) for: 1234, 1649 cm^{-1} ;

- the intensity of the bands significantly decreased for 723 cm^{-1} (by 69,7%), 1413 cm^{-1} (by 31,6%), 1737 cm^{-1} (by 70,3%);
- the intensity of the bands slightly increased (up to 15%): 1467 cm^{-1} ;
- Significantly increased the intensity of the bands: 1114 cm^{-1} (by 127,0%), 1280 cm^{-1} (by 119,2%), 4330 (by 63,7%).

Table 3

The analysis of the IR-spectra of the rapeseed oil.

Rape oil		Rape oil after testing on FBFM	
$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A
463	0,013	460	0,01249
582	0,021	-	-
620	0,024	616	0,033628
723	0,229	723	0,250832
1098	0,310	1098	0,337021
1120	0,336	1120	0,362917
1165	0,628	1165	0,572624
-	-	-	-
1241	0,355	1240	0,363135
1276	0,264	-	-
1378	0,243	1378	0,26157
1400	0,150	-	-
1419	0,217	1419	0,20849
1466	0,473	1466	0,461287
1654	0,049	1653	0,069177
1712	0,422	1712	0,421005
1746	1,228	1746	0,773188
2680	0,043	-	-
2729	0,039	-	-
2854	1,326	2854	0,777045
2925	2,028	2925	0,814581
3008	0,373	3008	0,401845
3469	0,033	3469	0,064725
4258	0,024	4260	0,029328
4335	0,026	4334	0,031117

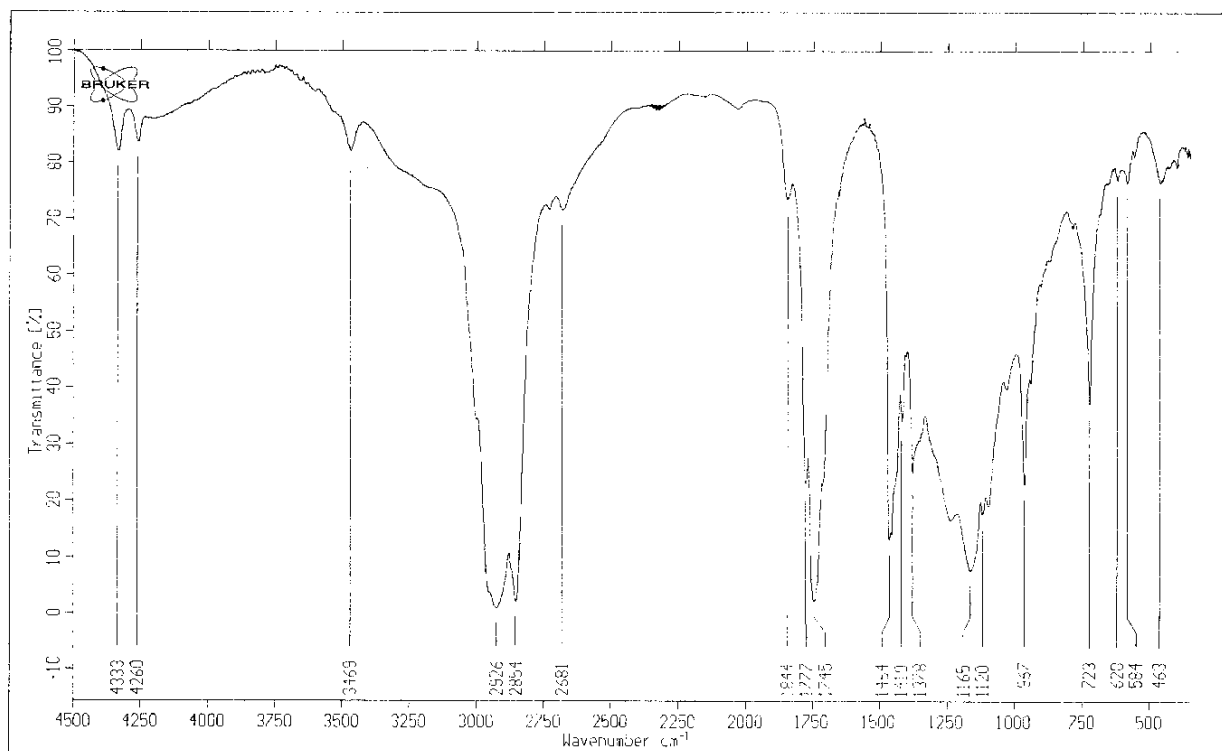


Fig. 4. IR-spectra of sulfur (3,5% S) the rapeseed oil (Kt-2)

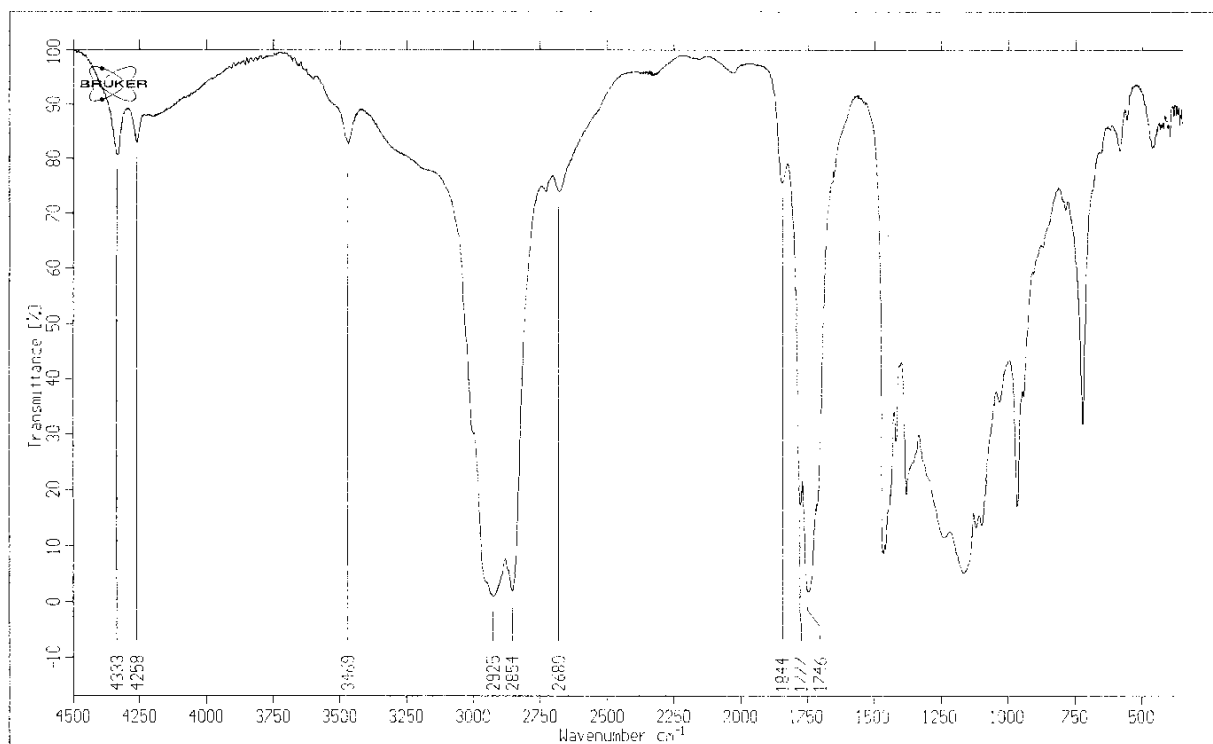


Fig. 5. IR-spectra of the sulfurized rapeseed oil (3,5% S) (Kt-2) after testing on FBFM under the critical conditions during a dynamic contact "steel ChKh-15 - ChKh-15 steel" at the high pressure during 1 hour

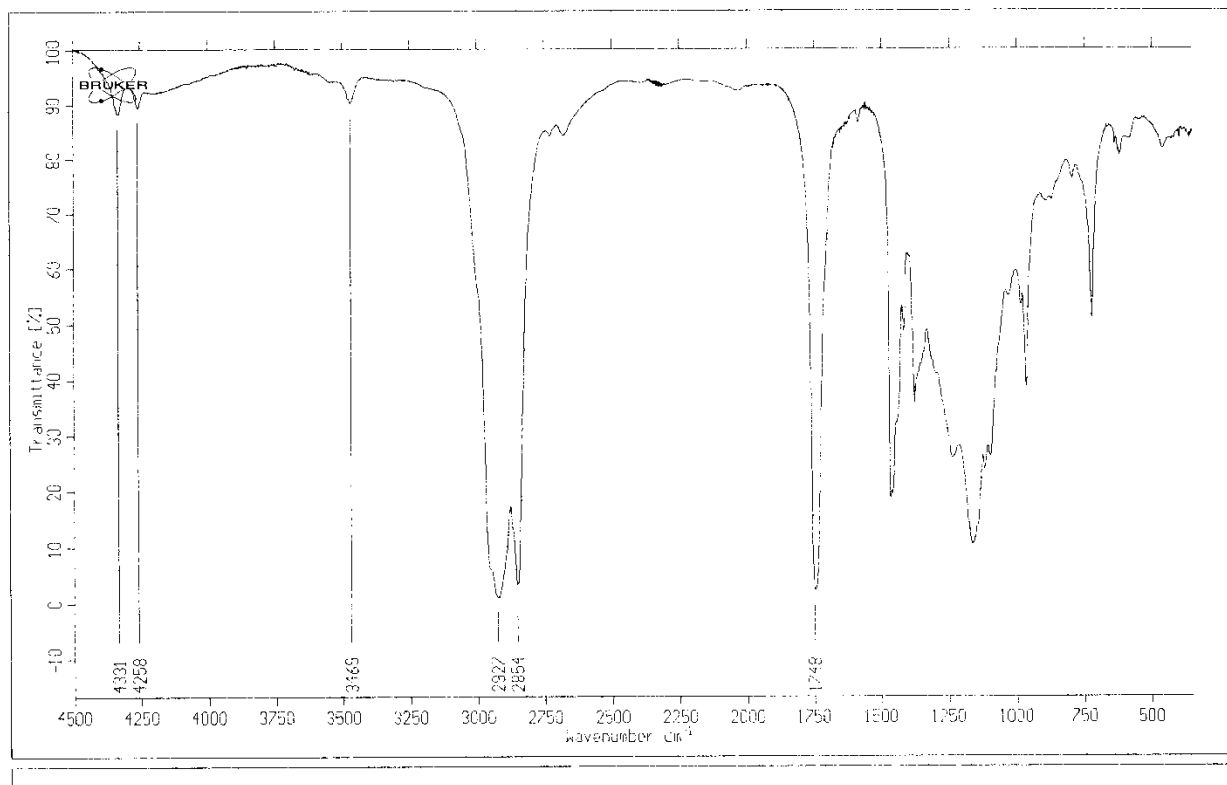


Fig. 6. IR-spectra of the rapeseed oil of sulfur (6% S) (Kt-2)

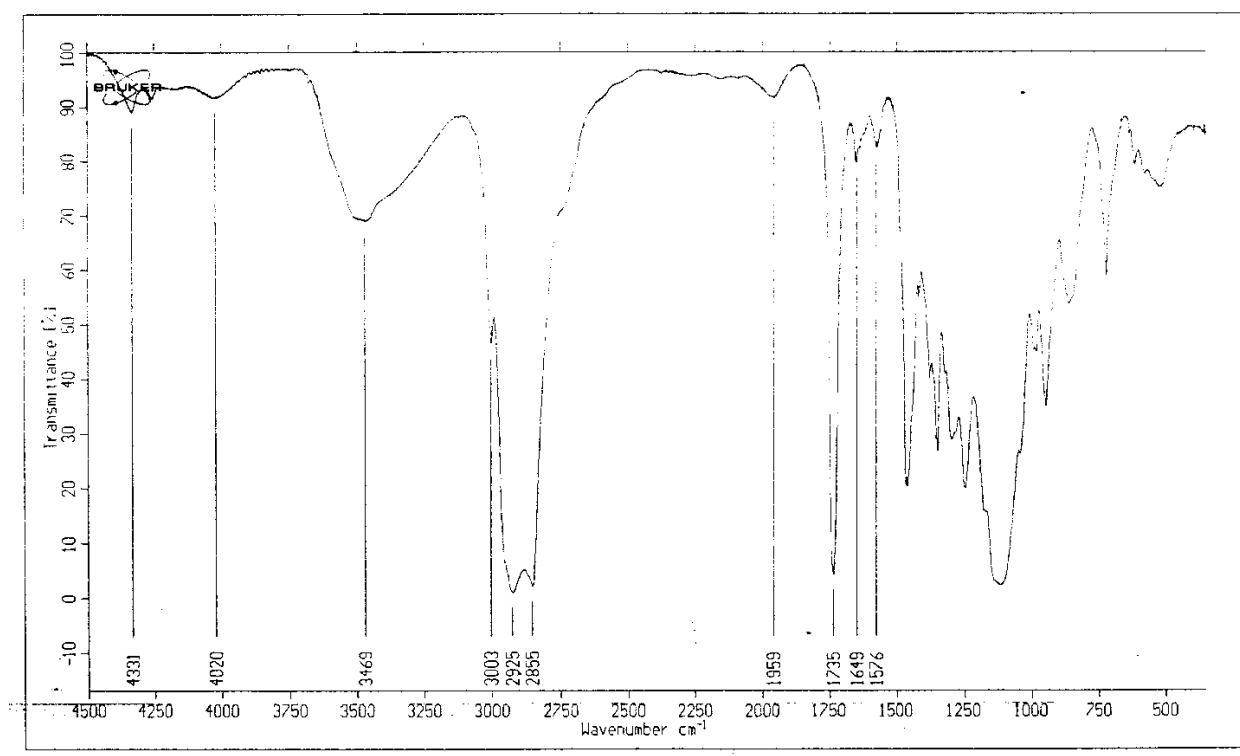


Fig. 7. IR-spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (6 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

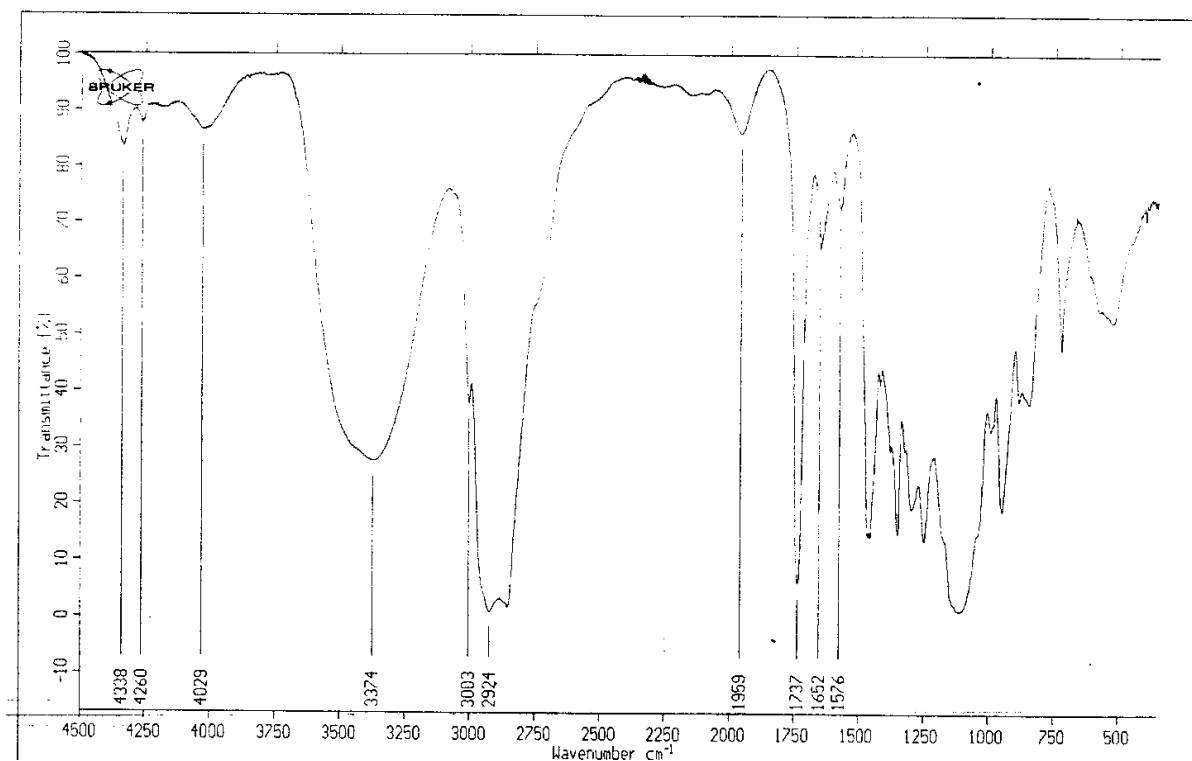


Fig. 8. IR spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

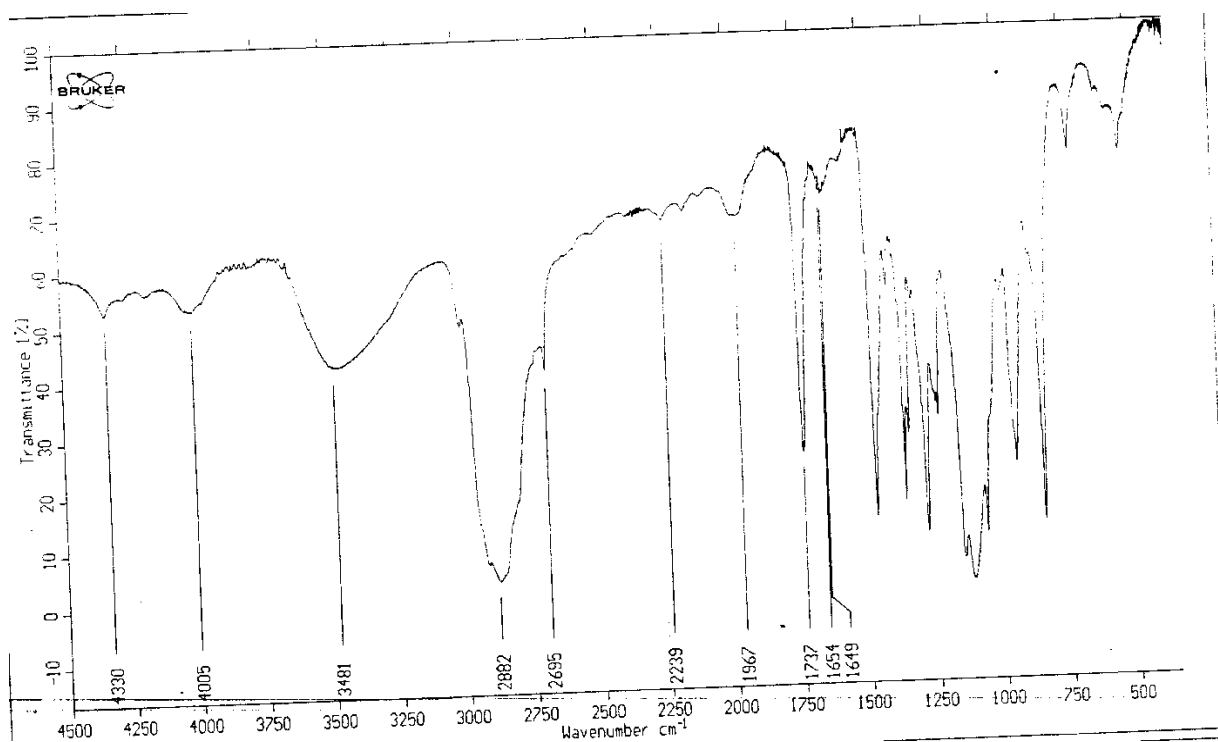


Fig. 9. Infrared spectra of the rapeseed oil of the oxyethylene (20 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)

Table 4

Characteristic bands and intensity of IR-spectra of the rapeseed oil and its products of sulphurization

Rape rapeseed oil (100%)		Rape oil + 3,5% S		Rape oil + 6% S		Rape oil + 3,5% S after tests on FBFM	
ν' , cm^{-1}	A	ν' , cm^{-1}	A	ν' , cm^{-1}	A	ν' , cm^{-1}	A
1	2	3	4	5	6	7	8
463	0,013	463	0,049	462	0,024	464	0,046
–	–	–	–	–	–	557	0,033
582	0,021	584	0,050	582	0,018	585	0,056
620	0,024	620	0,046	620	0,036	–	–
723	0,229	723	0,353	723	0,236	723	0,466
–	–	786	0,092	797	0,059	784	0,118
–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	967	0,564	967	0,352	966	0,724
–	–	–	–	986	0,216	–	–
–	–	1036	0,326	1032	0,208	1032	0,410
1098	0,310	1103	0,651	1099	0,529	1098	0,814
1120	0,336	1120	0,671	1120	0,564	1120	0,834
1165	0,628	1165	1,014	1164	0,920	1164	1,257
1241	0,355	1242	0,692	1239	0,531	1242	0,916
–	–	–	–	–	–	–	–
1378	0,243	1378	0,531	1377	0,397	1378	0,689
1400	0,150	–	–	–	–	–	–
1419	0,217	1419	0,391	1417	0,260	1417	0,505
1466	0,473	1464	0,795	1465	0,658	1464	0,997
–	–	–	–	1586	0,026	–	–
1654	0,049	–	–	–	–	–	–
1712	0,422	–	–	–	–	–	–
1746	1,228	1745	1,527	1748	1,600	1746	1,760
–	–	1777	0,575	–	–	1777	0,742
–	–	1844	0,087	–	–	1844	0,111
–	–	2028	0,009	–	–	2032	0,010
2680	0,043	2681	0,117	2680	0,048	2682	0,127
2729	0,039	2732	0,123	2732	0,052	2728	0,129
2854	1,326	2854	1,552	2854	1,392	2854	1,666
2925	2,028	2926	2,030	2927	2,028	2925	2,024
3008	0,373	–	–	–	–	–	–
3469	0,033	3469	0,067	3459	0,031	3469	0,079
4258	0,024	4260	0,072	4258	0,043	4258	0,079
4335	0,026	4333	0,080	4331	0,049	4333	0,091

Conclusions

1. Minimal values of wear rate of tin plated phosphor bronze are observed at minimal concentration of sulphur, triphenylphosphine and benzotriazole (0,1-0,2%) and high content of diphenyl sulphourea in the composition. Increase of sulphur content in the composition leads to increase of minimal values of specific wear rate 10-20 times, and increase of triphenylphosphine content at fixed sulphur concentration – 100 times, and narrowing of the respective area.

2. At concentration of sulphur = 1 % and benzotriazole = 0,9 % in the range of factor space, wear rate of the materials is $(0,01 - 0,08) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ and depends on triphenylphosphine and diphenyl sulphourea, moreover the lines of even values of response function correspond to lubrication compositions with high concentration of diphenyl sulphourea and low concentration of triphenylphosphine or vice versa. At concentration of diphenyl sulphourea = 1,3-2% wear rate does not depend on triphenylphosphine content.

3. In diphenyl sulphourea low content compositions the influence of benzotriazole content on wear rate of the materials was not found as well as there was not found the influence of triphenylphosphine content on wear rate of the

materials in high content benzotriazole lubrication compositions.

4. The conducted IR-spectral analysis of the rapeseed oil and the chemical modifications of the rapeseed oil.

Table 5

Characteristic bands and intensity of infrared spectra of the oxyethylenic the rapeseed oil

Rape oil is the oxyethylated (6 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)		Rape oil is the oxyethylated (12 mol of oxyethylene per 1 mol of oil)		Rape oil is the oxyethylated (20 mole oxyethylene per 1 mol of oil)	
$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A	$\nu=\text{cm}^{-1}$	A
520	0,053	526	0,120	532	0,082
616	0,038	-	-	-	-
723	0,143	723	0,156	723	0,069
-	-	847	0,233	842	0,580
863	0,174	-	-	-	-
948	0,308	949	0,425	946	0,442
984	0,234	994	0,283	-	-
-	-	-	-	1061	0,600
1120	0,743	1113	0,731	1114	0,763
-	-	-	-	1148	0,678
1248	0,463	1249	0,514	1234	0,335
1297	0,369	1298	0,443	1280	0,579
1349	0,389	1350	0,505	1344	0,356
1378	0,276	-	-	1359	0,489
1420	0,176	1419	0,243	1413	0,148
1457	0,462	1456	0,515	1467	0,522
1576	0,049	1576	0,083	-	-
1649	0,065	1652	0,124	1649	0,047
1735	0,732	1737	0,673	1737	0,364
1959	0,020	1959	0,044	1967	0,044
-	-	-	-	2239	0,031
-	-	-	-	2695	0,154
2855	0,773	-	-	2882	0,601
2925	0,806	2924	0,797	-	-
3003	0,250	3003	0,312	-	-
-	-	3374	0,400	-	-
3469	0,120	-	-	3481	0,120
4020	0,023	4029	0,042	4005	0,045
-	-	4260	0,039	-	-
4331	0,040	4338	0,057	4330	0,043

I. Використані власні літературні джерела інформації авторами поданої статті

1. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно модифікованої ріпакової оливи // Фізика і хімія твердого тіла, 2007. – Т. 8, №3. – С. 641-650.

2. О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.В. Кузишин, О.В. Шийчук, Г.О. Сіренко. Рослинні оливи як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олій горішків карпатського та сибірського кедру // Фізика і хімія твердого тіла, 2008. – Т. 9, №2. – С. 394-406.

3. О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, О.Г. Сіренко, Н.І. Джуренко, О.П. Паламарчук, О.Л. Сав'як. Мастильні матеріали на основі рослинних олій для контактних поверхонь твердих тіл під час тертя та зношування (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла, 2009. – Т. 10, №4. – С. 905-918.

4. Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, О.В. Шийчук, В.І. Кириченко. Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій // Математичні методи в хімії і біології, 2013. – Т. 1, №1. – С. 33-51.

5. Сіренко Г.О. Властивості мастильних наноплівків під час надвисоких тисків: Монографія / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин – За редакцією Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: ПП Петраш К. Т., 2015. – 336 с. ISBN 978-966-97500-7-5.
6. Сіренко Г.О. Фізичні методи дослідження речовин: Атлас ІЧ та ЯМР-спектрів. ІЧ – спектри: навчально-мет. посіб. [2-ге видання, стереотипне] / Сіренко Г.О., Стефанюк Г.Я., Фундюк Д.А., Мартинок М.І., Шмальцер Н.В. - Івано-Франківськ: Супрун В.П., 2017. – 108с. – Форм.3. – Рис.48. – Табл.15. – Літ.57. ISBN 978-617-7468-07-2.
7. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко В.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч. II Мастильні матеріали: монографія. – Івано-Франківськ: вид. Супрун В.П., 2017. – 288 с. – Літ.141. – Форм.81. – Рис.83. – Табл.80. ISBN 978-966-8969-86-7.
8. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Івано-Франківськ: вид. Супрун В.П., 2017. – 508 с. – Літ. - 366. – Форм.167. – Рис.119. – Табл.132. ISBN 978-617-7468-15-7.
9. Сіренко Г.О., Протизносні властивості полікомпонентних композицій на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи під час мащення пари бронза-сталь / Г.О.Сіренко, Л.Я.Мідак, О.В. Кузишин, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С.172-177.
10. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, О.В. Шкрібляк, Г.І. Гринишин // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець. Видавець Третяк І.Я. – 2008. – Випуск VI. – С.46-55.
11. Н.О. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, L.Ya. Midak. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil // Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Series Chemistry, 2013. – Number XVII. – P.130-136.

II. Літературні джерела інформації, які опубліковані авторами поданої статті

12. Кириченко В.І. Мастильно-охолоджувальні засоби із технічних олій: функціональні властивості та їх вплив на ефективність обробки металів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – №4. – С. 17-25.
13. Кириченко В.В. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії на біосинтетичні мастильні матеріали із визначеними властивостями / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 5. – С. 14-22.
14. Кириченко В.В. Переестерифікація технічних олій олігомерними гліколями як напрямок їх переробки в нові біоматеріали із визначеними властивостями / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2007. – № 6. – С. 102-107.
15. Кириченко В.В. Технологічні основи переробки технічних олій намастильно-охолоджувальні засоби для обробки металів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К., 2008. – № 5. – С. 35-43.
16. Кириченко В.В. Триботехнічні аспекти використання технічних рослинних олій в галузі мастильних матеріалів / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2006. – № 5. – С. 194-200.
17. Кириченко В.В. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на нові екологічно безпечні продукти / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 2008. – № 1. – С. 141-144.
18. Кириченко В.В. Якісні біоматеріали з технічних олій: Стан і перспективи переробки / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко // Хімічна промисловість України. – К., 2008. – № 3. – С. 9-18.
19. Кириченко Л.М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олій / Л.М. Кириченко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – № 6. – С. 163-169.
20. Кириченко Л.М. Раціональний метод оптимізації нових мастильних композицій / [Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський] Матеріали 39-го Міжнарод. семінару по моделюванню та оптимізації композитів «Раціональний експеримент у матеріалознавстві». – 2000. С. 54-55.
21. Кириченко Л.М. Регулювання полярності і функціональних властивостей мастильних матеріалів на основі ріпакової оливи в результаті обробки їх електромагнітним полем / [Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, Г.О. Сіренко, В.І. Ковтун] // Зб. «Вимірювальна та обчислювальна

техніка в технологічних процесах». – Хмельницький: Технол.ун-т Поділля, 2002. Вип. 9. – Т. 1. – С. 100-103.

22. Кириченко Л.М. Теплотехнічні, триботехнічні і технологічні характеристики мастильних матеріалів на основі нових базових олів /Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, В.В. Ковтун // Проблеми трибології. – Хмельницький: ТУП, 2002. – № 1. – С. 34-39.

23. Кириченко Л.М. Хіміко-технологічні аспекти переробки ріпакової олії в базові матеріали для паливно-мастильної галузі / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Вопросы химии и химической технологии. –Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 2. – С. 171-178.

24. Кириченко В.І. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контексті екобезпечних технологій одержання і використання / К.В. Бондаренко, С.В. Бойченко, В.І. Кириченко // Зб. наукових праць Вінницького національного аграрного ун-ту. Серія: Технічні науки, -2011. - Вип. 7– С. 44-50.

25. Кириченко В.І. Вітчизняні мастильні матеріали: нові базові компоненти для якісних мастильних композицій / [В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський] // Тези допов. Міжнар. наук.-техн. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин». – Хмельницький. – 17-19. 10. 2001. – Хмельницький, 2001. – С. 49-51.

26. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч.11.Технологический процесс производства и эффективность использования продукции / В.И. Кириченко, В.В. Кириченко // Масложировой комплекс.–Днепропетровск: Эксперт-Агро, 2010. – № 2 (29). – С. 43-49.

27. Кириченко В.І. Композиційні мастильні біоматеріали із технічних олій: трибохімічні аспекти їх ефективного використання / В.І. Кириченко // Вісник Хмельницького національного ун-ту. – Хмельницький: ХНУ, 2012. – №3. – С.71-78.

28. Кириченко В.І. Композиційні мастильні матеріали із технічних олій: нанотехнології одержання і використання /В.І. Кириченко // Проблеми трибології. Міжн. наук-техн. журнал. – Хмельницький :ХНУ, 2012, № 2. – С. 67-73.

29. Кириченко В.І. Мастильні матеріали із технічних олій: Технологічні та трибологічні аспекти / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко, Л.М. Кириченко // Науково-техн. журнал НАУ Наукоємні технології. – Київ: НАУ. – 2012. – №3.– С. 45-51.

30. Кириченко Л.М. Нові мастильно-охолоджувальні засоби для механічної обробки металів: проблеми одержання і застосування / Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський // Вісник Технологічного ун-ту Поділля. –Хмельницький: ТУП, 2001. – № 3, ч. I. – С. 95-99.

31. Кириченко В.І. Технології перероблення технічних олій на біосинтетичні матеріали та раціонального їх використання / В.І. Кириченко, С.В. Бойченко // Зб. праць наук. - практ. конф. Казантип – Еко-2011: Екологія, енерго- і ресурсосбереження, охорона окружающей среды. – Харків, Укр. ДНТЦ “Енергосталь”, 2011. – С. 118-125.

32. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство смазочно-охлаждающих средств для обработки металлов. Ч. 1. Научно-технические основы производства / В.И. Кириченко, В.В. Кириченко// Масложировой комплекс. – Днепропетровск : Эксперт-Агро, 2010. – № 1 (28). – С. 39-44.

33. Кириченко В.И. Комплексная переработка растительных масел и производство СОС для обработки металлов: Сообщение 2. /В.И. Кириченко, В.П. Нездоровин, Г.С. Поп // Вісник ХНУ. – Технічні науки – Хмельницький: № 5, 2013. – С. 93-100.

34. Кириченко В.И. Комплексная переработка технических растительных масел: Концепция, методы и технологии / В.И. Кириченко, С.В. Бойченко, Л.М. Кириченко, В.П. Нездоровин // Энерготехнологии и ресурсосбережение.– научно-техн. журнал НАН Украины, – К.: 2013.- №4 – С. 31-40.

35. Сіренко Г.А. Влияние концентрации серы на реологические и триботехнические свойства рапсового масла / Г.А. Сіренко, О.Л. Сав'як, А.В. Шийчук // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 6. – С. 659-664.

36. Сіренко Г.О. Властивості мастильних наноплівків під час надвисоких тисків: Монографія / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин – За редакцією Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: ПП Петраш К. Т., 2015. – 336 с.

37. Сіренко Г.О. Дослідження рослинних олів у якості мастильних матеріалів / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, №1. –С. 69-78.

38. Сіренко Г., Сав'як О. Рослинні оливи як альтернативні мастильні матеріали і присадки // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. “Хімія”, Вип. III, С.117-141 (2002).

39. Сіренко Г.О. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оліви / [Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко] //Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. – № 3. – С. 641-650.

