

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КРИВЫХ  
ПОТОКА ВОДОРОДАСанкт-Петербургский государственный политехнический университет  
[vapol@mail.ru](mailto:vapol@mail.ru), [root@aas.tu.neva.ru](mailto:root@aas.tu.neva.ru)

Физико-механические свойства (главным образом, пределы прочности и текучести) многих материалов существенно зависят от содержания водорода в них. Конструкции, работающие в водородосодержащей среде, постепенно насыщаются водородом. При этом происходит так называемое водородное охрупчивание материала конструкции, приводящее к существенному понижению его предела текучести, что в свою очередь резко снижает ресурс работы и нередко приводит к разрушению оборудования. Поэтому весьма актуальным является определение основных характеристик водородонаполнения материала, получаемых из экспериментальных экстракционных кривых потока водорода при помощи специального анализатора водорода. При этом основная проблема исследования заключается в выявлении ключевых параметров водородосодержания, определяющих основные свойства материала. Для этих целей применяется аналитическое приближение полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов в модификации Левенберга-Марквардта в Curve Fitting Toolbox пакета Matlab R2006b.

На рис.1–4 приведены 3 типичных экстракционных кривых потока водорода различных материалов. Для наглядности наиболее характерный последний поток представлен в различных диапазонах (рис.3 – 4). Экстракционные кривые представляют собой зависимость концентрации водорода от времени в секундах вблизи образца при высокотемпературной вакуумной экстракции водорода из материала.

