

## **Методы прогнозирования влагонасыщения образцов из полимерных композиционных материалов**

К.А. Колесник

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского

В работе проведён анализ данных по влагопоглощению образцами из ПКМ в процессе климатических испытаний в лабораторных условиях. Для описания и прогнозирования процесса насыщения образцов влагой в работе рассмотрены и опробованы различные модели сорбции. Проведённые исследования иллюстрируют возможность применения каждой модели для описания сорбционных процессов. Расчёты показали низкую эффективность устоявшихся математических моделей для прогнозирования сорбции по сравнению с моделями нейронных сетей.

### **Введение.**

Исследование влияния климатических факторов на свойства элементов конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) при старении в естественных и лабораторных условиях – составная часть решения проблемы надёжности изделий в целом. При оценке влияния климатических факторов на прочность и деформации композитных конструкций основное внимание уделяется таким атмосферным факторам как влажность и температура, которые оказывают наибольшее влияние на показатели работоспособности ПКМ.

Первой и необходимой стадией, обеспечивающей и, в значительной мере, определяющей все дальнейшие изменения, как свойств, так и структуры материала, является сорбция влаги материалом. В свою очередь, любые структурные изменения, происходящие в материале, обратимые или необратимые, оказывают влияние на кинетику поглощения влаги. Моделирование диффузионных процессов заставляет строить довольно сложные описания. Во многих случаях решение может быть найдено только численно. Актуальным направлением исследований является разработка математических моделей процессов, протекающих в материалах, которые позволят на начальных этапах

сорбции спрогнозировать изменение показателей влагопоглощения ПКМ различной толщины при климатических испытаниях в естественных и лабораторных условиях.

Для описания процесса насыщения образцов влагой в работе рассмотрены и опробованы различные модели сорбции, такие как:

- модель нормальной диффузии;
- модель аномальной диффузии;
- экспоненциальная модель;
- модель нейронных сетей.

### **Общие принципы диффузии.**

Рассмотрим второй закон Фика, связывающий пространственное и временное изменения концентрации. Для постоянного коэффициента диффузии  $D$  оно имеет вид [1]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c, \quad (1)$$

где  $c(x, t)$  – это концентрации влаги в точке  $x$  в момент времени  $t$ . Помимо уравнения (1), модель должна также включать начальное  $\varphi(x)$  и граничное  $\mu(t)$  условия. В эксперименте наблюдается величина определяющая изменение массы образца к моменту времени  $t$ .

$$M(t) = \int_B c(x, t) dx, \quad (2)$$

### **Модель нормальной диффузии.**

Начнем с простого случая нормальной, фиковской диффузии, который дает основу для дальнейших усложнений. Рассмотрим случай, когда тело является большой плоскопараллельной пластиной толщиной  $l$ . Тогда можно пренебречь диффузией через узкие торцы и учитывать только одномерный поток. Обычными

условиями для такой системы являются:  $c(x, 0) = \varphi(x)$ ,  $c(0, t) = m_1(t)$ ,  $c(l, t) = m_2(t)$ .

Рассмотрим кинетику сорбции (2) при условиях

$$c(x, 0) = c_0 \quad c(0, t) = c(l, t) = m_0 \quad (3)$$

когда  $M(0) = lc_0$  и  $M(+\infty) = lm_0$ . Уравнение для  $M(t)$  имеет вид

$$M(t) = l \left\{ c_0 + (\mu_0 - c_0) \left[ 1 - 8 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k^2} \exp \left( -\frac{n_k^2 D}{l^2} t \right) \right] \right\} \quad (4)$$

где  $n_k = \pi(2k+1)$ . Для расчета кинетики в начале процесса удобнее использовать другую формулу.

$$M(t) = M(0) + 2(2\mu_0 - c_0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) можно записать в едином соотношении, удобном для вычислений

$$M(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2M_0 - C_0) \sqrt{\frac{dt}{\pi}}, & t < \tau \\ M_0 + 8(C_0 - M_0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 dt}}{n_k^2}, & t \geq \tau \end{cases} \quad (6)$$

здесь

$$d = Dl^{-2}, \quad M_0 = l\mu_0, \quad C_0 = lc_0 \quad (7)$$

Момент времени  $\tau$  в формуле (6) следует выбирать из условия совпадения значений  $M(t)$  в уравнениях (4) и (5). Заметим, что для этого не обязательно явно вычислять само значение  $\tau$ .