40. Сіренко Г.О. Створення мастильних матеріалів на основі сульфидованої оксигетильованої ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.Л. Сав'як //Тези допов. десятої української конференції з високомолекулярних сполук. – К.: Ін-т високомол. сполук НАНУ, 2004. – С. 162.
41. Сіренко Г.О. Хімічна структура та антифрикційні властивості рослинних олій та їх хімічних модифікацій / [Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, О.В. Шийчук, В.І. Кириченко] // Математичні методи в хімії і біології. – Івано-Франківськ: 2013. – Т. 1, № 1. – С. 33-51.
42. Пат. 65014 Україна, С 10 М 115/00, С 10 М 101/04, С 10129/08, С 10 М 137/00. Мастильна композиція / В. І. Кириченко, Л. М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 24.04.2003.; опубл. 15.09.2006., Бюл. № 9.
43. Пат. 65753 Україна, С 10 М 177/00, 111 /06, С 07 С 67/00, 319/24. Спосіб одержання базової оливи для мастильних композицій / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 24.04.2003.; опубл. 15.18.2005., Бюл. № 8.
44. Пат. 71073 Україна, С 10 М 129/56, С 10 М 133/08, 135/00. Пластична паста подвійного призначення для процесів механічної обробки металів / В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявл. 16.07.2003.; опубл. 15.11.2004., Бюл. № 11.
45. Пат. 84484 Україна, С 10 М 177/00, 105/00; С 07 С 67/00, С 11 С 3/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олів / В.В. Кириченко, В.І. Кириченко. – Заявл. 15.02.2007.; опубл. 27.10.2008., Бюл. № 20.
46. Пат. 91623 Україна, С 10 М 177/00, 111/00, 141/00; С 07 С 67/00, 319/00. Спосіб одержання базових для галузі мастильних матеріалів біосинтетичних олів-присадок поліфункціональної дії / В.В. Кириченко, В.І. Кириченко, О.М. Полумбрик. – Заявл. 24.12.2008.; опубл. 25.06.2010., Бюл. № 12.
47. Пат. 18077А Україна, МКІ С10М1/28; С10М1/18. – Мастильна композиція / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський, №95031240. – Заявл. 20.03.95. - Опубл. 17.06.97. - Бюл. «Промислова власність». - № 5. – 1997.
48. Sirenko H.O. Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors / H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, N.V. Shmaltser, M.I. Kretov, A.M. Zavoyko, O.V. Kusyshyn // Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. – Series Chemistry. – Number XXI. – 2017. – P.4 – 43.
49. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. – Дис. доктора технічних наук за спец. 05.16.06. – Київ: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 290с.

Sirenko H.O. – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Chemistry;

Martynyuk M.I. – Ph.D. student of Department of Chemistry;

Kyrychenko V.I. – Professor, Doctor of Pedagogical Sciences, Professor of Department of Chemistry;

Shmaltser N.V. – Ph.D. student of Department of Chemistry;

Kuzyshyn O.V. – Ph.D (Phys.-Math.Sci), Associate Professor of Department of Chemistry of the Environment and Chemical Educat

Midak L.Ya. – Ph.D (Phys.-Math.Sci), Associate Professor of Department of Chemistry of the Environment and Chemical Educa

ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.891.22.

Н.В. Шмальцер, Г.О. Сіренко

Використання рослинних олив як мастильних матеріалів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Розглянуто застосування рослинних олій (олив) у вузлах тертя металевих пар. Приведена аналіза властивостей рослинних олив антифрикційного призначення та шляхи їх хемічної модифікації.

Ключові слова: рослинні олії, мастильні оливи, тертя, зношування, властивості, хемічна модифікація.

Стаття поступила до редакції 14.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. У роботі [1] наведено окремі випадки застосування рослинних олив, а саме:

- **пальмової оливи** у складі мастильно-охолоджуючих технологічних засобів - для обробки металів;
- **ріпакової оливи і оливи з суріпиці** у сульфидованому вигляді для антифрикційних присадок;
- **бавовняної оливи** у вихідному, гідрованому або сульфидованому стані - для багатофункціональних присадок;
- **соєвої оливи** - для протизносних і антифрикційних присадок.

2. Розглядаються [2] концептуальні підходи до вирішення проблеми переробки технічних олив (ТО) у проміжні і цільові біопродукти для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохемічні та інші аспекти проблеми. Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової олії в базові біоматеріали, які характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю технології тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій на основі ТО.

Розроблено механізм трибохемічної взаємодії нових біоолив із поверхнями металів

вузлів тертя, а також його впливу на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості як олій, так і змащувальних олив. Практичне значення роботи [2] підтверджене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічними дослідженнями нових матеріалів.

3. Досліджено [3] вплив ріпакової і соняшникової олій на індекс в'язкості олійнооливних композицій. Показано, що введення до складу базових нафтових олив згаданих олій покращує їх в'язкісно-температурні властивості і уможливорює отримання високоіндексних оливних композицій.

Підвищення індекса в'язкості нафтових олив можливе за рахунок введення до їх складу компонентів з високими в'язкісно-температурними властивостями. До таких компонентів віднесено соняшникову і ріпакову олії, які можна отримати з відновлювальних джерел сировини.

Основними перевагами згаданих олій є високий індекс в'язкості, кращі порівняно з нафтовими оливами, трибологічні характеристики, екологічна безпечність, а для ріпакової олії – її доступність. Очевидно, цим можна пояснити зацікавленість у використанні рослинних олій як змащувальних матеріалів і проведенні досліджень у цьому напрямку. Так, відомі роботи з дослідження можливості покращання термічної стабільності рослинних олій; використання соняшникової олії для змащування двигунів. У

той самий час відсутні публікації з впливу рослинних олій на в'язкісно-температурні властивості оливно-олійних композицій.

4. Розглядаються [4] концептуальні підходи до розв'язання проблеми переробки технічних олій (ТО) в проміжні і цільові біосинтетичні продукти і матеріали із визначеними властивостями для різних галузей і, зокрема, для галузі мастильних матеріалів. Викладені техніко-економічні, матеріалознавчі, трибохімічні та хеммотологічні аспекти проблеми.

Запропоновані моделі найбільш доцільних напрямків, методів і технологій переробки ТО, зокрема ріпакової та соєвої олій, а також їх композицій з рициновою олією в базові біоматеріали, що характеризуються комплексністю, модульною взаємозв'язаністю, варіативністю асортименту продуктів, безвідходністю тощо. Показана можливість одержання якісних мастильних композицій. Розроблений механізм трибохімічної взаємодії нових біоолив із поверхнями вузлів тертя та їх вплив на природу змащувальних плівок. Аналізуються в'язкісно-температурні властивості олій і одержаних з них олив. Практичне значення роботи підтвержене результатами триботехнічних випробувань та спектроскопічним дослідженням нових матеріалів.

5. Одним із альтернативних ресурсів [5] для виготовлення біодеградуючих змащувальних матеріалів можуть стати тваринні та рослинні жири після попередньої очистки – рафінації, які представляють собою суміш різних за складом ацилгліцеридів та інших речовин у відносно низькій концентрації. Триацилгліцериди структурно схожі до нафтових базових олив та являються ключовим компонентом при виготовленні біодеградуючих змащувальних матеріалів.

Використання мастил на основі тваринних жирів обмежується, через їх низьку в'язкість та здатність до окиснення в процесі експлуатації. В статті [5] описано процес окиснення тваринних та рослинних жирів, проведено порівняльну аналізу для визначення подальших перспектив використання їх в якості мастильних матеріалів.

6. У роботі [6] оцінено трибологічні властивості високоолеїнових рослинних олій в порівнянні з синтетичними моторними мастилами для двотактних двигунів. Розв'язано проблему оптимізації складу присадок в базових рослинних оліях, описано лабораторні випробування модельних трибосистем двотактного двигуна з визначенням швидкості зношування і сили тертя. Відзначено інтенсифікація прояву ефекту Ребіндера на металевих поверхнях тертя при використанні рослинних олій.

7. Завод «APIAN» провів дослідження [7] щодо застосування ріпакової олії у виробництві гідравлічних, індустріальних і трансмісійних олив. В результаті проведеної наукової роботи завод не рекомендує у виробництві саме моторних олив використовувати ріпакову олію як компонент, тому, що при підвищених температурах воно зазнає небажане розкладання і деструкцію. При виробництві моторних олив вищих серій заводом використовуються суміші поліальфаолефінових і нафтових компонентів.

8. Розроблена [8] "Концепція про доцільність організації виробництва в Україні паливно-мастильних матеріалів із рослинних олій", яка враховує прогностичні потреби у рослинних оліях певної якості, а також у біопаливах і мастильних матеріалах на їх основі, напрями їх застосування в різних галузях господарства з акцентами на доцільність і ефективність використання ріпакової олії. У лабораторних умовах розроблено екологічно прийнятні моторні, індустріальні, трансмісійні й гідравлічні оливи, емульгатори-стабілізатори дисперсних систем для нафтогазодобувної промисловості та інші поверхнево-активні речовини різного практичного призначення, які за якістю не поступаються і є конкурентоспроможними імпортованим аналогам.

9. Розглянуто [9] переваги використання рослинних олій, зокрема, ріпакової, для заміни нафтопродуктів.

Виявлено, що найсуттєвішою вадою ріпакової олії (та й взагалі рослинних олій) у чистому вигляді, є недостатня термічна і термоокиснювальна стабільність. Проте відмінні в'язкісно-температурні характеристики в широкому діапазоні напруг зсуву, дають підстави для використання ріпакової олії для створення оливи для двотактних двигунів, де низька термічна й окиснювальна стійкість істотного значення не мають, оскільки у цих двигунах відсутній картер, а, отже, і нагрів палива й оливи при високих температурах, і в кожному робочому такті відбувається повне згорання оливи, яка подається разом з паливом.

Відзначено, що біооливи моторні характеризуються покращеними в'язкісно-температурними властивостями, температурою спалаху понад 200 °С, біорозкладуваністю за СЕС-L-33-T-82 понад 97% і за базовими показниками відповідають сучасним вимогам - забезпечують високу чистоту двигуна, високі пускові характеристики при холодному і гарячому старті, бездоганний стан поршневих кілець і захист їх від зношування та корозії, а також екологічність.

Завдяки антикорозійним властивостям такі оливи можуть використовуватись також для внутрішньої консервації двотактних двигунів на період зберігання, транспортування і сезонного

виведення технічних засобів з експлуатації. Важливою є і та обставина, що використання власної відтворюваної рослинної сировини дозволяє в 2-4 рази зменшити вартість біооливи у порівнянні з аналогічними імпортованими олівами, які закуповуються в Швеції чи Німеччині.

Олива для гідравлічних систем будівельної, дорожньої, піднімально-транспортної та іншої техніки, яка експлуатується на відкритому повітрі, а також у гідравлічних системах металообробних верстатів, пресовому й іншому промислому гідравлічному обладнанні, відноситься до мастил змішаного типу і поєднує в собі біорозкладованість та покращені в'язкісно-температурні властивості рослинних олій з високою термоокисною стійкістю нафтових олів.

10. Розглянуто [10] деякі особливості впливу олів рослинного походження на основні показники мастильних матеріалів під час механічної обробки. Показано основні технологічні та екологічні аспекти МОТС(мастильно-охолоджуючих технологічних засобів) рослинного походження.

Показано [10], що МОТС на рослинній основі, мають високі мастильні властивості, суттєво змінюють механізм контактних процесів, знижуючи роль адгезійних явищ, обумовлюючи у порівнянні з дією МОТС на основі мінеральних олів у 1,5-2,0-кратне зменшення геометричних параметрів загальмованих шарів і наростів, довжини контакту стружки з передньою поверхнею інструмента. У показниках, що відображають об'ємні процеси дії МОТС рослинної природи, підкоряючись загальним закономірностям впливу середовищ, фіксується, рівним таким МОТС на мінеральній основі, а саме рівнем їх швидкості і питомих контактних навантажень. Другим обмеженням є температура з верхнім рівнем 350-400 ° С, що визначає межу їх застосування низькорезимним операціями конкретизує завдання пошуку нових способів їх впровадження у виробництво.

11. У статті [11] порівнюються вихідні характеристики тваринних жирів та рослинних олій як основи для мастильних матеріалів. Порівнюють вміст жирних кислот, залежність в'язкості від температури, швидкості зсуву для рослинних олій та тваринних жирів, а також для гліцеридів синтезованих на їх основі.

12. У роботі [12] запропоновано енергетичний параметр - питома робота зношування тестового матеріалу у випробуваній мастильному середовищі, який пов'язаний з роботою тертя на видалення обсягу матеріалу з поверхні тертя. Зазначений параметр оцінює діапазон роботи протизносних присадок у змащувальному матеріалі і дозволяє диференціювати ефективність протизносних присадок. На підставі проведених експериментальних досліджень з оцінки трибологічних властивостей мастильних

матеріалів і робочих рідин різного призначення зроблено висновок, що в математичних моделях за розрахунком швидкості зношування і коефіцієнта тертя необхідно використовувати інтегральний показник, який є більш чутливою характеристикою в порівнянні з іншими параметрами і базується на енергетичних теоріях тертя та зношування.

13. У статтях [13,14] розглянуто перспективи використання рослинних олій як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Визначено основні фізико-математичні та трибологічні характеристики мастильних матеріалів на основі рослинних олій в порівнянні з синтетичними та нафтовими олівами. Визначена швидкість зношування модельних трибосистем при використанні мастил на основі рослинних олій.

Виділено значний недолік мастильних матеріалів на основі рослинних олій такий, як їх здатність до піноутворення, що може викликати труднощі в експлуатації агрегатів з циркуляційною системою змащування. Також вони схильні до окиснення під час зберігання та в процесі експлуатації. Проте, такі недоліки можна усунути шляхом підбору присадок.

14. Досліджено [15] реакцію взаємодії сульфуру з метиловими естерами ненасичених жирних кислот рослинних олій та вплив технологічних параметрів на властивості сульфуровмісних сполук. Вивчено активуючу дію різних добавок на хід реакції і вихід продукту, а також їх вплив на антикорозійний захист. Встановлено, що під час сульфорування перегнаних метилових етерів активатори одноразово виконують функції інгібітора корозії, тоді як у випадку неочищених вихідних продуктів для забезпечення необхідних антикорозійних властивостей слід додатково вводити пасиватори. Показано, що синтезовані продукти з підвищеним вмістом сульфуру забезпечують низький коефіцієнт тертя, що дає підстави рекомендувати їх до застосування в якості протизношувальних присадок до мастильних матеріалів, які працюють у режимі тертя та зношування в агресивних середовищах.

15. У статті [16] розглянуто перспективи використання рослинних олій як базової сировини для виготовлення мастильних матеріалів. Виконано обґрунтування експлуатаційних вимог до рідких олів та робочих рідин на базі рослинних олій.

До позитивних якостей рослинних олій віднесено те, що вони мають високий індекс в'язкості (I V), який становить 162-163, тоді як у нафтових олів величина індексу в'язкості складає 80 – 100. Високий індекс в'язкості забезпечує зниження механічних втрат на тертя при низьких температурах та дає можливість легкого запуску двигуна в зимовий період експлуатації.

Суттєвою перевагою рослинних олій є змащувальні властивості, які визначалась відповідно до ГОСТ 9490-75. Змащувальна властивість рослинних олій значно перевищує нафтовий показник зносу (D_i), який характеризує протизносні властивості мастильного матеріалу і складає для соняшникової олії $D_i=0,31$ мм, а ріпакової олії $D_i=0,30$ мм, тоді як для нафтових олів цей показник складає: для моторної оливи М10Г2к – $D_i=0,40$ мм., для трансмісійної оливи ТАД-17И– $D_i=0,40$ мм, для гідравлічної оливи МГЕ-46В – $D_i=0,40$ мм. Такі показники були отримані завдяки жирнокислотному складу рослинних олій, які містять олеїнову та інші жирні кислоти, що є досить потужними поверхнево-активними речовинами. Також значення показника зносу було порівняно з моторною оливою для двотактових двигунів ТАКТ-2Т ($D_i=0,63$ мм), та високоочищеної нафтової авіаційної оливи МС-20 (без присадок) ($D_i=0,90$ мм). Що стосується критичного навантаження (P_k) та навантаження зварювання (P_z), рослинні олії поступаються тільки оливам М10Г2к та ТАД-17И. Це пояснюється тим, що дослідні зразки рослинних олій, на відміну від нафтових олів, не містять ніяких протизадирних присадок. Для досліджуваних зразків рослинних олій показник критичного навантаження (P_k)

склав 617Н, а показник навантаження зварювання (P_z) – 1568Н. Відповідно для нафтових олів: МГЕ-46В, $P_k=490$ Н, $P_z=1568$ Н; ТАКТ-2Т: $P_k=617$ Н, $P_z=1568$ Н; МС-20 $P_k=617$ Н, $P_z=1568$ Н.

Також до переваг рослинних олій слід віднести швидке та повне біологічне розщеплення при потраплянні в ґрунт або воду, а також те, що вони мають відновлювальну природу походження. Що стосується інших експлуатаційних показників, то вони приблизно однакові з нафтовими оливами.

16. Значну частину промислових продуктів нафтохемії, зокрема оливи та пластичні мастила, виробляють з використанням нанотехнологій, що описано в статті [17]. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дають змогу краще досліджувати процеси, що відбуваються під час отримання та експлуатації олів і мастил. Тиксотропний надлужний сульфат кальцію одержують у трифазних зворотних емульсіях, краплі водно-метанольної фази, яких можна вважати мікронаореакторами. Високі експлуатаційні характеристики високолужних додатків і надлужних мастил можна пояснити, розглядаючи міцели цих систем як нанореактори.

Використані літературні джерела інформації

1. Федорів А.С., Литвин Б.Л. Використання продуктів хемічної модифікації рослинних олій як альтернатива нафтової сировини (огляд)// Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія.. – 2009. – № 7. - С. 24–28.
2. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Якісні мастильні біоматеріали з технічних. Стан і перспективи переробки.// Хімічна промисловість України.-2008.-№3(86).- С.9-18.
3. Паславський Я. В. Дослідження рослинних олій як перспективних компонентів високоіндексних оливних композицій / Я. В. Паславський, Н. М. Бакланова, М. Я. Удич // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 321–324.
4. Бондаренко К. В. Біосинтетичні матеріали із технічних олій в контекст і екобезпечних технологій одержання і використання / К. В. Бондаренко, С. В. Бойченко, В. В. Кириченко // 36. наук. праць. / Вінниц. Нац. аграр. ун-т. Сер.: Техн. науки. – 2011. – № 7. – С. 44-50.
5. Присяжна К.О., Гребенець Ю.М., Макара Р.В. Альтернативна сировина виготовлення біодеградуєчих мастильних матеріалів // Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015.- 361-364 с.
6. Войтов В. А. Трибологические свойства моторных масел для двухтактных двигателей внутреннего сгорания на растительной основе / В. А. Войтов, И. И. Сысенко, А. Г. Кравцов // Технический сервис агропромышленного, лесового та транспортного комплексів. - 2014. - № 1. - С. 15-30.
7. Рапсовые «биомасла» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=311. – Название с экрана.
8. Поп Г. С. Стан, перспективи виробництва та застосування палив і мастильних матеріалів із рослинних олій / Г. С. Поп // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 12. – С. 21 – 26.
9. Г. С. Поп, д. х. н.; Л. Ю. Бодачівська. Екологічносприятливі джерела енергії, мастильні матеріали і поверхнево-активні речовини на базі рослинних олій.// Збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції “Перший Всеукраїнський з’їзд екологів”.- Вінниця, 4-7 жовтня 2006 р.-С. 149-153.
10. Кудашев С.М., Биковський С.В. Використання МОТС рослиної природи в технології машинобудування.// Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві-Херсон.-2015.-Вип. №3(8)-171-175 с.

11. Мандзюк І. Тваринні жири, як альтернативна сировина для розробки складів змащувальних матеріалів / І. Мандзюк, К. Присяжна // Science and Education in Australia, America and Eurasia: Fundamental and Applied Science : The 1st International Academic Conference (Australia, Melbourne, 25 June 2014) : Papers and commentaries. – Melbourne : “Melbourne IADCES Press”, 2014. – Vol. I. – P. 75-78.
12. Войтов В.А., Левченко А.В. Интегральный критерий оценки трибологических свойств смазочных материалов на четырехшариковой машине. // Трение и износ. 2001,- Т. 22, №4, С. 441-447.
13. Войтов В.А., Левченко А.В. Лабораторный метод оценки смазывающих свойств моторных масел на четырехшариковой машине трения. Весник ХДАДТУ, 2002.- Вип.17, С. 42-48
14. Войтов В.А., Кравцов А.Г., Сисенко И.И. Перспективы использования растительных масел для изготовления смазочных материалов и рабочих жидкостей. Motrol. Lublin, 2013.- Vol. 15, №7, С. 56-62.
15. Кравчук Г.Г. Синтез сіркоорганічних сполук на основі ефірів рослинних олій та їх властивості / Г.Г. Кравчук, Г.С. Поп, Л.О. Главаті // Катализ и нефтехимия. — 2001. — № 9-10. — С. 67-72.
16. Войтов В.А., Кравцов А.Г. Перспектива використання біоолив у вузлах тертя сільськогосподарської техніки із забезпеченням надійності та екологічності експлуатації // Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області.- 2009 р.- Вип. 6.-С.229-234
17. Основи нанотехнологій мастильних матеріалів / Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтшулер // Катализ и нефтехимия. — 2005. — № 13. — С. 1-8.
Автори:

Шмальцер Наталія Володимирівна – аспірант кафедри хімії

Сіренко Геннадій Олександрович – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 620.22.-032.36.-022.532

Ю. І. Андрусишин

Дослідження і перспективи застосування графену

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Стаття представляє собою екскурс у публікаціях вітчизняних авторів, суть відкриття, проблеми отримання та перспективи використання графена, зокрема, в нанотехнологіях і нанокompозитах.

Ключові слова: графен, властивості, отримання, застосування, нанотехнології, нанокompозити

Стаття постуила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. Вступ

1.1. **Карбон відіграє унікальну роль у Природі.** Здатність Карбону формувати складні і різноманітні сполуки з відмінними структурами та властивостями є основою для існування живих організмів[1-3]. Навіть виключно карбонових сполук, крім широко поширених алмазу і графітів, існує дуже багато вуглецевих матеріалів. Менш тридцяти років тому були виявлені такі алотропні модифікації вуглецю, як фулерени і графітові нанотрубки, які відразу ж стали і залишаються досі одними з найпоширеніших об'єктів фізико-хімічних досліджень.

1.2. **До недавнього часу були відомі** тільки тривимірні (алмаз, графіт), одновимірні (нанотрубки) і нуль-мірні (фулерени) вуглецеві форми[4]. Двовимірна алотропна модифікація вуглецю є, так званий графен, який являє собою моноатомний гексагональний шар Карбону, який фактично є будівельним матеріалом для графітів, нанотрубок і фулеренових кульок. Незважаючи на те, що теоретичними методами його вдалося вивчити вже досить добре (більше того, вдало застосовувати отримані результати до графітових нанотрубок і тривимірних графітів), отримання цього матеріалу експериментально дуже довго представляло собою і на разі представляє на сьогодні великі труднощі. Лише у 2004 році К. Новосьолову та А. Гейму вдалося отримати окремий шар графену методом механічного розщеплення [5-7], за вони були нагороджені Нобелівською премією вже в 2010 році.

1.3. **У графені атоми Карбону утворюють** двовимірну гексагональну ґратку, і пов'язані між собою в її площині ковалентними зв'язками. Такі сильні зв'язки роблять графен

одним з найміцнішим з існуючих матеріалів, і в той же час, одним з найбільш гнучких, оскільки відповідний моноатомний шар може витримувати значні напруження (питомі навантаження). Додатковими характеристиками графену є також велике відношення поверхні до об'єму і низьке оптичне поглинання в графені. Ці та інші його дивовижні властивості дозволяють вважати графен одним із найбільш перспективних матеріалів, зокрема, для наноелектроніки.

1.4. **Завдяки різноманітним властивостям пропонується** безліч застосувань 4 на його основі: від високошвидкісних транзисторів до суперконденсаторів. На цьому шляху вже створений прототип надчутливої матриці, гнучкий дисплей і гнучкі фотоелементи. Цим пояснюється тривалий величезний потік наукових робіт, присвячених всебічному дослідженню графена. Поряд з Карбоном, інші первні головної підгрупи четвертої групи Періодичної таблиці можуть утворювати структури, подібні графену. Залежно від твірного первня, вони носять назви сіліцен, германен і станен (тінен) і всі вони також утворюють моношарову гексагональну структуру типу «бджолиних сот».

1.5. **Довгий час ці матеріали існували лише теоретично,** проте у 2010 році на підкладці зі срібла експериментально було отримано сіліцен [12], а в 2014 році двома незалежними групами з Китаю [3] і Німеччини [24] на підкладках з платини і золота, відповідно, був отриманий моношар германію - германен. Станен досі є чисто гіпотетичним матеріалом, проте різні теоретичні дослідження цієї структури прогнозують йому видатні електронні властивості

і великі перспективи в наноелектроніці: станен відносять до класу так званих «топологічних ізоляторів».

1.6. **Ці матеріали мають високу електричну провідність** на поверхні і відсутністю провідності в об'ємі, причому напрямок струму на поверхні топологічного ізолятора жорстко зв'язаний зі спіном електрона. При цьому завдяки топологічним ефектам, носії заряду не можуть зазнавати розсіювання на поверхні. Поява перших експериментальних даних по відмінних від графену графеноподібним сполукам призвело до сильного ажіотажу в ділянці їх теоретичних досліджень. Слід зазначити, що дотепер різні дослідницькі групи продовжують отримувати суперечливі результати. Тому важливо провести теоретичне дослідження, яке дозволило б виділити як загальні властивості, характерні для цих структур, так і відмінності їх характеристик, ще зумовлені відмінністю хімічних первнів, що їх складають. Для виявлення загальних властивостей графеноподібних матеріалів і тенденцій при змінах 5 індивідуальних властивостей складових первнів необхідна максимально проста і універсальна модель, яка при можливості точного розв'язання для ідеальних структур давала б результати, що могли б бути порівнянними з експериментальними даними як для структур близьких до ідеальних, так і для відповідних сполук з дефектами. Такими властивостями могла б мати модель, в основу якої покладено так званий метод потенціалів нульового радіуса (ПНР) [5-13], яка вже успішно була використана по відношенню до дослідження електронних властивостей графітових нанотрубок [16].

1.7. **Загальною проблемою всіх перерахованих вище матеріалів є їх нестабільність і сумісність з іншими матеріалами.** На повітрі вони починають активно окиснюватися і швидко руйнуються. Тому, відщепити ці структурні шари від підкладки, крім графену, поки ще не вдалося. Більш того, всі основні експериментальні дослідження графена проводяться на підкладці.

1.8. **Саме тому важливим є вивчити властивості епітаксialного графена та подібних йому шарових структур, в залежності від характеристик підкладки.** Ключем до зміни електронних властивостей графена є дефекти в його кристалічній структурі, які, в залежності від їх походження, можуть по-різному впливати на його характеристики. Контролюючи концентрацію тих чи інших дефектів, можна контролювати провідність матеріалу, його оптичні властивості, а також керувати наявністю і шириною забороненої зони графену, що передбачає безліч практичних застосувань цього матеріалу як вузькозонного напівпровідника з керованою щільною.

2. Особливості електронної фізиці графену

2.1. **Переважає більшість унікальних властивостей** графену виникає, як уже зазначено, з поведінки в ньому електронів. У цьому разі їх рух у стільниковій гратці, що має два нееквівалентні атоми в елементарній комірці, призводить до того, що в кристалі виникають дві зони: π і π^* — валентна зона і зона провідності, відповідно доведені напрями хвильового вектора

\vec{k} у площині та положення рівня Фермі ϵ_F у

діраківських точках перетину Кабо змикання зон [24] Ці зони заповнюються вільними π - електронами, які відповідно до принципу Паулі, повинні відрізнятися величиною хвильового вектора і двома значеннями проекції спіну. Оскільки кількість станів у кожній зоні дорівнює кількості електронів, валентна зона виявляється заповненою повністю, тоді як зона провідності залишається порожньою. Закон дисперсії $\epsilon(\vec{k})$

околі цих точок, або залежність енергії квазічастинкових збуджень від хвильового вектора \vec{k} , у графені виявляється лінійним:

$\epsilon(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}|$ де нахил діраківських конусів

задається швидкістю Фермі v_F ($\hbar = h/2\pi$; h — стала Планка). Така ж залежність енергії від імпульсу є характерною для елементарних частинок з нульовою масою, де, однак, замість швидкості Фермі v_F стоїть швидкість світла c , яка є приблизно в 300 разів більшою.

2.2. **Можна додати, що завдяки лінійній дисперсії густина станів у діраківських точках двовимірної системи також дорівнює нулеві, а отже, провідність ідеального графену є дуже низькою, порядку кванта 20 провідності (e^2/h)** (e — заряд електрона). Дивовижно не стільки те, що провідність є малою величиною, скільки її та, звичайно, опору $R = \sigma l$ мають скінченні значення, незважаючи на відсутність станів на рівні Фермі. Вперше безмасовий характер дисперсії електронів у двовимірних стільникових гратках, з яких складається графіт, був встановлений у 1947 р. канадійським теоретиком Філіпом Расселом Воллесом. Проте у ті часи ніхто не сумнівався, що впорядковане конденсоване середовище завтовшки в один атомний шар не може існувати, тому Р. Воллес розглядав стільникову площину лише як вихідну модель для вивчення електронних властивостей графіту, які були істотним складником вкрай актуальних у ті далекі роки досліджень різноманітних ядерних реакторів, де як уповільнювач використовувався саме цей матеріал. Набагато пізніше, у 1984 році, тобто рівно за 20 років до фактичного отримання

графену, інший канадійський теоретик Гордон Семенов довів, що його (графену) електронний спектр, або спектр двовимірної стільникової ґратки, має конусовидну форму і добре описується за допомогою двовимірного безмасового рівняння Дірака, якщо перейти до довгохвильового (континуального) наближення. Як неважко здогадатися, що швидкість світла c , яка входить у це рівняння, має бути замінена на швидкість v_F . Такий результат впливав безпосередньо з теоретичних розрахунків, які не викликали заперечень, але спиралися на модель невзаємодіючих електронів (так зване одноелектронне наближення). Вона не була наперед очевидною, а крім того, не виключали, що, скажімо, міжелектронна взаємодія могла змінити спектр, породивши в ньому щілину, що, інакше кажучи, відповідає появі або генерації маси квазічастинок.

2.3. Тому перед творцями графену й іншими його дослідниками постала експериментальна проблема перевірити, якими насправді є електрони в графені. Так чи інакше, все це зводилося до пошуку відповідей на запитання: [14-19]:

1) Чи наспраді вони безмасові, а їхній рух описується рівнянням, яке для релятивістських частинок має назву «рівняння Дірака-Вейля», і за допомогою якого описують рух нейтріно у фізиці високих енергій;

2) Чи, незважаючи на теоретичні передбачення, рух квазічастинок у графені, який у більшості конденсованих середовищ, описується нерелятивістською квантовою механікою.

Саме це й змогли незалежно встановити А. Гейм з К. Новосоловим та їхні співавтори, а також група Філіпа Кіма з університету Колумбії (США), що теж експериментувала з одношаровим графеном [20-26].

Пропускаючи електричний струм через графенові стрічки, експериментатори незаперечно встановили, що здатність вільних електронів до руху (так звана рухливість носіїв електричного струму) набагато (майже на два порядки) перевищує таку ж здатність у найбільш використовуваних в електроніці кремнієвих напівпровідниках. В абсолютних цифрах рухливість чистого (без домішок) графену може досягти таких цифр, що робить його найперспективнішим матеріалом для створення на його основі електронних пристроїв високої частоти.

Ще однією перевагою графену і приладів, які вже розробляють і розроблятимуть надалі на його основі, до чого також безпосередньо приклалися й А. Гейм, і К. Новосолов, є те, що положенням рівня Фермі в ньому дуже зручно керувати зовнішньою електричною напругою, прикладеною до підкладки з напівпровідника (зокрема, кремнію з шаром ізолятора), на якій

лежить графеновий зразок – це прояв так званого польового транзисторного ефекту.

2.4. Цим легко інjektувати в графен носії необхідного знака. Проте навіть цих, безперечно, цікавих і важливих результатів, які, відкривали певні перспективи для зародження карбованої наноелектроніки, було замало для з'ясування одного з ключових питань, зазначених вище: яким же, врешті-решт, рівнянням або рівняннями можна описати рух електронів у графені [28-30]. Відповідь на нього була знайдена, коли до графенових зразків було прикладене (разом з електричним) ще й одне зовнішнє поле — магнітне, яке закручувало електрони.

3. Використання наноматеріалів у майбутньому

3.1. Органічні світлодіоди (OLED дисплеї) (Organic Light Emitting Diode OLED Displays). Ультратонкі дисплеї, які зібрані з декількох шарів наноплівки. Наноплівки містять матриці електродів і між ними розташовані світлодіоди органічні полімери. Зображення на дисплеї можна розглядати під різними кутами без втрати яскравості. Вони тонші і легші за сучасні LCD дисплеї, тому практично ідеально підходять до застосування у мобільних телефонах, кишенькових комп'ютерах, цифрових камерах і фотоапаратах.

3.2. Наноемульсії і антибактеріальні нанопокриття. Наноемульсії та антибактеріальні покриття використовують для знищення патогенних бактерій (таких, наприклад, як туберкульозна паличка). Нові антибактеріальні поверхні не іорючі, не викликають корозії і не представляють шкоди для людини і навколишнього середовища.

3.3. Нанокапсули. Це «контейнери для ліків», які створені штучно. Нанокапсули бувають розмірами від 100 до 600 нанометрів. Зазвичай, їх оболонка виготовлена із полімерів. Також деякі капсули є ліпосомами. Вони захищають ліки від небажаного розчинення у рідких середовищах. Таким чином ліки, поміщені у нанокапсули краще засвоюються людським організмом. У виробництві деяких нанокапсул використовували біоміметичку для того, щоб ефективніше доставляти ліки до певних типів клітин [27]. Сьогодні нанокапсули широко використовуються в косметичці, для того, щоб доставити укладені в них вітаміни до підшкірних шарів.

3.4. Нанорідинні системи. Давно відомі на науковій ниві мікрорідинні системи отримали нове втілення за допомогою нанотехнологій. Нанорідинні системи з каналами діаметром у декілька десятків і сотень нанометрів можуть працювати у складі лабораторій на чипі, які проводять експресаналізи ДНК, білків та інших біомолекул. Деякі біореактори, наприклад, зможуть використовуватися в лікуванні діабету.