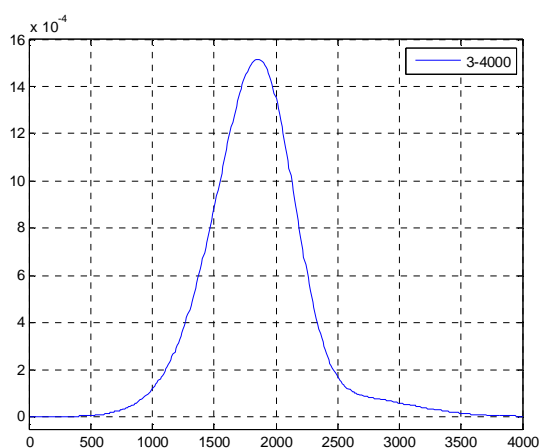


Рис.1. Кривая 3-4000

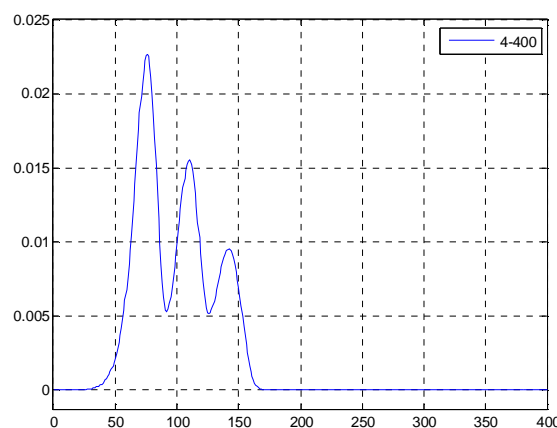


Рис.2. Кривая 4-400

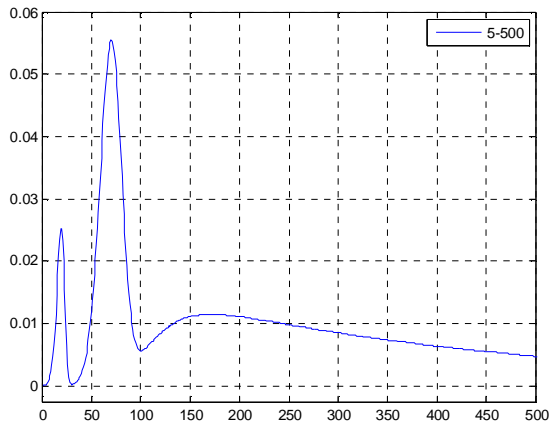


Рис.3. Кривая 5-500

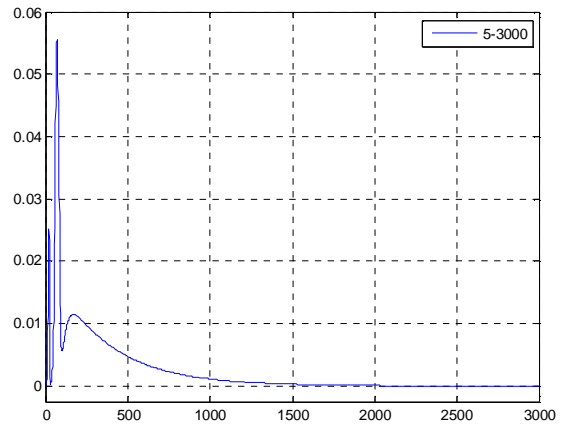


Рис.4. Кривая 5-3000

Основными параметрами процесса экстракции, отвечающими за механико-прочностные свойства материала, являются расположение горбов (не более трех), их высота и ширина. В первом приближении подобные характеристики присущи классическому гауссову распределению, хорошо согласующемуся с физическими процессами, происходящими при экстракции водорода:

$$f_1(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\left(\frac{t-b_i}{c_i}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  - соответственно высота, расположение и половина ширины каждого горба,  $n$  - число горбов.

На рис.5 – 9 приведены соответствующие аппроксимации экспериментальных кривых классическим гауссовым приближением (1). На всех графиках синим цветом помечены экспериментальные точки, по которым проводилась аппроксимация. Зеленым цветом обозначены экспериментальные точки, не участвующие в процессе аппроксимации. Красной непрерывной линией указаны соответствующие «синим» данным аналитические приближения. В подписях к графикам указаны номер набора данных, метод приближения и значение критерия достоверности (4).