Из уравнения (6) следует, что кинетические кривые в координатах  $(M(t)/M(\infty), \sqrt{t}/l)$

- монотонны;
- не имеют точек перегиба;
- не зависят от толщины образца  $l$ .

Эти формальные признаки характеризуют нормальную диффузию, а при их нарушении диффузия называется аномальной.

### Модель аномальной диффузии.

Для учета нарастающей со временем дефектности в матрице ПКМ применяется релаксационная модель аномальной диффузии [2], в которой используются переменные граничные условия вида

$$\mu(t) = \mu_1 + (\mu_0 - \mu_1)e^{-rt}, \quad r \geq 0 \quad (8)$$

где  $\mu_0$  – это начальная растворимость,  $\mu_1$  – это предельная растворимость, а  $r$  – это константа релаксации. Такая модель позволяет описать все эффекты, присущие аномальной диффузии. Физический смысл условия (8) заключается в том, что им можно учесть влияние на сорбцию одновременно протекающих процессов структурной релаксации. Переменная величина предельной сорбции выступает как характеристика состояния надмолекулярной структуры материала, которая отражает перестройки в структуре образцов, стимулированные поглощенным сорбентом. Релаксационная диффузия рассматривается при условиях  $c(x, 0) = c_0$  и  $c(0, t) = c(1, t) = \mu(t)$ .

Используя обозначения (7) и  $M_1 = l\mu_1$ , получаем для кинетики (2)

$$M(t) = C_0 + (M_0 - C_0)Y_0(t) - r(M_0 - M_1) \int_0^t e^{-r(t-\tau)} Y_0(\tau) d\tau \quad (9)$$

где  $Y_0(t)$  – кинетика сорбции при постоянном граничном условии  $\mu(t)=1$ .

Интегрируя в (9) получаем уравнение для кинетики релаксационной сорбции

$$M(t) = M_1 + (M_0 - M_1)e^{-rt} - 8 \sum_{k=0}^{\infty} S_k \quad (10)$$

$$S_k = \frac{(V_0 n_k^2 d - V_1 r) e^{-\frac{n_k^2 d t}{k}} + r(M_1 - M_0) e^{-rt}}{n_k^2 (n_k^2 d - r)}; \quad V_0 = M_0 - C_0; \quad V_1 = M_1 - C_0$$

Так же, как и в модели нормальной диффузии, ряд (10) хорошо сходится только для больших значений  $t$ , поэтому построим его асимптотику для  $dt \ll 1$ . Используя формулу (6) при  $C_0=0$ ,  $M_0=1$ , получим

$$M(t) \approx C_0 + 4\pi^{-1/2} \sqrt{dt} [M_0 - C_0 + (M_1 - M_0)\beta(rt)] \quad (11)$$

Для функции  $\beta(x)$  удобно использовать приближенное выражение

$$\beta(x) = 1 - e^{-z}, \quad z = \frac{a_1x + a_2x^2 + a_3x^3}{1 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3}, \quad (12)$$

где коэффициенты равны:  $a_1 = 0.6666644823593$ ,  $a_2 = -0.084540252861$ ,  $a_3 = 0.0088582230275$ ,  $b_1 = -0.0601632363536$ ,  $b_2 = 0.0135016609125$ ,  $b_3 = 0.0002360095898$ . Окончательно, уравнение для кинетики сорбции в релаксационной модели принимает вид

$$M(t) = \begin{cases} C_0 + 4\pi^{-1/2} \sqrt{dt} [M_0 - C_0 + (M_1 - M_0)\beta(rt)], & t < \tau \\ M_1 + (M_0 - M_1)e^{-rt} - 8 \sum_{k=0}^{\infty} S_k, & t \geq \tau \end{cases} \quad (13)$$

### Экспоненциальная модель.

Рассмотрим электрическую RC цепь, состоящую из источника питания ( $U_{in}$ ), резистора ( $R$ ) и конденсатора ( $C$ ) (рисунок 1).