3.5. Нанoeлектронні пристрої з тактовою частотою 1ГГц. Медичні нанороботи все ще залишаються фантастикою. Проте у 2004 році було зроблено низку важливих досліджень, за наслідками яких стає можливим створити робочі наномеханічні і нанoeлектронні системи з тактовою частотою близько 1 ГГц. Це різноманітні осцилятори, модулі механопам'яті нанометрових розмірів, датчики на основі нанотрубок, тощо. В основному ці пристрої на сьогодні виготовлені на кремнієвих підкладках методами електронно-променевої літографії.

3.6. Нанокаталізатори для автотранспорту. Різні нанокаталізатори вже застосовуються під час обробці сирої нафти. Нанокаталізатори можуть підвищити ККД моторів внутрішнього згоряння і, при цьому, зменшити викид шкідливих речовин у навколишнє середовище. Також на ринку широко поширені

нанофільтри для очищення як повітря, так і палива.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних джерел інформації і проведені експерименти показали, що можна з успіхом використовувати традиційні шляхи створення матеріалів з нанооб'єктів для отримання матеріалів на основі графену. найбільш бажаними методами при цьому на даний момент перед представляються м'яке компактування[31], фіксація на підкладках різної природи і введення у неорганічні або полімерні матриці. Питання про те, якою мірою при цьому зберігаються унікальні властивості одношарового графену залишилися відкритим.

Графен не досліджений як тверде мастило (аналог BN, MoS₂, WS₂, MoSE₂, WSe₂, MoTe₂, WTe₂ тощо) та як добавка до мастильних олів органічного, синтетичного або нафтового походження, неорганічних рідин.

Використані літературні джерела інформації

1. Akulin V. M. and Karlov N.V, Intense Resonant Interactions in Quantum Electronics (in Russian)// Nauka, Moscow. - 1987. – Vol 1. - p.41-62.
2. Ando T., Anomaly of Optical Phonon in Monolayer Graphene// J. Phys. Soc. – 2006.- Vol. 75, (2006). – p. 01-06.
3. Gorbar E.V., Gusynin V.P., Miransky V.A. Magnetic Field Driven Metal-Insulator Phase Transition In Planar Systems // Phys.Rev. – 2002. Vol. - 66, (2002). – p. 1-22.
4. Gusynin V. P., Sharapov S. G, and Carbote J. P. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene// Phys. Rev. Lett. – 2006. - Vol. 96. – p. 1-4.
5. Falkovsky L. A., and Varlamov A. A., Space-time dispersion of graphene conductivity// Eur. Phys. – 2007. – Vol. 56. – p. 281-284.
6. Falkovsky L. A., Optical properties of doped graphene layers// JETP. – 2008. - Vol 106, (2008). – p. 575-580.
7. Fine V. M. and Khanin Ya. I. Quantum Radiophysics (in Russian)// Sov. Radio, Moscow. - 1965. - p. 169-173.
8. Kotov V. N., Uchoa B., Pereira V. M., Guinea F., and Castro Neto A. H., Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives// Rev. Mod. Phys. – 2012. – Vol. 84. – p. 1067-1125.
9. Kuzmenko A. B., E. van Heumen, Carbone F., and D. van Marel, Universal optical conductance of graphite// Phys. Rev Lett. – 2008. – Vol. 100. – p.1-4.
10. Mak K. F., Sfeir M. J., Wu Y. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene //Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – p.1-4.
11. . Mishchenko E. G, Dynamic conductivity in graphene beyond linear response// Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 103. – p. 1-4.
12. Li Z. Q., Henriksen E. A, Jiang Z., Dirac charge dynmics in graphene by infrared spectroscopy // Nature Physics. – 2008. – Vol. 4. – p. 532-535.
13. Nair R. R., Blake F., Grigorenko A. N Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene// Science. – 2008.
14. . Novoselov K.S et al // Science 306, 666. - 2004.
15. Novoselov K. S., Geim A. K, Morozov S. V., Jiang D. et al.// Nature 438, 197. - 2005.
16. Ruvinskii B.M., Ruvinskii M.A On the nonlinear ac conductivity in doped graphene/ Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 3 № 3. – 703-708.
17. Барилка А. Г., Балабай Р. М. Поведінка потоку органічних рідин всередині вуглецевих нанотрубок// Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. - № 17 (3). – С. 329-335.
18. Ландау Л. Д., Лифшиц , Квантовая механика (Нерелятивистская теория). Теоретическая физика, т.3.// Наука, 1989.
19. Матеева Л.О., Вегнер С. Ф., Конакова О. Ю. Вплив зовнішніх дій на механічні напруження і електронні параметри гетеросистем з C₆₀ фулеренами// Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. - № 18 (2). – С. 173-179.

20. Мандзюк В. І. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 13 (1). – С.94-101.
21. Махно С. М., Лісова О. М., Гуня Г. М. Властивості синтезованих графенів та системи поліхлорфторетилен-графені// Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. - № 17 (3). – С. 421- 425.
22. Остафійчук Б. К., Шпак А. П., Будзуляк І. М. Вплив лазерного випромінювання на структуру пористого вуглецевого матеріалу// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 85-89.
23. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Вплив дзеркально-дифузного механізму відбивання носіїв заряду на високочастотну внутрішньозонну провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (4). – С. 757-762.
24. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Електронний механізм поглинання гіперзвуку в прямолінійних смужках графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 9 (3). – С. 472-478.
25. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонна провідність допованого графену у постлінійному відгуку// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 4. – С. 325-331.
26. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонна динамічна провідність прямолінійної смужки графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. - № 11 (2). – С. 288-291.
27. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Міжзонне поглинання гіперзвуку в прямолінійних смужках графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 31-35.
28. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Термоелектричний ефект у стрічках допованого графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (1). – С. 457-463.
29. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Вплив класичних розмірних ефектів на міжзонну динамічну провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - № 13 (4). – С. 860-866.
30. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Динамічна провідність прямолінійної смужки графену// Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. - № 12 (1). – С. 27-31.
31. Рувінський М. А., Рувінський Б. М. Високочастотна внутрішньозонна провідність прямолінійної смужки графену // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. - № 10 (3). – С. 529-537.

Андрусишин Юлія Ігорівна – аспірантка 1-го року навчання кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 620.22.-032.36.-022.532

Ю. І. Андрусишин, Г. О. Сіренко

Синтез та фізико-хімічні властивості оксида графену (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Досліджено і представлено метод синтезу графену модифікованим методом Хамера, а також проведено дослідження характеристик і властивостей отриманого матеріалу та варіанти його застосування. Представлений метод отримання графену характеризується відтворюваністю результатів, технологічною простотою і дозволяє у результаті одностадійного етапу синтезу отримати десятки грам кінцевого продукту. Метод не передбачає використання вибухонебезпечних чи токсичних реагентів.

Ключові слова: графен, властивості, отримання, застосування, нанотехнології, нанокompозити

Стаття постуила до редакції 20.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. Вступ

1.1 Карбон - один з найпоширеніших первнів, який не перестає дивувати появою все нових й нових поліморфних модифікацій. У жодного іншого первня Періодичної системи немає такого розмаїття з'єднань. Поява графену, як нового вуглецевого нанооб'єкту, - яскравий тому приклад.

Графен - один з найбільш перспективних матеріалів нанотехнології ХХІ ст. Такі властивості графену, як електропровідність, механічна міцність і хімічна стійкість, тощо, визначають перспективи його застосування у різних пристроях: в якості наноелементів високочастотних транзисторів, у сонячних батареях, сенсорах, суперконденсаторах та у різних композитних матеріалах, тощо.

1.2 Отримання графена відкрило новий розділ хемії - хемію 20-ти матеріалів, який включає, зокрема, дослідження функціонального графену (з приєднаними функціональними групами), цікавих для додатків в електроніці, оптиці, створення композитних матеріалів і каталізаторів[1-4]. Перші експерименти з графеном, отриманим механічним відшаруванням, показали його незвичайну електронну структуру, найвищу рухливість електричних носіїв заряду за кімнатної температури та прояв низки квантових ефектів (квантового ефекту Холла, ефекту балістичного транспорту, тощо)[5].

1.3 Спосіб виготовлення графену швидко став загальною проблемою, оскільки за

допомогою "скотч-методу", який передбачає використання шматків липкої стрічки, що відшарувалися пластівцями доти, поки не отримують шар графіту товщиною в один атом. За цим способом можна тільки ізолювати невеликі кількості графену і це досить трудомісткий процес[6-10]. Сучасні методи вельмимасового синтезу графену включають безліч варіацій так званого методу «Хамера», розробленого Вільямом Хамером у кінці 1950-х років[1]. Спосіб дозволяє використовувати потужні окислювачі і сильні кислоти, щоб отримати шари графену з графіту. За цим методом отримують оксид графену, а вже з нього - графен.

1.4 У даній роботі представлено метод синтезу графену модифікованим методом Хамера, а також проведено дослідження характеристик і властивостей отриманого матеріалу та варіанти його застосування.

1.5 Мета роботи полягала в отриманні графену із графіту модифікованим методом Хамера, експериментальному дослідженні фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків із залученням методів ІЧ-спектральної аналізи та оптичної спектроскопії у видимому діапазоні довжин хвиль. У роботі запропоновано і розроблено унікальну методику отримання графену у відчутних кількостях (грами) за допомогою відновлення оксиду графену.

1.6 Представлений метод отримання графену характеризується відтворюваністю результатів, технологічною простотою і дозволяє у результаті одностадійного етапу синтезу отримати десятки грам кінцевого продукту. Метод

не передбачає використання вибухонебезпечних чи токсичних реагентів. Отримання графену у відчутних кількостях дозволить приступити до створення композиційних матеріалів на основі графенової матриці з високими механічними властивостями [11].

2. Основна частина

2.1 Для отримання графену хемічно модифікують [12] природний графіт з метою послабити міжплощинні взаємодії між графеновими шарами в графіті, щоб полегшити процес розпаду на окремі графенові платівки [13]. З цією метою здійснюють окиснення природного графіту до оксиду графіту, з наступним синтезом оксиду графену та його подальшим відновленням.

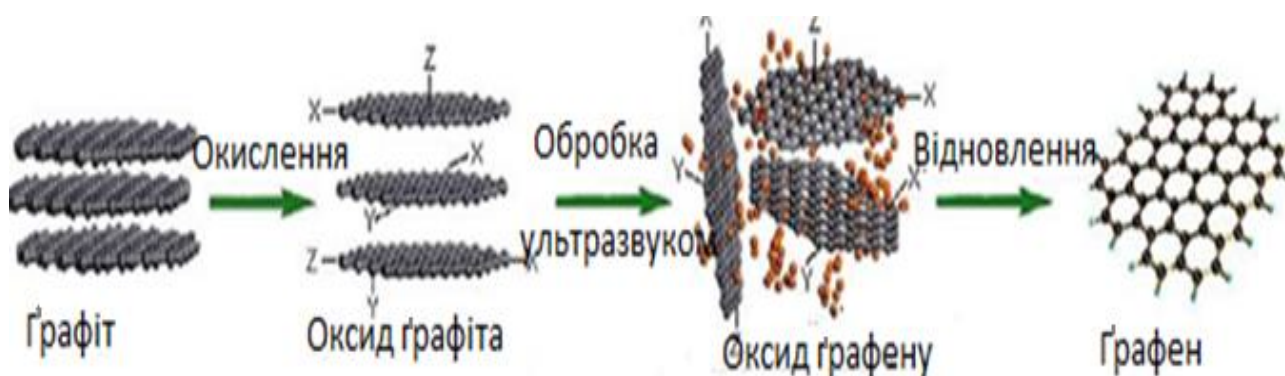


Рис. 1. Схема отримання графену через проміжне утворення оксиду графіту.

2.3. Прилади, що були потрібні для синтезу оксиду графену: 2 колби Ерленмейера (50 мл і 500 мл), ємність для льодяної ванни, нагрівач, термометер, годинник, ваги, мензурка, магнітна мішалка, рН-метр.

2.4. Матеріали, які використовувалися в досліді : 0,5 г дрібного графітового порошку; 0,5 г нітрату натрія (NaNO_3); сірчаної кислоти (H_2SO_4); 3 г перманганата калію (KMnO_4); 10 мл перекису водню (H_2O_2), дистильована вода (DiH_2O), вода (H_2O).

На першому етапі роботи змішували 0,5 г графітового порошку, 0,5 г нітрату натрія (NaNO_3) та 23 мл сірчаної кислоти (H_2SO_4) у колбі. Отриману суміш поміщали у льодяну ванну і перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 4 годин за температури в колбі нижче 20°C .

Після 4 годин охолодження, повільно додавали до суміші 3 г перманганата калію (KMnO_4). При цьому не вимикали магнітну мішалку і не виймали колбу з льодяної ванни. Оскільки колба була добре охолоджена, то під час взаємодії компонентів з перманганатом калію (KMnO_4) не спостерігалось сильної реакції, але відчутно було незначне нагрівання колби. Після

На рис.1 наведена схема отримання оксиду графену.

2.2. Оксид графіту отримували за допомогою модифікованого методу Хамера. При окисненні графіту можна виділити 3 стадії:

- 1) інтеркаляції і окиснення природного графіту сполукою $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ за допомогою сірчаної кислоти [14];
- 2) подальше окиснення продукту в результаті взаємодії з KMnO_4 у H_2SO_4 ;
- 3) взаємодія отриманого розчину з H_2O_2 (30% водний розчин) [3, 15].

додавання перманганату калію (рис.2,а), виймали колбу з льодяної ванни і нагрівали її спочатку до кімнатної температури, а потім впродовж 2 годин підтримували температуру колби близько 35°C . При цьому постійно перемішували суміш. Отриманий розчин перетворюється у пастовидну суміш (рис.2, б). Додавали 46 мл дистильованої води (DiH_2O), і переливали розчин у колбу об'ємом 500 мл. Нагрівали до температури в колбі в межах $90-95^\circ\text{C}$ при неперервному перемішуванні. Нагрівання відбувалося впродовж 2 годин і при цьому важливою умовою є недопускання кипіння розчину. Вже після першої години нагрівання стають помітні зміни в кольорі.

Після цього вимикали нагрівач і опускали колбу в холодну воду, для охолодження суміші до кімнатної температури. Додавали 100 мл дистильованої води, і 1 годину постійно перемішували компоненти. Останній компонент синтезу - 10 мл перекису водню (H_2O_2) додавали в розчин, при цьому змінювався колір на темно-жовтий. У розчині були видні дрібні частинки блискучого порошку (рис.2,в). Утворений розчин мав кислий рівень ($\text{pH}=0,4$). Промивали розчин до нейтрального значення $\text{pH}=7,0$ у дистильованій воді до утворення окисленого графіту, що містить у міжкристалічному просторі залишки

кислоти, воду і поверхневі функціональні групи. Отриманий осад висушували на повітрі за температури 60 °С до утворення плівки (рис.2, г).

Виявилося, що кінцевий матеріал (плівка) не розчиняється ні в чому, окрім води [14-20].

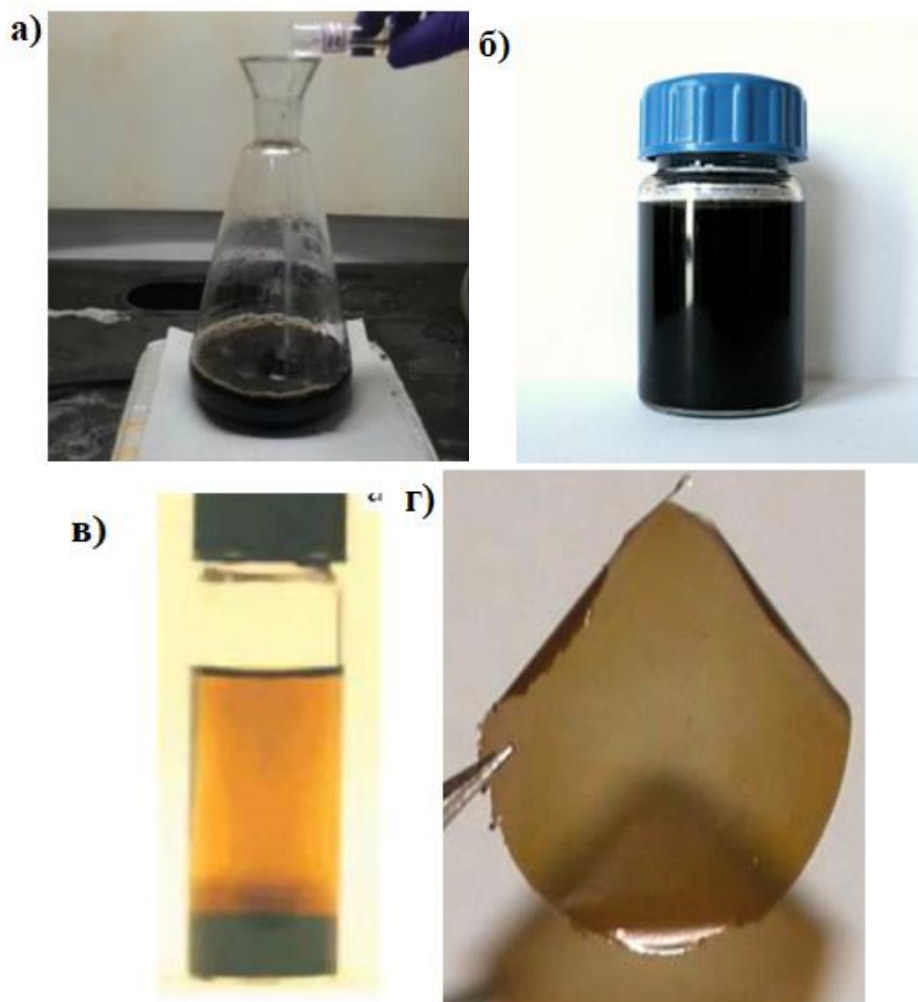


Рис.2 Стадії проведення експерименту (а, б, в, г)

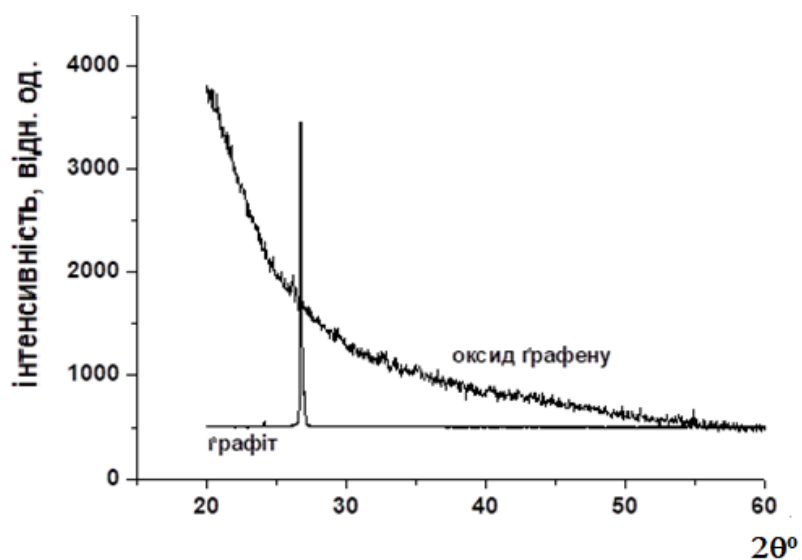


Рис. 3. Дифрактограма X-променевої аналізи синтезованого оксиду графену.

2.5. Для дослідження структурних властивостей отриманого матеріалу проводили дифрактометричні випробування. X-променевою аналізою встановлено, що синтезований матеріал є Пуллою-аморфним (рис.3), що є підтвердженням отримання оксиду графену. Так як графіт, який ми використовували як прекурсор у синтезі, немає кристалічної структури, тому й отриманий на його основі оксид графену є аморфним матеріалом.

2.6. Основний продукт поглинає вологу з навколишнього повітря пропорційно його вологості. Повне видалення води з кінцевого продукту неможливе, так як нагрівання за 60-80 °С призводить до частинного розкладання і деградації матеріалу. Подібно воді, оксид графену також легко включає інші полярні розчинники,

наприклад, спирти[21-25]. Роздільність шарів оксиду графену пропорційно розміру молекули спирту, додаткові моношари вставляються в структуру за високому тиску. Передбачувані водневі містки між оксидом графіту і водою[26].

2.7. Оптичні властивості отриманої плівки оксиду графену досліджували за допомогою оптичної спектроскопії у видимому діапазоні довжин хвиль. Оптичний спектр пропускання плівки оксиду графену представлено на рис.4. Встановлено присутність декількох локальних мінімумів, що відповідають поглинанню світла при цих довжинах хвиль молекулярними зв'язками, які виникають при формуванні плівки оксиду графену.



Рис.4. Оптичний спектр пропускання синтезованого оксиду графену.

Висновки

1. Таким чином, у результаті проведених досліджень було синтезовано відновлений оксид графену модифікованим методом Хамера та досліджено його структурні властивості. Вивчено вплив різних чинників (вихідних прекурсорів, температури, речовини окиснювача, умов синтезу) на процес отримання оксиду графену за видозміненої методики Хамера. Знайдені умови для отримання оксиду графену у великих кількостях (у грамах).

2. Графенові матеріали надзвичайно перспективні для цілого ряду застосувань, починаючи від електроніки і закінчуючи медициною[27-30]. Серед різних застосувань оксидів графену біомедичні та фармакологічні викликають найбільший інтерес, оскільки ці

речовини мають унікальні властивості селективності. Біомедичне застосування сорбційних властивостей оксидів графену - відносно нова галузь зі значним потенціалом.

3. За останнє десятиліття була проведена велика робота по вивченню можливостей використання оксиду графену, починаючи від поставки ліків/генів, біологічного виявлення і візуалізації, антибактеріяльних матеріалів, до використання як біосумісного каркаса для клітинної культури[31].

4. Одним з методів використання оксиду графену є діагностика пістрякових (ракових) захворювань.

5. Унікальні електричні та оптичні властивості графена надають можливість виявлення біомаркерів (індикаторів пістрякових

захворювань на ранніх стадіях). Сенсори даного типу були розроблені на основі оксиду графену, який виступав як сорбент біологічних об'єктів. Створювані на базі графену електрохімічні пристрої [32] здатні як детектувати біомаркери, так і допомагати вивчати процеси утворення активних форм окиснених біоматеріалів в живих клітинах.

6. Другою важливою ділянкою застосування оксиду графену є система адресної доставки діагностичних і лікарських засобів. Вже здійснено успішне використання оксиду графену з магнітними наночастинками, які виступають у якості носіїв протипістрякових препаратів, нуклеотидів, пептидів, флуоресцентних агентів. Найбільш актуальним є напрямок пов'язаний з адресною доставкою короткоживучих радіонуклідів до пістрякових клітин, що дозволяє проводити ефективне, спрямоване, цілісне, безопераційне лікування багатьох видів пістряку. Радіонукліди, які передбачається використовувати в сорбційному стані на носіях з оксиду графену, - це короткоживучі альфа-(^{213}Bi , ^{225}Ac), бета-(^{90}Y , ^{177}Lu) або оже-(^{67}Ga) випромінювачі [33].

7. Третім напрямком є створення сорбційних біодатчиків на основі оксиду графену. Зокрема, доведено вибіркоче виявлення ДНК у розчинах. Також, було доведено, що оксид графену може доставити абсорбовані олігонуклеотиди в живі клітини для виявлення біомолекул. Нарешті, оксиди графену здатні прискорити ріст, диференціювання і проліферацію стовбурових клітин і, отже, дуже перспективні у тканинній інженерії, регенеративній медицині та інших біомедичних галузях. Систематичне вивчення дуже бажано для вирішення проблем безпеки перед практичним застосуванням графену в біомедицині. Дослідження біомедичних застосувань графену розширюються, але поки в основному знаходяться на початковій стадії. Успіхи в цій галузі медицини захоплюють та обнадійливі, але існує і низка проблем, які ще повинні бути розв'язані. Однією з них є детальне розуміння взаємодії "графен - жива тканина", особливо механізму клітинного поглинання. Такі знання сприяють розвитку ефективної доставки ліків, біодатчиків та інших застосувань.

8. Оксиди графену, а також композити на їх основі - перспективні матеріали для контролю навколишнього середовища (в першу чергу це стосується промислових відходів). В окремих випадках їх можна розглядати як резервний матеріал для екстреного знезараження повітря і рідких відходів [34]. Оксигеновмісні функціональні групи на краях і в площині оксидів графену здатні як до ковалентним, так і до нековалентним взаємодіям з різними молекулами. Більше того, значна за величиною питома поверхня оксидів графену дозволяє поглинати істотні кількості йонів важких металів і органічних спечій. Завдяки особливостям

приповерхневої хемії та різних типів архітектури конгломератів на основі оксидів графену, є численні можливості для селективних каталітичних процесів розкладання шкідливих газів на безпечні похідні. У цьому оксиди графену на порядки перевершують активоване вугілля (у цьому добре себе зарекомендувавши під час двох світових воєн в індивідуальних протигазах і фільтрах притулків).

9. В екологічному аспекті оксиди графену в найближчій перспективі актуальні як прекоцентранти трасової кількості (preconcentration of trace amounts) шкідливих речовин - у цілях моніторингу всіх компонентів довкілля [35-37]. Благо великих кількостей сорбенту і не буде потрібно, оскільки останнім часом гарний розвиток отримав метод так званої дисперсивної мікроекстракції твердою фазою [dispersive micro-solid phase extraction (DMSPE)]. Цей метод дозволить надійно визначати йони важких металів у концентрації близько 1 нанограма / мілілітр. Зокрема, у США ведуться розробки способів контролю води на полях видобутку нафти і газу в умовах високого ступеня зневоднення, у тому числі при видобутку вуглеводнів технологіями гідророзриву пласта (так звані сланцева нафта і газ). Запобігання попадання цих шкідливих речовин у системи цивільного водопостачання - важливе гуманітарне завдання.

10. По-перше, дезактивація заражених природних і техногенних об'єктів. Виділення довгоживучих радіонуклідів з водних розчинів різного складу є важливою проблемою, вирішення якої необхідно як для розвитку технологій замкнутого ядерного паливного циклу, так і реабілітації території, забрудненої радіонуклідами. Для України, Японії тощо гостро стоять проблеми очищення забруднених ґрунтів, підземних і поверхневих вод та інших об'єктів від радіонуклідів (радіонукліди на забрудненій Чорнобильській зоні та на занедбаних уранових родовищах, хвостосховищах, тощо). Відповідні технології повинні бути відносно дешеві, ефективні і дозволяти переробляти значні обсяги водних розчинів. У пошуку таких технологій вивчають різні матеріали, здатні ефективно сорбувати радіонукліди. У тому числі наночастинки оксидів металів та вуглецеві наноматеріали, звичайно й оксид графену, вуглецеві нанотрубки, наноалмази, тощо.

11. По-друге, це суперчисті приміщення для виробництва електронних компонентів спеціального призначення. Вони вимагають мінімальної наявності домішок у виробничих зонах, а це можуть забезпечити фільтри на основі оксидів графену [38].

12. По-третє, тонкі хемічні технології можуть зробити прорив за рахунок унікальних сорбційних властивостей оксидів графену.

Зокрема, мова йде про нові технології вилучення рідкісних, розсіяних і радіоактивних металів, а також золота з бідних джерел, у тому числі техногенних. Прикладом успішних розробок, закріплених міжнародним патентом, є сорбенти на основі оксидів графену. На думку авторів винаходу, такі сорбенти можна використовувати в принципово новій технології очищення рідин, наприклад, в атомних електростанціях. Основні її переваги - простота і висока ефективність. Зокрема, при сорбції йонів урану оксиди графену набагато перевершують найближчі аналоги [39].

13. Вимірювання оптичних властивостей графенових матеріалів шляхом контролювання оксиду графену допоможе знайти точний контроль

межі між р- і п-ділянками графену. Це приведе до конструювання в графені електронно-діркового п-р-переходу. Очікуємо, що в майбутньому традиційні кремнієві транзистори будуть замінені такими матеріалами. Крім самого транзистора, реалізуватимуться різні види інтегральних схем. І це можна вважати прогресом, так як дослідження графену як основи для електронних приладів знаходиться на ранній стадії розвитку.

14. Графен, оксиди і графенів, як аналог графіту відноситься до твердих мастильних матеріалів, але антифрикційні властивості графенів та оксидів графену не досліджені.

Використані літературні джерела інформації

- 1. Sun Z., James D.K., Tour J.M.** Graphene chemistry: synthesis and manipulation // *Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol 1. – P. 2425–2432.
- 2. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B.** et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 6156–6214.
- 3. Грайфер Е.Д.** Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию/ Е. Д. Грайфер, В. Г. Макотченко, А.С. Назаров и др. // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784–804.
- 4. Елецкий А.В.** Графен: методы получения и теплофизические свойства/ А. В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник // *Успехи физ. наук.* – 2011. – Т. 181, № 3. – С. 233–268.
- 5. Novoselov K.S.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene/ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov. // *Nature.* – 2005. – Vol. 438, N 7065. – P. 197–200.
- 6. Novoselov K.S.** Electric field effect in atomically thin carbon films/ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov. // *Science.* – 2004. – Vol. 306, N 5696. – P. 666–669.
- 7. Novoselov K.S** A roadmap for graphene/ K. S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo // *Nature.* – 2012. – Vol. 490, N 7419. – P. 92–200.
- 8. Singh V.** Graphene based materials: past, present and future/ V. Singh, D. Joung., L. Zhai // *Progress in Materials Science.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1178–1271.
- 9. Batzill M.** The surface science of graphene: metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // *Surface Science Reports.* – 2012. – Vol. 67. – P. 83–115.
- 10. Weiss N.O.** Graphene: an emerging electronic material/ N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24, N 43. – P. 5782–5825.
- 11. Сорокин П.Б.** Полупроводниковые наноструктуры на основе графена/ П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский // *Успехи физ. наук.* – 2013. – Т. 183, № 2. – С. 113–132.
- 12. Huang C.** Graphene based catalysts/ C. Huang, C. Li, G. Shi // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5, N 10. – P. 8848–8868.
- 13. Liu Y.** Biological and chemical sensors based on graphene materials/ Y. Liu, X. Dong, P. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, N 6. – P. 2283–2307.
- 14. Sun Y.** Graphene based new energy materials/ Y. Sun, Q. Wu, G. Shi // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, N 4. – P. 1113–1132.
- 15. Wassei J.K.** Oh, the places you'll go with graphene/ J. K. Wassei, R. B.Kaner // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 46, N 10. – P. 2244–2253.
- 16. Barroso-Bujans F.** Kinetic study of the graphite oxide reduction: combined structural and gravimetric experiments under isothermal and nonisothermal conditions/ F. Barroso-Bujans, A. Alegria, J. Colmenero // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 21645–21651
- 17. Bagri A.** Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide/A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik// *Nature Chemistry.* – 2010. – Vol. 2. – P. 581–587.
- 18. Segal M.** Selling graphene by the ton // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4, N 10. – P. 612–614.
- 19. Low F.W.** Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed/ F. Low, C. Lain, S. B/Hamid // *Ceramics International.* – 2015. – Vol. 41. – P. 5798–5806.
- 20. Tung V.C.** High-throughput solution processing of large-scale graphene/ V. C. Tung, M. Allen, Y. Yang, R. Kaner // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4. – P. 25–29.

21. **Liu W.** Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments// *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – Vol. 20. – P. 1171–1185.
22. **Boehm H.-P.** Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 1381–1383.
23. **Schafheutl C.** Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden // *J. Prakt. Chem.* – 1840. – Vol. 21. – P. 29–157.
24. **Schafheutl C.** On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron // *Phil. Mag.* – 1840. – Vol. 16. – P. 570–590.
25. **Liu Y.** Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26. – P. 6158–6160.
26. **Liu Y.** Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 5513–5518.
27. **Pham T.A.** A simple approach for immobilization of gold nanoparticles on graphene oxide sheets by covalent bonding/ T. Pham, B. Choi, K. Lim, Y. Jeong // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 3350–3357.
28. **Geim A.K.** The rise of graphene/A. Geim, K. Novoselov // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
29. **Park S.** Chemical methods for the production of graphenes // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4. – P. 217–224.
30. **Саранчук В.І.** Основи хімії і фізики горючих копалин. / В. Саранчук, М. Ільяшов, В. Ошовський, В. Білецький// Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. –640
31. **Wissler M.** Graphite and carbon powders for electrochemical applications // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 156, Iss. 2. – P. 142–150.
32. **U.S. Patent 4094951.** Composites of Oxidized Graphite Material and Expanded Graphite Material / T. Ishikawa, T. Kanemaru, Teranishi H., Onishi K. 1978.
33. **Колбасов Г.Я.** Синтез восстановленного оксида графена из многослойных углеродных нанотрубок и его электрокаталитические свойства/ Г. Я. Колбасов, М. Данилов, И. Слободянюк, И. Русецкий // *Укр. хим. журн.* – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 3–22.
34. **Мурадян В.Е.** Превращение окиси графита в условиях ионного гидрирования // *Журн. общ. химии.* – 1991. – Т. 61, Вып. 12. – С. 2626–2629.
35. **Li J.; Zeng X.;** The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems // *Lubricants.* – 2014. – Vol. 2. – P. 137–161.
36. **Schniepp H.C.** Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 8535–8539.
37. **Gomez-Navarro C.** Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets/ C. Gomez-Navarro, R. Weitz, A. Bittner // *Nano. Lett.* – 2007. – V. 7. N 11. – P. 3499–3503.
38. **Eda G.** Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material/ G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla// *Nature Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3. – P. 270–274.
39. **Stankovich S.** Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide/ S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 1558–1565.

Андрусин Ю. І. – аспірантка 1-го року навчання кафедри хімії Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника;

Сіренко Г. О. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор кафедри хімії Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника.

АГРОХЕМІЯ І ҐРУНТОЗНАВСТВО

УДК 030.116.221.23

М.Д. Волощук, М.І. Сав'юк

Деградаційні процеси українських карпат та проблеми їх розв'язання (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

У статті розглядається основні види деградійних процесів, інтенсивність їх розвитку, поширення та характеристик. Запропонована програма, заходи, відновленню природних екосистем.