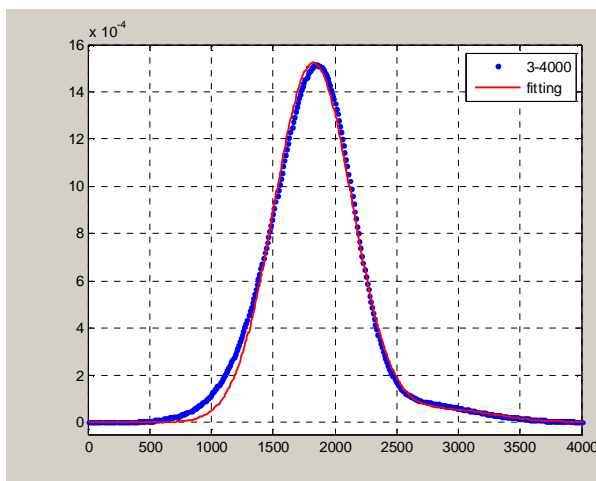


Рис.5. Кривая 3-4000  
Приближение (1).  $R_s = 0.9953$

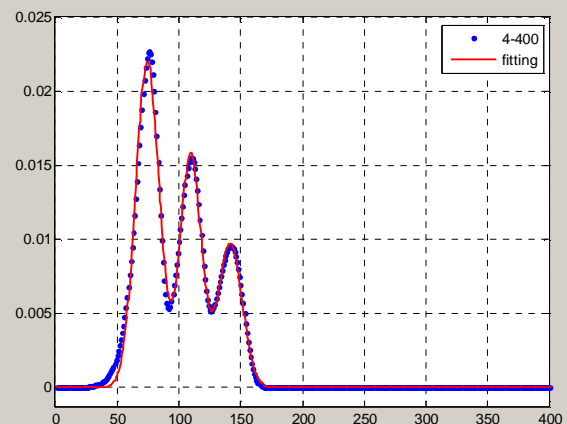


Рис.6. Кривая 4-400  
Приближение (1).  $R_s = 0.9944$

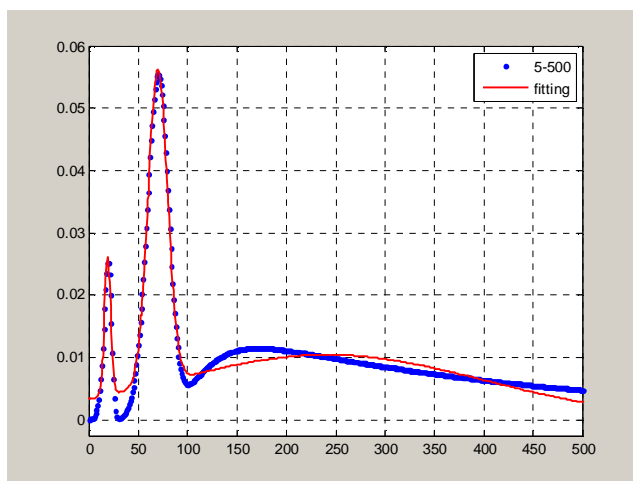


Рис.7. Кривая 5-500. Приближение (1).  $R_y = 0.9763$

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что классическое гауссово приближение (1) достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальные данные, если только характерные горбы симметричны относительно максимума.

Однако для последнего набора данных имеет место довольно большое несоответствие приближения экспериментальной кривой, особенно для третьего горба, вызванное его существенной несимметрией. Применительно к приближению (1) это означает, что ширина горба не является постоянной, а увеличивается со временем.

Модернизируем гауссово приближение (1), приняв гипотезу о линейности изменения ширины горба от времени:

$$f_2(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\left(\frac{t-b_i}{c_i+d_i t}\right)^2}, \quad (2)$$

где  $d_i$  - дополнительный параметр.

На рис.8 приведена соответствующая аппроксимация экспериментальной кривой 5 приближением (2) по точкам на интервале  $[0, 500]$ . Хорошо видно, что приближение (2) прекрасно аппроксимирует данные на интервале  $[0, 500]$ . Однако продолжение найденного приближения на интервале  $[500, 3000]$  (рис.9) уже существенно отличается от исходных «зеленых» данных.

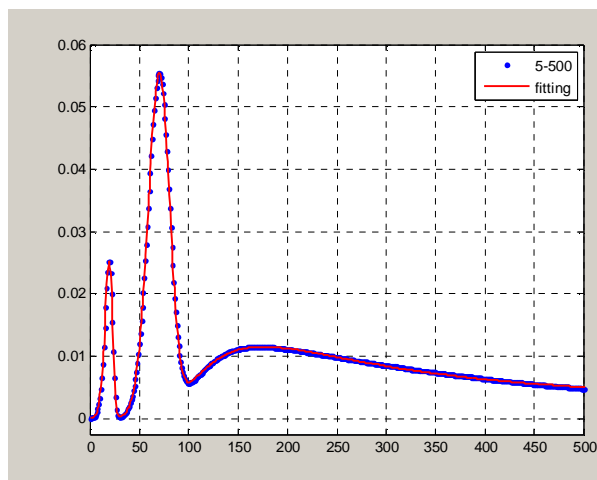


Рис.8. Кривая 5-500  
Приближение (2).  $R_y = 0.9999$

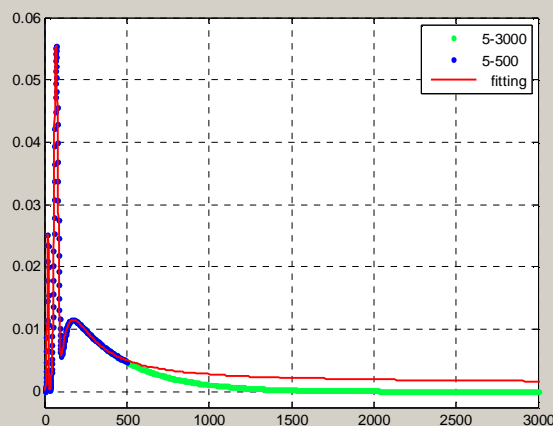


Рис.9. Кривая 5-3000  
Приближение (2) по данным  $[0, 500]$

Отличие аналитического продолжения приближения (2) от последующих экспериментальных данных (участок [500, 3000] на рис.9) представляет собой определенные неудобства анализа водородонасыщения в реальном масштабе времени, т.к. процесс полного анализа продолжается достаточно длительное время (десятки минут и даже часы). В этих условиях очень важно иметь достоверное приближение по всему временному интервалу, основанное на анализе только первой небольшой части наблюдений, содержащей информационные горбы.