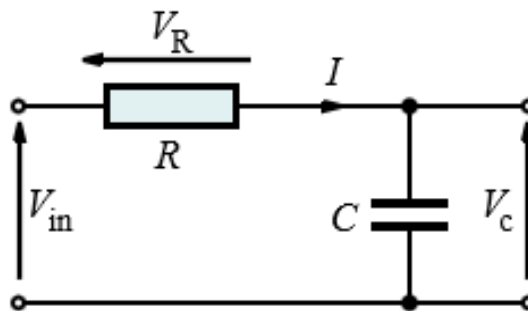


Рисунок 1, RC цепь

Если входной сигнал подаётся к  $U_{in}$ , а выходной снимается с  $U_c$ , то такая цепь называется цепью интегрирующего типа. Реакция цепи интегрирующего

типа на единичное ступенчатое воздействие с амплитудой  $U_{in}$  определяется формулой (14) и представлено графически на рисунке 2.

$$U_c(t) = U_{in} (1 - e^{-t/RC}) , \quad (14)$$

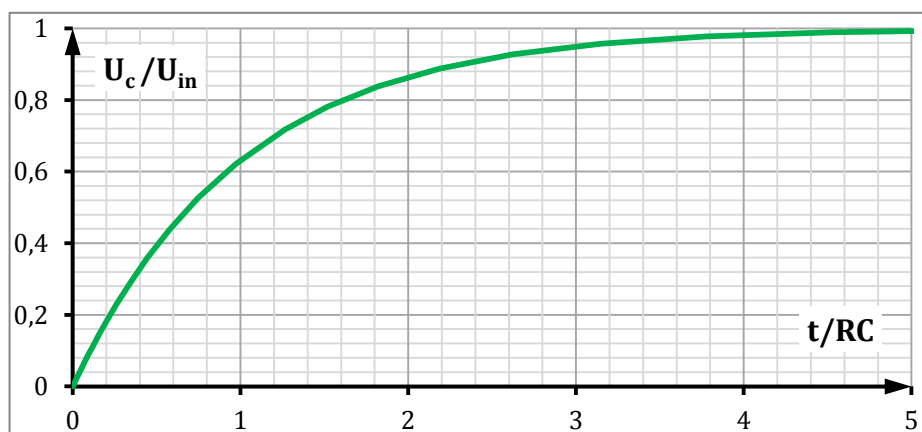


Рисунок 2, реакция RC цепи на единичное ступенчатое воздействие

Применим закономерности процессов, протекающих в электрической RC - цепи, к процессам, протекающим при влагонасыщении. Тогда кинетика сорбции выражается следующим законом:

$$M(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{k}}\right), \quad (15)$$

где  $M_0$  – предельное изменение массы образца,  $k$  – постоянная времени. Легко видеть, что такая кинетика эквивалентна кинетике в нормальной модели диффузии при учёте только первого члена ряда (при  $k=0$ ) в уравнении (4).

Для описания аномальной диффузии можно дополнить модель переменными по времени граничными условиями, действуя по аналогии с переходом от нормальной модели диффузии к релаксационной модели. Тогда кинетика сорбции описывается следующими уравнениями:

$$M(t) = M_t \left(1 - e^{-\frac{t}{k}}\right)$$

$$M_t = M_1 + (M_0 - M_1)e^{-rt},$$
(16)

где коэффициенты  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $r$  описывают релаксационные процессы, происходящие в образце в процессе влагонасыщения и аналогичны коэффициентам, использованным в уравнении (8).

### Применение нейронных сетей.

Искусственные нейронные сети – это сети, состоящие из связанных между собой простых элементов – математических нейронов. Математический нейрон представляет собой элементарный процессор, действие которого состоит из входного сумматора, нелинейного преобразователя и точки ветвления на выходе. Полученный сигнал служит входом для других нейронов или является выходом сети. Обычно нейронная сеть состоит из входного слоя, узлы которого соответствуют компонентам входного вектора, одного или нескольких скрытых слоев и выходного слоя, с которого считывается результирующий вектор (рисунок 3). Такие сети называют многослойными персептронами [3].