Ключові слова: деградація, види деградації, екосистеми.

M.D. Voloshchuk, M.I. Saviuk

Degradation processes of the ukrainian carpathians and the problems of their solutions (review)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Shevchenko Street, 57 Ivano-Frankivsk, 76000

The article deals with the main types of degradation processes, the intensity of their development, distribution and characteristics. The program of measures and restoration of natural ecosystems are proposed.

Keywords: degradation, types of degradation, ecosystems.

Стаття постуила до редакції 20.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

Сучасний стан природних ресурсів Українських Карпат, в останні роки, набув загрозливого характеру і досяг в окремих природних комплексах катастрофічного характеру, спостерігається інтенсивний розвиток екзогенних процесів (ерозійних, гравітаційних, повені, сходження лавин), які негативно впливають на екобіосистеми регіону.

Відновлення екосистем, створення екологічно стійких агроландшафтів, оптимізація природокористування зумовили необхідність проведення детального дослідження по вияву негативного впливу кризових екологічних ситуацій на природно-ресурсний потенціал біоекосистем.

Експериментальним матеріалом для поставлених завдань слугували: експериментальні дані, літературні джерела, інформації, фондова та архівна база.

Охорона земель від деградаційних процесів є актуальною проблемою сьогодення.

За формою прояву негативних явищ було репрезентовано водно-ерозійні, гравітаційні, зсувні процеси, повені, сходження лавин, вітровали, які негативно впливають на біоагроекосистеми регіону.

Площинна ерозія більш інтенсивно проявляється на розораних схилових землях межиріччях Дністра та Стрию (Дрогобицька височина), Лімниці та Бистриці Солотвинської (Прилукивська височина), Пругу та Сирету

(Чернівецька та Брусницька височини). Тут еродовані землі займають від 35-55% [1,3].

Поряд з площинною ерозією в окремих природних комплексах спостерігається інтенсивний розвиток яружної ерозії, яка приводить до повної деструкції земель і є одним з найбільш поширених процесів в окремих природних комплексах Карпат.

Яружні форми розмиву спостерігаються в басейнах рік Чорної Тиси, Терембі, Солотвинської та Надвірнянської Бистриць, Прута і Черемоша, а також у долині рік, що перетинають Вулканічний хребет (рис.1).

Інтенсивність їх розвитку визначається, у значній мірі, стійкістю гірських порід, ухилами поверхні, антропогенною діяльністю людини. Змитий та розмитий ґрунт, уламки гірських порід замулюють заплавні землі. Води рік, що насичені наносами під час зливових дощів, перетворюють їх у селі.

Встановлено, що середньорічна каламутність карпатських рік змінюється у великих межах, і коливається від 50 до 1800 г/дм³. Найбільшої величини вона досягає під час проходження повені безпосередньо в місцях виходу із гір на рівнину, коли вони ще зберігають значну енергію, а протиерозійна стійкість ґрунтів зменшується. За даними УкрНДГМІ середньорічна кількість твердого стоку із рік Карпатського регіону знаходиться в межах 1,2-3,3 млн т/рік.

Значна кількість опадів, їх інтенсивність спричинює в річкових системах повені, які викликають руйнування доріг, берегів і наносять значні втрати (рис.2) [4].



Рис.1. Яружні форми рельєфу



Рис.2. Наслідки водно-руслувих процесів (берегова ерозія).

Руслові процеси на гірських ділянках рік зумовлені глибинною ерозією, на вирівняних ділянках - боковою. Руслу основних водотоків глибоко (3-5 м) врізані в корінні породи свідчать про інтенсивну ерозію днищ та берегів рік [4,8].

Встановлено, що ерозія рік Карпат має середні показники від 0,036 до 0,078 м/рік [4]. Оскільки рівнинні ділянки передгір'я є зонами акумуляції наносів, то сучасні русла рівнинних рік протікають, в основному, в алювіальних відкладах, що є причиною нестабільності русел, їх частин деформації, розгалужень, тощо. Широко розвинені водноерозійно-руслуві процеси природних комплексів Карпат, з проявом яружної ерозії, спостерігається на Майданському і Слобода-Рунгурському низькогір'ї, межиріччі Стривігора-Дністерському, Дністер-Бистрицькому, Підбузько-Тисменицькому, Лючки-

Пістиньки-Рибниці, Пруту-Сирету, Чегон-Свічі, Вигорлат-Гутинському хребті, Закарпатському передгір'ї, Берегівському горбогір'ї. Головні чинники, що сприяють розвитку цього процесу – круті схили, структурно-літологічні умови (наявність потужної товщі рихлих порід, глинистий фліш), відсутність лісу в межах водозборів.

Гірська місцевість є найбільш вразливою до впливу діяльності людини. Серед антропогенних чинників можна виокремити: вирубка лісів, розораність схилів, прокладання доріг, нафтопроводів, каналів, безсистемний випас худоби, відсутність водорегулюючих заходів (рис.3).

Внаслідок таких дій відбулося зменшення лісистості у гірських районах - на 65-70%, на Передкарпатті - на 30-40%, що призвело до зміни

природного ценотичного складу лісових екосистем. Встановлено, що попередження та зменшення інтенсивності ерозійних процесів, лісистість водозборів рік повинна бути не меншою 65% [2,3].

Значне місце, що впливає на розвиток ерозійних процесів, займає необґрунтована масова вирубка лісів, чагарників, безсистемний випас худоби, недотримання основних протиерозійних заходів



Рис.3. Інтенсивна вирубка лісів Скибових Карпат.

Поряд з ерозійними процесами широко розвинуті зсуви, обвали, осипи. Зсувні процеси поширені у межах Покутсько-Буковинського, Центрального (Пригорганського) Передкарпаття, а саме: межиріччя Лючки-Пруту, Пруту-Бистриці Надвірнянської (біля сс. Лоева -Стримба), Бистриці Надвірнянської-Бистриці Солотвинської, Сівки-Лімниці, Лімниці-Лукви, Лукви-Бистриці, долина р.Манявки, зокрема на лівобережжі р. Пруту (нп.Делятин), правобережжі р. Прут (сс.Верхне та Нижнє). Головними чинниками їх розвитку є алювіально-делювіальні відклади, які залягають на відкладах глинистого флішу і на глинистих моласових породах. У межах Вододільно-Верховинських Карпат, Мармароського масиву (на ярусі 900-1766м) розвиток зсувів зумовлений наявністю відслонень пісковиків. На лівобережжі р. Сукіль на крутих схилах терас місцями відмічені зсуви, які знаходяться на різних ступенях розвитку – від активних до стабілізуючих [5].

Активізація зсувних процесів спостерігалась на землях сільсько-господарських угідь у Надвірнянському, Косівському та Верховинському районах, на території Битків-Гвіздецького низкогір'я (Передкарпаття). Головними чинниками їх розвитку є схили

крутизною понад 25° і більше, літологічний склад гірських порід. Інтенсивність зсувних процесів спричинена антропогенною діяльністю, зокрема підрізка схилів при експлуатації кар'єрів, прокладання нафтогазової мережі, тощо.

Значне поширення в межах Покутсько-Буковинських Карпат, Скибових Горган мають обвальні-осипні процеси [6]. Головними чинниками їх розвитку є структурно-літологічні, морфоструктурні елементи, кліматичні

умови (затяжні опади, різка зміна температури), фізичне вивітрювання, круті північно-східні схили 45° і більше і пологі до 20° , вирубка лісових масивів. Наслідком проходження цих процесів є накопичення в руслах рік осипного матеріалу [2].

У значній мірі ерозійною діяльністю визначаються селеві явища, зокрема на стрімких гірських схилах, що проявляється у порушенні ґрунтового покриву при загальних понад нормованих вирубувань лісу, порушення режиму землекористування тощо.

Селі розповсюджені в місцях, де є великі кути позовжнього ухилу русла, а також умови формування інтенсивного поверхневого і підповерхневого стоку і руслового стоку (Покутсько-Буковинські Карпати).



Рис.4. Берегові розмиви.



Рис. 5. Сельові потоки.

Найбільш селенебезпечні високогірні і середньогірні ділянки Верховинського, Косівського, Надвірнянського, Богородчанського, Рожнятівського та Волинського районів. Активізація сельових явищ відзначається також на лівих притоках р.Прут, що пов'язане з інтенсифікацією господарського освоєння території [2]. Виявлено, що селеві процеси спостерігались з періодичністю 1 або 6 років. Цьому у значній мірі сприяє посилення ерозійної діяльності на стрімких гірських схилах, порушення ґрунтового покриву, масового вирубування лісу, режиму землекористування тощо (рис.4,5) [6,7].

Значний вплив на розвиток деградаційних процесів мають сходження лавин, які призводять до знищення масивів лісу, руйнуванню господарств, деградації ґрунтів, де створюють умови для активізації процесів ерозії, формування селів [6]. Відсутність деревної та кущової рослинності на схилах, наявність крутих (25°), поздовжніх (200м) схилів, довготривалість (52 днів) і висота (понад 60м) снігового покриву в Карпатах сприяє сходження лавин [4]. Значно лавинонебезпечні високі і круті схили масиву Чорногора, Полонинського хребта, Мармароського масиву на ярусі (1400-1766м). На Чорногорі лавини бувають щорічно в лютому-березні при відлигах, дощам і після інтенсивних снігопадів і заметілей. Лавини транспортують і відкладають у долинах рік кусковий природний матеріал, де створюються умови для активізації процесів ерозії, утворення селів. Схід лавин

призводить до знищення масивів лісу, руйнуванню сільсько - господарських угідь, деградації ґрунтів [2,6].

До деградаційних процесів відносяться *вітровали*, які розповсюджені на всій території Карпат (рис.6). Проте найбільш широко вони проявляються на західному схилі Верховинського хребта і частково на території міжріччя рік Стрию і Опора, а також займають великі території південного сходу Карпат. Розвиток вітровалів, як правило, пов'язане зі зміною видового складу лісу, перезволоженню ґрунтів, вирубкою лісу [6].

До деградаційних процесів відноситься *кислотність, заболоченість та перезволоження ґрунтів*. Виявлено сталу тенденцію до погіршення показників родючості ґрунтів, рівень якої, в окремих випадках, досягає критичних значень для функціонування системи ґрунт-рослина. Біля 44,6% сільсько-господарських угідь зайнято сильно кислими ґрунтами. Особливо це стосується проблеми високої кислотності буроземів. За цих умов відбувається інтенсивне руйнування мінеральної частини ґрунту, зміни її гідрофільності, і відповідно, водоутримуючої здатності збільшення у ґрунтовому середовищі вмісту токсичних продуктів деградації мінералів, зокрема алюмінію. Найбільшому кислотному ризику до можливих кислотних навантажень, зокрема кислотних опадів, підлягають ґрунти альпійського і субальпійського поясів Чорногірського масиву. Головною причиною їхньої аномальнонизької кислотності є високий вміст грубодисперсної органічної речовини кислого характеру і дефіцит основ. За існуючих у високогір'ї кліматичних умов,

сповільнений процес гуміфікації органічних решток призводить до переважаючого утворення сульфокислот, а дуже низький вміст кальцію сприяє наявності у складі гумусу солей алюмінатів. Такі хемічні властивості гумусу не тільки зменшують його кисло нейтралізуючий потенціал, а навпаки, сприяють підкисленню ґрунтового середовища [1]. Крім того, 532,9 тис. га зайнято перезволоженими, 393,4 тис. га - заболоченими, 172,8 тис. га каменистими і 39,4 тис. га порушеними землями внаслідок промислового виробітку. Із-за економічної кризи значна частина вага земель зайнята перелогами.

Отже, в Українських Карпатах і прилеглих територіях внаслідок екзогенних процесів (ерозія, зсуви, селі, лавини, тощо) існують екологічні ризики, що спричиняють деградацію земель, агроєкосистем, створюють екологічну небезпеку регіону.

Стратегічними завданнями охорони земель від деградаційних процесів даного регіону є розробка природо-охоронних систем, заходів, які будуть мати велике еколого-економічне значення для ряду країн Європи.

Ситуація, що склалася може бути вирішена лише за рахунок відновлення природних екосистем, створення екологістійких природних ландшафтів, оптимізації природокористування, яка пропонується у розробленій нами програмі, де передбачається:

а) дати оцінку екологічної ситуації стану природних ресурсів у регіоні;

б) визначити причини екстремальних кризових ситуацій, джерела (епіцентри) забруднення природного середовища (ґрунтового та рослинного покриву, повітряно-водного басейну);

в) розробити альтернативну систему природоохоронних заходів по регулюванню поверхневого і ґрунтового стоку, відновлення родючості деградованих земель, підвищення продуктивності сільськогосподарських та лісових культур;

г) розробити схеми моделі оптимізації біоєкосистем та альтернативні технології їх створення;

г) розробити інструктивні та нормативні матеріали рекомендації методики, положення.

Дослідження кризових екстремальних ситуацій і розробка системи заходів по їх

запобіганню доцільно проводити на базових річкових, балкових водозборах, полігонах, трансектах – експедиційними, лабораторно-аналітичними, економіко-статистичними та іншими прогресивними методами.

В результаті розробки програми і проведення заходів (технологій) будуть зібрані матеріали і сформовані бази даних для автоматизованої системи прогнозування ймовірних небезпечних екологічних процесів та їх моніторингу:

а) виявлені джерела (епіцентри) за видами та ступенями забруднення території важкими металами;

б) подана оцінка екологічної ситуації стану природних ресурсів у регіоні;

в) встановлені причини виникнення екстремальних екологічних ситуацій та розроблені моделі їх прогнозування;

г) розроблені: енергоощадні, природоохоронні системи ведення гірського землеробства, прогнозні моделі продуктивності сільськогосподарських та лісових культур;

г) запропоновані комплекси заходів за створенням високопродуктивних кормових угідь (сінокосів і пасовищ) при різних формах господарювання;

д) розроблені альтернативні системи відновлення родючості деградованих земель;

е) запропонована стратегія і тактика створення екологічно-стійких екосистем;

є) удосконалені ресурсозберігаючі технології малопоширених багаторічних трав для довготривалого залуження деградованих земель з метою відтворення їх родючості та покращення кормової бази Карпатського регіону;

ж) запропоновані енергозберігаючі технології вирощування та переробки лікарських рослин;

з) подані проекти розробки рекреаційних міжнародних парків, тощо.

У результаті розробки програми та проведення заходів можна досягнути значного еколого-економічного ефекту відновлення родючості деградованих земель, створення високопродуктивних екобіосистем, що покращить гідрологічний режим території, зведе до мінімуму розвиток екстремальних кризових ситуацій, сформуєть природні екологічно стійкі природні ландшафти.



Рис.6. Наслідки вітровалів.

Літературні джерела інформації

1. **Волощук М.Д.** Ерозійно-екологічний стан ґрунтів Українських Карпат /Волощук М.Д., Лукомська В.Б., Лагуш Ф.М., Яремко Р.С., Гагалюк М.І.// 36. Карпати – Український міст в Європу : проблеми і перспективи./-Львів,1993.- С.169-171.
2. **Голояд Б.Я.** Ерозійно-денудаційні процеси Українських Карпат /Голояд Б.Я., Пановник В.М, Сливка Р.О. – Івано-Франківськ,1995.-114с.
3. **Горшенін М.М.** Ерозія гірських лісових ґрунтів та боротьба з нею /М.М. Горшенін, В. С. Пешко – Львів, 1972. – 178 с.
4. **Гофштейн Й.Д.** Геоморфологічний очерк Українських Карпат. – Київ. Наукова думка, 1995. - С.84-85.
5. **Гуцуляк Г.Д.** Земельно-ресурсний потенціал Карпатського регіону.-Львів: Світ, 2001.-151 с.
6. **Калуцький І.Ф., Олійник В.С.** Стихійні явища в гірсько-лісових умовах Українських Карпат (вітровали, паводки, ерозія ґрунту) / І.Ф. Калуцький, В.С. Олійник – Львів: Камула, 2007. – 240 с.

7. Позняк С.П. Проблеми стійкості і збереження ґрунтового покриву Українських Карпат.//Матеріали Міжнародної конференції 14-18 жовтня 2002 р., том II.-Рахів,2002.-С.442-445.

8. Пасулько Й.І. Ерозія – ворог землі.–Ужгород: Карпати,1967.-108с.

Волощук Мирослав Дмитрович– професор, доктор сільськогосподарських наук, професор кафедри агрохімії та ґрунтознавства Факультету природничих наук.

Сав'юк Мирослав Іванович – доцент, кандидат геолого-мінералогічних наук, доцент кафедри географії та природознавства Факультету природничих наук.

ФІЗИКО-ХЕМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 620.17:519.24

Г.О. Сіренко¹, В.П. Свідерський², М.Б. Складанюк¹, М.І. Мартинюк¹,
І.В.Говдяк¹

Застосування дисперсійної аналізи у дослідженні тертя та зношування метало-полімерних пар

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, skladanyuk16@gmail.com

²Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Рукопис статті, що описує вплив величини навантаги, швидкості ковзання, природи полімеру та суміжної металевої поверхні на тертя та зношування полімерів за допомогою дисперсійної аналізи.

Ключові слова: навантаження, швидкість ковзання, полімер, металева поверхня, тертя, зношування, дисперсійна аналіза.

H.O.Sirenko¹, V.P. Svidersky², M.B. Skladanyuk¹, M.I. Martynyuk¹, I.V.
Hovdiak¹

Mathematical methods in chemistry and chemical technology: dispersion analysis (theory)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, skladanyuk16@gmail.com
²Khmelnitsky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

A manuscript that describes mathematical methods in chemistry and chemical technology, namely the concept of dispersion analysis. The material on the application of dispersion analysis in chemical technology has been worked out.

Keywords: variance, statistical equality, dispersion analysis

Стаття постуила до редакції 20.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

1. Вступ

1. Дослідження значимости ряду чинників під час зношування

Для дослідження вибрані два кількісних чинники, які варіюються на чотирьох кількісних рівнях

(табл. 1.1) і два якісних чинника, які варіюються на чотирьох якісних рівнях (табл. 1.2)

Таблиця 1.1

Кількісні чинники та їх рівні

№ п/п	Кількісні вхідні чинники	Натуральне позначення		Рівні варіювання				Інтервал варіювання
		Чинник	Рівні	1	2	3	4	
1	Питоме навантаження, МПа	P	P _i	1,0	2,0	3,0	4,0	1,0
2	Швидкість ковзання, м/с	V	V _i	0,3	0,6	0,9	1,2	0,3

Таблиця 1.2

Якісні чинники та їх рівні

№ п/п	Якісні чинники	Натуральне позначення		Рівні варіювання			
		Чинник	Рівні	1	2	3	4
1	Природа полімера	П	П _q	A	B	C	D
2	Природа контртіла	Me	Me ₁	a	β	γ	δ

У табл. 1.2 внесені такі позначення: А - аліфатичний поліамід П-610; В-ароматичний поліамід фенілон С2; С- ароматичний поліамід фенілон П; Д – поліпропілен; α- титановий стоп ВТ-1-0; β- титановий стоп ПТ-3В; γ-нержавіюча криця 10Х18Н9Т; δ-алюмінієвий стоп А-5.

В якості матриці планування використані суміжний план типу $N=p^k=r^2=m^2$ з квадратами 2-го порядку, які уявляють собою сумісні два латинські квадрати розміром $m \times m$ (де N-число дослідів, p- число рівнів чинниково експерименту, k- число чинників, m- число стовбців і рядків квадрату).

У цьому випадку модель експерименту, нехтуючи ефектами взаємодії, які з великою ймовірністю є незначимими, представляється у вигляді:

$$\eta_{ijql} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_q + \delta_l + \varepsilon_{ijql}, \quad (1.1)$$

де η_{ijql} - значення функції відгуку для i-го рівня чинника P, j-го рівня чинника v, q-го рівня чинника П, l-го рівня чинника Me деякої гіпотетичної генеральної сукупности;

μ - загальний ефект;

α_i - ефект від i-го рівня P - чинника;

β_j - ефект від j-го рівня v - чинника;

γ_q - ефект від q-го рівня П - чинника;

δ_l - ефект від l-го рівня Me - чинника;

ε_{ijql} - помилка гіпотетичного експерименту.

Оцінка генеральних ефектів за вибірковими характеристиками становить:

$$\eta_{ijql} \leftarrow U_{ijql}; \mu \leftarrow M; \alpha_i \leftarrow P_i; \beta_j \leftarrow v_j; \gamma_q \leftarrow P_q; \delta_l \leftarrow Me_l.$$

$\varepsilon_{ijql} \leftarrow \varepsilon_{пом} = \varepsilon_n$ - помилка експерименту.

Тоді модель експерименту можна представити у вигляді:

$$Y_{ijql} = M + P_i + v_j + P_q + Me_l + \varepsilon_{пом}. \quad (1.2)$$

Число взаємноортогональних квадратів дорівнює $n+1=4+1=5$, із яких 2 впорядкованих (по рядках і стовбцях) і 3 латинських:

1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
1 1 1 1	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4
2 2 2 2	1 2 3 4	2 1 4 3	3 4 1 2	4 3 2 1
3 3 3 3	1 2 3 4	3 4 1 2	4 3 2 1	2 1 4 3
4 4 4 4	1 2 3 4	4 3 2 1	2 1 4 3	3 4 1 2

Накладанням 3-го і 4-го взаємноортогональних квадратів один на одного одержали оптимальний план у вигляді греко-латинського квадрата (умови ортогонального планування):

Матриця планування в
цифровому позначенні:

11 22 33 44
23 14 41 32
34 43 12 21
42 31 24 13

Матриця планування в
буквенному позначенні:

A α B β C γ D δ
B γ A δ D α C β
C δ D γ A β B α
D β C α B δ A γ

Шляхом заміни у другому рядку оптимального плану поєднання елементів 14 на 34 і 32 на 12, а в четвертому рядку- 31 на 11 і 13 на 33, використовуючи правило перестановок, одержали неоптимальний план квадрата 2-го порядку (умови неоптимального планування):

Матриця планування в
цифровому позначенні:

11 22 33 44
23 34 41 12
34 43 12 21
43 11 24 33

Матриця планування в
буквенному позначенні:

A α B β C γ D δ
B γ C δ D α A β
C δ D γ A β B α
D β A α B δ C γ

Таким чином, вся інформація одержується з $16 + 4 = 20$ дослідів.

2. Реалізація оптимального плану

Робоча матриця і матриця планування греко-латинського квадрата суміщені з чинниковим планом n^2 показані в таблицях 1.3, 1.4.

Таблиця 1.3

Матриця планування(оптимальний план)

V _i	P _i			
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
V ₁	A α	B β	C γ	D δ
V ₂	B γ	A δ	D α	C β
V ₃	C δ	D γ	A β	B α
V ₄	D β	C α	B δ	A γ

Таблиця 1.4

Робоча матриця (оптимальний план)

V м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	П-68/ВТ 1-0	Ф-С-2/ПТ-3В	ФП/10Х18Н9Т	ПП/А1
0,6	ФС-2/10Х18Н9Т	П-68/А1	ПП/ВП 1-0	ФП/ПТ-3В
0,9	ФП/А1	ПП/10Х18Н9Т	П-68/ПТ-3В	ФС-2/ВТ 1-0
1,2	ПП/ПТ-3В	ФП/ВТ 1-0	ФС-2/ А1	П-68/10Х18Н9Т

А) Лінійна інтенсивність зношування ($I, 10^{-8}$)

Результати реалізації робочої матриці (оптимальний план) представлені в табл. 1.5 і 1.6.

а) Розрахунки:

1) **Загальна сума квадратів:**

$$SS_{заг} = \sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} (y_{ijn}^2) - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{N \cdot n}; \quad (2.3)$$

$$SS_{заг} = 393901, 89 - 39251, 53 = 354650, 36.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{заг} = 64 - 1 = 63.$$

Таблиця 1.5

Результати досліджень лінійної інтенсивності зношування ($I, \cdot 10^{-8}$)
за оптимальним планом

V, м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	1,9	6,97	4,86	290,0
	1,9	7,46	4,3	273,0
	3,6	4,76	3,3	312,0
	2,65	4,56	4,9	367,0
0,6	1,06	6,1	10,1	14,1
	0,74	8,0	10,9	17,8
	1,06	6,23	6,1	15,0
	0,70	6,18	5,5	11,6
0,9	2,06	1,93	13,0	15,0
	1,50	1,93	7,4	14,0
	1,43	1,03	10,0	10,1
	1,30	1,38	8,3	11,7
1,2	1,3	8,0	2,5	3,6
	1,8	10,1	2,9	1,7
	1,2	12,4	1,8	2,8
	0,67	13,9	2,3	1,3

Загальна дисперсія:

$$S_{заг}^2 = \frac{SS_{заг}}{f_{заг}}; \quad (1.4)$$

$$S_{заг}^2 = 5629, 37.$$

2) Сума квадратів відхилень середньої за швидкістю ковзання від загальної середньої:

$$SS_v = \frac{\sum_{j=1}^{m_j} \left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{m_i \cdot m_n} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{N \cdot n}; \quad (1.5)$$

$$SS_v = 106376, 4 - 39251, 5 = 67124, 9.$$

Число ступенів свободи $f_v = 4 - 1 = 3$.

Таблиця 1.6

Результати досліджень лінійної інтенсивності зношування за оптимальним планом (середні значення)

V, м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	2,51	5,94	4,34	310,5
0,6	0,89	6,63	8,15	14,63
0,9	1,57	1,57	9,68	12,7
1,2	1,24	11,1	2,38	2,4

Дисперсія за швидкості ковзання:

$$S_v^2 = \frac{SS_v}{f_v}; \quad (1.6)$$

$$S_v^2 = 22375.$$

3) Сума квадратів відхилень середньої за питомим навантаженням від загальної середньої:

$$SS_p = \frac{\sum_{i=1}^{m_i} \left(\sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{m_i \cdot m_n} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{N \cdot n}; \quad (1.7)$$

$$SS_p = 116996, 6 - 39251, 5 = 77745, 1.$$

Число ступенів свободи $f_p = 4 - 1 = 3$.

Дисперсія по питомому навантаженню:

$$S_p^2 = \frac{SS_p}{f_p}; \quad (1.8)$$

$$S_p^2 = 25915, 03.$$

4) Сума квадратів відхилень середньої за природою полімера від загальної середньої:

$$SS_n = \frac{\sum_{q=1}^{m_q} \left(\sum_{i,j=1}^{m_i, m_n} y_{ijn} \right)^2}{m_{ij} \cdot m_n} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{N \cdot n}; \quad (1.9)$$

$$SS_n = 104015, 1 - 39251, 5 = 64763, 6.$$

Число ступенів свободи $f_n = 4 - 1 = 3$.

Дисперсія за природою полімера:

$$S_n^2 = \frac{SS_n}{f_n}; \quad (1.10)$$

$$S_n^2 = 21587, 9.$$

5) Сума квадратів відхилень середньої за природою металу від загальної середньої:

$$SS_{Me} = \frac{\sum_{l=1}^{m_l} \left(\sum_{i,j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{m_i \cdot m_n} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m_i} \sum_{j=1}^{m_j} \sum_{n=1}^{m_n} y_{ijn} \right)^2}{N \cdot n}; \quad (1.11)$$

$$SS_{Me} = 105351, 5 - 39251, 5 = 66100.$$

Число ступенів свободи $f_{Me} = 4 - 1 = 3$.

Дисперсія по природі контртіла:

$$S_{Me}^2 = \frac{SS_{Me}}{f_{Me}}; \quad (1.12)$$

$$S_{Me}^2 = 22033, 3.$$

б) Сума квадратів помилки:

$$SS_{\varepsilon} = SS_{заг} - (SS_v + SS_p + SS_n + SS_{Me}) = 354650, 36 - (67124,9 + 77745, 1 + 64763, 6 + 66100) = 78916, 76. \quad (1.13)$$

Число ступенів свободи:

$$f_{\varepsilon} = f_{заг} - (f_v + f_p + f_n + f_{Me}) = 63 - 12 = 51. \quad (1.14)$$

Дисперсія помилки:

$$S_{\varepsilon}^2 = \frac{SS_{ном}}{f_{ном}}; \quad (1.15)$$

$$S_{\varepsilon}^2 = 1547, 39.$$

Результати дисперсійного аналізу зведені в табл. 1.7.

7) **Перевірка нуль - гіпотез про значимість впливу чинників за критерієм Фішера.**

а) **Висуваємо нульову гіпотезу:**

$H_0: \beta_j = 0$ (для всіх j вплив швидкості ковзання на інтенсивність лінійного зношування значний).

Альтернативною гіпотезою $H_1 \beta_j \neq 0$ буде: для всіх j вплив швидкості ковзання на інтенсивність лінійного зношування значний. Перевірка гіпотез: Розраховуємо статистику:

$$S_{max}/S_{min} = F_p = S_v^2/S_{\varepsilon}^2 = 14,46 = 22375 \cdot 10^{-6} : 1547,39 \cdot 10^{-6};$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, \alpha = 0,05; f_v = 3, f_{ном} = 51);$$

$F_p > F_T$. Так як $F_{pv} = 14,46 > F_T = 2,789$, то H_0 відкидаємо, приймаємо H_1 .

Таблиця 1.7

Результати дисперсійного аналізу лінійної інтенсивності зношування
($l, \times 10^{-8}$)

№	Джерело мінливості	f	Сума квадратів	Середній квадрат
1	Ефект швидкості ковзання	3	$67124,9 \cdot 10^{-16}$	$22375,0 \cdot 10^{-16}$
2	Ефект питомого навантаження	3	$77745,1 \cdot 10^{-16}$	$25915,03 \cdot 10^{-16}$
3	Ефект контртіла (металу)	3	$66100,0 \cdot 10^{-16}$	$22033,3 \cdot 10^{-16}$
4	Ефект полімеру	3	$64763,6 \cdot 10^{-16}$	$21587,9 \cdot 10^{-16}$
5	Помилка	51	$78916,76 \cdot 10^{-16}$	$1547,39 \cdot 10^{-16}$
6	Сума	63	$354650,36 \cdot 10^{-16}$	

Ступінь значущості впливу швидкості ковзання на лінійний коефіцієнт зношування:

$$\xi_2 = \frac{F_P}{F_T} = \frac{14,46}{2,789} = 5,185$$

Із залишками ступеня значущости:

$$\xi_1 = \frac{F_{PV}}{F_T} = \frac{2,789}{14,46} = 0,193$$

Висновок 1: вплив швидкості ковзання (V) на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю $p = 0,95$ у ділянці чинникового простору (ΔV) від 0,3 до 1,2 м/с.

б) $H_0: \alpha_i = 0$ (для всіх i вплив питомого навантаження на інтенсивність зношування незначний). Розрахуємо статистику:

$$F_p = 16,75;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_p = 3, f_\varepsilon = 51);$$

$$F_p > F_T, \text{ то приймаємо } H_1$$

Висновок 2: вплив питомого навантаження на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю $p = 0,95$ та $\alpha = 0,05$ у ділянці чинникового простору від 1 до 4 МПа.

в) $H_0: \delta_i = 0$ для всіх i (вплив природи металевго контртіла на знос незначний).

$$F_p = 14,24;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_{Me} = 3, f_{ном} = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 3: вплив природи металевго контртіла на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 для алюмінію, нержавіючої криці, титанових стопів.

г) $H_0: \gamma_q = 0$ для всіх q (вплив природи полімеру на лінійну інтенсивність зношування незначний).

$$F_p = 13,95;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_n = 3, f_\varepsilon = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 4: вплив природи полімеру на знос значний із ймовірністю 0,95 для ароматичних і аліфатичного поліамідів і поліпропілену.

8) Перевірка нуль- гіпотез про рівний вплив чинників:

а) $H_0: SS_p = SS_v; F_{розр} = S_p^2 / S_v^2 = 1, 16; F_{табл} = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_p = 3, f_v = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

б) $H_0: SS_p = SS_n; F_p = 1, 2; F_T = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_p = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

в) $H_0: SS_p = SS_{Me}; F_p = 1,18; F_T = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_p = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

г) $H_0: SS_v = SS_n; F_p = 1,04; F_T = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_v = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується

д) $H_0: SS_v = SS_{Me}; F_p = 1,02; F_T = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_v = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

е) $H_0: SS_n = SS_{Me}; F_p = 0, 98; F_T = 9,28$ (для $p = 0, 95, f_n = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

Висновок 5: ефекти від всіх чинників в однаковій мірі впливають на інтенсивність лінійного зношування із ймовірністю 0,95.

Б) Коефіцієнт тертя.

Результати реалізації робочої матриці за коефіцієнтом тертя (оптимальний план) представлені в табл. 1.8 і 1.9.

1) Загальна сума квадратів:

$$SS_{\text{заг}} = 5,669 - 4,634 = 1,035.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{\text{заг}} = 80 - 1 = 79.$$

Загальна дисперсія:

$$S^2_{\text{заг}} = 0,013.$$

Таблиця 1.8

Результати досліджень коефіцієнту тертя за оптимальним планом

V м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	0,595	0,367	0,298	0,369
	0,560	0,314	0,220	0,368
	0,562	0,340	0,199	0,368
	0,525	0,303	0,229	0,357
	0,537	0,360	0,287	0,383
0,6	0,296	0,218	0,225	0,240
	0,286	0,207	0,212	0,220
	0,243	0,242	0,199	0,220
	0,229	0,217	0,203	0,220
	0,327	0,243	0,193	0,198
0,9	0,210	0,150	0,270	0,216
	0,243	0,132	0,292	0,179
	0,273	0,124	0,364	0,161
	0,228	0,129	0,344	0,179
	0,252	0,132	0,353	0,165
1,2	0,132	0,171	0,148	0,093
	0,113	0,228	0,120	0,043
	0,143	0,221	0,115	0,094
	0,115	0,226	0,123	0,066
	0,121	0,196	0,150	0,056

Таблиця 1.9

**Результати досліджень коефіцієнту тертя за оптимальним планом
(середні значення)**

V, м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	0,56	0,34	0,25	0,37
0,6	0,28	0,23	0,21	0,22
0,9	0,24	0,13	0,32	0,18
1,2	0,12	0,21	0,13	0,07

2) Сума квадратів відхилень середньої за швидкістю ковзання від загальної середньої:

$$SS_v = 5,2455 - 4,634 = 0,6115.$$

Число ступенів свободи:

$$f_v = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по швидкості ковзання:

$$S^2_v = 0,2038.$$

3) Сума квадратів відхилень середньої за питомим навантаженням від загальної середньої:

$$SS_p = 4,73 - 4,634 = 0,096.$$

Число ступенів свободи:

$$f_p = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по питомому навантаженню:

$$S^2_p = 0,032.$$

4) Сума квадратів відхилень середньої за природою полімера від загальної середньої:

$$SS_n = 4,716 - 4,634 = 0,082.$$

Число ступенів свободи:

$$f_n = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по природі полімера:

$$S^2_n = 0,027.$$

5) Сума квадратів відхилень середньої за природою металу від загальної середньої:

$$SS_{Me} = 4,751 - 4,634 = 0,117.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{Me} = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по природі контртіла:

$$S^2_{Me} = 0,039.$$

6) Сума квадратів помилки:

$$SS_{пом} = SS_{заг} - (SS_v + SS_p + SS_n + SS_{Me}) = 1,035 - (0,611 + 0,096 + 0,082 + 0,117) = 0,129.$$

Число ступенів свободи:

$$f_\epsilon = f_{заг} - (f_v + f_p + f_n + f_{Me}) = 79 - 12 = 67.$$

Дисперсія помилки:

$$S^2_\epsilon = 0,002.$$

Результати дисперсійного аналізу зведені в табл. 2.10.