Проблема расхождения приближения (2) с экспериментальными данными при больших временах заключается в неограниченном увеличении «ширины» горба при расширении набора экспериментальных данных. И необходимо ограничить подобное неестественное утолщение горбов. Из большого множества монотонных аналитических функций с уменьшающейся производной (дробно-рациональных, степенных, экспоненциальных, логарифмических, тригонометрических и др.) наиболее приспособленной по точности и скорости сходимости и, вероятно, наиболее близкой к физической сути исследуемых процессов является обратная тригонометрическая функция  $\arctg(x)$ . Таким образом, новая модификация гауссова приближения с переменной шириной горба записывается в виде

$$f_3(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\left(\frac{t-b_i}{c_i+d_i \arctg(e_i t)}\right)^2}, \quad (3)$$

где  $d_i$  и  $e_i$  - дополнительные параметры.

На рис.10 приведена соответствующая аппроксимация экспериментальной кривой 5 приближением (3) по точкам на интервале [0, 500]. Хорошо видно, что приближение (3) также прекрасно аппроксимирует данные на интервале [0, 500]. Однако теперь продолжение найденного приближения на интервале [500, 3000] (рис.11) в точности ложится на экспериментальные «зеленые» данные, не участвующие в получении параметров приближения (3). Это свидетельствует о большой достоверности аппроксимации (3) и возможности получения на основе него характерных параметров водородного содержания только по первой небольшой части наблюдений, содержащей информационные горбы.

Для подтверждения надежности аппроксимации (3) было проведено приближение (3) ко всему массиву данных 5. На рис.12 - 13 представлены соответствующие результаты на интервалах [0, 500] и [0, 3000]. Отличия аппроксимаций (3) по 500-м точкам и 3000-м точкам неуловимы не только глазом (рис.10, 12 и рис.11, 13), но и значениями соответствующих параметров приближения (таблица 1)!

Для демонстрации универсальности предлагаемой модификации гауссова приближения на рис.14 приведены результаты приближения (3) для другого характерного процесса 4 (рис.2). Здесь отличие приближения (3) от классического гауссова (1) (рис.14 и рис.6) незначительно (см. также таблицу 1). Это свидетельствует о полной приемлемости гауссова приближения (1) для процессов с симметричными горбами.