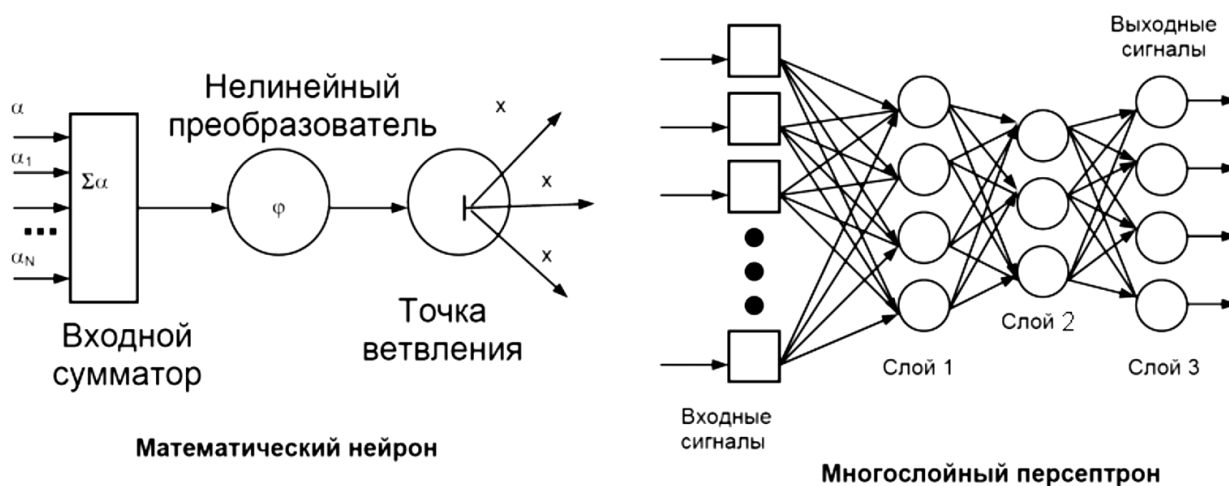


Рисунок 3

Работа сети такого типа может быть рассмотрена как общее непрерывное нелинейное отображение пространства входных векторов на пространство выходных векторов. Каждый нейрон осуществляет отображение  $R_n \rightarrow R$ :

$$y = F \left( \sum_{i=0}^n w_i \cdot x_i \right) \quad (17)$$

где  $x_1, \dots, x_n$  – входы нейрона;  $w_1, \dots, w_n$  – весовые коэффициенты синаптических связей нейрона. При этом  $x_0 = -1$ , а  $w_0$  – пороговый уровень нейрона.  $F(x)$  – нелинейный преобразователь сигнала. В качестве такого нелинейного преобразователя в искусственных нейронных сетях обычно используются функции гиперболического тангенса [4]:

$$F(x) = th(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (18)$$

Для нахождения аппроксимирующей сети в каждом конкретном случае необходимо использовать процедуру обучения — нахождение значений весовых коэффициентов  $w_i$ . Поиск весовых коэффициентов осуществляется на обучающем множестве. Критерием поиска весовых коэффициентов является минимизация ошибки сети на обучающем множестве. Найденные весовые коэффициенты подлежат проверке на тестовом множестве.

### **Постановка и проведение эксперимента.**

Экспериментальное определение параметров диффузии воды в ПКМ – это длительный процесс. Ускоренные испытания, проводимые при повышенной температуре, могут сократить время, необходимое для этой оценки. Однако температуру нельзя увеличивать неограниченно, т.к. в образцах начнут



происходить процессы, нехарактерные для старения в естественных условиях. Эти соображения приводят к тому, что даже ускоренные испытания ПКМ могут продолжаться несколько месяцев. Одним из способов сократить время испытаний является методика оценки параметров процесса по начальному участку.