Таблиця 1.10

**Результати дисперсійної аналізи за коефіцієнтом тертя
(оптимальний план)**

№	Джерело мінливості	F	Сума квадратів	Середній квадрат
1	Ефект швидкості ковзання	3	0,611	0,2038
2	Ефект питомого навантаження	3	0,096	0,032
3	Ефект контртіла (металу)	3	0,117	0,039
4	Ефект полімеру	3	0,082	0,027
5	Помилка	67	0,129	0,002
6	Сума	79	1,035	

7) Перевірка нуль-гіпотез про значимість чинників за критерієм Фішера.

а) $H_0: \beta_j = 0$ для всіх j (вплив швидкості ковзання на коефіцієнт тертя незначний).

$$F_p = 101,9;$$

$$F_T = 2,75 \text{ (для } p = 0,95, f_v = 3, f_{\text{пом}} = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 1: вплив швидкості ковзання на коефіцієнт тертя значний із ймовірністю 0,95 в області факторного простору від 0,3 до 1,2 м/с.

б) $H_0: \alpha_i = 0$ для всіх i (вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя незначний).

$$F_p = 16;$$

$$F_T = 2,75 \text{ (для } p = 0,95, f_p = 3, f_{\text{пом}} = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 2: вплив питомого навантаження на коефіцієнт тертя значний із ймовірністю 0,95 в області чинникового простору від 1 до 4 МПа.

в) $H_0: \delta_l = 0$ для всіх l (вплив природи металічного контртіла на коефіцієнт тертя незначний).

$$F_p = 19,5;$$

$$F_T = 2,75 \text{ (для } p = 0,95, f_l = 3, f_{\text{пом}} = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 3: вплив природи металевого контртіла на коефіцієнт тертя значний із ймовірністю 0,95 для алюмінію, нержавіючої криці, титанових стопів.

г) $H_0: \gamma_q = 0$ для всіх q (вплив природи полімеру на коефіцієнт тертя незначний).

$$F_p = 13,5;$$

$$F_T = 2,75 \text{ (для } p = 0,95, f_q = 3, f_{\text{пом}} = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 4: вплив природи полімеру на коефіцієнт тертя значний із ймовірністю 0,95 для ароматичних і аліфатичного поліамідів і поліпропілену.

8) Перевірка нуль-гіпотез про рівний вплив чинників:

а) $H_0: SS_p = SS_v$; $F_p = 6,37$; $F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_v = 3$);

$$F_p < F_T$$

Гіпотеза H_0 підтверджується

б) $H_0: SS_p = SS_n$; $F_p = 1,19$; $F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

в) $H_0: SS_p = SS_{Me}$; $F_p = 1,22$; $F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

г) $H_0: SS_v = SS_{Me}$; $F_p = 5,23$; $F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

д) $H_0: SS_v = SS_n; F_p = 7,55; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_n = 3$);

$F_p < F_T$.

Гіпотеза H_0 підтверджується.

е) $H_0: SS_n = SS_{Me}; F_p = 1,44; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_n = 3, f_{Me} = 3$);

$F_p < F_T$.

Гіпотеза H_0 підтверджується.

Висновок 5: ефекти від всіх чинників в однаковій мірі впливають на коефіцієнт тертя з ймовірністю 0,95.

3. Реалізація неоптимального плану

Робоча матриця і матриця планування греко-латинського квадрату суміщені з чинниковим планом p^2 наведені в табл. 1.11 і 1.12.

Таблиця 1.11

Робоча матриця (неоптимальний план)

V ,м/с	P, МПа			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	П-68/ВТ-1	ФС-2/3В	ФП/10Х18Н9Т	ПП/А1
0,6	ФС-2/10Х18Н9Т	ФП/А1	ПП/ВТ-1	П-68/3В
0,9	ФП/А1	ПП/10Х18Н9Т	П-68/3В	ФС-2/ВТ-1
1,2	ПП/3В	П-68/ВТ-1	ФС-2/А1	ФП/10Х18Н9Т

Таблиця 1.12

Матриця планування (неоптимальний план)

V _j	P _i			
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
V ₁	Aα	Bβ	Cγ	Dδ
V ₂	Bγ	Cδ	Dα	Aβ
V ₃	Cδ	Dγ	Aβ	Bα
V ₄	Dβ	Aα	Bδ	Cγ

Результати реалізації робочої матриці (неоптимальний план)

представлені в табл. 1.13 і 1.14.

А) Інтенсивність лінійного зношування ($I, 10^{-8}$)

1) Загальна сума квадратів:

$$SS_{\text{заг}} = 393040,9 - 37233,56 = 355807,34.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{\text{заг}} = 64 - 1 = 63.$$

Загальна дисперсія:

$$S^2_{\text{заг}} = 5647,74.$$

2) Сума квадратів відхилень середньої за швидкістю ковзання від загальної середньої:

$$SS_v = 105856,43 - 37233,56 = 68622,87.$$

Число ступенів свободи:

$$f_v = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по швидкості ковзання:

$$S_v^2 = 22874,29.$$

3) Сума квадратів відхилень середньої за питомим навантаженням від загальної середньої:

$$SS_p = 114428,21 - 37233,56 = 77194,65.$$

Число ступенів свободи:

$$f_p = 4 - 1 = 3.$$

Таблиця 1.13

Результати досліджень лінійної інтенсивності зношування ($I, 10^{-8}$) за неоптимальним планом

$V, \text{м/с}$	$P, \text{МПа}$			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	1,90	6,97	4,86	290,0
	1,90	7,46	4,30	273,0
	3,60	4,76	3,30	312,0
	2,65	4,56	4,90	367,0
0,6	1,06	2,80	10,1	5,2
	0,74	5,90	10,9	6,50
	1,06	3,97	6,1	3,90
	0,70	5,86	5,5	5,30
0,9	2,06	1,93	13,0	15,0
	1,50	1,93	7,40	14,0
	1,30	1,03	10,0	10,1
	1,43	1,38	8,30	11,7
1,2	1,3	7,0	2,50	9,60
	1,8	5,30	2,90	8,90
	1,2	7,80	1,80	8,20
	0,67	4,70	2,30	6,90

Таблиця 1.14

Результати досліджень лінійної інтенсивності зношування за неоптимальним планом (середні значення)

$V, \text{м/с}$	$P, \text{МПа}$			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	2,51	5,94	4,34	310,5
0,6	0,89	4,63	8,15	5,23
0,9	1,57	1,57	9,68	12,7
1,2	1,24	6,20	2,38	8,4

Дисперсія по питомому навантаженню:

$$S_p^2 = 25731,55.$$

4) Сума квадратів відхилень середньої за природою полімера від загальної середньої:

$$SS_n = 107722,98 - 37233,56 = 70489,42.$$

Число ступенів свободи:

$$f_n = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по природі полімера:

$$S_n^2 = 23496,47.$$

5) Сума квадратів відхилень середньої за природою металу від загальної середньої:

$$SS_{Me} = 103404,48 - 37233,56 = 66170,92.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{Me} = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по природі металевого контргіла:

$$S^2_{Me} = 22056,97.$$

б) Сума квадратів помилки:

$$SS_{\varepsilon} = SS_{\text{заг}} - (SS_v + SS_p + SS_n + SS_{Me}) = 355807,34 - (68622,87 + 77194,65 + 70489,42 + 66170,92) = 73329,48.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{\varepsilon} = f_{\text{заг}} - (f_v + f_p + f_n + f_{Me}) = 63 - 12 = 51.$$

Дисперсія помилки:

$$S^2_{\varepsilon} = 1437,83.$$

Результати дисперсійної аналізи зведені в табл. 1.15.

Таблиця 1.15

Результати дисперсійної аналізи лінійної інтенсивності зношування
($I, \times 10^{-8}$)

№ п/п	Джерело мінливості		Сума квадратів	Середній квадрат
1	Ефект швидкості ковзання	3	$68622,87 \cdot 10^{-16}$	$22874,29 \cdot 10^{-16}$
2	Ефект питомого навантаження	3	$77194,65 \cdot 10^{-16}$	$25731,55 \cdot 10^{-16}$
3	Ефект контргіла (металу)	3	$66170,92 \cdot 10^{-16}$	$22056,97 \cdot 10^{-16}$
4	Ефект полімера	3	$70489,42 \cdot 10^{-16}$	$23496,47 \cdot 10^{-16}$
5	Помилка	51	$73329,48 \cdot 10^{-16}$	$1437,83 \cdot 10^{-16}$
6	Сума	63	$355807,34 \cdot 10^{-16}$	

7) Перевірка нуль-гіпотез про значимість чинників за критерієм Фішера.

а) $H_0: \beta_j = 0$ для всіх j (вплив швидкості ковзання на знос незначний).

$$F_p = 15,909;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_v = 3, f_{\text{пом}} = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 1: вплив швидкості ковзання на лінійну інтенсивність зношування значний із ймовірністю 0,95 у ділянці чинникового простору від 0,3 до 1,2 м/с.

б) $H_0: \alpha_i = 0$ для всіх i (вплив питомого навантаження на лінійну інтенсивність зношування незначний).

$$F_p = 17,9;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_p = 3, f_{\varepsilon} = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 2: вплив питомого навантаження на лінійну інтенсивність зношування значний із ймовірністю 0,95 у ділянці чинникового простору від 1 до 4 МПа.

в) $H_0: \delta_l = 0$ для всіх l (вплив природи металевого контргіла на лінійну інтенсивність зношування незначний).

$$F_p = 15,3;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_l = 3, f_{\varepsilon} = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 3: вплив природи контртіла на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 для алюмінію, нержавіючої криці, титанових стопів.

г) $H_0: \gamma_q = 0$ для всіх q (вплив природи полімеру на інтенсивність лінійного зношування незначний).

$$F_p = 16,34;$$

$$F_T = 2,789 \text{ (для } p = 0,95, f_q = 3, f_\varepsilon = 51);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 4: вплив природи полімеру на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 для ароматичних і аліфатичного поліамідів і поліпропілену.

8) Перевірка нуль- гіпотез про рівний вплив чинників:

а) $H_0: SS_p = SS_v; F_p = 1,125; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_v = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

б) $H_0: SS_p = SS_{Me}; F_p = 1,167; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

в) $H_0: SS_p = SS_n; F_p = 1,095; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

г) $H_0: SS_v = SS_{Me}; F_p = 1,037; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

д) $H_0: SS_v = SS_n; F_p = 1,027; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

е) $H_0: SS_n = SS_{Me}; F_p = 1,065; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_n = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

Висновок 5: ефекти від всіх чинників в однаковій мірі впливають на інтенсивність лінійного зношування із ймовірністю 0,95.

Б) Коефіцієнт тертя

Результати реалізації робочої матриці за коефіцієнтом тертя (неоптимальний план) представлені в табл. 2.16 і 2.17.

1) Загальна сума квадратів:

$$SS_{\text{заг}} = 6,7081 - 5,7808 = 0,9273.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{\text{заг}} = 80 - 1 = 79.$$

Загальна дисперсія:

$$S^2_{\text{заг}} = 0,0117.$$

2) Сума квадратів відхилень середньої за швидкістю ковзання від загальної середньої:

$$SS_v = 6,1081 - 5,7808 = 0,32725.$$

Таблиця 1.16

Результати дослідження коефіцієнта тертя за неоптимальним планом

$V, \text{м/с}$	$P, \text{МПа}$			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	0,595	0,367	0,298	0,369
	0,560	0,314	0,220	0,368
	0,562	0,340	0,199	0,368
	0,525	0,303	0,229	0,357
	0,537	0,360	0,287	0,383
0,6	0,296	0,251	0,225	0,308
	0,286	0,263	0,212	0,277
	0,243	0,268	0,199	0,260
	0,229	0,280	0,203	0,265
	0,327	0,274	0,193	0,232
0,9	0,210	0,150	0,270	0,216
	0,243	0,132	0,292	0,179
	0,273	0,124	0,364	0,161
	0,228	0,129	0,344	0,179
	0,252	0,132	0,353	0,165
1,2	0,132	0,360	0,148	0,338
	0,113	0,338	0,120	0,303
	0,143	0,392	0,115	0,290
	0,115	0,293	0,123	0,266
	0,121	0,306	0,150	0,305

Таблиця 1.17

Результати досліджень коефіцієнта тертя за неоптимальним планом
(середні значення)

$V, \text{м/с}$	$P, \text{МПа}$			
	1,0	2,0	3,0	4,0
0,3	0,56	0,34	0,25	0,37
0,6	0,28	0,27	0,21	0,27
0,9	0,24	0,13	0,32	0,18
1,2	0,12	0,34	0,13	0,30

Число ступенів свободи:

$$f_v = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по швидкості ковзання:

$$S_v^2 = 0,109083.$$

3) Сума квадратів відхилень середньої за питомим навантаженням від загальної середньої:

$$SS_p = 5,8360 - 5,7808 = 0,0552.$$

Число ступенів свободи:

$$f_p = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія по питомому навантаженню:

$$S_p^2 = 0,0184.$$

4) Сума квадратів відхилень середньої за природою полімера від загальної середньої:

$$SS_n = 6,094 - 5,781 = 0,313.$$

Число ступенів свободи:

$$f_n = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія за природою полімера:

$$S_n^2 = 0,104.$$

5) Сума квадратів відхилень середньої за природою металу від загальної середньої:

$$SS_{Me} = 5,8575 - 5,7808 = 0,0767.$$

Число ступенів свободи:

$$f_{Me} = 4 - 1 = 3.$$

Дисперсія за природою металевого контртіла:

$$S_{Me}^2 = 0,025567.$$

б) Сума квадратів помилки:

$$SS_\varepsilon = SS_{заг} - (SS_v + SS_p + SS_n + SS_{Me}) = 0,9273 - (0,32725 + 0,0552 + 0,0767 + 0,312805) = 0,155345.$$

Число ступенів свободи:

$$f_\varepsilon = f_{заг} - (f_v + f_p + f_n + f_{Me}) = 79 - 12 = 67.$$

Дисперсія помилки:

$$S_\varepsilon^2 = 0,002319.$$

Результати дисперсійної аналізи зведені в табл. 1.18.

Таблиця 1.18

**Результати дисперсійного аналізу за коефіцієнтом тертя
(неоптимальний план)**

№ п/п	Джерело мінливості	F	Сума квадратів	Середній квадрат
1	Ефект швидкості ковзання	3	0,32725	0,109083
2	Ефект питомого навантаження	3	0,0552	0,0184
3	Ефект контртіла (металу)	3	0,0767	0,025567
4	Ефект полімера	3	0,312805	0,104268
5	Помилка	67	0,155345	0,002319
6	Сума	79	0,9273	

7) Перевірка нуль- гіпотез про значимість чинників за критерієм Фішера.

а) $H_0: \beta_j = 0$ для всіх j (вплив швидкості ковзання на інтенсивність лінійного зношування незначний).

$$F_p = 47,04;$$

$$F_T = 2,746 \text{ (для } p = 0,95, f_j = 3, f_\varepsilon = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 1: вплив швидкості ковзання на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 у ділянці чинникового простору від 0,3 до 1,2 м/с.

б) $H_0: \alpha_i = 0$ для всіх i (вплив питомого навантаження на інтенсивність лінійного зношування незначний).

$$F_p = 7,93;$$

$$F_T = 2,746 \text{ (для } p = 0,95, f_i = 3, f_\varepsilon = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 2: вплив питомого навантаження на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 у ділянці чинникового простору від 1 до 4 МПа.

в) $H_0: \delta_1 = 0$ для всіх 1 (вплив природи контртіла на інтенсивність лінійного зношування незначний).

$$F_p = 11,025;$$

$$F_T = 2,746 \text{ (для } p = 0,95, f_1 = 3, f_\varepsilon = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 3: вплив природи контртіла на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 для алюмінію, нержавіючої криці, титанових стопів.

г) $H_0: \gamma_q = 0$ для всіх q (вплив природи полімеру на інтенсивність лінійного зношування незначний).

$$F_p = 44,96;$$

$$F_T = 2,746 \text{ (для } p = 0,95, f_q = 3, f_\varepsilon = 67);$$

$$F_p > F_T.$$

Висновок 4: вплив природи полімеру на інтенсивність лінійного зношування значний із ймовірністю 0,95 для ароматичних і аліфатичного поліамідів і поліпропілену.

8) Перевірка нуль- гіпотез про рівний вплив чинників:

а) $H_0: SS_p = SS_v; F_p = 5,928; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_v = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується

б) $H_0: SS_p = SS_{Me}; F_p = 1,389; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

в) $H_0: SS_p = SS_n; F_p = 5,667; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_p = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

г) $H_0: SS_v = SS_{Me}; F_p = 4,267; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_{Me} = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

д) $H_0: SS_v = SS_n; F_p = 1,046; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_v = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

е) $H_0: SS_{Me} = SS_n; F_p = 4,078; F_T = 9,28$ (для $p = 0,95, f_{Me} = 3, f_n = 3$);

$$F_p < F_T.$$

Гіпотеза H_0 підтверджується.

Висновок 5: ефекти від всіх чинників в однаковій мірі впливають на коефіцієнт тертя з ймовірністю 0,95.

Співвідношення F_p/F_T для оптимального і неоптимального планів за інтенсивності лінійного зношування і коефіцієнту тертя наведені в табл. 1.19, 1.20.

Таблиця 1.19

Співвідношення F_p/F_T за оптимальним і неоптимальним планами лінійної інтенсивності зношування ($I, \times 10^{-8}$)

Чинник (умовне позначення)	Співвідношення F_p/F_T для оптимального плану	Співвідношення F_p/F_T для неоптимального плану
V	14,5/2,8	15,9/2,8
P	16,8/2,8	17,9/2,8
N	14,2/2,8	15,3/2,8
Me	14,0/2,8	16,4/2,8
P/V	1,2/9,3	1,1/9,3
P/N	1,2/9,3	1,1/9,3
P/Me	1,2/9,3	1,2/9,3
V/N	1,0/9,3	1,0/9,3
V/Me	1,0/9,3	1,0/9,3
N/Me	1,0/9,3	1,1/9,3

Таблиця 1.20

Співвідношення F_p/F_T за оптимальним і неоптимальним планами за коефіцієнтом тертя

Чинник (умовне позначення)	Співвідношення F_p/F_T для оптимального плану	Співвідношення F_p/F_T для неоптимального плану
V	101,9/2,8	47,0/2,8
P	16,0/2,8	7,9/2,8
N	19,5/2,8	11,0/2,8
Me	13,5/2,8	45,0/2,8
P/V	6,4/9,3	5,9/9,3
P/N	1,2/9,3	5,7/9,3
P/Me	1,2/9,3	1,4/9,3
V/N	7,6/9,3	1,0/9,3
V/Me	5,2/9,3	4,3/9,3
N/Me	1,4/9,3	4,0/9,3

ВИСНОВКИ

Ретельно розглянутий приклад застосування дисперсійної аналізи в хемічному матеріалознавстві для виявлення впливу параметрів тертя та зношування, природи полімерів та суміжної металевої поверхні на коефіцієнт тертя та лінійну інтенсивність зношування.

Використані літературні джерела інформації

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мещерякова Н.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 12, № 1. – 2011. – С. 197-207.
3. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с. : ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
5. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
6. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Сіренко О.Г. Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XII. – С. 124-132.
7. Володарський Є.Т., Кошева Л.О. Статистична обробка даних: Навчальний посібник. – Київ: Нац. авіац. ун-т, 2008. – 308 с. – ISBN 978-966-598-406-1.
8. Неділько С.А. Математичні методи в хімії: Підручник. – Київ: Либідь, 2005. – 256 с. – ISBN 966-06-0384-3.
9. Михайліченко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник. – Київ: Вид. «Знання» 2009. – 549с. ISBN 978-966-346-712-2.

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії;

Свідерський В.П. – доцент, к.т.н.;

Складанюк М.Б. – к.ф.-м.н., доцент кафедри хімії;

Говдяк І.В. – студентка IV курсу бакалаврату за спеціальністю «хімія»;

Мартинюк М. І. – магістр, здобувач наукової ступені по кафедрі хімії.

СТАТИСТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ, ХЕМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

УДК 620.24/27:543/545

Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, М.І. Мартинюк, І.В. Говдяк

Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 2. Кореляційна аналіза (теорія)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У статті розглядаються теоретичні основи кореляційної аналізи. Дано поняття про детерміновану (функціональну) та стохастичну (кореляційну) залежності між двома неперервними випадковими величинами. Формулюється завдання кореляційної аналізи. Приведені формули для: розрахунку генерального та вибіркового коефіцієнтів кореляції, перевірки значущості коефіцієнта кореляції за критеріями Стюдента і Фішера та створення довірчих інтервалів для коефіцієнта кореляції. Дана методика порівняння двох генеральних коефіцієнтів кореляції.

Ключові слова: функціональна залежність, кореляційна залежність. Кореляція, лінійний та нелінійний зв'язок, довірчі інтервали, значущість коефіцієнта кореляції.

H.O.Sirenko, M.B. Skladanyuk, M.I. Martynyuk

Mathematical methods in chemistry and chemical technology: dispersion analysis

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

A manuscript that describes mathematical methods in chemistry and chemical technology, namely the theory of dispersion analysis. The material on the application of dispersion analysis in chemical technology has been worked out.

Keywords: variance, statistical equality, dispersion analysis

Стаття поступила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018.

Вступ

Актуальність теми. Метою більшості досліджень у хемії та хемічній технології є вирішення складних багаточинникових експериментальних завдань, які пов'язані зі встановленням надійних зв'язків між неперервними випадковими величинами, пошуком оптимальних рішень якості матеріалів та оптимальних умов проведення хеміко – технологічних процесів, розробкою раціональних конструкцій хемічного обладнання тощо.

1. Кореляційна аналіза (теорія).

Означення. Розрахункові формули

1.1. Загальні означення.

Постановка завдань дослідження

1. Кореляція [(ko + лат. relation) – сумісне + відношення; пізньолат. correlatio – співвідношення] - взаємозв'язок, взаємозалежність, взаємовідповідність; співвідношення понять, функцій, предметів,

підприємств; почуттів, поведінки людей тощо [мат. Кореляція - ймовірнісна або статистична залежність між випадковими величинами]. Вперше (у 1800 – 1805 р.р.) у науковий обіг було введено означення «кореляція» французьким зоологом, анатомом, палеонтологом, істориком природничих наук Жоржем Кув'є [Cuvier (1769–1832)]. Кореляційна аналіза тісно пов'язана з регресійною аналізою (регресія від лат. regressio – зведення, звертання, зворочення, що від лат. regredior – повертаюся; regressus – зворотній рух, відход).

2. Існує цілий клас

завдань, пов'язаних із аналізою зв'язку між двома ($x \sim y$) чи кількома змінними ($x_1, x_2, \dots \sim y$), або ($x_1, x_2, \dots \sim y_1, y_2, \dots$).

3. Розрізняють два види

математичних залежностей (зв'язків) однієї величини від іншої або кількох інших величин:

а) **детермінована** (від лат. determinatio – обмеження, визначення), функціональна; не випадкова; жорстка; чиста; строга; математична; регулярна залежність тощо, коли кожному значенню змінної (аргументу (x)) або кільком залежним величинам (аргументам $x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n$) відповідає певне значення іншої величини (функції (y)) або певним значенням інших величин. **Такий зв'язок:**

$$y = f(x) \quad \text{або} \quad y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

носить назву **функціонального**,

Так, величина $S = \frac{gt^2}{2}$, де $g = \text{const}$,

кожному значенню аргумента (t) відповідає певне детерміноване значення функції (S);

б) **випадкова**, коли між випадковими величинами чистого детермінованого зв'язку немає. Залежність між випадковими величинами зветься стохастичною (від дгр. stochasis – здогадка), випадковою, ймовірнісною, недетермінованою, нежорсткою, нестрогою, нерегулярною, кореляційною тощо, коли кожному значенню аргумента з параметрами розподілу $a_x, \sigma_x^2, \sigma_x, \dots$ відповідає певний закон розподілу функції, тобто, коли на зміну однієї (або кількох) випадкових величин інша випадкова величина реагує зміною параметрів свого розподілу ($a_y, \sigma_y^2, \sigma_y, \dots$). Такий зв'язок носить назву **стохастичного, ймовірного, кореляційного**, Стохастичний процес – це процес, характер зміни якого у часі не можна точно передбачити.

4. Стохастичні зв'язки

існують, тому, що, окрім впливу основних чинників та їх рівнів, є:

• вплив випадкових неконтрольованих та некерованих чинників та їх рівнів на об'єкт

дослідження або природний об'єкт спостереження;

• вплив випадкових контрольованих але некерованих чинників.

Окрім того, неможливо, практично не вдається зафіксувати рівні чинників, вони «плавають» біля певної середньої.

Все це впливає на функцію відгуку і вона теж має випадкові значення.

5. Стохастичний зв'язок має дві складові:

1) **власне стохастичну складову St** , яка пов'язана із залежністю випадкових величин у і визначається дією залежних чинників;

2) **власне випадкову складову Ra** , яка обумовлена дією індивідуальних випадкових чинників, які впливають на одну із випадкових величин.

При цьому:

а) якщо $St \neq 0, Ra = 0$ – функціональний зв'язок;

б) якщо $St = 0, Ra \neq 0$ (чи і $Ra = 0$) – незалежні величини;

в) якщо $St \neq 0, Ra \neq 0$ – стохастичний (кореляційний) зв'язок;

г) якщо одна величина y (змінна a_y і σ_y^2) не реагує на зміну a_x другої величини x , а реагує лише на зміну її дисперсії σ_x^2 , то такі величини є некорельовані.

6. Від співвідношення St :

Ra залежить сила (щільність) зв'язку і це знаходження цього відношення величин є предметом кореляційної аналізи.

7. Тому, завдання

кореляційної аналізи (разом із регресійною аналізою) полягає у тому, щоби встановити якісні показники математичної моделі та **дати відповідь на питання:**

• Наскільки лінійна чи нелінійна математична модель краще, добротніше, адекватно [адекватний (від лат. adaequatus – прирівняний, відповідний, цілком відповідний, тотожний)] описує залежність $y \sim f(x)$, [чи $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ тощо].

На рис. 1 показана апроксимація [(від лат. approximate – наближатися). мат. Заміна одних математичних об'єктів іншими, близькими до вихідних; приблизне вираження яких-небудь величин через інші, простіші величини] результатів експерименту чи спостережень лінійною та нелінійною функціями.

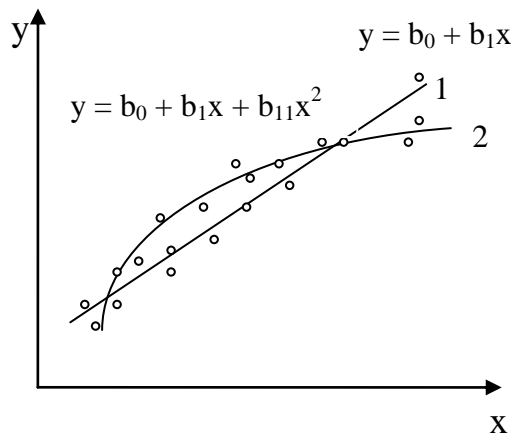


Рис. 1. Апроксимація експериментальних даних лінійною (1) та нелінійною (2) функціями.

• Яка щільність (сила, тіснота, стиснення тощо) зв'язку між x та y (рис. 2).

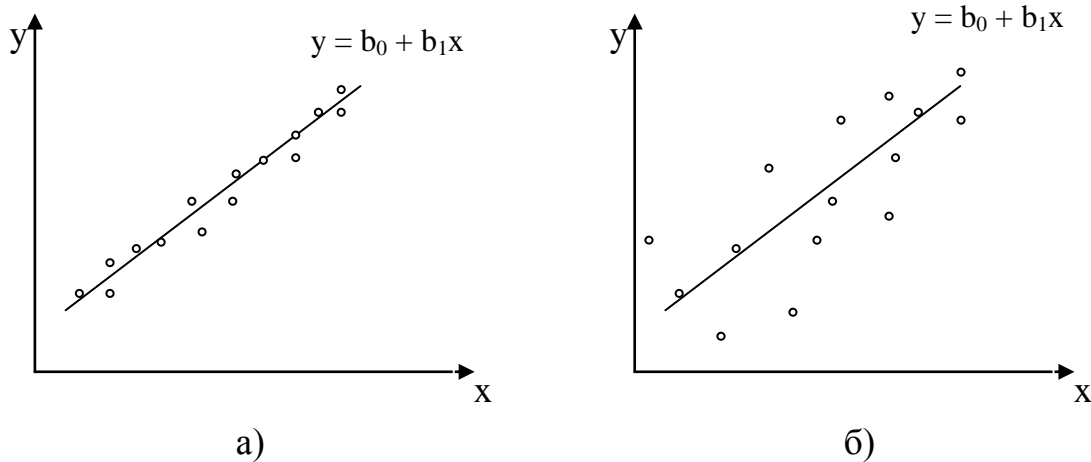


Рис. 2. Сильний (щільний) (а) та слабкий (нешільний) (б) кореляційний лінійний зв'язок $y = f(x)$.

8. Тобто, виникає необхідність виразити щільність (силу) зв'язку певним числом:

а) для лінійного зв'язку це є коефіцієнт кореляції:

• вибірковий коефіцієнт $\Gamma = \Gamma_{1,2} = \Gamma_{x,y}$ $\xrightarrow{\text{ОЦНКА}}$ генеральний коефіцієнт $\rho = \rho_{1,2} = \rho_{x,y}$;

б) для нелінійного зв'язку – кореляційне співвідношення (індекс кореляції):

• вибірковий індекс R $\xrightarrow{\text{ОЦНКА}}$ генеральний індекс \hat{R} ;

• вибірковий індекс R^2 $\xrightarrow{\text{ОЦНКА}}$ генеральний індекс \hat{R}^2 .

1.2. Лінійний зв'язок. Коефіцієнт кореляції

1. Нехай маємо дві генеральні сукупності двох випадкових величин X та Y . Обидві величини мають нормальний закон розподілу Гавса (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри генеральних сукупностей величин

Сукупність величин		Параметри
$X:$	$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_N$	$N \rightarrow \infty, \mu_x, \sigma_x^2, \sigma_x, \dots$
$Y:$	$y_1, y_2, y_3, \dots, y_i, \dots, y_N$	$N \rightarrow \infty, \mu_y, \sigma_y^2, \sigma_y, \dots$

2. Кількісною оцінкою щільності лінійного зв'язку між величинами X

та Y двох генеральних сукупностей буде генеральний коефіцієнт кореляції:

$$\rho_{x,y} = \rho_{1,2} = \rho = \frac{M_{1/1}}{\sigma_x \cdot \sigma_y}, \quad (2)$$

$$\text{де } M_{1/1} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x - a_x)(y - a_y) \varphi(x, y) dx dy \text{ — генеральний змішаний централь-} \quad (3)$$

ний момент другого порядку;

$$a_x = \int_{-\infty}^{\infty} x \varphi(x) dx \text{ — математичне сподівання випадкової величини } X \quad \dots \quad (4)$$

(генеральна середня);

$$a_y = \int_{-\infty}^{\infty} y \varphi(y) dy \text{ — математичне сподівання випадкової величини} \quad (5)$$

Y (генеральна середня);

$\varphi(x), \varphi(y)$ — щільність ймовірності розподілу випадкової величини X, Y відповідно;

$\varphi(x, y)$ — щільність ймовірностей двовимірного сумісного розподілу випадкових величин X, Y ;

$$\sigma_x = +\sqrt{\sigma_x^2}, \quad \sigma_y = +\sqrt{\sigma_y^2} \text{ — генеральні середні квадратичні відхилення} \quad (6)$$

відповідно випадкової величини X та Y .

Генеральні дисперсії визначаються так:

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - a_x)^2 \varphi(x) dx; \quad (7)$$

$$\sigma_y^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (y - a_y)^2 \varphi(y) dy. \quad (8)$$

3. Коефіцієнт кореляції змінюється у межах:

$$0 \leq |\rho| \leq 1, \quad (9)$$

$$\text{або } 0\% \leq |\rho| \leq 100\%; \quad (10)$$

тобто ρ приймає значення: $-1, \dots, 0, \dots, +1;$ (11)

або ρ : $-100\%, \dots, 0, \dots, +100\%.$ (12)

4. Числові значення коефіцієнта кореляції визначають вид зв'язку:

- якщо $\rho=0$, то **X, Y** є незалежні випадкові величини, тому такі величини некорельовані;
- або, якщо $\rho \rightarrow 0$ (у граничному випадку $\rho=0$), то між випадковими величинами **X** та **Y** існує нелінійний зв'язок;

- якщо $|\rho|=1$ (-1, або +1), то зв'язок функціональний;
- якщо $0 < |\rho| < 1$, то зв'язок стохастичний кореляційний;
- якщо $\rho > 0$, то при $x \uparrow \rightarrow y \uparrow$ або при $x \downarrow \rightarrow y \downarrow$;
- якщо $\rho < 0$, то при $x \uparrow \rightarrow y \downarrow$ або при $x \downarrow \rightarrow y \uparrow$.