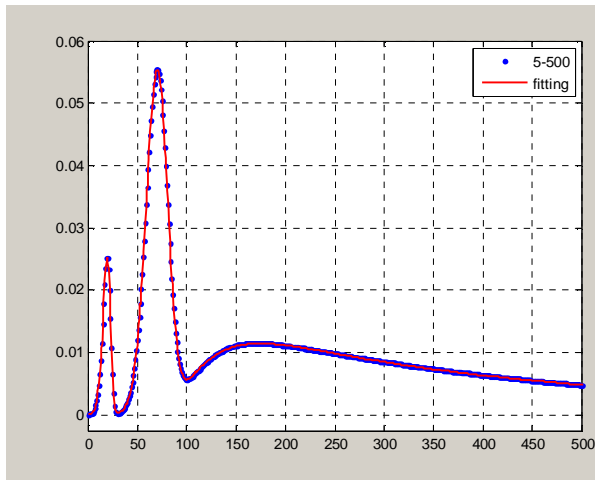


Рис.10. Кривая 5-500  
 Приближение (3).  $R_s = 0.9995$

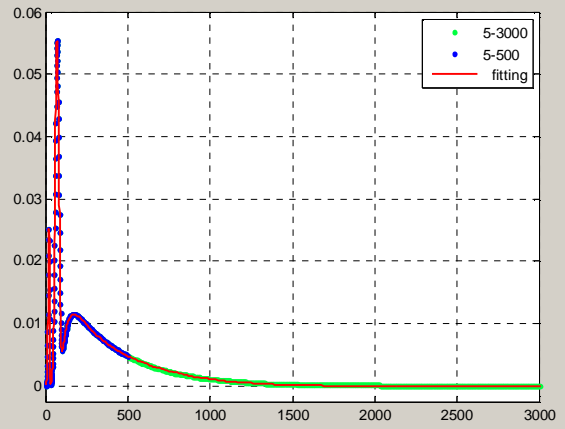


Рис.11. Кривая 5-3000  
 Приближение (3) по данным [0, 500]

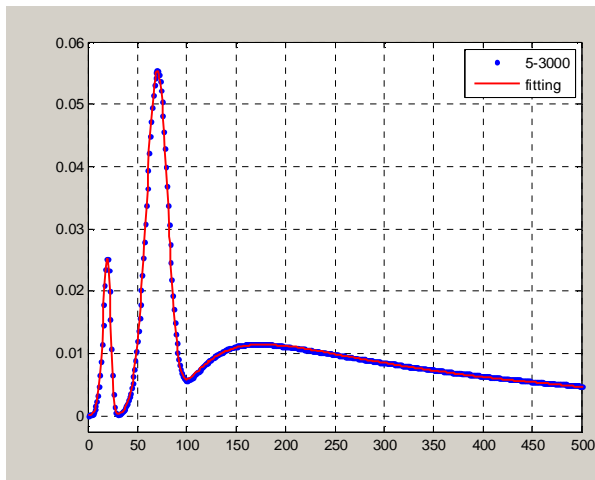


Рис.12. Кривая 5-3000  
 Приближение (3) по данным [0, 3000]  
 $R_s = 0.9990$

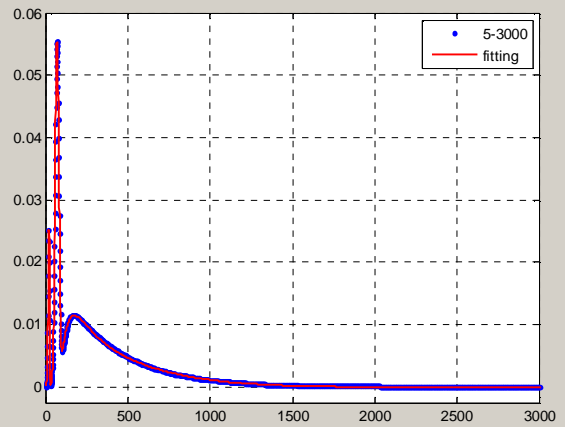


Рис.13. Кривая 5-3000  
 Приближение (3) по данным [0, 3000]  
 $R_s = 0.9990$

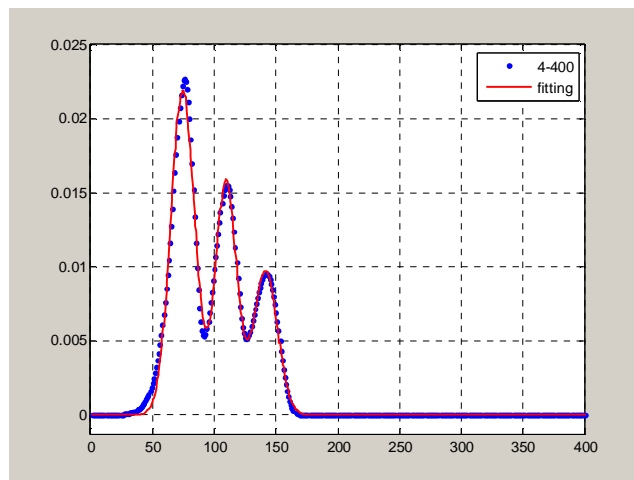


Рис.14. Кривая 4-400. Приближение (3).  $R_s = 0.9944$

Кроме визуального контроля качества приближения существуют объективные числовые критерии, наиболее наглядным из которых является достоверность  $R$ -square, определяемая следующим образом

$$R_s = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{f}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}, \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i, \quad (4)$$