Образцы для испытаний вырезались из панелей углепластика и представляли собой плиты прямоугольной формы длиной ~ 150 мм, шириной ~ 100 мм и толщиной ~ 6,3 ÷ 7,3 мм. В лабораторных условиях образцы экспонировались в камерах искусственной погоды при различных значениях температуры и относительной влажности воздуха (таблица 1). Все образцы перед началом испытаний выдерживались в воздушном термостате при 50÷60<sup>0</sup>С до стабилизации массы. Защита торцевых поверхностей образцов от прямого попадания воды выполнялась с помощью фторопластового лака ЛФ-32ЛН, отличающегося повышенной стойкостью к климатическим воздействиям.

Таблица 1

№ партии	№ образца		Т, °С	относительная влажность воздуха RH, %
1	304	305	70	100
2	13	14	70	85
3	18	19	90	100
4	25	26	90	100

### **Прогнозирование сорбции образцов.**

Относительная масса поглощенной образцами влаги за выбранный период климатических испытаний, рассчитывается по формуле:

$$M(t) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (19)$$

где:  $m_0$  – масса сухого образца,  $m_t$  – масса образца после испытаний во влажной

сrede в течение  $t$  суток. Полученная совокупность значений  $M(t)$  была разделена волевым путём на две группы. Первая группа,  $t \in (0, 54)$  [сут.], явилась обучающим множеством, на котором были определены параметры каждой из вышеперечисленных моделей. Вторая группа,  $t \in (54, 162)$  [сут.], явилась тестовым множеством, на котором были продемонстрированы возможности прогнозирования с использованием той или иной модели. Расчёт проводился с использованием надстройки «Поиск решения» для Microsoft Excel, в которой был использован метод обобщённого понижающего градиента для поиска решения нелинейных задач. Результаты прогнозирования представлены на рисунках 4–7.