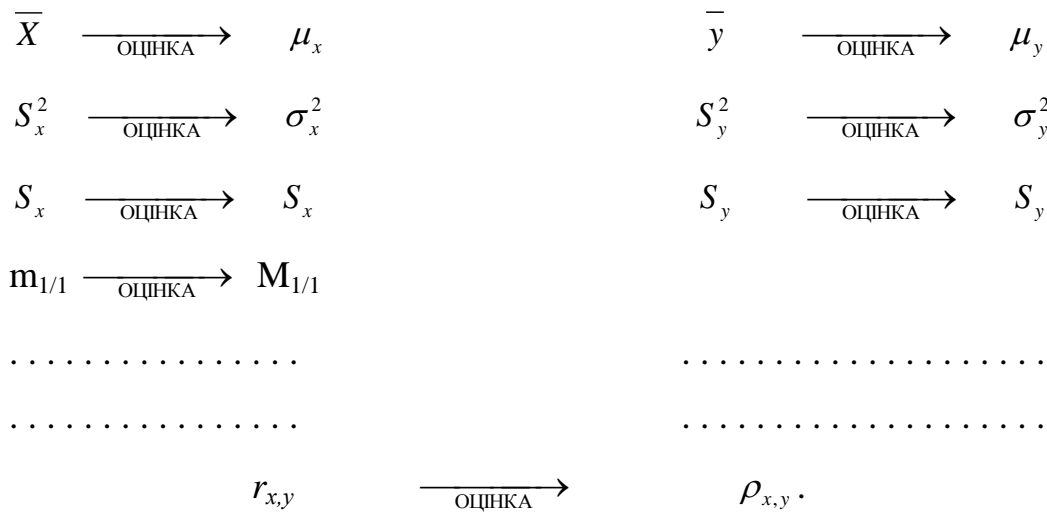
5. Розрахунок вибіркового коефіцієнта кореляції.

Позначимо вибіркового коефіцієнта кореляції так: $r = r_{1,2} = r_{x,y}$.

Оцінкою генерального коефіцієнта кореляції є вибіркового коефіцієнта кореляції, як і вибіркового сукупність є статистичною оцінкою генеральної сукупності:

вибіркового сукупність $\xrightarrow{\text{ОЦІНКА}}$ генеральна сукупність,

а вибіркового характеристики є статистичними оцінками:



Розраховують вибіркового коефіцієнта кореляції за формулою:

$$r_{x,y} = \frac{m_{1/1}}{S_x \cdot S_y}, \tag{13}$$

де $m_{1/1} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})] = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i \right] =$

$$= \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - N(\bar{x}) \cdot (\bar{y}) \right] - \text{вибіркового змішаний центральний} \tag{14}$$

момент другого порядку.

Вибіркові середньоквадратичні відхилення:

$$S_x = +\sqrt{S_x^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - N(\bar{x})^2 \right]}; \quad (15)$$

$$S_y = +\sqrt{S_y^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2 \right]} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - N(\bar{y})^2 \right]}. \quad (16)$$

Тоді:

$$r_{x,y} = \frac{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\frac{1}{N-1} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i y_i) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right]} \cdot \sqrt{\left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2 \right]}} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i y_i) - N(\bar{x}) \cdot (\bar{y})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - N(\bar{x})^2 \right]} \cdot \sqrt{\left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - N(\bar{y})^2 \right]}}. \quad (17)$$

1.3. Значущість, довірна ймовірність (надійність) та довірчі інтервали (точність) для коефіцієнта кореляції

1. Вибірковий коефіцієнт кореляції r як випадкова величина може приймати різні значення під час повторних досліджень (або спостережень), тобто при «втягуванні» вибірки з генеральної сукупності.

Тоді будемо мати різні оцінки генерального коефіцієнта кореляції:

2. Навіть, якщо $\rho = 0$ (немає лінійного кореляційного зв'язку), $r \neq 0$. Тоді необхідно перевірити нульову гіпотезу :

$$\left. \begin{array}{l} H_0: \rho = 0 \\ \uparrow \text{ оцінка} \\ |r| \neq 0 \end{array} \right\} \quad (\text{немає лінійного кореляційного зв'язку}) \quad (18)$$

Альтернативна гіпотеза:

$$\left. \begin{array}{l} H_1: \rho \neq 0 \\ \uparrow \text{ оцінка} \\ |r| \neq 0 \end{array} \right\} \quad (\text{є лінійний кореляційний зв'язок}) \quad (19)$$

3. Перевірка значущості коефіцієнта кореляції за критерієм Стьюдента. При великому обсязі виборки, наприклад $N > 100$, та $|\rho| \neq 1$ (тобто відсутності функціонального зв'язку), розподіл вибіркового коефіцієнта кореляції r підпорядкований нормальному закону розподілу Гавса (н.з.р.) з параметрами:

$$\left. \begin{array}{l} a_r = \rho; \\ \sigma_r = \frac{\sqrt{1-\rho^2}}{\sqrt{N-1}}. \end{array} \right\} \quad (20)$$

Пронормуємо r : введемо нову випадкову змінну z :

$$z = \frac{r - a_r}{\sigma_r} = \frac{r - \rho}{\sqrt{1-\rho^2}} \sqrt{N-1}. \quad (21)$$

Тоді величина z розподілена за нормальним законом розподілу Гавса з параметрами:

$$\left. \begin{array}{l} \text{математичним сподіванням } a_z = 0; \\ \text{середнім квадратичним відхиленням } \sigma_z = 1; \\ \text{дисперсія } \sigma_z^2 = 1. \end{array} \right\} \quad (22)$$

Так як при $N \rightarrow \infty$ (або $N \rightarrow \max$) $\sigma_r \approx S_r$, то у виразі (21) σ_r можна замінити на вибіркоче середнє квадратичнє відхилення:

$$S_r = \frac{\sqrt{1-r^2}}{\sqrt{N-1}}, \quad (23)$$

тоді отримаємо:

$$z = \frac{r - \rho}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{N-1}. \quad (24)$$

Тоді отримаємо, що z підпорядкована розподілу Стьюдента, а перевірка нульової гіпотези $H_0: \rho = 0$ зводиться до розрахунку статистики:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{N-2}, \quad (25)$$

де r_p – розрахований коефіцієнт кореляції за вибілковими даними.

Статистика t_p за правдивості нульової гіпотези H_0 має t -розподіл Стюдента з $f=(N-2)$ ступенями вільностей.

Порівняння $|t_p|$ з теоретичним (табличним) значенням критерію Стюдента: на рівні значущості $\alpha=1-p$: $t_T\{\alpha; f=N-2\}$, де $\alpha=1-p$ – при застосуванні одностороннього критерію та $t_T\{q=1-\alpha/2; f=N-2\}$ – при застосуванні двостороннього критерію, приводить до таких висновків:

• якщо: $|t_p| < t_T$, то з ймовірністю правдивості $p = 1 - \alpha$ (та ймовірністю ризику α прийняти неправдиву гіпотезу H_0) приймаємо $H_0: \rho = 0$ (немає лінійного зв'язку). Тут оцінка ступеня нелінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1, \quad (26)$$

а залишкам ступеня лінійності у нелінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1; \quad (27)$$

• якщо $|t_p| \geq t_T$, то з ймовірністю правдивості $p = 1 - \alpha$ (та ймовірністю ризику α відкинути правдиву гіпотезу H_0) нульова гіпотеза $H_0: \rho = 0$ відкидається, приймається альтернативна гіпотеза $H_1: \rho \neq 0$ (є щільний лінійний зв'язок). Тут оцінка ступеня лінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1, \quad (28)$$

а залишкам ступеня нелінійності у лінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (29)$$

Таким чином, за допомогою коефіцієнта кореляції можна дати (як якісну, так і кількісну) оцінки нелінійного та лінійного зв'язків.

Якщо коефіцієнт кореляції значущий, то для довірчої ймовірності $p=1-\alpha$ довірчий інтервал генерального коефіцієнта кореляції становить:

$$p \{ [r - (t_T S_r)] \leq \rho < [r + (t_T S_r)] \} = 1 - \alpha, \quad (30)$$

де $t_T\{\alpha; f=N-2\}$; рівень значущості: $\alpha = (1-p)$ або $t_T\{q=1-\alpha/2; f=N-2\}$.

4. При малому (обмеженому) обсязі вибірки ($N < 60 - 100$) і порівняно високої лінійної кореляції розподіл вибіркового коефіцієнта кореляції (r) суттєво відрізняється від нормального закону розподілу Гавса (рис. 3).

Тоді, використовуючи перетворення Фішера, введемо нову випадкову величину:

$$Z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\rho}{1-\rho}, \quad (31)$$

де ρ – генеральний коефіцієнт кореляції.

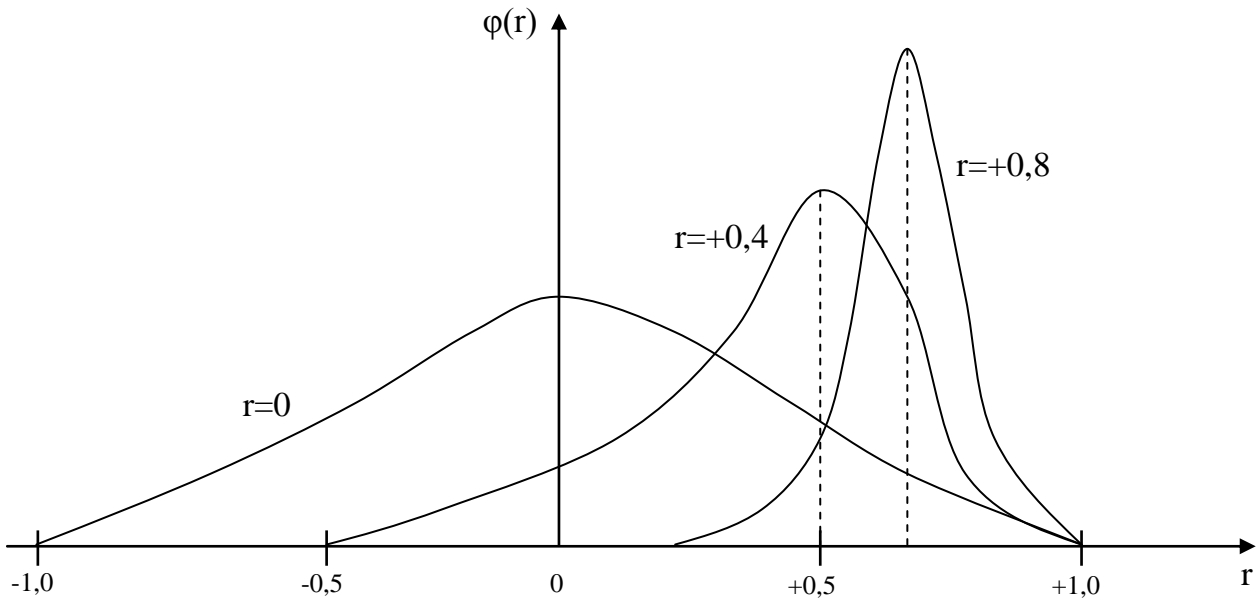


Рис. 3. Розподіл вибіркового коефіцієнта кореляції при малому обсязі виборки.

Ця випадкова величина Z , як показав Фішер, розподілена за нормальним законом розподілу Гавса (рис. 4) з параметрами:

- математичним сподіванням:

$$a_z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\rho}{1-\rho} + \frac{\rho}{2(N-1)}; \quad (32)$$

- середнім квадратичним відхиленням:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}. \quad (33)$$

Так як $[\frac{\rho}{2(N-2)} \ll \sigma_z]$, то в (32) цим доданком можна знехтувати, тоді:

$$a_z \approx \frac{1}{2} \ln \frac{1+\rho}{1-\rho}. \quad (34)$$

Перевірка нульової гіпотези $H_0: \rho = 0$ зводиться до розрахунку статистики:

$$Z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p} \quad r_p \neq 0 \quad (35)$$

яка добре апроксимується нормальним законом розподілу Гавса з математичним сподіванням (32) та середнім квадратичним відхиленням (33), і порівняння $|Z_p|$ з добутком $[(Z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\} \cdot \sigma_z)]$, де Z_T – квантиль нормованого нормального розподілу для ймовірності $p = 1 - \alpha$, при цьому:

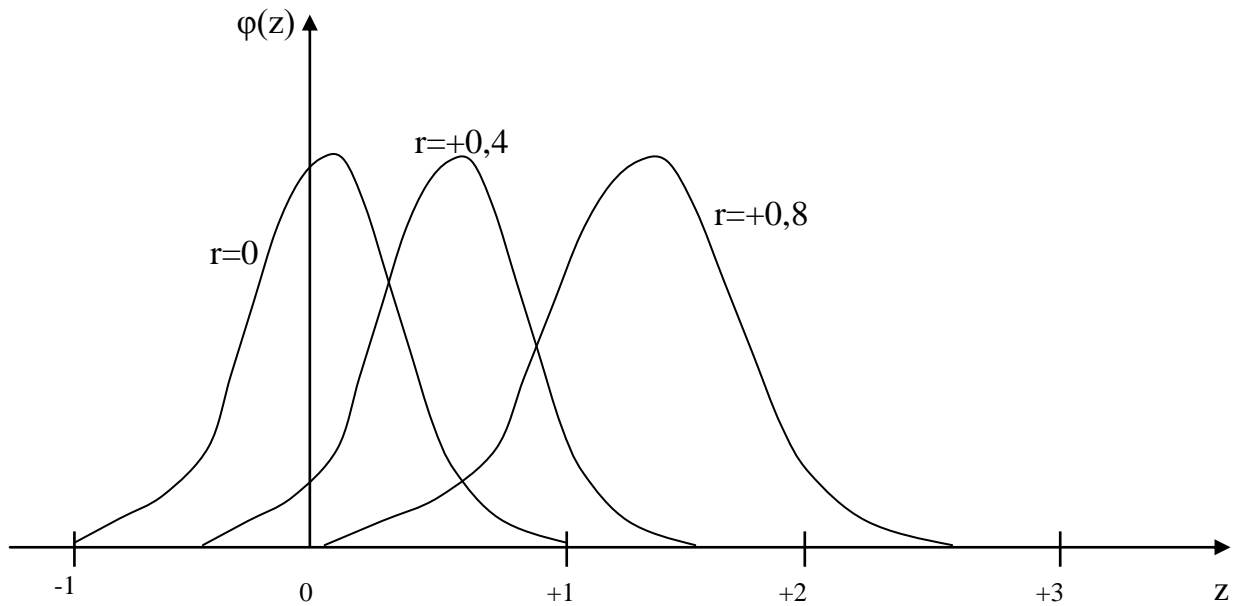


Рис. 4. Нормальний розподіл випадкової величини Z .

• якщо $|Z_P| < (Z_T \{ \mathbf{q} = \mathbf{I} - \frac{\alpha}{2} \} \cdot \sigma_Z)$, то нульову гіпотезу $H_0: \rho = 0$ (немає лінійного зв'язку) приймаємо з ймовірністю правдивості $p = 1 - \alpha$ та ймовірністю ризику α прийняти неправдиву гіпотезу H_0 , тут оцінка ступеня нелінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_1(Z) = \frac{[Z_T \cdot \sigma_Z]}{|Z_P|} > 1, \quad (36)$$

а залишкам ступеня лінійності у нелінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_2(Z) = \frac{|Z_P|}{[Z_T \cdot \sigma_Z]} \leq 1; \quad (37)$$

• якщо $|Z_P| \geq [(Z_T \{ \mathbf{q} = \mathbf{I} - \frac{\alpha}{2} \} \cdot \sigma_Z)]$, то нульова гіпотеза H_0 відкидається з ймовірністю правдивості відкидання H_0 $p = 1 - \alpha$ та ймовірністю ризику α відкинути правдиву гіпотезу H_0 , приймається альтернативна гіпотеза $H_1: \rho \neq 0$ (існує щільний лінійний зв'язок – коефіцієнт кореляції значущий), тут оцінка ступеня лінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(Z) = \frac{|Z_P|}{[Z_T \cdot \sigma_Z]} \geq 1, \quad (38)$$

а залишкам ступеня нелінійності у лінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_1(Z) = \frac{[Z_T \cdot \sigma_Z]}{|Z_P|} < 1. \quad (39)$$

При цьому довірчі інтервали та довірна ймовірність для математичного сподівання a_z :

$$p [(Z_1) < a_z < (Z_2)] = 1 - \alpha, \quad (40)$$

$$\text{де } Z_1 = Z - (Z_T \cdot \sigma_Z); \quad (41)$$

$$Z_2 = Z + (Z_T \cdot \sigma_Z); \quad (42)$$

Довірчі інтервали та довірна ймовірність для генерального коефіцієнта кореляції ρ :

$$p [r_1 < \rho < r_2] = 1 - \alpha , \quad (43)$$

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = \operatorname{th} z_1 \\ r_2 = \operatorname{th} z_2 \end{array} \right\} \quad (44) \text{сіну}$$

де

$$\operatorname{th}(z) = \frac{\sinh(z)}{\cosh(z)} = \frac{\frac{\exp(z) - \exp(-z)}{2}}{\frac{\exp(z) + \exp(-z)}{2}} = \frac{\exp(z) - \exp(-z)}{\exp(z) + \exp(-z)} = \frac{\frac{\exp(z)}{\exp(-z)} - 1}{\frac{\exp(z)}{\exp(-z)} + 1} = \frac{\exp(2z) - 1}{\exp(2z) + 1} , \quad (45)$$

звідки $r_1 = \operatorname{th} z_1 = \frac{\exp(2z_1) - 1}{\exp(2z_1) + 1} ; \quad (46)$

$$r_2 = \operatorname{th} z_2 = \frac{\exp(2z_2) - 1}{\exp(2z_2) + 1} . \quad (47)$$

де $\operatorname{th}(z) = \operatorname{tgh}(z) = \tanh(z) = \operatorname{Th}(z)$ – гіперболічний тангенс [10]:

$$\operatorname{th}(z) = \operatorname{Sh}(z)/\operatorname{Ch}(z),$$

тут: $\operatorname{Sh}(z) = [\exp(z) - \exp(-z)]/2 = \sinh(z)$ гіперболічний синус;

$\operatorname{Ch}(z) = [\exp(z) + \exp(-z)]/2 = \cosh(z)$ гіперболічний косинус.

5. Перевірку значущости коефіцієнта кореляції проводять також за його нижньою межею довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції:

$r_{\text{КР}} \{ \alpha = 1 - p; f = N - 2 \}$ при застосуванні одностороннього критерію; (48)

$r_{\text{КР}} \{ q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2 \}$ при застосуванні двостороннього критерію.

Вибірковий коефіцієнт кореляції r зв'язаний з випадковою величиною t , яка підпорядкована розподілу Стюдента з $f = N - 2$.

в) За перетвореннями Фішера змінна

$$t = |r| \sqrt{\frac{N-2}{1-r^2}} \quad (49)$$

дійсно підпорядковується розподілу Стюдента. Тому розраховується статистика:

$$t_p = |r| \sqrt{\frac{N-2}{1-r^2}} \quad (50)$$

і порівнюється з $t_{\Gamma} \{ \alpha=1-p, f = N - 2 \}$ або $t_{\Gamma} \{ q=1-\frac{\alpha}{2}, f = N - 2 \}$, виходячи із співвідношення:

$$\frac{t_T}{\sqrt{N-2}} = \frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} , \quad (51)$$

звідки визначається межа, нижче якої r вже не відрізняється від $\rho = 0$:

$$r = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}. \quad (52)$$

г) **Критичне значення** $r_{кр} \{\alpha=1-p, f = N - 2\}$ або $r_{кр} \{q=1-\frac{\alpha}{2}, f = N - 2\}$ може бути визначено через квантиль $t_T \{\alpha=1-p, f = N - 2\}$ (під час застосування одностороннього критерію t), або через квантиль $t_T \{q=1-\frac{\alpha}{2}, f = N - 2\}$ (під час застосування двостороннього критерію) порядку $p=1-\alpha$ розподілу Стюдента за виразом:

$$r_{кр} = r\{\alpha = 1 - p; f = N - 2\} = \frac{t_T\{\alpha = 1 - p; f = N - 2\}}{\sqrt{f + t_T\{\alpha = 1 - p; f = N - 2\}^2}}, \quad (53)$$

або

$$r_{кр} = r\{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2\} = \frac{t_T\{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2\}}{\sqrt{f + t_T\{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2\}^2}}.$$

(54)

1) **При застосуванні одностороннього критерію** на рівні значущості $\alpha=1-p$ H_0 приймається, якщо $|r| < r_{кр} \{\alpha=1-p, f = N - 2\}$ (немає значущого лінійного зв'язку), тут оцінка ступеня нелінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r|} > 1, \quad (55)$$

а залишкам ступеня лінійності у нелінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_2(r) = \frac{|r|}{r_{кр}} \leq 1; \quad (56)$$

і H_0 відкидається, якщо $|r| \geq r_{кр} \{\alpha=1-p, f = N - 2\}$ (є значущий лінійний зв'язок), тут оцінка ступеня лінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(r) = \frac{|r|}{r_{кр}} \geq 1, \quad (57)$$

а залишкам ступеня нелінійності у лінійному кореляційному зв'язку можна дати таку оцінку:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r|} < 1. \quad (58)$$

2) **При застосуванні двостороннього критерію** на рівні значущості $\alpha=1-p$ нульову гіпотезу H_0 приймають, якщо $|r| < r_{кр} \{q=1-\frac{\alpha}{2}, f = N - 2\}$ і відкидають, якщо $|r| > r_{кр} \{q=1-\frac{\alpha}{2}, f = N - 2\}$ з оцінками ступеня лінійності і нелінійності [(55) (58)].

1.4. Числовий приклад №1: лінійна кореляція між двома величинами

1. За літературними даними [1] шукали залежність приросту ентальпії $\Delta H_T = H_T - H_0$ (де H_0 – ентальпія при $T = 0$ К; H_T – ентальпія при $T > 0$ К) металів від температури (T), радіусу атомів (r_A) та порядкового номера (Z) в Періодичній таблиці первнів. У табл. 2 зведені вихідні значення зміни ентальпії за температури 298,15 К; 400 К; 900 К, а також порядковий номер (Z) та радіус атома (r_A) для 36 металів.

2. Висували нульові гіпотези рівності нулю генеральних коефіцієнтів кореляцій:

$$H_0: \rho [\Delta H_T = f(Z)] = 0; \quad (59)$$

$$H_0: \rho [\Delta H_T = f(r_A)] = 0.$$

Альтернативні гіпотези:

$$H_1: \rho [\Delta H_T = f(Z)] \neq 0; \quad (60)$$

$$H_1: \rho [\Delta H_T = f(r_A)] \neq 0.$$

У табл. 3 зведені результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції за r_{kr} , t_T , $(z_T \cdot \sigma_z)$ за рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ [2].

а) Як видно з табл. 3, для залежності приросту ентальпії від порядкового номера первня Z , $\Delta H_T = f(Z)$ ступені лінійності становлять: $\xi_2(r) > 1$; $\xi_2(t) > 1$; $\xi_2(z) > 1$, тобто нульова гіпотеза H_0 відкидається – між ΔH_T та Z є щільний лінійний кореляційний зв'язок з ймовірностями $p = 1 - \alpha = 0,95$ та $p = 0,99$.

б) Як видно з табл. 3, для залежності приросту ентальпії від радіусу атома r_A первня $\Delta H_T = f(r_A)$ ступені нелінійності становлять: $\xi_1(r) > 1$; $\xi_1(t) > 1$; $\xi_1(z) > 1$, тобто нульова гіпотеза H_0 приймається – між ΔH_T та r_A є нелінійний кореляційний зв'язок з ймовірностями $p = 1 - \alpha = 0,95$ та $p = 0,99$.

1.5. Порівняння двох генеральних коефіцієнтів кореляції

1. Іноді виникає необхідність порівняти два вибіркових коефіцієнта кореляції з метою перевірки нульової гіпотези про відсутність статистичної різниці між двома генеральними коефіцієнтами кореляції ρ_1 і ρ_2 , які оцінюються за двома відповідними вибірковими коефіцієнтами кореляції r_1 і r_2 :

$$\left. \begin{array}{l} H_0: \rho_1 = \rho_2 \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \text{оцінка} \\ r_1 \neq r_2 \end{array} \right\} \quad (61)$$

2. Розраховують статистики:

$$Z_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_1}{1-r_1}; \quad (62)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_2}{1-r_2}; \quad (63)$$

та сумісну статистику:

$$Z_P = \left| \frac{Z_1 - Z_2}{\sqrt{\frac{1}{N_1 - 3} + \frac{1}{N_2 - 3}}} \right|. \quad (64)$$

Таблиця 2

Залежність зміни ентальпії металів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній таблиці первнів

Метал	Порядковий номер, Z	Радіус атома r_A , нм	ΔH , кДж/кг		
			298,15K	400 K	900 K
Li	3	0,157	667,5	1049,1	–
Na	11	0,191	281	–	–
K	19	0,235	181,3	–	–
Rb	37	0,25	87,62	–	–
Cs	55	0,272	58,02	–	–
Cu	29	0,128	–	39,5	250
Ag	47	0,144	–	23,8	150
Au	79	0,146	–	13,3	81,7
Be	4	0,112	216,4	422,1	1727,3
Mg	12	0,16	205,6	312,5	906,1
Ca	20	0,197	143	209,8	623,1
Sr	38	0,215	74,98	106,4	293,3
Ba	56	0,221	50,31	74,29	224,8
Zn	30	0,138	–	40	–
Cd	48	0,155	–	24	–
Al	13	0,143	–	263,8	799,7
Sc	21	0,162	–	174,6	486,9
Y	39	0,178	–	97,81	260,95
Ti	22	0,147	–	155,6	456,5
Zr	40	0,16	68,2	101,2	285,3
Hf	72	0,167	–	47,57	126,6
Sn	50	0,162	–	50	–
Pb	82	0,175	33,2	46,4	–
V	23	0,134	–	140,1	408,8
Nb	41	0,146	–	83,61	226,9
Ta	73	0,149	–	45,82	121,2
Bi	83	0,1545	–	13	–
Cr	24	0,13	–	125,6	389,8
Mo	42	0,139	–	73,98	212,8
W	74	0,141	–	40,71	111,2
Mn	25	0,135	–	52,5	348
α -Fe	26	0,126	80,2	128	430
γ -Fe	26	0,126	200	254	528
Co	27	0,125	–	45,4	311
Ni	28	0,124	–	47,4	317
Pt	78	0,137	–	13,8	84,7

Таблиця 3

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $\Delta H_T \sim Z$ та $\Delta H_T \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стьюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами	Рівні значущості	ΔH_T , кДж/кг			
		298,15 К	400 К	900 К	
Кореляційний зв'язок:		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\Delta H_T \sim Z$		-0,6808	0,5822	-0,7226	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,3100	-0,0141	-0,2083	
N		14	38	26	
f = N-2		12	36	24	
		Критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,5324	0,3202	0,3882
		$\alpha = 0,01$	0,6614	0,4128	0,4958
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(r)$ $\xi_2(r)$	$\alpha = 0,05$	0,782	0,550	0,537
			1,279	1,818	1,861
	$\xi_1(r)$ $\xi_2(r)$	$\alpha = 0,01$	0,972	0,709	0,682
			1,029	1,410	1,466
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(r)$ $\xi_2(r)$	$\alpha = 0,05$	1,717	22,71	1,864
			0,582	0,044	0,537
	$\xi_1(r)$ $\xi_2(r)$	$\alpha = 0,01$	2,134	29,28	2,380
			0,469	0,034	0,420
Кореляційний зв'язок:		Статистика Стьюдента (t_p)			
$\Delta H_T \sim Z$		-3,2197	-4,2964	-5,1211	
$\Delta H_T \sim r_A$		-1,1295	-0,0846	-1,0433	
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,179	2,028	2,064
		$\alpha = 0,01$	3,055	2,719	2,797
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(t)$ $\xi_2(t)$	$\alpha = 0,05$	0,677	0,472	0,403
			1,478	2,119	2,481
	$\xi_1(t)$ $\xi_2(t)$	$\alpha = 0,01$	0,949	0,633	0,546
			1,054	1,580	1,831
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(t)$ $\xi_2(t)$	$\alpha = 0,05$	1,929	23,97	1,978
			0,518	0,042	0,505
	$\xi_1(t)$ $\xi_2(t)$	$\alpha = 0,01$	2,705	32,14	2,681
			0,370	0,031	0,373
Кореляційний зв'язок:		Статистика перетворення Фішера (z_p)			
$\Delta H_T \sim Z$		-0,8306	0,6658	-0,9131	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,3205	-0,0141	-0,2114	
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58
σ_z		0,3015	0,1690	0,2085	
$(z_T \cdot \sigma_z)$		$\alpha = 0,05$	0,5910	0,3313	0,4087
		$\alpha = 0,01$	0,7779	0,4361	0,5380
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(Z)$ $\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,05$	0,712	0,498	0,448
			1,405	2,010	2,234
	$\xi_1(Z)$ $\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,01$	0,937	0,655	0,589
			1,068	1,527	1,697
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(Z)$ $\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,05$	1,844	23,50	1,933
			0,542	0,043	0,517
	$\xi_1(Z)$ $\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,01$	2,427	30,93	2,545
			0,412	0,032	0,393

3. Із відповідної таблиці знаходять квантиль нормованого нормального розподілу Гауса для $p = 1 - \alpha$:

$$Z_T \left\{ q = 1 - \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (65)$$

4. Якщо $|Z_P| \leq Z_T \left\{ q = 1 - \frac{\alpha}{2} \right\}$, то нульова гіпотеза H_0 приймаємо.

Тобто з рівнем значущості α (для ймовірності $p = 1 - \alpha$) стверджуємо, що між ρ_1 і ρ_2 немає статистичної різниці. Тобто можна вважати, що вибірки взяті із загальної сукупності.

Ступінь рівності двох коефіцієнтів кореляції:

$$\xi_1(z) = \frac{Z_T}{|Z_P|} \geq 1 \quad (66)$$

та із залишками ступеня нерівності:

$$\xi_2(z) = \frac{|Z_P|}{Z_T} < 1. \quad (67)$$

5. Якщо $|Z_P| > Z_T$, то стверджуємо, що між ρ_1 і ρ_2 є статистична різниця зі ступенем нерівності:

$$\xi_2(z) = \frac{|Z_P|}{Z_T} > 1 \quad (68)$$

та із залишками ступеня рівності:

$$\xi_1(z) = \frac{Z_T}{|Z_P|} \leq 1. \quad (69)$$

2. Лінійна множинна кореляція та регресія

2.1. Теоретична частина

1. У випадку k -змінних рівняння множинної регресії у натуральній шкалі має вигляд:

$$\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = b_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_ix_i + \dots + b_kx_k, \quad (70)$$

де $\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ – умовне середнє значення залежної величини y_1 , яке відповідає певним значенням незалежних величин $x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k$.

2. Проведемо процедуру нормування: перейдемо до нової випадкової нормованої змінної t_i :

$$\left. \begin{aligned} t_i &= \frac{y_j - \bar{y}_i}{S_{y_i}}; \\ t_j &= \frac{x_j - \bar{x}_i}{S_{x_i}}, \end{aligned} \right\}, \quad (71)$$

тоді всі величини y_i та всі їх залежності знайдуть вираження у стандартній шкалі.

3. Таким чином, рівняння регресії (70) в нормованому вигляді

набуде форми:

$$\bar{t}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \beta_2 t_2 + \beta_3 t_3 + \dots + \beta_i t_i + \dots + \beta_k t_k, \quad (72)$$

де $\bar{t}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ – умовне середнє значення нормованої (стандартної) залежної величини t_1 , яке

відповідає певним значенням нормованих незалежних величин $t_2, t_3, \dots, t_i, \dots, t_k$ де:

$t_2, t_3, \dots, t_i, \dots, t_k$ – значення нормованих (стандартних) незалежних величин $y_2, y_3, \dots, y_i, \dots, y_k$;

$\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_i, \dots, \beta_k$ – нормовані (стандартні) коефіцієнти множинної регресії за рівнянням (72).

4. Нормовані (стандартні) коефіцієнти множинної регресії визначимо за системою лінійних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2} &= \beta_2 r_{22} + \beta_3 r_{32} + \beta_4 r_{42} + \dots + \beta_i r_{i2} + \dots + \beta_k r_{k2} \\ r_{1,3} &= \beta_2 r_{23} + \beta_3 r_{33} + \beta_4 r_{43} + \dots + \beta_i r_{i3} + \dots + \beta_k r_{k3} \\ r_{1,4} &= \beta_2 r_{24} + \beta_3 r_{34} + \beta_4 r_{44} + \dots + \beta_i r_{i4} + \dots + \beta_k r_{k4} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ r_{1,i} &= \beta_2 r_{2i} + \beta_3 r_{3i} + \beta_4 r_{4i} + \dots + \beta_i r_{ii} + \dots + \beta_k r_{ki} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ r_{1,k} &= \beta_2 r_{2k} + \beta_3 r_{3k} + \beta_4 r_{4k} + \dots + \beta_i r_{ik} + \dots + \beta_k r_{kk}, \end{aligned} \right\}, \quad (73)$$

де $r_{12}, r_{13}, r_{14}, \dots, r_{1i}, \dots, r_{1k}, \dots, r_{22}, r_{33}, r_{ii}, r_{32}, r_{42}, r_{23}, r_{43}, \dots, r_{ik}, \dots, r_{kk}$ – коефіцієнти парної лінійної кореляції між змінними $y_1 \sim X_2; y_1 \sim X_3; X_2 \sim X_3; X_2 \sim X_4; \dots; X_i \sim X_i; X_i \sim X_k; \dots; X_k \sim X_k$.

5. Щільність зв'язку змінної y_1 із сукупністю змінних $X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_k$ у випадку лінійної множинної кореляції визначається за коефіцієнтом множинної кореляції:

$$r_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \sqrt{\beta_2 r_{12} + \beta_3 r_{13} + \dots + \beta_i r_{1i} + \dots + \beta_k r_{1k}}. \quad (74)$$

6. Коефіцієнт множинної кореляції після корекції (врахування числа коефіцієнтів рівняння (70) – числа параметрів рівняння регресії в натуральній шкалі дорівнює:

$$\bar{r}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \sqrt{1 - [1 - r_1^2(2,3,\dots,i,\dots,k)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-k}\right)}, \quad (75)$$

де N – число спостережень;

k – число параметрів (коефіцієнтів) математичної моделі (70).