где  $y_i$  - экспериментальные значения,  $\hat{f}_i$  - значения приближения в узловых точках,  $\bar{y}$  - среднее значение (математическое ожидание, если поток данных считать как выборку случайных величин). Достоверность (4) лежит в интервале [0,1] и характеризует достоверную вероятность приближения. Чем ближе  $R_s$  к единице, тем лучше приближение.

Подписи ко всем графикам с результатами приближений снабжены значениями критерия достоверности (4).

В таблице 1 приведены детальные результаты приближения наиболее характерных экспериментальных данных экстракционного потока водорода. Колонка с доверительным интервалом означает разброс значений соответствующего параметра с вероятностью 95%. Чем меньше доверительный интервал, тем точнее и значимее данный параметр. Чем больше доверительный интервал, тем меньше значимость данного параметра вплоть до возможности его удаления при разбросе, много большем самого параметра.

Таблица 1

Данные	Метод приближения	Параметры приближения	Доверительный интервал ± %	Критерий достоверности $R_s$
4-400 Рис.2	(1) Рис.6	a1 = 0.022 b1 = 74.42 c1 = 13.56 a2 = 0.01576 b2 = 109.4 c2 = 12.16 a3 = 0.009712 b3 = 141.5 c3 = 13.74	1.091 0.1680 1.401 1.586 0.1371 2.549 2.420 0.2120 3.493	0.9944
4-400 Рис.2	(3) Рис.14	a1 = 0.02189 b1 = 74.43 c1 = 9.674 d1 = 2.596 e1 = 0.9803 a2 = 0.01581 b2 = 109.5 c2 = 10.14 d2 = 1.221 e2 = 0.539 a3 = 0.009721 b3 = 141.5 c3 = 10.47 d3 = 2.098 e3 = 1.005	1.233 0.3224 20.75 198.4 16464 5.9140 0.4566 121.4 969.7 64109 3.888 0.6714 311.3 441.8 244875	0.9944

Данные	Метод приближения	Параметры приближения	Доверительный интервал ± %	Критерий достоверности $R_s$
5-500 Рис.3	(3) Рис.10 - 11	a1 = 0.05491 b1 = 70.08 c1 = 18.38 d1 = -109.1 e1 = 0.0003944 a2 = 0.02538 b2 = 19.48 c2 = 7.954 d2 = -154.7 e2 = 0.0008385 a3 = 0.01149 b3 = 174.1 c3 = 2.929 d3 = 555.9 e3 = 0.001441	0.4098 0.07135 1.224 3043 3046 0.8077 0.2823 2.433 3167 3169 0.3916 0.6892 236.3 226.5 17.49	0.9995
5-3000 Рис.4	(3) Рис.12 - 13	a1 = 0.05456 b1 = 70.05 c1 = 18.52 d1 = -524.7 e1 = 8.766e-05 a2 = 0.02538 b2 = 19.48 c2 = 7.954 d2 = -60.16 e2 = 0.002156 a3 = 0.0115 b3 = 177 c3 = 15.73 d3 = 593.3 e3 = 0.001227	0.2749 0.04996 0.9179 32.39 32.23 0.6304 0.2053 1.968 458.5 461.1 0.3043 0.3955 15.92 15.44 2.323	0.9990

Таким образом, компьютерное моделирование при помощи Curve Fitting Toolbox пакета Matlab R2006b позволило подобрать аналитические приближения экстракционных кривых потока водорода различных материалов конструкций, работающих в водородосодержащей среде, в виде оригинальной модификации гауссовых распределений с несимметричными горбами. При этом высокая точность аппроксимации (достоверность приближения достигает значения 0.9995!) подтверждает адекватность найденной математической модели физическому содержанию исследуемых процессов.