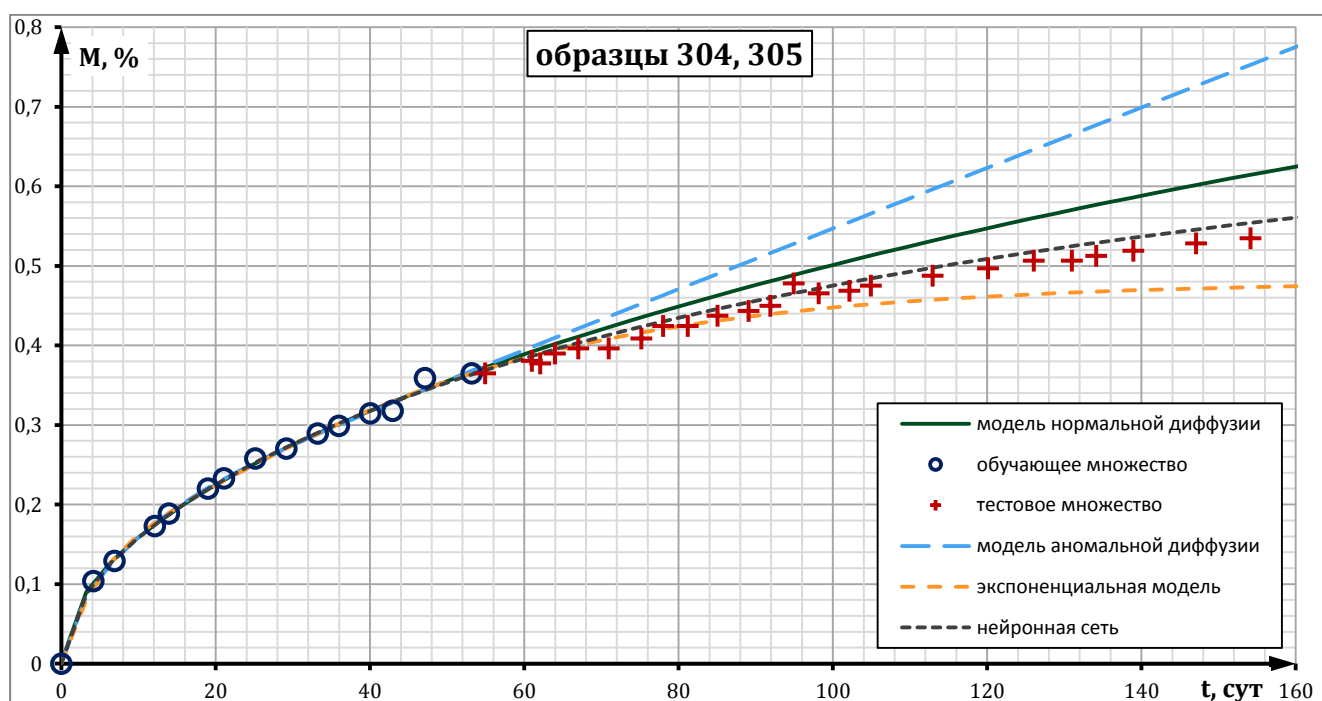


Рисунок 4, прогнозирование сорбции образцов из 1 партии

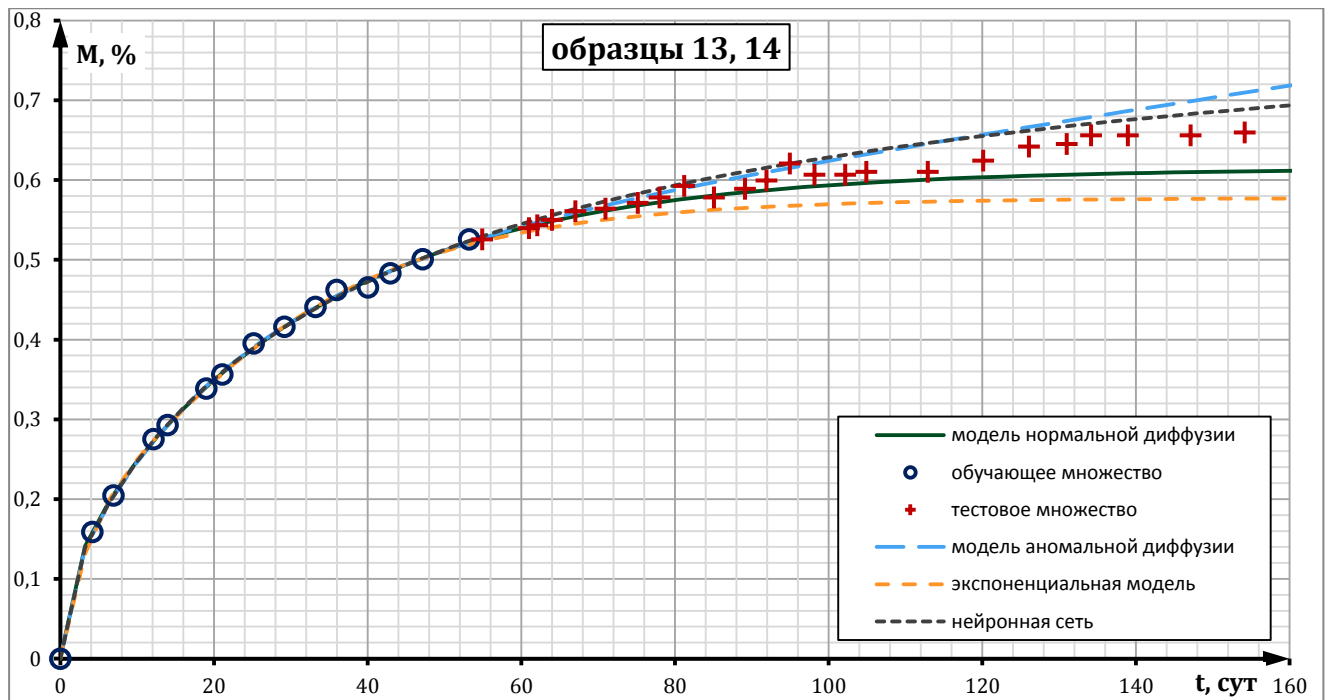


Рисунок 5, прогнозирование сорбции образцов из 2 партии

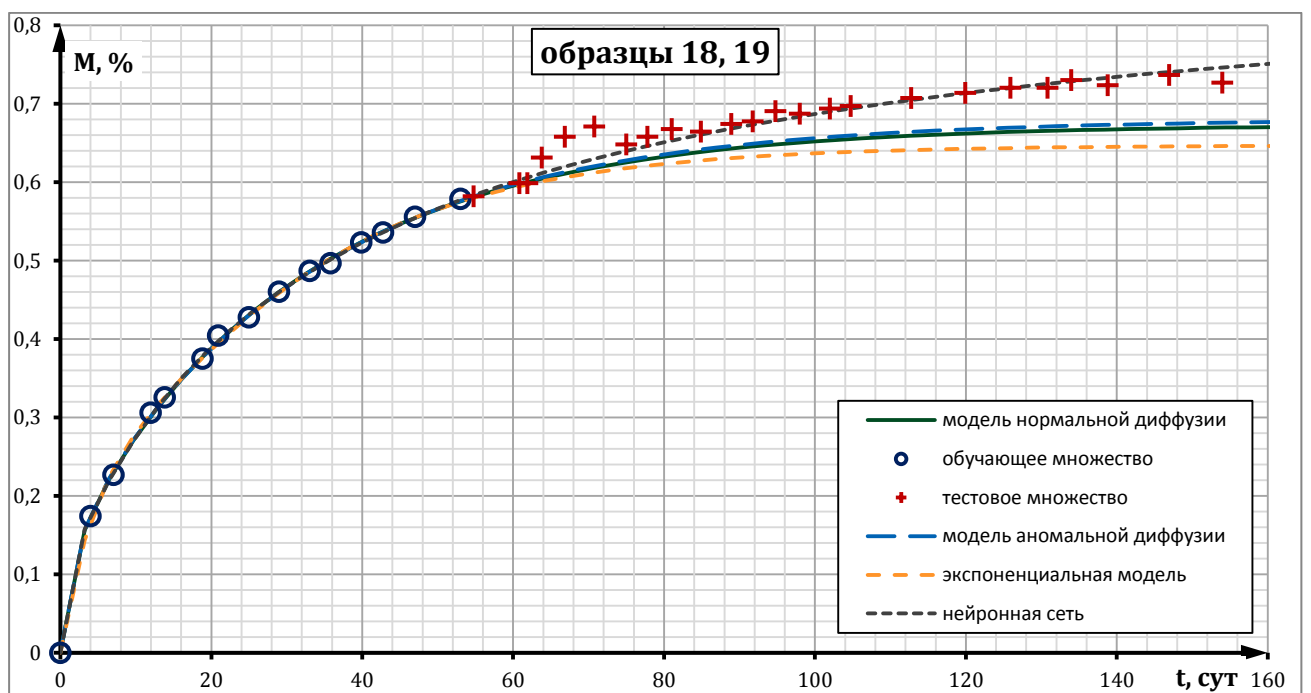


Рисунок 6, прогнозирование сорбции образцов из 3 партии

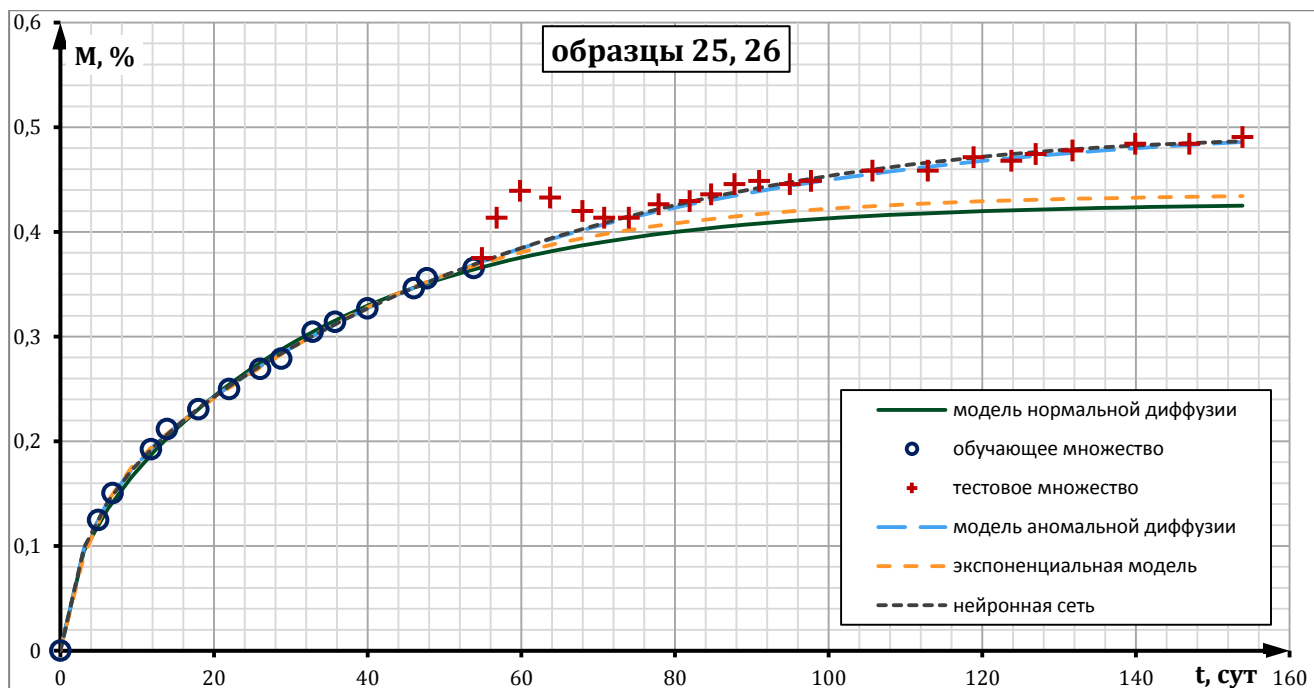


Рисунок 7, прогнозирование сорбции образцов из 4 партии

Как показывают расчёты, каждая из четырёх вышеперечисленных моделей хорошо описывает сорбционную кривую на обучающем участке, что свидетельствует о работоспособности предложенных моделей для описания процессов сорбции. На тестовом участке для экспоненциальной модели расчёт показывает значительно заниженное значение по сравнению с экспериментальными значениями. Прогнозирование с использованием нормальной модели также даёт результаты, плохо согласующиеся с экспериментом. Эффективность применения аномальной модели диффузии варьируется от партии к партии. Так, например, прогноз для четвёртой партии (рисунок 7) хорошо согласуется с экспериментальными