7. Розрахунок коефіцієнтів математичної моделі (70) в натуральній шкалі:

$$b_i = \beta_1 \frac{S_{y1}}{S_i}, \text{ де } i = 2, 3, \dots, i, \dots, k; \quad (76)$$

$$b_1 = \bar{y}_1 - [b_2 \bar{x}_2 + b_3 \bar{x}_3 + \dots + b_i \bar{x}_i + \dots + b_k \bar{x}_k], \quad (77)$$

де $\bar{y}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_k$ – середнє значення відповідних величин.

8. Оцінка середньої квадратичної помилки розрахунку величини $\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ в рівнянні моделі (70) дорівнює:

$$\delta_{y_1} = \sqrt{S^2(y_1)} = S(y_1) \sqrt{[1 - \bar{r}_1^2(2,3,\dots,i,\dots,k)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-2}\right)}. \quad (78)$$

2.2. Числовий приклад №2: лінійна множинна кореляція та регресія

В основі цього розділу покладений числовий приклад, взятий з [3, 6].

Середнє значення та середні квадратичні відхилення границі міцності зразків алюмінієвого стопу АМг6 ($N = 26$ топів) та концентрації основних інгредієнтів Mg, Fe, Si у цьому стопі приведені в табл. 4. Визначимо коефіцієнти моделі (70) у натуральній скалі (емпіричної регресії) для границі міцності стопу (y_1) як функції від концентрації основних інгредієнтів: Mg (x_2), Fe (x_3), Si (x_4) та коефіцієнт множинної кореляції.

Таблиця 4

Статистичні характеристики границі міцності та концентрацій Mg, Fe, Si в алюмінієвому стопі АМг6

Випадкова величина	Натуральне позначення	Розмірність	Кодоване позначення	Середня \bar{y}_1, \bar{x}_i	Середнє квадратичне відхилення S_i
границя міцності	σ_B	МПа	y_1	359,7079	5,8860
концентрація Mg	C (Mg)	%	x_2	6,34	0,1136
концентрація Fe	C (Fe)	%	x_3	0,30	0,0200
концентрація Si	C (Si)	%	x_4	0,22	0,0500

1. Розрахунок коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij} між границею міцності стопу y_1 та концентраціями первнів x_2, x_3, x_4 (Mg, Fe, Si) зведені у табл. 5 (у загальному вигляді) та у табл. 6 (у числових значеннях).

2. За формулою (70) рівняння емпіричної регресії в натуральній скалі для даного прикладу має вигляд:

$$\bar{y}_1(2,3,4) = b_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4. \quad (79)$$

3. За формулою (72) у нормованій скалі рівняння (79) набуває вигляду:

$$\bar{t}_1(2,3,4) = \beta_2t_2 + \beta_3t_3 + \beta_4t_4. \quad (80)$$

4. Знайдемо коефіцієнти $\beta_2, \beta_3, \beta_4$, розв'язуючи систему лінійних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2} &= \beta_2r_{22} + \beta_3r_{32} + \beta_4r_{42}; \\ r_{1,3} &= \beta_2r_{23} + \beta_3r_{33} + \beta_4r_{43}; \\ r_{1,4} &= \beta_2r_{24} + \beta_3r_{34} + \beta_4r_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Таблиця 5

Матриця вибірових коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij}

Випадкова величина	Коефіцієнт парної кореляції			
	$y_1 [\sigma_B]$	$x_2 [C (Mg)]$	$x_3 [C (Fe)]$	$x_4 [C (Si)]$
$y_1 [\sigma_B]$	r_{11}	r_{12}	r_{13}	r_{14}
$x_2 [C (Mg)]$	r_{21}	r_{22}	r_{23}	r_{24}
$x_3 [C (Fe)]$	r_{31}	r_{32}	r_{33}	r_{34}
$x_4 [C (Si)]$	r_{41}	r_{42}	r_{43}	r_{44}

Таблиця 6

Значення вибірових коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij} між границею міцності та концентраціями Mg, Fe, Si

Випадкова величина	Коефіцієнт парної кореляції			
	$y_1 [\sigma_B]$	$x_2 [C (Mg)]$	$x_3 [C (Fe)]$	$x_4 [C (Si)]$
$y_1 [\sigma_B]$	1	0,5352	-0,4273	-0,2659
$x_2 [C (Mg)]$	0,5352	1	-0,4286	-0,6458
$x_3 [C (Fe)]$	-0,4273	-0,4286	1	0,6154
$x_4 [C (Si)]$	-0,2659	-0,6458	0,6154	1

5. Для системи лінійних рівнянь (81) знайдемо визначники:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} r_{22} & r_{32} & r_{42} \\ r_{23} & r_{33} & r_{43} \\ r_{24} & r_{34} & r_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -0,4286 & -0,6458 \\ -0,4286 & 1 & 0,6154 \\ -0,6458 & 0,6154 & 1 \end{vmatrix} = +0,3611; \quad (82)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} r_{12} & r_{32} & r_{42} \\ r_{13} & r_{33} & r_{43} \\ r_{14} & r_{34} & r_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0,5352 & -0,4286 & -0,6458 \\ -0,4273 & 1 & 0,6154 \\ -0,2659 & 0,6154 & 1 \end{vmatrix} = +0,2176; \quad (83)$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} r_{22} & r_{12} & r_{42} \\ r_{23} & r_{13} & r_{43} \\ r_{24} & r_{14} & r_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0,5352 & -0,6458 \\ -0,4286 & -0,4273 & 0,6154 \\ -0,6458 & -0,2659 & 1 \end{vmatrix} = -0,1424; \quad (84)$$

$$\Delta_4 = \begin{vmatrix} r_{22} & r_{32} & r_{12} \\ r_{23} & r_{33} & r_{13} \\ r_{24} & r_{34} & r_{14} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -0,4286 & 0,5352 \\ -0,4286 & 1 & -0,4273 \\ -0,6458 & 0,6154 & -0,2659 \end{vmatrix} = +0,1320. \quad (85)$$

6. Тоді коефіцієнти рівняння (81) будуть дорівнювати:

$$\beta_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_0} = \frac{+0,2176}{+0,3611} = +0,6026; \quad (86)$$

$$\beta_3 = \frac{\Delta_3}{\Delta_0} = \frac{-0,1424}{+0,3611} = -0,3944; \quad (87)$$

$$\beta_4 = \frac{\Delta_4}{\Delta_0} = \frac{+0,1320}{+0,3611} = +0,3655. \quad (88)$$

7. Рівняння (80) у нормованій скалі набуває вигляду:

$$\bar{t}_1(2,3,4) = 0,6026t_2 - 0,3944t_3 + 0,3655t_4. \quad (89)$$

8. Розрахунок коефіцієнтів моделі (79) у натуральній скалі за формулами (76), (77), (90)–(92) та табл. 4 привів до таких результатів:

$$b_2 = \beta_2 \frac{S_{y1}}{S_2} = 0,6026 \frac{5,8860}{0,1136} = 31,2227; \quad (90)$$

$$b_3 = \beta_3 \frac{S_{y1}}{S_3} = (-0,3944) \frac{5,8860}{0,0200} = -116,0719; \quad (91)$$

$$b_4 = \beta_4 \frac{S_{y1}}{S_4} = 0,3655 \frac{5,8860}{0,0500} = 43,0267. \quad (92)$$

Тоді

$$b_1 = \bar{y}_1 - [b_2\bar{x}_2 + b_3\bar{x}_3 + b_4\bar{x}_4] = 359,7079 - [31,2227 \cdot 6,34 - 116,0719 \cdot 0,30 + 43,0267 \cdot 0,22] = 187,1117. \quad (93)$$

Тоді модель (79) набуде вигляду:

$$\bar{y}_1(2,3,4) = 187,1117 + 31,2227x_2 - 116,0719x_3 + 43,0267x_4. \quad (94)$$

9. Рівняння залежності границі міцності алюмінієвого ступу АМг6 від концентрації основних компонентів у натуральній скалі та у натуральному позначенні має вигляд:

$$\sigma_b = 187,1117 + 31,2227 \cdot C(\text{Mg}) - 116,0719 \cdot C(\text{Fe}) + 43,0267 \cdot C(\text{Si}). \quad (95)$$

10. За формулою (74) множинний коефіцієнт кореляції:

$$r_1(2,3,4) = \sqrt{\beta_2 r_{12} + \beta_3 r_{13} + \beta_4 r_{14}} = \sqrt{0,6026 \cdot 0,5352 + (-0,3944) \cdot (-0,4273) + 0,3655 \cdot (-0,2659)} = 0,62758. \quad (96)$$

11. Коефіцієнт множинної кореляції після корекції – врахування числа параметрів рівняння (79) $k = 4$; числа експериментів $N = 26$ – за рівнянням (75) дорівнює:

$$\bar{r}_1(2,3,4) = \sqrt{1 - [1 - r_1^2(2,3,4)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-k}\right)} = \sqrt{1 - [1 - 0,62758^2] \cdot \left(\frac{26-1}{26-4}\right)} = 0,55785. \quad (97)$$

12. Оцінка середньої квадратичної помилки під час розрахунку границі міцності зразка алюмінієвого стопу АМг6 за рівнянням моделі (70) у натуральній скалі за (78) становить:

$$\delta_{y_1} = S(y_1) \sqrt{[1 - \bar{r}_1^2(2,3,4)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-2}\right)} = 5,8860 \sqrt{[1 - 0,55785^2] \cdot \left(\frac{26-1}{26-2}\right)} = 4,9858 \text{ МПа}. \quad (98)$$

13. Висунемо нульову гіпотезу H_0 відносно генерального множинного коефіцієнта кореляції $\rho_1(2,3,4)$, оцінку якого є вибірковий множинний коефіцієнт кореляції $r_1(2,3,4)$, розрахований за формулою (74):

$$\left. \begin{array}{l} H_0: \rho_{1(2,3,4)} = 0 \\ \uparrow \\ r_{1(2,3,4)} \neq 0 \end{array} \right\} \quad (99)$$

14. Перевірка нульової гіпотези H_0 (99) За критичним значенням коефіцієнта кореляції, за критерієм Стьюдента та z-перетворенням Фішера привела до таких результатів:

1) за критичним значенням коефіцієнта кореляції [4, 5]:

для $\alpha=0,05$

$$|r_1(2,3,4)| = 0,62758 > r_{кр}. \{q=1-0,05/2=0,975; f=N-2=24\} = 0,3882 \quad [5]; \quad (100)$$

• для $\alpha=0,01$

$$|r_1(2,3,4)| = 0,62758 > r_{кр}. \{q=1-0,01/2=0,995; f=N-2=24\} = 0,4958 \quad [5], \quad (101)$$

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза відкидається. Тоді стверджуємо, що за $r_{кр}$ між границею міцності стопу АМг6 та концентраціями основних компонентів С(Mg), С(Fe) та С(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_1(r)_{0,05} = \frac{|r_1(2,3,4)|}{r_{кр}(\alpha=0,05)} = \frac{0,62758}{0,3882} = 1,6166 > 1;$$

(102)

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_1(r)_{0,01} = \frac{|r_1(2,3,4)|}{r_{кр}(\alpha=0,01)} = \frac{0,62758}{0,4958} = 1,2658 > 1,$$

(103)

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_2(r)_{0,05} = \frac{r_{кр}(\alpha=0,05)}{|r_1(2,3,4)|} = \frac{0,3882}{0,62758} = 0,6186 < 1; \quad (104)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_2(r)_{0,01} = \frac{r_{\text{кр}}(\alpha=0,01)}{|r_1(2,3,4)|} = \frac{0,4958}{0,62758} = 0,7900 < 1; \quad (105)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за $r_{\text{кр}}$:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_{12}(r)_{0,05} = \xi_1(r)_{0,05} + \xi_2(r)_{0,05} = 1,6166 + 0,6186 = 2,2352; \quad (106)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_{12}(r)_{0,01} = \xi_1(r)_{0,01} + \xi_2(r)_{0,01} = 1,2658 + 0,7900 = 2,0558; \quad (107)$$

2) за критерієм Стьюдента [3, 5]:

• для $\alpha=0,05$

$$|t_p| = \frac{|r_1(2,3,4)|}{\sqrt{1-r_1^2(2,3,4)}} \sqrt{N-2} = \frac{0,62758}{\sqrt{1-0,62758^2}} \sqrt{26-2} = 3,9490 > t_T \{q=1-0,05/2=0,975, \quad (108)$$

$$f = N - 2 = 26 - 2 = 24\} = 2,064 [5];$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad |t_p| = 3,9490 > t_T \{q=1-0,01/2=0,995; f=24\} = 2,797 [5], \quad (109)$$

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за t-критерієм між границею міцності стопу АМг6 та концентраціями основних компонентів С(Mg), С(Fe) та С(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_1(t)_{0,05} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,05)} = \frac{3,9490}{2,064} = 1,9133 > 1; \quad (110)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_1(t)_{0,01} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,01)} = \frac{3,9490}{2,797} = 1,4119 > 1, \quad (111)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_2(t)_{0,05} = \frac{t_T(\alpha=0,05)}{|t_p|} = \frac{2,064}{3,9490} = 0,5227 < 1; \quad (112)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_2(t)_{0,01} = \frac{t_T(\alpha=0,01)}{|t_p|} = \frac{2,797}{3,9490} = 0,7083 < 1; \quad (113)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного+нелінійного) за t-критерієм Стьюдента:

$$\text{для } \alpha=0,05 \quad \xi_{12}(t)_{0,05} = \xi_1(t)_{0,05} + \xi_2(t)_{0,05} = 1,9133 + 0,5227 = 2,4360; \quad (114)$$

$$\text{для } \alpha=0,01 \quad \xi_{12}(t)_{0,01} = \xi_1(t)_{0,01} + \xi_2(t)_{0,01} = 1,4119 + 0,7083 = 2,1202; \quad (115)$$

3) за Z-перетворенням Фішера [3, 5]:

для $\alpha=0,05$

$$\begin{aligned} |z_p| &= \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_1(2,3,4)}{1-r_1(2,3,4)} = \frac{1}{2} \ln \frac{1+0,62758}{1-0,62758} = 0,7374 > [(z_T \{q=1-\alpha/2=1-0,05/2= \\ &= 0,975\} = 1,96 [24]) \cdot (\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = \frac{1}{\sqrt{26-3}} = 0,2085) = 0,4087]; \end{aligned} \quad (116)$$

$$\text{для } \alpha=0,01 \quad |z_p| = 0,7374 > [(z_T \{q=0,995\} = 2,58 [24]) \cdot (\sigma_z = 0,2085) = 0,5379], \quad (117)$$

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за Z-перетворенням Фішера між границею міцності ступу АМг6 та концентраціями основних компонентів С(Mg), С(Fe) та С(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_1(z)_{0,05} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,7374}{0,4087} = 1,8043 > 1; \quad (118)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_1(z)_{0,01} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,7374}{0,5379} = 1,3709 > 1, \quad (119)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_2(z)_{0,05} = \frac{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,4087}{0,7374} = 0,5542 < 1; \quad (120)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_2(z)_{0,01} = \frac{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,5379}{0,7374} = 0,7295 < 1; \quad (121)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за z-перетворенням Фішера:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_{12}(z)_{0,05} = \xi_1(z)_{0,05} + \xi_2(z)_{0,05} = 1,8043 + 0,5542 = 2,3585; \quad (122)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_{12}(z)_{0,01} = \xi_1(z)_{0,01} + \xi_2(z)_{0,01} = 1,3709 + 0,7295 = 2,1004. \quad (123)$$

15. Висунемо нульову гіпотезу H_0 відносно генерального множинного

коефіцієнта кореляції $\bar{R}_{1(2,3,4)}$, оцінку якого є вибірковий множинний коефіцієнт кореляції $r_1(2,3,4)$, підданий корекції за рівнянням (75) з врахування числа параметрів рівняння (70): $k=4$ та числа спостережень $N=26$:

$$H_0': \left. \begin{array}{l} \bar{r}_{1(2,3,4)} = 0 \\ \uparrow \\ \bar{r}_{1(2,3,4)} \neq 0 \end{array} \right\} \quad (124)$$

16. Здійснено перевірку нульової гіпотези H_0' (124) за процедурою (100)–(123):

1) за критичним значенням коефіцієнта кореляції [4, 5]:

- для $\alpha=0,05$ $|\bar{r}_1(2,3,4)|=0,5579 > r_{кр.} \{q=0,975; f=24\}=0,3882$ [5]; (125)

- для $\alpha=0,01$ $|\bar{r}_1(2,3,4)|=0,5579 > r_{кр.} \{q=0,995; f=24\}=0,4958$ [5], (126)

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0' відкидається. Тоді стверджуємо, що за $r_{кр.}$ між σ_b та концентраціями основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому **ступінь лінійності зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$ $\xi_1(\bar{r})_{0,05} = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{r_{кр.}(\alpha=0,05)} = \frac{0,5579}{0,3882} = 1,4372 > 1$; (127)

- для $\alpha=0,01$ $\xi_1(\bar{r})_{0,01} = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{r_{кр.}(\alpha=0,01)} = \frac{0,5579}{0,4958} = 1,1253 > 1$, (128)

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$ $\xi_2(\bar{r})_{0,05} = \frac{r_{кр.}(\alpha=0,05)}{|\bar{r}_1(2,3,4)|} = \frac{0,3882}{0,5579} = 0,6958 < 1$; (129)

- для $\alpha=0,01$ $\xi_2(\bar{r})_{0,01} = \frac{r_{кр.}(\alpha=0,01)}{|\bar{r}_1(2,3,4)|} = \frac{0,4958}{0,5579} = 0,8887 < 1$; (130)

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за $r_{кр.}$:

- для $\alpha=0,05$ $\xi_{12}(r)_{0,05} = \xi_1(r)_{0,05} + \xi_2(r)_{0,05} = 1,4372 + 0,6958 = 2,1330$; (131)

- для $\alpha=0,01$ $\xi_{12}(r)_{0,01} = \xi_1(r)_{0,01} + \xi_2(r)_{0,01} = 1,1253 + 0,8887 = 2,0140$; (132)

2) за критерієм Стьюдента [3, 5]:

• для $\alpha=0,05$

$$|t_p| = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{\sqrt{1 - r_1^2(2,3,4)}} \sqrt{N-2} = \frac{0,55785}{\sqrt{1 - 0,55785^2}} \cdot \sqrt{26-2} = 3,2929 > t_T \{q=0,975, f=24\} = 2,064$$
 [5]; (133)

- для $\alpha=0,01$ $|t_p| = 3,2929 > t_T \{q=0,995; f=24\} = 2,797$ [5], (134)

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0' відкидається. Тоді стверджуємо, що за t -критерієм між σ_v та концентраціями основних компонентів $C(\text{Mg})$, $C(\text{Fe})$ та $C(\text{Si})$ існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому **ступінь лінійності зв'язку дорівнює**:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_1(t)_{0,05} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,05)} = \frac{3,2929}{2,064} = 1,5954 > 1; \quad (135)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_1(t)_{0,01} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,01)} = \frac{3,2929}{2,797} = 1,1773 > 1, \quad (136)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_2(t)_{0,05} = \frac{t_T(\alpha=0,05)}{|t_p|} = \frac{2,064}{3,2929} = 0,6268 < 1; \quad (137)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_2(t)_{0,01} = \frac{t_T(\alpha=0,01)}{|t_p|} = \frac{2,797}{3,2929} = 0,8494 < 1; \quad (138)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за t -критерієм Стьюдента:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_{12}(t)_{0,05} = \xi_1(t)_{0,05} + \xi_2(t)_{0,05} = 1,5954 + 0,6268 = 2,2222; \quad (139)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_{12}(t)_{0,01} = \xi_1(t)_{0,01} + \xi_2(t)_{0,01} = 1,1773 + 0,8494 = 2,0267; \quad (140)$$

3) за Z -перетворенням Фішера [3, 5]:

• для $\alpha=0,05$

$$\begin{aligned} |z_p| &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{r}_1(2,3,4)}{1 - \bar{r}_1(2,3,4)} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + 0,55785}{1 - 0,55785} = 0,6297 > \\ &> [(z_T \{q = 0,975\} = 1,96 [24]) (\sigma_z = 0,2085) = 0,4087]; \end{aligned} \quad (141)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad |z_p| = 0,6297 > [(z_T \{q=0,995\} = 2,58 [24]) (\sigma_z = 0,2085) = 0,5379], \quad (142)$$

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0' відкидається. Тоді стверджуємо, що за Z -перетворенням Фішера між σ_v та концентраціями основних компонентів $C(\text{Mg})$, $C(\text{Fe})$ та $C(\text{Si})$ існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому **ступінь лінійності зв'язку дорівнює**:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_1(z)_{0,05} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,6297}{0,4087} = 1,5407 > 1; \quad (143)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_1(z)_{0,01} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,6297}{0,5379} = 1,1707 > 1, \quad (144)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_2(z)_{0,05} = \frac{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,4087}{0,6297} = 0,6491 < 1; \quad (145)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_2(z)_{0,01} = \frac{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,5379}{0,6297} = 0,8542 < 1; \quad (146)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за z-перетворенням Фішера:

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,05 \quad \xi_{12}(z)_{0,05} = \xi_1(z)_{0,05} + \xi_2(z)_{0,05} = 1,5407 + 0,6491 = 2,1898; \quad (147)$$

$$\bullet \text{ для } \alpha=0,01 \quad \xi_{12}(z)_{0,01} = \xi_1(z)_{0,01} + \xi_2(z)_{0,01} = 1,1707 + 0,8542 = 2,0249. \quad (148)$$

Підсумкова матриця значень множинних коефіцієнтів кореляцій, результати перевірки їх значущості за критеріями $r_{кр}$, t-Стюдента та F-перетворення Фішера (Z) та ступенів лінійності і нелінійності приведена у табл. 7.

Таблиця 7

Підсумкова матриця значень множинних коефіцієнтів лінійних кореляцій та ступенів лінійності і нелінійності за критеріями $r_{кр}$, t-Стюдента та F-перетворення Фішера (Z)

За критерієм	До корекції		Після корекції	
	$r_1(2,3,4) = 0,62758$		$\bar{r}_1(2,3,4) = 0,55785$	
критичним коефіцієнтом	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
ступінь лінійності $\xi_1(r)$	1,6166	1,2658	1,4372	1,1253
ступінь нелінійності $\xi_2(r)$	0,6186	0,7900	0,6958	0,8887
загальна ступінь щільності зв'язку	2,2352	2,0558	2,1330	2,0140
Стюдента (t)	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
ступінь лінійності $\xi_1(t)$	1,9133	1,4119	1,5954	1,1773
ступінь нелінійності $\xi_2(t)$	0,5227	0,7083	0,6268	0,8494
загальна ступінь щільності зв'язку	2,4360	2,1202	2,2222	2,0267
F-перетворенням Фішера (Z)	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
Ступінь лінійності $\xi_1(z)$	1,8043	1,3709	1,5407	1,1707
Ступінь нелінійності $\xi_2(z)$	0,5542	0,7295	0,6491	0,8542
загальна ступінь щільності зв'язку	2,3585	2,1004	2,1898	2,0249

3. Нелінійний кореляційний зв'язок. Кореляційні співвідношення

У разі прийняття нульової гіпотези $H_0: \rho=0$ (рівності нулю коефіцієнта кореляції) та оцінки ступеня нелінійності за $\xi_2 > 1$ за критеріями $r_{кр}$, t , $(Z_T \cdot \sigma_Z)$ доводиться існування нелінійного зв'язка між \mathbf{X} та \mathbf{Y} , щільності якому можна дати оцінку за кореляційними співвідношеннями R^2 і R :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{ad}}{SS_{vid}}; \quad (149)$$

$$R = + \sqrt{1 - \frac{S_{ad}^2}{S_{vid}^2}}, \quad (150)$$

$$\text{де } S_{ad}^2 = \frac{SS_{ad}}{f_{ad}} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} \quad (151)$$

дисперсія адекватності апроксимаційної моделі;

N – число точок плану експеримента;

SS_{ad} – сума квадратів (чисельник) відхилення i -результату експерименту від i -значення, розрахованого за апроксимаційною моделлю (чисельник);

f_{ad} – число ступенів вільностей під час розрахунку дисперсій адекватності (знаменник);

λ – число коефіцієнтів математичної моделі;

$$S_{vid}^2 = \frac{SS_{vid}}{f_{vid}} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{N - 1} \quad (152)$$

дисперсія відновлення (помилквського експерименту);

SS_{vid} – сума квадратів відхилення ij -результату від i -середньої (чисельник);

f_{vid} – число ступенів вільностей під час розрахунку дисперсій відновлення (знаменник); R^2 та R можуть набувати таких значень:

$$0 \leq R^2 \leq 1; 0 \leq R \leq 1. \quad (153)$$

Оцінку ступеню нелінійності зв'язку можна дати за співвідношеннями:

$$\xi_1(R^2) = \frac{R^2}{r}; \quad \xi_1(R) = \frac{R}{r}, \quad (154)$$

а оцінку ступеню лінійності зв'язку – за співвідношеннями:

$$\xi_2(R^2) = \frac{r}{R^2}; \quad \xi_2(R) = \frac{r}{R}. \quad (155)$$

Співвідношення:

$$\xi_0(R) = \frac{R^2}{R} \quad (156)$$

може вказати на ступінь чистої адекватності (чистої апроксимації).

Список використаних літературних джерел інформації

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мещерякова Н.В. Теплофізичні властивості металів та стопів: залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 12, № 1. – 2011. – С. 197-207.
3. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с. : ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
5. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой.– Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
6. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Сіренко О.Г. Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XII. – С. 124-132.
7. Володарський Є.Т., Кошева Л.О. Статистична обробка даних: Навчальний посібник. – Київ: Нац. авіац. ун-т, 2008. – 308 с. – ISBN 978-966-598-406-1.
8. Неділько С.А. Математичні методи в хімії: Підручник. – Київ: Либідь, 2005. – 256 с. – ISBN 966-06-0384-3.
9. Михайліченко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник. – Київ: Вид. «Знання» 2009. – 549с. ISBN 978-966-346-712-2.
10. Математическая энциклопедия у 2-х том./Ред. колегія: С.И. Адян, П.С. Александров, Н.С. Бахвалов и др. / Глав. ред. И.М. Виноградов. – Москва: Изд. «Сов. энциклопедия», Т.1-1977. – 1151с.; Т.2. – 1979. – 1103с.

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хімії;

Складанюк М.Б. –к.ф.-м.н., доцент кафедри хімії;

Мартинюк М. І. – магістр, здобувач наукової ступені по кафедрі хімії;

Говдяк І.В. – студентка ІV курсу бакалаврату.

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

УДК 620.17:519.24

Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, І.В. Говдяк, М.І. Мартинюк

Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 1. Дисперсійна аналіза (теорія)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, skladanyuk16@gmail.com*

Рукопис статті, що описує математичні методи в хемії та хемічній технології, містить теорію дисперсійної аналізи. Матеріал може бути прикладений для опису аналізів у хемічній технології експериментальних досліджень.

Ключові слова: дисперсія, статистична рівність, дисперсійна аналіза.

H.O.Sirenko, M.B. Skladanyuk, I.V. Hovdiak, M.I. Martynyuk

Mathematical methods in chemistry and chemical technology: dispersion analysis (theory)

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

A manuscript that describes mathematical methods in chemistry and chemical technology, namely the theory of dispersion analysis. The material on the application of dispersion analysis in chemical technology has been worked out.

Keywords: variance, statistical equality, dispersion analysis

Стаття поступила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018

Вступ

Актуальність теми. Метою більшості досліджень у хемії та хемічній технології є вирішення складних багаточинникових експериментальних завдань, які пов'язані зі встановленням надійних зв'язків між неперервними випадковими величинами, пошуком оптимальних рішень якості матеріалів, пошуком оптимальних умов проведення хеміко – технологічних процесів, розробкою раціональних конструкцій хемічного обладнання тощо.

1. Існують два різних шляхів підходів до вирішення таких завдань. Традиційні методи досліджень у хемії та хемічній технології пов'язані з «пасивним» експериментом, який потребує значних витрат і часу. У пасивному

експерименті вирішенню експериментальних завдань передують всебічне дослідження механізму процесу та властивостей речовини. «Пасивний» експеримент пов'язаний з почерговим варіюванням окремих змінних. Bazуючись на результатах такого дослідження можна створити наближену теорію процесу, за допомогою якої можна вирішувати подальші експериментальні завдання. Але точність і надійність таких результатів низька. Та й системи, які належить описати теоретично та їх оптимізувати є багаточинниковими, багаторівневими та виявляються настільки складними, що не підлягають теоретичному вивченню у прийнятні терміни. Окрім того, у більшості випадків експериментальні завдання вирішуються при неповному знанні механізмів процесів та явищ. Методологія знаходження таких рішень залишається неформалізованою.

$$S_x^2 = \frac{SS_x}{f_x} > S_y^2 = \frac{SS_y}{f_y}, \quad (1.3)$$

де $f_x = N_x - 1$, $f_y = N_y - 1$ – числа відповідних ступенів вільностей.

3. Перевірку H_0 та H_1 проведемо за критерієм Фішера, розрахувавши перед цим статистику F_p : Нехай $S_x^2 > S_y^2$:

$$F_p = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2} = \frac{S_x^2}{S_y^2} \quad (1.4)$$

4. Аналіза:

а) якщо $F_p \leq F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=f_x=N_x-1; f_{\min}=f_y=N_y-1\}$, то H_0 приймається з рівнем значущості $\alpha = 1-p$ (з рівнем ймовірності $p=1-\alpha$) за обсягах двох виборок N_x та N_y , тобто: **дві генеральні дисперсії статистично рівні** (дві відповідні вибіркові дисперсії статистично однорідні).

Введемо у науковий обіг означення **ступеня рівності** двох генеральних дисперсій за критерієм Фішера F :

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1, \quad (1.5)$$

а так як ми маємо справу зі статистичними оцінками, то при цій статистичній рівності залишковий **ступінь нерівності** двох генеральних дисперсій дорівнює:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} < 1. \quad (1.6)$$

б) якщо $F_p > F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=f_x=N_x-1; f_{\min}=f_y=N_y-1\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), α приймаємо альтернативну гіпотезу H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) та обсягами виборок N_x та N_y , тобто: **дві генеральні дисперсії статистично нерівні** (відповідні вибіркові дисперсії статистично неоднорідні).

Введемо у науковий обіг означення **ступеня нерівності** двох генеральних дисперсій:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1, \quad (1.7)$$

А так, як ми маємо справи зі статистичними оцінками, то при цій статистичній нерівності залишковий **ступінь рівності** двох генеральних дисперсій:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1. \quad (1.8)$$

1.2. Статистична рівність двох математичних сподівань

1. Для рядів (1.1) і (1.2) висуваємо нульову гіпотезу оцінки:

$$H_0: \begin{matrix} a_x & = & a_y \\ \uparrow & & \uparrow \\ \bar{x} & \neq & \bar{y} \end{matrix}$$

або словами:

H_0 : дві генеральні середні (математичні сподівання) a_x і a_y , яким дана оцінка за відповідними вибірковими середніми \bar{X} і \bar{Y} , **статистично рівні**).

Альтернативною (відносно H_0) гіпотезою буде гіпотеза H_1 оцінки:

$$H_1: \begin{matrix} a_x & \neq & a_y \\ \uparrow & & \uparrow \\ \bar{x} & \neq & \bar{y} \end{matrix}$$

або словами:

H_1 : дві генеральні середні (математичні сподівання) a_x і a_y , яким дана оцінка за відповідними вибірковими середніми \bar{X} і \bar{Y} , статистично нерівні.

2. Перевірку H_0 та H_1 проведемо за критерієм Стюдента $t_T = t_\alpha$:

1) Якщо попередньо доведено, що генеральні дисперсії двох сукупностей неперервних випадкових величин статистично рівні $\sigma_x^2 = \sigma_y^2$, то розраховуємо об'єднану вибіркову дисперсію:

$$S_{xy}^2 = \frac{SS_x + SS_y}{f_x + f_y} = \frac{SS_{xy}}{f_{xy}} = \frac{f_x S_x^2 + f_y S_y^2}{N_x + N_y - 2} \quad (1.9)$$

2) Розраховуємо за абсолютною величиною статистику t_p :

$$t_p = \left| \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{xy} \sqrt{\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y}}} \right|. \quad (1.10)$$

3. Аналіз:

а) якщо при цьому $|t_p| \leq t_\alpha = t_T\{\alpha; f_{xy}=N_x+N_y-2\}$, то H_0 приймаємо з $\alpha=1-p(p=1-\alpha)$, тобто генеральні середні статистично рівні $a_x = a_y$, а відповідні вибіркові середні статистично однорідні.

Введемо у науковий обіг означення ступеня рівності двох генеральних середніх:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \geq 1, \quad (1.11)$$

а так як ми маємо справу зі статистичними оцінками, то за статистичній рівності залишковий ступінь нерівності двох генеральних середніх дорівнює:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} < 1; \quad (1.12)$$

б) якщо при цьому $|t_p| \geq t_\alpha = t_T\{\alpha; f_{xy}=N_x+N_y-2\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha=1-p$ ($p=1-\alpha$), приймаємо H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – генеральні середні статистично нерівні $a_x \neq a_y$, а вибіркові середні відповідно статистично неоднорідні.