значениями, в то время как прогноз для первой партии (рисунок 4) имеет неверный характер и не реализует предельное насыщение. Из этого следует, частичный успех аномальной модели диффузии может иметь случайный характер и к результатам прогнозирования по этой модели необходимо относиться крайне осторожно.

Применение нейронных сетей для прогнозирования сорбционной кривой дало результаты, хорошо согласующиеся для каждой партии образцов с экспериментальными данными, что свидетельствует о надёжности метода. Важно отметить, что все модели, за исключением модели нейронных сетей, используют предположение, что толщина образца много меньше других его геометрических размеров. Этот факт свидетельствует о возможности применения модели нейронных сетей для прогнозирования кинетики сорбции не только тонких образцов, а также толстых образцов и даже конструкций, но этот вопрос требует дополнительных исследований.

### **Заключение.**

В работе рассмотрены основные математические модели, применяемые для описания и прогнозирования сорбционных процессов в ПКМ. Также была применена модель нейронных сетей. Проведённые исследования иллюстрируют возможность применения каждой модели для описания сорбционных процессов. Расчёты показали низкую эффективность устоявшихся математических моделей для прогнозирования сорбции по сравнению с моделями нейронных сетей.

## **Список использовавшейся литературы.**

1. Crank J. The mathematics of diffusion. – Oxford, UK: Clarendon press, 1975.
2. Pomerantsev A.L. Phenomenological modeling of anomalous diffusion in polymers – J Appl Polym Sci. 96 (4) – 2005 – С. 1102-1114.
3. Дорофеев Е.А. Дынников А.И. Каргопольцев А.В. Применение искусственных нейронных сетей для обработки и анализа данных аэродинамического эксперимента – УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ЦАГИ Выпуск № 3-4 – 2007 – том XXXVIII – С. 111-118.
4. Хлопков Ю.И., Дорофеев Е.А. [и др.]. Разработка нейронных сетей для расчета аэродинамических характеристик высокоскоростных летательных аппаратов – Фундаментальные исследования– 2013 – № 11-9 – С. 1834-1840.