Введемо у науковий обіг означення ступеня нерівності двох генеральних середніх:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} > 1, \quad (1.13)$$

При цьому за нерівністю залишковий ступінь рівності двох генеральних середніх дорівнює:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \leq 1. \quad (1.14)$$

4. Якщо попередньо доведено, що генеральні дисперсії двох сукупностей неперервних випадкових величин статистично нерівні $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$, то розраховуємо за абсолютною величиною статистику t_p :

$$t_p = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{S_x^2}{N_x} + \frac{S_y^2}{N_y}}}. \quad (1.15)$$

а) якщо при цьому $|t_p| \leq t_\alpha = t_T\{\alpha; f\}$, то H_0 приймаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), тобто генеральні середні статистично рівні $a_x=a_y$, а вибіркові середні статистично однорідні зі ступенем рівності двох генеральних середніх:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \geq 1, \quad (1.16)$$

при цьому залишковий ступінь нерівності становить:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} < 1. \quad (1.17)$$

б) якщо при цьому $|t_p| \geq t_\alpha = t_T\{\alpha; f\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), тобто приймаємо H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – генеральні середні статистично нерівні $a_x \neq a_y$, а вибіркові середні статистично неоднорідні зі ступенем нерівності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} > 1, \quad (1.18)$$

при цьому залишковий ступінь рівності становить:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \leq 1. \quad (1.19)$$

Теоретичні значення критерію Стьюдента вибирають із таблиць для числа ступенів вільностей:

$$f = \frac{f_x \cdot f_y}{f_y c^2 + (1-c)^2 f_x}, \quad (1.20)$$

$$\text{де } c = \frac{S_x^2 / N_x}{S_x^2 / N_x + S_y^2 / N_y} \quad (\text{якщо } S_x^2 > S_y^2). \quad (1.21)$$

1.3. Одночинниковий експеримент

1.3.1. Статистична рівність ряду генеральних дисперсій

1. Нехай виконується реальний експеримент під час дослідження функції $y=f(x)$.

2. Експеримент сплановано таким чином, що чинник X варіюється на N рівнях (і); на кожному рівні i плануємо повторні досліди n_i -раз.

3. Модель такого експерименту:

$$a_y = a_0 + \Phi_i + \varepsilon_{ij}, \quad (1.22)$$

де a_0 – середній результат;

Φ_i – ефект від X -чинника на i -рівні;

ϵ_{ij} – помилка досліду на i -рівні при j -повторенні.

План такого експерименту подано в табл. 1.1.

4. Усім дослідом, включаючи і повторні, присвоєно номери, згідно цих чисел досліди рандомізовано у часі за таблицею випадкових чисел.

5. Результати експерименту занесені в табл. 1.1.

6. Розрахуємо середню кожного ряду:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{n_i} . \quad (1.23)$$

7. Розраховуємо загальну середню:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{\sum_{i=1}^N n_i} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^N n_i} . \quad (1.24)$$

Таблиця 1.1

План та результати одночинникового експерименту

Рівень чинника X (i)	Повторні досліди						Всього повторних дослідів (n) ряду	Середній результат у рядку \bar{y}_i	Дисперсія ряду S_i^2	Середнє квадратичне відхилення у ряду S_i
	1	2	...	j	...	n_i				
	результати експерименту									
1	y_{11}	y_{12}		y_{1j}		y_{1n1}	n_1	\bar{y}_1	S_1^2	S_1
2	y_{21}	y_{22}		y_{2j}		y_{2n2}	n_2	\bar{y}_2	S_2^2	S_2
...										
i	y_{i1}	y_{i2}		y_{ij}		y_{ini}	n_i	\bar{y}_i	S_i^2	S_i
...										
N	y_{N1}	y_{N2}		y_{Nj}		y_{NnN}	n_N	\bar{y}_N	S_N^2	S_N

8. Розрахуємо дисперсію в ряду:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} = \frac{SS_i}{f_i} , \quad (1.25)$$

де число ступенів вільностей для дисперсії результатів i -ряду:

$$f_i = n_i - 1. \quad (1.26)$$

9. Розраховуємо загальну дисперсію всього експерименту:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N f_i \cdot S_i^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N} = \frac{SS}{f_2} , \quad (1.27)$$

$$\text{де } f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i \right) - N - \text{число ступенів вільностей для дисперсії всіх результатів (табл. 1.1.)} \quad (1.28)$$

У разі, коли $n_i = \text{const} = n$, то число ступенів вільностей:

$$f_2 = N(n - 1). \quad (1.29)$$

10. Процедурою доведемо або приймаємо, якщо для цього є підстави, що результати

у кожному ряду підпорядковані нормальному закону розподілу (н.з.р.) Гавса.

11. Висуваємо нульову гіпотезу H_0 :

$$\begin{array}{ccccccc} H_0: & \sigma_1^2 & = & \sigma_2^2 & = & \dots & = & \sigma_i^2 & = & \dots & = & \sigma_N^2 \\ & \uparrow & & \uparrow & & & & \uparrow & & & & \uparrow & \text{оцінки} \\ & S_1^2 & \neq & S_2^2 & \neq & \dots & \neq & S_i^2 & \neq & \dots & \neq & S_N^2 \end{array}$$

(ряд генеральних дисперсій статистично рівний).

12. Альтернативною (до нульової H_0) буде гіпотеза H_1 :

$$\begin{array}{ccccccc} H_1: & \sigma_1^2 & \neq & \sigma_2^2 & \neq & \dots & \neq & \sigma_i^2 & \neq & \dots & \neq & \sigma_N^2 \\ & \uparrow & & \uparrow & & & & \uparrow & & & & \uparrow & \text{оцінки} \\ & S_1^2 & \neq & S_2^2 & \neq & \dots & \neq & S_i^2 & \neq & \dots & \neq & S_N^2 \end{array}$$

(ряд генеральних дисперсій статистично нерівний),

13. Перевірка нульової гіпотези H_0 :

1) якщо $n_i = \text{const} = n$, то H_0 перевіряють за критерієм Кохрана (Кохрана, Кокрана, Кокрена), розраховуючи статистику:

$$G_p = \frac{S_{i \max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \quad (1.30)$$

де $S_{i \max}^2$ — максимальна дисперсія у ряду дисперсій;

$\sum_{i=1}^N S_i^2$ — сума N дисперсій всього ряду, включаючи з $S_{i \max}^2$.

а) якщо при цьому $G_p \leq G_\alpha = G_T \{ \alpha; N; f_i = n_i - 1 = n - 1 \}$, де $G_\alpha = G_T$ — табличне значення критерія Кохрана, то H_0 приймаємо з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$) — ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення **ступеня рівності** ряду дисперсій за критерієм Кохрана:

$$\xi_1(G) = \frac{G_T(\alpha)}{G_p} \geq 1, \quad (1.31)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана становить:

$$\xi_2(G) = \frac{G_p}{G_T(\alpha)} < 1. \quad (1.32)$$

б) якщо при цьому $G_p > G_T \{ \alpha; N; f_i = n_i - 1 = n - 1 \}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$), тобто приймаємо H_1 з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$) — ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана:

$$\xi_2(G) = \frac{G_p}{G_T(\alpha)} > 1, \quad (1.33)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана становить:

$$\xi_1(G) = \frac{G_T(\alpha)}{G_p} \leq 1. \quad (1.34)$$

2) якщо $n_i = \text{const}$ або $n_i \neq \text{const}$, то H_0 перевіряють за критерієм Фішера, розраховуючи статистику F_p :

$$F_p = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}, \quad (1.35)$$

де $S_{i\max}^2, S_{j\min}^2$ – максимальна та мінімальна дисперсія відповідно, які вибрані із ряду дисперсій;

а) якщо при цьому $F_p \leq F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=N_{i\max}-1; f_{\min}=N_{i\min}-1\}$, де $F_\alpha = F_T$ – табличне значення критерія Фішера, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня рівності ряду дисперсій за критерієм Фішера:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1, \quad (1.36)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій при їх статистичній рівності за критерієм Фішера становить:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} < 1. \quad (1.37)$$

б) якщо при цьому $F_p > F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}; f_{\min}\}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), приймається альтернативна гіпотеза H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Фішера:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1, \quad (1.38)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій при їх статистичній нерівності за критерієм Фішера становить:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1. \quad (1.39)$$

3) якщо $n_i = \text{var}$, то для перевірки H_0 застосовують більш точний критерій Бартлета (точніше критерій Пірсона χ^2 у формі Бартлета), розраховуючи статистику χ_p^2 :

$$\chi_p^2 = \frac{1}{c} \left[(f_2 \ln S_2^2) - \sum_{i=1}^N (f_i \ln S_i^2) \right], \quad (1.40)$$

$$\text{де } c = \frac{1}{\ln 10} \left[1 + \frac{1}{3f_1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_2} \right) \right]. \quad (1.41)$$

$$f_i = n_i - 1; f_j = N - 1; f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i \right) - N; S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{f_i}; S_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f_i \cdot S_i^2)}{f_2};$$

N – число дисперсій (табл. 1.1).

а) Якщо при цьому $\chi_p^2 \leq \chi_\alpha^2 = \chi_T^2 \{ \alpha; f_1 \}$, де $\chi_\alpha^2 = \chi_T^2$ – табличне значення критерія Пірсона, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня рівності ряду дисперсій за критерієм Пірсона у формі Бартлета:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi_T^2(\alpha)}{\chi_p^2} \geq 1, \quad (1.42)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій при їх статистичній рівності за критерієм Пірсона у формі Бартлета становить:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi_p^2}{\chi_T^2(\alpha)} < 1. \quad (1.43)$$

б) Якщо при цьому $\chi_p^2 > \chi_T^2 \{ \alpha; f_1 \}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$). Приймаємо H_1 – ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Пірсона у формі Бартлета:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi_p^2}{\chi_T^2(\alpha)} > 1, \quad (1.44)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій при їх статистичній нерівності за критерієм Пірсона у формі Бартлета становить:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi_T^2(\alpha)}{\chi_p^2} \leq 1. \quad (1.45)$$

1.3.2. Порівняння двох виборок за їх ознаками

1. У табл. 1.2 приведений приклад статистичних даних за ознаками для двох об'єктів порівняння.

У табл. 1.2: n_{1i} , n_{2i} – абсолютні частоти зустрічі ознак у відповідній виборці;

ω_{1i} , ω_{2i} – відносні частоти зустрічі ознак у відповідній виборці; k – кількість ознак; N_1 , N_2 – загальна сума абсолютних ознак у відповідній виборці.

2. Висуваємо нульову гіпотезу:

H_0 : немає статистичної різниці (відмінності) між об'єктами 1 і 2 за їх ознаками.

Альтернативною до H_0 буде гіпотеза:

H_1 : між об'єктами 1 і 2 існує статистична різниця (відмінність) за їх ознаками.

3. Розраховуємо статистику χ_p^2 :

$$\chi_p^2 = N_1 N_2 \sum_{i=1}^k \left[\frac{\left(\frac{n_{1i}}{N_1} - \frac{n_{2i}}{N_2} \right)^2}{\frac{n_{1i} + n_{2i}}{N_1 + N_2}} \right] = N_1 N_2 \sum_{i=1}^k \left[\frac{(\omega_{1i} - \omega_{2i})^2}{\frac{n_{1i} + n_{2i}}{N_1 + N_2}} \right], \quad (1.46)$$

Таблиця 1.2

i	Назва ознаки	Об'єкт 1		Об'єкт 2	
		n_{1i}	$\omega_{1i} = \frac{n_{1i}}{N_1}$	n_{2i}	$\omega_{2i} = \frac{n_{2i}}{N_2}$
1	LiCl	n_{11}	ω_{11}	n_{21}	ω_{21}
2	NaCl	n_{12}	ω_{12}	n_{22}	ω_{22}
·	NaF,	·	·	·	·
·	NaBr...	·	·	·	·
·		·	·	·	·
i	KCl	n_{1i}	ω_{1i}	n_{2i}	ω_{2i}
·	KF,	·	·	·	·
·	KBr...	·	·	·	·
·		·	·	·	·
k	CsCl	n_{1k}	ω_{1k}	n_{2k}	ω_{2k}
		$N_1 = \sum_{i=1}^k n_{1i}$	1,0	$N_2 = \sum_{i=1}^k n_{2i}$	1,0

4. Аналіза:

а) якщо $\chi^2_p \leq \chi^2_\alpha = \chi^2_T \{ \alpha; f \}$, де $\chi^2_\alpha = \chi^2_T$ – табличне значення критерія Пірсона; $f=k-1$, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – між двома вибірками відсутня статистична різниця (відмінність).

При цьому ступінь статистичної однаковості об'єктів 1 і 2:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi^2_T(\alpha)}{\chi^2_p} \geq 1. \quad (1.47)$$

із залишками ступіня статистичної відмінності об'єктів 1 і 2:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi^2_p}{\chi^2_T(\alpha)} < 1. \quad (1.48)$$

б) якщо $\chi^2_{розр} > \chi^2_T \{ \alpha; f \}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$). Приймаємо H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) між об'єктами дослідження існує статистична відмінність.

При цьому:

Ступінь статистичної відмінності об'єктів 1 і 2:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi^2_p}{\chi^2_T(\alpha)} > 1. \quad (1.49)$$

Із залишками ступіня статистичної однаковості об'єктів 1 і 2 у статистичній відмінності:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi^2_T(\alpha)}{\chi^2_p} \leq 1. \quad (1.50)$$

1.3.3. Рівність ряду математичних сподівань (генеральних середніх)

1. За результатами табл. 1.1 перевіримо рівність ряду генеральних середніх за відповідними вибірковими середніми.

2. Висуваємо нульову гіпотезу $H_0: a_{y1} = a_{y2} = \dots = a_{yi} = \dots = a_{yN}$
 $\uparrow \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow$ оцінка
 $\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2 \neq \dots \neq \bar{y}_i \neq \dots \neq \bar{y}_N.$

(ряд генеральних середніх статистично рівний).

3. Доводимо однорідність вибіркових дисперсій рядків (рівність відповідних генеральних дисперсій).

4. Доводимо або приймаємо, що результати у кожному ряду підпорядковані нормальному закону розподілу Гавса:

5. Розрахунок дисперсій:

а) Дисперсія за рівнями чинників:

$$S_1^2 = \frac{SS_1}{f_1} = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \bar{y})^2}{N-1}, f_1 = N-1. \quad (1.51)$$

б) Дисперсія внутрішня (залишкова) [сумарна в середині повторних дослідів]:

$$S_2^2 = \frac{SS_2}{f_2} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N}, f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N, \quad (1.52)$$

де $S_2^2 = S_e^2$ застосовують для оцінки дисперсії помилки всього експерименту.

в) Загальна (повна) дисперсія:

$$S_3^2 = \frac{SS_3}{f_3} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - 1}, f_3 = \left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - 1. \quad (1.53)$$

6. Аналіз:

1) Вплив чинника (розраховуємо статистику F_p):

Якщо $F_p = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_1^2}{S_e^2} \leq F_T\{\alpha; f_1; f_2\}$, H_0 приймаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) (ряд генеральних середніх

за рівнями чинника статистично рівний на рівні помилки всього експерименту), при цьому

Ступінь рівності:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1. \quad (1.54)$$

2) тоді всі результати експерименту належать до одного фрагменту генеральної сукупності з нормальним законом розподілу обсягом $\sum_{i=1}^N n_i$ з параметрами: $a_y \leftarrow \bar{y}; \sigma_y^2 \leftarrow S_3^2$

3) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_y та σ_y^2 :

$$p \left(\bar{y} - \frac{S_3 t_T \{\alpha; f_3\}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N n_i}} < a_y < \bar{y} + \frac{S_3 t_T \{\alpha; f_3\}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N n_i}} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.55)$$

$$p \left(z_1^2 S_3^2 \frac{f_3}{f_3 + 1} < \sigma_y^2 < z_2^2 S_3^2 \frac{f_3}{f_3 + 1} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.56)$$

або

$$p \left(\frac{f_3 S_3^2}{\chi_T^2 \left\{ \frac{\alpha}{2}; f_3 \right\}} < \sigma_y^2 < \frac{f_3 S_3^2}{\chi_T^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha}{2}; f_3 \right\}} \right) = 1 - \alpha. \quad (1.57)$$

4) Якщо $F_p > F_T$, то H_0 відкидаємо, приймаємо H_1 :

Вплив чинника за рівнями статистично суттєвий, порівняно з помилкою експерименту, при цьому:

Ступінь нерівності:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1. \quad (1.58)$$

Із залишками ступеня рівності у нерівності:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1.$$

5) Тоді ми маємо ситуацію, коли результати експерименту кожного рядка (системи спостережень) як виборки, що взяті з відповідних генеральних сукупностей з нормальним законом розподілу Гавса обсягом n_i кожна з параметрами: $a_{yi} \leftarrow \bar{y}_i$; $\sigma_y^2 \leftarrow S_2^2$.

б) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_y та σ_y^2 :

$$p \left(\bar{y}_i - \frac{S_2 t_T \{\alpha; f_2\}}{\sqrt{n_i}} < a_y < \bar{y}_i + \frac{S_2 t_T \{\alpha; f_2\}}{\sqrt{n_i}} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.59)$$

$$p \left(z_1^2 S_2^2 \frac{f_2}{f_2 + 1} < \sigma_y^2 < z_2^2 S_2^2 \frac{f_2}{f_2 + 1} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.60)$$

або

$$p \left(\frac{f_2 S_2^2}{\chi_T^2 \left\{ \frac{\alpha}{2}; f_2 \right\}} < \sigma_y^2 < \frac{f_2 S_2^2}{\chi_T^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha}{2}; f_2 \right\}} \right) = 1 - \alpha. \quad (1.61)$$

7) Оцінка дисперсії середніх:

$$S_{yi}^2 = S_{\bar{y}_i}^2 = \frac{N-1}{\sum_{i=1}^N n_i} (S_1^2 - S_2^2) = \frac{f_1}{f_3 + 1} (S_1^2 - S_2^2). \quad (1.62)$$

1.3.4. Обґрунтування нижніх і верхніх гарантованих толерантних меж

1. Нижню толерантну межу X_n знаходять для заданого рівня довірчої ймовірності γ та рівня значущості $\alpha = 1 - p$, виходячи з умови $X \geq X_n$ (1). При нормальному законі розподілу результат досліджу характеризується $x_n = \bar{X} - ks$ (2), яке з довірчою ймовірністю γ гарантує в $p100\% = (1 - \alpha)100\%$ випадках дотримання умов (1). Рівняння (2) є оцінкою рівняння $x_n = a_x - k\sigma$.

Для верхньої толерантної межі $X \leq x_b$:

$$X_B = \bar{X} + ks \xrightarrow{\text{оцінка}} X_B = a_x + k\sigma, \quad (1.63)$$

$$\text{де } k = z_p \left(1 + \frac{z_\gamma}{\sqrt{2N}} + \frac{5Z_\gamma^2 + 10}{12N} \right), \quad (1.64)$$

z_p, z_γ - квантили нормального закону розподілу для ймовірностей p і γ .

1.4. Двочинниковий експеримент

1) $y=f(x_1, x_2)$ на рівнях $N_1(i)$ та $N_2(j)$ відповідно. Кількість повторних дослідів $n = \text{const}$.

2) Модель експерименту:

$$a_y = a_0 + \Phi_i + \Phi_j + \Phi_{ij} + \varepsilon_{ijv}, \quad (1.65)$$

де a_0 – загальний ефект;

Φ_i - ефект від x_1 -чинник на i -рівні;

Φ_j - ефект від x_2 - чинник на j -рівні;

Φ_{ij} – ефект взаємодії двох чинників x_1 на i -рівні та x_2 на j -рівні;

ε_{ijv} – помилка досліджу на i -рівні x_1 -чинника та на j -рівні x_2 -чинника при v -повторних дослідів.

3) План експерименту і результати занесені в табл. 1.3 (попередньо проведена

нумерація дослідів, в т.ч. і повторних, і їх рандомізація).

Таблиця 1.3

План та результати двочинникового експерименту

j		1	2	...	j	...	N_2
i	X_{2j}	X_{21}	X_{21}	...	X_{21}	...	X_{21}
	X_{1i}	1 2 ... v ... n	1 2 ... v ... n	...	1 2 ... v ... n	...	1 2 ... v ... n
1	X_{11}	$Y_{111} Y_{112} \dots Y_{11v} \dots Y_{11n}$	$Y_{121} Y_{122} \dots Y_{12v} \dots Y_{12n}$...	$Y_{1j1} Y_{1j2} \dots Y_{1jv} \dots Y_{1jn}$...	$Y_{1N21} Y_{1N22} \dots$ $Y_{1N2v} \dots Y_{1N2n}$
2	X_{12}	$Y_{211} Y_{212} \dots Y_{21v} \dots Y_{21n}$	$Y_{221} Y_{222} \dots Y_{22v} \dots Y_{22n}$...	$Y_{2j1} Y_{2j2} \dots Y_{2jv} \dots Y_{2jn}$...	$Y_{2N21} Y_{2N22} \dots$ $Y_{2N2v} \dots Y_{2N2n}$
.
.
.
i	X_{1i}	$Y_{i11} Y_{i12} \dots Y_{i1v} \dots Y_{i1n}$	$Y_{i21} Y_{i22} \dots Y_{i2v} \dots Y_{i2n}$...	$Y_{ij1} Y_{ij2} \dots Y_{ijv} \dots Y_{ijn}$...	$Y_{iN21} Y_{iN22} \dots$ $Y_{iN2v} \dots Y_{iN2n}$
.
.
.
N_1	X_{1N1}	$Y_{N111} Y_{N112} \dots$ $Y_{N11v} \dots Y_{N11n}$	$Y_{N121} Y_{N122} \dots$ $Y_{N12v} \dots Y_{N12n}$...	$Y_{N1j1} Y_{N1j2} \dots$ $Y_{N1jv} \dots Y_{N1jn}$...	$Y_{N1N21} Y_{N1N22} \dots$ $Y_{N1N2v} \dots Y_{N1N2n}$

4) Доводимо за кожною системою спостережень, що результати підпорядковані нормальному закону розподілу.

5) Доводимо однорідність ряду дисперсій для системи спостережень.

6) Середня системи спостережень:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{\sum_{v=1}^n y_{ijv}}{n} \quad (1.66)$$

7) Дисперсія в системі спостережень

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{ij})^2, \quad f_{ij} = n - 1 = \text{const.} \quad (1.67)$$

8) Зведемо середні в табл. 1.4.

9) Середня ряду:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{ij}}{N_2} = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_2 n} \quad (1.68)$$

10) Середня графа:

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \bar{y}_{ij}}{N_1} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_1 n} \quad (1.69)$$

Таблиця 1.4

Матриця середніх результатів для двочинникового експерименту
за системами спостережень

j		1	2	...	j	...	N ₂		
i	$\begin{matrix} x_{2j} \\ x_{1i} \end{matrix}$	x ₂₁	x ₂₁	...	x ₂₁	...	x ₂₁	\bar{y}_i	S _i ²
1	x ₁₁	\bar{y}_{11}	\bar{y}_{12}	...	\bar{y}_{1j}	...	\bar{y}_{1N_2}	\bar{y}_1	S ₁ ²
2	x ₁₂	\bar{y}_{21}	\bar{y}_{22}	...	\bar{y}_{2j}	...	\bar{y}_{2N_2}	\bar{y}_2	S ₂ ²
.
.
.
i	x _{1i}	\bar{y}_{i1}	\bar{y}_{i2}	...	\bar{y}_{ij}	...	\bar{y}_{iN_2}	\bar{y}_i	S _i ²
.
.
.
N ₁	x _{1N1}	$\bar{y}_{N_1 1}$	$\bar{y}_{N_1 2}$...	$\bar{y}_{N_1 j}$...	$\bar{y}_{N_1 N_2}$	\bar{y}_{N_1}	S _{N1} ²
	\bar{y}_j	$\bar{y}_{.1}$	$\bar{y}_{.2}$		$\bar{y}_{.j}$		$\bar{y}_{.N_2}$	$\bar{y}_{..}$	
	S _j ²	S _{.1} ²	S _{.2} ²		S _{.j} ²		S _{.N2} ²	S _{..} ²	

11) Загальна середня:

$$\bar{y}_{..} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \bar{y}_{i.}}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{.j}}{N_2} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{ij}}{N_1 N_2} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_1 N_2 n} \quad (1.70)$$

12) Дисперсія між середніми за рядами:

$$S_1^2 = \frac{1}{N_1 - 1} \sum_{i=1}^{N_1} N_2 n (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_1}{f_1}, \text{ де } f_1 = N_1 - 1. \quad (1.71)$$

13) Дисперсія між середніми за графами:

$$S_2^2 = \frac{1}{N_2 - 1} \sum_{j=1}^{N_2} N_1 n (\bar{y}_{.j} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_2}{f_2}, \text{ де } f_2 = N_2 - 1. \quad (1.72)$$

14) Дисперсія взаємодії двох чинників:

$$S_3^2 = \frac{1}{(N_1 - 1)(N_2 - 1)} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} n [\bar{y}_{ij} - (\bar{y}_{i.} + \bar{y}_{.j} - \bar{y}_{..})]^2 = \frac{SS_3}{f_3}, \text{ де } f_3 = (N_1 - 1)(N_2 - 1). \quad (1.73)$$

15) Залишкова (внутрішня) дисперсія:

$$S_4^2 = \frac{1}{N_1 N_2 (n - 1)} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{ij})^2 = \frac{SS_4}{f_4}, \text{ де } f_4 = N_1 N_2 (n - 1). \quad (1.74)$$

16) Повна (сумарна, загальна) дисперсія:

$$S_5^2 = \frac{1}{N_1 N_2 n - 1} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_5}{f_5}, \text{ де } f_5 = N_1 N_2 n - 1 \quad (1.75)$$

17) Аналіз:

1. Висуваємо нульову гіпотезу відносно взаємодії двох чинників:

$H_0: \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \sigma_\varepsilon^2$ – відсутність взаємодії між факторами x_1 і x_2 .

↑ ↑ оцінка

$$S_3^2 \neq S_4^2$$

(чинники x_1 і x_2 можуть або підсилювати один одного (синергізм), або ослаблювати один одного за впливом на y (антагонізм), або діяти незалежно).

2. Перевірка H_0 :

а) Якщо $F_{0p} = \frac{S_3^2}{S_4^2} = \frac{S_3^2}{S_\varepsilon^2} > F_{0T}\{\alpha; f_3; f_4\}$, то H_0 відкидаємо з α ($p=1 - \alpha$) (між чинниками x_1 і x_2

існує взаємодія).

Якщо ступінь взаємодії:

$$\xi_{02}(F) = \frac{F_{0p}}{F_{0T}(\alpha)} \geq 1,0-1,15, \quad (1.76)$$

то взаємодією можна знехтувати.

Якщо $\xi_{02} > 1,15-1,3$, то подальші оцінки та висліди будуть приблизними. Якщо $\xi_{02} > 1,3$, то необхідні спеціальні методи аналізу.

б) Якщо $F_{0p} \leq F_{0T}\{\alpha; f_3; f_3\}$, то H_0 приймаємо з α ($p=1 - \alpha$) (взаємодія статистично мала, порівняно з помилкою експерименту)

Ступінь малости взаємодії:

$$\xi_{01}(F) = \frac{F_{0T}(\alpha)}{F_{0p}} \geq 1, \quad (1.77)$$

А ступінь ваговости взаємодії при цьому

$$\xi_{02}(F) = \frac{F_{0p}}{F_{0T}(\alpha)} < 1, \quad (1.78)$$

в) Тоді дисперсію помилки $S_4^2 = S_\varepsilon^2$ об'єднують з дисперсією взаємодії S_3^2 , утворюючи нову помилку експерименту $S_6^2 = S_{34}^2$:

$$S_6^2 = S_{34}^2 = \frac{SS_3 + SS_4}{f_3 + f_4} = \frac{f_3 S_3^2 + f_4 S_4^2}{f_3 + f_4} = \frac{SS_6}{f_6} = \frac{SS_{34}}{f_{34}}, \quad (1.79)$$

$$\text{де } f_6 = f_{34} = f_3 + f_4 = (N_1 - 1)(N_2 - 1) + N_1 N_2 (n - 1) = N_1 N_2 n - N_1 - N_2 + 1. \quad (1.80)$$

18) Далі досліджуємо значущість впливу на Y чинника x_1 , порівняно з новою помилкою експерименту, перевіряючи нульову гіпотезу:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_{34}^2.$$

↑ ↑ оцінка

$$S_1^2 \neq S_{34}^2$$

Якщо $F_{1p} = \frac{S_1^2}{S_{34}^2} > F_{1T}\{\alpha; f_1; f_{34}\}$, H_0 відкидаємо з α ($p=1 - \alpha$) (перший чинник суттєво впливає на Y).

Ступінь впливу суттєвого першого чинника:

$$\xi_{2(1)} = \frac{F_{1p}}{F_{1T}(\alpha)} > 1,0 \quad (1.81)$$

19) Досліджуємо значущість впливу другого чинника x_2 із залишками несуттєвого впливу:

$$\xi_{1(1)} = \frac{F_{1T}}{F_{1P}} < 1,0 \quad (1.82)$$

Якщо $F_{2p} = \frac{S_2^2}{S_{34}^2} > F_{2T}\{\alpha; f_2; f_{34}\}$, H_0 відкидаємо з α ($p=1 - \alpha$) (другий фактор суттєво впливає на Y).

Ступінь суттєвого впливу другого чинника:

$$\xi_{2(2)} = \frac{F_{2p}}{F_{2T}(\alpha)} \geq 1,0 \quad (1.83)$$

Із залишками несуттєвого впливу:

$$\xi_{1(2)} = \frac{F_{2T}(\alpha)}{F_{2P}} < 1 \quad (1.84)$$

20) Тоді маємо фрагменти (N_1N_2) генеральної сукупності, яка має н.з.р. кожна обсягом n з параметрами

$$a_{yij} \leftarrow \bar{y}_{ij}$$

$$\sigma_y^2 \leftarrow S_{34}^2$$

21) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_{yij} та σ_y^2 :

$$P\left(\bar{y}_{ij} - \frac{S_{34}t_T\{\alpha; f_{34}\}}{\sqrt{n}} < a_{yij} < \bar{y}_{ij} + \frac{S_{34}t_T\{\alpha; f_{34}\}}{\sqrt{n}}\right) = 1 - \alpha; \quad (1.85)$$

ВИСНОВКИ

1. Розроблені методика та методологія дисперсійної аналізи результатів експерименту в хемії та хемічній технології, а саме:

- статистичної рівності (нерівності) двох генеральних дисперсій;
- статистичної рівності (нерівності) двох генеральних середніх;

- статистичної рівності (нерівності) ряду генеральних дисперсій та ряду генеральних середніх в однофакторному експерименті;
- статистичної відмінності двох виборок за їх ознаками;
- статистичної значущості впливу чинників на результати двофакторного експерименту.

2. Розроблені методика та методологія обґрунтування нижніх і верхніх гарантованих толерантних меж за результатами експерименту для внесення даних в нормативні документи.

Використаних джерела інформації

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мещерякова Н.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 12, № 1. – 2011. – С. 197-207.
3. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с. : ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
5. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
6. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Сіренко О.Г. Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XII. – С. 124-132.
7. Володарський Є.Т., Кошева Л.О. Статистична обробка даних: Навчальний посібник. – Київ: Нац. авіац. ун-т, 2008. – 308 с. – ISBN 978-966-598-406-1.
8. Неділько С.А. Математичні методи в хемії: Підручник. – Київ: Либідь, 2005. – 256 с. – ISBN 966-06-0384-3.
9. Михайліченко Б.М. Курс загальної хемії. Теоретичні основи: Навчальний посібник. – Київ: Вид. «Знання» 2009. – 549с. ISBN 978-966-346-712-2.

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хемії;

Складанюк М.Б. – к.ф.-м.н., доцент кафедри хемії;

Говдяк І.В. – студентка IV курсу бакалаврату за спеціальністю «хімія»;

Мартинюк М. І. – магістр, здобувач наукової ступені по кафедрі хемії.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Розширена анотація: обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та праве – 2 см, ліве – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

Таблиці: повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

Рисунки: приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (*.opi) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

1. А. Анго, Математика для електро- и радиоинженеров (Наука, Москва, 1965).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

2. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

Статті надсилаються за адресою:

Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimia>

E-mail: gen.sirenko@gmail.com, soltys86@gmail.com

Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.

ЗМІСТ

ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Н.О. Sirenko¹, М.І. Martynuk¹, V.I. Kyrychenko², N.V. Shmaltser¹, V.M. Kyrychenko², O.V. Kuzyshyn¹, L.Ya. Midak¹. Wear Ability of Metal Surfaces in Lubrication with Polycomponent Compositions based on Chemical-Modification Rape-Oil.....4

Н.В. Шмальцер, Г.О. Сіренко. Використання рослинних оливок як мастильних матеріалів (огляд).....21

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Ю. І. Андрусишин. Дослідження і перспективи застосування графену.....26

Ю. І. Андрусишин, Г. О. Сіренко .Синтез та фізико-хімічні властивості оксида графену (огляд)31

АГРОХЕМІЯ І ҐРУНТОЗНАВСТВО

М.Д. Волощук, М.І. Сав'юк. Деградаційні процеси українських карпат та проблеми їх розв'язання (огляд).....38

ФІЗИКО-ХЕМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Г.О. Сіренко¹, В.П. Свідерський², М,Б Складанюк¹, М.І. Мартинюк¹, І.В.Говдяк¹. Застосування дисперсійної аналізи у дослідженні тертя та зношування метало-полімерних пар.....47

СТАТИСТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ, ХЕМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Г.О. Сіренко, М,Б Складанюк, М.І. Мартинюк, І.В.Говдяк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 2. Кореляційна аналіза (теорія).....66

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, М,Б Складанюк, І.В. Говдяк, М.І. Мартинюк. Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 1. Дисперсійна аналіза (теорія).....94

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ..... 111

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Серія Хімія. Випуск XXII. 2018.

Видається з 1995 р.

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Scientific Publication

HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Series Chemistry. Number XXII. 2018.

Published since 1995

Головний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальні редактори: Солтис Л.М., Мартинюк М.І.

Склад редакційної колегії затверджено Вченою Радою
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
(протокол № 10 від 3 листопада 2015 року)

Підписано до друку 05.12.2018 р.
Формат 60×84. Папір офсетний.
Гарнітура «Times New Roman»
Ум. друк. арк. 12,5. Обл. вид. арк. – 15,1.
Замов. 50. Тираж 100 прим.

Друк:

підприємець Голіней О.М.
вул. Галицька, 128,
м. Івано-Франківськ, 76000
тел.: (0342)58-04-32, (050) 540 30 64
e-mail: gsm1502@ukr.net

Свідоцтво суб'єкта підприємницької діяльності
Серія В01 № 585433 від 19.07.2002 р.